

УДК 621.3

ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ДЕКОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

e-mail: kisahar@ysu.am

(Поступила в редакцию 28 июня 2015 г.)

Газовые сенсоры, изготовленные из углеродных нанотрубок без их легирования и декорирования различными методами, имеют серьезные недостатки. В обзоре проанализированы физика и техника декорирования углеродных нанотрубок органическими полимерами, металлическими наночастицами/нанокластерами, примесями и использование нанотрубок в металлооксидных наноконпози-тах для значительного повышения чувствительности, улучшения временных ха-рактеристик и понижения потребляемой мощности сенсоров важнейших газов.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) – одномерные материалы. Интенсивные их исследования привели к получению многих интересных научных результатов в области нанопластики и открыли новые возможности применения этих нанораз-мерных материалов. УНТ проявляют интересные эффекты и свойства, отмечен-ные в первой публикации в этой области Сумио Идзима [1], монографиях П. Харриса [2], М. Ендо и др. [3] и многих обзорах и статьях. Методы синтеза, обес-печивающие значительное производство нанотрубок, обсуждены в литературе. Большинство УНТ синтезированы методами дугового разряда, лазерного оса-ждения и напыления из химических паров. Информация об технологиях изготов-ления УНТ здесь не приводится (см. [2,3]).

УНТ представляет собой свернутый в полый цилиндр графеновый слой из ковалентно связанных молекул углерода. Существуют два основных типа УНТ: одностенные нанотрубки (ОСУНТ), состоящие из одного углеродного слоя диаметром $\sim 1\text{--}5$ нм, и многостенные (МСУНТ), состоящие из двух или несколь-ких углеродных слоев (с расстоянием между слоями 0.34 нм), концентрически вложенных друг в друга. Многостенные трубки имеют внешний диаметр как ми-нимум 5.5 нм и внутренний диаметр как минимум 2.3 нм. По существу, УНТ яв-ляется одномерным материалом – квантовой проволокой. Они интенсивно исследуются по сей день и демонстрируют различные квантовые эффекты. УНТ проявляют уникальную смесь электрических, оптических, термических и меха-

нических свойств. Показана широкая область применений УНТ в науке и технике – наноэлектронике, сенсорике, дисплеях, системах хранения водорода, батареях и т. д. (см., например, обзорные работы [4–8]).

Дешевые высокочувствительные и избирательные сенсоры крайне необходимы сегодня для обеспечения безопасности помещений, контроля окружающей среды, контроля качества и т. д. Разработка основанных на УНТ сенсоров и сенсорных систем в последние годы вызвала значительный интерес у исследователей из-за большого потенциала селективного и быстрого детектирования различных газов такими новыми наносенсорами, допускающими создание миниатюрных и с низким потреблением электроэнергии интегральных электронных систем. Очень часто в качестве наносенсоров используются такие простые конфигурации УНТ, как химические резисторы и полевые транзисторы. В этих сенсорах электрические свойства и характеристики наноструктур драматически меняются при контакте с исследуемым газом, делая УНТ химически активными, чувствительными к переносу заряда и эффектам химического легирования различными молекулами и примесями [9]. Когда вносящую в систему электроны молекулы (например, NO_2 , O_2) или отбирающие электроны молекулы (например, NH_3) взаимодействуют с полупроводниковыми УНТ *p*-типа, они изменяют концентрацию дырок в нанотрубке и, соответственно, ее проводимость. Эти явления лежат в основе применения УНТ в качестве газовых сенсоров [5].

Электрические, механические и электромеханические характеристики ОСУНТ и датчиков температуры, давления, потока и биосенсоров на их основе обсуждены в [4,6]. Например, высокочувствительный ОСУНТ сенсор водорода доложен в [10]. Теоретические исследования и моделирование явления адсорбции газов на ОСУНТ доложены в [7,8]. Соответствующие расчеты проведены, в частности, с использованием функциональной теории плотности [11]. Рассчитаны равновесное расстояние между молекулами в трубке, энергия адсорбции, перенос зарядов с NO_3 , O_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , CO_2 , H_2 , N_2 , и Ar на ОСУНТ. Однако количество молекул, детектируемых ОСУНТ, весьма ограничено из-за больших энергий связи и переноса заряда в нанотрубках. Некоторые газы (CO , O_2 , N_2 , и CO_2) и вода, например, физически не адсорбируются, не влияют на собственные энергетические спектры и не детектируются ОСУНТ. В случае NO_2 и NH_3 они физически адсорбируются на поверхности ОСУНТ уже при комнатной температуре. Десорбция многих газов слишком мала даже в условиях высокого вакуума, что препятствует созданию сенсоров. Очень часто необходимо резко увеличить температуру подогрева рабочего тела сенсора (операционную температуру) – иной раз вплоть до 500°C [12]. Поэтому, к сожалению, газовые сенсоры, изготовленные на основе собственных ОСУНТ, имеют такие серьезные ограничения, как малая энергия адсорбции и большие времена восстановления. Эти недостатки могут быть устранены, по крайней мере частично, путем декорирования УНТ. Известны следующие методы его реализации: декорирование поверхности УНТ

органическим материалом, легирование УНТ, использование каталитических металлических наночастиц/нанокластеров и оксидов металлов. Эти варианты обсуждаются ниже.

2. УНТ, декорированные органическими полимерами

Существуют ковалентное декорирование поверхности и ее нековалентная функционализация [13–15]. Нековалентное декорирование в основном базируется на субмолекулярной комплексации, использующей различные адсорбционные и притягивающие силы, такие как Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия без деструкции физических свойств УНТ [16,17]. Примеры такого декорирования обсуждались в [5].

Последние достижения по декорированию УНТ газовых сенсоров органическими полимерами TS1 приведены ниже. Физические и химические свойства органических полимеров при реакции с аналитами (веществами, определяемыми при анализе) изменяются [18]. Среди таких полимеров, имеющих делокализованные зоны, которые делают их полупроводниками или высокопроводящими материалами, отметим полианилин, полипиррол и политиофен. Амперометрические, вольтамперметрические, кондуктометрические и потенциометрические сенсоры аммония, диоксида азота, монооксида углерода и летучих органических соединений (ЛОС), включающих бензол, ацетон и др., изготовлены из таких полимеров [7,19]. Проводимость изменялась из-за модуляции уровня легирования в проводящих полимерах под воздействием аналита. Редокс-взаимодействие электронно-активных аналитов имеет место или с самой основой полимера или с легирующими молекулами в нем.

Повышенная чувствительность к газам ОСУНТ с органическими полимерами доложена в [5]. Кви и др. показали, что нековалентное осаждение полиэтиленimina и нафiona на химические полевые транзисторы на основе ОСУНТ обеспечивает их повышенную чувствительность и селективность к NO_2 и NH_3 [20]. ОСУНТ на основе электронного полупроводника в отличие от *p*-типа способны детектировать менее 1 ppm NO_2 будучи нечувствительными к NH_3 . В отличие от покрытых полиэтиленiminiном сенсоров нафионовые ОСУНТ сенсоры нечувствительны к NO_2 , но показывают хорошую чувствительность к NH_3 [21]. Покрытые полиэтиленiminiном ОСУНТ химические полевые транзисторы имели характеристики *n*-типа и использовались как CO_2 сенсоры с высокой чувствительностью, быстрым временем восстановления и полной воспроизводимостью характеристик для концентраций CO_2 в воздухе от 500 ppm до 10%. Предложены ОСУНТ-этилцеллюлоза и полиметилметакрилат сенсоры, хлорсульфон полиэтилен и гидроксипропил целлюлоза, которые были использованы для детектирования Cl_2 и HCl [7].

NH_3 сенсор, изготовленный из композитного PVP полимера и УНТ пленки, показал довольно быстрый отклик при комнатной температуре, что не

наблюдалось для УНТ сенсоров [22]. Покрытые полимером ОСУНТ сенсоры для детектирования диметил метилфосфоната реализованы в [23] с использованием различных полимеров. Синергетический эффект при детектировании кислорода и аммиака наблюдался у полипиррол-ОСУНТ композитов [24]. Модификация с полипирролом обеспечивает синергетический эффект – вышеуказанные нанокompозиты имеют в 10 раз большую чувствительность, чем сенсоры, изготовленные из отдельных компонентов.

3. УНТ сенсоры, декорированные металлическими наночастицами/нанокластерами

Элементарные Pd и Pt являются хорошо известными катализаторами с высокой растворимостью и диффузностью водорода, а также коррозиестойкостью. Они широко используются в водородных технологиях – топливных элементах, батареях и водородных сенсорах, изготовленных на основе различных металлооксидов [5,8,25,26]. Золото также найдено чувствительным к ароматным газам, содержащим пары триола и H_2S [27]. По сравнению с полимерными сенсорами декорированные металлическими наночастицами/нанокластерами сенсоры механически и химически более стабильны, устойчивы и могут работать при более высоких температурах и в агрессивных средах [28].

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования сфокусированы на декорировании поверхности УНТ или/и декорировании ее границ с металлическими нанокластерами [29–36]. В работе [33] теоретически установлено, что поверхности металлических кластеров могут функционировать в качестве центров реакции для адсорбции исследуемых молекул. Конг и др. [30]. Кумар и Рамапрабху [34] и Стар и др. [35] использовали декорированную платиной или палладием УНТ для детектирования водорода. Функционирующие при комнатной температуре водородные сенсоры TS12 и TS2 были изготовлены на основе наночастиц Pd (~5 Å), осажденных на поверхность ОСУНТ методом распыления электронных пучков [5,37,38]. Декорированные палладием ОСУНТ показали на 50% большую чувствительность к водороду для индивидуальных сенсоров по сравнению с пучком ОСУНТ, при этом при 400 ppm водорода наблюдалось изменение сопротивления на 50%. Время отклика было 5–10 с, время восстановления – около 400 с. Адсорбированные молекулы H_2 диссоциировали на атомы водорода, которые растворялись в Pd, что приводило к понижению работы выхода Pd. Это увеличивало поток электронов из Pd в ОСУНТ и уменьшало электрическое сопротивление. Этот процесс является обратным.

Одиночные и мультиквантовые УНТ, декорированные различными металлами (Rh, Ni, Au, Pd и др.), предложены для детектирования H_2S , CH_4 , H_2 , CO , O_3 , C_6H_6 и NH_3 [36]. Некоторые из этих сенсоров функционировали даже при комнатной температуре (без нагрева рабочего тела сенсора). Так как адсорбция

малого количества газов приводит к драматическому изменению их проводимости, УНТ с гребенчатыми электродами могут быть использованы для детектирования малых концентраций газов (например, ppb-уровня) [39]. Алюминиевые кластеры на УНТ обеспечили ее чувствительность к аммиаку [30,40]. Операционная температура у Ag-МСУНТ для детектирования NO₂ возросла до 150°C в потоке сухого воздуха. Модифицированные Pd-УНТ для детектирования NO₂, NH₃, CO₂, CH₄, CO и C₂H₅OH работали при температуре 120°C [40]. УНТ пленки, покрытые наноразмерным Co-катализатором, выполняют детектирование NO₂, NH₂, CO₂, CH₄, CO и C₂H₅CH и действуют при комнатной температуре [41].

