УДК 537.312

О. А. Бурий, С. Б. Убізський
Національний університет “ьвівська політехніка”

СЕНСОРИ ГАЗІВ НА НАНОСТРУКТУРАХ: СУЧАСНИЙ СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Проаналізовано основні досягнення у галузі розроблення газових сенсорів резистивного типу, зокрема, створення нових наноархітектур, які дають змогу істотно покращити робочі характеристики сенсорів. Показано, що використання у таких структурах середовищ на основі нанокристалів перовськитів дасть можливість в перспективі забезпечити переваги над сенсорами на традиційних напівпровідникових оксидах металів.

Ключові слова: сенсори газів, наноструктуровані матеріали, перовськіти.

O. Buryy, S. B. Ubizskii
Lviv Polytechnic National University

NANOSTRUCTURED GAS SENSORS: THE STATE OF THE ART AND PERSPECTIVES FOR RESEARCH

The analysis of the progress in the field of the resistive gas sensors elaboration is carried out. Particularly, the novel nanoarchitectures that allow to essentially increase the sensors operating characteristics are described. As it is shown, high sensitivity, fast response, short recovery time, a considerable number of detected gases, low detection limit (about 1 ppm), reliability, compactness, relative simplicity of fabrication and low cost can be achieved due to nanostructured resistive gas sensors using. The improvement of characteristics of such sensors, particularly, their sensitivity, is caused by significant decrease of inter-particle barriers in nanopowders or other nanostructures.

The elaboration of nanostructured gas sensors based on perovskite nanocrystalline media will ensures the advantages in comparison with traditional semiconductor oxide gas sensors. Particularly, their stability and selectivity are eventually higher and the operating temperature is lower than the ones of traditional SnO_2- or ZnO-based gas sensors. The other advantages of perovskites are the possibility of isomorphic substitution of atoms that allows to change their compostion in the wide range, relative simplicity and the modest cost of nanopowder sintering by sol-gel technique.

At the current time, however, the selectivity of perovskite nanostructured resistive gas sensors is not high enough that stipulates the additional investigations for the improvement of this parameter. The possible directions of these investigations are defining of the optimal composition of the material as well the determination of optimal grain size and porosity. One more important task is the construction of the realistic mathematical models of nanostructured gas sensors that allows to foresee the possible ways of such optimization.

Key words: gas sensors, nanostructures materials, perovskites.

Вступ

Як відомо, детектування наявності шкідливих газів або парів у навколишньому середовищі може ґрунтуватися на різних фізичних принципах. Виділяють, зокрема, електрохімічні, термохімічні, калориметричні, спектроскопічні методи контролю, а також методи контролю на основі механічного та ядерного магнітного резонансу [1]. Серед відомих газових сенсорів сенсори на основі напівпровідникових оксидів металів (SMO – semiconductor metal oxides) вирізняються тим, що за відносної простоти реалізації забезпечують комплекс характеристик, який робить їх придатними для детектування різних газів у достатньо широкому діапазоні зовнішніх умов. До переваг таких сенсорів належать, зокрема: висока чутливість, швидкий відгук, малий час відновлення, велика кількість газів, що можуть детектуватися, низька границя виявлення (< 1 ppm), надійність, компактність, простота виробництва та низька вартість. До областей застосування SMO сенсорів належать моніторинг навколишнього середовища, транспорт, медицина та сільське господарство. Подальший прогрес у галузі газових сенсорів забезпечується завдяки використанню наноструктурованих архітектур, таких як одновимірні та квазіодновимірні блоки, нанодротини, нанотрубки, нановолокна, порожні сфери, напівсфери, тонкостінні наноструктури тощо. Особливостями цих структур є велика площа поверхні, висока поруватість та ефективне збіднення. Зауважимо, що, незважаючи на прогрес у галузі розробки таких сенсорів, деякі питання залишаються недостатньо вивченими. Зокрема, існують складності у побудові загальних математичних моделей, що описували б роботу сенсорів; розроблені моделі або дуже спрощені, або ж стосуються лише окремих процесів, що відбуваються під час контакту сенсора з навколишнім середовищем. Це зумовлено, вочевидь, як широким спектром фізичних явищ, що проявляються в реальних умовах роботи сенсора, так і значними можливими варіаціями умов роботи. Крім того, експериментальні дослідження сенсорів, побудованих на основі різних матеріалів та/або різних архітектур, не є, як правило, системними, зосереджуючись на аналізі результатів, отриманих для конкретних варіантів виконання. Це, своєю чергою, також вносить елемент невизначеності як у завдання моделювання, так і у формування напрямів підвищення ефективності роботи газових сенсорів на напівпровідникових оксидах металів.

З метою надання більшої системності результатам, отриманим під час як розроблення нових газових сенсорів, так і створення математичних моделей, в цій роботі проаналізовано останні досягнення у галузі. На основі цього аналізу намічено подальші шляхи удосконалення SMO-сенсорів та оптимізації їх параметрів.

Резистивні газові сенсори на основі напівпровідникових оксидів металів

Фізичним принципом, покладеним в основу роботи SMO-сенсорів, є зміна опору сенсора, спричинена адсорбцією газу на його поверхні. Відповідно, сенсори резистивного типу характеризують величиною відгуку, що визначають як відношення зміни опору внаслідок адсорбції газу до величини опору сенсора на повітрі,

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a}, \tag{1}$$

де R_a – опір сенсора на повітрі; R_g – опір сенсора за робочих умов. У деяких роботах відгук визначають просто як відношення зазначених опорів

$$S = \frac{R_a}{R_g}. \tag{2}$$

За типом середовища, на якому реалізовано резистивні сенсори, їх поділяють на керамічні та плівкові, за робочим діапазоном температур – на високо- та низькотемпературні, за типом провідності – на сенсори n- та p-типу. Прикладами сенсорів n-типу є сенсори на основі SnO_2, Fe_2O_3, ZnO, In_2O_3, TiO_2, WO_3, MoO_3, ZnO, Nb_2O_5, V_2O, а сенсорів p-типу – сенсори на основі NiO, CuO, CoO. Зазначимо, що 95 % усіх газових сенсорів резистивного типу реалізуються на основі оксиду стануму SnO_2. У таких сенсорах, як і загалом у сенсорах n-типу, за температур 200–500 ^{o}C спостерігається електронне збіднення приповерхневої області. Причиною збіднення є хемосорбція кисню, що захоплює електрони із приповерхневої області сенсора, в результаті чого утворюється приповерхнева область просторового заряду (ОПЗ). У разі приведення такого сенсора у контакт із певним газовим середовищем ступінь збіднення цієї області змінюється залежно від газу, що контактує з поверхнею. Таку зміну можна зафіксувати, вимірюючи опір сенсора, а отже, й зробити висновок про кількість приєднаного до поверхні газу. Відомо, зокрема, що взаємодія з воднем веде до зменшення ОПЗ, тоді як взаємодія із озоном, NO_2 або Cl_2 – до її збільшення. Різновидом резистивних сенсорів є каталітичні сенсори (наприклад, на основі $NdFeO_3$), в яких під час взаємодії газу з поверхнею сенсора виділяється теплота, що змінює опір. Основні гази, що детектуються газовими сенсорами резистивного типу, та їх характеристики наведено у табл. 1. У табл. 2–14 подано характеристики наноструктурованих SMO-середовищ, які застосовуються або можуть застосовуватися для детектування газів [2].

Таблиця 1

Гази, що детектуються резистивними сенсорами

Газ (пара)	Характеристика
Етанол C_2H_5OH	Іритант – подразнює слизові оболонки, уражає верхні дихальні шляхи.
Формальдегід $HCHO$	Токсичний, іритант. Смертельна доза 60…90 мл. Використовується в промисловому органічному синтезі, як розчинник у лабораторіях.
Ацетон CH_3-CO-CH_3	Іритант, легкозаймистий. Використовується як розчинник у технологічних процесах, для екстракції рослинних речовин, як сировина для синтезу деяких органічних сполук.
Бензол C_6H_6	Іритант. Токсичний (за великих концентрацій можливі летальні наслідки). Сильний канцероген. Використовується у синтезі органічних сполук.
Толуол $(CH_3)C_6H_5$	Іритант. Має сильну наркотичну дію. Легкозаймистий. Використовується для отримання вибухових речовин, барвників, у органічному синтезі.
Ксилол $(CH_3)_2C_6H_4$	Іритант. Викликає подразнення, має наркотичну дію. Легкозаймистий. Використовується як розчинник, у синтезі барвників та інших органічних сполук.
CO	Гранична порогова концентрація 25 ppm, 29 мг/м^3. У автомобільних викидах допускається до 1.5…3 %. Проміжний агент у промислових процесах.
CO_2	Нетоксичний, але за великих концентрацій (7…10 %) може порушити газообмін у легенях (задушливий газ). Реєстрація CO_2 важлива в медичних застосуваннях та технологічних процесах, побічним продуктом яких він є. Використовується як консервант та розпушувач у харчовій промисловості, для газування напоїв; у гасінні пожеж, у пневматичній зброї (газобалонна пневматика). Тверда вуглекислота використовується як холодоагент.
NO	Токсичний, іритант, можливий розвиток набряку легень.
NO_2	Високотоксичний. У малих концентраціях подразнює дихальні шляхи, у більших викликає набряк легень. Використовується у виробництві сірчаної та азотної кислот, як окисник у ракетному паливі, у вибухових речовинах. Потрапляє у атмосферу з викидів на підприємствах, з автомобільних викидів. Одна з причин кислотних дощів.
NH_3	Належить до речовин задушливої та нейротропної дії. За інгаляційного ураження може спричинити токсичний набряк легень та важке ураження нервової системи. Гранично допустима концентрація 20 мг/м^3. Застосовується у медицині, виробництві азотних добрив, вибухових речовин, полімерів, азотної кислоти, соди тощо. Використовується як холодоагент.
H_2	Легкозаймистий в широкому діапазоні концентрацій – від 4 до 75 %. Розроблення сенсорів актуальне, зокрема, з огляду на перспективність розвитку водневої енергетики.
O_2	–
O_3	Іритант, токсичний. Веде до творення нерозчинних форм холестерину, знищує чоловічі статеві клітини. Йому притаманні вірусо-, бактеріо- та фунгіцидна дія (через сильні окиснювальні властивості). Застосування – стерилізація та дезінфекція, а також очищення масел, відбілювання паперу тощо.
SO_2	Сильно токсичний. Гранично допустима концентрація 10 мг/м^3. Використовується для виробництва сірчаної кислоти, як консервант (у виноробстві), для відбілювання, як розчинник у лабораторіях.
H_2S	Сильно токсичний. Гранично допустима концентрація 10 мг/м^3. Використовується в органічному синтезі, як реагент у аналітичній хімії, для отримання сірчаної кислоти, чистої сірки, сульфідів, а також у медицині. Існує варіант сірководневої енергетики із використанням запасів на дні Чорного моря.

