УДК 621.3

### ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДВУОКИСЬЮ ОЛОВА

В.М. АРАКЕЛЯН<sup>1</sup>\*, М.С. АЛЕКСАНЯН<sup>1</sup>, Р.В. ОГАНЕСЯН<sup>1</sup>,
Г.Э. ШАХНАЗАРЯН<sup>1</sup>, В.М. АРУТЮНЯН<sup>1</sup>, К. ЭРНАДИ<sup>2</sup>,
З. НЕМЕТ<sup>2</sup>, Л. ФОРРО<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ереванский государственный университет, Армения

## <sup>2</sup>Университет Сегеда, Венгрия

<sup>3</sup>Федеральный политехнический институт, Лозанна, Швейцария \*e-mail: avaleri@ysu.am

(Поступила в редакцию 15 февраля 2013 г.)

Методами магнетронного и электронно-лучевого напыления изготовлены тонкослойные газовые сенсоры на основе нанокомпозита MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66), полупроводникового соединения WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9), а также многокомпонентной структуры MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\Pi$ WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9). Исследована чувствительность изготовленных сенсоров к воздействию таких газов, как водород, метан, бутан, а также паров этанола. Сенсоры на основе MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) и WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) проявляют заметную чувствительность к водороду и парам спирта уже при температуре рабочего тела 100–150°C. Сенсоры на основе MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\Pi$ WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) могут быть использованы для обнаружения низких концентраций водорода и паров этанола, причем монотонное повышение чувствительности структуры при увеличении содержания паров этилового спирта позволяет применять эти сенсоры также для быстрого определения их концентрации в воздухе.

### 1. Введение

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. В настоящее время наиболее распространенными являются резистивные газовые сенсоры, основанные, главным образом, на таких металлоксидах, как SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. [1-8]. Основными недостатками этих сенсоров являются большие времена отклика, высокая рабочая температура, нестабильность во времени, недостаточная избирательность. Необходим поиск новых материалов и структур, протекающие в которых процессы будут основаны на новых физических принципах и применение которых позволит добиться существенного улучшения эксплуатационных параметров сенсоров. В частности, многообещающее будущее имеют газовые сенсоры, основанные на наноструктурных материалах (нанотрубки, нанонити, наночастицы), пористое строение и большое соотношение поверхность Побьем которых идеальны для адсорбции и сохранения молекул газа.

Одним из наиболее привлекательных с этой точки зрения наноструктурных материалов современной науки и инженерии являются открытые в 1991 г. углеродные нанотрубки. Они характеризуются большой механической прочностью, гибкостью, химической устойчивостью, уникальным поведением электрических параметров, стабильностью во времени. Этот ряд особенностей стал основанием для исследования уже со дня их открытия возможности применения углеродных нанотрубок в качестве газочувствительных элементов сенсоров [9-22]. Однако ряд задач в этой области все еще остается нерешенным. В частности, проблемой остаются пока вопросы, связанные с выращиванием идеально чистых, однородных углеродных нанотрубок и контролем их поверхности. В зависимости от метода и процесса получения углеродных нанотрубок их свойства, а также их поведение в процессе работы могут значительно меняться и, соответственно, параметры изготовленных на их основе сенсоров могут быть существенно различными. Проблемой являются также их большие времена отклика и восстановления, являющиеся следствием особенностей адсорбции и десорбции молекул газа на нанотрубках.

Для использования углеродных нанотрубок в качестве газовых сенсоров часто необходима их функционализация частицами различных веществ. Для функционализации углеродных нанотрубок могут быть использованы, в частности, металлоксидные соединения. Возможно также совместное использование углеродных нанотрубок и металлоксидов как целостной газочувствительной системы. Нами изготовлены и исследованы резистивные тонкопленочные газовые сенсоры на основе многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ), модифицированных металлоксидами. Исследованы результаты измерений чувствительности сенсоров к водороду и парам этанола.

