

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

ПЕТРИШАК ВАСИЛЬ СТЕПАНОВИЧ

УДК 621.38:537.533.3

РОЗРОБЛЕННЯ ВИСОКОЧУТЛИВИХ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ
ШКІДЛИВИХ ГАЗІВ (SO_2 , NO_2 , ТА CO_2) НА ОСНОВІ
РІДКОКРИСТАЛІЧНИХ РЕЧОВИН, ДОПОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИМИ
НАНОТРУБКАМИ

05.27.01- Твердотільна електроніка

ДИСЕРТАЦІЯ

На здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник:

д. ф. - м. н. проф. Микитюк З.М.

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

*Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.13, д.ф.-м.н., проф.*



Д.М. Заячук

Львів – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН РОЗВИТКУ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ ШКІДЛИВИХ ГАЗІВ	12
1.1. Особливості газів як об'єктів контролю	12
1.2. Аналіз характеристик існуючих приладів контролю концентрації газів у повітрі	15
1.3. Оптичні газові сенсори	18
1.4. Сенсори на основі вуглецевих нанотрубок	22
1.5. Сенсори на основі РК, допованих нанорозмірними частинками	30
1.6. Варіанти функціональних схем вторинних перетворювачів оптоелектронних сенсорів реєстрації газів	38
Висновки до першого розділу	45
РОЗДІЛ 2 СИНТЕЗ ХОЛЕСТЕРИКО-НЕМАТИЧНИХ СУМІШЕЙ З РІЗНИМИ ТИПАМИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРООПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ ГАЗІВ	47
2.1 Обґрунтування вибору об'єктів дослідження та основні параметри композитів рідкий кристал-вуглецева нанотрубка	47
2.2 Методика синтезу експериментальних наноккомпозитів на основі холестерико-нематичних сумішей допованих одно- дво- та багатостінними вуглецевими нанотрубками	50
2.3 Адсорбційні властивості вуглецевих нанотрубок	54
2.4 Методика вимірювання спектральних характеристик та опис експериментальної установки	63
Висновки до другого розділу	66
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ХНС, ДОПОВАНИХ ОДНО- ДВО- ТА БАГАТОСТІННИМИ ВНТ ПІД ДІЄЮ SO ₂ NO ₂ ТА CO ₂	67

3.1. Дослідження впливу SO ₂ та NO ₂ на спектральні характеристики нематичного рідкого кристала та ХНС	67
3.2. Вплив NO ₂ на спектральні характеристики ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками	70
3.3. Вплив SO ₂ на спектральні характеристики ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками	76
3.4. Вплив CO ₂ на спектральні характеристики ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками	81
3.5. Дослідження часу відновлення характеристик нанокompозитів.	84
Висновки до третього розділу	86
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ОПТИЧНОГО СЕНСОРА ГАЗІВ НА ОСНОВІ СИНТЕЗОВАНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ	88
4.1 Побудова високочутливих оптичних систем сенсорів шкідливих газів на основі розроблених нанокompозитів	88
4.2 Реалізація мікропроцесорного блоку аналізу та оброблення оптичного сенсора	100
4.3 Створення експериментального зразка портативного сенсора шкідливих газів NO ₂ , CO ₂ та SO ₂	105
Висновки до четвертого розділу	110
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	112
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	115

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ХНС	холестерико-нематична суміш
РК	рідкий кристал
ХРК	холестеричний рідкий кристал
НРК	нематичний рідкий кристал
ВНТ	вуглецеві нанотрубки
ОВНТ	одностінні вуглецеві нанотрубки
ДВНТ	двостінні вуглецеві нанотрубки
БВНТ	багатостінні вуглецеві нанотрубки
ФК	фотонний кристал
ФЗЗ	фотонна заборонена зона
$\Delta\epsilon$	діелектрична анізотропія впорядкованого рідкого кристалу
P	крок холестеричної спіралі
Δn	оптична анізотропія рідкого кристалу
ІЧ	інфрачервона область
УФ	ультрафіолетова область
ppm	мільйонна частка
ПК	персональний комп'ютер
СВ	селективне відбивання
ЦАП	цифро-аналоговий перетворювач
АЦП	аналогово-цифровий перетворювач
ШІМ	Широтно-імпульсна модуляція
ОБ	Оптичний блок сенсора
АС	Активне середовище
ФП	Фотоперетворювач
ДС	Джерело світла
БО	Блок обробки інформації
БВІ	Блок відображення інформації
ІБ	Інформаційний блок

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Для контролю різноманітних газів у біотехнології, медицині, екології, фармакології, виробництві продуктів харчування тощо необхідна розробка та широке впровадження сучасних портативних сенсорів, а також пошук і створення високочутливих і селективних матеріалів для них.

Серед цих матеріалів значна увага останнім часом приділяється рідким кристалам (РК). Поряд з класичним застосуванням їх як активного середовища у пристроях відображення інформації все більше досліджень спрямовано на можливість їх використання як газочутливих елементів у сенсорах шкідливих речовин.

