

ДАТЧИКИ АЦЕТОНА ИЗ ДВУОКИСИ ОЛОВА

В.М. АРУТЮНЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: kisahar@ysu.am

(Поступила в редакцию 19 апреля 2020 г.)

В обзоре обсуждены результаты исследований металлоокисных химических сенсоров для обнаружения ацетона, изготовленного из двуокиси олова SnO_2 . Существует несколько возможностей и технологий для изготовления таких датчиков. Чистые (без примесей) SnO_2 и окиси других металлов имеют низкую чувствительность (отклик) к газам при достаточно высокой рабочей (операционной) температуре их предварительного прогрева. Легирование двуокиси олова некоторыми металлами или углеродными нанотрубками является способом улучшения чувствительности таких металлоксидных сенсоров и снижения их рабочей температуры. Другим способом является получение наносенсоров на базе окислов металлов с меньшими размерами их зерен.

1. Введение

В течение трех десятилетий полупроводниковые металлоокисные газовые датчики тщательно исследуются из-за их свойств. Такие приборы могут обратимо преобразовывать продукты химических реакций на поверхности сенсоров в изменения величины их электрического сопротивления. Поверхностная проводимость регулируется адсорбцией и десорбцией молекул газа на поверхности материалов.

Ацетон является органическим соединением с формулой $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Ацетон является широко используемым реагентом в промышленности и лабораториях. Обратим внимание, что это – бесцветная, летучая, легковоспламеняющаяся жидкость, являющаяся самым простым кетоном. Структурная формула ацетона приведена на рис.1.

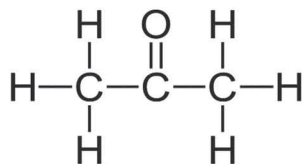


Рис.1.

Ацетон является важным летучим органическим соединением (ЛОС), которое в условиях окружающей среды имеет высокое давление пара. Ацетон используется для растворения пластиков, очистки парафина и обезживания тканей в фармацевтике. Ацетон очень вреден для здоровья человека. Поэтому в целях безопасности необходимо обязательно следить за его концентрацией в окружающей среде и на рабочем месте. Ацетон присутствует в организме человека и выдыхаемом им газе. Он может воздействовать на организм человека и повредить нервную систему при остром отравлении [1, 2]. При низких значениях концентрации газа влияние ацетона не так велико, но при его высокой концентрации это может привести к коме или даже смерти. Вдыхание ацетона может вызвать головную боль, аллергию, усталость и даже сыграть роль наркоза, что может быть вредным для нервной системы. Использование выдыхаемого человеком газообразного ацетона для диагностики (выявления) диабета и мониторинга состояния здоровья, а также лечения больных диабетом очень важно. Такой тип выявления диабета имеет большие перспективы, поскольку он не инвазивен. Выдыхаемый ацетон может быть использован для быстрой, недорогой и без риска навредить диагностики диабета.

Концентрация ацетона в дыхании здоровых людей колеблется от 0.3 до 0.9 ppm, а в выдыхаемом воздухе у пациентов с диабетом превышает 1.8 ppm. Обратим внимание, что сенсор (датчик) резистивного типа, созданный на основе диоксида олова SnO_2 , может быть использован для анализа выдыхаемого человеком газа из-за превосходной реакции SnO_2 с ЛОС. Процессы изготовления таких сенсоров – несложны, имеется возможность их миниатюризации. Возможности использования полупроводниковых металлооксидных датчиков для обнаружения различных газов находятся в центре внимания многих исследователей. Обратим внимание, что чувствительность, то есть изменение измеренного сигнала (напряжение, ток и т. д.) на единицу аналита избирательна для каждого из них. Эта чувствительность (отклик), способность сенсора обеспечивать воспроизводимые результаты во времени (стабильность), времена отклика и восстановления, рабочая (операционная) температура (температура предварительного нагрева подложки) являются основными параметрами всех типов химических сенсоров. Обширные исследования с целью улучшить вышеперечисленные параметры таких датчиков и открыть возможности для их работы при комнатной температуре проводятся уже в течение трех десятилетий [3–5]. Очень перспективно использование таких газочувствительных металлооксидных материалов как SnO_2 , ZnO , TiO_2 , In_2O_3 , Ga_2O_3 и Fe_2O_3 . Тонкая пленка из чистого (без примесей) SnO_2 и других оксидов металлов без какого-либо катализатора демонстрирует плохую чувствительность к газам и требует их предварительного нагрева при довольно высокой температуре (до 350–400°C). Следовательно, для обнаружения такими

сенсорами газа необходима довольно большая потребляемая электроэнергия.

Среди оксидов полупроводниковых металлов, используемых для реализации газовых сенсоров, диоксиду олова SnO_2 уделяется в течение многих лет значительное внимание. SnO_2 с шириной запрещенной зоны 3.6 эВ является важным функциональным материалом, применяемым для создания солнечных элементов, катализа, оптически прозрачных электродов и, в частности, в газовых сенсорных устройствах из-за его уникальных оптических, каталитических и электрических свойств. Он используется сейчас для обнаружения таких токсичных химических веществ как CH_4 , H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, бензин, CO , C_2H_2 , H_2O_2 , NO_2 , NO , NH_3 и H_2S .

Ниже мы обсудим различные версии сенсоров из диоксида олова для детектирования ацетона.

Легирование является одним из способов повышения чувствительности металлооксидных сенсоров. Их чувствительность может быть значительно улучшена путем легирования объема полупроводника Co , Au , Pd , Pt и т. д. во время сенсibilизации материала или диспергирования их на поверхности оксида. Датчики с нановолокнами SnO_2 продемонстрировали улучшенные сенсорные свойства к ацетону – высокую селективность и быстрые отклик и время восстановления. Сенсоры на основе нановолокон из чистого SnO_2 имеют близкие характеристики по чувствительности к ацетону и этанолу, но сенсоры с нановолокнами SnO_2 , легированного Co , имели более чем в пять раз большую чувствительность к этанолу. Эти результаты свидетельствуют о том, что легирование Co предпочтительно для создания селективных чувствительных к ацетону сенсоров [6].

Было также обнаружено, что уменьшение размера частиц и пористость материала могут привести к повышению чувствительности сенсора. Оксиды металлов с мелкими зернами (наностержни, нанотрубки, нанопроволоки и т. д.) обеспечивают более высокую чувствительность изготовленных из них сенсоров. Средний размер зерна в [7] был уменьшен до нескольких нанометров. Порошки оксида олова обеспечивают лучшие характеристики сенсора. Микроструктура играет решающую роль и чувствительность датчика может быть значительно увеличена при использовании материалов с очень маленьким размером зерна [7].