### 2. Методика эксперимента

Были изготовлены три типа сенсоров, имеющих различную структуру рабочего тела. Во-первых, разработана технология изготовления сенсора на основе МСУНТ, функционализированных SnO<sub>2</sub>. Для этого к нанокомпозитному порошку MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66), предоставленному нам исследователями из Университета Сегеда (Венгрия), в качестве связующего нами добавлялось 3 вес.% полипропилена. Из полученной смеси при 160°С прессовались таблетки диаметром 3 мм и высотой 4 мм.

Полученные таблетки использовались в качестве мишени в процессе электроннолучевого напыления. Оптимальные параметры процесса электронно-лучевого напыления: время напыления – 10 минут, расстояние между мишенью и подложкой – 5 см, температура подложки – 200°С. Таким образом, на поликоровую подложку были осаждены тонкие пленки на основе нанокомпозита MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66). Для изготовления сенсоров на полученную структуру поликор∏MCУHT·SnO<sub>2</sub> методом ионно-плазменного распыления в течение 2 секунд осаждались каталитические частички палладия и в течение 1 часа золотые гребенчатые омические контакты. Полученные образцы подвергались термообработке на воздухе при 350°С в течение 2 часов.

Газочувствительным элементом второго сенсора являлась тонкопленочная полупроводниковая структура WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9), которая осаждалась на поликоровую подложку методом высокочастотного магнетронного распыления. Технология изготовления керамической мишени WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub> (10:90 вес%), используемой в процессе магнетронного распыления, подробно описана в [23]. Выбранные параметры процесса магнетронного распыления: мощность генератора – 60 Вт, длительность процесса – 2 минут, расстояние от мишени до подложки – 7 см, температура подложки – 200°С. Далее, как и в первом случае, на изготовленную структуру поликор∏WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub> осаждались частички палладия и золотые гребенчатые омические контакты.

Проведенные нами ранее исследования показали, что сенсоры, изготовленные на основе тонких пленок WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>, проявляют достаточную чувствительность к различным газам [24]. Поэтому этот состав был использован для функционализации МСУНТ при изготовлении третьего сенсора на основе многокомпонентной структуры MCYHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\prod$ WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9). Разрабатывались технологические режимы получения указанной структуры. Из мишени на основе нанокомпозитного порошка MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) методом электронно-лучевого напыления осаждалась тонкая пленка на поликоровой подложке. Оптимальные параметры процесса электронно-лучевого напыления: время напыления – 3 минуты, температура подложки – 200°С, расстояние мишень-подложка – 5 см. Далее проводился отжиг полученной пленки на воздухе при температуре 250°С в течение 2 часов. На полученную структуру поликор∏ ПМСУНТ·SnO<sub>2</sub> методом магнетронного распыления осаждалась тонкая пленка WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9). Оптимальные параметры процесса магнетронного распыления: мощность генератора – 60 Вт, длительность процесса – 2 минут, расстояние от мишени до подложки – 7 см, температура подложки – 200°С. Для изготовления сенсоров, как и в двух предыдущих случаях, на полученную структуру поликор∏МСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) методом ионно-плазменного распыления осаждались каталитические частички палладия и золотые омические контакты. Полученная структура отжигались на воздухе при 350°С в течение 2 часов.

С помощью специальной измерительной системы исследовалась чувствительность (отношение  $R_{\text{воздух}}/R_{\text{газ}}$ , где  $R_{\text{воздух}}$  – сопротивление структуры в воздухе,  $R_{\text{газ}}$  – сопротивление структуры при наличии газа в воздухе) изготовленных сенсоров к различным газам (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) и парам спирта (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Образцы помещались в герметическую камеру, в которую числовым автоматизированным

методом может подаваться определенная концентрация газа (от 100 до 10000 ppm). Для получения определенной концентрации паров спирта в камеру помещается соответствующее количество жидкого спирта. Установленный в камере нагреватель позволяет повысить температуру рабочего тела сенсора до 350°C. Изменение сопротивления сенсора в зависимости от температуры рабочего тела и концентрации воздействующего газа измерялось с помощью специальной компьютерной программы. Программа управления написана в среде Borland Delphi 6.0 [25]. Все измерения проводились при приложении к сенсору напряжения 0.5 В.