4. Обзор предыдущих работ

Некоторые из тонких и толстых пленок оксидов металлов показывают быстрый отклик в различных газовых средах и пригодны для создания газочувствительных устройств. Полупроводниковые газовые сенсоры, изготовленные из *n*-типа полупроводниковых оксидов металлов, впервые были предложены в 1962 г. [42]. Сенсоры такого типа широко исследуются и используются уже 50 лет. Различные газовые, дымовые и ионно-селективные сенсоры исследованы и разработаны нами в ЕГУ (Ереванском государственном университете). Газовые сенсоры были изготовлены из Bi₂O₃, SnO₂, ZnO, TiO₂, In₂O₃, Ga₂O₃, Fe₂O₃ тонких пленок и из пористого кремния [25,43–45]. Ранее были разработаны теоретические основы и практически реализованы газовые сенсоры, работающие в ряде случаев без подогрева рабочего тела сенсора. Например, в случае сенсоров, изготовленных из Bi₂O₃, NaBiTi₂O₆, LaAlO₃–CaTiO₃, Fe₂O₃ и Bi₂V₄O₁₁, операционная температура была равна 20–70°C. Такие сенсоры чувствительны к дыму, парам этанола (этилового спирта) и серы, а также к парам воды (влажности). Наши Bi₂O₃-сенсоры дыма конкурентоспособны с радиационными и оптоэлектронными датчиками дыма, используемыми сегодня в противопожарных системах [46,47]. Независимое тестирование таких сенсоров адсорбционного типа в США подтвердило перспективность их использования. Мы исследовали также фотоэлектроды, изготовленные из простых и сложных оксидов металлов, перспективные для фотоэлектрохимического преобразования солнечной энергии [48].

Существует целый ряд коммерческих газовых сенсоров, изготовленных из SnO₂ (см. например, www.figarosensor.com, www.honeywell.com, www.sinkera.com и др.). Имеющиеся на рынке сенсоры основаны на изменении их сопротивления *R* при контакте с газом. Достоинства таких полупроводниковых сенсоров – их довольно большая чувствительность (отклик), сравнительно простая конструкция и дешевизна. Тем не менее, коммерческие сенсоры нуждаются в высокой температуре предварительного нагрева их рабочего тела, т. е. высоком потреблении энергии, имеют малую селективность, нестабильны во времени, что ограничивает их широкое применение. Область их операционных температур 200–500°C. Например, сенсор для кислорода наиболее эффективен

при температуре 350°C [49–51]. Много коммерческих сенсоров на SnO₂ для детектирования ЛОС и горючих газов (например, СО и NO) работают при высоких температурах нагрева вплоть до 400°C. Заметим, что существующие платиновые сенсоры также нуждаются в их подогреве выше 400°C и имеют очень высокую стоимость.

Главная проблема сегодня – разработка новых полупроводниковых газовых сенсоров, работающих при комнатной (или вблизи нее) температуре рабочего тела. В дополнение, они должны быть малого объема, дешевыми и легко совместимыми с интегральными схемами. Ниже нами вкратце доложены результаты наших исследований металлооксидных и УНТ сенсоров, проведенных нами с целью снижения их рабочей температуры.

Ранее доложены результаты наших исследований металлооксидных сенсоров водорода. Существует много типов H₂ сенсоров – см., например, обзорные статьи [25,26,44,45]. Ниже рассмотрим только свойства полупроводниковых металлооксидных H₂ сенсоров. Имеем в виду, что физические и газочувствительные свойства полупроводниковых сенсоров напрямую зависят от методов и режимов их изготовления. Одной из главных целей исследований в ЕГУ является разработка наночастиц, поскольку уменьшение их размеров ведет к увеличению эффективной площади для адсорбции газа. Наноразмерные частицы, пористость пленки и большее отношение ее площади к объему обеспечивают высокую чувствительность сенсоров.

С другой стороны, ниже определенного критического размера нанокристаллита чувствительность газового сенсора резко возрастает. Это свидетельствует о том, что размер нанокристаллита становится сравнимым с толщиной двойного слоя объемного заряда для рассматриваемого полупроводника. Для

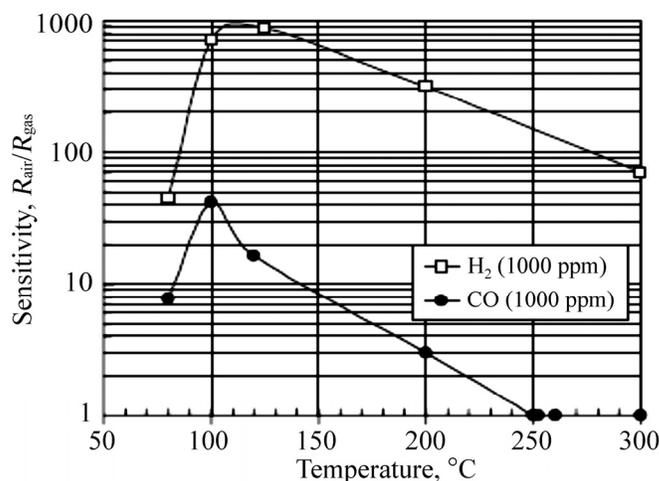


Рис.1. Отклик на H₂ или СО газы с концентрацией 1000 ppm в зависимости от рабочей температуры сенсора [25].

нанокристаллических SnO₂ пленки или порошка расчетная величина толщины слоя пространственного заряда равна примерно 3 нм. Существуют различные способы получения наночастиц требуемых размеров. Среди них метод золь-гель технологии имеет многие преимущества по сравнению с другими. Это – низкие температуры процессов при ее реализации, различные комбинации решений, лучший контроль результатов, большая удельная площадь чувствительного слоя.

Наши усилия были в основном сосредоточены на разработке и улучшении технологии получения нанокристаллического SnO₂ [52,53]. Изучен отклик сенсоров на присутствие водорода в воздухе в диапазоне рабочих температур подогрева 80–130°C, хотя и при комнатной температуре наблюдалась довольно высокая чувствительность к водороду. Для проверки селективности сенсоров исследования проводились при различных концентрациях водорода и монооксида СО (см. рис.1). Доложена другая технология получения тонких пленок SnO₂, основанная на реактивном ионно-плазменном осаждении в присутствии смеси газов аргона и кислорода. Это ведет к улучшению адгезии чувствительных слоев этих газовых сенсоров к подложке, их надежности и долговременности функционирования. Анализ показал, что в случае получения пленок SnO₂ ионно-плазменным методом изготовленные пленки содержат частички металлического олова и субоксидов. Суперпозиция вышеуказанных технологий позволяет получить и двухслойную структуру SnO₂ с высокой адгезией пленки с подложкой и высокочувствительные к газу одномерные SnO₂ наноструктуры. Сравнение параметров Figaro сенсоров #TGS 2442, 2611, 3870, и 821, Synkera Technologies Inc. (Trace H₂ Sensor P/N 701) с нашими водородными SnO₂ и пористыми кремневыми сенсорами приведена на рис.2 и в табл.1.

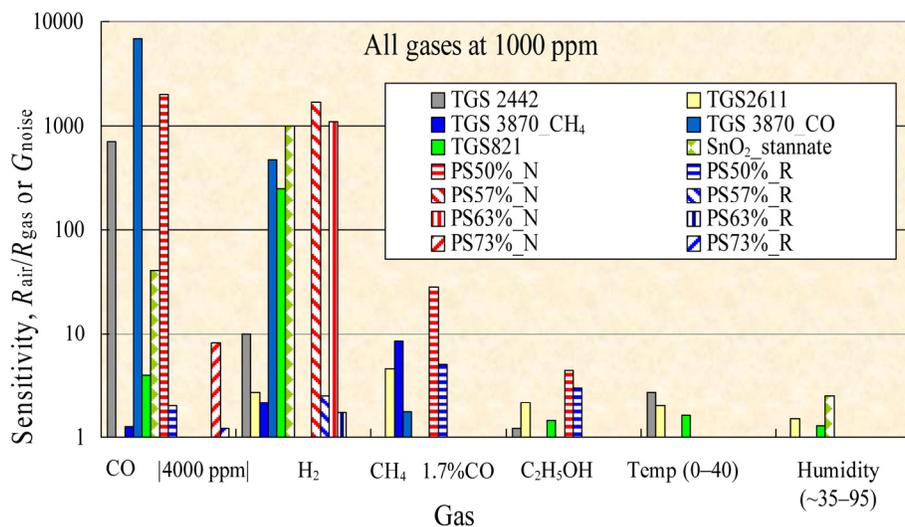


Рис.2. Отклик различных газов на газы [44]. Приведены данные для сенсоров Фигаро TGS 2442, 2611, 3870 и 821, а также золь-гель сенсора и сенсора из пористого кремния, разработанных в ЕГУ.

Табл.1.

Свойства	Обозначения	P/N 701 сенсор	Замечания	ЕГУ сенсор	Замечания	TGS 821 сенсор	Замечания
Потребляемая мощность нагревателя	P_H	~ 600 МВт	При $V_H = 5.4$ В	120 МВт	При $V_H = 3.5$ В	660 МВт	При $V_H = 5.0$ В
Напряжение нагревателя	V_H	$5.4 V_{DC}$	$T_{sens} \sim 240^\circ C$	$3.5 V_{DC}$	$120^\circ C$	5.0 ± 2 В	АС или DC
Сопротивление нагревателя	R_H	32 ± 2 Ом	Комнатная темп.	75 Ом	Комнатная темп.,	3.8 ± 3.0 Ом	Комнатная темп.
Напряжение сенсора	V_C	$5.0 V_{DC}$	Рекомендуемое	5.0	Рекомендуемое	Макс. 24 В	DC только
Чувствительность при 1000 ppm H ₂	$S (R_{air}/R_{gas})$	~ 10	–	~10 ³	–	1.6×10^2	–
Время отклика при 100 ppm	T_{res}	15 с	(90% чувствительность)	< 7 с	(90% чувствительность)	–	–

В литературе опубликованы другие обзорные работы по металлооксидным сенсорам, чувствительным к CH_x, NO_x и CO газам [25, 54–56].

