МЕТАЛОКСИДНЫЕ НАНОСЕНСОРЫ ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МЕТАЛ ОКСИДОВ

В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: kisahar@ysu.am

(Поступила в редакцию 2 сентября 2019 г.)

Обычно полупроводниковые газовые сенсоры, изготовленные из оксидов металлов, нуждаются в предварительном прогреве рабочего тела. Преимущества наноразмерных датчиков — возможность работать при значительно более низкой, чем 300°С, температуре рабочего тела вплоть до комнатной температуры (практически без его прогрева). В обзоре представлены результаты современных экспериментальных работ, выполненных на газовых сенсорах, изготовленных из оксидов металлов.

1. Введение

Сегодня в специальных научных журналах и материалах соответствующих конференций по сенсорам имеется множество публикаций и патентов относительно их свойств и возможных применений. Отметим лишь некоторые книги в этой области [1-3]. Информацию о коммерческих продуктах из оксидов металлов, производимых в США, Германии, Японии, Китае и Российской Федерации, можно найти на сайтах www.figarosensor.com, www.honeywell.com, www.sinkera.com и др. Все полупроводниковые газовые датчики нуждаются в сильном предварительном прогреве рабочего тела, то есть достаточно высоком потреблении электрической энергии. Отсутствие селективности и долговременной стабильности также часто ограничивают их применение. Диапазон рабочих температур коммерческих газовых датчиков охватывает несколько сотен градусов Цельсия. Например, датчик SnO₂ для газообразного озона (O₃) наиболее эффективен при температуре 350°C [4]. Многие датчики на основе SnO₂, обнаруживающие органические соединения и токсичные газы (например, СО и NO), работают при температурах до 400°С [5]. Существующие датчики из платиновой проволоки также требуют предварительного нагрева выше 400°C и имеют более высокую стоимость.

Основная проблема сегодня – это разработка новых полупроводниковых газовых датчиков, работающих при комнатной температуре рабочего тела или

вблизи нее (практически без предварительного нагрева), и малогабаритных датчиков оксидов металлов, функционализированных (декорированных) различными примесями, металлическими покрытиями или нанотрубками, что обеспечивает увеличение удельной поверхности и проводимости. Наноразмерные сенсоры могут обеспечить дополнительные преимущества при их использовании. Кроме того, современные датчики должны быть дешевыми и могут включаться в микроэлектронные интегральные схемы. Ниже вкратце сообщается о результатах исследований оксидов металлов, проведенных с целью снижения рабочей температуры их рабочего тела. Мы сосредоточим внимание на нескольких важных газах, таких как этанол (C_2H_5OH) и ацетон (C_3COCH_3). Использование размерных эффектов в малогабаритных датчиках очень важно для современной микроэлектроники и измерительной техники.

На сегодня известны следующие малогабаритные наносенсоры: нулевой размерности (0D), одномерные (1D) наностержни (стенки) и нанопроволоки, двумерные (2D) нанолисты и пленки, трехмерные (3D) пористые наноструктуры, трехмерные (3D) наноструктуры, функционализированные (декорированные) нанотрубками.

В двумерных наноматериалах электроны делокализованы в плоскости наноматериала [6-7]. Независимо от размера, их поверхность однородна в обедненной электронами области внутри наноматериала на расстоянии, известном как длина Дебая [8-9]. Например, когда летучее органическое соединение подводится к образцу, нейтрализация частиц кислорода и последующее высвобождение захваченных электронов вызывает большое падение сопротивления [10]. Этот механизм хорошо понятен для газовых сенсоров, изготовленных из многих материалов [11–12]. Введение различных легирующих примесей для улучшения реакции и кинетики восстановления позволяет предложить устройство с большей селективностью к определенному газу. Исследователи имеют наностержни, нанопроволоки, возможность производить нанопленки и нанопленки с наночастицами [13], а также формировать наноразмерные множественные р-п гетеропереходы между двумя наноматериалами на их границе раздела [14–15]. В работах [16–22] показано, что для работы датчика уже требуется меньшая чем 300°Стемператураего прогрева.

2. Газовые датчики с нулевой размерностью (0D) – квантовые точки

Квантовую точку (КТ) можно изготовить различными методами современной нанотехнологии. Такие малые объекты могут быть синтезированы на наноуровне и похожи на маленькие точки. Различные виды квантовых точек могут быть синтезированы в форме сфер, пирамид, цилиндров, эллипсоидов и линз. Их общий диаметр варьируется между 3–60 нм. КТ квантована во всех

трех измерениях, то есть электроны не могут свободно перемещаться в любом направлении. Поскольку его поведение похоже на атомы, КТ также называют «искусственным атомом». КТ имеет размер зерна/частиц меньше 10 нм и может рассматриваться как весьма перспективное наноразмерное электронное и химическое устройство [23,24]. Ненасыщенные связи делают КТ одним из лучших кандидатов для использования в качестве газовых сенсоров, когда требуется низкая рабочая температура подогрева рабочего тела [25,26]. При использовании в качестве датчиков газа ультрадисперсных нульмерных наноструктур, изготовленных из металлооксидных полупроводников SnO₂, ZnO, WO₃, Fe₂O₃ и других, возможно, что потребуется более низкая рабочая температура для функционирования таких наносенсоров. Последнее очень важно, например, для создания портативных приборов анализа дыхания человека [27,28].

Существует несколько методов изготовления КТ, таких как золь-гель, химическое осаждение из паровой фазы и самоорганизованный рост [29–32]. Среди них — метод обработанных раствором коллоидных квантовых точек (ККТ), который позволяет изготавливать и наносить их непосредственно на подложку из фазы раствора и получать устройства с большой площадью, высокой чувствительностью и селективностью, простотой изготовления и низкой стоимостью изготовления [23,24]. Помимо этого, изготовление таких датчиков при комнатной температуре приводит к чрезвычайно малым размерам ККТ [26].

