Известия НАН Армении, Физика, т.55, №4, с.501–518 (2020)

УДК 577:54:53

# ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ ИЗ ОКСИДА ЦИНКА

В.М. АРУТЮНЯН\*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

\*e-mail: kisahar@ysu.am

(Поступила в редакцию 12 мая 2020 г.)

В обзоре литературы обсуждаются результаты исследований газовых сенсоров на основе оксида цинка. Упомянуты возможности и технологии для изготовления таких датчиков. Рассмотрены нелегированные и легированные примесями и углеродными нанотрубками сенсоры ZnO, а также датчики на основе нанонитей и квантовых точек. Показаны возможности снижения рабочей (операционной) температуры нагрева рабочего тела сенсоров с сохранением достаточно высокой чувствительности к газам. Недавно разработанные ZnO сенсоры работают сегодня при комнатной температуре (без предварительного нагрева их рабочего тела) в отсутствие ультрафиолетового освещения сенсора и под ним.

#### 1. Введение

Научные работы и патенты о полупроводниковых газовых сенсорах публикуются сегодня во многих научных журналах, материалах совещаний и т.д. Ограничимся лишь ссылками на четыре книги, опубликованные в данной области [1-4]. Информацию о доступных на рынке сенсорах, изготовленных на основе оксидов металлов и произведенных в США и Японии, можно найти на сайтах www.figarosensor.com, www.honeywell.com, www.sinkera.com и т. д. Все упомянутые газовые датчики нуждаются в существенном предварительном нагреве рабочего тела полупроводника, то есть в достаточно заметном потреблении электрической энергии. Отсутствие селективности и долговременной стабильности также часто ограничивают их применение. Диапазон рабочих (операционных) температур (ОТ) коммерческих газовых датчиков составляет несколько сотен градусов Цельсия. Основной проблемой при их широкомасштабприменении сегодня является необходимость В разработке ном полупроводниковых газовых сенсоров, работающих в закрытом помещении. К тому же, требуется обеспечение низкой температуры рабочего тела сенсора (еще лучше отсутствие его предварительного нагрева) и использование малогабаритных датчиков оксидов металлов, функционализированных (декорированных) различными примесями или нанотрубками, покрытых покрытиями из благородных металлов. Применение нано размерных сенсоров обеспечило увеличение их удельной поверхности и некоторые дополнительные преимущества, но и повышение их стоимости. Кроме того, современные датчики должны быть дешевыми и обеспечивать возможность их включения в микроэлектронные схемы.

В настоящее время широко исследуется газочувствительность тонкопленочных структур из различных металл оксидных материалов (SnO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO-SnO<sub>2</sub> и др.) [1–7]. Среди оксидов металлов ZnO зарекомендовала себя как один из лучших кандидатов для применения в области анализаторов газа благодаря своим превосходным свойствам, настраиваемым такими параметрами как чувствительность (отклик), селективность и стабильность, а также хорошая надежность в дополнение к нетоксичной природе окисла, контролируемой морфологии, прозрачности в видимом диапазоне, довольно высокой подвижности электронов, экономической эффективности и биосовместимости. Напомним, что оксид цинка (ZnO) имеет ширину запрещенной зоны 3.37 эВ. Он привлек широкое внимание ученых [8–16] и имеет потенциальное применение в качестве УФ-фотоприемников [10], светодиодов [13], солнечных элементов [14], варисторов, люминофора для цветных дисплеев, тепловых зеркал, пьезоэлектрических устройств, микроэлектронных схем на основе поверхностных акустических волн и т. д. [15,16 и т.д.]. В последние десятилетия ZnO использовались в качестве катализаторов из-за его особых электрических, оптических и каталитических свойств. Концепция газовых сенсоров, использующих тонкие пленки ZnO, была впервые предложена Сейямой и др. [15].

# 2. Нелегированные и легированные примесями и углеродными нанотрубками ZnO сенсоры

Газовые датчики на основе нелегированной окиси цинка ZnO имеют такие существенные недостатки, как высокая ОТ (обычно между 300 и 500°С), низкая селективность по газу и сравнительно низкая чувствительность к газу. Чтобы преодолеть эти существенные недостатки проведен большой объем исследований. Одной из критических проблем в устройствах газовых сенсоров на основе оксидов металлов является контроль электронных и структурных свойств материалов с целью изменения чувствительных свойств. Существуют различные методы для изменения этих свойств. Известно, что рутений в матрице оксида олова действует как окислительный катализатор для углеводородов для достижения значительной степени чувствительности и селективности. Поэтому интересным подходом является модификация метал оксидных поверхностей с использованием катализаторов из благородных металлов, таких как Pt, Ru и Pd (см., например, [4,6]). Другим способом улучшения характеристик сенсоров является

соответствующее легирование оксидов металлов различными металлическими примесями. Тонкие пленки ZnO, легированные алюминием, были изготовлены в [16,17] на стеклокерамических подложках методом высокочастотного магнетронного распыления. Полученные тонкие пленки ZnO <Al> имеют наноразмерные зерна (~20-30 нм). Структура стеклокерамика/ZnO <Al>/Pt показала высокую чувствительность к водороду, но уже потребовался прогрев рабочего тела до 400°С. Исследования показали, что эта структура имеет времена быстрого реагирования и восстановления. Мы показали, что в отличие от многих других метал оксидных материалов, используя наши легированные алюминием пленки ZnO можно реализовать датчики водорода с очень низкой ОТ предварительного нагрева рабочего тела. Полученная структура удовлетворяет основные требованиям к газовым сенсорам. Анализ литературы в [16] показал, что наностержневые ZnO сенсоры для обнаружения этанола и водорода имеют ОТ 350°C [18], сенсоры на нанопроволоках ZnO для обнаружения этанола – 300°С [19], тонкопленочные датчики ZnO для обнаружения метана [20] и этанола [21] -150–350°С, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO сенсоры для обнаружения NH<sub>3</sub> – 350°С [22], датчики ZnO для обнаружения сжиженного нефтяного газа – 400°С [23], ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> сенсоры для определения этанола и ацетона – 300°С [24]. Результаты двух других исследований пленок ZnO, легированных алюминием, изложены в [25,26]. Предварительный нагрев рабочего тела датчиков NO<sub>x</sub>, о которых сообщалось в [27], составлял 100-300°C.