5. Газовые сенсоры на основе металлооксидов, легированных катионами металлов

Ряд исследований посвящен повышению чувствительности легированных SnO₂ сенсоров [54–59] путем введения катионов переходных металлов в матрицу металлооксида, что ведет к увеличению поверхностных состояний, других активных состояний и свободных зарядов, важных для создания газовых сенсоров. Например, введение ниобия в TiO₂ увеличивает отклик к CO, так как это индуцирует формирование новых электронных состояний донорного типа. Легирование SnO₂ ванадием обеспечивает высокий отклик на CO₂ газ из-за их высокой редокс-активности при оксидации CO₂ в CO₃. Легирование CuO, MoO₃ и Fe₂O₃ ведет к понижению температуры рабочего тела сенсора и увеличивает отклик к газам. Ванадиевые катионы служат в качестве возобновляемых каталитических центров при проведении окислительных реакций и увеличивают выделение кислорода [58–61]. Известно также, что дисперсированная V–O структура адсорбирует угарный газ при комнатной температуре.

6. Металлооксид–УНТ газовые сенсоры

Технология изготовления различных металлооксид–УНТ образцов детально изучена (см. например, статьи наших венгерских и швейцарских коллег [62–71]). МСУНТ были изготовлены в [71] методом каталитического осаждения паров во вращающейся печи при температуре 720°C в потоке азота. В качестве источника углерода был использован ацетилен и как катализатор – Fe, Co/CaCO₃. Следующим этапом является осаждение тонких пленок для газовых сенсоров.

Как отмечалось выше, комбинации металлооксид–УНТ были использованы недавно как материалы для изготовления полупроводниковых газовых сенсоров, литиевых батарей и катализаторов [72–79]. Газовые сенсоры реализованы на основе SnO₂/УНТ, TiO₂/УНТ, Fe₂O₃/УНТ, WO₃/УНТ и Co₃O₄/УНТ композитов. Например, газовые сенсоры могут быть основаны на УНТ, покрытых SnO₂, УНТ, заполненных SnO₂ и УНТ, легированных SnO₂ [77–79]. Например, NH₃-сенсоры, созданные только на УНТ [80–81] и SnO₂ [82–86], также интенсивно изучались, но заметное улучшение чувствительности к газу не наблюдалось.

Упомянем только варианты изготовления таких пленок. Используя в качестве чувствительного материала SnO₂, смешанный с 1 вес% УНТ (100:1), были изготовлены газовые сенсоры на микроплатформах из тонких SiN_x мембран [87]. Такой материал смешивался с полимером, создавались паста и соответственно сенсоры для детектирования NO₂, NH₃ и ксилена. После проведения исследований чувствительности в диапазоне температур рабочего тела сенсора от 180 до 380°C установлено, что 220°C – оптимальная температура для получения наилучшей чувствительности. Наносенсоры имели наилучшую селективность при мощности ниже 30 мВт. При этом чувствительность к NO₂ была выше. Показано, что наибольшая чувствительность к NO₂, NH₃ и ксилену при 220°C равнялась 1.06 при концентрации газа 1.2 ppm, 0.19 при 60 ppm и 0.15 при 3.6 ppm, соответственно. В результате, такие наносенсоры оказались лучше, чем SnO₂ сенсоры.

Мы использовали МСУНТ мембраны, изготовленные в ЕГУ и Университете города Сегеда (Венгрия), для изготовления методом зол-гель нанокompозитных SnO₂/МСУНТ тонкопленочных газовых сенсоров (см. например [52]). Модификация поверхности таких гибридных сенсоров благородными металлами (Pt, Pd, Au, Ru, Rh) способствовала улучшению чувствительности и селективности газовых сенсоров, поскольку такие металлы или их оксиды являются катализаторами для реакций, имеющих место на поверхности [88,89]. Как обычно, отклик (чувствительность) МСУНТ/SnO₂/Pd сенсора к газам определяется как отношение электрического сопротивления сенсора в воздухе (R_{air}) к сопротивлению в присутствии газа после достижения его стационарной концентрации (R_{gas}). Увеличение концентрации электронов в зоне проводимости полупроводника приводит к уменьшению его сопротивления в случае детектирования восстановительных газов.

Известно, что рутений делает чувствительным SnO_2 и позволяет увеличить его чувствительность и селективность к углеводородам. Рутений стимулирует увеличение скорости окисления и других реакций на поверхности, включая адсорбцию кислорода из воздуха на поверхность структуры, что ведет к увеличению толщины слоя пространственного заряда в приповерхностном слое полупроводника и к увеличению отклика сенсора. Наши исследования показали, что высокий отклик сенсора обеспечивается только после сенсibilизации таблеток МСУНТ/ SnO_2 в 0.01 и 0.03 водных растворах $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$. Изменения сопротивления сенсора были зарегистрированы в диапазоне температур нагрева его рабочего тела 100–350°C. Например, сенсоры, изготовленные из МСУНТ/ SnO_2 /Pd таблеток, сенсibilизированных в 0.03 М $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ растворе в течении 20 минут, проявили высокую чувствительность к водороду и изобутану уже при 120°C (см. рис.3). Сопротивление рабочего тела сенсора (~700 кОм) уменьшалось в 10 раз за ~10 и ~30 с после инъекции изобутана и водорода, соответственно. К сожалению, при такой температуре сенсоры восстанавливаются довольно плохо. Время восстановления такого сенсора равнялось примерно 30 и 15 минут после подачи соответственно изобутана и водорода при 120°C.

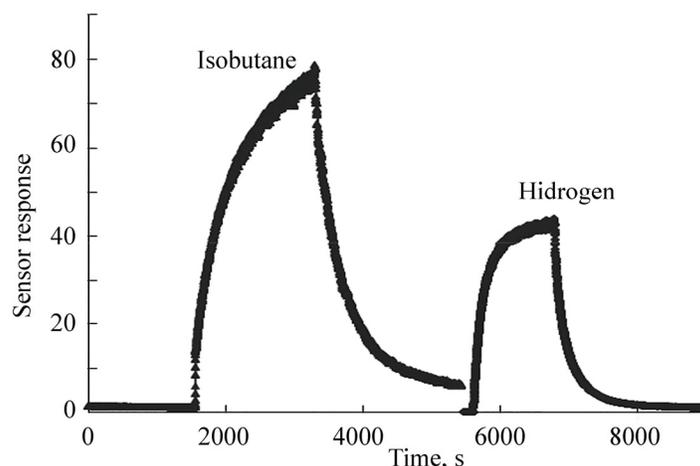


Рис.3. Чувствительность сенсора к 500 ppm водорода и изобутана для сенсора, изготовленного из нанокompозита МСУНТ/ SnO_2 /Pd, сенсibilизированного в растворе 0.03 М $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ при 120°C [89].

Между тем, изобутан широко используется на практике, в том числе при охлаждении и в качестве топлива, будучи частью природного газа. Пары изобутана опасны для человека. Поэтому детектирование этого газа в окружающей среде является важной задачей. Заметим, что мы не могли детектировать этот газ сенсорами, изготовленными только из SnO_2 или УНТ. Мы установили, что отклик и селективность нанокompозита, содержащего и нефункционирующие

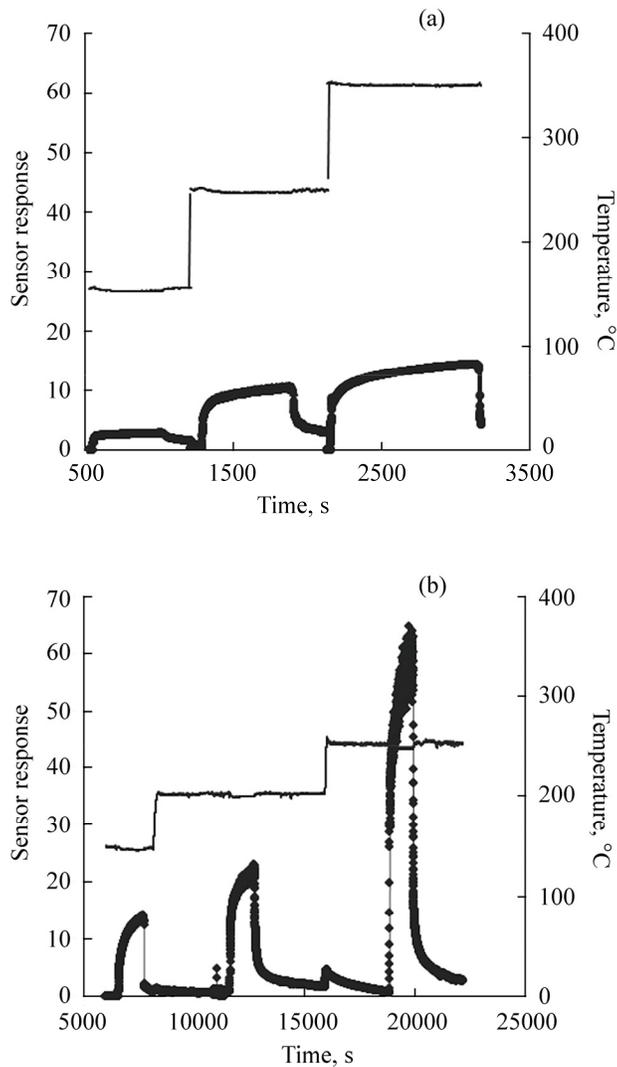


Рис.4. Чувствительность сенсора к 5000 ppm изобутана для сенсора, изготовленного из нанокompозита МСУНТ/SnO₂/Pd, сенсibilизированного в растворах 0.01 М (а) и 0.03 М (б) Ru(OH)Cl₃ при различных температурах [89].

УНТ и неорганические металлооксиды SnO₂, ZnO и др., резко возрастают. Налицо синергетический эффект. Измерения отклика изобутановых сенсоров при высоких температурах свидетельствуют об их более стабильной работе. Сенсоры достигают равновесного состояния быстрее, их время восстановления уменьшается до ~10 минут (рис.4а). Время отклика сенсора увеличивается с повышением температуры рабочего тела. Чувствительность МСУНТ/SnO₂ композита увеличивалась в 0.03 М Ru(OH)Cl₃ растворе (рис.4б). Однако время отклика образцов, сенсibilизированных в 0.01 М Ru(OH)Cl₃ растворе, было меньше. У

таких сенсоров оно равнялось ~30–40 сек, в то время как для образцов, сенсibilизированных в 0.03 М Ru(OH)Cl₃ растворе, оно равнялась ~2–3 минутам. Недостаток сенсора – его медленное восстановление после прекращения подачи газа. Изготовленные из МСУНТ/SnO₂/Pd нанокompозита и сенсibilизированные рутением сенсоры испытывались в атмосфере изобутана в течении 24 часов с целью улучшения их характеристик. Результаты измерений отклика таких сенсоров, проведенных спустя 20 минут после их вывода из среды изобутана, представлены на рис.5. Несмотря на некоторое уменьшение времени отклика улучшалось время восстановления на 2–3 минуты. Для дальнейшего улучшения характеристик сенсоров был проведен второй отжиг (при более высоких температурах – 650°C и 850°C).