Таблиця 2

Сенсори етанолу

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, ^oC	Час відгуку, с	Час відновлення, с
SnO_2	тонкі плівки, нанодротини, нанопластини	1000, 50–150, 35–85	50, 10–100, 1.5–50	300, 400, 350	31, 4 –	8, 30 –
$Pt\text{-}SnO_2$	нанодротини	8.3	100–500	200	48	2
$Sb\text{-}SnO_2$	нанодротини	40–100	10–1000	300	1	5
$Ag\text{-}SnO_2$	нанодротини	5–50	5–100	450	0.4–0.8	40–80
ZnO	нанодротини	80	50–1500	300	–	–
ZnO	нанотетраподи	20–100	50–1000	300	~ 20	~ 20
Pd-ZnO	нанодротини	50	5–500	230	–	–
$Au\text{-}WO_3$	наноголки	~100	1.5	250	–	–
$Rh\text{-}In_2O_3$	порожні сфери	171–180	2–100	371	–	–
Fe_2O_3	нанодротини	120	5–1000	150	1–3	1–3
NiO	напівсфери	800	5–200	300	49–58	40–66
CuO	нанострижні	15–20, 60–80	5–1000	160–300	13–42	17–51
Co_3O_4	мікросфери	50	100–500	135	–	–
Cr_2O_3	мезопори	20	10–1000	RT	–	–

Таблиця 3

Сенсори формальдегіду

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, ^oC	Час відгуку, с	Час відновлення, с
$Pd\text{-}SnO_2$	нановолокна	3–5	0.05–0.5	190	53	103
$NiO\text{-}SnO_2$	нановолокна	80–100	0.08–100	200	50	80
ZnO	плівки	10–50	0.001–1000	210	10	20
NiO	нанодротини	150/300	5	5–350	–	–
Co_3O_4	нанокристали	430–560	5–1000	200	–	–
In_2O_3	стрічка октаедрів	1 мкм	5–100	340–440	48	58

Таблиця 4

Сенсори БТК-газів (бензол, толуол, ксилол)

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, ^oC	Час відгуку, с	Час відновлення, с
NiO (толуол)	нанодротини	–	11–1100	350	25–43	35–50
Cr-NiO (ксилол)	мікро/ наносфери	–	1–10	220	–	–
$Au\text{-}SnO_2$ (бензол)	тонка плівка	–	0.005–0.1	200	–	–

Таблиця 5

Сенсори ацетону

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, °C	Час відгуку, с	Час відновлення, с
Fe_2O_3/SnO_2	композити	–	100	250	~3	~90
$BaO\cdot Fe_2O_3$	наночастинки	70	20	325	26	80
$Cr\text{-}WO_3$	порожні волокна	300–500	0.25–20	300	15	40

Таблиця 6

Сенсори амміаку

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, °C	Час відгуку, с	Час відновлення, с
$Fe_2O_3\text{-}ZnO$	наночастинки	10	0.4	RT	<20	<20
$CrNiO_4$	нанокристали	25	150–800	275	85	65
NiV_2O_6	нанострижні	30	100	120	10	30
$LaCo_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	тонкі плівки	30	200–1000	260	8	20
CNT/In_2O_3	нанотрубки	20–60	5–25	RT	<20	<20
$PANI/TiO_2$	мікроволокна	600	50–200 ppt	RT	–	–
$SnO_2/MWCNT$	тонкі плівки	10–100	60–800	RT	<300	<300

CNT – Carbon nanotubes; MWCNT – multiwall CNT; PANI – polyaniline, полімер з електронною провідністю.

Таблиця 7

Сенсори CO

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, °C	Час відгуку, с	Час відновлення, с
SnO_2	нанодротини	40–300	50	250–350	–	–
CNT/SnO_2	наночастинки	–	1–100	RT	2	600
AlGaN/GaN/ZnO	нанодротини	80	400–1600	RT	–	–
TiO_2/Ti^{3+}	нанокристали	–	100–10000	RT	<10	<30

Таблиця 8

Сенсори CO_2

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, °C	Час відгуку, с	Час відновлення, с
$LaOCl\text{-}SnO_2$	нанодротини	22–35	250–4000	500–700	3–20	4–19
$BaTiO_3\text{-}CuO$	плівка	125	500–5000	300	120	180
$La_{1-x}SrxFeO_3$	нанокрист. порошок	26–43	2000–4000	380	660	900
Gd_2O_3	порожні мікросфери	700–2500	1 % у повітрі	470	–	–
La_2O_3	плівка	15	200	RT	600	7000
$ZnSb_2O_6$	нанодротини	<1 μm	100–400	400	19	–

Таблиця 9

Сенсори NO_2

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, ^oC	Час відгуку, с	Час відновлення, с
WO_3	нанопластини	192	0.5	300	80–300	30…50
ZnO	нанодротини	20–100	1–10	300	310	560
RGO-Cu_2O	нанодротини	80–110	0.064	RT	–	–
MoO_3-SnO_3	плівки	120–130	100–400	170	2	–
політіофен-WO_3	нанокрист. порошок	20–30	10	70	–	–

RGO – відновлений оксид графену.

Таблиця 10

Сенсори озону

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, ^oC	Час відгуку, с	Час відновлення, с
WO_3	наноплівки	20	0–0.8	200–350	–	–
$AgWO_4$	нанострижні	100	0.08–0.93	300	3–7	13–16
CuO	наноплівки	25	0.05–0.6	250	820	–
$CuCrO_2$	наноплівки	70	100	RT	240	120
$SmFeO_3$	–	–	<1	>240	–	–
$SrTi_{1-x}Fe_xO_3$	наноплівки	70	75–600	250	<120	<300

Таблиця 11

Сенсори кисню

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, ^oC	Час відгуку, с	Час відновлення, с
ZnO	нанодротини	70–80	8–11 %	50	35	55
ZrO_2	наноплівки	80–110	0.064	RT	–	–
$SrTiO_3$	наноплівки	–	0.21–1	450	2	–
$Ce_{1-x}Zr_xO_2$	наноплівки	100	10^{-7}–10^5 Па	600–800	0.009–0.02	–

Таблиця 12

Сенсори водню

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, ^oC	Час відгуку, с	Час відновлення, с
SnO_2	наноплівки	~20	500–10000	550	16–78	–
$ZnSnO_3$	нанокуби	250–400	50	375	1	12
ZnO	нанострижні	60	200–3000	200	0.8–79.7	–
Au/NiO/ZnO	наноплівки	50–100	300	200	150	–
WO_3	нанокластери	3–5	20000	80	<1	60
Pd/$LaAlO_3$/ $SrTiO_3$	нанокристали	–	2–14	RT	438	2202

Таблиця 13

Сенсори SO_2

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Конц-ція газу, ppm	Робоча темп-ра, °C	Час відгуку, с	Час відновлення, с
V-SnO_2	плівки	14–17	5	250–450	–	–
Ni-SnO_2	плівки (нанопорошок)	180	<32	RT	240	900
V-TiO_2	плівки	20	1–50	200–400	10	35

Таблиця 14

Сенсори H_2S

Матеріал	Структура	Розмір, нм	Концентр. газу, ppm	Робоча темп-ра, °C	Час відгуку, с	Час відновлення, с
CuO	нанодроти	50–70	2.5	25–420	2520	1200
SnO_2	наноплівки	–	20–50	200–400	–	–
CuO/SnO_2	наноплівки	90	20	150	14	481
RGO-SnO_2	нановолокна	370±65	1–5	150–400	<198	<114
ZnO	нанодроти	400	100–300	RT	–	–
$ZnSnO_3$	наноклітка	200–400	17.6–50	310	<20	<50
In_2O_3	нанокристали	50–80	50	268.5	2	7
$AgVO_3$	нанодроти	100–700	50–400	250	<20	<20

Нові наноструктуровані архітектури

Робочі характеристики газових сенсорів сильно залежать від морфології та складу матеріалу. Останніми роками прогрес у галузі досягнуто застосуванням нових наноструктурованих архітектур, до яких належать [3]:

1) одновимірні та квазіодновимірні блоки;
2) нанодротини;
3) нанотрубки;
4) нановолокна;
5) порожні сфери;
6) напівсфери;
7) тонкостінні наноструктури тощо.