Тонкопленочные датчики паров пероксида водорода, изготовленные из легированной лантаном ZnO, были изготовлены методом высокочастотного магнетронного распыления [28]. Датчики из легированной лантаном окиси цинка продемонстрировали достаточно высокую реакцию на 10 ppm (ч/млн паров) пероксида водорода при OT 220°C. Установлено, что зависимость отклика от концентрации паров пероксида водорода имеет линейный характер для изготовленных структур при OT 150°C, что может быть использовано для определения концентрации паров пероксида водорода. Отклик таких детекторов паров перекиси водорода резко возрос после такой температуры предварительного нагрева рабочего тела (рис.1) [27].

Индий был добавлен для увеличения сопротивления ZnO и снижения рабочей температуры 3D- ZnO датчика. Наибольшая чувствительность и селективность по отношению к газообразному этанолу при 250°С наблюдалась для ZnO 5 ат.% легированной индием. Отклик был примерно в три раза выше, чем у чистого ZnO при 285°С, что, вероятно, было связано с уникальной трехмерной упорядоченной макропористой морфологией ZnO:In, увеличенной площадью поверхности и более высокой концентрацией носителей электронов [29]. Датчики Mn/ZnO/Au/ZnO, Ag/Al-ZnO для ацетона и формальдегида при OT =



Рис.1. Зависимость реакции на 1800 ppm пероксида водорода от рабочей температуры для  $Zn_{0.9929}$  La<sub>0.0071</sub>O сенсора на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подложке с пленками толщиной 80 нм (*1*) и 210 нм (*2*) и для датчика с пленкой  $Zn_{0.9853}$ La<sub>0.0147</sub>O, нанесенной на мультисенсорную платформу (*3*) [27].

240–275°С описаны в [30–33]. Пористый ацетоновый сенсор ZnO с полимерными коллоидами и OT = 300°С предложен в [34].

#### 3. Сенсоры на нанонитях и квантовых точках

Мы обсудим ниже размерные эффекты в малогабаритных сенсорах. Использование последних очень важно для современных микроэлектроники и измерительной техники. На сегодня известны следующие наносенсоры: нулевой размерности (0D); одномерные нанонити (стержни) (1D) и нанопроволоки (NWs); двумерные (2D) нанолисты и пленки; трехмерные (3D) пористые наноструктуры; трехмерные (3D) наноструктуры и функционализированные (декорированные) нанотрубками. ZnO нановолокна, нанопластины, наноцветки были успешно синтезированы с помощью простых гидроспиновых, гидротермальных путей и других методов [4]. Одномерные (1D) наноматериалы, включая нанопроволоки, нановолокна, нанонити и нанотрубки, привлекли большое внимание к сенсорным приложениям из-за их уникальной морфологии и большого отношения поверхности сенсора к его объему [35].

Значительное улучшение параметров чувствительных к водороду ZnO нановолокон в результате образования гетеропереходов между окислом NiO и нанопроволокой ZnO, декорированных наночастицами WO<sub>3</sub>, продемонстрировано в работах [36]. Сенсор на основе 1D-оксида цинка, легированного фтором (1D-FZO), описан в [47]. В работе [38] сообщено об изготовлении чувствительного к сероводороду (H<sub>2</sub>S) сенсора, изготовленного на основе квантовой точки (KT) ZnO диаметром менее 4 нм. Средний размер зерна QD был вдвое ниже длины Дебая. Высокая чувствительность (отклик) – отношение сопротивления сенсора в воздухе к его сопротивлению в газовой среде (Rair/Rgas) – была равна

75 и 567 при комнатной температуре и нагреве рабочей среды сенсора 90°С, соответственно. СВЧ гидролизная технология изготовления кристаллической матрицы из ZnO нанонитей была предложена в [43] для реализации сенсора угарного газа CO с привлечением явления фотолюминесценции при комнатной температуре.

Нанотрубки – перспективные наноструктуры для изготовления высокочувствительных и селективных газовых сенсоров из-за их обширной площади поверхности. Фактически, мезо- и наноразмерные поры, сформированные на различных поверхностях нанотрубок во время синтеза, могут значительно улучшить характеристики для обнаружения газа, облегчая проникновение газа в самые глубокие части чувствительного устройства.

В Ереванском государственном университете в [6, 16, 40] было показано что функционализация толстопленочных структур многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT)/SnO<sub>2</sub> с рутениевым катализатором приводит к значительному увеличению сигнала отклика на пары метанола, этанола, ацетона, толуола и изобутана. Структуры были получены методами золь-гель и гидротермального синтеза, а также их сочетанием. В таких функционализированных нанокомпозитах, которые можно рассматривать как твердые растворы оксидов металлов и других материалов, протекают сложные явления. Сегодня невозможно пока представить полную картину, но мы должны принять во внимание следующее: MWCNT имеют огромную удельную поверхность и наноразмерную структуру, которая обнажает большое количество участков, с которыми могут реагировать газы. Обнаружение различных газов может быть обеспечено при низких температурах предварительного нагрева рабочего тела датчика. Необходимо учесть, что электропроводность MWCNT трубок значительно выше по сравнению с электропроводностью оксидов металлов. Например, реакция датчиков SnO<sub>2</sub>/MWCNT на пропилен гликоль (PG), диметил фосфат (DMF) и формальдегид (FA) в сравнении с ОТ показана на рис.2. Зависимости времени отклика и



Рис.2. Отклик датчиков SnO2 / MWCNT на пропиленгликоль (PG), диметилфосфат (ДМФА) и формальдегид (ФА) на ОТ.