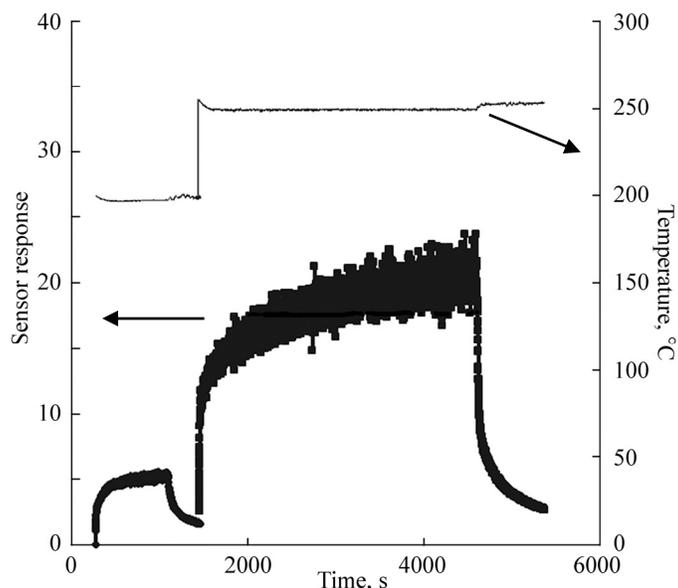


Рис.5. Чувствительность сенсора к 5000 ppm изобутана для сенсора, изготовленного из нанокompозита МСУНТ/SnO₂/Pd, сенсibilизированного в растворе 0.03 М Ru(OH)Cl₃ и находящегося в атмосфере изобутана при различных температурах [89].

Зависимость времени отклика МСУНТ/SnO₂/Pd сенсоров от концентрации изобутана почти линейна (рис.6). Времена отклика и восстановления при низких концентрациях газа были около 30–40 с. Параметры структур стабильны в течении довольно большого времени тестирования сенсоров.

Были изготовлены также толстые пленки МСУНТ/SnO₂ нанокompозита, используя зол-гель технологию (были получены образцы с соотношением компонентов 1:50) и технологию гидротермального синтеза (образцы с соотношением 1:4 и 1:8). Такие сенсоры показали хорошую чувствительность к изобутану при температурах выше 200°C. Сенсibilизация пленок в 0.01 М Ru(OH)Cl₃ рас-

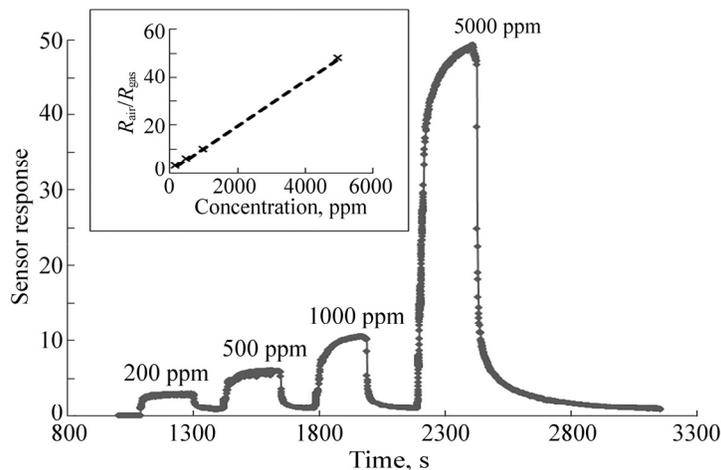


Рис.6. Чувствительность сенсора к различным концентрациям изобутана для сенсоров, изготовленных из наноструктуры МСУНТ/SnO₂/Pd с использованием биндера и сенсibilизированного в растворе 0.01 M Ru(OH)Cl₃ при 300°C [89].

творе ведет к лучшему отклику. Лучшая его величина наблюдалась при температуре рабочего тела 240°C. Времена отклика и восстановления равны ~30 с. Сенсоры были чувствительны к изобутану уже при его концентрации 200 ppm. Максимальный отклик (около 50) наблюдался при концентрации 5000 ppm. Для каждого из сенсоров была установлена оптимальная температура рабочего тела.

Анализ результатов тестирования ряда образцов без катализаторов показал их хорошую чувствительность к парам метанола и этанола. С целью повышения чувствительности и селективности этих сенсоров к парам алкоголя мы сенсibilизировали МСУНТ/SnO₂ нанокompозиты рутениевым катализатором, что обеспечивает резкий рост отклика сенсора к парам метанола и этанола вплоть до 10³ и выше. При этом кросс-чувствительность к другим газам уменьшается. Максимальный отклик к парам метанола и этанола при операционной температуре 200°C экспоненциально уменьшается при ее увеличении до 300°C.

Заметная чувствительность к изобутану сенсоров с рутением наблюдалась начиная с концентрации газа 50 ppm. Типичные времена отклика и восстановления для таких сенсоров изобутана при операционной температуре 200°C равнялись 5–7 секундам и 1 минуте, соответственно. Увеличение температуры нагрева до 250°C привело к резкому уменьшению обоих времен до 1–2 и 10 секундам, соответственно. Чувствительность практически не менялась, поэтому, если приоритет отдается быстрому отклику, температура 250°C предпочтительна. С дальнейшим увеличением температуры (≥300°C) кислород все сильнее десорбируется с поверхности и отклик к изобутану резко уменьшается.

Нанокompозит с рутением, содержащий большое количество SnO₂ нанокристаллитов (1:50), показывал хорошую чувствительность к парам метанола и

этанолу, сохраняя чувствительность к изобутану. Примерно та же чувствительность к алкоголям (около 10^3) оставалась и в случае нанокompозита с отношением 1:8, но чувствительность к изобутану резко уменьшалась. Отклик к водороду и изобутану полностью исчезает с соответствующим уменьшением части SnO₂ в нанокompозите (при 1:4 весовом соотношении компонент).

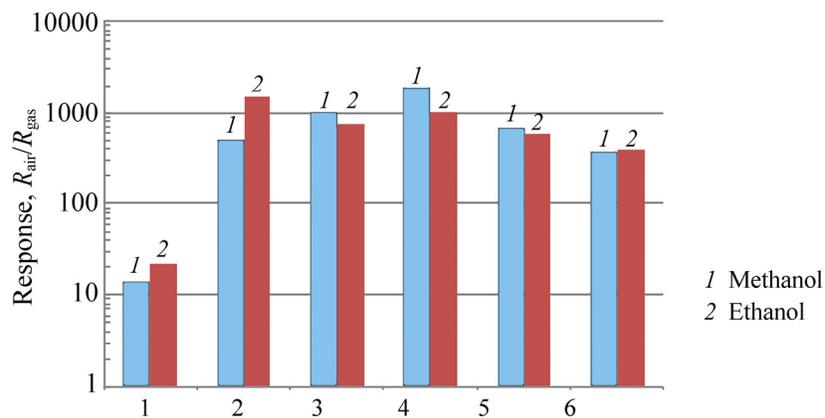


Рис.7. Отклик на пары метанола и этанола с концентрацией 1000 ppm при рабочей температуре сенсора 200°C [90].

Толсто пленочные сенсоры ЛОС на основе МСУНТ/SnO₂ с рутением были изготовлены тремя способами – гидротермальным, золь-гель и их комбинацией. Показано, что оптимальные условия для использования ацетонных, толуоловых, этаноловых и метаноловых сенсоров из-за их высокой чувствительности и селективности зависят от метода изготовления, соотношения масс компонент в нанокompозите и выбранной рабочей температуры (рис.7,8) [90]. Сенсорные структуры МСУНТ/SnO₂, имеющие соотношение масс в компаундах 1:4 и 1:24, показали селективную чувствительность к парам ацетона и толуола, соответственно, при операционной температуре 150°C. Образцы с соотношением масс 1:200 были селективными и чувствительными к парам ацетона при рабочих температурах 200–250°C. Высокая чувствительность к парам метана и этана выявлена у структур, изготовленных различными методами с соотношением масс 1:8, 1:24, 1:50 и 1:66 при рабочей температуре 200°C [90].

С увеличением рабочей температуры отклик к парам ацетона возрастает до 360.4 при температуре 250°C, при этом селективность остается существенно высокой. Наибольший отклик к парам ацетона ($R_{air}/R_{gas} = 555.62$) в установившемся режиме зафиксирован для образцов с соотношением компонент 1:200 при 1000 ppm паров и рабочей температуре 250°C (рис.8). Времена отклика и восстановления соответственно равны 22 и 27 секундам.

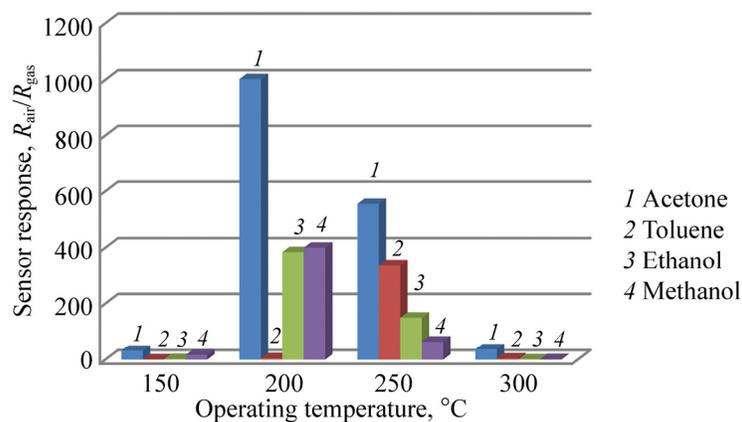


Рис.8. Отклик образцов на летучие органические газы (ЛОС) в зависимости от рабочей температуры [90].

Тонкопленочные этаноловые сенсоры на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{МСУНТ}$ (25:1) были изготовлены методом распыления электронным пучком [91]. Отклик сенсоров был исследован при различных концентрациях газов и рабочих температурах. Продемонстрирован хороший отклик изготовленных сенсоров к парам этанола уже при температуре рабочего тела 150°C (рис.9–14).

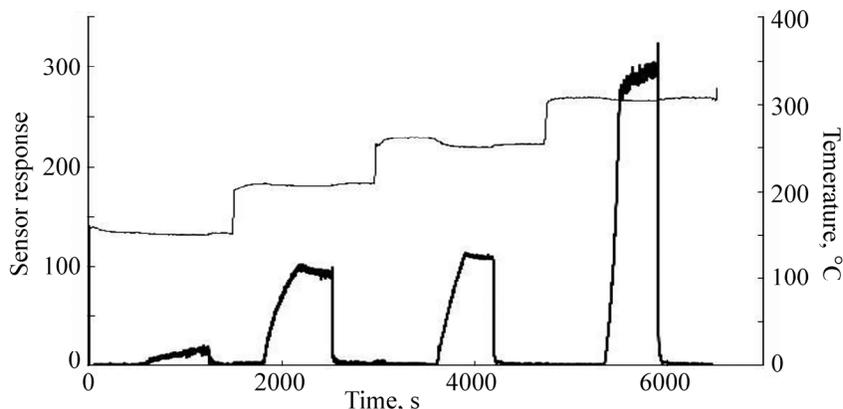


Рис.9. Отклик на пары этанола сенсоров, изготовленных из МСУНТ, декорированных $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, при различных температурах рабочего тела сенсора. Концентрация паров этанола была равна 5000 ppm. Данные о температуре рабочего тела приведены на рисунке на правой оси, об отклике – на левой оси [91].