Датчики из оксидов металлов, легированных углеродными нанотрубками (УНТ), имеют более высокую чувствительность и лучшую стабильность сенсора [8]. Свойства полупроводниковых металлооксидных сенсоров ацетона приведены ниже. Вначале мы проинформируем о результатах исследований датчиков, изготовленных из легированного примесями диоксида олова, а затем датчиков с меньшими (нано) размерами. После этого рассмотрим датчики из диоксида олова, активированные углеродными нанотрубками (УНТ).

2. Легированный примесями датчик SnO_2 для обнаружения ацетона

Сенсоры ацетона из SnO_2 могут быть легированы различными примесями. Серия нанокompозитных пленок из диоксида олова, легированных Co_3O_4 , была получена в [9] путем шлифования, трафаретной печати и спекания. Композитные пленки показали хороший отклик на ацетон при 300°C . При этой температуре максимальная чувствительность сенсора ацетона (при его концентрации 1000 ppm в воздухе) составляла 235, что примерно в 5 раз больше, чем у нелегированного датчика из чистого SnO_2 . Селективность по отношению к ацетону по сравнению с H_2 и CO также повышается путем добавления Co_3O_4 к SnO_2 . Хотя Co_3O_4 имеет p-тип проводимости, а SnO_2 – n-типа, небольшая молярная скорость Co_3O_4 не меняет его p-тип. Измерения показывают реакцию n-типа на восстановительные газы (электрическое сопротивление уменьшается при воздействии восстановительного газа) в воздухе. Чувствительность к газу имеет вулканоподобную зависимость от рабочей температуры, достигая максимума при 300°C в каждом случае. Добавление Co_3O_4 не приводит к смещению корреляций между реакцией газа и температурой в сторону более низкой температуры. Это отличается от датчиков SnO_2 , легированных Ag_2O и PdO , которые обеспечивали лучший сдвиг рабочей температуры в сторону более низких температур [10,11]. Еще раз отметим, что реакция 5% мол. Co в SnO_2 на спирт и ацетон намного больше, чем реакция чистого SnO_2 , что доказывает очень заметный стимулирующий эффект легирования Co_3O_4 . Чувствительность сенсора из чистого Co_3O_4 на несколько газов (1000 ppm) при 300°C довольно мала по сравнению с реакцией сенсора из легированного SnO_2 . Но отклик датчика ухудшается при добавлении избыточного Co_3O_4 . Возможно, слишком большое количество реакционноспособных участков затрудняет редукцию молекул газа во внутреннюю часть толстой пленки.

Чувствительные к парам ацетона характеристики легированных кобальтом тонких пленок SnO_2 описаны в [12]. Структурные и микроструктурные исследования датчика SnO_2 , легированного PbO , для обнаружения метанола, пропанола и ацетона были проведены в [13]. Толстые пленки нелегированного цинком, церием и цинка с легированными церием нанопорошками SnO_2 были испытаны в [14] для определения характеристик газа при различных температурах и концентрациях паров сжиженного нефтяного газа, этанола, аммиака и ацетона. Чувствительность, селективность, оптимальная рабочая температура, время отклика и время восстановления были исследованы для цинка, церия, цинка с легированной церием и нелегированной SnO_2 . Газовые датчики на основе оксида олова в форме шелковицы, легированного оксидом самария, для высокоселективного детектирования и определения содержания ацетона ниже ppm были исследованы в [15].

3. Наносенсоры

Мы обсудили в [7] размерные эффекты в сенсорах. Их применения важны для современной микроэлектроники и измерительной техники. На сегодняшний день известны следующие наносенсоры: нулевого размера (0D); одномерные (1D) наностержни и нанопроволоки (NWs); двумерные (2D) наноленты и пленки; трехмерные (3D) пористые наноструктуры; трехмерные (3D) наноструктуры, функционализированные (декорированные) нанотрубками. Известно, что электроны в одномерных наноматериалах ограничены в 2D, но могут делокализоваться по оси. Независимо от размера наноматериала, поверхность наноматериала является гомогенной в обедненной электронами области внутри наноматериала на расстоянии, известном как длина Дебая. Например, когда летучее органическое соединение контактирует с образцом, нейтрализация кислорода и последующее высвобождение электронов обеспечивает большое изменение величины электрического сопротивления. Этот механизм хорошо понятен для газовых датчиков, изготовленных из многих наноматериалов. Введение различных легирующих примесей для улучшения кинетики реакции и восстановления позволяет подготовить устройство с большей селективностью по отношению к определенному газу. Технологи имеют возможность реализовывать наностержни, нанопроволоки, нанопленки и нанопленки с наночастицами, а также формировать наноразмерные множественные p-n гетеропереходы между двумя наноматериалами на его границе раздела. Мы сосредоточимся на представлении здесь новой информации о наносенсорах, изготовленных из различных газовых сенсоров на основе SnO_2 с различной морфологией, таких как наноленты [18,19], многоярусные полые микросферы [20], другие структуры [21–23] и т. д. Для улучшения чувствительности и селективности по отношению к ацетону, а также для снижения рабочей температуры хеморезистора на основе SnO_2 , она, как обычно, легируется благородными металлами, такими как Au [24], Pt [25], Ag [26], а также восстановленным оксидом графена [27–29].

Ли и др. [17] просинтезировали гидротермальным методом 3D-сенситизированные золотом полые микросферы SnO_2 . Каталитический эффект Au и сильное обеднение электронов на поверхности полых микросфер SnO_2 были ответственны за улучшение чувствительности к ацетону. Янг и др. предложили использовать полистирольный (PS) коллоидный и биоинспирированный белок (апоферритин) для получения как мезо/макропор, так и тонкостенных нанотрубок (NT) SnO_2 , загруженных катализатором [25]. Композитные нановолокна Co- SnO_2 были синтезированы в [6] методом электроспиннинга. Газовые датчики были изготовлены путем спиннинга этих нановолокон на плоские керамические подложки, которые имели сигнальные электроды и нагреватели на их верхней и нижней поверхностях. Чувствительность была равна 33, если датчики подвергались воздействию ацетона при нагреве рабочего тела сенсора 330°C .