#### 3. Результаты и обсуждение

Изменение сопротивления чувствительного элемента резистивного сенсора под действием газа обусловлено протекающими на поверхности полупроводника химическими реакциями с участием молекул воздействующего газа и адсорбированных на поверхности полупроводника молекул кислорода. Присутствующие в воздухе молекулы кислорода адсорбируются на поверхности полупроводника, захватывают у него свободные электроны и превращаются в отрицательные ионы, сосредоточенные на поверхности полупроводника. В результате концентрация свободных электронов в полупроводнике уменьшается, что приводит к увеличению его сопротивления. При низких температурах на поверхности полупроводника хемосорбируются ионы  $O_2^-$ , а при более высоких температурах – ионы О и  $O^2$ . Совокупные процессы адсорбции кислорода можно описать с помощью следующих формул [26]:

$$O_{2 (ras)} \leftrightarrow O_{2 (aдсорбированный)},$$
 (1)

$$O_{2(accop6upobanhuid)} + e \leftrightarrow O_{2}$$
 (accop6upobanhuid), (2)

$$O_2^-_{(адсорбированный)} + e \leftrightarrow 2O_{(адсорбированный)},$$
 (3)

$$O + e \leftrightarrow O^2 _{\text{(решетчатый)}}. \tag{4}$$

Воздействующий газ при достижении поверхности полупроводника вступает в реакцию с адсорбированными на его поверхности ионами кислорода. Например, при воздействии водорода будет протекать следующая реакция [27]:

$$H_{2(адсорбированный)} + O_{(адсорбированный)} \rightarrow H_2O + e$$
, (5)

а реакцию между парами этанола и адсорбированными на поверхности полупроводника ионами кислорода можно описать следующим образом:

$$CH_3CH_2OH + 6O_{(адсорбированный)} \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O + 6e$$
. (6)

Освобожденные в процессе этих реакций электроны возвращаются в полупроводник, что приводит к уменьшению его сопротивления.

Исследовалось изменение сопротивления изготовленных сенсоров на основе структур поликорПМСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)ПРd, поликорПWO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)ПPd и поликорПМСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)ПWO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)ПPd при воздействии таких газов, как водород, метан, бутан, а также паров этанола. Концентрация воздействующего газа в этих измерениях составляла 5000 ppm. Результаты этих исследований показали, что

изготовленные сенсоры обладают достаточно хорошей избирательностью. Они достаточно чувствительны к водороду и парам спирта, проявляемая к метану и бутану чувствительность оказалась пренебрежимо малой.



Рис.1. Зависимость чувствительности к водороду и парам спирта от температуры рабочего тела для сенсоров на основе структур поликор $\prod$ MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\prod$ Pd (a) и поликор $\prod$ WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) $\prod$ Pd (б). Концентрация воздействующего газа 5000 ppm.

Для определения температуры рабочего тела, при которой чувствительность сенсора наибольшая, исследования изменения его сопротивления проводились при разных температурах рабочего тела (от комнатной до 350°С). Результаты проведенных исследований представлены на рис.1 для сенсоров на основе структур поликор∏МСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏Рd и поликор∏WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)∏Рd в виде зависимостей чувствительности  $R_{\text{воздух}}/R_{\text{газ}}$  от температуры рабочего тела. Как видно, ощутимая чувствительность к водороду у исследуемых сенсоров появляется уже при температуре рабочего тела 100°C, а к парам спирта – при 150°C. Максимальная чувствительность как для сенсоров на основе структуры поликор $\prod WO_3 \cdot SnO_2(1:9) \prod Pd$ , так и для сенсоров на структуры поликор∏МСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏Рd наблюдается при 300°С. основе Уменьшение чувствительности исследуемых сенсоров при температурах рабочего тела выше 300°C в обоих случаях, вероятно, можно объяснить тем, что при этих температурах скорость десорбции воздействующего газа превышает скорость его адсорбции. Поскольку для обеих исследуемых структур наибольшая чувствительность достигается при 300°C, дальнейшие измерения чувствительности сенсоров проводились только при этой температуре.

