ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ, ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Շահխաթունի Գևորգ Հարությունի

Կիսահաղորդչային գազազգայուն նանոկառուցվածքների հետազոտումը ռեզիստիվ և իմպեդանսային սպեկտրասկոպիայի եղանակներով

Ա.04.10 - «Կիսահաղորդիչների ֆիզիկա» մասնագիտությամբ տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ-2024

THE MINISTRY OF EDUCATION, SCIENCE, CULTURE AND SPORTS OF THE RA YEREVAN STATE UNIVERSITY

Shahkhatuni Gevorg

Investigation of semiconductor gas-sensitive nanostructures by the resistive and impedance spectroscopy methods

Thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences

Specialty 01.04.10 "Semiconductor Physics"

Abstract

YEREVAN-2024

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Երևանի Պետական Համայսարանի Ֆիզիկայի Ինստիտուտի գիտական խորհրդում։

Գիտական ղեկավար՝	տեխ. գիտ. դոկտոր, Մ. Ս. Ալեքսանյան
Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝	տեխ. գիտ. թեկնածու, Ն. Վ. Մարտիրոսյան
	ֆիզմաթ. գիտ. դոկտոր, Վ. Վ. Հարությունյան
Առաջատար կազմակերպություն՝	ՀՀ ԳԱԱ Ֆիզիկայի կիրառական պրոբլեմների ինստիտուտ

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2024թ. մայիսի 27–ին՝ ժամը 14:30–ին, Երևանի Պետական Համալսարանի Ֆիզիկայի 049 մասնագիտական խորհրդի նիստում (Երևան, հասցե՝ 0025, ք. Երևան, Ա. Մանուկյան 1) Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԵՊՀ գրադարանում։ Սեղմագիրն առաքված է 2024թ.-ի ապրիլի 25-ին։

049 մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար՝

հիզ. -մաթ. գիտ. թեկնածու համե Վ.Պ. Քալանթարյան

The thesis theme is approved at the Academic Council of the Institute of Physics at the Yerevan State University Scientific adviser: Doctor of Technical Sciences M. S. Aleksanyan Official opponents: Candidate of Technical Science N. V. Martirosyan Doctor of Phys. Math. Science V. V. Harutyunyan Institute of Applied Problems of Physics State (NAS RA) The leading organization:

The defense of the thesis will take place at 14:30 on 27 May 2024 on the session of the Specialized Council 049 Physics of the Yerevan State University.

Address: 1 Alex Manoogian Street, 0025 Yerevan, Armenia.

The thesis is available in the library of the Yerevan State University. The abstract is distributed on 25 April 2024.

Scientific secretary of the Specialized Council

Aur

Candidate of Phys. Math. Sciences Associate Prof. V.P. Kalantaryan

ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ

<u>Թեմայի արդիականությունը</u>

Հայտնի է, որ համաշխարհային տնտեսությունը գրանցում է ծավալների և զարգացման աննախադեպ աճ, որին ի պատասխան գրեթե ամենուր պահանջվում են ավելի բարձր պարամետրերով համակարգեր։ Խնդիրն ավելի է բարդանում, երբ խոսքը գնում է անվտանգային համակարգերի ներդրման և դրանց կիրառման մասին։ Մեզ շրջապատող և մարդկային գործունեությանը ծառայող գրեթե բոլոր միջավայրերում օգտագործվում են տարաբնույթ գազեր և նյութերի գոլորշիներ։ Նմանատիպ գազերի արտահոսքերի հայտնաբերման, դրանց հոսքերի կառավարման և կոնցենտրացիաների չափման լավագույն միջոցը փոքր չափսերով և դյուրակիր սենսորային կառուցվածքների կիրառումն է։ Այսպիսի սենսորների առջև դրված խնդիրները տարեցտարի բարդանում րնտրողունակությամբ, են՝ պահանջելով ավելի բարձր զգայունությամբ, արագագործությամբ և կալունությամբ օժտված համակարգեր։ Այս առումով, գազային սենսորների համար նոր կոմպոզիտային նյութերի սինթեզումը և դրանզ իիման վրա բարձր աշխատունակությամբ օժտված սենսորների պատրաստումը ու դրանց խորքային հետազոտումը՝ ուղղված այդ պարամետրերի լավարկմանը խիստ արդիական խնդիրներ են:

<u>Աշխատանքի հիմնական նպատակները</u>

- Հանգամանորեն ուսումնասիրել միա- և բազմակոմպոնենտ կիսահաղորդչային միացությունների և նանոկոմպոզիտ նյութերի էլեկտրաֆիզիկական ու գազազգայունության հատկությունները և դիտարկել դրանց՝ գազային սենսորներում կիրառման հնարավորությունները:
- Տարբեր եղանակներով սինթեզել նանոկառուցվածքային բազմաբաղադրիչ գազազգայուն նյութեր և դրանց հիման վրա պատրաստել ռեզիստիվ գազային սենսորներ։
- Կիրառելով և' ռեզիստիվ, և' իմպեդանսային մեթոդներ՝ հանգամանորեն ուսումնասիրել պատրաստված նանոկառուցվածքային սենսորների բնութագրերը՝ դրանց լավարկման նպատակով։

<u>Աշխատանքում առաջադրվել և լուծվել են հետևյալ խնդիրները</u>

- Տեխնոլոգիական տարատեսակ եղանակներով սինթեզվել են տարբեր բաղադրությամբ կիսահաղորդչային մետաղօքսիդային նանոկառուցվածքներ։
- <ետազոտվել են սինթեզված նյութերի կառուցվածքային և էլեկտրաֆիզիկական հատկությունները։
- Ստացված նանոկառուցվածքների հիման վրա պատրաստվել են ռեզիստիվ սենսորներ՝ օգտագործելով մշակված տեխնոլոգիական մեթոդներ։
- Պատրաստված սենսորների պարամետրերի լավարկման նպատակով դրանց բնութագրերը հետազոտվել են ոչ միայն ռեզիստիվ, այլ նաև իմպեդանսային եղանակով:
- Իմպեդանսային եղանակի կիրառումը սենսորների բնութագրերի ուսումնասիրման նպատակով թույլ է տվել ստանալ խորքային գիտելիքներ գազազգայունության մեխանիզմների և դրանց վրա ազդող ինարավոր գործոնների վերաբերյալ։

<u>Գիտական նորույթը</u>

- Մշակված, նոր և էժան տեխնոլոգիական մեթոդներով (ռեժիմներով) հաջողվել է սինթեզել տարբեր կիսահաղորդչային նանոկոմպոզիտներ, որոնց տվյալ բաղադրությունը առաջին անգամ օգտագործվել է տվյալ գազի հայտնաբերման համար։
- Մշակվել են պատրաստված սենսորների բնութագրերի չափման նոր մեթոդներ, որոնց միջոցով առաջին անգամ առաջ են քաշվել սենսորների համարժեք էլեկտրական շղթաները և դրանց կառուցվածքի ու սենսորների պարամետրերի միջև հարաբերակցությունները։

<u>Կիրառական նշանակությունը</u>

- 1. Մշակված տեխնոլոգիական ռեժիմների միջոցով աճեցված կոմպոզիտ նանոկառուցվածքները գործնականում կիրառելի են գազային սենսորներում։
- 2. Այստեղ օգտագործվող մետաղօքսիդային նյութերը և ածխածնային նանոխողովակներն օժտված են բավական բարձր մեխանիկական և քիմիական կայունությամբ, ինչպես նաև ունեն պարամետրերի ժամանակային կայունություն, որոնք խիստ կարևոր են սենսորներն իրական միջավայրում կիրառելու համար։
- Պատրաստված նանոկառուցվածքային ռեզիստիվ սենսորները չափսերով փոքր են, դյուրակիր և համատեղելի ժամանակակից միկրո- և նանոէլեկտրոնային համակարգերի հետ:
- 4. Սենսորների բնութագրերի խորքային հետազոտումն իմպեդանսային եղանակով թույլ է տալիս էականորեն բարելավել դրանց աշխատունակության բնութագրերը։
- 5. Պատրաստված սենսորներն ունակ են աշխատել նաև փոփոխական ազդանշանների կիրառմամբ, որը թույլ է տալիս դրանց ինտեգրումը բարձրիաճախային տիրույթներում աշխատող ժամանակակից էլեկտրոնային համակարգերին:

<u>Պաշտպանությանը ներկայացված հիմնական դրույթները</u>

- 1. Մշակված ճշգրիտ տեխնոլոգիական մեթոդների և ռեժիմների կիրառումը բերել է գազազգայուն կոմպոզիտային նյութերի հաջող սինթեզման։
- Մետաղօքսիդային նանոկոմպոզիտների բաղադրությունների ճշգրիտ ընտրությունը (Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշո.%), Fe₂O₃:ZnO (60:40 մոլ.%), ZnO:La+1ատ.%La, ZnO+2ատ.%La, SnO₂+1ատ.%Co, բազմապատ ածխածնային նանոխողովակներ (ԲԱՆԽ):SnO₂ (5:95 կշո.%), SnO₂/ԲԱՆԽ (75:25 կշո.%) և ԲԱՆԽ/SnO₂ (1:600)) բերել է դրանց բարձր զգայունության (S~5-5000) ջրածնի, ամոնիակի, ացետոնի, էթանոլի, հեղուկացված նավթային գազի և ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների (ՋՊԳ) նկատմամբ։
- 3. Ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների նկատմամբ զգայուն SnO₂/ԲԱՆԽ կոմպոզիտ նյութի և պոլիմիդե ճկուն տակդիրի էֆեկտիվ համակցումը բերել է սենսորի գազազգայունության բնութագրերի կայունության՝ բազմակի ճկումների նկատմամբ։
- 4. Ուլտրամանուշակագույն (ՈւՄ) ճառագայթների կիրառումը Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշռ. %) սենսորի ակտիվ մակերևույթին բերում է ՋՊԳ-ի նկատմամբ բարձր զգայունության (S~12-20)՝ հաստատված և՛ ռեզիստիվ, և՛ իմպեդանսային սպեկտրասկոպիայի (ԻՍ) մեթոդներով։
- 5. ԻՍ եղանակով հետազոտվող գազազգայուն նյութերի համար ընտրված համարժեք էլեկտրական շղթաները մեծապես համընկնում են հայտնի փորձարարական

արդյունքների հետ, որը արդարացնում է ԻՍ եղանակի կիրառումը գազային սենսորների հետազոտությունների համար։

<u>Տպագրություններ</u>

Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրվել են 13 գիտական հոդվածներում, ներկայացվել են 4 գիտաժողովների նյութերում և ձեռք են բերվել 3 արտոնագրեր։ Տպագրված աշխատանքների ցուցակը բերված է ատենախոսության վերջում։

<u>Աշխատանքի կառուցվածքը և ծավալը</u>

Ատենախոսությունը բաղկացած է ներածությունից, 4 գլուխներից և գրականության ցանկից, որն իր մեջ ներառում է 136 հղում։ Աշխատանքում առկա են 70 նկար, 3 աղյուսակ։ Աշխատանքի ընդհանուր ծավալն է 125 էջ։

<u>Աշխատանքի բովանդակությունը</u>

Ներածության մեջ ներկայացված են թեմայի արդիականությունը, աշխատանքի նպատակը, ստացված արդյունքների գիտական նորույթը, գործնական արժեքը, ինչպես նաև բերված են պաշտպանությանը ներկայացվող հիմնական դրույթները։

Առաջին գլխում ներկայազված են ժամանակակից կիսահաղորդչային գազային սենսորների տեսակները, դրանց կառուցվածքն ու առանձնահատկությունները: Մանրամասն ներկայազվել են սենսորներին բնութագրող կարևորագույն պարամետրերը, որոնգիգ են գազազգայունությունը, րնտրողունակությունը, արագագործությունը, կայունությունը և այլն։ Բերված է նաև իմպեդանսային սպեկտրասկոպիկ հետազոտման մեթոդի նկարագիրը։ Այստեղ ներկայացված են վերջին տարիներին տարբեր հետազոտողների կողմիզ առաջարկված սենսորների բնութագրերը և դրանց պատրաստման տեխնոլոգիական եղանակները։

Երկրորդ գլխում ներկալազված են նանոկոմպոզիտային գազազգայուն նյութերի հիման վրա ռեզիստիվ սենսորների պատրաստման սինթեզման և դրանց առանձնահատկությունները։ տեխնոլոգիական Այստեղ ներկայազված են նաև ստազված թաղանթների կազմաբանական, կառուզվածքային L բյուրերական բնութագրերը։ Ներկալացված է նաև սենսորների բնութագրերի չափման ռեզիստիվ և իմպեդանսային կայանքների նկարագիրը, ինչպես նաև մեր կողմիզ օգտագործված սենսորային տակդիրների կառուցվածքը։ Մասնավորապես՝ պինդֆազային սինթեզման եղանակով պատրաստվել են Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշո.%), Fe₂O₃:ZnO (60:40 մոլ.%), ZnO:La+1uun.%La, ZnO+2wm.%La և SnO₂+1wm.%Co կիսաիաղորդչային բազմակոմպոնենտ թիրախներ։ Fe_2O_3 :ZnO (80:20 կշռ.%) թիրախի կազմաբանությունը ուսումնասիրվել է տեսածրող էլեկտրոնային մանրադիտակով (ՏԷՄ) (MIRA 3 LMH-Tescan), որի պատկերներից պարց է դարձել, որ հետազոտվող նյութի ծակոտիների միջին չափսերը 5-10 մկմ կարգի են (Նկ. 1)։ Թիրախը ուսումնասիրվել է նաև EDX (Energydispersive X-ray spectroscopy) տարրային վերյուծության միջոցով, որը հաստատել է Fe, Zn և O տարրերի առկայությունը թիրախային նյութում։



Նկ. 1 Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշո.%) թիրախի ՏէՄ պատկերը։

 Fe_2O_3 :ZnO նյութի բյուրեղական կառուցվածքը վերլուծվել է նաև փոխանցող էլեկտրոնային մանրադիտակի (ΦէՄ) միջոցով (EFTEM Jeol 2200 FS, JEOL Ltd, Tokyo, Japan) և հաստատվել է մասնիկների 15-30 նմ տրամագիծը, ինչպես նաև ZnO-ի հեքսագոնալ կառուցվածքը (Եկ. 2):



Նկ. 2 Fe₂O₃:ZnO նյութի ФէՄ պատկերը:

Պինդֆազային սինթեզման եղանակով նստեցվել է նաև ZnO+1ատ.%La պարունակությամբ թիրախ։ Այս և տարբեր թիրախների սինթեզումից հետո կատարվել է նստեցում մագնետրոնային և էլեկտրոնաճառագայթային փոշեցրման եղանակների միջոցով։ Մասնավորապես՝ Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշռ.%) թիրախից մագնետրոնային փոշեցրման եղանակով նստեցվել է գազազգայուն թաղանթը, որի SէՄ պատկերը ներկայացված է Նկ. 3-ում։ Zn-ի իրական կոնցենտրացիաները թիրախային նյութում և թաղանթում համապատասխանաբար կազմել են 21.2 և 19.4 կշռ.%՝ մի փոքր շեղվելով նախնական հաշվարկված արժեքից (20 կշռ.%)։ Ենթադրվում է, որ նման շեղումները պայմանավորված են չափիչ սարքերի և տեխնոլոգիական գործընթացների առանձնահատկություններով (Նկ. 4)։



Նկ. 3 Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշո.%) թաղանթի ՏէՄ պատկերը։



Նկ. 4 Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշп.%) թաղանթի փարրային անալիզի (EDX) արդյունքները։

Մագնետրոնային փոշեցրման եղանակով ստացվել են նաև Fe_2O_3 :ZnO (60:40 մոլ.%) և SnO_2+1 ատ.%Co թաղանթները։ Էլեկտրոնաճառագայթային նստեցման եղանակով ճկուն տակդիրի վրա նստեցվել է ԲԱՆԽ։SnO₂ (5:95 կշռ.%) թաղանթ (SnO₂-ի փոշու հետ խառնված ԲԱՆԽ-ներ, Nanoshel-UK Ltd., արտաքին տրամագիծը՝ ~80-100 նմ, երկարությունը՝ ~3-8 մկմ, մաքրությունը՝ 99%), որի հաստությունը (180 նմ) չափվել է Alpha-Step D-300 (KLA Tencor) պրոֆիլոմետրի միջոցով։

Uտենախոսության շրջանակներում նանոկառուցվածքային թաղանթներ պատրաստվել են ոչ միայն ֆիզիկական նստեցման եղանակով (PVD), այլ նաև տարատեսակ քիմիական եղանակներով (CVD)։ Մասնավորապես՝ պատրաստվել են 75:25 կշռ.% SnO₂/PUUԵ և PUUԵ/SnO₂ (1:600) քաղադրությամբ թաղանթները։ 75:25 կշռ.% SnO₂/PUUԵ (Nanoshel-UK Ltd UK, SnO₂-ի փոշու հատիկի տրամագիծը՝ 20– 40 նմ, PUUԵ-ի տրամագիծը՝ 10–30 մկմ, PUUԵ-ի երկարությունը՝ 100–900 մկմ) թաղանթը նստեցվել է 130 մկմ հաստությամբ ճկուն պոլիմիդային թիթեղի վրա՝ ցենտրիֆուգման եղանակով (Centrifug-Laurell WS-650HZB-23NPPB)։ Հանվել է SnO₂:PUUԵ նյութի ռենտգենյան պատկերը՝ Empyrean (λ CuKα), Malvern Panalytical կայանքի միջոցով (Եկ. 5), որտեղ առկա են Sn-ի և C-ի պիկերը։