Путем сочетания метода электроформовки и процедуры прокаливания был разработан гетероструктурный сенсор ацетона с пористыми структурами на основе полых наноструктур SnO_2 , легированного NiO . [30]. Превосходные характеристики датчика предлагаемого датчика были связаны с его полостью сердцевинной и легированием никелем. Фактически наличие гетеропереходов, которые образуются в результате сочетания NiO p-типа и SnO_2 n-типа, увеличивает сопротивление сенсора и сенсорные реакции на пары ацетона. Повышенную чувствительность к ацетону можно объяснить образованием гетеропереходов между зернами NiO p-типа и SnO_2 n-типа. Газовый датчик на основе нановолокон NiO-SnO_2 имеет максимальный газовый отклик при рабочей температуре 275°C , в то время как сенсор на основе NiO демонстрирует лучшие характеристики при 325°C . NiO-SnO_2 демонстрирует лучшую селективность на ацетон, чем NiO . Поэтому такой NiO-SnO_2 сенсор можно использовать для селективного обнаружения ацетона. Кроме того, измеряется долговременная стабильность NiO и NiO-SnO_2 . Оба датчика демонстрируют хорошую стабильность к 20 ppm ацетона в течение 60 дней [31].

Высокочувствительный сенсор ацетона на основе легированных европием SnO_2 -нановолокон реализован в [31]. Рабочая температура для таких датчиков равна 280°C . Наносенсоры SnO_2 , легированные иттрием, были разработаны в [32, 33].

Нанокристаллические порошки SnO_2 , в которых диаметр наночастиц SnO_2 составлял от 5.7 до 14.3 нм, были получены в [32]. Толстые пленки были изготовлены на основе таких наночастиц. Зависимости чувствительности от рабочей температуры в диапазоне $140\text{--}260^\circ\text{C}$ при 0.5 ppm паров ацетона показаны на рисунке 2.

SnO_2 можно использовать в качестве чувствительного материала для

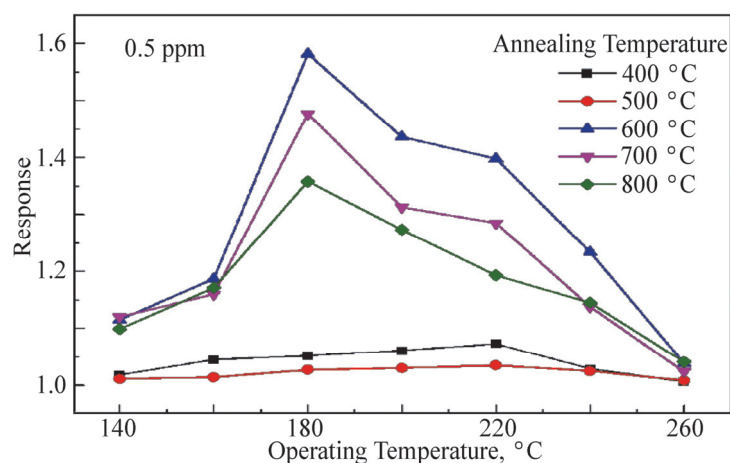


Рис.2. Характеристики отклика толстых пленок SnO_2 в зависимости от рабочей температуры.

обнаружения ацетона при низких концентрациях. Отклики всех образцов SnO_2 первоначально увеличиваются и достигают наибольшего значения, а затем уменьшаются с увеличением рабочей температуры. Такое поведение можно объяснить с помощью кинетики адсорбции и десорбции газа на поверхности SnO_2 . Количество химически адсорбированных газовых частиц на поверхности постепенно увеличивается с увеличением рабочей температуры, пока скорость десорбции не станет равной скорости адсорбции. Максимальное количество хемосорбированных частиц достигается при рабочей температуре сенсора с наибольшим газовым откликом. Если температура будет дополнительно повышена выше этой температуры, баланс перейдет к десорбции, поскольку хемосорбция является экзотермической реакцией. Затем количество адсорбированного газа уменьшается, что приводит к снижению газового отклика. Чувствительность образцов SnO_2 , отожженных при 400°C и 500°C, достигает максимального значения при 220°C. Их соответствующие отклики были 1.073 и 1, отклик достигает максимального значения при 180°C, а соответствующие значения составляют 1.582, 1.477 и 1.358, соответственно. Следовательно, 600°C – это оптимальная температура отжига, а 180°C – оптимальная рабочая температура. Величина оптимальной (рабочей) температура SnO_2 смещается к ее более низкому оптимальному значению при отжиге при 600, 700 и 800°C. Снижение оптимальной рабочей температуры SnO_2 может быть вызвано большей удельной площадью поверхности, которая увеличивает концентрацию хемосорбированного кислорода. По сравнению с другими, отожженными при более высокой температуре, образец SnO_2 , отожженный при 600°C, демонстрирует наивысший отклик к ацетону. Это может быть связано с меньшим размером частиц образца SnO_2 , отожженного при 600°C. При 180°C отклики при концентрации ацетона 0.5 ppm составляют 1.582, 1.477 и 1.273 для сенсоров SnO_2 , отожженных при 600°C, 700°C и 800°C. В дальнейшем в основном проводилось изучение характеристик газочувствительных сенсоров SnO_2 , отожженных при 600°C.

Отклик сенсора SnO_2 , отожженного при температуре 600°C, на различные концентрации ацетона в зависимости от рабочей температуры показана на рис.3.

Здесь T_A – температура отжига. Можем убедиться, что чувствительность непрерывно увеличивается с увеличением концентрации ацетона. Это связано с увеличением покрытия поверхности мембраны молекулами ацетона при более высоких концентрациях, что способствует последующей реакции между ацетоном и кислородом воздуха на поверхности мембраны, что приводит к быстрой химической реакции и, следовательно, к увеличению отклику. При оптимальной рабочей температуре (ТО) 180°C чувствительность SnO_2 сенсора составляла 3.333, 3.936, 5.043 и 7.274 для концентрации газообразного ацетона 1, 3, 5 и 10 ppm, соответственно.

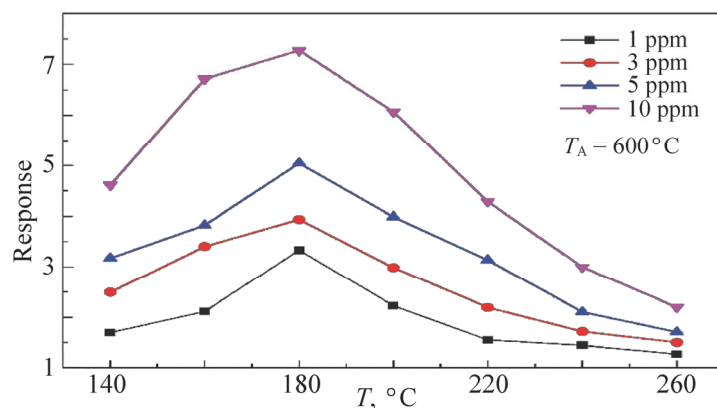


Рис.3. Зависимость чувствительности сенсоров на наночастицах SnO_2 от рабочей температуры для концентраций ацетона 1, 3, 5, и 10 ppm, соответственно.