Особливостями цих структур є велика площа поверхні, висока поруватість та ефективне збіднення.

Приклади таких наноструктур наведено на рис. 1–8.

Розглянемо особливості наноструктур, що використовуються для реалізації газових сенсорів.

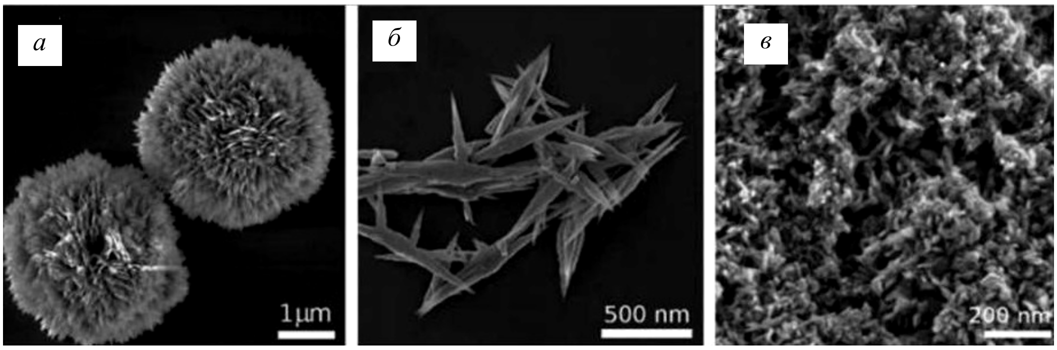

Рис. 1. Наноматеріали для сенсорів на основі CuO: їжакоподібні частинки (а), волокноподібні (б) та нанострижні (в)

Перевагою нанотрубок є велика площа поверхні (рис. 6) та можливість отримання багатошарових структур. Методами отримання нанотрубок є електрохімічна анодизація, формування на полімерному шарі (полівінілацетат), який пізніше видаляється, а також селективне видалення серцевини. Типова товщина стінок нанотрубок становить 20–40 нм.

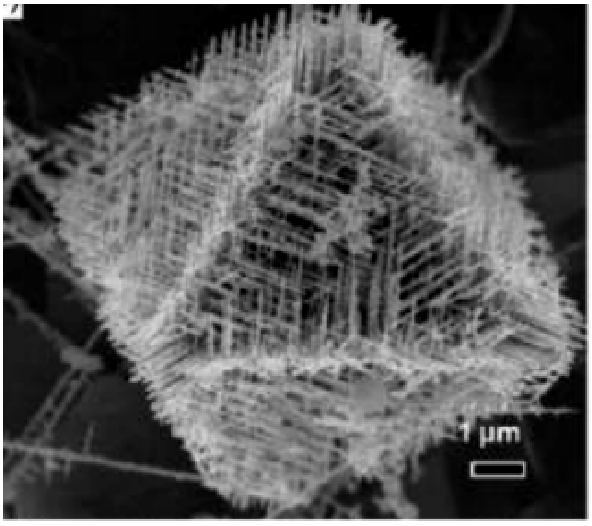

Рис. 2. Мезокристали Cu_2O (FESEM)

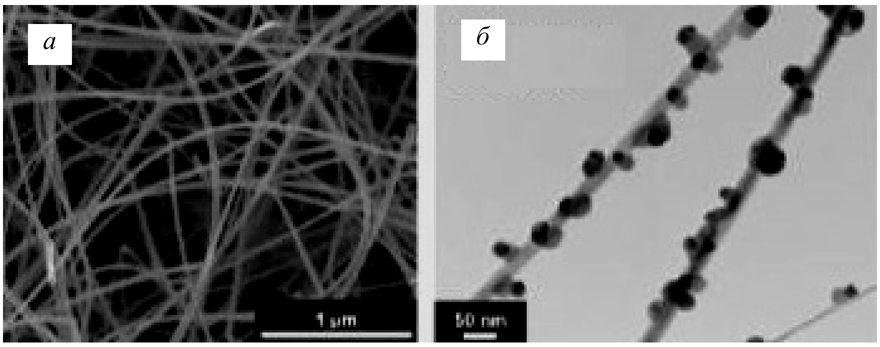

Рис. 3. Нанодротини SnO_2 (а) та Ag-SnO_2 (б) (SEM). Товщина 50–100 нм, довжина – 10–60 мкм. Метод синтезу – на основі ПРК – механізму

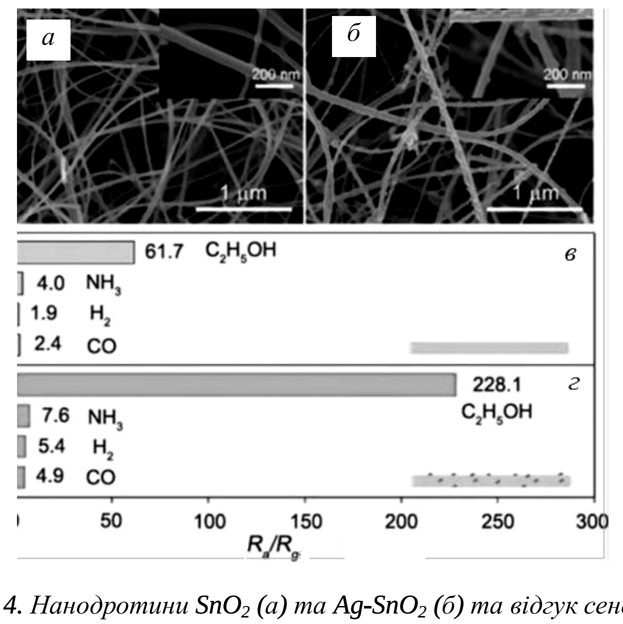

Рис. 4. Нанодротини SnO_2 (а) та Ag-SnO_2 (б) та відгук сенсорів на їх основі (в та г відповідно) на дію 100 ppm зазначених газів за 450 °C

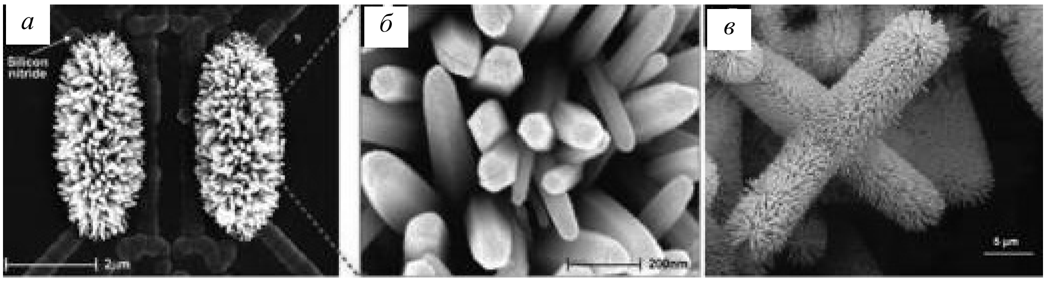

Рис. 5. Нанодротини ZnO, отримані методом гідротермального синтезу (а, б) та методом газотранспортних реакцій (в)

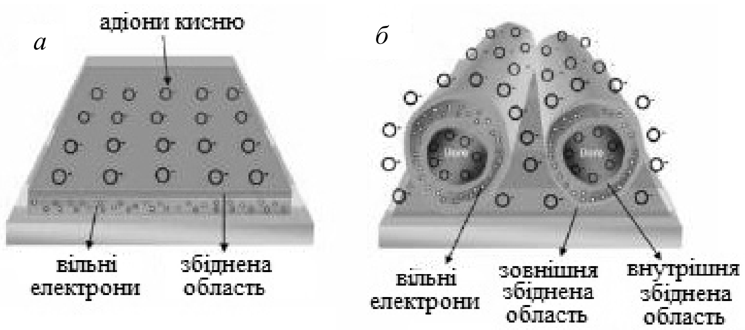

Рис. 6. Розташування адіонів О⁻ на поверхні (а) та структурі із нанотрубками (б)

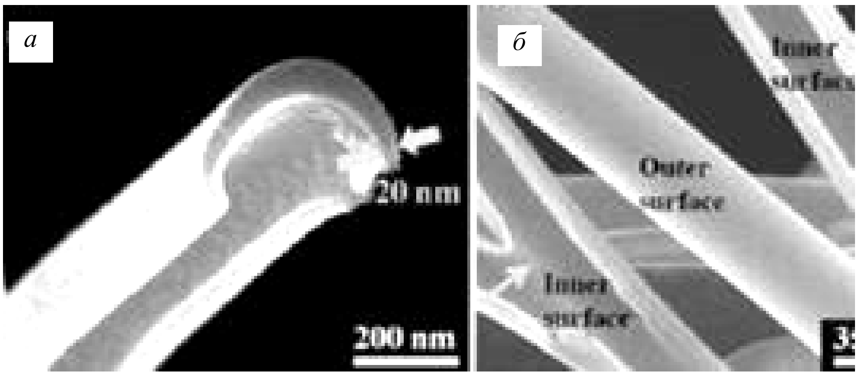

Рис. 7. Вигляд у перерізі $InGaZnO_4$ нанотрубок

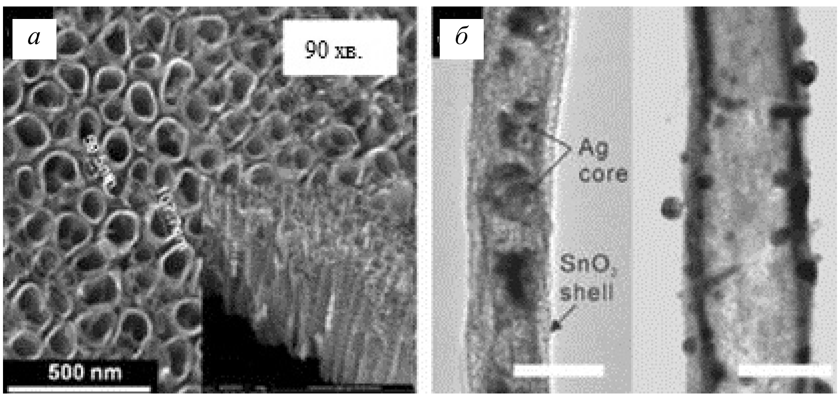

Рис. 8. Нанотрубки TiO_2, отримані методом анодизації (а) та наночастинки Ag на нанотрубках SnO_2 (б)