Дэн и соавторы [28] изготовили сверхчувствительный датчик газа H_2S , изготовленный из ZnOKT диаметром менее 4 нм. Средний размер зерна KT был ниже двойной длины Дебая. Устройство продемонстрировало высокую чувствительность (Rair / Rgas) 75 и 567 при комнатной температуре и 90°С. Чжоу и соавторы [27] изготовили и исследовали KT Cu_2O диаметром около 3 нм с межплоскостным расстоянием 0.24 нм. Такой газовый датчик продемонстрировал отличную чувствительность при комнатной температуре к H_2S при ультранизкой концентрации 5 частей на миллиард (ppb). В случае газа NH_3 чувствительность 2 достигалась при концентрации 25 ч/млн(ppm). Одним из основных недостатков полупроводников KT, обработанных раствором, является их низкая подвижность $(10^{-1}-10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ B}^{-1} \text{ c}^{-1})$ [29].

КТ при освещении действуют как светодиоды размером с молекулу и могут быть использованы в качестве зондов для детектирования антител, вирусов, белков или ДНК в организме человека. ККТ имеют различные применения для флюоро-иммуноанализа и биологических исследований изображений. Из-за своего небольшого размера квантовые точки могут использоваться для визуализации, измерения и детектирования отдельных молекулярных соединений с использованием методов флуоресценции, поскольку они способны визуализировать и отслеживать динамические молекулярные процессы в течение длительного периода времени, что является уникальным свойством. Было

обнаружено, что встроенные нанодатчики на КТ для обнаружения ДНК могут значительно снизить или даже устранить осложнение фоновой флуоресценции, с которым сталкивается традиционная методика молекулярно-флуоресцентного резонансного переноса энергии [33]. Чжан и др. [15] сообщили об исключительных рабочих характеристиках такого наносенсора для обнаружения ДНК с сверхвысокой чувствительностью, разрешением и простотой [33]. CdSe-ZnSKTи могут быть использованы в качестве наносенсоров для обнаружения как в водорастворимых, так и в твердофазных условиях. Заметим, что в настоящее время ведется интенсивная работа по созданию на основе квантовых точек новых инструментов для исследований и приложений в нейробиологии. Проблемы с полупроводниковыми квантовыми точками заключаются в их токсических эффектах, которые часто не позволяют использовать КТи в естественных условиях.

3. Одномерные (1D) газовые датчики

Одномерные (1D) наноматериалы, включая нанопроволоки, нановолокна, наностержни и нанотрубки, привлекли большое внимание для применения в области зондирования из-за их уникальной морфологии и высокого отношения поверхности к объему [6,7]. Среди различных одномерных наноструктур нанотрубки привлекают наибольшее внимание как перспективные наноструктуры для изготовления высокочувствительных и селективных газовых сенсоров из-за их большой площади поверхности и пористой структуры [32]. Фактически, мезо- и наноразмерные поры, образованные на различных поверхностях нанотрубок во время синтеза, могут значительно улучшить характеристики обнаружения газа, облегчая проникновение целевого газа в самые глубокие части чувствительного устройства.

Об одномерном легированном фтором оксиде цинка (1D-FZO) сообщалось в [34]. Используя комбинацию проводящего полимера (полианилина) с неорганическим наноструктурным материалом (волокна TiO₂), Гонг и др. [35] изготовили газовый датчик на основе p-n-перехода, способный обнаруживать сверхнизкие концентрации NH₃ (10 ppb) при комнатной температуре, что в 1000 раз более чувствительно по сравнению с современными датчиками из чистого полианилина. Гетероструктурный датчик для селективного обнаружения газа H₂S был изготовлен с использованием наночастиц CuOp-типа и нанопроволок SnO₂ n-типа. Когда структура подвергается воздействию H₂S, CuO преобразуется в CuS (с металлическими характеристиками), что приводит к значительному изменению структуры устройства (от гетероструктур p-n типа до конфигурации металл полупроводник). Датчики газа In₂O₃ были изготовлены и испытаны при концентрации газа NH₃ от 5 до 25 ppm. Изготовленные наночастицы обнаруже-

ны при 1 ч/млн NH₃ [36]. Ци и соавторы [37] предложили покрытые электроформированными нановолокнами In₂O₃ наночастицами SnO₂, которые продемонстрировали превосходный чувствительный отклик 21 для обнаружения NH₃ при комнатной температуре, а также высокий чувствительный отклик 2 при низких концентрациях газа 100 ppb, что значительно выше требуемой чувствительности для выявления заболеваний почек путем анализа дыхания человека [38, 39]. Такие устройства продемонстрировали специфическую селективность по отношению к газу NH₃ с 7-кратной и 5-кратной пониженной чувствительностью к ацетону (C₂H₅OH) и H₂S соответственно и без чувствительности к H₂, С2Н2, С6Н6, О2, СН4 и СО. В случае ацетона нановолокна PtPd-WO3 продемонстрировали наивысшую чувствительность при чувствительности сенсора 97.5 при 1 ppm и 300°C, что более чем в 20 раз выше, чем у чистых нановолокон WO₃ (4.3 при 1 ррт). Изготовленное устройство имел предел детектирования (LOD) 1.07 ppb, что является самым низким значением LOD, о котором сообщалось в литературе для таких полупроводниковых датчиков [40]. Следует отметить, что количество загрузки PtPd составляло только 0.0084 масс.%, но значительно улучшало чувствительность изготовленных волокон. Избирательность устройства дополнительно исследовалась при воздействии 1 ррт различных газов, включая CH₃COCH₃, H₂S, CH₃OH, C₆H₅CH₃, CO, H₂, C₂H₅OH и NH₃. Нановолокна PtPdWO₃ продемонстрировали выдающуюся селективность по отношению к ацетону (отклик 97.5 при 1 ррт) с минимальным откликом при воздействии H₂S и CH₃OH (отклик около 30 при 1 ррm) и незначительным откликом на другие газы [40]. В случае обнаружения H₂S нановолокна Pt/NiO-WO₃ продемонстрировали существенное улучшение чувствительности при отклике сенсора от 340 до 1 ч/млн газа H₂S по сравнению с откликом 3.77 для чистых нановолокон WO₃. Отклик нановолокон Pt / NiO-WO₃ вырос до 1000 для более высоких концентраций H₂S (5 ч/млн) с превосходным LOD 54 ppm для обнаружения H₂S. Изготовленное устройство из нановолокна Pt / NiO-WO₃ показало высокую селективность по отношению к Н₂S (отклик 340 при 1 ррm) с низким откликом к СН₃ОН (отклик 75 при 1 ррm) и лишь минимальным откликом при воздействии других газов. Такая чувствительность изготовленных устройств из нановолокон, вероятно, связана с мезопористой структурой нановолокон, облегчающей проникновение целевых газов в самые глубокие слои сенсора, а также с каталитическим эффектом функционализированных наночастиц РtM, осажденных на поверхности нановолокон [40]. Декорированные каталитические наночастицы ускоряют диссоциацию молекул кислорода на поверхности нановолокон, что приводит к увеличению числа молекул кислорода, хемосорбированных на поверхности оксида полупроводникового металла. При воздействии газа каталитические наночастицы обеспечивают повышенную

скорость реакции между хемосорбированным кислородом и молекулами газа, что приводит к большему изменению сопротивления в сенсорах [40]. Детали изготовления и другие свойства одномерных металлооксидных сенсоров описаны также в работах [41–42].