Նկ. 5 ՏոՕշ։ԲԱՆԽ (75։25 կշո.%) թաղանթի ռենտգենյան պատկերը։

ԲԱՆԽ/ՏոՕ₂ (1:600) նանոկոմպոզիտային բաղադրությունը ստացվել է հիդրոջերմային սինթեզման եղանակով։ Որպես սենսորային տակդիր օգտագործվել են բազմասենսորային հարթակներ (TESLA BLATNA, Չեխիա), որոնց վրա նախօրոք պատրաստվել են պլատինե սանրաձև էլեկտրոդներ, ջեռուցիչ և ջերմաստիճանային սենսոր (Pt 1000)։ Հանվել է մաքուր ԲԱՆԽ-ների ՏԷՄ պատկերը (Նկ. 6), որտեղ ակնհայտ է նանոխողովակների առկայությունը։



Նկ. 6 ԲԱՆԽ-ների ՏԷՄ պատկերը։

<u>Երրորդ գլխում</u> ռեզիստիվ եղանակով մանրամասն ուսումնասիրվել են պատրաստված սենսորների պարամետրերը ջրածնի, ամոնիակի, ացետոնի, էթանոլի, հեղուկացված նավթային գազի և ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիների նկատմամբ։ Fe₂O₃:ZnO (60:40 մոլ.%) Մասնավորապես՝ սենսորը 250°C աշխատանքային զգայունություն Ļ ցուցաբերել ջերմաստիճանում բարձր ամոնիակի quuðn կոնգենտրագիաների նկատմամբ (27 ppm' S=2, 14 ppm' S=1.5)։ Fe₂O₃:ZnO սենսորի ամոնիակի դիմադրության փոփոխությունը չափվել F aninn2ni տարբեր կոնցենտրացիաների նկատմամբ՝ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում (Նկ. 7)։ Սենսորը զույզ է տվել գրեթե ամբողջությամբ վերականգնելի արձագանքմանվերականգնման բնութագրեր։ Արձագանքման և վերականգնման ժամանակները չեն գերազանցել մի քանի տասնյակ վայրկյանները։ Սենսորը գրեթե ամբողջությամբ վերականգնվում է նույնիսկ ամոնիակի կոնցենտրացիաների բավական բարձր արժեքների դեպքում (~1096 ppm)։ Արձագանքման և վերականգնման նմանատիպ

բնութագրերը պայմանավորված են 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանով, որի դեպքում ֆիզիկաքիմիական պրոցեսների ակտիվացիայի համար ստացվում են ադսորբցիայի և դեսորբցիայի բավարար էներգիաներ։



Նկ. 7 Fe₂O₃:ZnO иենипրի դիմադրության փոփոխությունն ամոնիակի գոլորշիների տարբեր կոնցենւրրացիաների նկատմամբ 250°С աշխատանքային ջերմաստիճանում։

Ուսումնասիրվել է ԲԱՆԽ/ՏոՕշ (1:600) նանոկոմպոզիտային սենսորի զգայունությունը ազետոնի գոլորշիների նկատմամբ։ Առավելագույն արձագանքը դիտվել է 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, որի դեպքում ազետոնի գոյորշու 20 ppm-ի կոնցենտրացիայի դեպքում սենսորի դիմադրությունը փոխվել է 7.4 անգամ։ ԲԱՆԽ/ՏոՕշ սենսորի արձագանքը չափվել է ացետոնի գոլորշու տարբեր կոնցենտրացիաների նկատմամբ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում (Նկ. 8a)։ ԲԱՆԽ/ՏոՕշ սենսորի դիմադրությունը նույնիսկ 400 ppb կոնցենտրացիալի նկատմամբ փոխվել է 1.2 անգամ։ Հավելենք, np սենսորի արձագանքի կախվածությունը ազետոնի qnjnp2nL կոնցենտրացիալից գծալին է (Նկ. 8b), ինչը թույլ է տալիս զգալունության արժեքների մոտարկում ներկայացված կոնցենտրացիաների հարակից տիրույթներում։



Նկ. 8 ԲԱՆԽ/ՏոО₂ иենսորի արձագանքը ացեփոնի գոլորշու փարբեր կոնցենփրացիաների դեպքում (400 ppb- 20 ppm) (а) և иենսորի արձագանքի կախվածությունը ացեփոնի գոլորշու կոնցենփրացիայից (b):

Էթանոլի գոլորշիների հայտնաբերման համար պատրաստվել է ZnO+1ատ.%La կառուցվածքով սենսոր։ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում հետազոտվել է ZnO<La> սենսորի արձագանքը էթանոլի գոլորշիների տարբեր կոնցենտրացիաների համար (Նկ. 9)։ Սենսորը հայտնաբերել է էթանոլի գոլորշիներ սկսած 0.7 ppm կոնցենտրացիայից, իսկ ավելի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում (34 ppm) սենսորի արձագանքը հասել է ավելի քան 19-ի։ ZnO+1ատ.%La սենսորի արձագանքը կախված կոնցենտրացիայից եղել է գրեթե գծային և ցուցաբերել է կրկնելի վարքագիծ՝ 6.7 ppm էթանոլի կոնցենտրացիայի յոթ ցիկլերի համար։



Նկ. 9 ZnO<La> սենսորի արձագանքը տարբեր ջերմաստիճաններում՝ 675 ppm էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ։

Պատրաստվել են նաև տարբեր կառուցվածքներով օրածնի սենսորներ։ Մասնավորապես՝ ԲԱՆԽ։ՏոՕ₂ (5:95 կշռ.%) կառուցվածքով ճկուն սենսորը, որը զգալունության առավել մեծ արժեքներ, ինչպես նաև արձագանքման և վերականգման համեմատաբար փոքր ժամանակներ է ցուցաբերել սկսած 100°C ջերմաստիճանից։ Սենսորի զգայունության բնութագրերը բավականին մոտ են եղել 100°C և 150°C ջերմաստիճաններում, սակայն 150°C ջերմաստիճանի դեպքում սենսորի արձագանքը մոտավորապես 1.6 անգամ ավելի մեծ է եղել, քան 100°С-ում։ Քանի որ այս երկու ջերմաստիճաններում արձագանքման արժեքները էականորեն տարբեր չեն, և ավելի բարձր աշխատանքային ջերմաստիճանում էներգիայի սպառումը բավական մեծ է (535 Վտ՝ 100°C և 980 Վտ՝ 150°C-ում), նախրնտրելի է եղել դիտարկել 100°C-ը որպես աշխատանքային ջերմաստիճան։ Արդյունքները զույզ են տվել, որ սենսորը զգայի արձագանք է զուզաբերել (2.5 անգամ) անգամ 25 ppm H₂-ի նկատմամբ (Նկ. 10)։



Նկ. 10 ԲԱՆԽ։ՏոՕ₂ (5:95 կշռ. %) ճկուն սենսորի արձագանքը ջրածնի տարբեր կոնցենտրացիաների նկատմամբ՝ 100°С աշխատանքային ջերմաստիճանում։

Հատկանշական է, որ ինչպես մաքուր ՏոՕ₂-ի, այնպես էլ մաքուր ԲԱՆԽ-ների վրա հիմնված սենսորներն ունեն չափազանց թույլ զգայունություն H₂-ի նկատմամբ։ Նախնական ուսումնասիրություններ են իրականացվել սենսորի ճկման հատկությունները ուսումնասիրելու համար։ Սենսորի զգայունությունը գրեթե կախված չի եղել ճկումների քանակից և ճկման աստիճանից։

Պատրաստվել է նաև Fe_2O_3 :ZnO (60:40 կշռ.%) կառուցվածքով ջրածին հայտնաբերող սենսոր։ Սենսորը ջրածնի նկատմամբ զգայունություն է ցուցաբերել արդեն 50°C ջերմաստիճանում ունենալով 1000-ից բարձր արձագանքման արժեք։ Ամենաբարձր զգայունությունը դիտվել է 100°C աշխատանքային ջերմաստիճանում, որի դեպքում գազի ազդեցությունը հանգեցրել է գազազգայուն թաղանթի դիմադրության նվազման ավելի քան 5000 անգամ։ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանում հետազոտվել է Fe_2O_3 :ZnO սենսորի զգայունությունը ջրածնի 75-2000 ppm կոնցենտրացիաների նկատմամբ (75 ppm ջրածնի կոնցենտրացիայի դեպքում սենսորի դիմադրությունը փոխվել է ավելի քան 11 անգամ)։