Нановолокна отримують, як правило, методом електроспінінгу (electrospinning) під дією електростатичних сил, що створює джерело живлення великої напруги. На підкладку сенсора витягаються золь-гель розчини, що містять неорганічні прекурсори та полімери високої в'язкості. Протягом електроспінінгу відбуваються реакції гідролізу, конденсації, затвердіння, що визначають морфологічну та мікроструктурну еволюцію волокон. Особливістю морфології нановолоконних шарів оксидів є те, що нановолокно утворене малими наночастинками (D ~ 20 нм), що зумовлює значне відношення поверхня/об'єм (рис. 9, *б–е*).

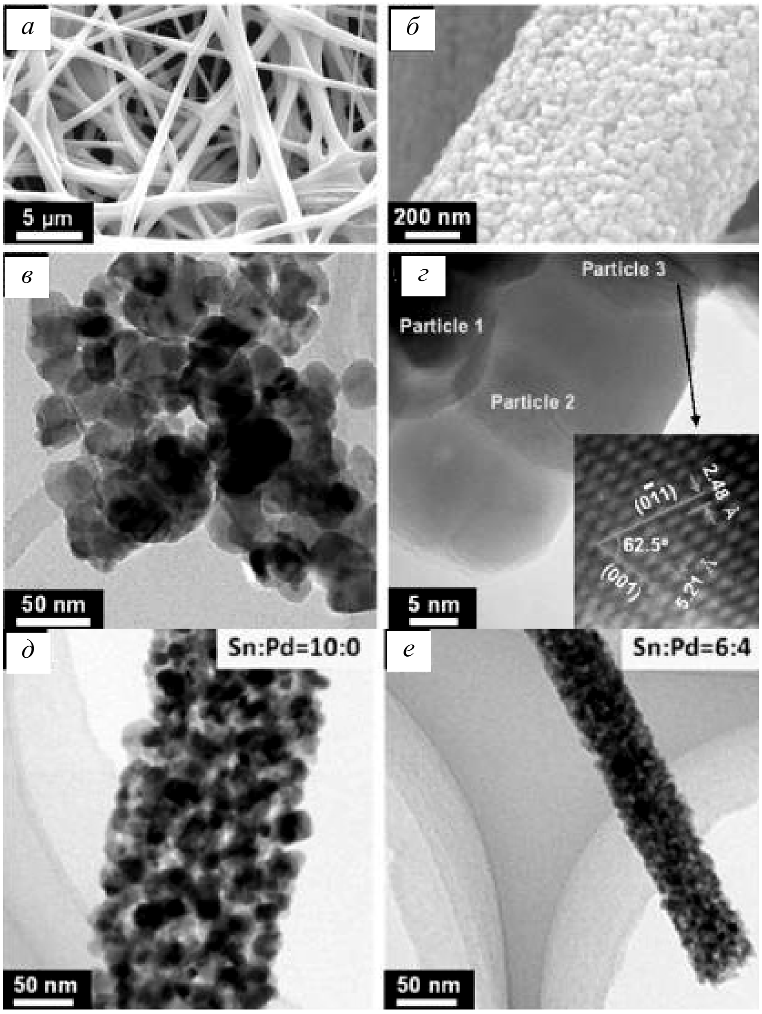

Рис. 9. Нановолокна ZnO, отримані за методом електроспінінгу (а, б – SEM зображення, в, г – TEM зображення), TEM – зображення нановолокна SnO_2 (д) та Pd-SnO_2 (е)

Перевагою порожніх наноструктур (рис. 10–12) є те, що малі нанопори дають газу змогу проходити до внутрішніх шарів і, відповідно, забезпечити взаємодію як ззовні, так і в середині. Товщина стінок таких структур становить 25 нм та менше. Як шаблони під час отримання використовують полімерні кульки, що піролізуються під час відпалу, або металеві частинки, які розчиняються у кислому розчині. Порівняно із тонкими шарами, використання напівсфер збільшує відгук утричі. Подальшого збільшення відгуку можна досягти, формуючи на напівсферах частинки каталізатора. Відкладання наночастинок Pt на SnO_2 дає змогу збільшити відгук у чотири рази порівняно із SnO_2 без наночастинок.

Типову залежність, що характеризує роботу газових сенсорів на наноструктурованих середовищах, наведено на рис. 13. Як бачимо, сенсор (на поліаніліні із наночастинками TiO_2, рис. 14) демонструє добру відновлювальність та достатню чутливість за дії концентрації аміаку 23 ppm, що приблизно на 18 % менша за його гранично допустиму концентрацію.

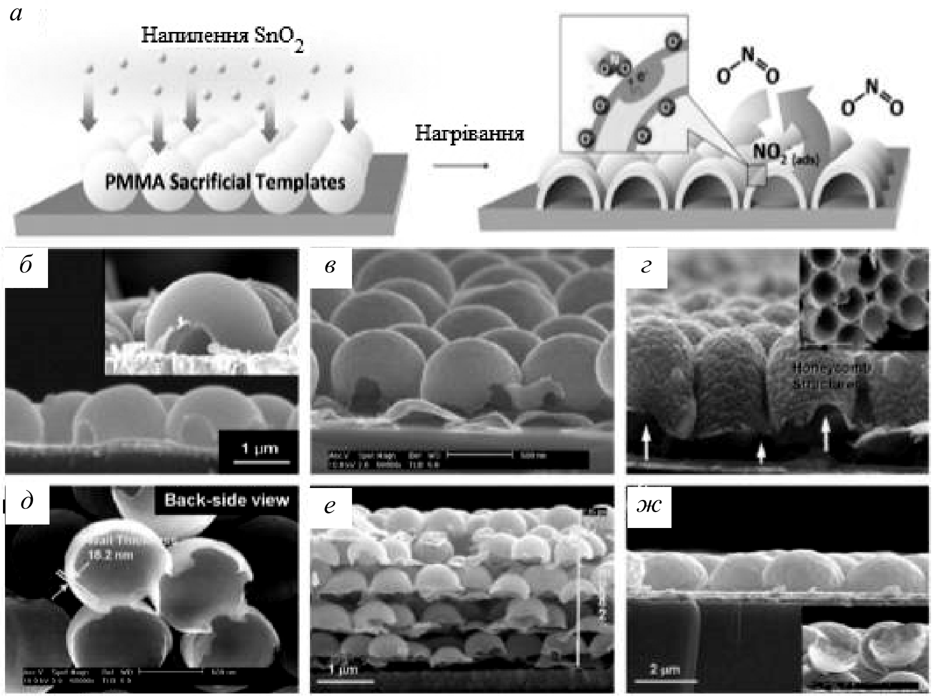

Рис. 10. Схема процесу отримання порожніх напівсфер SnO_2 з використанням шаблону PMMA (а), напівсфери TiO_2 (б), SnO_2 (в), $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (г), напівсфери SnO_2, відокремлені від субстрату (д), багатошарова структура напівсфер TiO_2 на кремнієвій підкладці (е), напівсфери TIO_2 великого діаметра (~ 2 мкм) (ж)

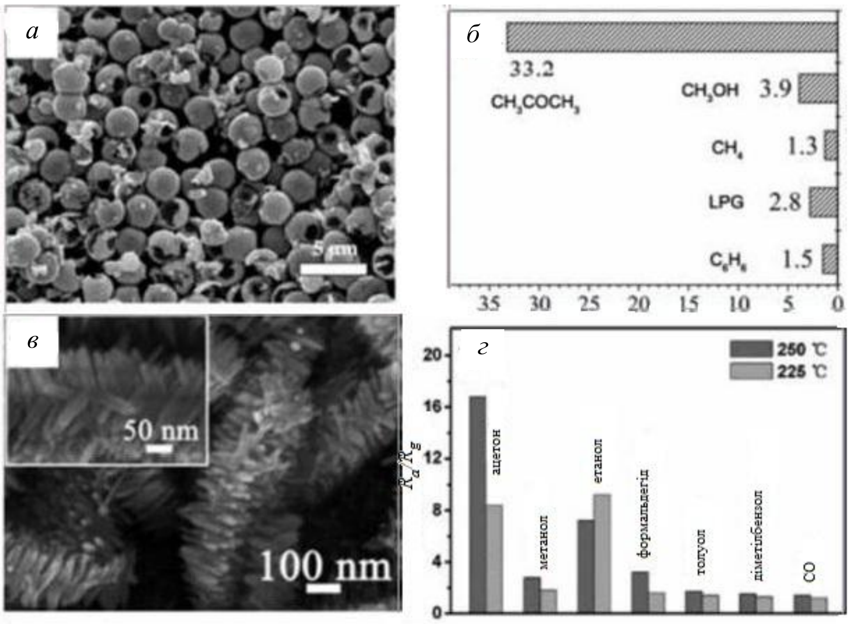

Рис. 11. Порожні наносфери Ce-легованого SnO_2 (а), їх відгук на дію 500 ppm різних газів за 250 °C (б), α-Fe_2O_3/SnO_2 композити (в) та їх відгук на дію 100 ppm різних газів за 225 °C та 250 °C (г)