4. Двумерные (2D) газовые датчики

Многие двумерные материалы, такие как графен, оксид графена, MoS_2 и WS₂, широко использовались для обнаружения малых концентраций (следов) газов и продемонстрировали высокий отклик из-за их высокого отношения поверхности к объему [43,44], уникальных химических и физических свойств [45,46]. Среди двумерных материалов восстановленный оксид графена (RGO) является многообещающим кандидатом для газочувствительных устройств благодаря его электрическим и термическим свойствам с высокой способностью к растворению по сравнению с «чисто» графеновыми свойствами газовых сенсоров, рассмотренных в работе[47]. Гаутам и Джаятисса [48,49] сообщили об обнаружении NH₃ и кислорода при температуре предварительного нагрева подложки в диапазоне 150-200. Однослойный графен изменял тип проводимости с электронного на дырку под воздействием повышенной концентрации NO2. Выдающиеся результаты были получены Шедином и др. [50] для отклика нулевого удельного сопротивления графенав NO2, NH3, H2O и CO при концентрации 1 ррт. Молекулы газа, адсорбированные поверхностью графена, изменяют электропроводность графенных резистивных датчиков. Они действуют как доноры или акцепторы. Поскольку вся поверхность графена представляет собой двумерный материал, несколько дополнительных электронов могут вызывать заметные относительные изменения концентрации носителей.

Молекулы адсорбированного газа изменяют локальную концентрацию носителей в графене (один на один), что приводит к скачкообразным изменениям сопротивления. Поэтому возможно повысить чувствительность сенсора. Существует линейный отклик изменения локальной концентрации носителей на концентрацию газа. Заметных изменений в подвижности, несмотря на дополнительные рассеяния, не наблюдалось, и был сделан вывод, что газовые датчики на основе графена обеспечивают предельную чувствительность к адсорбции молекул газа. Они имеют большой динамический диапазон обнаружения газа. Помимо NO₂ и NH₃ с помощью графеновых сенсоров может быть обнаружен динитротолуол [51].

Юн и др. [52] сообщили о довольно быстром (10 с) линейном отклике датчика на ${\rm CO_2}$ при комнатной температуре и в диапазоне концентраций $10{\text -}100$ ррт при низком энергопотреблении. Был обнаружен двухступенчатый механизм адсорбции/десорбции для такой реакции. Быстрая адсорбция/десорбция

связана с собственными примесями, тогда как медленная адсорбция/десорбция связана с дефектными [53]. Интересно, что воздействие озона на графен резко улучшило чувствительность графена к NO₂ [54, 55]. Хемирезисторный сенсор графена для газообразного триметиламина был реализован Рапола и др. [56].

Нанокомпозитный газовый сенсор при комнатной температуре для детектирования низкой концентрации газа H_2S , сочетающий в себе кинетику быстрого переноса электронов 2D-структуры RGO [57]. Изготовленный нанокомпозитный датчик продемонстрировал высокий отклик 33 при концентрации H_2S 50 ppm при 22°C. Предел обнаружения 43 ppb был рассчитан при 22°C с чувствительностью сенсора 1.02.

Как было упомянуто выше, нанокомпозиты на основе графена очень перспективные материалы для газочувствительных применений. Общий подход к получению нанокомпозитов графен-WO₃ был представлен в [58,59]. Нанокомпозитные графеновые-WO₃ тонкослойные датчики NO₂ были приготовлены нанесением капельного дисперсного раствора на подложку из оксида алюминия. Реакция сенсора на NO₂ увеличилась почти в три раза. Наилучший отклик нанокомпозитаграфен-WO₃ был получен при 250°С. Низкотемпературный датчик водорода на основе нанокомпозитов восстановленного оксида графена/ZnO с Pt был опубликован в [60]. Трехкомпонентный композит RGO/ZnO/Pt показал почти в 7.5 и 3.0 раза более высокую чувствительность к H_2 , чем у чистого ZnO и ZnO/RGO, соответственно. Особое улучшение газочувствительных характеристик в нановолокнах SnO₂ из-за образования локальных р - nгетеропереходов в оксиде графена описано в работе [61]. Образование определенного количества восстановленных нанослоев из оксида графена дало в 20 раз более высокий отклик сенсора, чем у SnO₂ с нановолокнами. Имеет место совместное воздействие потенциального барьера на границах нанозерен и модуляции слоя обеднения. В дополнение к механизмам чувствительности, описанным выше, улучшенное зондирование было получено для SnO₂/p-RGO из-за создания локальных р-п гетеропереходов, которые не только обеспечивали потенциальный барьер, но также функционировали как локальный резервуар поглощения электронов. Эти механизмы заметно увеличивали сопротивление и были причиной усиленной модуляции сопротивления при взаимодействии газов с адсорбированным кислородом или с поверхностями и границами зерен.

Сенсор водорода при комнатной температуре с гетеронаноструктурами на основе восстановленного оксида графенаи оксида олова был реализован в работе [62]. Высокочувствительное и селективное обнаружение аммиака при комнатной температуре описано также [63] в пленках RGO-SnO₂, которые были синтезированы гидротермически, а также получены смешением различных количеств гидротермально синтезированных наночастиц SnO_2 с оксидом графе-

на. Наилучшие параметры наблюдались в образце 10: 8 (RGO: SnO₂). Отклик датчика при комнатной температуре варьировался от 1.4 раза до 22 раз с быстрым восстановлением после продувки воздухом.