Ջրածնի պերօքսիդի գոլորշիներ հայտնաբերելու նպատակով պատրաստվել են մի Fe₂O₃:ZnO (80:20 µ2n.%) µwnniguwbpnu սենսորներ։ Մասնավորապես՝ 2mbb գազազգայուն թաղանթը ցուցաբերել է զգայունություն անգամ ջրածնի չափազանզ զածը կոնզենտրազիաների նկատմամբ։ <ետազոտություններ են կատարվել 25-250°C ջերմաստիճաններում պերօքսիդի գոլորշիների 3-225 ppm կոնզենտրազիաների դեպքում։ Դիտվել է սենսորի չափազանց բարձր զգալունություն նույնիսկ առանց ՈւՄ ճառագալթների ազդեզության։ Արձագանքի ջերմաստիճանալին կախվածության կորում առավելագույն զգալունությունը դիտվել է 150°C-ում, որի դեպքում արձագանքման արժեքը գերազանցել է 2600-ը։ Սենսորը բավարար զգայունություն է ունեզել նույնիսկ սենյակային ջերմաստիճանում (S=23), ինչը ապացուցում է քիմսորբցիոն երևույթների առկալությանը առանց լրացուցիչ ջերմալին ազդեցության։ Չնալած սենյակալին ջերմաստիճանում սենսորի արձագանքի առկալությանը, այստեղ արձագանքման և վերականգնման ժամանակները գերազանզել են տասնյակ րոպեները՝ զույզ տալով այս ջերմաստիճանում սենսորի բավականին անարդյունավետ աշխատանքը, մինչդեռ ավելի բարձր ջերմաստիճաններում (>200°C) դրանք վայրկյանների կարգի են եղել։ Այս վարքագիծը կանխատեսելի է, քանի որ քիմիական ռեակզիաների և գազի դիֆուզիալի տեմպերը հակված են աճել ջերմաստիճանի բարձրազմանը զուգընթաց։ Սենսորի արձագանքման/վերականգնման ժամանակները և աշխատանքային ջերմաստիճանը նվազեցնելու ամենատարածված ու արդյունավետ միջոցներից է հանդիսանում նրա ակտիվ մակերևույթը ՈւՄ ճառագայթների ազդեցության ենթարկելը։ ՈւՄ ազդեցությամբ Fe₂O₃:ZnO սենսորի արձագանքները գրանցվել են տարբեր ջերմաստիճաններում (25– 250°C)՝ ՋՊԳ-ի 1.5 ppm կոնգենտրագիայի համար։ Սենյակային ջերմաստիճանիգ սկսած սենսորի արձագանքը նվազել է, իսկ 200° C-իզ՝ դարձել է որոշակիորեն կալուն, ինչը միանշանակ թույլ է տվել որպես աշխատանքային ջերմաստիճան ընտրել հենգ սենյակայինը։ Ենթադրվում է, որ ՈւՄ ճառագայթների առկայությունը բարենպաստ պայմաններ է ստեղծում գազի ադսորբզիայի և ցանզի հետ հետագա փոխազդեցության համար, իսկ ՈւՄ ճառագալթների կիրառումը տաքացման հետ միասին հանգեցնում է ՋՊԳ-ի դեսորբցիալի արագության աճին՝ միևնույն ժամանակ առաջացնելով քիմիական ռեակզիաների տեմպի զգայի աճ։ Ավելին, առանց լրազուզիչ տաքազման, թաղանթի մակերևույթին ՈւՄ ճառագայթների առկայությունը բավարար է թե՛ Fe₂O₃, և թե՛ ZnO

նյութերի հաղորդականության գոտիներում ազատ էլեկտրոնների առաջացման համար, ինչը հանգեցնում է նանոհատիկների միջև Շոտկիի արգելքների նվազման։ Սենսորը ցուցաբերել է գրեթե նույն արձագանքը սենյակային ջերմաստիճանում ՈւՄ ճառագայթների ազդեցությամբ և առանց դրանց, համապատասխանաբար 3 և 225 ppm ՋՊԳ-ի կոնցենտրացիաների համար (Նկ. 11)։ ՈւՄ ճառագայթի առկայությունը սենսորի մակերևույթին ոչ միայն հանգեցրել է սենսորի արձագանքի զգալի բարելավմանը, այլև ավելազրել է արձագանքման և վերականգնման արագությունները։



Նկ. 11 Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշռ. %) սենսորի արձագանքման կորերը ՋՊԳ-ի 3 և 225 ppm կոնցենտրացիաների համար համապատասխանաբար ՈւՄ ճառագայթների ազդեցությամբ և առանց դրանց։

Ենթադրվում է, որ ՈւՄ ճառագայթման արդյունքում առաջացած էլեկտրոն-խոռոչ զույգերը ինտենսիվորեն մասնակցում են կիսահաղորդչի մակերևույթին տեղի ունեցող քիմսորբցիոն գործընթացներին և զուգահեռաբար դրանք խթանում են նաև քիմիական ռեակցիաներում էլեկտրոնների փոխանակման արագությանը [1]։

Ճկուն պոլիմիդե տակդիրի վրա պատրաստվել է նաև ՋՊԳ հայտնաբերող SnO₂/ԲԱՆԽ (75:25 կշռ.%) կառուզվածքով սենսոր։ Սենսորի արձագանքը ՋՊԳ-ի 1.5 ppm կոնգենտրագիայի նկատմամբ չափվել է 25–150°C ջերմաստիճանային միջակայքում՝ ՈւՄ ճառագայթների ազդեզությամբ և առանզ դրանզ։ Առավելագույն արձագանքները եղել են համապատասխանաբար են 428 և 410. ոոոնք դիտվել 75 և 125°C ջերմաստիճաններում։ Հաշվի առնելով, որ սենսորի արձագանքի արժեքը սենյակային ջերմաստիճանում հասել է 44-ի, մինչ ճկուն տակդիրի դեպքում զանկալի չէ այն տաքազնել, որպես սենսորի աշխատանքալին ջերմաստիճան ընտրվել է սենլակալինը՝ ՈւՄ ազդեզությամբ։ Ինչպես և նախորդ ՋՊԳ-ի սենսորի դեպքում ՏոՕշ։ԲԱՆԽ կառուցվածքը ավելի գածը կոնգենտրագիաների համար (1.5–20 ppm) գուցաբերել է արձագանքի գծայնություն։ Պատրաստվել են նաև մաքուր անագի օքսիդի և մաքուր ԲԱՆԽ-ների վրա հիմնված սենսորներ՝ համեմատելու գազազգայնության բնութագրերը SnO2:ԲԱՆԽ նանոկոմպոզիտային նյութի հետ։ Երկու սենսորներն էլ չափազանզ զածո զգալունություն են զուզաբերել ՋՊԳ-ի նկատմամբ, ինչը արդարազնում է ԲԱՆԽ-ների ներմուծումը SnO2-ի մեջ։ Ածխածնի նանոխողովակները մեծացնում են գացացգայուն նյութի էֆեկտիվ մակերեսը (որը բերում է զգայունության աճին), օժտում են նյութին բարձր ճկունությամբ, իսկ դրանզում լիզքակիրների բարձր շարժունակության շնորհիվ մեծանում է նաև սենսորի արագագործությունը [2]։ Որպես սենսորի արագագործության արտացոլում, սենլակալին ջերմաստիճանում ստացվել է SnO2:ԲԱՆԽ սենսորի դինամիկ արձագանքման/վերականգնման կորերը՝ ՋՊԳ-ի 3 ppm կոնցենտրացիայի համար։ Սենսորի արձագանքման և վերականգնման ժամանակները կազմել են համապատասխանաբար 39 և 140 վ (Նկ. 12)։



Նկ. 12 ՏոՕշ:ԲԱՆԽ (75:25 կշռ. %) սենսորի դիմադրության փոփոխությունը՝ ՋՊԳ-ի 3 ppm կոնցենփրացիայի դեպքում։

Հգայուն թաղանթի մեխանիկական և քիմիական կայունությունը ու դրանցից կախված սենսորի այլ պարամետրերի կայունությունը ստուգվել է ճկուն տակդիրը բազմակի անգամ ենթարկելով ճկումների՝ 90 աստիճանով։ Ինչպես ցույց է տրված Նկ. 13-ում, իրականացվել են ճկման 13 փորձարկում՝ ավելացնելով սենսորի ճկումների թիվը՝ 0-ից մինչև 1200։ Այսպիսով փորձնականորեն հաստատվել է սենսորի արձագանքի բարձր կայունությունը ճկման նկատմամբ։



Նկ. 13 SnO2:ԲԱՆԽ (75:25 կշռ.%) ճկուն սենսորի արձագանքի սենսորի բազմակի ճկումների դեպքում։

<u>Չորրորդ գլխում</u> ներկայազված են սենսորների պարամետրերի ԻՍ եղանակով ԻՍ եղանակով բազահայտվել են սենսորների արդյունքները։ հետազոտման ինարավոր որոշակի մեխանիզմներ և դրանզ զգայունության ազդեզությունը գազազգայունության պարամետրերի վրա։ Հաստատուն հոսանքով՝ միայն ռեզիստիվ եղանակով չափումները տեղեկատվություն են տալիս սենսորի զգայունության, րնտրողականության, արձագանքման և վերականգնման ժամանակների մասին, մինչ փոփոխական հոսանքով չափումները թույլ են տալիս պատկերացում կազմել ծավալալին և մակերևուլթային վիճակների, հատիկների սահմանների, ձևավորված Շոտկի արգելքների մասին։ Այս եղանակը թույլ է տալիս գնահատել սենսորի երկրաչափական չափերի և ձևի ազդեզությունը գազազգայնության պարամետրերի վրա [3]։ ԻՍ