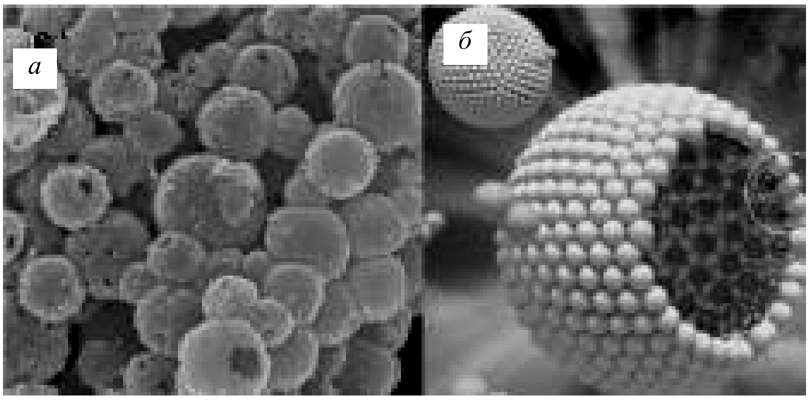

Рис. 12. Наносфери SnO_2, сформовані на шаблоні з металевих наночастинок Ni. На шаблон наноситься шар $Sn(OH)_2$. Під час відпалу за 400 °C $Sn(OH)_2$ перетворюється на SnO_2, а наночастинки Ni окиснюються до NiO. Внаслідок розширення, що відбувається за такого окиснення, у шарі SnO_2 виникають пори, через які неокиснений Ni може видалятися під час оброблення у HCl

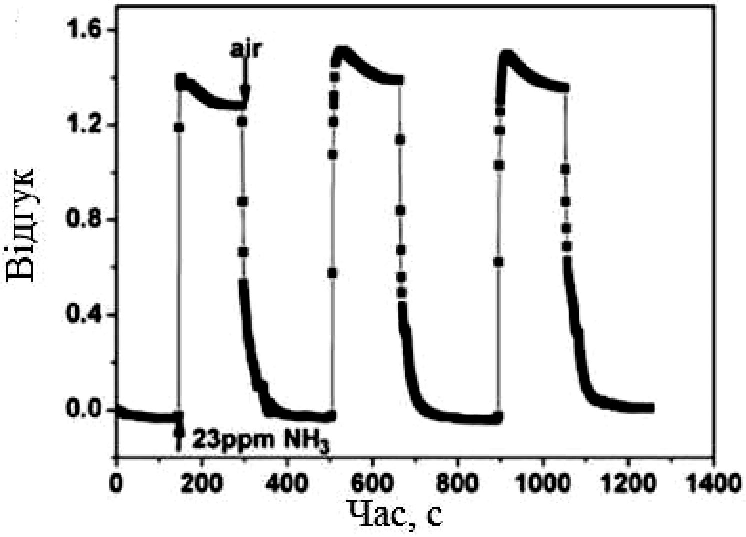

Рис. 13. Часова залежність відгуку сенсора на PANI/TiO_2 на дію 23 ppm NH_3 за кімнатної температури

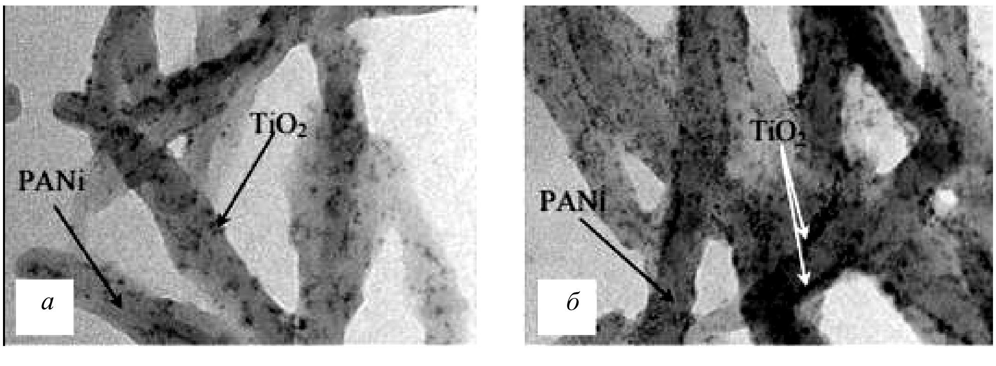

Рис. 14. Композити PANI/TiO_2 (TEM)

У сенсорах на основі польових транзисторів (рис. 15, 16) нанодротини напівпровідникових оксидів металів (ZnO, In_2O_3, SnO_2, Zn_2SnO_4) використовують як канали польових транзисторів. Показано можливості детектування такими сенсорами NO_2, CO, етанолу, H_2S тощо.

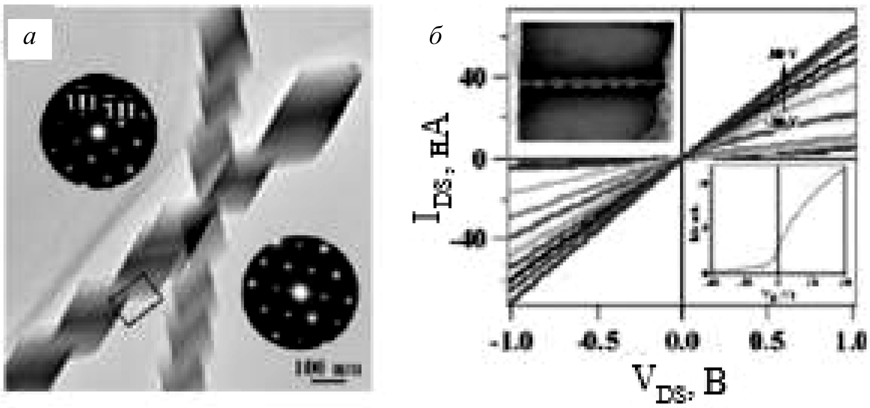

Рис. 15. Зигзагоподібна нанодротина Zn_2SnO_4 (TEM) (а) та характеристики ($I_{DS} – V_{DS}$) транзистора на його основі, виміряні за різних напруг на затворі (б)

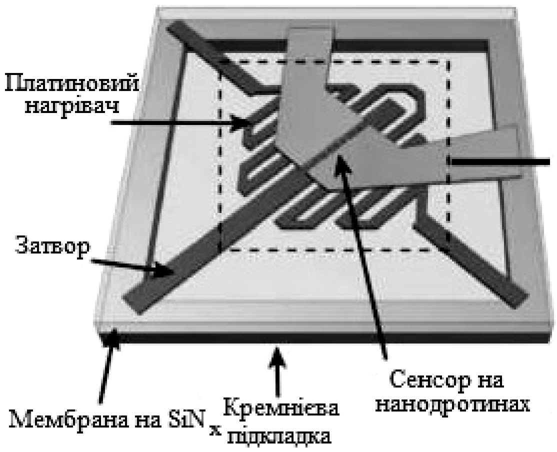

Рис. 16. Схема сенсора газів на польовому транзисторі

Згідно з [3], можливі напрями подальших досліджень у галузі сенсорів газів на основі наноструктур такі.

1. Пошук шляхів збільшення чутливості та селективності сенсорів. Показано, зокрема, що прикладання електричного поля дає змогу збільшити чутливість сенсора.

2. Збільшення реверсивності сенсора та зменшення часу відгуку під час роботи за низьких температур. Цього можна досягти опроміненням сенсора квантами з енергією, більшою за ширину забороненої зони. Показано, що таке опромінення призводить до десорбції O_2 та NO_2 з поверхні напівпровідників n-типу. Опромінення з енергією квантів, меншою за ширину забороненої зони, може привести до селективної десорбції, а отже, покращити селективність. Показано також, що прикладання електричного поля може стимулювати хемосорбцію або десорбцію (залежно від знака) окиснювальних газів.

3. Покращення розуміння ролі кристалографічної орієнтації, взаємозв'язків, границь зерен, контактів, масштабів тощо. Зокрема, показано, що частинки "їжакоподібної" морфології кращі для детектування H_2 порівняно із нановолокнами та наностріжнями. Це зумовлено зменшенням площі контактів у "їжакоподібних" частинок.

4. Пошук можливості інтегрування газових сенсорів, чому заважає їх порівняно значне споживання енергії та відповідне нагрівання сусідніх елементів. Вже показано можливість нагрівання до температури у кілька сотень ^oC зі споживанням кількох десятків мВт потужності.