При оптимальной рабочей температуре 180°C зависимость между чувствительностью толстой пленки и концентрацией паров ацетона показана на рисунке 4. Наносенсор SnO_2 чувствителен к низким концентрациям ацетона.

При оптимальной рабочей температуре 180°C практически линейная зависимость чувствительности толстой пленки SnO_2 от концентрацией паров ацетона показана на рисунке 4.

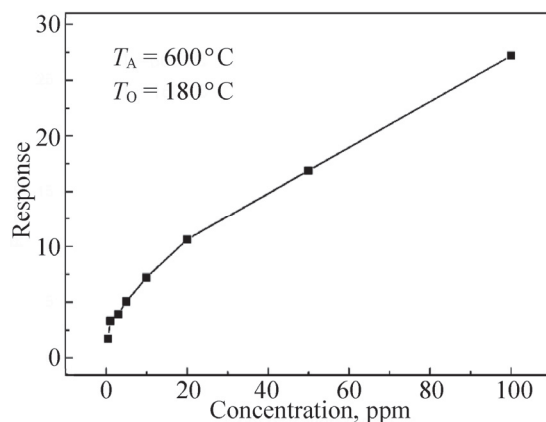


Рис.4. Зависимость отклика от концентрации ацетона для порошков SnO_2 при рабочей температуре 180°C .

Наносенсор SnO_2 чувствителен к низким концентрациям ацетона. Отклик толстой пленки SnO_2 на различные газы с концентрацией 1 ppm при 180°C показан на рис.5.

Для обнаружения ацетона Чой и соавт. [29] использовали нановолокна SnO_2 , функционализированные восстановленным оксидом графена (RGO). Заметное количество ацетона было достигнуто путем увеличения легирования RGO до 5 мас.% и повышения рабочей температуры до 350°C . Прогнозируемый

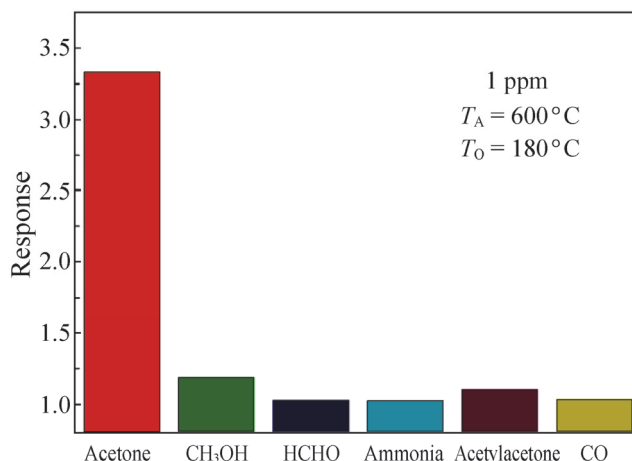


Рис.5. Отклик толстой пленки SnO₂ на различные газы с концентрацией 1 ppm при 180°C.

предел обнаружения ацетона для этих датчиков составляет всего 100 bpm. при легировании 5 мас.%. Вероятно, RGO образует непрерывные пути для перколяции частиц заряда, которые контролируют электрический транспорт в нановолокне. Высокоселективные характеристики при обнаружении ацетона, видимо, обусловлены комбинированным синергетическим эффектом пористой нанотрубчатой морфологии и равномерным распределением нанокатализаторов Pt/PtO_x на тонкостенных NT SnO₂, которые могут обеспечивать как химическую, так и электронную сенсibilизацию. Кроме того, в [29] были разработаны сенсоры с тремя различными чувствительными слоями (NT Pt-RGO SnO₂, NT Pt-SnO₂ и NT PS-SnO₂).

Тонкие NT SnO₂ были успешно исследованы для анализа дыхания людей при диабете [34–38].

4. Ацетоновые сенсоры из нанокompозитов SnO₂-MWCNT

В Ереванском государственном университете показано [39], что функционализация толсто пленочных структур SnO₂ многослойными углеродными нанотрубками (MWCNT) с катализатором Ru приводит к значительному увеличению сигнала отклика на пары метанола, этанола и изобутана. Сообщено о чувствительных к ЛОС различных рутинированных нанокompозитных структур MWCNT/SnO₂ в виде толстых пленок. Структуры были получены методами гидротермального синтеза и золь-гель, а также их сочетанием. Выбор соответствующих условий обработки и режимов функционализации SnO₂ углеродными нанотрубками (УНТ), а также модификации поверхности толстых пленок катализатором Ru был реализован в работе [39] для получения заметной чувствительности к таким газам как этанол, метанол, ацетон и толуол. Результаты измерений

Табл.1. Отклик исследованных MWCNT/SnO₂ образцов на 1000 ppm различных газов при рабочей температуре 200°C

Обозначения образцов	Параметры изготовления	$R_B/R_{мет}$	$R_B/R_{эт}$
KCS1-3	Гидротермический синтез, 1:4	22	14
KCS2-2	Гидротермический синтез, 1:8	1500	500
EKCS3-2	Гибридный метод, 1:24	1000	750
ECS7-2	Золь-гель, 1:50	1000	2000
ZCS-66	Гидротермический синтез, 1:66	700	600
ZCS-200	Гидротермический синтез, 1:200	384	400

и обозначениями образцов с соответствующими методами синтеза сведены в таблицу 1 и гистограмму (рис.2).

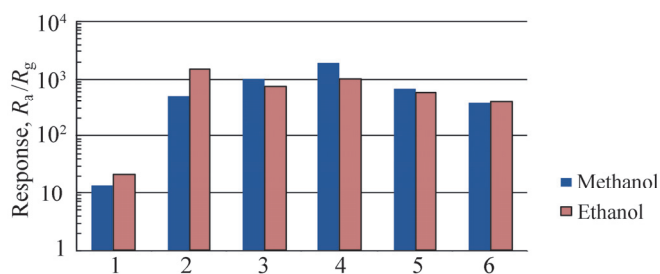


Рис. 6. Отклик сенсоров на 1000 ppm паров метанола и этанола при рабочей температуре 200°C.

Было проведено тестирование всех образцов при различных рабочих температурах для сравнения откликов на различные ЛОС. Результаты этих исследований, выполненные для набора образцов серии ECS7-2, просуммированы на рис.7. Была выбрана сравнительно высокая концентрация 1000 ppm.