Рідкі кристали є перспективними матеріалами для виявлення небезпечних газів внаслідок високої чутливості до зміни їхньої молекулярної впорядкованості під зовнішнім впливом. Такі зміни можна легко виявити оптично, оскільки рідкі кристали мають високу оптичну анізотропію. Однак цей шлях вирішення проблеми практично вичерпав себе. Протягом останніх років особлива увага приділяється композитним системам на основі РК. Ці системи мають унікальні електро- та магнітооптичні властивості. Перспективним є введення в анізотропне середовище нанорозмірних частинок з високою газовою адсорбцією. Внаслідок взаємодії з газами наночастинки змінюють свої фізичні властивості, що призводить до зміни оптичних властивостей рідкокристалічної речовини.

В останнє десятиліття вуглецеві нанотрубки (ВНТ) широко досліджуються в якості адсорбентів різних газів, зокрема H_2 , N_2 , CO_2 , SO_2 , NO_2 , NH_3 , алканів тощо. Значний інтерес до використання ВНТ як адсорбентів газів зумовлюється їхніми властивостями, зокрема надзвичайно малими розмірами, високою питомою поверхнею, порожнистою структурою, високою структурною та хімічною стабільністю. Численні дослідження показали вищу адсорбцію газів у ВНТ порівняно з іншими сорбентами. Тому дослідження впливу газів на зміну оптичних властивостей рідкокристалічних сумішей, допованих вуглецевими

нанотрубками, є важливим науковим завданням, вирішення якого уможливило створення нових елементів електронної техніки.

Оптичні сенсори базуються на оптоелектронних приладах, що складаються з джерела світла, фотоприймача та оптично активного середовища. Зміна оптичних властивостей середовища за наявності в ньому певного газу впливає на вихідний сигнал фотоприймача, що використовується для детектування цього газу в середовищі.

Створення таких пристроїв актуальне, оскільки дає змогу вирішувати комплексну проблему моніторингу атмосфери, контролю технологічних середовищ і безпеки промислового виробництва з використанням пристроїв електроніки.

Зв'язок роботи з науковими роботами, планами і темами. Дисертація виконана відповідно до наукової програми кафедри «Електронні прилади» Національного університету «Львівська політехніка» в рамках держбюджетної науково-дослідної роботи «Розроблення елементів та структурно-схемних рішень елементів та пристроїв органічної електроніки для реєстрації вмісту шкідливих газів у повітрі», (номер держреєстрації 0116U004141).

Мета і задачі досліджень. Метою роботи є створення високочутливих активних середовищ на основі рідкокристалічних речовин, допованих вуглецевими нанотрубками, та систем обробки інформативного сигналу сенсорів шкідливих речовин.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- провести аналіз сучасного стану розвитку оптичних сенсорів газів та визначити їхні недоліки, які необхідно усунути.
- розробити активні середовища первинних перетворювачів сенсорів з оптичним методом формування інформаційного сигналу, де в якості параметра детектування використовуватиметься довжина хвилі.
- дослідити вплив газів на спектральні характеристики холестерико-нематичної суміші, допованої різними типами вуглецевих нанотрубок з

різною концентрацією, а саме, діоксиду сірки, діоксиду азоту та діоксиду вуглецю.

- визначити склад нанокompозиту на основі холестерико-нематичних сумішей (ХНС) та ВНТ, який забезпечує високу чутливість до газів, а також визначити час відновлення спектральних характеристик нанокompозитів після взаємодії з газами
- оптимізувати структурне рішення для сигнального перетворювача обробки інформаційного сигналу.
- на основі синтезованих матеріалів розробити оптичний сенсор шкідливих газів.

Об'єктом дослідження є оптичні явища в нанокompозитах на основі холестерико-нематичних сумішей, допованих вуглецевими нанотрубками, та практичне застосування їх у сенсорній техніці.

Предмет досліджень. Холестеричні рідкі кристали, нематико-холестеричні суміші, вуглецеві нанотрубки, перетворювачі інформаційного сигналу оптичних сенсорів.

Методи досліджень. Використовувались оптичні методи дослідження, спектрофотометрія, комп'ютерна обробка сигналів, експрес-аналіз функціями Гауса отриманих експериментальних залежностей.

Практичне значення одержаних результатів

- встановлено вплив газів SO_2 , NO_2 та CO_2 на спектральні характеристики холестерико-нематичних сумішей, допованих одно- дво- та багатостінними вуглецевими нанотрубками, що уможлиблює створення високочутливих первинних перетворювачів для сенсорів газів;
- запропоновано методикау експрес-аналізу спектральної чутливості оптоелектронних сенсорів на триканальних RGB-світлодіодах та фотоперетворювачі;
- розроблено універсальну схему детектування оптичного сигналу на основі мікропроцесорного комплекту Arduino Uno, який включає в себе

мікроконтролер сімейства Atmel Atmega328. Вона може використовуватися для різних типів сенсорів, у яких джерелом інформації про зовнішній вплив є оптичний сигнал.