Рис.3. Время срабатывания и восстановления датчика пара SnO<sub>2</sub>/ MWCNT PG в зависимости от OT.

восстановления от ОТ показаны на рис.3,4. Следовательно, введение нанотрубок приводит к снижению сопротивления чувствительных метал оксидных материалов и открывает возможности для просачивания носителей заряда в объем. Поскольку SnO<sub>2</sub> и ZnO имеют проводимость n-типа, а MWCNTs – p-типа, в таких гибридных пленках имеется два обедненных слоя. Первая область обеднения расположена на поверхности оксида металла, а вторая – на границе раздела частиц оксида металла и MWCNT. Образование наноканалов и гетеропереходов приводит к повышенной чувствительности к газу таких гибридизированных газовых датчиков, тогда как уменьшение работы выхода (высота барьера) или увеличение проводимости чувствительного к оксиду металла слоя приводят к улучшению характеристик газового датчика при низких ОТ [41,42]. Очевидно, что обсуждаемые здесь возможные механизмы требуют дальнейших экспериментальных и теоретических исследований. Обратим внимание, что наибольшая чувствительность была достигнута для SnO<sub>2</sub>, загруженного 0.25% MWCNT. Чрезмерное добавление MWCNT в композит чрезмерно снижает сопротивление датчика. При избыточном добавлении MWCNT увеличивающееся количество электронов на границе зерен уменьшает сопротивление и снижает чувствительность датчиков металлоксид + MWCNT. Сходное поведение также сообщают Шарма и др. [43]



Рис.4. Время восстановления датчика пара SnO<sub>2</sub>/MWCNT PG в зависимости от ОТ.

при взаимодействии с газом NO<sub>2</sub>. Отклик на пары ацетона также увеличился до 72% после добавления 0.25% MWCNT. Отметим, что наносенсоры к пероксиду водорода из SnO<sub>2</sub>/MWCNT были описаны также в [44–48] и ZnO/CNT-в [49].

Наноцветочные ZnO сенсоры ацетона и полые микросферные ZnO сенсоры этанола с большой ОТ предложены в [50-52]. ZnO сенсор с трехмерной иерархической мезопористой морфологией с высокой пористостью и большим отношением поверхности к объему считается хорошим кандидатом для применения в газоанализаторах. Лупан и др. [53] изготовили пористые трехмерные гибридные ZnO тетраподы пламенным методом. Они использовали различные металлические (Fe, Cu, Al) микрочастицы с ZnO. Датчик на основе ZnO/CuO (ZnO: Cu 20: 1) показал хороший резистивный отклик при температуре 350°С для 100 ppm этанола. Ачария и др. [54] изготовили трехмерные пористые PdO-ZnO наноцветки используя метод жидкофазного осаждения. Такие PdO-ZnO структуры имели отличные времена отклика и восстановления для различных паров спирта (0.5–700 ppm). Вероятно, их улучшенная селективность связана с образованием гетеропереходов и более низкими энергиями активации адсорбции метанола. Ван и соавт. [55] предложили трехмерную упорядоченную макропористую ZnO наноструктуру с большой площадью поверхности. Такие основанные на ZnO гетероструктуры ядро-оболочка показали более высокий газовый отклик на формальдегид по сравнению с другими сенсорами. Это можно объяснить увеличением кинетического диаметра всех обнаруженных сенсорами в следующем порядке: формальдегид (0.243 нм) <аммиак (0.29 нм) <метанол (0.363 нм) <этанол (0.453 нм) <ацетон (0.46 нм) < толуол (0.525 нм) [56]. Кроме того, сенсоры аммиака на основе ZnO имели низкий отклик. Каточ с соавт. [57] изготовили двухслойные полые волокна TiO<sub>2</sub>/ZnO на полимерных волокнах с использованием метода нанесения атомного слоя. Они имели превосходную чувствительность к



Рис.5. Отклик нанопроволок SnO<sub>2</sub> и датчиков иерархической наноструктуры SnO<sub>2</sub>/ZnO к этанолу в зависимости от концентрации газообразного этанола.

угарному газу и другим восстановительным газам. Сенсор малой концентрации водорода на основе нанокомпозита восстановленного оксида графена rGO/ZnO с платиной был предложен в [58]. Полученный тройной композит rGO/ZnO/Pt продемонстрировал высокую чувствительность к водороду – почти в 7.5 и 3.0 раза выше, чем у сенсоров из беспримесной ZnO и ZnO/rGO, соответственно. Чувствительные к этанолу свойства сенсоров на базе иерархических наноструктур SnO<sub>2</sub>/ZnO систематически исследовались и сравнивались (рис.5) с таковыми для сенсоров из наночастиц только двуокиси олова в [59]. Результаты показали, что иерархические наноструктуры обеспечили заметно большие отклик к этанолу и их селективность по сравнению с этими их параметрами для NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и LPG. Газочувствительные свойства ZnO, SnO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub> сенсоров к аммиаку были



Рис.6. (а) Типичное изображение КТ ZnO, полученных методом мокрого синтеза, основанным на щелочном активированном гидролизе и конденсации растворов ацетата цинка [62]. (b) СЭМ-изображения пучков нанонитей ZnO, синтезированных при 150°С в течение 4 часов [63]. (c) СЭМ-изображение нанопластин ZnO, полученных простым методом смешанного гидротермального синтеза [64]. (d) СЭМ-изображения вымытых кислотой пористых микрокубов SnO<sub>2</sub> после прокаливания при 900°С в течение 2 часов. На вставке: ПЭМ-изображение полученных пористых микрокубов SnO<sub>2</sub> [65]. (e) ультрапористая пленка ZnO, полученная методом пиролиза с пламенным распылением [66].