Селективность по отношению к другим ЛОС и высокие значения

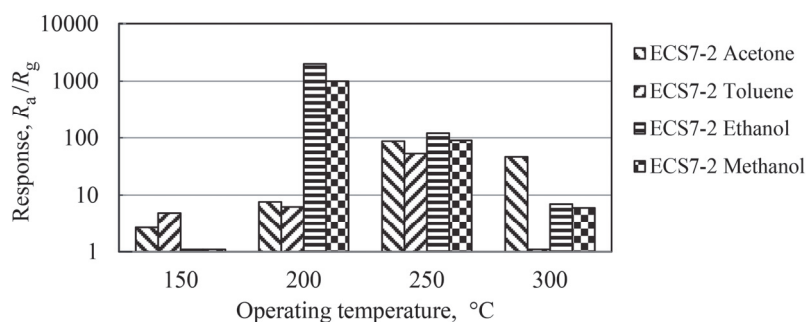


Рис.7. Сравнение чувствительности образца серии ECS7-2 к различным ЛОС с концентрацией 1000 ppm от рабочей температуры.

чувствительности регистрируются при воздействии паров метанола и этанола при рабочей температуре 200°C. Селективность при рабочей температуре 250°C отсутствует, хотя при этом нами были проведены испытания всех образцов при различных рабочих температурах для сравнения чувствительности на различные рассматриваемые ЛОС. Результаты этих исследований, выполненных для набора образцов серии ECS7-2, просуммированы на рис.7. Что касается набора образцов ЕКС3-2, изготовленных с применением гибридной технологии, следует отметить, что наибольший отклик на пары ацетона и толуола у этих датчиков появляется при 200°C, но селективность при этом низкая. Селективный ответ на пары толуола наблюдался при 150°C (рис.8). Таким образом, образцы серий КС1-3 и ЕКС3-2, функционирующие при относительно низкой рабочей температуре (150°C), можно использовать в качестве датчиков толуола и паров ацетона, соответственно.

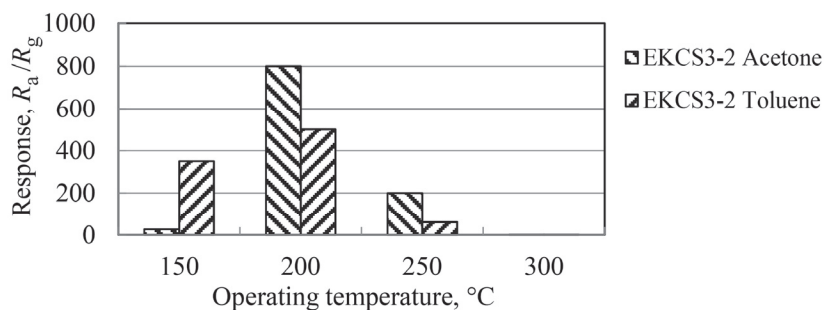


Рис.8. Отклик образцов ЕКС3-2 на 500 ppm паров ацетона и толуола в зависимости от рабочей температуры.

Довольно селективный отклик на пары ацетона набором образцов ZCS1-200 зарегистрирован при всех рабочих температурах в диапазоне 150–300°C. Результаты тестовых измерений приведены на рис.9.

Результаты измерений чувствительности всех исследованных образцов при различной рабочей температуре собраны в Таблице 2.

Наибольший и довольно селективный отклик на пары ацетона ($R_a/R_g =$

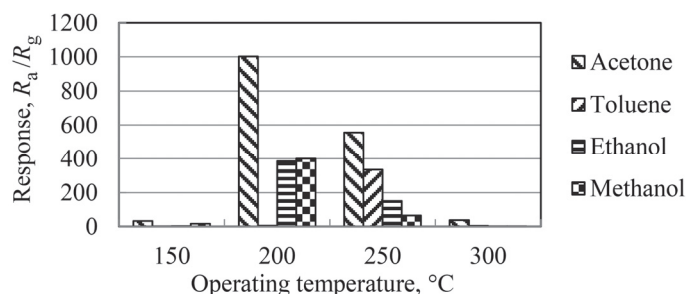


Рис.9. Измерения отклика (чувствительности) при различной рабочей температуре.

Табл.2. Отклик всех исследованных образцов на пары ацетона и толуола в зависимости от рабочей температуры

°C	Чувствительность, R_a/R_g							
	ECS7-2		KCS1-3		EKCS3-2		ZCS1-200	
	Ацетон	Толуол	Ацетон	Толуол	Ацетон	Толуол	Ацетон	Толуол
150	2.67	4.88	146.3	2	26.59	350	32.3	1
200	7.62	6.25	251.9	40.21	800	500	1002.34	5
250	86.93	52.96	360.4	84.198	200	60	555.6	334.6
300	46.5	1	2.21	1	1	1	37.5	4.34

1002) при их концентрации 1000 ppm имелся у образцов с массовым соотношением компонентов 1:200. Наибольший отклик на пары ацетона ($R_b/R_r = 555, 62$) был зафиксирован для набора образцов ZCS1-200 с массовым отношением компонентов 1:200 при концентрации паров ацетона 1000 ppm и рабочей температуре 250°C. Селективная чувствительность сенсоров ацетона с массовым соотношением компонентов 1:50 наблюдалась только при рабочей температуре 300°C. В качестве примера, Зависимость отклика датчика ZCS1200 на концентрации паров ацетона при 150°C представлена на рис.10. Обратим внимание на то, что отклик газа линейно возрастает с концентрацией паров ацетона в его широком диапазоне. Это открывает возможности легко реализовать детектор/измеритель концентрации ацетона в воздухе или дыхательном газе человека.

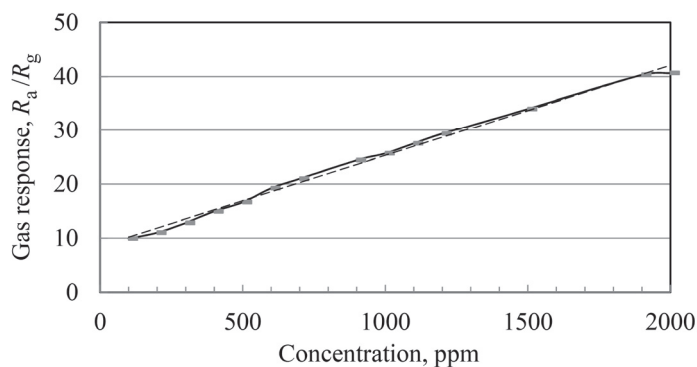


Рис.10. Зависимость реакции датчика EKCS3-2 от концентрации паров ацетона.