Наукова новизна. У результаті виконання роботи отримано такі наукові результати:

- вперше виявлено, що в нематичному рідкому кристалі 4-*n*-пентил-4-ціанобіфеніл (5CB) внаслідок взаємодії з газами NO₂ чи SO₂ відбувається зсув довжини хвилі власного поглинання в довгохвильову область. Введення холестеричного рідкого кристала фірми MERK[©] (BLO-61) до 5CB приводить до збільшення зсуву довжини хвилі власного поглинання нематичного рідкого кристала під час взаємодії з SO₂ у 1.85 разу та з NO₂ – у 2 рази і, як наслідок, збільшується коефіцієнт спектральної чутливості для NO₂ від 0,38 нм/мг/м³ до 0,77 нм/мг/м³, а для NO₂ та для SO₂ – від 0,41 нм/мг/м³ до 0,76 нм/мг/м³;

- вперше виявлено, що спектральні характеристики нанокompозитів на основі нематичного рідкого кристала 5CB та холестеричного рідкого кристала характеризуються двома мінімумами пропускання світла у видимій області. Під час взаємодії з газами NO₂ та SO₂ відбувається зсув довгохвильового мінімуму у напрямку менших довжин хвиль, у свою чергу короткохвильовий мінімум який відповідає власному піку поглинання нематичного рідкого кристала зсувається в напрямку більших довжин хвиль. Показано, що при концентраціях NO₂ чи SO₂ вищих за 50 мг/м³, вони утворюють один спільний мінімум пропускання світла, що призводить до збільшення коефіцієнта спектральної чутливості.

- встановлено закономірності зміни спектральних характеристик нанокompозитів на основі холестерико-нематичних сумішей, допованих одно- та багатостінними вуглецевими нанотрубками під дією газів SO₂, NO₂, та CO₂. Величина коефіцієнта спектральної чутливості визначається питомою поверхнею нанотрубок, та кривизною їхньої поверхні. У багатостінних нанотрубках кривизна поверхні циліндра значно менша ніж в одностінних,

тому молекули легше сорбуються на них, що й зумовлює збільшення коефіцієнта спектральної чутливості;

- розроблено нові нанокompозити для активного середовища оптичних сенсорів шкідливих газів: ХНС на основі 35 ваг. % НРК 5СВ, 65 ваг. % ХРК ВЛО-61 та 0,5 ваг. % двостінних вуглецевих нанотрубок, який забезпечує коефіцієнт спектральної чутливості $13,32 \text{ нм/мг/м}^3$ для SO_2 та $1,2 \text{ нм/мг/м}^3$ для CO_2 ; ХНС із концентрацією 5СВ 35 ваг. %, ХРК ВЛО-61 65 ваг.% та домішкою багатостінних вуглецевих нанотрубок 0,5 ваг. % для NO_2 , який забезпечує коефіцієнт спектральної чутливості $4,7 \text{ нм/мг/м}^3$

- час реакції на газу розроблених нанокompозитів на основі ХНС, допованих ВНТ, становить 20-40 с, а час релаксації міститься в тому самому інтервалі. Такі часи реакції та релаксації, враховуючи те, що енергія адсорбції молекул газів (SO_2 , NO_2 , та CO_2) до вуглецевих нанотрубок змінюється в межах 0,3 – 0,7 eV, свідчать про фізичний механізм сорбції вказаних газів до ВНТ.

Особистий внесок здобувача.

Основні результати роботи та положення, які відображають її наукову новизну, одержані автором самостійно, або за його безпосередньої участі. Автором особисто проведено експериментальні дослідження холестеричних рідких кристалів модифікованих наночастинками [90]. Запропоновано та розроблено структурне рішення сигнального перетворювача оптичного сенсора шкідливих газів [87, 80]. Проведено дослідження параметрів та спектральних характеристик нематичного рідкого кристала 5СВ [80], холестерико-нематичних сумішей [124, 126] та нанокompозиту на основі ХНС, допованої вуглецевими нанотрубками, під дією газів SO_2 , NO_2 та CO_2 [93,127]. Проведено комп'ютерне моделювання спектральної чутливості оптичних сенсорів на триканальних RGB-сигнальних перетворювачах [129]. Розроблено нові активні РК середовища сигнальних перетворювачів оптоволоконного сенсора. Постановку задач та інтерпретацію отриманих даних проведено у співпраці з науковим керівником та співавторами наукових праць. Усі висновки та положення, що складають суть дисертації, сформульовані автором самостійно,

на основі досліджень, які проводились у рамках науково-дослідних робіт кафедри "Електронні прилади".

Апробація роботи: Основні результати роботи доповідались на таких конференціях:

- 1-а Всеукраїнська науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми радіотехнічних пристроїв, засобів телекомунікацій, нано- та мікроелектроніки” – Чернівці, Україна. – 2011.

- XIth International Conference Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications And Computer Science (TCSET’2012), Lviv-Slavske, Ukraine. – 2012.