На рис.2 приведены результаты измерений чувствительности сенсоров на основе структур поликорПМСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)ПРd и поликорПWO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)П ПРd при воздействии различных концентраций водорода. Как видно, обе структуры проявляют чувствительность к водороду, начиная с его концентрации 100 ppm. Чувствительность сенсоров на основе структуры поликорПМСУНТ·

 $SnO_2(1:66)\PiPd$  к водороду приблизительно в 20 раз больше, чем у сенсоров на основе структуры поликор $\PiWO_3 \cdot SnO_2(1:9)\PiPd$ . Однако, чувствительность сенсора на основе структуры поликор $\PiMCYHT \cdot SnO_2(1:66)\PiPd$  к водороду "насыщается", начиная с его концентрации 3000 ppm. Подобного "насыщения" чувствительности для сенсоров на основе структуры поликор $\PiWO_3 \cdot SnO_2(1:9)\PiPd$  не наблюдается, с возрастанием концентрации воздействующего газа чувствительность сенсора монотонно возрастает. Необходимо отметить также, что исследуемые сенсоры характеризовались высоким быстродействием. Время отклика при воздействии водорода составляло 9 и 6 секунд, а время восстановления 11 и 20 секунд для сенсоров на основе структур поликор $\PiMCYHT \cdot SnO_2(1:66)\PiPd$  и поликор $\PiWO_3 \cdot SnO_2(1:9)\PiPd$ , соответственно.



Рис.2. Зависимость чувствительности к водороду от его концентрации для сенсоров на основе структур поликор $\Pi$ MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\Pi$ Pd (а) и поликор $\Pi$ WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) $\Pi$ Pd (б). Температура рабочего тела 300°С.

Результаты аналогичных измерений чувствительности исследуемых сенсоров на основе структур поликор∏МСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏Рd и поликор∏WO<sub>3</sub>· ·SnO<sub>2</sub>(1:9)∏Рd к парам спирта приведены на рис.3. Как видно, к парам спирта исследуемые структуры проявляют чувствительность, начиная с 400 ррт. Чувствительность к парам спирта сенсоров на основе структуры поликор∏МСУНТ. ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏Рd приблизительно в 30 раз больше, чем у сенсоров на основе структуры WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)∏Pd. Однако, как и в случае водорода, наблюдалось "насыщение" чувствительности к парам спирта структуры поликор∏МСУНТ· ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏Рd, начиная с их концентрации 1200 ррт. Чувствительность к парам спирта сенсоров на основе структуры WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(10:90вес.%)∏Рd монотонно возрастает с увеличением их концентрации. Время отклика при воздействии паров спирта составляло 11 и 7 минут, а время восстановления 8 15 секунд для И сенсоров на основе структур поликор∏МСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏Рd и поликор∏WO<sub>3</sub>· ·SnO<sub>2</sub>(1:9)∏Рd, соответственно. Большие времена отклика в случае паров спирта связаны с тем, что, как уже было указано, для получения их соответствующей концентрации в камеру помещается строго определенное количество жидкого спирта, для испарения которого требуется некоторое время. Время отклика сенсора, рассчитанное с момента помещения в камеру жидкого спирта до момента достижения 90% максимальной чувствительности, включает в себя время, необходимое для полного испарения спирта.



Рис.3. Зависимость чувствительности концентрации сенсоров для поликорПМСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)ПРd (а) и поликорПWO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)ПРd (б). Температура рабочего тела 300°С.

парам спирта от их к основе на структур



Рис.4. Зависимость чувствительности к водороду и парам спирта от температуры рабочего тела для сенсоров со структурой поликор∏МСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)∏Pd). Концентрация воздействующего газа 5000 ррт.

Была сделана попытка совмещения двух вышеуказанных структур с целью создания целостной газочувствительной системы на основе МСУНТ и металлоксидов. отмечалось, были изготовлены сенсоры Как уже на основе структуры поликор $\Pi$ MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\Pi$ WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) $\Pi$ Pd. Проведенные исследования показали, что эти сенсоры также чувствительны только к водороду и парам спирта, при этом чувствительность начинает проявляться при нагреве рабочего тела до 200°С и монотонно увеличивается с повышением его температуры (рис.4).