Румянцев и др. обсуждали в [64] свойства селективных газовых полевых транзисторов, изготовленных из графена. Спектральная плотность шума графеновых полевых транзисторов заметно изменялась при их реакции с различными газами (метанолом, этанолом, тетрагидрофураном, хлороформом, ацетонитрилом, толуолом и метиленхлоридом). Обнаружены различные формы низкочастотных шумовых спектров графена. Такие же явления были обнаружены ранее для пористых кремниевых газовых сенсоров [65,66]. Наблюдалось заметное изменение характерной частоты шума Лоренца, которая различна для разных химических веществ. Румянцев и др. [64] показали, что их сенсоры избирательны к различным газам без какой-либо дополнительной функционализации илиновых методов при их изготовлении. Низкочастотный шум можно использовать в качестве параметра чувствительности для повышения селективности к различным газам. Это ранее было показано для пористых кремниевых газовых датчиков в работах [65,66].

В последнее время RGO уделяется большое внимание. Его химическое восстановление увеличивает проводимость на несколько порядков за счет удаления кислорода и восстановления ароматических углеродов с двойной связью. RGO является проводящим и имеет химически активные дефектные участки, что делает его многообещающим кандидатом для датчиков, позволяющих обнаруживать химические агенты в диапазоне ppb со значительным снижением уровня шума. Ван и др. [67] недавно сообщили о реализации RGОдатчиков водорода, работающих без нагрева их рабочего тела. Хафиз и др. [68] сообщили о RGO сенсорах CO₂. Лу [69] исследовал полевые сенсоры на основе RGO для обнаружения NO₂ и NH₃ при низком уровне концентрации при комнатной температуре. Перенос электрона из RGO в адсорбированный сильный окислитель NO₂ приводит к концентрации дырок и повышенной электропроводности в RGO, отожженном при 300°С [69]. Более быстрое время отклика и намного более длительное время восстановления типичны для таких датчиков после отжига при 300°C по сравнению с датчиками, отожженными при 200°C. Реакция (чувствительность) на NH₃ меньше. NO₂ малой концентрации начиная с 1 ppm был обнаружен в RGO сенсорах при комнатной температуре.

Отклик (чувствительность) характеризуют два важных параметра - отклик проводимости на молекулярные адсорбенты и низкочастотный шум, где обычно преобладает 1/f - шум. Авторы показали снижение 1/f - шума в RGО-датчиках в 10–100 раз по сравнению с одностенными датчиками на основе нанотрубок. Уровень шума в RGO сенсорах сильно уменьшается с увеличением

толщины пленки. Робинсон и др. [70] продемонстрировали важную роль снижения шума в реакции при 0.5 ррb. 2,4-динитротолуола, который является сенсором для взрывчатого тротила. Низкие уровни шума в устройстве RGO приводят к заметному увеличению отношения сигнал/шум. Важно отметить, что RGO датчики чувствительны к взрывоопасным газам и их стимуляторам, а также к трем основным классам боевых отравляющих веществ и нервных агентов. Зависимость изменения проводимости RGO сенсора от концентрации цианистого водорода (HCN) в азоте является линейной в двойном логарифмическом масштабе начиная с минимально определяемого уровня 70 ррв этого газа в N₂. Обратим внимание, что обнаружение HCN датчиками из углеродных нанотрубок (УНТ) невозможно даже при значительно более высокой концентрации HCN. Кроме того, датчик RGO способен обнаруживать другие стимуляторы, такие как органофосфаты (то есть диметилметилфосфонат [DMMP]), ароматические соединения и производные алканов (то есть DNT и CEES, соответственно). Обратим внимание, что зависимость отклика от концентрации DMMP является линейной, что очень удобно на практике при анализе измерений.

Химическая или биологическая селективность сенсоров обсуждены Жу и [71], Синхом и др. [72] и Куонгоеи др. [73] (используется МЕМЅ-технология для изготовления графеновых FET-датчиков). Изготовленные Ху и др. [117] сенсоры на основе RGO состоят из сетей на тромбоцитах RGO (со средней толщиной 2.1 нм), покрывающих электроды Сг и Аи. Продемонстрирован ультрачувствительный и сверхбыстрый отклик при воздействии газа NH₃ с различными концентрациями от 50 ppm до 1 ppb. Высокий отклик 2.4% был достигнут даже при очень низкой концентрации NH₃, равной 1 ppb, что было самым высоким показателем, зарегистрированным для такой сверхнизкой концентрации. Li et al. [44] предложили нанокомпозиты SnO₂/полипиррол (PPy), которые затем были нанесены путем добавления слоя РРу на нанослоях с использованием метода парофазной полимеризации. Характеристики обнаружения изготовленного сенсора увеличились с 15% в течение 1 ppm до 80% для 10.7 ppm газа NH₃ при комнатной температуре без какого-либо насыщения при более высоких концентрациях целевого газа. Предлагается эти двухмерные нанолистовые композиты использовать в качестве наноструктур для обнаружения NH₃ в широком диапазоне концентраций [44]. Такая высокая чувствительность может быть связана с сформированным р-п-переходом между р-типом РРу и п-типом SnO₂. Устройство продемонстрировало превосходную селективность по отношению к NH₃ (с реакцией приблизительно от 75% до 10.7 ppm NH₃) по сравнению с другими газами, включая этанол, ацетон и гексан. Свойства MoS₂, WS₂ и WO_3 описаны в работах [74–78].

5. Трехмерные (3D) и пористые газовые сенсоры

Пористые наноструктурированные пленки имеют высокую удельную поверхность. Для них характерно низкое энергопотребление [79–81]. Трехмерные пористые наноструктурированные материалы имеют гораздо большую ширину запрещенной зоны. На их основе могут изготовляться пористые тонкие пленки, чувствительные к различным газам.