- The Jubilee 10-th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials» ICEPOM-10 2016

- 4th International research and practice conference Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2016) Lviv, Ukraine.– 2016.

- 13th International Conference on Modern Problems of Radio Engineering, Telecommunications and Computer Science (TCSET-2016), Lviv-Slavske, Ukraine. – 2016.

- V-а Міжнародна науково-практична конференція “Фізико-технологічні проблеми передавання, оброблення та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах”. м. Чернівці, Україна – 2016.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 12 наукових працях, з них 7 у наукових фахових виданнях, у тому числі 4 у виданнях, що входять до науко-метричних баз даних, новизна отриманих результатів підтверджена 2-ма патентами України на корисні моделі.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків та списку використаної літератури. Загальний обсяг дисертації становить 130 сторінок, та містить 79 рисунків, 6 таблиць. Список використаних джерел складається зі 143 найменувань.

РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН РОЗВИТКУ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ ШКІДЛИВИХ ГАЗІВ

1.1. Особливості газів як об'єктів контролю

На сьогоднішній день проблема забезпечення чистого довкілля стає пріоритетною. У зв'язку зі збільшенням забруднення навколишнього середовища, зокрема повітря, постає завдання контролювати це забруднення для покращення умов проживання людини. Крім промисловості, значна частка в локальному погіршенні стану повітря належить побутовій діяльності населення. Це пов'язано із широким використанням для власних потреб газових приладів – плит і котлів (за останні роки значно зросла кількість встановлених систем індивідуального опалення). Усі ці умови призводять до того, що в повітря надходять шкідливі забруднювальні гази – оксиди азоту, сірки, чадний газ, бензен, бенз(а)пірен та інші. Доволі часто їхній вміст є незначним, але перевищує гранично допустимі концентрації (ГДК), що спричиняє негативний вплив на здоров'я людини. Саме тому контроль малих концентрацій газів у повітрі є дуже важливим [1].

Забруднення атмосферного повітря впливає на здоров'я людини та навколишнє природне середовище різними способами – від прямої та негайної загрози (смог) до повільного та поступового руйнування різних систем життєзабезпечення організму. У багатьох випадках забруднення повітряного середовища порушує структурні компоненти екосистеми до такої міри, що регуляторні процеси не в змозі повернути їх у первинний стан, і в результаті механізм гомеостазу не спрацьовує.

Одним з основних негативних наслідків, пов'язаних із проблемою забруднення повітряного басейну шкідливими речовинами, є, безумовно, вплив атмосферних забруднень на здоров'я людини.

За своє життя людина в середньому споживає 600 тис. м³ повітря. Практично всі забруднюючі атмосферне повітря речовини в більшій або меншій мірі негативно впливають на здоров'я людини. Вони потрапляють в

організм переважно через систему дихання. Органи дихання страждають від забруднення безпосередньо, оскільки близько 50% частинок радіусом 0,01 – 0,1 мкм проникають у легені та осідають в них.

Частинки, які потрапляють в організм людини, викликають токсичний ефект. Також вони утворюють перешкоди для одного чи кількох механізмів, за допомогою яких нормально очищається респіраторний (дихальний) тракт.

Фізіологічна дія на людський організм основних забруднювачів спричиняє дуже серйозні наслідки. Зокрема, діоксид сірки, з'єднуючись із вологою, утворює сірчану кислоту, яка руйнує легеневу тканину людини і тварин. Пил, що містить діоксид кремнію (SiO_2), викликає важке захворювання легенів – силікоз. Оксиди азоту дратують, а у важких випадках і роз'їдають слизові оболонки очей, легень, беруть участь в утворенні отруйних туманів. Вони особливо небезпечні, якщо містяться в забрудненому повітрі спільно з діоксидом сірки та іншими токсичними сполуками. У цих випадках, навіть при малих концентраціях цих речовин, виникає ефект синергізму, тобто посилення токсичності всієї газоподібної суміші [2].

За останні 50 років різко зріс вміст парникових газів (ПГ), швидкі викиди їх викликали значний вплив на глобальне потепління. Парникові гази переважно складаються з 72% вуглекислого газу (CO_2), 18% метану і 9% закису азоту (NO_x). Викиди CO_2 неминуче збільшуються внаслідок спалювання викопного палива, людської діяльності, збільшення споживання енергії через зростання населення.

Щорічні викиди двоокису вуглецю (CO_2) внаслідок спалювання викопного палива зростають у геометричній прогресії порівняно з доіндустріальною епохою. В усьому світі зафіксовано приблизно 30,4 Гт CO_2 викидів в атмосферу за рахунок спалювання викопного палива в 2008 році, що майже вдвічі більше, ніж у сімдесятих роках [3]. Очікується, що загальний обсяг викидів CO_2 зросте на 52% в період між 2004 і 2030 роками, та досягне 40,4 Гт CO_2 /рік до 2030 року за нинішньої політики [4]. Міжурядова група експертів зі зміни клімату (МГЕЗК) вказує на необхідність

негайного скорочення викидів CO₂ на 50-70%, щоб стабілізувати глобальні концентрації CO₂ на рівні 1990 р.[5].