Одномерные (1D коаксиальные) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{МСУНТ}$ -сенсоры были синтезированы в [92] методом осаждения атомных слоев с использованием в качестве прекурсоров ферроцена и кислорода. УНТ необходимо химически модифицировать. Легированные азотом УНТ были введены в указанные выше пленки Fe_2O_3 . Различные 1D-гетероструктурные коаксиальные УНТ были получены путем хорошо

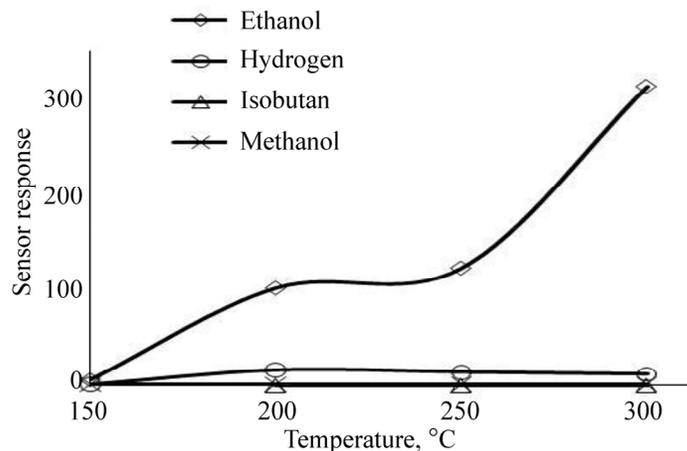


Рис.10. Отклик на тестируемые газы для сенсоров из ОСУНТ, декорированных α -Fe₂O₃ при различных температурах рабочего тела. Концентрация газа – 5000 ppm [91].

контролируемого роста Fe₂O₃ на N-УНТ. Такие трубки могут найти широкое применение в областях фотокатализа, газовых сенсоров и магнитоэлектронике.

Нанокompозиты Co_{1-x}Ni_xFe₂O₄/МСУНТ ($x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$) синтезировались зольтермическим методом, используя в качестве растворителя этиленгликоль. Такие нанокompозиты имели высокую селективность к аммонии [93].

Композитная пленка из нанослоя оксида кобальта и УНТ, которая была изготовлена с использованием преципитационно-окислительного метода, изменяла сопротивление при адсорбции и десорбции СО газа [94]. Адсорбция малого количества СО вела к большому изменению проводимости УНТ. Следовательно, УНТ может детектировать малые концентрации газа (низкого ppb уровня). Такой микро СО сенсор был интегрирован с соответствующей управляющей цепью по коммерческой 0.35 мкм МОП технологии. Управляющая цепь использовалась для конвертации сопротивления сенсора в напряжение. Преимущества сенсора –

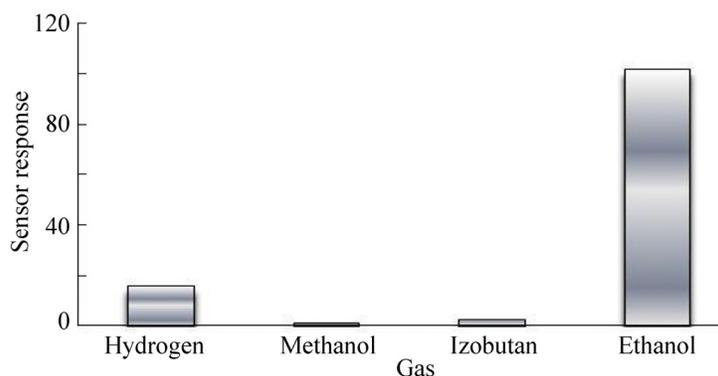


Рис.11. Чувствительность сенсоров, изготовленных из структуры α -Fe₂O₃/МСУНТ (25:1) при 200°C [91].

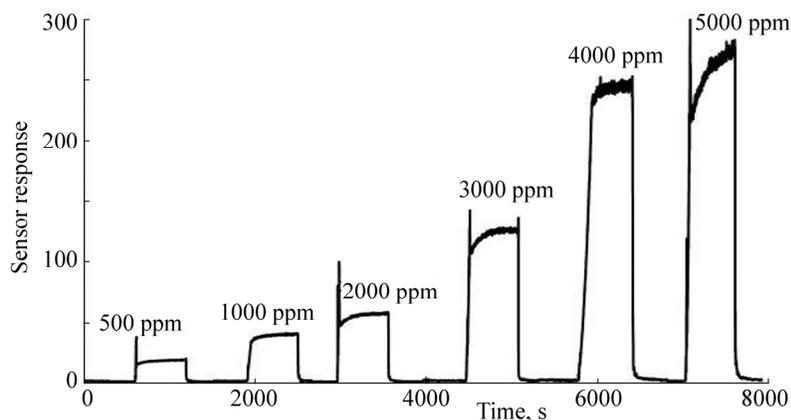


Рис.12. Отклик сенсоров, изготовленных из наноструктуры α -Fe₂O₃/МСУНТ (25:1) при различных концентрациях паров этанола. Температура рабочего тела сенсора – 300°C [91].

работа при комнатной температуре, быстрый отклик и простота последующих процессов. Чувствительность сенсора к СО была равна 0.19 при 34 мВ/ррm, а времена отклика и восстановления были равны 23 и 34 секундам, соответственно, при 200 ррm СО.

Нанокompозитные структуры, изготовленные из оксида кобальта и ОСУНТ для детектирования газов NO_x и H₂, имели 200%-ный отклик при 4% H₂ при комнатной температуре [95].

Оксид меди–УНТ пленочные газовые сенсоры этанола были изготовлены методами CVD (МСУНТ) и магнетронного распыления на постоянном токе (CuO пленки). Максимальный отклик сенсора наблюдался при температуре рабочего тела ~400°C [96].

Сенсоры на основе нелегированного и легированного WO₃ 1%-ного МСУНТ были изготовлены с использованием методов смешанной мощности и

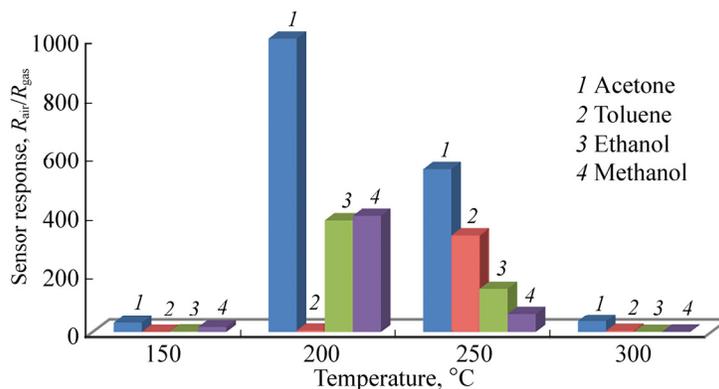


Рис.13. Отклик образцов к 1000 ррm ЛОС газам при различных рабочих температурах [91].

электронного распыления [97]. Чувствительность водороду наблюдалась в диапазоне 100–50000 ppm. Полученные результаты свидетельствуют, что тонкие пленки $WO_3/МСУНТ$ имели высокую чувствительность к водороду при пониженной рабочей температуре [98,99].

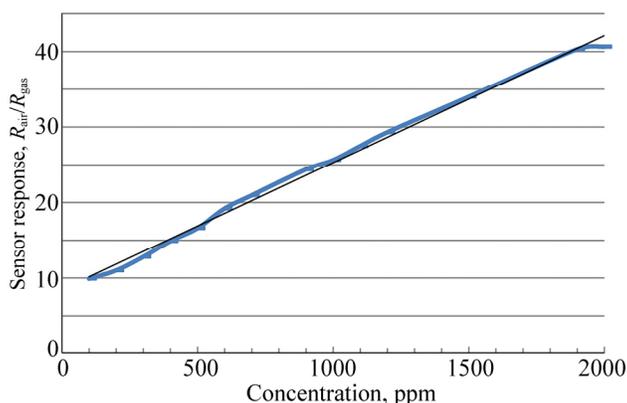


Рис.14. Зависимость отклика сенсора от концентрации паров ацетона [91].

7. Сенсоры, функционирующие при комнатной температуре

Представленные выше сенсоры функционируют при нагреве их рабочего тела. Лишь немногие авторы наблюдали некоторые газы, используя сенсоры без подогрева рабочего тела. Как отмечалось выше, NH_3 сенсор, изготовленный из композитного PVP полимера и УНТ пленки, показал довольно быстрый отклик при комнатной температуре [22]. Функционирующие при комнатной температуре водородные сенсоры были изготовлены на основе Pd наночастиц ($\sim 5 \text{ \AA}$), осажденных на поверхность ОСУНТ методом распыления электронным пучком [5,37]. Декорированные палладием ОСУНТ показали на 50% большую чувствительность к водороду для индивидуальных сенсоров по сравнению с пучком ОСУНТ, при этом при 400 ppm водорода наблюдалось 50%-ное изменение сопротивления. Время отклика было 5–10 с, время восстановления – около 400 с. Адсорбированные молекулы диссоциировали на атомы водорода, которые растворялись в Pd, что приводило к понижению работы выхода Pd. Это увеличивало поток электронов из Pd в ОСУНТ и уменьшало электрическое сопротивление. Этот процесс – обратимый.

Ниже будет показано, какие сенсоры имели лучший отклик и меньшие времена восстановления и отклика, чем изготовленные только на металлооксиде (например, SnO_2) и УНТ. Нанокompозитный сенсор аммиака $SnO_2/МСУНТ$, функционирующий при комнатной температуре, был изготовлен в [100] по стандартной тонкопленочной микроэлектронной технологии, используя и УНТ и

SnO₂. При комнатной температуре такой наносенсор проявлял высокую чувствительность к аммиаку и более быстрое время восстановления (менее 5 минут) в диапазоне газа от 60 до 800 ppm в сравнении с основанным только на УНТ сенсоре аммиака. 10 вес%-ный МСУНТ/SnO₂ композит был кальцинирован при 500°C в вакууме при 10⁻² торр. Как и ожидалось, сопротивление сенсора увеличивалось при его экспозиции в среде аммиака.