Мун и др. [83] сообщили о массиве ворс о подобных наноструктурированных (VLN) хемирезистентных сенсоров, изготовленных из ворсоподобных наноструктурированных SnO₂ и WO₃, функционализированных наночастиц амизолота диаметром 50 нм. Такая наноструктура с высокой пористостью пленки продемонстрировала высокий отклик 133 и 20 на газы NO и NH₃, соответственно, при рабочей температуре 212°C. Большое отношение поверхности к объему наноструктур приводило к эффективной диффузии газа по всей пленке, а также к эффекту «перелива» наночастиц Au [82]. Устройство продемонстрировало предел обнаружения (LOD) 899 ppbu 312 ppb для газов NO и NH₃, соответственно, что значительно ниже предела обнаружения, необходимого для обнаружения заболеваний, включая астму (50 ppb NO) и почечную недостаточность (830 ppm NH₃) [82–84]. Кроме того, изготовленные стабильные структуры продемонстрировали селективность по отношению к NO с незначительным откликом на другие газы [82]. Высококачественный монослой коллоидной сферы с хорошей гомогенностью в сочетании с высокой пористостью этой наноструктуры позволил повысить чувствительность пористой пленки перовскита LaFeO₃ по сравнению с плотной объемной пленкой [85]. Он выявил типичное поведение р-типа перовскита при воздействии восстановительных газов с более высокой селективностью по отношению к этанолу по сравнению с другими газами, включая ацетон (отклик 4.5) и СО (отклик около 2.5) при температуре 450°С. Для этой пористой тонкой пленки был достигнут 50 ppb LODc чувствительностью сенсора 1.22 к этанолу [85].

Реакция между молекулами водяного пара и ионами кислорода на поверхности оксида полупроводникового металла приводит к образованию менее реакционноспособных гидроксильных групп и, следовательно, к снижению чувствительности [86–89]. Чен и др. [79] изготовили трехмерный наносенсор NiO (р-тип) /ZnO (п-тип) для быстрого измерения этанола при комнатной температуре. Ультрапористая наноструктурированная пленка ZnO была нанесена на стеклянную подложку со встречными электродами из платины. В результате была получена пленка ZnO толщиной 6 нм с пористостью 98% (толщина ZnO \approx 120 нм). Из-за высокой пористости этой пленки распыленные нанокластеры NiO могут проникать в самый глубокий слой ZnO и образовывать гомогенное наноструктурное устройство с p-n-гетеропереходами. Образование таких

гетеропереходов более чем в четыре раза улучшило чувствительность изготовленного устройства с откликом 0.62 и 2.6 для чистых гетеропереходных устройств ZnO/NiO, что привело к превосходному LOD 10 ppb к этанолу при комнатной температуре [79]. Аналогичные характеристики наблюдались для наноразмерного фотоприемника NiO/ZnO при воздействии ультрафиолетового света [90,91]. Кроме того, отклик датчика резко возрастал с 2.6 до 29 при увеличении рабочей температуры с 30°С до 150°С. Эта высокая чувствительность при рабочей температуре 150°С и при слабом освещении привела к исключительному LOD 2 ppb по отношению к этанолу, что является самой высокой чувствительностью, зарегистрированной для полупроводниковых датчиков на основе света при обнаружении этанола [79]. Кроме того, изготовленное ультрапористое устройство обладает отличной селективностью по отношению к этанолу. Изготовленные в пламени сенсоры изα-МоО₃, легированные Si, продемонстрировали отличную селективность по NH₃ и точно обнаружили образующиеся при дыхании концентрации NH₃ до 400 ppb при относительной влажности 90% [92].

Было обнаружено, что 0.08 масс. % платины является оптимальной концентрацией катализатора для пористых нанотрубок SnO₂ для достижения максимальной реакции сенсора на ацетон (с концентрацией от 100 до 5 ррт) при рабочей температуре 350°C [93]. Такой датчик продемонстрировал высокую чувствительность к низкой концентрации ацетона, равной 100 ppb, равную 4.3, что указывает на превосходную LOD, равную 10 ppb, а также прекрасную селективность сенсора к ацетону (34.8 при 1 ррт). При нанесении наночастиц Pt на стенке нанотрубок SnO₂ n-типа образовался наноразмерный p-n-переход, что привело к значительно большей обедненной области по сравнению с чистыми нанотрубками SnO₂. Наночастицы PtO на поверхности нанотрубки SnO₂ отдают электроны SnO₂ посредством реакции восстановления (PtO восстанавливается до Pt), что приводило к уменьшению обедненной области и, как следствие, к более высокому изменению сопротивления сенсора [93]. Сенсорные свойства нанотрубок Pt в SnO₂ были дополнительно исследованы путем воздействия на устройство симулированного дыхания диабетиков и выдоха здоровых людей. Эти наноструктуры очень перспективны для использования в качестве портативных датчиков дыхания для диагностики заболеваний [93].

Ким и соавторы [40] сообщили о производстве электроформованных мезопористых нановолокон WO₃ (диаметром около 445 нм), функционализированных наночастиц амисплавов PtM, где M может представлять собой Pd, Rh или Ni, что демонстрирует превосходные характеристики при обнаружении ацетона и H₂S при уровнях концентрации ppb и высокой относительной влажности 90%. Это похоже на выдох человека. Наночастицы PtM имеют средний размер от 2 до 3 нм.

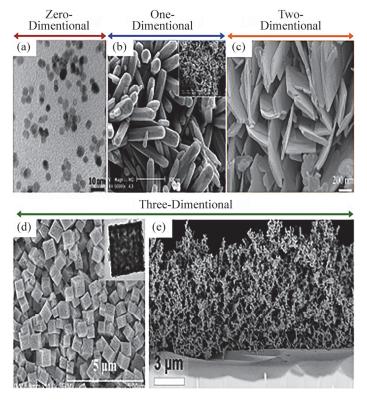


Рис. (а) Типичное изображение ПЭМ КТ ZnO, полученное методом синтеза на основе активируемого щелочью гидролиза и конденсации растворов ацетата цинка [95]; (b) СЭМ изображения ZnO пучка наностержней, синтезированных при 150°С в течение 4 часов [96]; (c) СЭМ-изображение сформированных нанослоев ZnO с помощью простого метода смешанного гидротермального синтеза [97]; (d) СЭМ-изображения пористых, промытых кислотой микрокубов SnO2 после прокаливания при 900°С в течение 2 часов [98]. Врезка: изображение ПЭМ свежеприготовленного пористого материала; (e) сверхпористая пленка ZnO, полученная методом пиролиза с плазменным распылением [7].