Очевидно, что легирование металоксида УНТ приводит к улучшению чувствительности и снижению температуры предварительного нагрева рабочего тела сенсора. Отметим, что в таких функционализированных нанокompозитах имеют место несколько сложных явлений. Сегодня невозможно представить полную картину, но мы должны принять во внимание следующее: многостенные УНТ (МСУНТ) имеют развитую поверхность и наноразмерную структуру,

которая обнажает множество частей поверхности, с которыми могут реагировать газы. Обнаружение различных газов может быть обеспечено при низких температурах предварительного нагрева рабочего тела датчика. Электропроводность УНТ значительно выше по сравнению с электропроводностью оксидов металлов. Следовательно, легирование УНТ снижает сопротивление чувствительных металлоксидных материалов и открывают возможность более интенсивного прохождения носителей заряда от одного омического контакта к другому. Поскольку пленка металлоксида в основном является полупроводником n-типа, а МСУНТ имеют полупроводниковые характеристики p-типа, в таких многослойных пленках образуется множество обедненных слоев. Отметим, что каждый раз одна обедненная область расположена на поверхности окиси металла, а другая - на границе раздела между наночастицей окиси металла и МСУНТ. Образование наноканалов и гетеропереходов приводит к повышенной чувствительности к газу таких газовых сенсоров из-за уменьшения работы выхода (высоты барьера) и увеличения проводимости чувствительного слоя. Это приводит к улучшению характеристик газового датчика при низких рабочих температурах [40, 41].

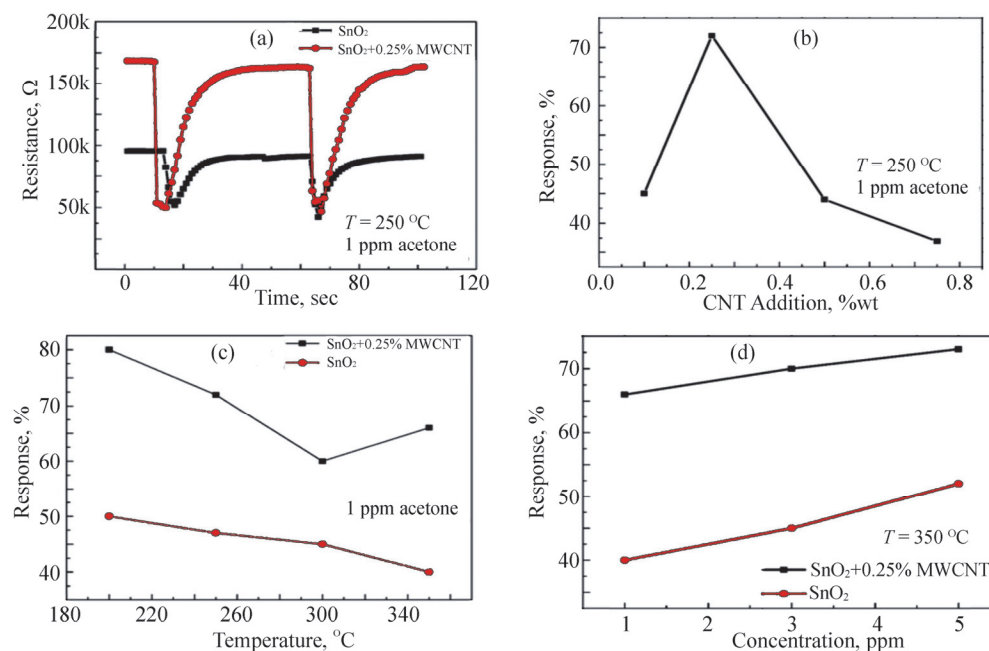


Рис.11. (а) Чувствительность сенсоров ацетона из SnO_2 и $\text{SnO}_2 - 0.25\% \text{ МСУНТ}$ при концентрации газа 1 ppm при 250°C . (б) Реакция датчика SnO_2 концентрации ацетона 1 ppm для различным легировании УНТ при 250°C . (в) чувствительность нанокompозитных сенсоров ацетона из SnO_2 и $\text{SnO}_2 - 0.25\% \text{ МСУНТ}$ при концентрации газа 1 ppm при различных температурах. (д) Отклик SnO_2 и $\text{SnO}_2 - 0.25\% \text{ МСУНТ}$ датчиков при различных концентрациях газа при 350°C .

Предложенные механизмы требуют дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Массовое отношение МСУНТ к SnO_2 варьировалось в [42] от 0.0–0.75% для синтеза порошков различных составов. Отклик сенсора на 1 ppm ацетона при 250°C показан на рис.11а. Видно, что сопротивление очень резко уменьшается после воздействия ацетона на металлоксид.

Легирование МСУНТ значительно улучшает чувствительность SnO_2 . Исследование чувствительности было проведено для различных концентраций МСУНТ (см. рис. 11b). Следует отметить, что наибольшая чувствительность была достигнута для SnO_2 , легированного 0.25% МСУНТ. Чрезмерное большее добавление МСУНТ в композит резко снижает сопротивление датчика, приводит к уменьшению чувствительности сенсоров. Шарма и др. также наблюдали сходное поведение для NO_2 [43]. Отклик на пары ацетона увеличивался до 72% после легирования 0.25% МСУНТ (рис. 11c). Сенсор SnO_2 – 0.25% МСУНТ имел намного лучшую чувствительность при более низкой рабочей температуре. Измеряемый при 350° отклик SnO_2 and SnO_2 –0.25% МСУНТ сенсоров ацетона при его больших концентрациях представлен на рис.11d.

Обратим внимание, что концентрация ацетона в выдыхаемом газе всегда существенно ниже 0.9 ppm для здорового человека, а значение выше 1 ppm уже указывает на наличие высокого уровня сахара в крови. Если концентрация ацетона в выдыхаемом воздухе превышает 5 промилле, то человек, вероятно, диабетик. Он показал, что для прогнозирования диабета сенсором требуется четкое

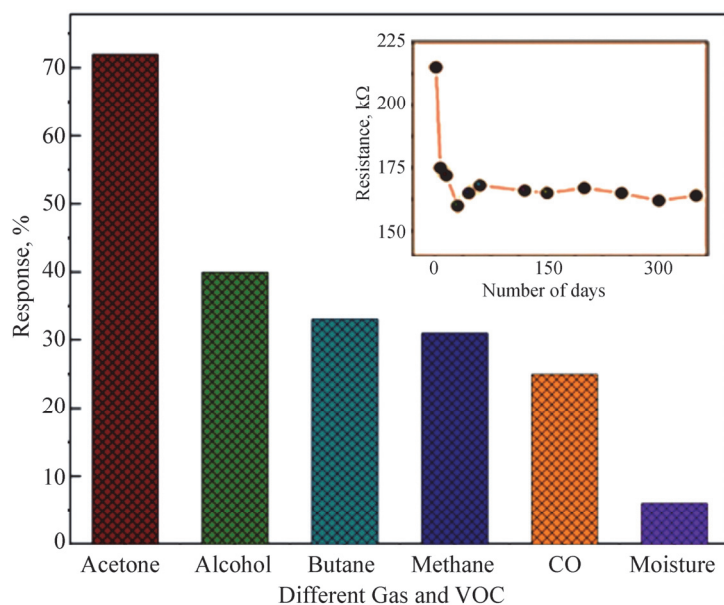


Рис.12. Исследование селективности нанокompозитного датчика SnO –0.25% MWCNT, измеренного при 250°C.