Сенсори на кристалах зі структурою перовськіту

Дослідження матеріалів зі структурою перовськіту зумовлене пошуком середовищ з більшими, ніж у традиційних SnO_2 та ZnO, стабільністю та селективністю, а також меншою робочою температурою. Перевагами перовськітів є також можливість ізоморфного заміщення атомів, відносна простота та невелика вартість отримання нанопорошку золь-гель методом, а недоліком – поки що недостатньо велика селективність. Типові варіанти конструкції газових сенсорів на основі перовськітів [4] наведено на рис. 17. Перелік перовськітів, які досліджувалися як матеріали газових сенсорів, з їхніми основними характеристиками наведено у табл. 15.

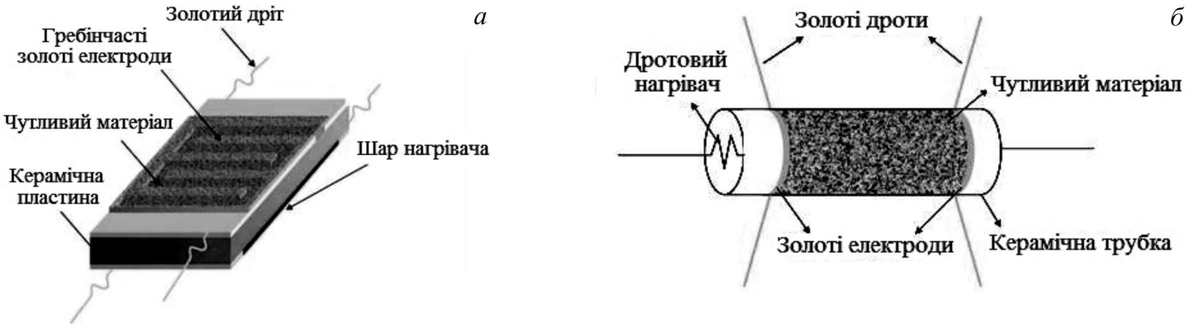

Рис. 17. Варіанти конструкції газових сенсорів на основі перовськітів

Таблиця 15

Матеріали зі структурою перовськітів для газових сенсорів

Матеріал	Гази	Основні особливості	Джерело
1	2	3	4
$LaFeO_3$	CO, H_2O	Сенсор вологості – на основі мезопоруватого матеріалу	[5, 6]
$La_{0.68}Pb_{0.32}FeO_3$	CO	Менший розмір зерен, більша провідність та вищий відгук (76.12 %) порівняно з $LaFeO_3$	[5]
$La_{0.8}Pb_{0.2}Fe_{0.8}M_{0.2}O_3$, M = Co, Ni	CO	Найбільший відгук (78.94 %)	[7]
$NdCoO_3$	CO (до 0.1 %)	Високий відгук (~ 15 %), але достатньо висока робоча т-ра (300 °С)	[8]
$NdFeO_3$	CO, C_3H_8, C_6H_{14}		[9]
$NdFe_{1-x}Co_xO_3$	CO	Додавання Co зменшує розмір зерен від 34.8 до 14 нм у разі збільшення *x*; чутливість більша за *x*=0, проте провідність низька. Залежність провідності сенсора від *x* за температури 170 °С наведено на рис. 18, *а*, а температурну залежність відгуку сенсора на дію 0.3 % CO – на рис. 18, *б*.	[8]
$SmFe_{1-x}Co_xO_3$	O_3, NO_2	$SmFeO_3$ має значну чутливість, проте низьку провідність (10^{-10} См за 250 °С). У $SmCoO_3$ нижча чутливість, проте провідність на 4…5 порядків більша. Температурну залежність провідності елементів на $SmFe_{1-x}Co_xO_3$ за різних *x* наведено на рис. 19, *а*, а температурну залежність відгуку цих сенсорів – на рис. 19, *б*.	[10]
$SrTi_{1-x}Fe_xO_3$	O_3	Шорсткість поверхні дещо зростає зі збільшенням вмісту заліза; $SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_3$ – близький до нуля ТКЛР	[3]
$Sm_{0.95}Ce_{0.05}Fe_{1-x}Ni_xO_3$	H_2	Лінійна залежність відгуку від концентрації H_2; найбільша чутливість, якщо *x* = 0.01	[11]

1	2	3	4
$BaCa_{0.33}Nb_{0.34}Fe_{0.33}O_3$	CO_2	Відгук лінійний у подвійній логарифмічній шкалі; за відсутності заліза у з'єднанні відгук незначний	[12]
$LaCoO_3$		Матеріал відновлено у водні за 500 °C	[13]
$YCoO_3$	CO	За чутливістю і робочою температурою кращим є матеріал, легований Pd	[14]
$BiFeO_3$, (Ba, Bi)FeO_3		Показано, що сенсор на основі $Ba_{0.1}Bi_{0.9}FeO_{2.95}$ має високу чутливість, значний відгук, селективність та стабільність. Високі характеристики матеріалу автори пов'язують із великою концентрацією вакансій кисню, що виникають у разі заміщення двовалентним барієм тривалентного вісмуту	[15]
$YMnO_3$	H_2S	Виявлено значну чутливість нанопорошку щодо вмісту сірководню (20 ppm за 100 °C)	[16]
$BaSnO_3$	SO_2	Напівпровідник n-типу за температур 275 … 700 °C. Повідомлялося (див. посилання у [17]) також про чутливість матеріалу до CO, NO (за 450 … 650 °C)	[17]
$ZnSnO_3$	C_2H_5OH	Чутливість та селективність до етанолу вищі, ніж у SnO_2, ZnO та Zn_2SnO_4 (обернена шпінель)	[18]
$CdSnO_3$	C_2H_5OH	Високі чутливість та селективність за робочої температури 267 °C	[19]

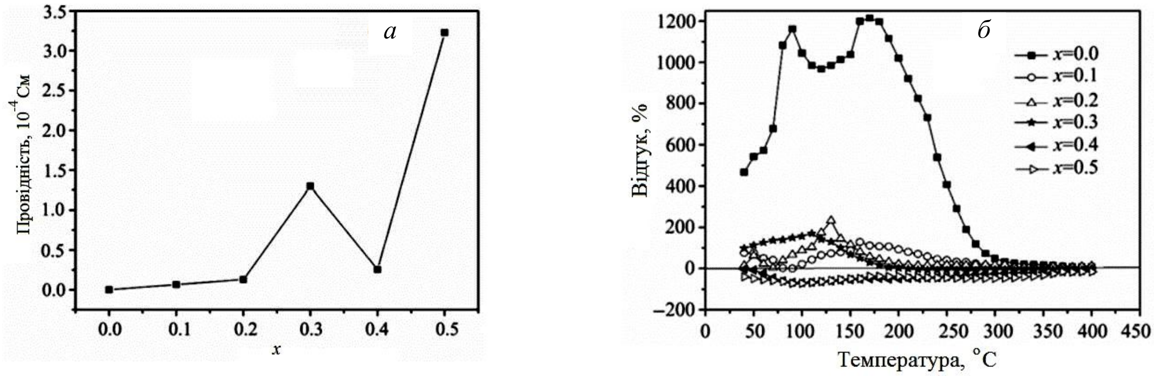

Рис. 18. Залежність провідності сенсора на $NdFe_{1-x}Co_xO_3$ від x за 170 °C на повітрі (а), температурна залежність відгуку сенсора на $NdFe_{1-x}Co_xO_3$ до дії 0.3 % CO (б)

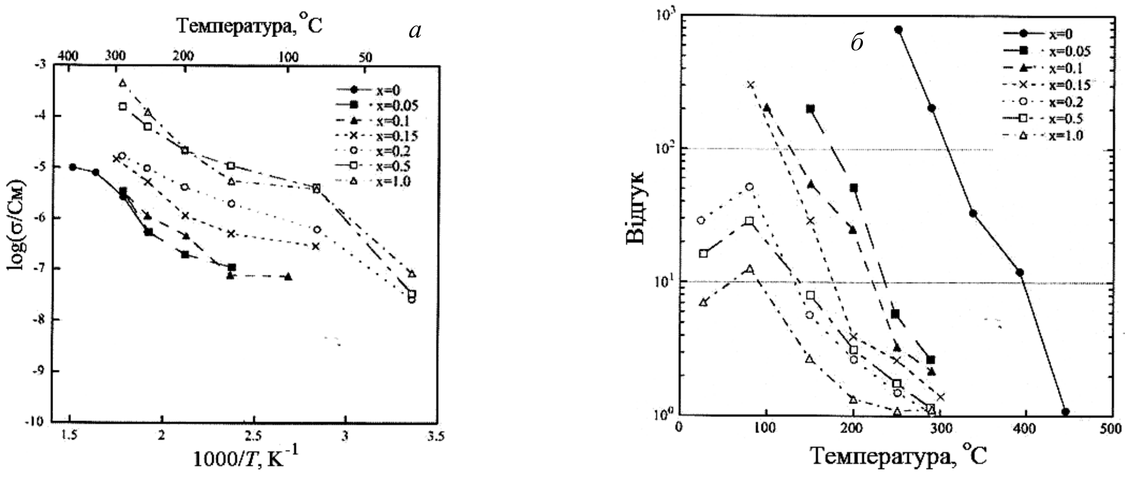

Рис. 19. Температурна залежність провідності (а) та відгуку (б) сенсорних елементів на $SmFe_{1-x}Co_xO_3$ за різних x

Докладніше типову конструкцію сенсора на основі матеріалів зі структурою перовськіту розглянемо на прикладі газового сенсора на порошку $YCoO_3$, номінально чистого та легованого Pd, конструкцію якого детально описано у [14]. Цей матеріал є напівпровідником p-типу. Порошок $YCoO_3$ отримано золь-гель методом. Для отримання сенсора порошок змішували зі зв'язуючою речовиною, яка містила переважно утил-целюлозу та α-терпінеол. Отриману суміш наносили на алюмінієву підкладку крапельним покриттям та відпалювали у пічці. В результаті було отримано порувату плівку, що складається із зерен $YCoO_3$, розмір яких становив десятки мкм.