Типичные ТЭМ- и СЭМ-изображения КТ, наностержней, нанопластин, микрокубов и ультрапористой пленки показаны на рис. 1 [7,94-97]. Свойства трехмерных (3D) наноструктур, функционализированных (декорированных) углеродными нанотрубками (УНТ), обсуждены недавно в обзоре [99]. Показано, что использование чистых УНТ в качестве сенсоров не является перспективным, необходимо выполнить функционализацию оксидов металлов с их помощью. Особый интерес представляют исследования различных металлоксидных композитов, функционализированных (декорированных) УНТ. Это позволило обнаружить газы H₂, H₂S, CH₄, CO, O₃, C₆H₆, NH₃, NO₂ ацетон, толуол, этанол и метанол и пары C₂H₅OH до уровня ррт. Нами было показано, что сенсибилиза-

ция композитов CNT-SnO₂ в водных растворах Ru (OH)Cl₃ обеспечивает высокий отклик на водород, синергетический эффект при обнаружении изобутена, а также более низкую рабочую температуру датчиков. Датчики H_2 , NO_x и CO были изготовлены также из Fe_2O_3 , оксида кобальта, $Co_{1-x}N_xFe_2O_4$, CuO, WO₃, TiO_2 , функционализированных с помощью УНТ. Показано, что рабочая температура рабочего тела таких датчиков может быть снижена до $70-100^{\circ}$ C. Отметим также, что датчики, изготовленные из оксидов металлов, являются перспективными для многих медицинских применений (см. соответствующую информацию, представленную выше, а также упомянутую в [100]).

6. Заключение

Преимущества наноразмерных датчиков — возможность работать при значительно более низкой, чем 300°C, температуре рабочего тела вплоть до комнатной температуры (практически без его прогрева).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Semiconductor Gas Sensors, R. Jaanisco, O.K. Tan (ed.), Woodhead Publishing, 2013.
- 2. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, S.E. Lyshevski (ed.), CRC Press, 2014.
- 3. F.-G. Banika. Chemical and biological sensors Technosphera, 2014, Press.
- 4. **G. Korotcenkov, I. Blinov, M. Ivanov, J.R. Stetter.** Sensors and Actuators B: Chemical, **120**, 679 (2007).
- 5. K. Khojier, N.Z. Dehnavi. J. Theor. Appl. Phys., 11, 157 (2017).
- 6. M.R. Alenezi, S.J. Henley, N.G. Emerson, S.R.P. Silva. Nanoscale, 6, 235 (2014).
- 7. N. Nasiri, R. Bo, F. Wang, L. Fu, A. Tricoli. Adv. Mater., 28, 4336 (2015).
- 8. A. Tricoli, M. Righettoni, A. Teleki. Angew. Chem. Int. Ed., 49, 7632 (2010).
- 9. H. Chen, R. Bo, T. Tran-Phu, G. Liu, A. Tricoli. ChemPlusChem, 83, 569 (2018).
- 10. S.-J. Choi, F. Fuchs, R. Demadrille, B. Grévin, B.-H. Jang, S.-J. Lee, J.-H. Lee, H. L. Tuller, I.- D. Kim. ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 9061 (2014).
- 11. H.G. Moon, Y. Jung, S.D. Han, Y.-S. Shim, B. Shin, T. Lee, J.-S. Kim, S. Lee, S.C. Jun, H.-H. Park, C. Kim, C.-Y. Kang. ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 20969 (2016).
- 12. G. Martinelli, M.C. Carotta, M. Ferroni, Y. Sadaoka, E. Traversa. Sens. Actuator B-Chem., 55, 99 (1999).
- H. Chen, R. Bo, A. Shrestha, B. Xin, N. Nasiri, J. Zhou, I. Di Bernardo, A. Dodd, M. Saunders, J. Lipton-Duffin, T. White, T. Tsuzuki, A. Tricoli. Adv. Opt. Mater., 6, 1800677 (2018).
- 14. N. Nasiri, R. Bo, L. Fu, A. Tricoli. Nanoscale, 9, 2059 (2017).
- 15. J. Pan, J. Li, Z. Yan, B. Zhou, H. Wu, X. Xiong. Nanoscale, 5, 3022 (2013).
- 16. Y.H. Choi, D.H. Kim, S.H. Hong. ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 14901 (2018).
- 17. R. Zhang, T. Zhou, L. Wang, Z. Lou, J. Deng, T. Zhang. New J. Chem., 40, 6796

- (2016).
- 18. Q. Wang, N. Yao, C. Liu, D. An, Y. Li, Y. Zou, X. Tong. J. Nanomater, 2016, 1 (2016).
- 19. D. An, N. Mao, G. Deng, Y. Zou, Y. Li, T. Wei. Ceram. Int., 42, 3535 (2016).
- X. Jia, M. Tian, R. Dai, D. Lian, S. Han, X. Wu. Sens. Actuators B Chem., 240, 376 (2017).
- X. Wang, B. Ding, Y. Liu, X. Zhu, H. Li, M. Xia, H. Fu, M. Li. Sens. Actuators B Chem., 264, 119, (2018).
- P. Gunawan, L. Mei, J. Teo, J. Ma, J. Highfield, Q. Li, Z. Zhong. Langmuir, 28, 14090, (2012).
- H. Liu, M. Li, O. Voznyy, L. Hu, Q. Fu, D. Zhou, Z. Xia, E.H. Sargent, J. Tang. Adv. Mater., 26, 2718 (2014).
- 24. L. Li, L. Gu, Z. Lou, Z. Fan, G. Shen. ACS nano, 11, 4067 (2017).
- 25. Q. Huang, D. Zeng, H. Li, C. Xie. Nanoscale, 4, 5651 (2012).
- 26. S.M. Sedghi, Y. Mortazavi, A. Khodadadi. Sens. Actuator B-Chem., 145, 7 (2010).
- F. Shao, M.W.G. Hoffmann, J. D. Prades, R. Zamani, J. Arbiol, J. R. Morante,
 E. Varechkina, M. Rumyantseva, A. Gaskov, I. Giebelhaus, T. Fischer, S. Mathur,
 F. Hernández-Ramírez. Sens. Actuator B-Chem., 181, 130 (2013).
- 28. M. Righettoni, A. Tricoli, S.E. Pratsinis. Chem. Mater., 22, 3152, (2010).
- J. Deng, Q. Fu, W. Luo, X. Tong, J. Xiong, Y. Hu, Z. Zheng. Sens. Actuator B-Chem., 224, 153 (2016).
- 30. E. Lhuillier, M. Scarafagio, P. Hease, B. Nadal, H. Aubin, X.Z. Xu, N. Lequeux, G. Patriarche, S. Ithurria, B. Dubertret. Nano letters, 16, 1282 (2016).
- 31. Z. Song, Z. Wei, B. Wang, Z. Luo, S. Xu, W. Zhang, H. Yu, M. Li, Z. Huang, J. Zang, F. Yi, H. Liu. Chem. Mater., 28, 1205 (2016).
- 32. X. Chen, Z. Guo, W.-H. Xu, H.-B. Yao, M.-Q. Li, J.-H. Liu, X.-J. Huang, S.-H. Yu. Adv. Funct. Mater. 21, 2049 (2011).
- 33. J. Tan, M. Dun, L. Li, J. Zhao, W. Tan, Z. Lin, X. Huang. Sens. Actuators B-Chem., 249, 44 (2017).
- 34. M. Napi, S.M. Sultan, R. Ismail, M. Ahmad, G. Chai. Journal of Nanomaterials, 2019, Article ID 4574507 (2019).
- 35. J. Gong, Y. Li, Z. Hu, Z. Zhou, Y. Deng. J. Phys. Chem. C, 114, 9970 (2010).
- N. Du, H. Zhang, B.D. Chen, X.Y. Ma, Z.H. Liu, J.B. Wu, D. R. Yang. Adv. Mater., 19, 1641 (2007).
- 37. Q. Qi, P.-P. Wang, J. Zhao, L.-L. Feng, L.-J. Zhou, R.-F. Xuan, Y.-P. Liu, G.-D. Li. Sens. Actuator B-Chem., 194, 440 (2014).
- 38. C. Turner, P. Španěl, D. Smith. Physiological Measurement, 27, 321 (2006).
- 39. S. Davies, P. Spanel, D. Smith. Kidney International, 52, 223 (1997).
- S.-J. Kim, S.-J. Choi, J.-S. Jang, H.-J. Cho, W.-T. Koo, H. L. Tuller, I.-D. Kim. Advanced Materials, 29, 1700737 (2017).
- 41. **Zainovia, Lockman.** Advances and material science and engineering, Boca Raton, FL:CRC Press/Taylor & Francis Group, 2018.
- X. Xu, H. Zheng, Ch. He, Ch. Pu, Y. Leng, G. Li, Sh. Hou, Y. Zhu, L. Fu, G. Li. The Royal Soc. Chem., 6, 47083 (2016).