Оксид азоту (NO_x) є одним із найшкідливіших газових забруднень середовища. Монооксид азоту окислюється в атмосфері до двоокису азоту (NO₂), який є одним із основних компонентів забруднень оточуючого повітря, що впливає на здоров'я людини, та може призвести до респіраторних захворювань. Вихлопні гази автомобілів, промислові викиди, пара бензину, а також хімічні розчинники є джерелами оксиду азоту. Найвищий рівень забруднення спостерігається влітку, що небезпечно для людей з респіраторними захворюваннями, особливо для дітей. NO₂, взаємодіючи з частинками сажі, утворює HNO₂, що сприяє виникненню глобальних проблем навколишнього середовища, а саме, фотохімічного смогу, озонових дірок, кислотних дощів і корозії металів [6].

Навіть при малих концентраціях, що становлять усього 0,23 мг/м³, людина відчуває присутність NO₂. Проте здатність організму виявляти цей газ зникає після 10 хвилин вдихання, однак при цьому відчувається сухість і першіння в горлі. NO₂ послабляє нюх, а також здатність ока адаптуватися до темряви. Цей самий ефект спостерігається при концентрації 0,14 мг/ м³, що, відповідно, нижче порогу виявлення. NO₂ також викликає збільшення зусиль, що витрачаються на дихання. Ця реакція спостерігалася у здорових людей при концентрації NO₂ всього 0,056 мг/ м³, що в чотири рази нижче порогу виявлення. А люди з хронічними захворюваннями легенів відчувають ускладнення дихання вже при концентрації 0,038 мг/м³ [7].

Діоксид сірки (SO₂) також є токсичною речовиною з різким запахом, який викликає подразнення слизової оболонки, м'язові спазми та звуження верхніх дихальних шляхів. У повітря він потрапляє при спалюванні викопних видів палива (нафта, деревне вугілля), які використовуються для обігріву житла, вироблення електроенергії. У високих концентраціях цей газ викликає кашель, утруднення дихання, спазм гортані та задуху. Присутність

діоксиду сірки в навколишньому середовищі призводить до пошкоджень рослин внаслідок руйнування хлорофілу в листі [8].

1.2. Аналіз характеристик існуючих приладів контролю концентрації газів у повітрі

Сучасні сенсори газів базуються на різних фізико-хімічних принципах. Вибір сенсорів для вирішення конкретних завдань є досить складним і неоднозначним. Основним критерієм, на основі якого визначається тип сенсора, може бути група технічних характеристик, що характеризує принципові технічні можливості системи, а саме: метод вимірювання, відносні похибки вимірювання, максимально допустима температура газів в точці взяття проби, наявність серійного (інтегрованого або виносного) блоку пробної підготовки газів, перелік додаткового обладнання, що входить у базовий комплект, і наявність сертифіката про включення вимірювальної системи до державного реєстру засобів вимірювання [9].

Сучасний ринок (особливо український) приладів контролю концентрації газів у повітрі переважно представлений сенсорами, призначеними для роботи в робочій зоні, зокрема на підприємствах під час технологічних процесів. Зрозуміло, що вимоги щодо гранично допустимих концентрацій шкідливих газоподібних речовин у повітрі робочої зони значно «м'якші», ніж у повітрі житлової зони. Отже, переважна більшість найдоступніших сенсорів мають недостатні поріг чутливості і точність для застосування їх для визначення малих концентрацій газів у повітрі житлових приміщень. Відповідно, контролюючі служби в Україні не мають у своєму розпорядженні приладів, які могли б забезпечити якість і повноту вимірювань [10].

Тому при огляді сенсорів увага насамперед зверталась на ті з них, які призначені для визначення концентрації газів у побутових умовах, тобто для контролю забруднення повітря в житловій зоні. На жаль, таких приладів небагато і вони мають недоліки, які буде розглянуто нижче. Зазначимо, що

практично всі сенсори (як для роботи на підприємстві, так і в житлових приміщеннях) працюють на основі 2 груп фізико-хімічних методів – оптичних і електрохімічних.

Так, газоаналізатори українських підприємств – ТОВ «Екотест» (м. Харків), ВАТ «Аналітприлад» (м. Київ), НПП «Оріон» (м. Харків), «Антекс», м. Северодонецьк призначені переважно для роботи на підприємствах, оскільки вони просто не забезпечують належного рівня чутливості та точності вимірювань. Наприклад, газоаналізатор ОКСИ дозволяє визначати концентрацію оксиду азоту в межах долей міліграму на 1 м³ повітря при ГДК NO = 40 мкг/м³ для житлових приміщень. До того ж, відносна похибка вимірювань деяких сенсорів досягає 25 % [11, 12].