За допомогою сенсора визначали рівень чадного газу CO. На поверхні сенсора відбуваються реакції:

$$\begin{aligned} &\mathrm{CO} + \mathrm{A} \leftrightarrow (\mathrm{CO} - \mathrm{A}), \\ &(\mathrm{CO} - \mathrm{A}) \leftrightarrow \left(\mathrm{CO}^{+} - \mathrm{A}\right) + \mathrm{e}^{-}, \end{aligned} \tag{3}$$

де A позначає адсорбційну позицію.

Відповідно до (3), під час взаємодії із CO, як і з іншими відновними газами, провідність сенсора зростає, як і загалом для сенсорів n-типу. Для сенсорів p-типу взаємодія з відновними газами веде до протилежного ефекту.

У разі взаємодії з окиснювальними газами (NO_2, Cl_2) провідність сенсора на $YCoO_3$ зменшується.

Загальний опір сенсора можна подати як послідовне з'єднання опорів зерен та бар'єрів між ними (рис. 20):

$$R = \sum_j \frac{R_{barrier-p,j} \cdot R_{barrier-n,j}}{R_{barrier-p,j} + R_{barrier-n,j}} + \sum_i \frac{R_{bulk-p,i} \cdot R_{bulk-n,i}}{R_{bulk-p,i} + R_{bulk-n,i}} \approx \sum_j \frac{R_{barrier-p,j} \cdot R_{barrier-n,j}}{R_{barrier-p,j} + R_{barrier-n,j}}, \tag{4}$$

де $R_{barrier-p,j} = \dfrac{\gamma_j}{qN_A\mu_p}\exp\left(\dfrac{qV_j}{kT}\right)$, $R_{barrier-n,j} = \dfrac{\gamma_j}{qN_D\mu_n}\exp\left(\dfrac{qV_j}{kT}\right)$, γ_i – геометричний фактор, N_D, N_A – концентрації донорів та акцепторів, μ_n, μ_p – рухливості електронів та дірок. Приблизна рівність у (4) записана на основі того, що опори бар'єрів між зернами набагато більші за опір самих зерен.

Істотною перевагою сенсорів на нанокристалах, на відміну від сенсорів на мікрокристалах, є те, що у них відсутній просторовий бар'єр на границях зерен, оскільки, якщо радіуси зерен менші за дебаївську довжину (типово близько 10 нм), області просторового заряду з різних ділянок поверхні наночастинки перекриваються і весь її об'єм виявляється збідненим на вільні носії [20].

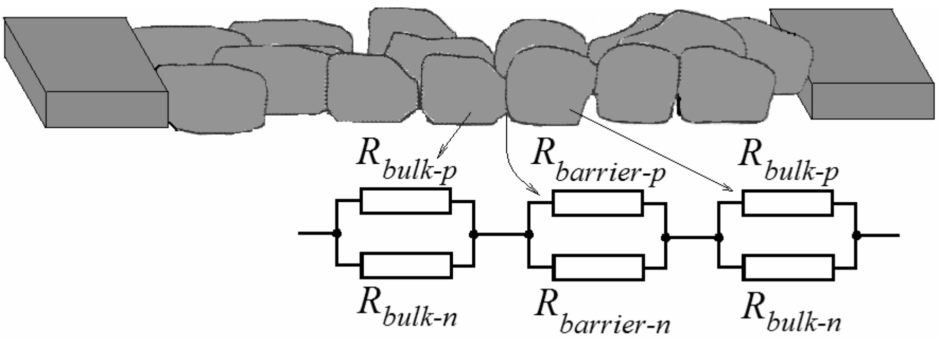

Рис. 20. Подання сенсора як серії опорів зерен (bulk) та бар'єрів (barrier) між ними

Загалом, залежно від співвідношення між розмірами частинок (D) та шириною збідненої області (L, для прикладу, L = 3 нм для SnO_2), можливі три режими роботи сенсора (рис. 21).

1. $D >> 2L$. У цьому випадку провідність залежить, насамперед, від висоти бар'єрів (експоненційно). Сенсорам притаманна низька чутливість до зміни концентрації носіїв внаслідок поверхневих реакцій.

2. $D \geq 2L$. За такої умови збіднені області формують канали в агрегатах частинок. Як наслідок, провідність залежить не лише від висоти бар'єрів, але й від перерізу каналів, тобто чутлива до поверхневих реакцій.

3. $D < 2L$. Цей випадок реалізується для наночастинок достатньо малих розмірів; при цьому відсутні значні міжчастинкові бар’єри, а провідність контролюється поверхневими реакціями.

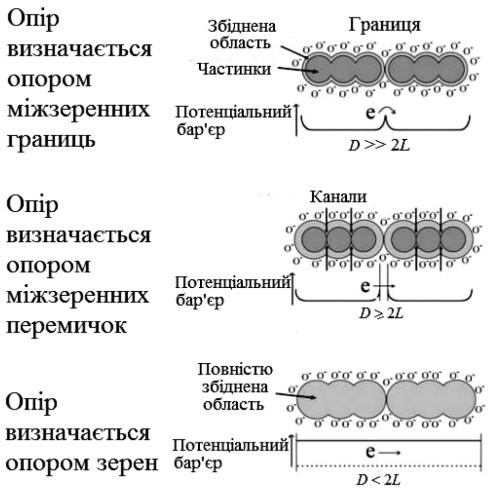

Рис. 21. Схема режимів роботи резистивного сенсора газів на мікро- та наночастинках залежно від співвідношення розмірів наночастинок та ширини збідненої області

Отже, використання нанопорошків для створення резистивних сенсорів газів зумовлює збільшення їх чутливості, оскільки приєднання до поверхні наночастинок молекул газу істотно змінює опір окремих кристалітів та сенсора загалом. Опір зерен визначається концентрацією наявних вільних носіїв; співвідношення між концентрацією вільних носіїв n та носіїв, зв’язаних на пастках N_t^-, має вигляд [21, 22]:

$$n = n_0 - N_t^- \frac{S}{V}, \tag{5}$$

де S – площа кристаліту; V – його об’єм; n_0 – концентрація вільних носіїв, якщо $N_t^- = 0$. Величина N_t^- залежить від розмірів кристаліту, її можна визначити на основі рівняння Пуасона, умови електронейтральності та імовірності заповнення поверхневих станів, яка відповідає розподілу Фермі–Дірака.

Числові розрахунки на основі такої моделі показують, що диференціальна чутливість

$$S = -\frac{\mathrm{d}\left(\frac{n_{gas}}{n_{air}}\right)}{\mathrm{d}\left(\frac{N^-_{t\ gas}}{N^-_{t\ air}}\right)}, \tag{6}$$

пропорційна до відношення S/V (для сферичних кристалітів $S/V = 6/D$), тобто більшій чутливості відповідають кристаліти меншого розміру.

Якісно ця модель узгоджується із результатами експерименту (див. рис. 22), проте отримувані значення диференціальної чутливості різняться навіть за порядком. Можливою причиною такої неузгодженості, імовірно, є надто спрощене врахування механізму чутливості, зокрема, у розрахунках теоретичних залежностей враховували відгук лише від одного кристаліту, тоді як макроскопічний відгук сенсора потребує розгляду ансамблю наночастинок, не ідентичних за формою, розмірами, орієнтацією та характером зв’язків із сусідами. Такий аналіз виконано на основі теорії перколяції у [23]. У цій роботі, зокрема, показано, що в околі порога перколяції чутливість сенсора повинна істотно зростати.

Важливим є також результат робіт [24, 25], у яких розглянуто вплив на характер провідності розмірів зерен та поруватості, що спостерігається за агломерації наночастинок. Показано, зокрема, існування оптимальної поруватості, зумовленої тим, що у разі її збільшення зростає, з одного боку, площа поверхні, а з іншого – зменшується провідність. Показано також, що від ступеня структурного розупорядкування істотно залежить показник у співвідношенні, яке зв'язує опір з концентрацією газу:

$$R \sim C_{(gas)}^{-\alpha}, \tag{7}$$

де α – величина, звичайно менша за 1, на яку впливають морфологія поверхні, розміри зерен та пор тощо. Її визначають емпірично, хоча, в принципі, вона може бути розрахована на основі закону діючих мас та констант швидкості поверхневих реакцій.