եղանակով հետազոտվել են մի շարք սենսորներ, որոնցից է ZnO+1ատ.%La կառուցվածքով ՋՊԳ-ի սենսորը։ Չափումները կատարվել են ինչպես օդում, այնպես էլ 100 ppm ՋՊԳ-ի առկայության պայմաններում՝ 240°C ջերմաստիճանում (այս ջերմաստիճանը ընտրվել է նախօրոք կատարված ՎԱ բնութագրերի հետազոտության արդյունքում), որոնք ներկայացված են Նկ. 14a-ում՝ Նայքվիստի կորերի տեսքով։



Նկ. 14 ZnO+1ափ.%La սենսորի Նայքվիսփի դիագրամը օդում (1) և ՋՊԳ-ի ազդեցությամբ (2) (a) ու սենսորի համար ընտրված համարժեք էլեկտրական շղթան (b)։

Ստացված Նայքվիստի կորերի ձևը հուշում է, որ ուսումնասիրվող կառուցվածքը կարող է մոդելավորվել զուգահեռ RC շղթաներ պարունակող համարժեք շղթայի միջոցով (Նկ. 14b), որոնք բնութագրում են լիցքերի տեղափոխման երկու պրոցեսներ՝ հատիկների ծավալում և միջհատիկային սահմաններում։

Իմպեդանսային սպեկտրոսկոպիայի եղանակով ուսումնասիրելիս սենսորի զգայունությունը սահմանվել է որպես ՋՊԳ-ի ազդեցությամբ և օդում ստացված կոմպլեքս դիմադրությունների կեղծ բաղադրիչների արժեքների հարաբերություն։ Արդյունքները ցույց են տվել, որ այս կերպ որոշված զգայունությունը կախված է հաճախությունից (Նկ. 15)։



Նկ. 15 ZnO+1ափ.%La սենսորի զգայունության կախվածությունը հաճախությունից՝ որոշված իմպեդանսային սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով։

Ինչպես երևում է Նկ. 15-ից ցածր հաճախություններում զգայունությունը ՋՊԳ-ի նկատմամբ զգալիորեն ավելի բարձր է, քան բարձր հաճախությունների դեպքում: Հետևաբար, ենթադրվում է, որ գազազգայունության մեջ հիմնական ներդրումը տալիս են մակերևույթային երևույթներով պայմանավորված պրոցեսները։

ԻՍ եղանակով հետազոտվել է նաև ZnO+2ատ.%La սենսորի գազազգայնության հատկությունները՝ 1–10⁶ Հց հաճախության միջակայքում։ Իմպեդանսի իրական և կեղծ մասերի հաճախային կախվածությունները թույլ են տվել ենթադրել, որ սենսորի կառուցվածքը կարելի է նկարագրել Նկ. 16a-ում ներկայացված համարժեք էլեկտրական շղթայի տեսքով, որոնց համար իմպեդանսի իրական և կեղծ բաղադրիչները հաշվարկվում են հետևյալ բանաձևերով՝

$$Z'(\omega) = R_0 + \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2};$$
(1)

$$Z''(\omega) = \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2}.$$
(2)



Նկ. 16 ZnO+2ափ.% La սենսորային կառուցվածքի համար առաջարկվող համարժեք էլեկփրական շղթան (a) և 200°С ջերմասփիճանում փորձարարական (կեփեր) և փեսականորեն հաշվարկված (հոծ գծեր) հաճախային կախվածությունները՝ իմպեդանսի իրական և կեղծ մասերի համար (b):

Նկ. 16b-ում ներկայացված փորձնական և տեսական մեթոդներով հաշվարկված տվյալները բավական մոտ են (վերադրում), ինչը ապացուցում է ZnO+2ատ.%La սենսորային կառուցվածքի համար ընտրված համարժեք էլեկտրական շղթայի ճշմարտացիությունը՝ տեղի ունեցող պրոցեսները նկարագրելու համար։

Ուսումնասիրվել է նաև ՋՊԳ-ի տարբեր կոնցենտրացիաների (17.5-350 ppm) ազդեցությունը ZnO+2ատ.%La սենսորի իմպեդանսային բնութագրերի վրա, որոնք ներկայացված են Նկ. 17-ում Նայքվիստի կորերի տեսքով։ Ինչպես երևում է, թիրախային գազի կոնցենտրացիայի ավելացումը հանգեցնում է Նայքվիստի կիսաշրջանի շառավղի մեծացմանը, ինչը նշանակում է R_P-ի արժեքի մեծացում, իսկ իմպեդանսի կեղծ մասի առավելագույն պիկին համապատասխանող հաճախությունը շեղվում է դեպի ավելի ցածր հաճախությունների տիրույթ։ Օգտագործելով համարժեք էլեկտրական շղթայի պարամետրերի համար ստացված արժեքները, կառուցվել են մոտարկող կորեր։ Փորձնական և մոտարկող կորերը եղել են բավական վերադրելի։



Նկ. 17 ZnO+2шф.% La թաղանթի Նայքվիսփի կորերը, ՋՊԳ-ի փարբեր կոնցենփրացիաների դեպքում՝ 175°С աշխափանքային ջերմասփիճանում։ Կեփերը ներկայացնում են փորձարարական փվյալները, hnծ գծերը՝ փեսական։

ԻՍ եղանակով հետազոտվել է ԲԱՆԽ/ՏոՕ₂ սենսորի զգայունությունն ացետոնի գոլորշու տարբեր կոնցենտրացիաների դեպքում (4, 10 և 20 ppm)՝ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում (Նկ. 18a) և առաջարկվել է համարժեք էլեկտրական շղթա (Նկ. 18b)։



Նկ. 18 ԲԱՆԽ/SnO₂ սենսորի Նայքվիսփի կորերը (օդ (1), 4 ppm (2), 10 ppm (3), 20 ppm (4)) 250°C աշխափանքային ջերմասփիճանում (ℴ) և առաջարկվող համարժեք էլեկփրական շղթան (b):

ZMAN 2.3 ծրագրային փաթեթի միջոցով որոշվել են առաջարկվող համարժեք էլեկտրական շղթայի տարրերի պարամետրերը և կառուցվել են մոտարկող կորերը։ Նկատվել է բավական բարձր վերադրելիություն փորձնական և մոտարկող կորերի կախվածությունների միջև։

Պատրաստվել է նաև Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշռ.%) սենսորը, որի բնութագրերն ուսումնասիրվել են ԻՍ միջոցով՝ 1–10⁶ Հց հաճախության միջակայքում և 300 մՎ ամպլիտուդով սինուսոիդալ ազդանշանի դեպքում՝ 1 Վ շեղման լարման առկայությամբ։ Իմպեդանսի չափումները կատարվել են օդում և 100 թթո ՋՊԳ-ի առկայության պայմաններում՝ սենյակային ջերմաստիճանից մինչև 200°C աշխատանքային ջերմաստիճան։ Ստացված բնութագրերի արդյունքները (Նկ. 19a)՝ մասնավորապես կեղծ բաղադրիչի հաճախային կախվածության մեկ պիկի առկայությունը թույլ է տվել ենթադրել, որ ուսումնասիրվող կառուցվածքը կարելի է նկարագրել Նկ. 19Ե-ում ներկայացված համարժեք էլեկտրական շղթայով։



Նկ. 19 200°C ջերմաստիճանում Fe₂O₃։ZnO սենսորի իմպեդանսի իրական (1) և կեղծ (2) բաղադրիչների փորձարարական (կետեր) և տեսական մեթոդներով հաշվարկված (գծեր) արժեքների հաճախային կախվածությունները (a) և զգայուն կառուցվածքի համար առաջարկված համարժեք էլեկտրական շղթան (b) ։

ZMAN 2.3 ծրագրային փաթեթի միջոցով հաշվարկվել են համարժեք էլեկտրական շղթայի տարրերի պարամետրերը։ Փորձարարական և մոտարկող կորերի միջև նկատվել է լավ համաձայնություն, ինչը ապացուցում է ընտրված էլեկտրական շղթայի ճիշտ համարժեքությունը՝ պատրաստված սենսորային կառուցվածքում տեղի ունեցող պրոցեսները նկարագրելու համար։