Увеличение сопротивления может быть следствием того, что композитный чувствительный слой становится полупроводником *p*-типа. Возможно, отклик композитного сенсора, в основном, может быть обеспечен МСУНТ, который, как хорошо известно, становится полупроводником *p*-типа [80–83]. По сравнению с УНТ сенсором аммиака [82,84] и таковым на основе SnO₂ [84–86], доложенным ранее, основанные на композите SnO₂/МСУНТ сенсоры имеют больший отклик к аммиаку уже при комнатной температуре.

Сенсоры, изготовленные из легированного SnO₂/МСУНТ композита, для детектирования NO₂ при комнатной температуре доложены в [100]. Ранее было показано [78,101,102], что введение УНТ в матрицу SnO₂ приводит к резкому увеличению отклика сенсора при очень малых рабочих температурах и даже при комнатной температуре. Возможно, главной причиной такого роста отклика является сосуществование двух различных обедненных слоев и соответствующих потенциальных барьеров [78,101]: одного на поверхности металлооксидных зерен и второго на границе раздела МСУНТ и металлооксида. Легированные азотом или бором УНТ, добавленные в матрицу SnO₂, увеличивали проводимость нанотрубок. Такой гибридный сенсор регистрировал концентрацию NO₂ в воздухе и демонстрировал по меньшей мере в 10 раз больший отклик к NO₂ при комнатной температуре по сравнению с сенсорами из «чистого» SnO₂ или легированного N или В УНТ. Легированные азотом МСУНТ сенсоры имели повышенные времена отклика и восстановления (порядка нескольких секунд).

В [103] показано, что SnO₂/МСУНТ композитные сенсоры в отличие от сенсоров, изготовленных на «чистых» диоксиде олова и УНТ, чувствуют двуокись азота и угарный газ. Такие гибридные сенсоры газочувствительны даже при комнатной температуре. Время восстановления в случае детектирования 1 ppm NO₂ было равно 4 и 3 минутам при функционировании при комнатной температуре и при 150°C, соответственно. Сенсоры, изготовленные из смеси промежуточного количества прекурсора двуокиси олова (20 мл) с 12 мг обработанной в окислительной плазме МСУНТ, также были чувствительны к угарному газу. Но чувствительность к нему значительно ниже, чем к двуокиси азота. Время отклика к 2 ppm CO равнялось 5 минутам. Такие сенсоры показывают понижение сопротивления при экспозиции CO при комнатной температуре. Этот результат согласуется с наблюдениями, полученными Жао и др. [104], Янгом и др. [105] и Лу и др. [106], и объясняются понижением работы выхода двуокиси олова в присутствии CO и уменьшением ее сопротивления.

Материал $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ был использован в [107]. Его максимальный отклик в диапазоне температур 25–100°C наблюдался при 25°C. Легирование $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SnO}_2$ 0.1%-ным УНТ увеличивает отклик к CO в диапазоне от 20 ppm до 1000 ppm.

Легированные платиной $\text{TiO}_2/\text{МСУНТ}$ композиты были получены золь-гель методом, использованы в качестве газочувствительных слоев резистивных сенсоров и протестированы [108]. Безотносительно от соотношения C/Ti формируется только анатазная фаза TiO_2 . Установлено, что наилучшими были образцы $\text{TiO}_2/\text{МСУНТ}$ композита с соотношением C/Ti от 3.5 до 17.0. Чувствительность к 0.5–3% водорода имела место только у Pt/ $\text{TiO}_2/\text{МСУНТ}$ сенсоров, что делает их перспективными в качестве детекторов утечки водорода.

Возможно также изготовление сенсоров из ОСУНТ. Сенсоры на базе $\text{SnO}_2/\text{ОСУНТ}$, полученных дуговым разрядом, предложены для детектирования NH_3 и O_3 при комнатной температуре [109,110]. Здесь также налицо синергетический эффект. Предел детектирования при комнатной температуре был ниже 20 ppb для NH_3 и O_3 . Быстрый отклик (несколько минут) и полное восстановление наблюдались при комнатной температуре. Водородный наносенсор на основе $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ОСУНТ}$, работающий вплоть до 4% водорода при комнатной температуре, предложен в работе [111].

Нанокompозиты $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{МСУНТ}$ ($x = 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$) были синтезированы золь-гель методом с использованием этиленгликоля в качестве растворителя. Такие нанокompозиты имели высокую чувствительность к аммиаку. Композитная пленка из наноксидов кобальта и УНТ (CoOOH/CNT), изготовленная преципитационно-окислительным методом, меняла сопротивление, когда пленка адсорбировала или десорбировала угарный газ. Адсорбция его малого количества (низкий ppb уровень) вела к значительному изменению проводимости УНТ. Такой микро CO сенсор был интегрирован с соответствующей схемой, изготовленной с использованием коммерческой 0.35 мкм МОП технологии и последующего процесса. Схема конвертировала значения сопротивления в напряжение. Последующий процесс включал соответствующее травление и покрытие газочувствительной пленкой. Сенсор функционировал при комнатной температуре, наблюдались малые времена отклика и восстановления (23 и 34 с при 200 ppm CO, соответственно).

В табл.2 сведены лучшие результаты, полученные на сенсорах из различных металлооксидов.

8. Сенсоры на основе металлооксида и графена

Такие материалы весьма перспективны для создания функционирующих при комнатной температуре газовых сенсоров из-за очень высокой подвижности

Табл.2.

Материал	Темп., °С	Концентр. газа, ppm	Времена отклика/восстан., сек	Литература	Детектир. газы
SnO ₂ -МСУНТ/Pd/Ru золь-гель 0.03 M Ru(OH)Cl ₃	120	200	10/1800 30/900 30–40/180–120	[88,89]	Изобутан, водород
SnO ₂ МСУНТ / Ru золь-гель 1:50 гидротерм. 1:4 и 1:8		200 250	5–7/60 1–2/10	[88,89]	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, изобутан
SnO ₂ -ОСУНТ золь-гель	КТ	1 < 20 ppb		[109]	NH ₃ , O ₃
SnO ₂ <N или B>/МСУНТ высокая селективность	КТ			[99]	NO ₂ , NH ₃ , CO
ОСУНТ/Pd, Pt				[37]	CO, NO
УНТ/Pt	120	50 ppb в NO ₂		[40]	NO ₂ , NH ₃ , CO ₂ , CH ₄ , H ₂
Co _{1-x} N _x Fe ₂ O ₄ /МСУНТ x = 0.2; 0.4; 0.5; 0.6; 0.8				[93]	NH ₃
CoOOH/УНТ СМОП <Pd> <Au, Ag>	КТ 150		23/34	[41,99]	CO (200 ppm), H ₂ , NO ₂ (500 ppm)
SnO ₂ <PtO ₂ , PdO, La ₂ O ₃ , CuO, Fe ₂ O ₃ > /МСУНТ ле- гир. 1 вес%				[59]	C ₂ H ₅ OH, жидкий нефтяной газ
Rh/МСУНТ (Rh, Ni, Au)/УНТ/Pd	КТ			[36]	NO ₂ , C ₂ H ₄ , CO, H ₂ , H ₂ S, C ₆ H ₆ , CH ₄ , NH ₃
SnO ₂ -МСУНТ (1%) е-пучок	180–380			[87]	Ксилен, NO ₂ , NH ₃ , CO
УНТ/Pd	120/КТ		60	[38]	O ₃ /H ₂
ОСУНТ/polyurethole				[24]	
Pt-TiO ₂ /МСУНТ золь-гель	Ок. КТ			[108]	H ₂
Fe ₂ O ₃ <N> 1D/УНТ				[92]	
CuO/МСУНТ	400–407			[96]	
SnO ₂ -МСУНТ кислород. плазма	КТ, 150		< 5 мин	[102]	NO ₂ , CO, NH ₃
Co ₃ O ₄ /SnO ₂ /УНТ 4:1	25-100			[106]	CO
rGO/УНТ/ SnO ₂	КТ		8/77	[116]	Ацетон, H ₂ S, NO ₂
МСУНТ-SnO ₂ (1:4, 1:24) 1:200 1:8, 1:50; 1:66	150 200–250 200			[90]	Ацетон, C ₂ H ₅ OH, толуол, CH ₃ OH

носителей заряда в графене при комнатной температуре, значительного изменения сопротивления образцов при адсорбции и десорбции различных газов, большой площади поверхности, хорошей физической и химической стабильности графена. «Чистый» графен может быть изготовлен различными методами и используется для детектирования газов при комнатной температуре. Газовые сенсоры на графене обсуждались нами ранее в работе [112]. Но сенсоры из восстановленного оксида графена (rGO) имеют недостатки – низкий отклик и большое время восстановления, что ограничивает их применение. Недавно двуокись олова SnO₂ как известный материал для реализации газочувствительных

структур был использован для модификации rGO для увеличения его чувствительности. Хорошо ориентированные нанопалочки SnO₂ на слое графена [113], SnO₂ наночастички/rGO [114–115] и SnO₂ нановолокна, декорированные rGO [116], успешно использованные для детектирования ацетона, водорода и двуокиси азота, требуют высоких температур нагрева. SnO₂-rGO гибридные сенсоры также были использованы для детектирования газов при низких температурах (даже комнатной температуре), но, к сожалению, важнейшие для сенсоров характеристики (чувствительность, времена отклика и восстановления) нуждаются в значительном их улучшении для удовлетворения критериям, необходимым для практического применения.

МСУНТ были введены в SnO₂-rGO гибриды [117], rGO-МСУНТ-SnO₂ гибриды были изготовлены гидротермальным методом. Сравнение их характеристик с известными металлооксид-rGO сенсорами для двуокиси азота показали, что они значительно улучшались после введения УНТ. NO₂ сенсоры, функционирующие при комнатной температуре, были изготовлены после осаждения дисперсии rGO-CNT-SnO₂ гибрида на керамическую подложку с предварительно напечатанными золотыми электродами. Такой гибридный сенсор продемонстрировал более высокую чувствительность, малые времена отклика и восстановления и лучшую стабильность по сравнению с NO₂ сенсорами на «чистом rGO» и rGO-SnO₂ гибриде.

9. О механизме отклика декорированных сенсоров к газам

Сегодня стало очевидным, что легирование металлооксидами УНТ ведет к лучшей чувствительности и меньшей температуре нагрева рабочего тела такого гибридного сенсора. Сегодня невозможно представить полную картину сложных процессов и явлений в таких структурах. Обратим внимание на следующее. МСУНТ имеют развитую поверхность и наноразмерную структуру, что обеспечивает большое количество состояний, с которыми могут реагировать газы. Детектирование различных газов может быть осуществлено при низких температурах нагрева рабочего тела сенсора. Электропроводность УНТ существенно выше по сравнению с электропроводностью металлооксидов, что может быть использовано для увеличения чувствительности газовых микросенсоров. Чаще всего УНТ приводят к уменьшению сопротивления результирующего композита. Частицы металлооксида, в основном, контролируют газочувствительность. Так как металлооксиды являются, в основном, полупроводниками *n*-типа, а МСУНТ – *p*-типа, существуют два обедненных слоя в этих гибридных пленках. Отметим, что первый обедненный слой локализован у поверхности металлооксида, второй – на границе раздела наночастица металлооксида – МСУНТ.