разрешение уровня ацетона. Исследование было повторено много раз. Это указывает на превосходную надежность устройства без какого-либо защитного слоя, поэтому датчик на нанокompозитах может быть очень нужным при разработке анализатора дыхания при диабете.

Чувствительность сенсора была проведена для различных газов и ЛОС при 250°C для проверки перекрестной чувствительности (рис. 12). Сравнительный отклик на 1 ppm спиртов, 5000 ppm метана, 30 ppm угарного газа и насыщенной влаги показан на рис.12. Он четко показывает, что предложенный датчик очень селективен для ацетона. Долговременные исследования стабильности нанокompозитного сенсора $\text{SnO}_2 - 0.25\% \text{ MCSUNT}$ показаны на вставке к рис.7.

Заметим, что о ряде наносенсоров, изготовленных из $\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$, доложено также в работах [7, 8, 41–44], а о сенсорах из ZnO/CNT-in [45].

5. Разработка детекторов газов в ЕГУ

Начата интенсивная работа по изготовлению соответствующего нового малогабаритного оборудования с использованием полупроводниковых газовых датчиков. Отметим, что в Ереванском государственном университете (кафедра физики полупроводников и микроэлектроники и научный центр полупроводни-

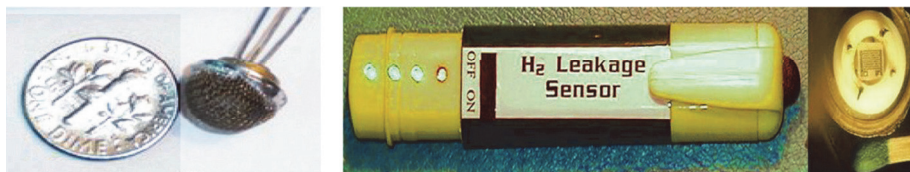


Рис.13. Датчик утечки водорода [4].

ковых приборов и наноэлектроники) в результате многолетних исследований были разработаны полупроводниковые датчики различных газов [1, 2]. Разработанные в ЕГУ малогабаритные детекторы водорода и спиртов представлены на рис.13–15 [4, 46–49]. В частности, полупроводниковый газовый детектор с использованием Arduino NANO показан на рис.15.

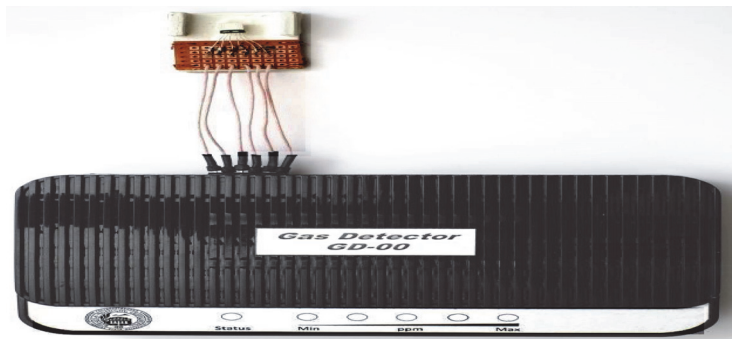


Рис.14. Датчик этанола [46].

Учтена возможность реализации такого детектора с использованием программируемой платы и памяти Arduino Nano. Поэтому можно загрузить программу в процессор Arduino, которая будет управлять всеми этими устройствами в соответствии с заданным алгоритмом. Примечательно, что в качестве сенсора газа могут быть использованы датчики, предложенные как в центре полупроводниковых приборов и нанотехнологий ЕГУ, так и в любых компаниях и центрах. Ранее нами было разработано также устройство, позволяющее измерять одновременно три газа – метан, угарный газ и водород [49]. Сейчас мы работаем над разработкой малогабаритного ацетонового детектора.



Рис.15. Нано-датчик Arduino [47].

6. Заключение

Выполнен обзор собственных и опубликованных в литературе исследований чувствительности (отклика) и рабочей температуры сенсоров ацетона из диоксида олова. Такие металлооксидные датчики можно разделить на следующие группы – легированные различными металлами, наносенсоры малых размеров, изготовленные из низкоразмерного SnO_2 , и наносенсоры, функционализированные углеродными нанотрубками.

Показано, что наибольшее усиление сигнала сенсором вместе с одновременным снижением его рабочей температуры наблюдается для ацетоновых сенсоров из SnO_2 , легированных углеродными нанотрубками.

ЛИТЕРАТУРА

1. **V.M. Aroutiounian.** Reports of NAS Armenia, **119**, 356 (2019).
2. **V.M. Aroutiounian.** J. Nanomedicine and Nanotechnology, **11**, 3 (2020).
3. **R. Jaaniso, O.K. Tan** (Eds.). Semiconductor Gas Sensors, Woodhead Publishing, 2013.
4. **S.E. Lyshevski** (Ed.). Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, CRC Press, 2014.
5. **F.-G. Banika.** Chemical and Biological sensors, Technosphaera Press, 2014.
6. **L. Hu, Y. Li.** Environmental Science and Technology, **56**, 2644 (2011).
7. **V.M. Aroutiounian.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **54**, 356 (2019).