сравнены в [60]. Было обнаружено, что отклики и времена восстановления  $SnO_2$  и  $WO_3$  нанопроволочных (NW) сенсоров аммиака сопоставимы, но они имеют лучшую чувствительность к аммиаку, чем такие сенсоры из ZnO NW.  $SnO_2$  NWs сенсор имел самую низкую OT.

Из-за очень высокой токсичности ацетона предложено использовать тонкослойные наночастицы ZnO/SnO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [61].

Типичные ПЭМ и СЭМ изображения КТ, нанонитей, нанолистов, микрокубов и ультрапористой пленки показаны на рисунке 6 [34,62–66].

#### 4. ZnO сенсоры без предварительного нагрева их рабочего тела

Недавно разработаны сенсоры на основе твердых растворов ZnO с различными оксидами металлов или графена, которые не нуждаются в предварительном нагреве их рабочего тела, т.е. чувствительны к газам при комнатной температуре.

Наноструктурированная пленка NiO (р-тип)/пористая (п-тип) ZnO, быстро измеряющая концентрацию этанола при комнатной температуре, была изготовлена Ченом и др. [67]. Толстая пленка ZnO с пористостью 98% и толщиной около 120 нм была нанесена на стеклянную подложку. Распыленные нанокластеры NiO проникали в ZnO и образовывали гетеропереход. В результате, такой наносенсор с платиновыми электродами показал повышенную чувствительность уже к 10 ppb этанола при комнатной температуре. Мезопористые ZnO нанопластинки были использованы для изготовления датчика влажности и фотоприемника, работающего при комнатной температуре [68]. Сенсоры этанола, чувствительные при комнатной температуре (29°С), был изготовлены в [69] на основе вертикально выровненных нанонитей ZnO с наночастицами CuO. Выравнивание по вертикали нанонитей ZnO, а также модификация ее поверхности наночастицами СиО увеличили эффективную площадь поверхности сенсора. Образование p-CuO/n-ZnO гетеропереходов на границе раздела является причиной улучшения характеристик при комнатной температуре. В дополнение к этанолу изготовленное устройство было способно обнаруживать при комнатной температуре присутствие таких восстановительных газов как сероводород и аммиак, но отклик был меньше.

Толстая пленка из чистой ZnO, полученная методом трафаретной печати, была практически нечувствительна к NH<sub>3</sub>, но модифицированные двуокисью марганца пленки ZnO оказались чувствительными и высокоселективными к аммиаку при комнатной температуре. Была обнаружена высокая чувствительность к низкой концентрации (50 ppм) газа. Перекрестная чувствительность не наблюдалась даже к высоким концентрациям других опасных и загрязняющих газов. Влияние поверхностной микроструктуры и концентраций MnO<sub>2</sub> на чувствительность, селективность, отклик и восстановление сенсора в присутствии NH<sub>3</sub> и других газов было изучено и обсуждено в [70]. Высокоселективный сенсор аммиака при комнатной температуре, использующий нанесенную на стеклянной подложке методом распылительного пиролиза тонкую пленку оксида цинка, описан в [71]. Время отклика и восстановления составляло 20 и 25 с, соответственно, с высоким откликом 233 по отношению к 25 ррм NH<sub>3</sub>.

Известно, что в присутстии  $NO_2$  и  $O_3$  может вызвать различные проблемы со здоровьем человека. Например, чрезмерное вдыхание  $NO_2$  в концентрации, превышающей 1 ррм, может вызвать заболевания легких и серьезное повреждение дыхательной системы. Длительное воздействие концентрации 375 ррb озона и выше может вызывать как острые, так и хронические заболевания верхних дыхательных путей или хронические респираторные и сердечные заболевания. Поэтому необходимо продолжить разработку газовых датчиков для обнаружения и идентификации окисляющих газов ( $NO_2$  и  $O_3$ ) уже при их низких концентрациях.

Газочувствительные свойства NO<sub>2</sub> в проводящих полимерных нагруженных золотом композиционных материалах из наночастиц ZnO при комнатной температуре были исследованы при применениях аммиачного зондирования [72]. Такие нанокомпозитные гибридные тонкие пленки продемонстрировали высокий отклик при 2.2 до 200 ppb NO<sub>2</sub>, но практически не реагировали на CO или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и имели очень малый отклик на NH<sub>3</sub> при комнатной температуре.

Нанонити (NR) и нанопроволоки (NW) ZnO выращивались на чипе легким гидротермальным методом и использовались для создания датчика газа NO<sub>2</sub> при комнатной температуре [73]. Результаты показывают, что диаметр NR и NW ZnO является доминирующим параметром при оценке их NO<sub>2</sub> газочувствительных характеристик при комнатной температуре.

Гибридный композит Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>–RGO, содержащий наночастицы Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> и иммобилизованный восстановленный оксид графена RGO, был разработан в лаборатории проф. У. Ваймара [74] как высокочувствительный газочувствительный материал для высокоселективного обнаружения окисляющих газов (NO<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>) на ppb-уровне. Заметим, что селективные датчики окислительного газа имеют большое значение для мониторинга загрязнения окружающей среды. Кроме того, озон имеет значительно меньшую энергию диссоциации (1.1–1.3 эВ), чем кислород (5.1 эВ) [75,76]. Многие оксиды металлов были тщательно исследованы для обнаружения O<sub>3</sub> [77–79]. Однако такие датчики имеют очевидный недостаток высокие рабочие температуры (150–300°C). Следовательно, чувствительные к O<sub>3</sub> свойства датчиков на основе гибридов оксидов металлов и RGO требуют дальнейшего улучшения.