Создание наноканалов и формирование гетеропереходов приводит к увеличению чувствительности таких сенсоров, так как изменения высоты барьера

или проводимости чувствительного слоя металлооксида модулируют сопротивление. Последнее может быть причиной улучшения чувствительности газового сенсора при более низких температурах нагрева его рабочего тела. Чем выше концентрация УНТ, тем больше носителей заряда в наноструктуре. Когда МСУНТ/SnO₂ композит контактирует с NH₃ газом, молекулы NH₃ могут замещать предварительно адсорбированный кислород. Поэтому потенциальный барьер гетероперехода МСУНТ/SnO₂ может модулироваться, а проводимость композита меняться при контакте с аммиаком.

Конечно, обсужденные возможные механизмы требуют дальнейших уточнений и подтверждений на опыте и в теории. Отклик композитного тонкопленочного газового сенсора к тому же сильно зависит от технологии изготовления чувствительного материала. Например, если содержание МСУНТ 15%, диаметр трубок 60–100 нм, температура кальцинации 530°C при вакууме 10⁻² торр, толщина пленки 400 нм оптимальна. Этот результат подразумевает, что режимы технологии каждый раз должны быть оптимизированы.

10. Заключение

1. Использование «чистых» УНТ для создания газовых сенсоров неперспективно. Необходима их функционализация.
2. Декорирование УНТ может быть осуществлено с помощью органических материалов. Повышенная чувствительность и селективность детектирования NO₂, CO₂, NH₃, CH_x, диметиндиметилфосфата наблюдалась у УНТ, покрытой полиэтиленмином, полианилином и полипирролом.
3. УНТ газовые сенсоры, декорированные металлическими наночастицами/нанокластерами (платины, палладия, родия, никеля и золота), позволяют реализовать хорошие H₂, CH₄, CO, O₃, C₆H₆, NH₃, NO₂, C₂H₅OH и H₂S сенсоры (в некоторых случаях до их ppb уровня).
4. Композиты из металлооксидов, декорированных УНТ, очень чувствительны к многим газам. Большинство работ выполнено на УНТ, декорированных SnO₂. Модификация поверхности таких наносенсоров благородными металлами (Pt, Pd, Au, Rd, Ru) способствует значительному улучшению чувствительности и селективности сенсоров.
5. Наибольшие отклик, селективность и стабильность, а также времена отклика и восстановления наблюдались на МСУНТ/SnO₂/Pd гибридных сенсорах, сенсibilизированных рутением. При этом сенсibilизация УНТ–SnO₂ сенсоров в водных растворах Ru(OH)Cl₃ обеспечивает не только высокую чувствительность к водороду. Впервые измерен отклик нанокompозитных сенсоров к изобутану. Он отсутствует у сенсоров, изготовленных на основе и «чистого» УНТ и SnO₂ сенсоров, в случае же сенсора изобутана на основе

композита УНТ–SnO₂ наблюдается синергетический эффект и высокая чувствительность к изобутану, а также понижение температуры подогрева рабочего тела до 150–2000°C.

6. Такие сенсоры чувствительны к парам летучих органических соединений (ацетону, толуолу, парам этилового и метилового спиртов).
7. Тонкопленочные (в том числе, одномерные) сенсоры этанола были изготовлены также на основе УНТ–Fe₂O₃, а датчики водорода, горючего газа и NO_x – на УНТ с окисью кобальта, меди и двуокиси титана.
8. Значительный интерес вызвали разработки наносенсоров, функционирующих без подогрева (при комнатной температуре). Это – 10% SnO₂–УНТ нанокompозитный сенсор аммиака и двуокиси азота. Легирование УНТ азотом или бором и синтез его с металлооксидом SnO₂ позволяет резко увеличить проводимость наносенсора, его чувствительность к СО и NO₂. Наносенсоры на основе Co₃O₄–SnO₂, Pt//TiO₂/УНТ были чувствительны к водороду, NH₃ и O₃ на уровне концентрации газа 20 ppb.
9. Наносенсоры на основе вышеуказанных выше композитов металлооксид–УНТ имеют более высокое быстродействие (низкие времена включения и восстановления).
10. Гибридные SnO₂–восстановленный оксид графена rGO/ и rGO–УНТ–SnO₂ сенсоры также функционируют без подогрева.
11. Очевидно, что легирование УНТ металлооксидами ведет к увеличению чувствительности к газам, лучшему быстродействию наносенсоров и понижению температуры нагрева их рабочего тела (вплоть до комнатной температуры, когда предварительный нагрев не требуется). Обсужден возможный механизм отклика разработанных сенсоров. Несомненно, что различный тип проводимости металлооксидов и УНТ, изменение работы выхода (потенциального барьера) сенсора и параметров формируемых гетеропереходов необходимо детально изучить при анализе сложных процессов и явлений, имеющих место в исследуемых газочувствительных структурах.

Выражаю свою благодарность со-авторам публикаций в Армении, Венгрии, США и Швейцарии за многолетнее сотрудничество и плодотворные обсуждения.

Настоящая работа выполнена в рамках проектов NATO EAP.SFPP 984.587 и 13-1C075 ГК МОН РА.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Iijima. Letters to Nature, **354**, 56 (1991).
2. P.J.F. Harris. Carbon Nanotubes and Related Structures. Cambridge University Press, 1999.
3. Carbon Nanotubes. M. Endo, S. Iijima, M.S. Dresselhaus, eds., Pergamon Press, 1996.

4. **B. Mahar, C. Laslau, R. Yip, Y. Sun.** *IEEE Sensors*, **7**, 266 (2007).
5. **T. Zhang, S. Mubeen, N.V. Myung, M.A. Deshusses.** *Nanotechnology*, **19**, 332001 (2008).
6. **Ch. Li, E. Thostenson, T.W. Chou.** *Composites Science and Technology*, **68**, 1227 (2008).
7. **Y. Wang, J.T.W. Yeow.** *Sensors*, **2009**, 493904 (2009).
8. **A. Goldoni, L. Petaccia, S. Lizzit, R. Larciprete.** *J. Phys. Condens. Matter*, **22**, 0123001 (2010).
9. **M. Meyyappan.** *Carbon Nanotubes: Science and Applications*. Boca Baton Fl, CRC Press, 2005.
10. **W. Li, N.D. Hoa, D. Kim.** *Sensors and Actuators B*, **149**, 184 (2010).
11. **J.J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J.P. Lu.** *Nanotechnology*, **13**, 195 (2002).
12. **J. Kong, N.R. Franklin, C.W. Zhou et al.** *Science*, **287**, 622 (2000).
13. **J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu et al.** *Science*, **282**, 95 (1998).
14. **M.A. Hamon, P. Brownik et al.** *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 8 (2001).
15. **Ch. Gao, J. Zheng, H. Kong et al.** *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11925 (2005).
16. **A. Star, J.F. Stoddart, D. Steurman et al.** *Angew. Chem.*, **113**, 1771 (2001).
17. **F.L. Jin, S.J. Park.** *Carbon Letters*, **12**, 57 (2011).
18. **Y. Osada, D.E. Rossi.** *Polymer Sensors and Actuators*. Berlin, Springer, 2000.
19. **J. Janata, M. Jozowicz.** *Nat. Mater.*, **2**, 19 (2003).
20. **P.F. Qi, O. Vermesh, M. Crecu et al.** *Nano Lett.*, **3**, 347 (2003).
21. **A. Star, T.R. Han, V. Joshi et al.** *Adv. Mater.*, **16**, 2049 (2004).
22. **M. Joshi, R.P. Singh.** *Sensors and Actuators B*, **135**, 656 (2009).
23. **C.R. Field, J. Yeomb, A. Salehi-Khojina, R.I. Masela.** *Sensors and Actuators B*, **148**, 315 (2010).
24. **D.N. Huyen, N.T. Tung, T.D. Vinh, N.D. Thien.** *Sensors*, **12**, 7954 (2012).
25. **V. Aroutiounian.** *Hydrogen sensors*, In: *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. CRC Press, 2014; V. Aroutiounian, *Int. Sci. J. Altern. Energy and Ecology*, **3**, 21 (2005); V. Aroutiounian, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1145 (2007).
26. **T. Huebert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach.** *Sensors and Actuators B*, **157**, 329 (2011); H. Cu, Zh. Wang, Y. Hu. *Sensors*, **12**, 4417 (2012).
27. **J.D. Galipeau, R.S. Falkoner, J.F. Vetelino et al.** *Sensors and Actuators B*, **24**, 49 (1995).
28. **A. Ruez, J. Arbiol, A. Citera et al.** *Mater. Sci. Eng. C*, **19**, 105 (2002).
29. **A. Leghrib, F. Felten.** *Carbon*, **48**, 3477 (2010).
30. **M.G. Kong, H.D. Chapline.** *Adv. Mater.*, **13**, 1384 (2001).
31. **J.-C. Charlier, L. Arnaud, I.V. Avilov et al.** *Nanotechnology*, **20**, 375501 (2009).
32. **D.R. Kauffman, D.C. Sorescu, D.P. Schofield et al.** *Nano Lett.*, **10**, 958 (2010).
33. **Q. Zhao, M.B. Nardelli, W. Lu, J. Bernhoc.** *Nano Lett.*, **5**, 847 (2005).
34. **M.K. Kumar, S. Ramaprabhu.** *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11291 (2006).
35. **A. Star, V. Joshi, S. Skarupo et al.** *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21014 (2006).
36. **R. Leghrib, T. Dufour, F. Demoisson et al.** *Sensors and Actuators B*, **160**, 974 (2011).
37. **K. Li, W. Wang, D. Cao.** *Sensors and Actuators B*, **159**, 171 (2011).
38. **S.C. Colindres, K. Aguir, F.C. Sodi et al.** *Sensors*, **14**, 6806 (2014).
39. **L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano et al.** *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 1301 (2004).
40. **M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi et al.** *Thin Solid Films*, **520**, 9590965 (2011).
41. **C.-L. Dai, Y.-C. Chen, C.-C. Wu, C.-F. Kuo.** *Sensors*, **10**, 1753 (2010).
42. **N. Taguchi.** Patent Japan No. 45-38200, 1962; *Chemical Sensors*. T. Seiyama, ed., Tokyo, Kodasha Ltd. and Elsevier, 1981.