Прилади інших фірм переважно мають такі самі недоліки. Так, наприклад, газоаналізатори фірми «Оптек» мають нижчий поріг чутливості (1 мкг/м³, чого достатньо для визначення основних неорганічних газів у межах ГДК), однак похибка їхніх вимірювань становить 25 % [13], що неприйнятно. Однак ці прилади є однокомпонентними, а багатокомпонентні мають дуже високий поріг чутливості (приблизно 10 мг/м³). Крім того, використання в таких приладах хемілюмінесцентного методу аналізу може ускладнити вимірювання, оскільки встановлюються вимоги до порогових значень багатьох компонентів.

Прилади провідних закордонних фірм характеризуються значно вищою чутливістю та точністю (Enmet Corporation, Fuji Electric Systems, Yokogawa). Однак більшість із них дають змогу визначати концентрацію лише одного компонента (наприклад, EnviroSense виробництва фірми Picarro дозволяє вимірювати малі концентрації формальдегіду, а портативні газоаналізатори фірми Ingescan Corporation – низькі концентрації CO, оксидів азоту, формальдегіду та багатьох інших газів, однак при цьому використовуються окремі портативні прилади) [14-17]. Газоаналізатори, які можуть визначати малі концентрації кількох компонентів, є надзвичайно дорогими і часто доволі масивними (до 20 кг). Наприклад, газоаналізатор Multigas Purity

Analyzer виробництва MKS Instruments [18] дозволяє визначати концентрацію CO на рівні 6 ppb, концентрацію N₂O – на рівні 3 ppb. Для систематизації наведеної інформації наводиться порівняльна таблиця різних приладів із основними їхніми характеристиками (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Характеристики приладів газового аналізу [9]

Характеристика	КЕДР-1А («Антекс»)	Газоаналізатори серії P-310 і C-310 («Оптек»)	4000 Series Portable Gas Analyzer («Interscan Corporation»)	Multigas Purity Analyzer («MKS Instruments»)
Метод покладений в основу роботи приладу	Оптико-акустичний	хемілюмінісцентний	Вольтамперометрія	Абсорбційна спектроскопія
Габаритні розміри, см	18*36*42	13*48*54	10*18*23	32*44*65
Визначувані компоненти	CH ₄ , CO ₂ , CO, C ₂ H ₂ , SO ₂ , NO	NO _x , SO ₂ , H ₂ S, NH ₃	CO, H ₂ S, NO _x , SO ₂ , формальдегід	CO, CH ₄ , NH ₃ , N ₂ O
Поріг чутливості	60 мг/м ³	1 мкг/м ³	1 мкг/м ³	6 мкг/м ³
Відносна похибка, %	6-10	25	-	-
Точність	10-16	4	-	-
Ціна, грн.	30000	25000-30000	15000-20000	30000-40000

Отже, більшість сучасних приладів є або недостатньо чутливими для виявлення малих концентрацій газів у повітрі, або недостатньо точними, водночас існуючі високочутливі та високоточні системи мають високу вартість.

1.3. Оптичні газові сенсори

На відміну від напівпровідникових, оптичні газові характеризуються малим часом відгуку, та високою селективністю. Вимірювання можуть виконуватися в режимі реального часу, що має важливе значення для керування технологічними процесами [19]. Основою оптичних сенсорів є оптоелектронні прилади, що складаються з джерела світла (світлодіод, напівпровідниковий лазер), фотоприймача (фотодіод, фототранзистор) і оптично прозорого середовища. У цьому випадку зміна оптичних властивостей середовища за наявності в ньому певного газу впливає на вихідний сигнал фотоприймача, що використовується для визначення концентрації цього газу в середовищі [20].

Основою для виявлення газу може бути також те, що багато газів мають сильне поглинання в ближній УФ, ближній інфрачервоній або інфрачервоній області спектра. Лінії поглинання є специфічними для кожного з газів. Спектри поглинання в різних спектральних областях мають різні характеристики.

В інфрачервоній області спектри поглинання газової фази утворюють вузькі лінії в результаті молекулярної вібрації на дискретних енергетичних рівнях. Їх можна виміряти при високій роздільній здатності за допомогою розкладання спектра, або при нижчій роздільній здатності вимірюванням смуги поглинання. Виявлення оптичного газу за допомогою абсорбційної спектроскопії ґрунтується на застосуванні закону Ламберта-Бера [21];

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (1.1)$$

де I – інтенсивність світла, що проходить через газове середовище, I_0 – інтенсивність світла, що падає на газове середовище, α – коефіцієнт поглинання зразка (см^{-1}), l – оптична довжина шляху (см). Коефіцієнт поглинання α визначається концентрацією газу.

Закон Ламберта-Бера застосовується для монохроматичного випромінювання; при використанні джерел світла, які мають спектральну

лінію ширшу ніж лінії поглинання газів, повинна враховуватись ширина лінії джерела випромінювання [21].

Для низьких значень αl рівняння (1.1) можна записати у такому вигляді:

$$\frac{\Delta I}{I_0} \approx \alpha l \quad (1.2)$$

де $\Delta I = I_0 - I$, $\Delta I / I_0$ – це оптична густина, безрозмірна величина.