8. **V.M. Aroutiounian.** Sensors and Transducers, **228**(12), 1 (2018).
9. **M. Zhang, G. Jiang.** Chin. J. Chem. Phys., **20**, 317 (2007).
10. **N. Yamazoe.** Sens. Actuators B, **15**, 7 (1991).
11. **A.R. Phani, S.V. Manorama, V.J. Rao.** Appl. Phys. Lett., **71**, 2358 (1997).
12. **S.B. Patil, P.P. Patil, M.A. More.** Sens. Actuators B, **125**, 126 (2007).
13. **J.K. Srivastava, P. Pandey, V.N. Mishra, R. Dwivedi.** J. Natural Gas Chemistry, **20**, 179 (2011).
14. **L.K. Bagal, J.Y. Patil, K.N. Bagal, I.S. Mullaand, S.S. Suryavanshi.** Materials Research Innovations, **17**(2), 98, (2013).
15. **Y. Zhang.** J. Colloid Interface Sci., **531**, 74 (2018).
16. **N. Alizadeh, H. Jamalabadi, F. Tavoli.** IEEE sensors J., **20**(5), 6240 (2020).
17. **Y. Li, L. Qiao, D. Yan, L. Wang, Y. Zeng, H. Yang.** J. Alloys Compounds, **586**, 399 (2014).
18. **L. Cheng, S.Y. Ma, T.T. Wang, X.B. Li, J. Luo, W.Q. Li, Y.Z. Mao, D.J. Gz.** Mater. Lett., **132**, 338 (2014).
19. **X. Li, Y. Liu, S. Li, J. Huang, Y. Wu, D. Yu.** Nanosci. Res. Lett., **11**, 470 (2016).
20. **T.T. Wang, S.Y. Ma, L. Cheng.** Mater. Lett., **164**, 56 (2016).
21. **H. Yu, S.M. Wang, C.H. Xiao, B.X. Xiao, P. Wang, Z.F. Liet.** Crystal Eng. Commun., **43**, 16 (2015).
22. **Q. Wang, B. Wang, L. Sun, Y. Wang.** Ceram. Int., **42**, 15889 (2016).
23. **L. Cheng, S.Y. Ma, T.T. Wang, J. Luo.** Mater. Lett., **143**, 84 (2015).
24. **Z. Jiang, M. Yin, C. Wang.** Mater. Lett., **194**, 209 (2017).
25. **J.-S. Jang, S.-J. Choi, S.-J. Kim, M. Hakim, I.-D. Kim.** Adv. Funct. Mater., **26**, 4740 (2016).
26. **X. Xu.** Alloys Compounds, **703**, 572 (2017).
27. **S. Singkammo, A. Wisitsoraat, C. Sriprachuabwong, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran.** ACS Appl. Mater. Inter., **7**, 3077 (2015).
28. **D. Zhang, A. Liu, H. Chang, B. Xia.** RSC Adv., **5**, 3016 (2015).
29. **S.-J. Choi, B.-H. Jang, S.-J. Lee, B.K. Min, A. Rothschild, I.-D. Kim.** ACS Appl. Mater. Inter., **6**, 2588 (2014).
30. **J.P. Cheng, B.B. Wang, M.G. Zhao, F. Liu, X.B. Zhang.** Sens. Actuators B, **190**, 78 (2014).
31. **Z. Jiang, R. Zhao, B. Sun, G. Nie, H. Ji, J. Lei, Ce Wang.** Ceram. Int., **42**, 1588 (2016).
32. **Y. Chen, H. Qin, Y. Cao, H. Zhang, J. Hu.** Sensors, **18**, 3425 (2018).
33. **L. Cheng, S.Y. Ma, S.Y. Li, J. Luo, W.Q. Li, F.M. Li, Y.Z. Mao, T.T. Wang, Y.F. Li,** Sens. Actuators B, **200**, 181 (2014).
34. **F. Usman, J.O. Dennis, A. Abdelkreem.** IEEE Access, **7**, 5963 (2019).
35. **T. Lin, X. Lv, Zh. Hu, A. Xu, C. Feng.** Sensors, **19**, 233 (2019).
36. **Y.J. Jeong, W.-T. Koo, J.-S. Jang, D.-H. Kim, M.-H. Kim, I.-D. Kim.** ACS Appl. Mater. Inter., **10**, 2016 (2018).
37. **Y.J. Jeong, W.-T. Koo, J.-S. Jang, D.-H. Kim, H.-J. Cho, I.-D. Kim.** Nanoscale, **10**, 13713 (2018).
38. **W.-T. Koo, J.-S. Jang, S.-J. Choi, H.-J. Cho, I.-D. Kim.** ACS Appl. Mater. Inter., **9**, 18069 (2017).

39. V. Aroutiounian, Z. Adamyan, A. Sayunts, E. Khachaturyan, A. Adamyan, K. Hernadi, Z. Nemeth, P. Berki. Int .J. Emerging Trends in Science and Technology, **1**, 1309 (2014).
40. V.M. Aroutiounian. Sensors and Transducers, **223**(7), 9 (2018).
41. V.M. Aroutiounian. Lith. J. Phys., **55**, 31 (2015).
42. M. Narjinary, P. Rana, A. Sen, M. Pal. Mater. Des., **115**, 158 (2017).
43. A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta. J. Mater. Chem., **22**, 23608 (2012).
44. S. Ahmadnia-Feyzabad, A.A. Khodadadi, M. Vesali-Naseh, Y. Mortazavi. Sens. Actuators B, **166-167**, 150 (2012).
45. S. Salehi, E. Nikan, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi. Sens. Actuators B., **205**, 261 (2010).
46. V. Aroutiounian, V. Kirakosyan. Armenian Journal of Physics, **11**, 160, (2018).
47. V.M. Aroutiounian, A. Hovhannisyan. Armenian Journal of Physics, **12**, 283 (2019).
48. V.M. Aroutiounian, A. Hovhannisyan. Nano. Biomed. J., **27**, 20452 (2020).
49. V. Aroutiounian, D. Pokhsranyan, H. Chilingaryan. Armenian Journal of Physics, **3**, 78 (2010).

ԱՅԵՏՈՆԻ ՍԵՆՍՈՐ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ընդհարձակ հոդվածում քննարկվում են մետաղական օքսիդի քիմիական սենսորների ուսումնասիրության արդյունքները՝ անագի երկօքսիդի SnO₂-ից պատրաստված ագեռոնի հայտնաբերման համար: Նման տվիչների արտադրության համար կան մի շարք հնարավորություններ և տեխնոլոգիաներ: Մաքուր (առանց լեգիրացման) SnO₂-ը և այլ մետաղների օքսիդները ունեն ցածր զգայունություն (պատասխան) գազերի նկատմամբ՝ իրենց նախնական ջեռուցման բավականաչափ բարձր աշխատանքային (գործարկային) ջերմաստիճանում: Որոշ մետաղներով կամ ածխածնային նանո խողովակներով անագի երկօքսիդ լեգիրացումը նման մետաղական օքսիդի ցուցիչների զգայունության բարելավման և դրանց գործարկման ջերմաստիճանը իջեցնելու միջոց է: Մեկ այլ միջոց՝ փոքր չափսերով մետաղական օքսիդների հիման վրա նանոսենսորներ իրականացումն է:

ACETONE SENSOR MADE OF TIN DIOXIDE

V.M. AROUTIOUNIAN

Results of investigations of metal oxide chemical sensors for the detection of acetone made of tin dioxide were discussed in this review paper. There are several possibilities and technologies to manufacture of such sensors. Pure (without impurities) SnO₂ and other metal oxide have low sensitivity to gases at its rather high pre-heating (operation) temperature. Doping of tin dioxide with some metals or carbon nanotubes is one way of improving the sensitivity of such metal oxide sensors. Another way is the preparation of nanosensors.