43. **V.M. Арутюнян.** Микроэлектроника, **20**, 337 (1991).
44. **V. Aroutiounian.** Porous silicon gas sensors, in Semiconductor gas sensors. R. Jaaniso, ed., Woodhead Publishing, 2013.
45. **V.M. Aroutiounian.** Use of Metaloxide, Porous Silicon and Carbon Nanotube Gas Sensors for Safety and Security, in Advanced Sensors for Safety and Security, A. Vaseashta, S. Khudaverdyan, eds., NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Chapter 9, 2012.
46. **V.M. Aroutiounian, H.V. Abovian, Z.N. Adamyan et al.** Method of Making Smoke Detector. Patent USA, No 5382341, 1995.
47. **A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian.** Sensors and Actuators B, **93**, 416 (2003).
48. **V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan.** Solar Energy, **78**, 581 (2005).
49. **G. Korotcenkov, I. Blinov, M. Ivanov, J.R. Stetter.** Solar Energy, **120**, 679 (2007).
50. **L. Berry, J. Brunet.** Sensors and Actuators B, **129**, 450 (2008).
51. **C.-T. Wang, M.-T. Chen.** Sensors and Actuators B, **150**, 360 (2010).
52. **A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian et al.** Int. J. Hydrogen Energy, **32**, 4101 (2007).
53. **A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian.** Int. J. Hydrogen Energy, **34**, 8438 (2009).
54. **V.M. Aroutiounian.** Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology, **4**, 40 (2007).
55. **V.M. Aroutiounian.** Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology, **1**, 11 (2006).
56. **V.M. Aroutiounian.** Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology, **2**, 11 (2007).
57. **G. Zhang, M. Liu.** Sensors and Actuators B, **69** 144 (2000).
58. **C.-T. Wang, M.-T. Chen.** Sensors and Actuators B, **150**, 360 (2010).
59. **N.V. Hieua, N. Dueb, T. Trunge et al.** Sensors and Actuators B, **144**, 450 (2010).
60. **R. Ionescu, E.H. Espinosa, R. Leghrib et al.** Sensors and Actuators B, **131**, 174 (2008).
61. **W.K. Hsu, S. Firth et al.** J. Mater. Chem., **1**, 1425 (2000).
62. **K. Hernadi, E. Ljubovic, J.W. Seo, L. Forro.** Acta Materialia, **51**, 1447 (2003).
63. **E. Ljubovic, K. Hernadi, J.W. Seo et al.** Chem. Phys. Lett., **378**, 9 (2003).
64. **A. Magrez, J.W. Seo, C.S. Miko et al.** J. Phys. Chem B, **109**, 10087 (2005).
65. **R. Smajda, M. Mionic, M. Duchamp et al.** Phys. Status Solidi (c), **7**, 1236 (2010).
66. **B. Reti, K. Nemeth, Z. Nemeth et al.** Phys. Status Solidi (b), **248**, 2475 (2011).
67. **R. Smajda, Z. Gyouri, A. Sapi et al.** J. Molecular Structure, **834**, 471 (2007).
68. **Z. Nemeth, C. Dieker, A. Kukovecz et al.** Compos. Sci. Technol., **71**, 87 (2011).
69. **P. Berki, Z. Nemeth, B. Reti et al.** Carbon, **60**, 266 (2013).
70. **Z. Nemeth, B. Reti, Z. Pallai et al.** Phys. Status Solidi (b), **1**, 51141 (2014).
71. **Z. Nemeth, Z. Pallai, B. Reti et al.** J. Coat. Sci. and Technology, **1**, 137 (2014).
72. **J. Xie, V.K. Varadan.** Mater. Chem. Phys., **91**, 274 (2005).
73. **M.H. Chen, Z.C. Huang, G.T. Wu et al.** Mater. Res. Bull., **38**, 831 (2003).
74. **W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria.** Appl. Catal. B: Environ., **56**, 301 (2004).
75. **O.K. Varghese, P.D. Kichambre.** Sensors and Actuators B, **81**, 32 (2001).
76. **Y.-L. Liu, H.-F. Yang, Y. Yang et al.** Thin Solid Films, **497**, 355 (2006).
77. **L. Zhao, L. Gao.** Carbon, **42**, 3251 (2004).
78. **B.-Y. Wei, M.-C. Hsu, P.-G. Su et al.** Sensors and Actuators B, **101**, 81 (2004).
79. **A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, C. Thanachayanont et al.** J. Electroceram., **17**, 45 (2006).
80. **S.G. Wang, Q. Zhang, D. J. Yang et al.** Diamond Relat. Mater., **13**, 1327 (2004).

81. **J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou et al.** *Science*, **287**, 622 (2000).
82. **M. Arab, F. Berger, F. Picaud et al.** *Chem. Phys. Lett.*, **433**, 175 (2006).
83. **E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch et al.** *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19717 (2004).
84. **V.V. Kovalenko, A.A. Zhukova, M.N. Rumyantsev et al.** *Sensors and Actuators B*, **126**, 52 (2006).
85. **J. Kaur, S.C. Roy, M.C. Bhatnagar.** *Sensors and Actuators B*, **96**, 1090 (2006).
86. **Y.-D. Wang, X.-H. Wu, Q. Su et al.** *Solid State Electron*, **45**, 347 (2001).
87. **K.-Y. Choi, J.-S. Park, K.-B. Park.** *Sensors and Actuators B*, **150**, 65 (2010).
88. **V.A. Aroutiounian, A.Z. Adamyan, E.A. Khachaturyan et al.** *Sensors and Actuators B*, **177**, 308 (2013).
89. **V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, E.A. Khachaturyan et al.** *Sensors and Actuators B*, **173**, 890 (2012).
90. **V. Aroutiounian, A. Adamyan, A. Sayunts et al.** *Int. J. Emerging Trends in Sci. and Technology*, **1**, 1309 (2014).
91. **V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan et al.** *Advances in Nano Research*, **3**, 1 (2015).
92. **X. Meng, M. Ionescu, M.N. Banis et al.** *J. Nanopart. Res.* **13**, 1207 (2011).
93. **Y. Tang, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang.** *Sensors and Actuators B*, **169**, 229 (2012).
94. **C.-L. Dai, Y.-C. Chen, C.-C. Wu, C.-F. Kuo.** *Sensors*, **10**, 1753 (2010).
95. **W. Li, H. Jung, N.D. Hoa et al.** *Sensors and Actuators B*, **158**, 229 (2011).
96. **M. Parmar, R. Bhati, V. Prasad, K. Rajann.** *Sensors and Actuators B*, **158**, 229 (2011).
97. **C. Wongchoosuk, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul et al.** *Sensors*, **10**, 7705 (2010).
98. **A. Bittencourt, E.H. Felten, Espinosa et al.** *Sensors and Actuators B*, **115**, 33 (2006).
99. **N.V. Hieu, L.T.B. Thuy, N.D. Chien.** *Sensors and Actuators B*, **129**, 888 (2008).
100. **R. Leghrib, A. Felten, J.J. Pireaux, E.L. Llobet.** *Thin Solid Films*, **520**, 966 (2011).
101. **Y. Chen, C. Zhu, T. Wang.** *Nanotechnology*, **17**, 3012 (2006).
102. **J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka et al.** *Chemical Vapor Depositions for Carbon Nanotubes Synthesis*, in *Carbon Nanotubes*. A.K. Mishra, ed., Nova Science Publishers, pp.87–106, 2013.
103. **R. Leghrib, R. Pavelko, A. Felten, A. Vasiliev.** *Sensors and Actuators B*, **145**, 411 (2010).
104. **L. Zhao, M. Choi, H.S. Kim, S.H. Hong.** *Nanotechnology*, **18** 445501 (2007).
105. **A. Yang, X.M. Tao, R.X. Wang, S.C. Lee.** *Appl. Phys. Letters*, **91**, 133110 (2007).
106. **G. Lu, L.E. Ocola.** *J. Chem. Advanced Materials*, **21**, 2487 (2009).
107. **R.-J. Wu, J.-G. Wu, M.-R. Yu et al.** *Sensors and Actuators B*, **131**, 306 (2008).
108. **L. De Luca, A. Donato, G. Apa, G.F. Santangelo.** *15-th Italian Conference on Sensors and Microsystems, AISEM 2010*, **91**, LNEE, 2011.
109. **S. Trocino, A. Donato, M. Latino et al.** *Sensors*, **12**, 12361 (2012).
110. **B. Ghaddab, J.B. Sanchez, C. Mavon et al.** *Sensors and Actuators B*, **170**, 67 (2012).
111. **W. Li, H. Jung, N.D. Hoal et al.** *Sensors and Actuators B*, **150**, 160 (2010).
112. **V.M. Aroutiounian.** *Graphene Sensors*, in *Graphene Science Handbook: Applications and Industrialization*, Volume 6 (in press).
113. **Z. Zhang, R. Zou, G. Song et al.** *J. Mater. Chem.*, **21**, 17360 (2011).
114. **G. Giovanni, S.G. Leonardi, M. Latino et al.** *Sensors and Actuators B*, **179**, 61 (2013).
115. **C. Marichy, P.A. Russo, M. Latino et al.** *J. Phys. Chem. C*, **117**, 19729 (2013).
116. **S.-J. Choi, B.-H. Jang, S.-J. Lee et al.** *ACS Appl. Mater. and Interfaces*, **6**, 2588 (2014).
117. **S. Liu, Z. Wang, Y. Zhang et al.** *Sensors and Actuators B*, **211**, 318 (2015).

ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼԻԶԱՑՎԱԾ ԱԾԽԱԾՆԱՅԻՆ ՆԱՆՈՒՆՈՂՈՎԱԿԱՑՑԻՆ ԳԱԶԱՅԻՆ
ՍԵՆՍՈՐՆԵՐ

Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Առանց լեգիրացման և տարբեր եղանակներով ֆունկցիոնալիզացված ածխածնային նանոխողովակների հիման վրա պատրաստված գազային սենսորները ունեն լուրջ թերություններ: Կատարված է օրգանական պոլիմերներով, խառնուրդներով, մետաղական նանոմասնիկներով/ նանոկլաստերներով ածխածնային նանոխողովակների ֆունկցիոնալիզացիայի ֆիզիկայի և տեխնիկայի, ինչպես նաև մետաղօքսիդներով ֆունկցիոնալիզացված ածխածնային նանոխողովակային նանոկոմպոզիտների հիման վրա խիստ բարելավված զգայնությամբ, ավելի լավ ժամանակային բնութագրերով և ավելի փոքր սպառվող հզորությամբ տարբեր կարևոր գազերի սովիչների իրագործելու հնարավորությունների վերլուծությունը:

FUNCTIONIONALIZED CARBON NANOTUBES GAS SENSORS

V.M. AROUTIOUNIAN

Gas sensors made from carbon nanotubes without their doping and functionalization by various methods have serious shortcomings. Analysis of physics and technics of functionalization of carbon nanotubes by organic polymers, impurities, metallic nanoparticles/nanoclusters, and use of nanotubes in metal oxide nanocomposites for realization of detectors of different important gases with dramatically improved response, better time characteristics and smaller consumed power is carried out.