Інтенсивність рівня поглинутого світла в середовищі фактично пропорційна густині молекул N в ньому. Щоб перейти до більш типових одиниць вимірювання – ppm (кількість частин на мільйон) при різних температурах T і тисках P , потрібно використати рівняння ідеального газу:

$$PV = Nk_B T \quad (1.3)$$

де V – це об'єм закритого середовища газу, k_B – стала Больцмана і N – кількість молекул у середовищі.

Спектр поглинання – це графік функції α від довжини хвилі (мкм) або від оберненої величини, хвильового числа (cm^{-1}). Характерні спектри поглинання для серії газів в середині ІЧ діапазону показані на рисунку 1.1

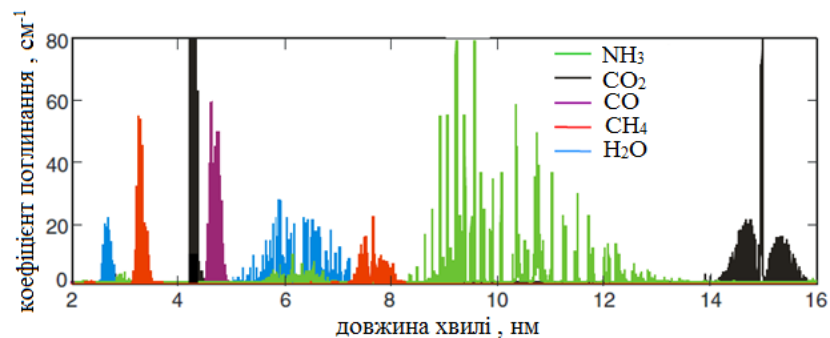


Рис. 1.1. Спектри поглинання для п'яти газів в середині ІЧ діапазону спектра

При атмосферному тиску окрема лінія поглинання газу має вигляд лінії Лоренца [21], так, що

$$\alpha = C_{mol} S \frac{\gamma}{\pi(\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2)} \quad (1.4)$$

де C_{mol} – концентрація газу в см^{-3} , S – інтенсивність лінії, γ – півширина лінії (см^{-1}), ν – хвильове число (см^{-1}), ν_0 – положення центра лінії. На рис. 1.2 показано лінії поглинання для діоксиду азоту(а) та діоксиду сірки (б) при атмосферному тиску. Необхідно враховувати варіації ширини лінії при різних тисках, особливо в схемах вимірювання з високою роздільною здатністю.

З іншого боку, півширина лінії є функцією тиску та температури. Величина γ для газу при тиску P (атм), температурою T (К) і при парціальному тиску $P_{partial}$ (атм) визначається з виразу [21]

$$\gamma = \gamma_{air}(P - P_{partial}) + \gamma_{self}P_{partial} \quad (1.5)$$

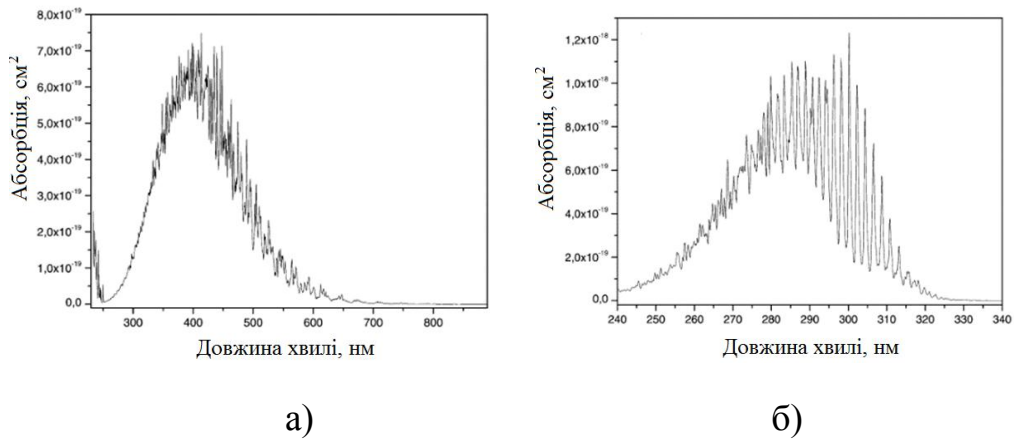


Рис. 1.2. Спектри поглинання а) – NO_2 ; б) – SO_2 [22]

Молекулярні гази можна виявити за умови, що їхні лінії поглинання містяться в межах діапазону довжин хвиль спектрометра, і часто їх можна виявити за мінімальним поглинанням [23].

Такі гази як NO_x , озон, сірководень (H_2S) двоокис сірки (SO_2) та інші проявляють сильне поглинання в ближній УФ та видимій областях спектра.

Спектроскопія УФ поглинання є основою ряду комерційних методів аналізу газів. Типові джерела світла включають в себе широкосмугові ксенонові лампи, що випромінюють в УФ області та лампи розжарювання з випромінюванням у ближній інфрачервоній області спектра.