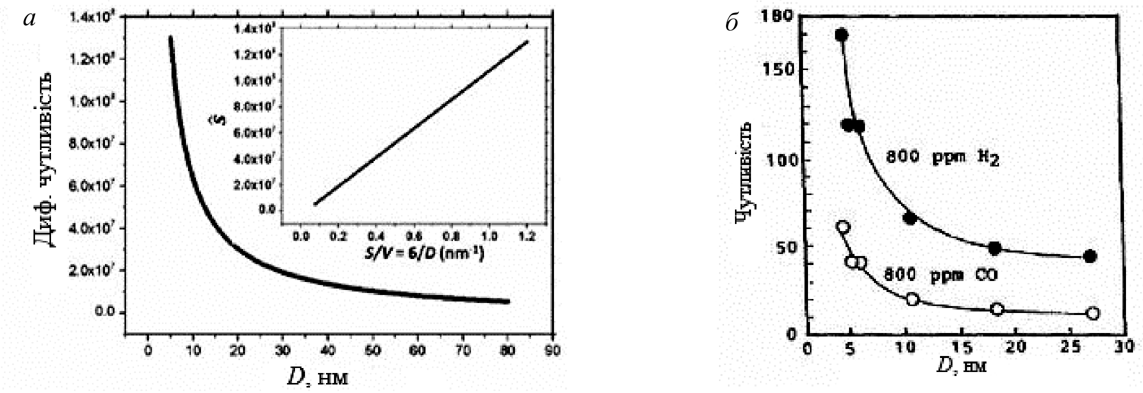

Рис. 22. Модельна (а) та експериментальні (б) залежності диференціальної чутливості для SnO_2

На величину відгуку істотно впливає також розподіл газу вздовж сенсора, що веде до появи градієнта опору відповідно до (7). Усереднений опір визначається співвідношенням:

$$R = \frac{1}{H}\int_0^H R(z)dz, \tag{8}$$

де H – товщина чутливого шару. Аналіз на основі моделі "дифузія + реакція" показав, що величина цього ефекту залежить від товщини шару, поруватості, площі чутливої поверхні, положення електричних контактів (вгорі чи знизу) та відношення $\sqrt{\frac{D_d}{k}}$, де D_d – коефіцієнт дифузії газу в поруватому чутливому шарі, k – константа швидкості поверхневої реакції. Така залежність, яка містить характеристики, специфічні для кожного газу, уможливлює створення мультисенсорів для визначення концентрацій різних газів, які містяться у середовищі, що оточує сенсор.

Висновки

Отже, створення сенсорів резистивного типу на основі наноструктур дає змогу забезпечити високу чутливість до різних газів, швидкий відгук та малий час відновлення, велику кількість газів, що можуть детектуватися, низьку, на рівні 1 ppm, границю виявлення, надійність, компактність за відносної простоти виробництва та низької вартості. Істотною особливістю використання нанопорошків (або інших нанорозмірних структур) є те, що чутливість газових сенсорів у такому випадку може значно зрости, порівняно із чутливістю сенсорів на мікроструктурах, за рахунок суттєвого зменшення міжчастинкових бар'єрів.

Використання як чутливих матеріалів газових сенсорів кристалів зі структурою перовськіту в перспективі дасть змогу збільшити стабільність та селективність сенсорів, а також зменшити їх робочу температуру порівняно із традиційними сенсорами на SnO_2 або ZnO. Перевагами перовськітів є також можливість ізоморфного заміщення атомів, відносна простота та невелика вартість отримання нанопорошку золь-гель методом. Разом із тим, селективність газових сенсорів на основі перовськітів сьогодні не є значною, що зумовлює необхідність проведення додаткових досліджень для покращення цього параметра. Можливими напрямами досліджень повинні стати пошук оптимального складу матеріалу сенсора, а також оптимальних розмірів зерен та поруватості.

Важливим етапом у розробленні резистивних сенсорів на основі перовськітів є також побудова реалістичної математичної моделі, яка дала б змогу передбачати можливості такої оптимізації.

1. Мікроелектронні сенсори фізичних величин (2003). За ред. З. Ю. Готри, Т. 2. Львів, Ліга-прес. 2. Xin Zhou, Songyi Lee, Zhaochao Xu and Juyoung Yoon (2015), "Recent Progress on the Development of Chemosensors for Gases", Chemical Reviews, vol. 115, pp. 7944–8000. 3. Il-Doo Kim, Rothschild A. and Tuller H. L. (2013) "Advances and new directions in gas-sensing devices", Acta Mat., vol. 51, pp. 974 – 1000. 4. Yu-Feng Sun, Shao-Bo Liu, Fan-Li Meng, Jin-Yun Liu, Zhen Jin, Ling-Tao Kong and Jin-Huai Liu (2012) "Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review", Sensors, vol. 12, pp. 2610–2631. 5. Ling Zhang, Jifan Hu, Peng Song, Hongwei Qin, Kang An, Xingdong Wang and Minhua Jiang (2006) "CO-sensing properties of perovskite $La_{0.68}Pb_{0.32}FeO_3$", Sens. Actuators, vol. 119, pp. 315–318. 6. Jing Zhao, Yinping Liu, Xiaowei Li, Geyu Lu, Lu You, Xishuang Liang, Fengmin Liu, Tong Zhang and Yu Du (2013) "Highly sensitive humidity sensor based on high surface area mesoporous $LaFeO_3$ prepared by a nanocasting route", Sens. Actuators, vol. 181, pp. 802–809. 7. Peng Song, Hongwei Qin, Shanxing Huang, Xing Liu, Rui Zhang, Jifan Hu and Minhua Jiang (2007) "Characteristics and sensing properties of $La_{0.8}Pb_{0.2}Fe_{1-x}Ni_xO_3$ system for CO gas sensors", Mater. Sci. Eng. B, vol. 138, pp. 193–197. 8. Ru Zhang, Jifan Hu, Zhouxiang Han, Ma Zhajo, Zhanlei Wu, Yongjia Zhang and Hongwei Qin (2010)"Electrical and CO-sensing properties of of $NdFe_{1-x}Co_xO_3$ perovskite system", J. of Rare Earth, vol. 28, pp. 591–595. 9. Truong Giang Ho, Thai Duy Ha, Quang Ngan Pham, Hong Thai Giang, Thi Anh Thu Do and Ngoc Toan Nguyen (2011) "Nanosized perovskite oxide $NdFeO_3$ as material for carbon-monoxide catalytic gas sensor", Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol, vol. 2, 015012 (4 pp.). 10. Yoshiteru Itagaki, Masami Mori, Yuuki Hosoya, Hiromichi Aono and Yoshihiko Sadaoka (2007) "O_3 and NO_2 sensing properties of $SmFe_{1-x}Co_xO_3$", Sensors and Actuators B, vol. 122, pp. 315–320. 11. Bukhari S. M. and Giorgi J. B. (2013) "Ni doped $Sm_{0.95}Ce_{0.05}FeO_{3-d}$ perovskite based sensors for hydrogen detection", Sens. Actuators B, vol. 181, pp. 153–158. 12. Mulmi S., Hassan A., Pereira-Almao P. and Thangadurai V. (2013) "Detecting CO_2 at ppm level in synthetic air using mixed conducting double perovskite-type metal oxides", Sens. Actuators, vol. 176, pp. 598–605. 13. Tsuyoshi Arakawa, Ken-Ichi Takada, Yoshikazu Tsunemine and Jiro Shiokawa (1988) "CO gas sensitivities of reduced perovskite oxide $LaCoO_{3-x}$", Sens. Actuators, vol. 14, pp. 215–221. 14. Fort A., Mugnaini M., Pasquini I., Rocchi S., Romualdi L., Vignoli V., Spinicci R. and Gregorkiewitz M. (2011) "Development and characterization of low power perovskite CO gas sensors", Proc. of the 2011 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, 4 p. 15. Guangzhi Dong, Huiqing Fan, Hailin Tian, Jiawen Fang and Qiang Li (2015) "Gas-sensing and electrical properties of perovskite structure p-type barium-substituted bismuth ferrite", RSC Advances, vol. 5, pp. 29618–29623. 16. Balamurugan C. and Lee D.–W. (2015) "Perovskite hexagonal $YMnO_3$ nanopowder as p-type semiconductor gas sensor for H_2S detection", Sens. Actuators B, vol. 221, pp. 857–866. 17. Marikutsa A., Rumyantseva M., Baranchikov A. and Gaskov A. (2015) "Nanocrystalline $BaSnO_3$ as an Alternative Gas Sensor Material: Surface Reactivity and High Sensitivity to SO_2", Materials, vol. 8, pp. 6437–6454. 18. Shen Yu-Sheng and Zhang Tian-Shu (1993) "Preparation, structure and gas-sensing properties of ultramicro $ZnSnO_3$ powder", Sensors and Actuators B, vol. 12, pp. 5–9. 19. Xiaohua Jia, Huiqing Fan, Xiangdong Lou and Jiaqiang Xu (2009) "Synthesis and gas sensing properties of perovskite $CdSnO_3$ nanoparticles", Appl. Phys. A, vol. 94, pp. 837–841. 20. Orton J. W. and Powell M. J. (1980) "The Hall effect in polycrystalline and powedered semiconductors", Rep. Prog. Phys., vol. 43, pp. 1263–1307. 21. Rothschield A. and Komem Y. (2004)"The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors", J. Appl. Phys., vol. 95, pp. 6374–6380. 22. Rothschield A. and Komem Y. (2004) "On the Relationship Between the Grain Size and Gas-Sensitivity of Chemo-Resistive Metal-Oxide Gas Sensors with Nanosized Grains", J. Electroceram., vol. 13, pp. 697–701. 23. Sukharev V. Y. (1993) "Percolation model of adsorption-induced response of the electrical characteristics of polycrystalline semiconductor adsorbents", J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol. 89, pp. 559–572. 24. Williams D. E. and Pratt K. F.E. (2000)"Microstructure effects on the response of gas-sensitive resistors based on semiconducting oxides", Sensors Actuat. B: Chem., vol. 70, pp. 214–221. 25. Chabanis G., Parkin I. P. and Williams D. E. (2003) "A simple equivalent circuit model to represent microstructure effects on the response of semiconducting oxide-based gas sensors", Meas. Sci. Technol., vol. 14, pp. 76–81.