Рис.5. Зависимость чувствительности к водороду от его концентрации для сенсоров со структурой поликорПМСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)ПWO<sub>3</sub>· ·SnO<sub>2</sub>(1:9)ПРd. Температура рабочего тела 300°С.



Рис.6. Зависимость чувствительности к парам спирта от их концентрации для сенсоров со структурой поликорПМСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)П ПWO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)ПРd. Температура рабочего тела 300°С.

На рис.5 и 6 приведены результаты измерений чувствительности к водороду и парам спирта для сенсоров на основе структуры поликор $\Pi$ MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\Pi$ WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) $\Pi$ Pd. Как видно из рис.5, чувствительность этих сенсоров к водороду при всех его концентрациях меньше, чем в случаях сенсоров на основе структур поликор $\Pi$ MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\Pi$ Pd и поликор $\Pi$ WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) $\Pi$   $\Pi$ Pd, причем, как и для структуры поликор $\Pi$ MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\Pi$ Pd и водорода зово ррт. "насыщения" чувствительности, начиная с концентрации водорода 3000 ррт.

Быстродействие сенсора в этом случае повысилось: время отклика составило 4 секунды, а время восстановления – 6 секунд.

Несколько иная картина наблюдается в случае паров спирта. Как видно из рис.6, чувствительность к парам спирта сенсоров co структурой поликор $\Pi$ MCУHT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\Pi$ WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) $\Pi$ Pd меньше, чем чувствительность сенсоров со структурой поликор∏МСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏Рd, но несколько выше, чем чувствительность сенсоров со структурой поликор∏WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)∏Pd. Нужно отметить, однако, что наблюдаемое даже при концентрации 400 ppm изменение сопротивления сенсора в 5 раз вполне достаточно для регистрации сигнала, а монотонный рост чувствительности с увеличением концентрации паров спирта позволяет не только регистрировать их наличие в окружающем воздухе, но и с достаточно высокой точностью определять их концентрацию. Наблюдается также повышение быстродействия сенсора: время отклика составило 4 минуты, а время восстановления – 5 секунд.

#### 4. Заключение

Проведены исследования разработанных нами газовых сенсоров. Методами магнетронного и электронно-лучевого напыления изготовлены резистивные тонкослойные сенсоры на основе многокомпонентных структур MCУHT  $\cdot$  SnO<sub>2</sub>(1:66), WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) и МСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9). Измерена чувствительность изготовленных сенсоров при различных температурах рабочего тела и различных концентрациях воздействующих газов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> и пары C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Исследуемые сенсоры проявили высокую чувствительность к водороду и парам спирта, имеют высокое быстродействие. Измерения показали, что сенсоры на основе структур поликорПМСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)ПРd и поликорП ПWO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)ПPd проявляют чувствительность к водороду уже при 100°С, а к парам спирта – при 150°С, а у сенсоров на основе структуры поликор∏МСУНТ · ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)∏Pd заметный отклик в обоих случаях наблюдался при 200°С. Все изготовленные сенсоры проявляют чувствительность к водороду, начиная с его концентрации 100 ppm, а к парам спирта – с их концентрации 400 ррт. Исследования зависимости чувствительности сенсоров от концентрации воздействующего газа показали, что для сенсоров на основе поликорП  $\prod MCYHT \cdot SnO_2(1:66) \prod Pd$  имеет место эффект "насыщения" при высоких концентрациях водорода и паров спирта. Линейная зависимость чувствительности сенсоров на основе структуры поликорПМСУНТ·SnO<sub>2</sub>(1:66)ПWO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9)ПPd от концентрации паров спирта позволяет использовать его не только для установления наличия паров спирта, но также и для определения их концентрации. Отметим также, что для полного восстановления изготовленных сенсоров после прекращения воздействия газов никаких дополнительных действий не требуется.

Авторы признательны А.З. Адамяну за содействие при проведении измерений.