Полупроводник RGO р-типа является приемлемой двумерной (2D) подложкой для закрепления наночастиц оксида металла для измерения газа при

комнатной температуре благодаря наличию на его поверхности кислород-содержащих групп, которые действуют как центры адсорбции для молекул газа [80,81]. В настоящее время сообщается о многих новых результатах, связанных с RGO, модифицированными оксидом металла SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, которые применяются для улучшения характеристик обнаружения газа NO<sub>2</sub> [82–87]. Среди многих оксидов металлов Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> n-типа получил значительный интерес из-за его высокой подвижности электронов, большой электропроводности и широкой ширины запрещенной зоны (3.6 эВ), что делает его пригодным для применения в газовых сенсорах [88,89]. Когда Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> образует гетеропереход с RGO, электроны могут переходить из Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> в RGO. В результате, эффективный электронный контакт между Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> и RGO помогает улучшить характеристики обнаружения газа. Сообщалось, что датчики Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> нанопроволоки и NO<sub>2</sub> нанонити имеют ОТ при 200–300°С [90–92], иерархический – RGO-100°С [93], Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>–RGO-30°C [74], но ZnO, PbS и двумерный WS<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub>-RGO являются датчиками NO<sub>2</sub> при комнатной температуре [74]. Пределы обнаружения составляют 0.05–0.15 ррт. В [74] сотрудники лаборатории профессора У. Веймара разработали гибридный материал, содержащий наночастицы Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> и иммобилизованный восстановленный оксид графена (Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-RGO). Чувствительность сенсоров на основе Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-RGO к NO<sub>2</sub> была исследована при различной относительной влажности. Обратите внимание, что датчики на основе гибридов RGO и Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-RGO имеют поведение р-типа. Влияние влажности на чувствительные свойства NO<sub>2</sub> не было изучено ранее. Сенсоры на основе гибридов Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-RGO также продемонстрировали высокие значения отклика до 3.62 для 1 ppm  $NO_2$  при 50°С при относительной влажности 80%, что намного выше, чем у чистого RGO (1.31). Превосходные сенсорные характеристики в основном связаны с синергетическим эффектом нанонитей Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> и RGO. Датчики на основе Zn2SnO4-RGO показали повышенную чувствительность к NO<sub>2</sub> (от 5.97 до 1 ppm NO<sub>2</sub>). Обратим внимание, что датчики, основанные на нанолистах  $WS_2$  и КТ PbS, могут обнаруживать NO<sub>2</sub> с более низким пределом обнаружения 0.1 ppm и 1 ppm [53,54] соответственно. В отличие от этого сенсоры, разработанные в [74], не только показывали высокую чувствительность к более низким концентрациям NO<sub>2</sub> (2.86 для 150 ppb при 50% относительной влажности), но были также способны сохранять это качество в атмосфере с высокой влажностью (80%). Механизмы чувствительности NO<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> подробно обсуждены в [74].

# 5. Снижение рабочей температуры и увеличение чувствительности датчиков при освещении

В [94] исследованы нанонити ZnO, украшенные КТ PbS с иерархической мезопористой структурой. Нанокомпозиты показали адсорбцию при облучении

в ближней инфракрасной области КТ PbS, имеющего узкую запрещенную зону. По сравнению с сенсорами из нанонитей ZnO, датчик на основе нанокомпозитов ZnO/PbS с оптимальным количеством загрузки сульфидом серы продемонстрировал более высокие отклик и скорость отклика/восстановления до ppm уровня NO<sub>2</sub> при комнатной температуре при освещении NIR. Кроме того, датчик продемонстрировал полную обратимость, низкий предел обнаружения, хорошую селективность и долговременную устойчивость к NO<sub>2</sub>.

В последние несколько лет было показано, что ультрфиолетовое освещение усиливает газочувствительные свойства метал оксидов при комнатной температуре [95–100]. Ультрафиолетовое освещение уменьшает время отклика и восстановления и повышает чувствительность. Используя ZnO в качестве материала сенсора, функционирующего при комнатной температуре, можно измерять концентрации NO<sub>2</sub> на уровне ppb [101,102]. Сообщается, что датчик, с помощью которого металл оксидные датчики с УФ-поддержкой можно миниатюризировать, потребляя лишь немного энергии [103].

Газочувствительный материал адсорбирует каждую молекулу NO<sub>2</sub>, падающую на поверхность, и, таким образом, сигнал датчика линейно увеличивается с дозой NO<sub>2</sub>. Дозиметр на основе ZnO и датчики концентрации газа с регенерацией УФ-светом могут быть реализованы. Экспериментальное доказательство этого продемонстрировано в [104] на золь-гель- ZnO-сенсорах, легированных алюминием, так что концепция сенсора при комнатной температуре для концентраций NO<sub>2</sub> на уровне ppb и низких доз реализована.

Новая наноструктурированная пленка ZnO с ультрафиолетовым (УФ) облучением для эффективного измерения концентрации кислорода при температуре 500° С была разработана в [105]. Нанонитевые ZnO структуры с большой площадью экспонирования синтезированы на стеклянной подложке со встречностержневыми чувствительными электродами с помощью разработанных двухстадийных золь-гель и гидротермальных процессов. Ультрафиолетовый светодиод с длиной волны излучения 370 нм использовался для улучшения чувствительности наноструктурированной пленки ZnO. Отклик ZnO пленки под УФ был в 4.66 раза больше, чем у той же пленки без УФ-облучения (рис.7).