Ստացված տվյալները ցույց են տվել, որ ինչպես սենսորի տաքացման, այնպես էլ ՋՊԳի ազդեցության դեպքում հիմնական փոփոխություն կրողը R_P ակտիվ դիմադրությունն է, որը, հավանաբար բնութագրում է գազազգայուն Fe₂O₃:ZnO թաղանթը։ Ինչպես նախորդ ZnO+2ատ.%La սենսորի համարժեք էլեկտրական շղթայի R₀ և C_P պարամետրերի դեպքում, այնպես էլ այստեղ R_s դիմադրությունը չի ենթարկվում ջերմաստիճանային կամ գազի ազդեցության (այն հաստատվել է դատարկ տակդիրի իմպեդանսը չափելիս)՝ ինչը ենթադրաբար պայմանավորված է միացման լարերի և հպակների ակտիվ դիմադրության հետ, իսկ C_P-ն առաջացել է հավանաբար տակդիրի մակաբուծային ունակությամբ։

Fe₂O₃:ZnO սենսորի զգայունությունը որոշվել է որպես թիրախային quuqh ազդեցությամբ և օդում չափված կոմպլեքս դիմադրությունների իրական բաղադրիչների իարաբերություն։ Uju կերպ որոշված՝ իաճախությունից կախված սենսորի զգայունությունը ներկայազված է Նկ. 20-ում։ Սենսորը, ինչպես մինչև 200°C այնպես էլ սենյակային ջերմաստիճանում ՈւՄ ճառագայթների տաքազնելիս, ազդեցության ենթարկելիս ցուցաբերել է նույն առավելագույն արձագանքման արժեքը՝ 100 ppm ՋՊԳ-ի դեպքում։ ՈւՄ ճառագայթների առկայությամբ, հաճախությունը, որի դեպքում նկատվել է սենսորի առավելագույն զգալունությունը, շեղվել է դեպի ավելի բարձր հաճախությունների տիրույթ։ Սա նշանակում է, որ սենսորի առավելագույն զգայունությունը գրանզելու համար անհրաժեշտ է ընտրել համապատասխան աշխատանքային հաճախությունների ճիշտ միջակայք։



Նկ. 20 Fe₂O₃:ZnO սենսորի զգայունության կախվածությունը հաճախությունից՝ սենյակային ջերմաստիճանում և ՈւՄ ճառագայթների ազդեցությամբ (1) և 200°C ջերմաստիճանում՝ առանց ՈւՄ ճառագայթների ազդեցության (2)։

<u>Եզրակացությունների</u> մասում ամփոփված են ատենախոսության կարևորագույն արդյունքներն ու եզրահանգումները։

- Առկա, լաբորատոր մակարդակում գտնվող այլ հեղինակների կողմից առաջարկված սենսորների բնութագրերի ուսումնասիրումը ցույց է տվել, որ դրանք ամբողջությամբ չեն բավարարում ներկայացվող պահանջներին և դեռևս լավարկման կարիք ունեն։
- 2. Գազազգայուն սինթեզման պինդֆազային նյութերի եղանակի միջոգով պատրաստվել են Fe₂O₃:ZnO (80:20 42n.%), Fe₂O₃:ZnO (60:40 մոլ.%), ZnO:La+1uun.%La, ZnO+2wm.%La և SnO₂+1uun.%Co կիսաիաղորդչային բազմակոմպոնենտ թիրախներ։
- Պատրաստված թիրախներից մագնետրոնային փոշեցրման եղանակով նստեցվել և բնութագրվել են Fe₂O₃:ZnO, ZnO:La և SnO₂<Co> գազազգայուն նանոկառուցվածքային թաղանթները։
- 4. Էլեկտրոնաճառագայթային փոշեցրման եղանակով նստեցվել և հետազոտվել է ԲԱՆԽ։ՏոՕ₂ (5։95 կշռ.%) գազազգայուն բարակ թաղանթը։
- 5. Քիմիական եղանակով պատրաստվել և հետազոտվել են SnO₂/ԲԱՆԽ (75:25 կշռ.%) և ԲԱՆԽ/SnO₂ (1:600) գազազգայուն նանոկոմպոզիտային նյութերը։
- Գազազգայունության պարամետրերի չափման համար կիրառվող համակարգերը հագեցած են արդի չափիչ և կառավարող բաղադրիչներով, որոնցով ստացվել են ճշգրիտ և վերարտադրելի փորձարարական արդյունքներ։
- 7. Fe₂O₃:ZnO (60:40 մոլ.%) նյութի հիման վրա պատրաստված սենսորը 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ցուցաբերել է զգայունություն ամոնիակի չափազանց ցածր կոնցենտրացիաների նկատմամբ (27 ppm՝ S=2, 14 ppm՝ S=1.5):
- Fe₂O₃+0.1ատ.%Sn սենսորը 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում ցուցաբերել է զգայունություն սկսած 22 ppm ացետոնի կոնցենտրացիայից, իսկ 450 ppm-ի դեպքում՝ S=4.2: ԲԱՆԽ/SnO₂ (1:600) սենսորը 20 ppm ացետոնի գոլորշու նկատմամբ ցուցաբերել է բավարար զգայունություն՝ 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում (20 ppm՝ S=7.4, 400 ppb՝ S=1.2):
- 9. Պատրաստված ZnO+1ատ.%La սենսորի արձագանքը 250°C աշխատանքային ջերմաստիճանում էթանոլի 0.7-ից մինչև 34 ppm կոնցենտրացիաների տիրույթում

հասել է ավելի քան 117-ի , իսկ արձագանքման և վերականգնման ժամանակները եղել են համապատասխանաբար 14 և 60 վայրկյանների։

- 10. SnO₂:Nb₂O₅ (80:20 կշռ.%) սենսորի արձագանքը 15000 ppm ՀՆԳ-ի նկատմամբ 300°C-ում եղել է մոտ 15%՝ առանց ՈւՄ ճառագայթների ազդեցության, իսկ ՈւՄ ճառագայթների դեպքում հասել է ավելի քան 22%-ի։
- 11. ԲԱՆԽ։ՏոՕ₂ (5։95 կշռ.) և Fe₂O₃։ZnO (60։40 կշռ.%) սենսորները արձագանք են ցուցաբերել ջրածնի նկատմամբ 25-2000 ppm կոնցենտրացիաների տիրույթում համապատասխանաբար 150°C և 200°C աշխատանքային. ջերմաստիճաններում, որտեղ արձագանքման արժեքները տատանվել են 2.5-11։
- 12. Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշռ.%), SnO₂:PUՆԽ (75:25 կշռ.%) և SnO₂+1ատ.%Co>/PUՆԽ նանոկոմպոզիտային միացությունները ցուցաբերել են բավականին բարձր զգայունություն ՋՊԳ-ի ցածր կոնցենտրացիաների նկատմամբ։ SnO₂:PUՆԽ (75:25 կշռ.%) ճկուն սենսորը ցուցաբերել է զգայունություն և պարամետրերի կայունություն ՋՊԳ-ի նկատմամբ (սկսած 1.5 ppm կոնցենտրացիայից)՝ անգամ բազմակի ճկումների արդյունքում, իսկ Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշռ.%) համակարգի զգայունությունը 3 ppm ՋՊԳ-ի նկատմամբ սենյակային ջերմաստիճանում հասել է ավելի քան 23-ի, որտեղ ՈւՄ ճառագայթների ազդեցությունը զգայունության շեմը 3 ppm-ից նվազեցրել է մինչև 1.5 ppm:
- 13. Պատրաստված նանոկառուցվածքային ZnO+1ատ.%La սենսորի համար որպես աշխատանքային ջերմաստիճան ընտրվել է 240°C-ը։ ԻՍ ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ ՋՊԳ-ի (100 ppm) նկատմամբ զգայունությունը ցածր հաճախություններում զգալիորեն ավելի մեծ է, քան՝ բարձրում։ Կառուցվել է գազազգայուն մատրիցի համարժեք էլեկտրական շղթան և ապացուցվել է մակերևույթային պրոցեսների գերակշիռ ներդրումը գազազգայունության մեխանիզմներում։
- 14. ՋՊԳ-ի՝ նկատմամբ զգայուն նանոկառուցվածքային ZnO+2ատ.%La սենսորի աշխատանքային ջերմաստիճանը եղել է 175°C, որտեղ ուսումնասիրվել է սենսոր ԻՍ հատկությունները (1–10⁶ <g տիրույթում)՝ օդում և 100 ppm ՋՊԳ-ի դեպքում։ Կառուցվել և մեկնաբանվել է սենսորի համարժեք էլեկտրական շղթան։
- 15. Պատրաստված ԲԱՆԽ/ՏոՕ₂ նանոկոմպոզիտային սենսորի գազազգայունության հատկությունները հետազոտվել են ացետոնի գոլորշու տարբեր կոնցենտրացիաների դեպքում (4-20 ppm)՝ 250°C ջերմաստիճանում։ Առաջարկվել է սենսորի համարժեք էլեկտրական շղթա, որն արտացոլել է գազազգայուն թաղանթի բնութագրերը։
- 16. Հաճախությունների 1–10⁶ Հց տիրույթում ուսումնասիրվել են Fe₂O₃:ZnO (80:20 կշռ.%) սենսորի ԻՍ բնութագրերը՝ օդում և 100 ppm ՋՊԳ-ի առկայությամբ։ 200°C աշխատանքային ջերմաստիճանի դեպքում կառուցվել է սենսորի համարժեք էլեկտրական շղթան, որտեղ ՋՊԳ-ի առկայությունը հիմնականում փոփոխում է ակտիվ դիմադրության արժեքը։ Սենսորի զգայունությունն ավելի մեծ է1 կՀց-ից ցածր հաճախությունների տիրույթում։

<u>Օգտագործված գրականության ցանկ</u>

1. Xu, F.; HO, H.-P. Light-Activated Metal Oxide Gas Sensors: A Review. Micromachines 8 (11), 333. 2017.

- 2. A. Kumar, H. Dhasmana, A. Kumar, V. Kumar, A. Verma, V.K. Jain: Highly sensitive MWCNTs/SiNWs hybrid nanostructured sensor fabricated on silicon-chip for alcohol vapors detection. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. ,127, 114538, 2021
- **3.** F. Schipani, D.R. Miller, M.A. Ponce, C.M. Aldao, S.A. Akbar, P.A. Morris: Electrical Characterization of Semiconductor Oxide-Based Gas Sensors Using Impedance Spectroscopy: A Review. Reviews in Advanced Sciences and Engineering. ,5, 1, 86–105, 2016.