Работа выполнена в рамках проекта IZ73Z0 128037/1 в сотрудничестве со Швейцарией и Венгрией.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. D.Kohl. J. Phys. D: Appl. Phys., 34, R125 (2001).
- 2. I.Simon, N.Barsan, M.Bauer, U.Weimar. Sensor Actuator B, 73, 1 (2001).
- 3. V.M.Aroutiounian. Int. Sci. J. Alternative Energy Ecol., 43, 11 (2006).
- V.M.Arakelyan, Kh.S.Martirosyan, V.E.Galstyan, G.E.Shahnazaryan, V.M.Aroutiounian. Phys. Stat. Sol. (c), 4, 2059 (2007).
- 5. V.M.Aroutiounian. Int. J. Hydrogen Energy, 32, 1145 (2007).
- 6. G.Korotcenkov. Mater. Sci. Eng. R, 61, 1 (2008).
- 7. G.Korotcenkov. Mater. Sci. Eng. B, 139, 123 (2007).
- 8. **V.Aroutiounian.** Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Second Edition. New York, Taylor and Francis, 2012, pp.1-10.
- 9. Q.Kuang, S.-F. Li, Z.-X. Xie, et al. Carbon, 44, 1166 (2006).
- 10. C.Bittencourt, A.Felten, E.H.Espinosa, et al. Sensor Actuator B, 115, 33 (2006).
- 11. M. Paradise, T. Goswami. Mater. Design, 28, 1477 (2007).
- 12. D.Vairavapandian, P.Vichuchulada, M.D.Lay. Anal. Chim. Acta, 626, 119 (2008).
- 13. C.Li, E.T.Thostenson, T.W. Chou. Compos. Sci. Technol., 68, 1227 (2008).
- 14. A. Quershi, W.P.Kang, J.L.Davidson, Y.Gurbuz. Diam. Relat. Mater., 18, 1401 (2009).
- 15. R. Leghrib, R. Pavelko, A. Felten, et al. Sensor Actuator B, 145, 411 (2010).
- 16. X.Zhou, W.Q.Tian, X. L.Wang. Sensor Actuator B, 151, 56 (2010).
- 17. X.Ren, C.Chen, M.Nagatsu, X.Wang. Chem. Eng. J., 170, 395 (2011).
- 18. F.L.Meng, L.Zhang, Y.Jia, J.Y. Liu, et al. Sensor Actuator B, 153, 103 (2011).
- V.M.Aroutiounian, V.M.Arakelyan, E.A.Khachaturyan, G.E.Shahnazaryan, M.S. Aleksanyan, K.M.Gambaryan, E.Horvath, R.Smajda, L.Forro, A.Magrez. Proc. of the 8<sup>th</sup> Intern. Conf. "Semiconductor Micro- and Nanoelectronics", Yerevan, Armenia, 2011, pp.14–18.
- V.M.Aroutiounian, V.M.Arakelyan, E.A.Khachaturyan, G.E.Shahnazaryan, M.S. Aleksanyan, L.Forro, A.Magrez, K.Hernadi, Z.Nemeth. Sensor Actuator B, 173, 890 (2012).
- V.M.Aroutiounian, V.M.Arakelyan, G.E.Shahnazaryan, E.A.Khachaturyan, M.S. Aleksanyan, L.Forro, A.Magrez, K.Hernadi, Z.Nemeth. Proc. of the 14<sup>th</sup> Intern. Meeting on Chemical Sensors, Nurenberg, Germany, 2012, pp. 1068-1069.
- 22. V.M.Aroutiounian, A.Z.Adamyan, E.A.Khachaturyan, Z.N.Adamyan, K.Hernadi, Z.Pallai, Z.Nemeth, L.Forro, A.Magrez, E.Horvath. Sensor Actuator B, 177, 308 (2013).
- V.M.Aroutiounian, V.M.Arakelyan, G.E.Shahnazaryan, V.E.Galstyan, K.D.Schierbaum, M.Elachhab. Materials of the 7<sup>th</sup> Intern. Conf. Porous Semiconductors - Science and Technology, Valencia, Spain, 2010, pp.452–453.
- V.M.Aroutiounian, V.M.Arakelyan, G.E.Shahnazaryan, V.E.Galstyan, K.D.Schierbaum, M.Elachhab. Proc. of the 8<sup>th</sup> Intern. Conf. "Semiconductor Micro- and Nanoelectronics", Yerevan, Armenia, pp. 105-108, 2011.
- 25. A.Z.Adamyan, Z.N.Adamyan, V.M.Aroutiounian, A.H.Arakelyan, K.J.Touryan, J.A.Turner. Int. J. Hydrogen Energy, **32**, 4101 (2007).
- 26. T.T.Trinh, N.H.Tu, H.H.Le, K.Y.Ryu, K.B.Le, K.Pillai, J.Yi. Sensor Actuator B, 152, 73 (2011).
- S.Shukla, P.Zhang, H.J.Cho, Z.Rahman, C.Drake, S.Seal. J. Appl. Phys., 98, 104306 (2005).

### ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴՈՎ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ԲԱԶՄԱՊԱՏ ԱԾԽԱԾՆԱՅԻՆ ՆԱՆՈԽՈՂՈՎԱԿՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԳԱԶԱՅԻՆ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐ

# Վ.Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Մ.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ռ.Վ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ.Է. ՇԱՀՆԱՉԱՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. ՀԵՐՆԱԴԻ, Չ. ՆԵՄԵԹ, Լ. ՖՈՌՌՈ

նանոկոմպոզիտի, WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) ԲՊԱՆԽ·SnO<sub>2</sub>(1:66) կիսահաղորդչային միացության և ԲՊԱՆԽ·ՏոՕ₂(1:66)∏WO₃·ՏոՕ₂(1:9) բազմակոմպոնենտ կառուցվածքի հիման վրա բարձրհա-ձախային մագնետրոնային և էլեկտրոնային փոշեցրման եղանակներով պատրաստվել են բարակթաղանթային գազային սենսորներ։ Հետազոտված է պատրաստված սենսորների զգայունությունը այնպիսի գազերի նկատմամբ, ինչպիսինն են ջրածինը, մեթանը, բութանը և էթանոլի գոլորշիները: ԲՊԱՆԽ SnO<sub>2</sub>(1:66) և WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) հիման վրա պատրաստված սեն-սորները բանող մարմնի արդեն 100–150°C ջերմաստիձանից ցուցաբերում են զգայի զգայունություն ջրածնի և սպիրտի գոյորշիների նկատմամբ։ ԲՊԱՆԽ·SnO<sub>2</sub>(1:66)∏WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) հիման սենսորները վրա կարող են օգտագործվել ջրածնի և էթանոլի գոլորշիների ցածր կոն-ցենտրացիաների հայտնաբերման համար, ընդ որում կառուցվածքի զգայունության միրն-թաց մեծացումը էթիլալին սպիրտի գոլորշիների պարունակության աձին զուգընթաց թույլ է տալիս այս սենսորները օգտագործել նաև օդում նրանց կոնցենտրացիան արագ որոշելու համար։

# GAS SENSORS MADE OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES MODIFIED BY TIN DIOXIDE

# V.M. ARAKELYAN, M.S. ALEKSANYAN, R.V. HOVHANNISYAN, G.E. SHAHNAZARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN, K. HERNADI, Z. NEMETH, L. FORRO

Thin film gas sensors made of nanocomposite MWCNT·SnO<sub>2</sub>(1:66), semiconductor compound WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9), and also multicomponent structure MWCNT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\prod$  WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) have been made by high-frequency magnetron sputtering and electron-beam deposition methods. Sensitivity of the prepared sensor to influence of such gases as hydrogen, methane, butane, and also ethanol vapors was investigated. Sensors made of MWCNT·SnO<sub>2</sub>(1:66) and WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) show appreciable sensitivity to hydrogen and spirit vapors already at working body temperature 100–150°C. Sensors made of MWCNT·SnO<sub>2</sub>(1:66) $\prod$ WO<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>(1:9) can be used for detection of low concentrations of hydrogen and ethanol vapors; besides, monotonous increase in the structure sensitivity with increase in the spirit vapors content allows one to apply these sensors also for fast determination of their concentration in air.