- 43. Y. Li, H. Ban, M. Yang. Sens. Actuator B-Chem., 224, 449 (2016).
- 44. V. Galstyan, Sensors, 17, 2947 (2017).
- 45. X., Li, Z. Li, J. Wang,; J. Zhang, Sens. Actuator B-Chem., 240, 273 (2017).
- 46. Q. He, Z. Zeng, Z. Yin, H. Li, S. Wu, X. Huang, H. Zhang. Small, 8, 2994 (2012).
- 47. L. Mädler, A. Roessler, S.E. Pratsinis, T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar. Sens. Actuators B Chem., 114, 283 (2006).
- 48. **V.M. Aroutiounian.** Graphene Science Handbook, Applications and Industrialization. CRC Press Tailor&Francis Group, USA, Fl., Boca Raton, **Chapter 20**, 299 (2016).
- 49. O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeter. Physical Review B, 77, 125416 (2008).
- 50. M. Gautam, A.H. Jayatissa. Journal of Applied Physics, 111, 094317 (2012).
- 51. F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, et al. Nature Materials, 6, 652 (2007).
- 52. J.D. Fowler, M.J. Allen, V.C. Tung, Y. Yang, R.B. Kaner, B.H. Weiller. ACS Nano, 3, 301 (2009).
- 53. H.J. Yoon, D.H. Jun, J.H. Yang, Zh. Zhouc, S.S. Sang Sik Yang, M. Ming-Cheng. Sensors and Actuators B, 157, 310 (2011).
- 54. G. Ko, Y. Jung, K.Y. Lee, K. Lee, J. Kim. Journal of Crystal Growth, 326, 208 (2011).
- M.G. Chung, D.H. Kim, H.M. Lee, T. Kim, J.H. Choi, D.K. Seo, et al. Sensors and Actuators B, 166–167, 172 (2012).
- M.G. Chung, D.-H. Kim, D.K. Seo, T. Kim, H. U. Im, H.M. Lee, et al. Sensors and Actuators B, 169, 387 (2012).
- 57. R. Rapola, J.M. Kalaw, F.B. Sevilla. Applied Mechanics and Materials, 492, 321 (2014).
- Z. Song, Z. Wei, B. Wang, Z. Luo, S. Xu, W. Zhang, H. Yu, M. Li, Z. Huang, J. Zang, F. Yi, H. Liu. Chem. Mater., 28, 1205 (2016).
- Sh. Srivastava, K. Jain, V.N. Singh, S. Singh, N. Vijayan, N. Dilawar, G. Gupta,
 T.D. Senguttuvan. Nanotechnology, 23, 205501 (2012).
- Q.A. Drmosh, Z.H. Yamani, A.H.Y. Hendi, M.A. Gondal, R.A. Moqbel. 17th International Meeting on Chemical Sensors–IMCS, 525 (2018).
- 61. J.-H. Lee, A. Katoch, Sun-Woo Choi, Jae-Hun Kim, H.W. Kim, S.S. Kim. ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 3101(2015).
- 62. P.A. Russo, N. Donato, S.G. Leonardi, S. Baek, D.E. Conte, G. Neri, N. Nicola Pinna. Angew. Chem. Int. Ed., 51, 11053 (2012).
- 63. R. Ghosh, A.K. Nayak, S. Santra, D. Pradhan, K. Prasanta Guha. RSC Advance, 5, 50165 (2015).
- 64. S. Rumyantsev, G. Liu, M.S. Shur, R.A. Potyrailo, A.A. Balandin. Nano Letters, 12, 2294 (2012).
- 65. V. Aroutiounian, Z. Mkhitaryan, A. Adamian, C.-G. Granqvist, L. Kish. IEEE Sensor Journal, 8, 786 (2008).
- 66. V. Aroutiounian, Z. Mkhitaryan, A. Adamian, C.-G. Granqvist, L. Kish. Procedia Chemistry, 1, 216 (2009).
- 67. J. Wang, B. Singh, J.-H. Park, et al. Sensors and Actuators B, 194, 296 (2014).
- 68. S. Hafiz, R. Ritikos, T. Witcher, et al. Sensors and Actuators B, 193, 692 (2014).