Активированные УФ поликристаллические пленки ZnO на гибкой подложке (Kapton) использовались в [106] для измерения концентрации паров O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при комнатной для обнаружения и дифференциации изменений в окружающей среде кислорода и водяного пара. Пленки ZnO были изготовлены из наночастиц ZnS, полученных из бактерий. Под воздействием ультрафиолетового излучения O<sub>2</sub> реагировал с генерированными светом электронами, что приводило к хемосорбции ионного кислорода на поверхности ZnO. Отклик от межзеренного



Рис.7. Измеренный отклик ZnO нанонитей при различных рабочих температурах.

сопротивления и межзеренной емкости поликристаллической пленки ZnO являлся значительным только при УФ-облучении.

Комбинация нанопроволок ZnO с светодиодом была использована для изготовления датчика концентрации этанола [100]. Нанопроволоки ZnO были гидротермически синтезированы на силиконовом слое ультрафиолетового (УФ) светоизлучающего диода. Чувствительность сенсора к этанолу увеличилась линейно с УФ-подсветкой LED при комнатной температуре.

Влияние морфологии наноструктуры ZnO на ее газочувствительные свойства в среде HCHO было исследовано в [107]. Газовый сенсор на основе нановолокон ZnO обладал при комнатной температуре высокой чувствительностью и имел обратимый отклик и хорошую селективность к HCHO при облучении УФсветом с длиной волны 365 нм. Эти особенности могут быть объяснены специальной структурой сенсора, большими удельными площадями поверхности и одномерным расположением нанокристаллитов ZnO, большей долей обедненного слоя, что приводит к регулированию его ширины. Нановолокна ZnO, полученные методом электропряжи, являются перспективними химическими чувствительными материалами. Отметим также, что SnO<sub>2</sub>, легированный кобальтом, перспективен для изготовления на его основе фунционирующего под УФ-излучением сенсора паров пероксида водорода с комнатной OT [108].

#### 6. Некоторая информация о теоретических исследованиях

К настоящему времени многие механизмы процесса адсорбции газов и природа активных центров, ответственных за адсорбцию газов на поверхности метал оксидных материалов далеко не полностью изучены. Процессы эти очень сложные и их теоретический анализ требует проведение ab initio расчетов энергий адсорбции, геометрии равновесия и переноса заряда между поверхностью и адсорбентом, основанных на теории функционала плотности (DFT) [109– 112]. Нами расчеты выполнены, в частности, на основе DFT, реализованной в пакете Quantum Espresso [110–112]. Мы используем обобщенное градиентное приближение (GGA) в форме, предложенной Пердью, Бурке и Эрнзерхофом [113], для описания обменно-корреляционного функционала. Нами пока исследовано взаимодействие перекиси водорода со стехиометрической поверхностью (110) диоксида олова, в частности, изучено взаимодействие нескольких стартовых конфигураций  $H_2O_2$  и поверхностью. Их структуры, энергии адсорбции и перенос заряда между молекулой и поверхностью были рассчитаны методом анализа заряда Бадера [114].

Поскольку дефекты, примеси, квантово-размерные эффекты и молекулы газа в окружающей среде могут оказывать существенное влияние на процессы адсорбции [115,116], необходимы дополнительные исследования, чтобы выяснить, как все это может повлиять на процесс. Анализ последней книги по квантовым точкам [117] показывает отсутствие прогресса в исследованиях адсорбционных явлений на границе раздела КТ оксид метала–газ.

#### 7. Заключение

В статье обсуждены результаты исследований возможностей создания газочувствительных сенсоров на базе окиси цинка и их применения в науке и технике (в том числе в медицине). Вкратце упомянуты технологии изготовления таких датчиков. Рассмотрены нелегированные и легированные примесями и углеродными нанотрубками сенсоры ZnO, а также датчики на основе нанонитей, квантовых точек и пористых гетеросистем. Показаны возможности значительного понижения операционной температуры сенсоров с сохранением достаточно высокой чувствительности к различным газам. Сенсоры на основе гибридных структур ZnO и Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> с восстановленной окисью графена уже функционируют при комнатной температуре без предварительного нагрева их рабочего тела. Сенсоры ZnO/PbS работают при комнатной температуре и ультрафиолетовом освещении.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. R. Jaanisco, O.K. Tan (Eds.), Semiconductor Gas Sensors, Woodhead Publishing, 2013.
- S.E. Lyshevski (Ed.), Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, CRC Press, 2014.
- 3. F.-G. Banika. Chemical and biological sensors Technosphera, Press, 2014.