<u>Ատենախոսության հիմնական արդյունքները տպագրվել են հետևյալ</u> <u>աշխատանքներում</u>

<u>Հոդված գիտական ամսագրում</u>

- 1. G. H. Shahkhatuni, Investigation of Nanostructured Fe₂O₃:ZnO Sensor by Impedance Spectroscopy, Journal of Contemporary Physics, 2023, 58, 385–390.
- M. S. Aleksanyan, G. H. Shahkhatuni, E. A. Khachaturyan, G. E. Shahnazaryan, A. G. Sayunts, H. R. Hovhannisyan, D. A. Kananov, Investigation of the MWCNT/SnO2 Sensor for the Detection of Acetone Vapors, Journal of Contemporary Physics, 2023, 58, 67–72.
- **3.** M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, Z. G. Simonyan, V. M. Aroutiounian, E. A. Khachatryan, Detection of hydrogen peroxide vapor using flexible gas sensor based on SnO₂ nanoparticles decorated with multi-walled carbon nanotubes, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2023, 14, 025001.
- M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, V. M. Aroutiounian, G. H. Shahkhatuni, Z. G. Simonyan, G. E. Shahnazaryan, Gas Sensor Based on ZnO Nanostructured Film for the Detection of Ethanol Vapor, Chemosensors 2022, Vol. 10, Page 245, 2022, 10, 245.
- M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, Z. G. Simonyan, H. Kasparyan, D. Kopecký, Room Temperature Detection of Hydrogen Peroxide Vapor by Fe2O3:ZnO Nanograins, Nanomaterials 2023, Vol. 13, Page 120, 2022, 13, 120.
- **6.** G. E. Shahnazaryan, G. A. Shahkhatuni, M. S. Aleksanyan, Z. G. Simonyan, V. M. Aroutiounian, A. G. Sayunts, Investigations of the Impedance Characteristics of a Nanostructured ZnO(La) Sensor for Hydrogen Peroxide Vapors, Journal of Contemporary Physics, 2022, 57, 254–262.
- M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, Z. G. Simonyan, V. M. Aroutiounian, G. E. Shahnazaryan, Flexible SnO₂(Co)/MWCNT Sensor for Detection Low Concentrations of Hydrogen Peroxide Vapors, Journal of Contemporary Physics, 2022, 57, 133–139.
- M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, Z. G. Simonyan, G. E. Shahnazaryan, V. M. Aroutiounian, Use of Nanostructured Fe2O3:ZnO Film for Detection of Hydrogen, Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) 2022 57:2, 2022, 57, 140–145.
- **9.** M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, Z. G. Simonyan, V. M. Aroutiounian, G. E. Shahnazaryan, Flexible sensor based on multi-walled carbon nanotube-SnO 2 nanocomposite material for hydrogen detection, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2022, 13, 035003.
- 10. G. H. Shahkhatuni, V. M. Aroutiounian, V. M. Arakelyan, M. S. Aleksanyan, G. E. Shahnazaryan, Investigation of Sensor Made of ZnO:La for Detection of Hydrogen Peroxide Vapours by Impedance Spectroscopy Method, Journal of Contemporary Physics, 2019, 54.

- M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, G. E. Shahnazaryan, V. M. Aroutiounian, Study of Gas Sensitivity of SnO₂(Nb) Film in Liquefied Petroleum Gas, Journal of Contemporary Physics, 2021, 56.
- **12.** M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, V. M. Aroutiounian, G. E. Shahnazaryan, Study of Characteristics of the Sensor Detecting of Low Concentration of Ammonia, Journal of Contemporary Physics, 2021, 56.
- **13.** M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, V. M. Aroutiounian, G. E. Shahnazaryan, G. H. Shahkhatuni, Influence of Ultraviolet Rays on Sensitivity of Sensors for Acetone Vapor Detection, Journal of Contemporary Physics, 2021, 56.

<u>Գիտաժողովի մասնակցություն</u>

- 1. V. M. Aroutiounian, M. S. Aleksanyan, V. M. Arakelyan, G. E. Shahnazaryan, G. H. Shahkhatuni, Hydrogen Peroxide Vapor Sensor Based on Zinc Oxide, 6th International Conference on Sensors Engineering and Electronics Instrumentation Advances, Porto, Portugal, Sep 23-25, 2020
- M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, Z. G. Simonyan, G. E. Shahnazaryan, V. M. Aroutiounian, Highly sensitive hydrogen gas sensor based on Fe₂O₃:ZnO nanostructured thin film, Measurement, Sensor Systems and Applications Conference, Online-Live and On-demand, Aug 24-26, 2022
- 3. M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, Z. G. Simonyan, G. E. Shahnazaryan, Highly Sensitive Hydrogen Sensor Based on ZnO/MWCNTs Nanocomposite Material, Sensor and Measurement Science International, Nuremberg, Germany, May 8-11, 2023
- 4. M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, V. M. Aroutiounian, G. E. Shahnazaryan, A Chemiresitive Gas Sensor Based on SnO₂:ZnO Nanostructured Thin Film for the Detection of Hydrogen Peroxide Vapor, AAAFM-UCLA International Conference on Advances in Functional Materials, Los Angeles, USA, Aug 10-12, 2023

<u> Արտոնագիր</u>

- 1. M. S. Aleksanyan, V. M. Aroutiounian, G. H. Shahkhatuni, G. E. Shahnazaryan, Preparation method of hydrogen peroxide vapor sensor, AM 3448 A, 2021.
- M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, Z. G. Simonyan, G. E. Shahnazaryan, V. M. Aroutiounian, Hydrogen nanostructured resistive sensor, 753 Y, 2022.
- **3.** M. S. Aleksanyan, A. G. Sayunts, G. H. Shahkhatuni, Z. G. Simonyan, G. E. Shahnazaryan, Hydrogen Detector, 807 Y, 2023.

Резюме

Диссертационная работа посвящена изготовлению и исследованию методами резистивной и импедансной спектроскопии (ИС) газовых сенсоров на основе полупроводниковых нанокомпозитов.

Во введении представлены актуальность темы диссертационной работы, цель работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также приведены выносимые на защиту основные положения.

В первой главе представлены современные полупроводниковые газовые сенсоры, их устройство и особенности. Подробно описаны такие характеризующие сенсор важнейшие параметры, как газочувствительность, селективность, быстродействие, стабильность и т.д. Представлен также метод импедансной спектроскопии. Приведены

характеристики сенсоров, полученных разными исследователями в последние годы, и технологические способы их изготовления.

Во второй главе представлены технологические особенности синтеза нанокомпозитных газочувствительных материалов и изготовления на их основе резистивных сенсоров. В частности, с помощью СЭМ изображений и элементного EDX анализа получены характеристики изготовленных методом твердофазного синтеза полупроводниковых многокомпонентных Fe₂O₃:ZnO (80:20 вес.%), Fe₂O₃:ZnO (60:40 мол.%), ZnO:La+1at.%La, ZnO+2at.%La и SnO₂+1at.%Co мишеней. Используя синтезированные мишени, получены наноструктурные газочувствительные пленки методами магнетронного (Fe₂O₃:ZnO, ZnO:La и SnO₂<Co>) и электронно-лучевого (МУНТ:SnO₂ (5:95 вес.%)) напыления, химического (SnO₂/MУНТ (75:25 вес.%), MУНТ/SnO₂ (1:600)) осаждения и исследованы их морфологические, структурные и кристаллографические характеристики. Представлены описания установок для измерения сопротивления и импедансных характеристик сенсоров, а также строение используемых сенсорных подложек.