- 69. G. Lu, L.E. Ocola J. Chen. Nanotechnology, 20, 445502 (2009).
- 70. J.T. Robinson, E.K. Perkins, E.S. Snow, Z. Wei, P.E. Sheehan. Nano Letters, 8, 3137 (2008).
- 71. Y. Zhu, Ah. Murali, W. Cai, X.Li, J.W. Suk, J.R. Potts, et al. Advanced Materials, 22, 3906 (2010).
- 72. V. Singh, D. Joung, I. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal. Progress in Materials Science, 56, 1178 (2011).
- 73. T.V. Cuong, V.H. Pham, J.S. Chung, A.G. Joshi, N. Singh, S. Singh. Materials Letters, 64, 2479 (2010).
- 74. Q. He, Z. Zeng, Z. Yin, H. Li, S. Wu, X. Huang, H. Zhang. Small, 8, 2994 (2012).
- 75. X. Li, X. Li, Z. Li, J. Wang, J. Zhang. Sens. Actuator B-Chem., 240, 273 (2017).
- 76. H. Tan, Y. Fan, Y. Zhou, Q. Chen, W. Xu, J.H. Warner. ACS Nano, 10, 7866 (2016).
- 77. H.G. Moon, Y.R. Choi, Y.-S. Shim, K.-I. Choi, J.-H. Lee, J.-S. Kim, S.-J. Yoon, H.-H. Park, C.-Y. Kang, H.W. Jang. ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 10591 (2013).
- H.G. Moon, Y. Jung, S.D. Han, Y.-S. Shim, W.-S. Jung, T. Lee, S. Lee, J.H. Park,
 S.-H. Baek, J.-S. Kim. Sens. Actuator B-Chem., 257, 295 (2018).
- 79. S. Yang S., Ch. Jiang, and S. Wei. Appl. Phys. Rev., 4, 021304 (2017).
- 80. M. Righettoni, A. Tricoli, S. Gass, A. Schmid, A. Amann, S.E. Pratsinis. Anal. Chim. Acta, 738, 69 (2012).
- 81. L. Mädler, A. Roessler, S.E. Pratsinis, T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar. Sens. Actuators B Chem., 114, 283 (2006).
- 82. Q.A. Drmosh, Z.H. Yamani, A.H. Hendi, M.A. Gondal, R.A. Moqbel, T.A. Saleh, M.Y. Khan. Applied Surface Science, 464, 616 (2019).
- 83. B. Grabowska-Polanowska, J. Faber, M. Skowron, P. Miarka, A. Pietrzycka, I. Śliwka, A. Amann. J. Chromatography A, 1301, 179 (2013).
- 84. K. Kostikas, A. Koutsokera, S. Papiris, K. Gourgoulianis, S. Loukides. Clin. Exp. Allergy, 38, 557 (2008).
- 85. **Z. Dai, C.-S. Lee, B.-Y. Kim, C.-H. Kwak, J.-W. Yoon, H.-M. Jeong, J.-H. Lee.** ACS Appl. Mater. Interfaces, **6**, 16217 (2014).
- 86. W.C. Chan, D.J. Maxwell, X. Gao, R.E. Bailey, M. Han, S. Nie. Current Opinions in Biotechnology, 13, 40 (2002).
- 87. N. Barsan, U. Weimar. J. Phys. Condensed Matter, 15, R813 (2003).
- 88. H.R. Kim, A. Haensch, I.D. Kim, N. Barsan, U. Weimar, J.H. Lee. Adv. Funct. Mater., **21**, 4456 (2011).
- 89. K.-I. Choi, H.-J. Kim, Y.C. Kang, J.-H. Lee. Sens. Actuator B-Chem., 194, 371 (2014).
- N. Nasiri, R. Bo, H. Chen, T.P. White, L. Fu, A. Tricoli. Adv. Opt. Mater., 4, 1787 (2016).
- 91. N. Nasiri, R. Bo, L. Fu, A. Tricoli. Nanoscale, 9, 2059 (2017).
- 92. A.T. Güntner, M. Righettoni, S.E.J.S. Pratsinis, A.B. Chemical. Sens. Actuator B-Chem, 223, 266 (2016).
- 93. J.-S. Jang, S.-J Choi, S.-J. Kim, M. Hakim, I.-D. Kim. Adv. Funct. Mater., 26, 4740 (2016).
- 94. N. Nasiri, Ch. Clarke. Biosensors, 9, 43 (2019).

- 95. A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, P. Siciliano, P. Lommens, Z. Hens. Sensors and Actuators B-Chem, 146, 111 (2010).
- 96. J. Kim, K. Yong. J. Phys. C, 115, 7218 (2011).
- 97. H. Fan, X. Jia. Solid State Ionics, 192, 688 (2011).
- 98. J. Huang, L. Wang, C. Gu, Z. Wang, Y. Sun, J.-J. Shim. Sens. Actuator B-Chem, 207, 782 (2015).
- 99. V. Aroutiounian. Sensors & Transducers, 228, 1 (2018).
- 100. V. Aroutiounian. Reports of National Academy of Sciences, 119, 3 (2019).

ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ ՄԵՏԱՂՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԳԱԶԱՅԻՆ ՆԱՆՈՍԵՆՍՈՐՆԵՐ

Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Մետաղօքսիդների հիման վրա պատրաստված կիսահաղորդչային գազային սենսորների աշխատանքի համար սովորաբար պահանջվում է աշխատանքային մարմնի նախնական տաքացում։ Նանոչափային սենսորների առավելությունն այն է, որ դրանք կարող են աշխատել աշխատանքային մարմնի 300°C-ից զգալի ցածր, ընդհուպ մինչև սենյակային, ջերմաստիձաններում (այսինքն գործնականում առանց սենսորի գազազգայուն տարրի նախնական տաքացման)։ Այս ակնարկում հաղորդվում են արդի մետաղօքսիդային գազային սենսորների համար ստացված փորձարարակ անարդյունքները։

GAS NANOSENSORS MADE FROM SEMICONDUCTOR METALOXIDES

V.M. AROUTIOUNIAN

Usually semiconductor gas sensors made from metal oxides need in high pre-heating of work body. Advantages for nanoscale sensors are possibilities to work at remarkable lower than 300°C temperature of its work body up to room temperature (practically without pre-heating of the sensor). Today's experimental results obtained for gas sensors made from metal oxides are reported in this review.