- 4. V.M. Aroutiounian. J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 54 356 (2019).
- 5. R. Malik et al. Appl. Phys. Rev., 7, 021301 (2020).
- 6. V.M. Aroutiounian. J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 55, 213 (2020).
- 7. V.M. Aroutiounian. Int. J. Hydrogen Energy, 32, 1145 (2007).
- 8. Z.L. Wang. ACS Nano, 2, 1987 (2008).
- 9. M.A. Kumar, S. Jung, T. Ji. Sensors, 11, 5087 (2011).
- 10. C.M. Cleetus et al. Int. J. Nanomedicine, 15, 5097 (2020).
- 11. V.M. Aroutiounian. J. Nanomedicine and Nanotechnology, 11, 3 (2020).
- 12. S.-M. Peng et al. J. Phys. Chem. C, 114, 3204 (2010).
- 13. J.-H. Lim, et al. Adv. Mater., 18, 2720 (2006).
- 14. Y. Sun et al. Phys. Stat. Sol., 247 1424 (2010).
- 15. T. Seiyama et al. Anal. Chem., 34, 1502 (1962).
- 16. V.M. Aroutiounian et al. Sensors and Actuators B, 177, 308 (2013).
- V.E. Galstyan, V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan. J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 1, 242 (2008).
- 18. L.J. Bie et al. Sensors and Actuators B, 126, 604 (2007).
- 19. T.J. Hsueh et al. Ibid B, 126, 473 (2007).
- 20. P. Bhattacharyya, P.K. Basu, H. Saha, S. Basu. Ibid B, 124, 62 (2007).
- 21. K.W. Kim et al. Ibid B, 123, 318 (2007).
- 22. D.R. Patil, L.A. Patil. IEEE Sensors Journal, 7, 434 (2007).
- 23. V.R. Shinde et al. Sensors and Actuators B, 123, 882 (2007).
- 24. G. Zhang, C. Li, F. Cheng, J. Chen. Ibid B, 120, 403 (2007).
- 25. S. Mrdha, D. Basak. J. Phys. D, 40, 6902 (2007).
- 26. S.C. Navale et al. Sensors and Actuators B, 126, 382 (2007).
- 27. V. Aroutiounian et al. J. Sens. Sens. Syst., 7, 281 (2018).
- 28. G.H. Shahkhatuni et al. J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 54, 188 (2019).
- 29. Z. Wang, Z. Tian, D. Han, F. Gu. ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 5466 (2016).
- 30. J. Xia, K. Diao, Z. Zheng, X. Cui. RSC Adv., 7, 38444 (2017).
- M.H. Darvishnejad, A.A. Firooz, J. Beheshtian, A.A. Khodadadi. RSC Adv., 6, 7838 (2016).
- 32. X. Xing et al. Ibid, 6, 101304 (2016).
- 33. H.W. Huang et al. Ibid, 5, 101910 (2015).
- 34. M.R. Alenezi, S.J. Henley, N.G. Emerson, S.R.P. Silva, Nanoscale, 6, 235 (2014).
- 35. N. Nasiri et al. Adv. Mater., 27, 4336 (2015).
- 36. J. Lee et al. Materials Letters, 234, 193 (2018).
- 37. M. Napi et al. J. Nanomaterials, 4, 574507 (2019).
- 38. M. Righettoni, A. Tricoli, S.E. Pratsinis. Chem. Mater., 22, 3152 (2010).
- 39. S.T. Tan et al. Sensors and Actuators, 227, 304 (2016).
- 40. V.M. Aroutiounian et al. Int. J. Emerging Trends in Sci. and Technol., 1, 1309 (2014).
- 41. V.M. Aroutiounian. Sensors and Transducers, 223, 9 (2018).
- 42. V.M. Aroutiounian. Lith. J. Phys., 55, 319 (2015).

- 43. A. Sharma, M. Toma, V. Gupta. J. Mater. Chem., 22, 23608 (2012).
- 44. V.M. Aroutiounian. J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 54, 356 (2019).
- 45. V.M. Aroutiounian. Sensors and Transducers, 228, 1 (2018).
- 46. Z. Adamyan et al. Sens. Actuators B, 205, 261 (2014).
- S. Ahmadnia-Feyzabad, A.A. Khodadadi, M. Vesali-Nase, Y. Mortazavi, Ibid B, 166-167, 150 (2012).
- 48. M.A. Alvi, J. Madani, A. Kumar. Mater. Res. Express, 61050 (2019).
- 49. S. Salehi, E. Nikan, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi. Sens. Actuators B, 205, 261 (2010).
- S. Zhang, H.-S. Chen, K. Matras-Postolek, P. Yang. Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 30300 (2015).
- 51. T. Qi, X. Yang, J. Sun. Sens. Actuators B, 283, 93 (2019).
- 52. W. Tang, J. Wang. Ibid B, 207, 66 (2015).
- 53. V. Lupan et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 4084 (2017).
- 54. K.Y. Acharya et al. Analyst, 141, 2977 (2016).
- 55. Z.T. Wang, D. Han, F. Gu. ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 5466 (2016).
- 56. H. Tian, H. Fan, M. Li, L. Ma. ACS Sens., 1, 243 (2016).
- 57. A. Katoch, J.-H. Kim, S.S. Kim. ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 21494 (2014).
- Q.A. Drmosh et al. Proc. 17th International Meeting on Chemical Sensors, Austria, University of Vienna, p.318, 2018.
- 59. N.D. Khoang et al. Sensors and Actuators B, 174, 594 (2012).
- 60. N.V. Hieu et al. J. Nanomaterials, Article ID 972025 (2015).
- 61. M. Mohammed et al. Talanta, 170, 215 (2017).
- 62. N. Nasiri, Ch. Clarke. Biosensors, 9, 43 (2019).
- 63. A. Forleo et al. Sensors and Actuators B, 146, 111 (2010).
- 64. J. Kim, K. Yong. J. Phys. C, 115, 7218 (2011).
- 65. H. Fan, X. Jia. Solid State Ionics, 192, 688 (2011).
- 66. J. Huang et al. Sens. Actuator B, 207, 782 (2015).
- 67. Y.L. Chen. Ibid B, 166-167, 61 (2012).
- 68. P. Shobhnath et al. Ibid B, 293, 83 (2019).
- 69. P.P. Subha, M.K. Jayaraj. BMC Chemistry, 13, 4 (2019).
- 70. L.A. Patil et al. J.Modern Physics, 2, 1215 (2011).
- 71. G.K. Mani, J. Bosco, B. Rayappan. Sensors and Actuators B, 183, 459 (2013).
- 72. V. Kruefu et al. Nanoscale Research Letters, 9, 467 (2014).
- 73. V.T. Duo et al. J Nanomaterials, Article ID 6821937, (2019).
- 74. Z. Wang et al. Sensors & Actuators B, 285, 590 (2019).
- 75. G. Korotcenkov, V. Brinzari, B.K. Cho. J. Sensors, 31, 2016 (2016).
- 76. A. Banichevich, S.D. Peyerimhoff, F. Grein. Chem. Phys. Lett., 173, 1 (1990).
- 77. Y.-T. Tsai et al. IEEE Sens. J., 18, 5559 (2018).
- 78. D. Ziegler et al. Solid St. Ion., 320, 24 (2018).
- 79. A.C. Catto et al. J. Alloys. Compd., 748, 411 (2018).
- 80. J. Wu et al. Adv. Sci., 4, 1600319 (2017).