В третьей главе представлены параметры газочувствительности сенсоров к водороду, аммиаку, ацетону, этанолу, сжиженному нефтяному газу и парам перекиси водорода (ППВ), исследованные резистивным методом. В частности, сенсор Fe₂O₃:ZnO (60:40 мол.%) показал высокую чувствительность к низким концентрациям аммиака (S=2 при 27 ррт, S=1.5 при 14 ppm) при рабочей температуре 250°С. Изготовленные сенсоры Fe₂O₃+0.1at.%Sn и MУHT/SnO₂ (1:600) проявили чувствительность к ацетону, начиная с концентрации 20 ppm (Т_{раб.=}250°С). Чувствительность сенсора Fe₂O₃+0.1ат.%Sn при концентрации паров ацетона 450 ppm достигает 4.2. При рабочей температуре 250°С сопротивление сенсора МУНТ/SnO₂ (1:600) изменялось под воздействием паров ацетона с концентрацией 20 ppm в 7.4 раза, а при концентрации 400 ppb – в 1.2 раза. Наноструктурный сенсор ZnO+1at.%La показал высокую чувствительность к парам этанола, минимальный порог обнаружения составил 0.7 ppm при температуре 250°С. При увеличении концентрации этанола от 0.7 до 34 ppm отклик превышал 117, а времена отклика и восстановления равнялись 14 и 60 секунд, соответственно. Изготовленные сенсоры МУНТ:SnO₂ (5:95 вес.%) при рабочей температуре 150°С и Fe₂O₃:ZnO (60:40 вес.%) при рабочей температуре 200°С проявили значительный отклик к водороду в области концентраций 25-2000 ppm, при этом величины отклика колебались в диапазоне от 2.5 до 11. Чувствительность изготовленного на твердой подложке сенсора Fe₂O₃:ZnO (80:20 вес. %) к 3 ррт ППВ при комнатной температуре превышала значение 23, при этом воздействие УФ излучения снизило порог чувствительности с 3 ppm до 1.5 ppm. Гибкие сенсоры SnO₂+1ат.%Со/МУНТ и SnO₂/МУНТ (75:25 вес.%) проявили чувствительность к ППВ, начиная с концентрации 1.5 ppm, и стабильность параметров даже после многократных изгибов.

В четвертой главе представлены результаты исследований методом ИС параметров сенсоров. С помощью метода ИС выявлены определенные механизмы чувствительности сенсоров и их возможное влияние на параметры газочувствительности. Представлены результаты исследований методом ИС сенсора ZnO+1at.%La, показывающие, что чувствительность к ППВ (100 ppm) существенно выше на низких частотах, чем на

сенсора (рабочая температура 240°C). Предложена высоких эквивалентная электрическая схема газочувствительной матрицы и доказано, что доминирующим в механизме газочувствительности является вклад поверхностных процессов. При рабочей температуре 175°С исследовались импедансные характеристики чувствительного к ППВ сенсора ZnO+2at.%La (измерения проводились в диапазоне частот 1–10⁶ Гц, на воздухе и при воздействии 100 ppm ППВ). Смоделирована эквивалентная электрическая схема сенсора, дана интерпретация составляющих ее элементов. Исследованы также газочувствительные свойства сенсора МУНТ/SnO2 при разных концентрациях паров ацетона (4-20 ppm) при температуре 250°С. Предложена эквивалентная электрическая схема сенсора, отражающая характеристики газочувствительной пленки. В диапазоне частот 1-10⁶ Гц исследовались также импедансные характеристики сенсора Fe₂O₃:ZnO (80:20 вес. %) на воздухе и в присутствии 100 ppm ППВ. При рабочей температуре 200°С предложена эквивалентная электрическая схема сенсора, в которой присутствие в воздухе ППВ в основном изменяет величину активного сопротивления. Чувствительность датчика была выше в области частот ниже 1 кГц.

Summary

The dissertation is dedicated to the preparation and investigation of gas sensors based on semiconductor nanocomposites using resistive and impedance spectroscopic (IS) methods.

The dissertation begins with an introduction, which presents the relevance of the topic, the purpose of the work, the scientific novelty and the practical importance of the obtained results, as well as the basic results to be defended.

The first chapter presents the types of modern semiconductor gas sensors, their structure and features. The most important parameters characterizing the sensors are presented in detail, including gas sensitivity, selectivity, speed, stability, etc. A description of the impedance spectroscopic research method is also presented here. The characteristics of the sensors proposed by various researchers in recent years and the technological methods of their preparation are presented as well.

The second chapter presents the technological features of the synthesis of the nanocomposite gas-sensitive materials and the preparation of the resistive sensors based on them. In particular, the characteristics of semiconductor multicomponent targets of the Fe₂O₃:ZnO (80:20 wt.%), Fe₂O₃:ZnO (60:40 mol.%), ZnO:La+1at.%La, ZnO+2at.%La and SnO₂+1at.%Co materials prepared by the solid-state reaction method were highlighted using the TEM and EDX spectroscopies. The prepared targets were used to obtain nanostructured gas-sensitive films by the magnetron sputtering (Fe₂O₃:ZnO, ZnO:La and SnO₂<Co>), electron beam sputtering (MWCNT:SnO₂ (5:95 wt.%)) and chemical deposition (SnO₂/MWCNT (75:25 wt.%)); MWCNT/SnO₂ (1:600)) methods, investigating their morphological, structural and crystalline characteristics. The descriptions of the gas sensing setups for measuring the characteristics of the sensors both the resistive and the impedance spectroscopic methods are also presented here.

The third chapter presents the gas-sensing parameters of the sensors sensitive to hydrogen, ammonia, acetone, ethanol, liquefied petroleum gas and hydrogen peroxide vapors mainly

studied in the resistive method. In particular, the Fe₂O₃:ZnO (60:40 mol.%) sensor showed high sensitivity to low concentrations of ammonia (27 ppm: S= 2, 14 ppm: S=1.5) at the working temperature of 250°C. The prepared Fe₂O₃+0.1at:%Sn and MWCNT/SnO₂ (1:600) sensors showed sensitivity to acetone starting from 20 ppm concentration ($T_{opr}=250^{\circ}$ C). The response value of the Fe₂O₃+0.1at:%Sn sensor reached 4.2 toward 450 ppm of acetone. At the operating temperature of 250°C the resistance of the MWCNT/SnO₂ sensor changed by 7.4 and 1.2 times at 20 ppm and 400 ppb acetone vapors, respectively. The ZnO+1at:%La nanostructured sensor showed high sensitivity to ethanol vapors, the low detection limit of which was 0.7 ppm at a temperature of 250°C. In the ethanol concentrations range of 0.7-34 ppm, the response value reached more than 117, and the response and recovery times were 14 and 60 seconds, respectively. The fabricated MWCNT:SnO₂ (5:95 wt.%) and Fe₂O₃:ZnO (60:40 wt.%) sensors showed high response to hydrogen in the concentration range of 25-2000 ppm at 150°C and 200°C operating temperature, where the response values ranged from 2.5 to 11, respectively. The sensitivity of the prepared Fe₂O₃:ZnO (80:20 wt. %) sensor to 3 ppm hydrogen peroxide vapor at room temperature reached more than 23, where exposure to UV radiation reduced the low detection limit from 3 to 1.5 ppm. The flexible SnO₂+1at.%Co/ MWCNT and SnO₂/MWCNT (75:25 wt.%) sensors showed a high response and parameter stability to hydrogen peroxide vapor (starting from 1.5 ppm concentration) even after multiple bendings of the flexible substrate.

In the fourth chapter, the results of the research of sensor parameters using the IS method are presented. Same mechanisms of the sensor sensitivity and their possible influence on the gas sensing parameters were revealed by this method. Here, the IS studies performed for the ZnO+1at.%La sensor are presented, which showed that the sensor response to hydrogen peroxide vapor (100 ppm) is significantly greater at low frequencies than at higher ones. Here, 240°C was chosen as the sensor operating temperature. The equivalent electrical circuit of the gas-sensing matrix was also built and the dominant contribution of surface processes in the gas-sensing mechanisms was proved. The operating temperature of the ZnO+2at.%La sensor sensitive to hydrogen peroxide vapor was 175°C, where the sensor IS properties were investigated (in the range of 1-10⁶ Hz) in air and at 100 ppm hydrogen peroxide vapor. An equivalent electrical circuit of the sensor was constructed and interpreted. The gas sensing properties of the fabricated MWCNT/SnO2 sensor were also investigated at different concentrations of acetone vapor (4-20 ppm) at a temperature of 250°C. An equivalent electric circuit of the sensor was proposed, which reflected the characteristics of the gas-sensitive film. In the frequency range of 1–10⁶ Hz, the IS characteristics of the Fe₂O₃:ZnO (80:20 wt. %) sensor were also studied in air and in the presence of 100 ppm of hydrogen peroxide vapor. At 200°C, the equivalent electrical circuit of the sensor was built, where the presence of the hydrogen peroxide vapor mainly changes the value of the active resistance. The sensitivity of the sensor was higher in the frequency range below 1 kHz.

Schoep