- 81. J. Hu et al. J. Mater. Chem. C, 5, 6862 (2017).
- 82. L. Li et al. Anal. Chem., 87, 1638 (2015).
- 83. F. Gu, R. Nie, D. Han, Z. Wang. Sens. Actuators B, 219, 94 (2015).
- 84. N. Chen et al. Ibid B, 188, 902 (2013).
- 85. Y. Xia et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 35454 (2016).
- 86. H. Zhang et al. Sens. Actuators B, 190, 472 (2014).
- 87. S. Liu et al. Ibid B, 202, 272 (2014).
- 88. X. Chu et al. Ibid B, 251, 120 (2017).
- 89. Y. Li et al. Ceram. Int., 44, 6836 (2018).
- 90. H.X. Thanh et al. J. Alloys. Compd., 708, 470 (2017).
- 91. S. Park et al. Ceram. Int., 39, 3539 (2013).
- 92. Y.C. Liang, Y.-J. Lo. RSC Adv., 7, 29428 (2017).
- 93. J. Liu et al. Sens. Actuators B, 249, 715 (2017).
- 94. R. Chen et al. Ibid B, 255, 2538 (2018).
- 95. C. Baratto et al. Ibid B, 100, 261 (2004).
- 96. L. Zhu, W. Zeng. Ibid A, 267, 242 (2017).
- 97. M.C. Carotta et al. Thin Solid Film, 520, 939 (2011).
- 98. S. Park, S. An, Y. Mun, C. Lee. ACS Appl. Mater. Interfaces, 5, 4285 (2013).
- 99. C. Zhang et al. Sens. Actuators B, 248, 886 (2017).
- 100. C.L. Hsu, L.F. Chang, T.-J. Hsueh. Ibid B, 249, 265 (2017).
- 101. E. Espid, F.Taghipour. ECS J. Solid State Sci. Technol., 7, Q3089 (2018).
- 102. N. Markiewicz et al. Appl. Phys. Lett., 114, 53508 (2019).
- 103. O. Casals et al. ACS Sens., 4, 822 (2019).
- 104. R.Wagner, D. Schönauer-Kamin, R. Moos. Sensors, 19, 4104 (2019).
- 105. C.B. Jacobs et al. Sci. Reports, 7, 6053 (2017).
- 106. J. Cui et al. Sensors and Actuators B, 227, 220 (2016).
- 107. M.S. Aleksanyan et al. J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 55, 205 (2020).
- 108. H. Zakaryan, V. Aroutiounian. J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), 52, 227 (2017).
- 109. A.A. Hunanyan, M.A. Aghamalyan, V.M. Aroutiounian, H.A. Zakaryan. Ibid, 54, 282 (2019).
- 110. M.A. Aghamalyan et al. Ibid, 55, 235 (2020).
- 111. W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev., 140, A1133 (1965).
- 112. P. Giannozzi et al. J. Phys. Condens. Matter, 29, 465901 (2017).
- 113. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- 114. R.F.W. Bader. Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, 1990.
- 115. K.D. Schierbaum, U.K. Kirner, J.F. Geiger, W. Göpel. Sensors Actuators B, 4, 87 (1991).
- 116. K.D. Schierbaum, X. Wei-Xing, W. Göpel. Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie, 97, 363 (1993).
- Core/Shell Quantum Dots Synthesis, Properties and Devices (Eds. X.Tong и Z. M. Wang), Springer P. H. 2020.

# ԳԱԶԻ ԶԳԱՅՈՒՆ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐ ՑԻՆԿԻ ՕՔՍԻԴԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

### Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Հոդվածում քննարկվում են ցինկի օքսիդի հիման վրա գազի զգայուն սենսորների ստեղծման հնարավորությունների ուսումնասիրության և գիտության և տեխնոլոգիայի մեջ դրանց կիրառման հնարավորությունները։ Հակիրձ նշվում են այդպիսի տվիչների արտադրության տեխնոլոգիաները։ Համարվում են չմշակված, խարնուրդներով և նանոխողովակներով լեգիրացված ZnO սենսորները, ինչպես նաև սենսորներ, որոնք հիմնված են նանոթելերի, քվանտային կետերի և ծակոտկեն հետերոցանցերի վրա։ Յույց են տրված սենսորների աշխատանքային ջերմաստիձանը զգալիորեն իջեցնելու հնարավորությունները, մինչդեռ տարբեր գազերի վրա բավականին բարձր զգայունությունը պահպանելով։ ZnO և Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> – գրաֆենի օքսիդի հիման վրա կառուցվածքների վրա հիմնված սենսորները արդեն գործում են սենյակային ջերմաստիձանում՝ առանց դրանց աշխատանքային նյութը նախնական տաքացման։ ZnO/PbS տվիչները գործում են սենյակային ջերմաստիձանում և ուլտրամանուշակագույն լույսի ներքո։

# ZINC OXIDE GAS SENSORS

## V.M. AROUTIOUNIAN

The article discusses the results of studies of the possibilities of manufacture of gassensitive sensors based on zinc oxide and their applications in science and technology (including medicine). The technologies for such sensors manufacturing are briefly mentioned. Undoped and doped with impurities and carbon nanotubes ZnO sensors, as well as sensors based on nanowires, quantum dots, and porous heterosystems, are considered. The possibilities of significantly lowering the operating temperature of the sensors while maintaining a sufficiently high sensitivity to various gases are shown. Sensors based on hybrid structures of ZnO and Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> with reduced graphene oxide already operate at room temperature without preliminary heating of their working fluid. The ZnO/PbS sensors operate at room temperature and under ultraviolet light.