Необхідно мати на увазі, що спектральні характеристики різних газів в УФ часто перекриваються, що може сильно впливати на результати вимірювань. Характер і мінливість спектрального фону також є важливим фактором при використанні таких методів [24].

Найпростіша конфігурація для компактної спектрофотометрії – це проста комірка, крізь яку проходить газ. Ця комірка з одного боку за допомогою оптоволокна з'єднана з джерелом світла, а з іншого боку встановлена діодна матриця спектрофотометра, як показано на рис. 1.3.

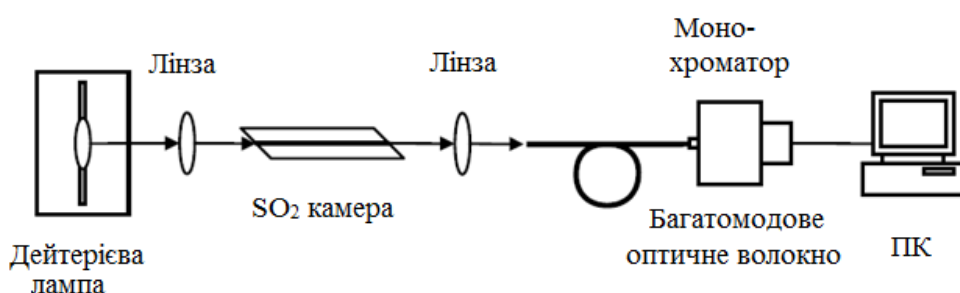


Рис. 1.3. Проста конструкція для спектрофотометричного зондування газу з використанням комірки фіксованої довжини [25].

Проте така конструкція не дає можливості розроблення компактного сенсора, саме тому ряд розробників [26-28] працювали над створенням простих і компактних систем, які мають низьке енергоспоживання, та можливість під'єднання оптичного волокна так, щоб джерело світла і спектрометр можна було розмістити на відстані від потенційно небезпечного газового середовища.

Створено компактні (кілька сантиметрів завдовжки) спектрометри з діодною матрицею, які здатні вимірювати спектри в УФ, видимій і ближній ІЧ областях із порівняно високою спектральною роздільною здатністю, достатньою для ідентифікації окремих видів газу.

Проте вони базуються на основі Si або InGaAs діодних матриць з використанням ПЗЗ або КМОН-технології. Враховуючи, те що матриці з

InGaAs досить дорогі, ціни на ці спектрофотомети становлять приблизно 20 000 доларів [29], тому необхідно знаходити альтернативні варіанти.

1.4. Сенсори газів на основі вуглецевих нанотрубок

Розробка сенсорів і сенсорних систем на основі ВНТ останнім часом викликала значний інтерес у дослідників внаслідок можливості селективного та швидкого детектування різних газів. Це дає перспективу створення мініатюрних інтегральних електронних систем із низьким споживанням електроенергії. Дуже часто в якості наносенсорів використовуються такі прості конфігурації ВНТ, як хімічні резистори і польові транзистори. У цих сенсорах електричні властивості та характеристики наноструктур змінюються у разі контакту з досліджуваним газом, що робить ВНТ хімічно активними, чутливими до переносу заряду та ефектів хімічного легування різними молекулами і домішками [30].

Вуглецеві нанотрубки характеризуються надзвичайно малими розмірами та високою питомою поверхнею, порожнистою структурою, високою жорсткістю, гнучкістю, значною структурною та хімічною стабільністю, а також широким спектром електричних властивостей. На основі цих унікальних властивостей вуглецеві нанотрубки мають широку область застосування, від наноелектроніки до водневих запам'ятовувальних пристроїв та газових сенсорів [31-35].

На відміну від традиційних газових сенсорів, сенсори на основі ВНТ демонструють швидкий відгук, високу чутливість, менший розмір та нижчі робочі температури. Такі сенсори можуть успішно виявляти різні гази.

На сьогодні відомо що вуглецеві нанотрубки чутливі до присутності таких газів: NO₂ [31-34], SO₂ [35,36], CO₂ [34,35,37], H₂, CH₄, CO, H₂S та ін.[38]. Для підвищення їхньої чутливості до газів дуже часто використовують декорування ВНТ органічними матеріалами, каталітичними металевими наночастиноками/нанокластерами, а також оксидами металів.

Наприклад, у роботі [39] показано, що Au-Pt-декоровані вуглецеві нанотрубки продемонстрували відгук до NO₂ і NH₃, який був приблизно в 6-8 разів більший, ніж у «чистих» ВНТ. А в роботі [40] використовувались пристрої на основі вуглецевих нанотрубок, просочених пара-амінобензойною кислотою, які показали малий час відгуку та повне відновлення вуглецевих нанотрубок після взаємодії з газами.

Зміна електричних властивостей ВНТ під час взаємодії з газами покладена в основу створення газових сенсорів на основі зміни резонансної частоти [41-43]. Як чутливий елемент використовувався дисковий резонатор з ВНТ, вирощеними на зовнішній поверхні. В якості вихідного порту для аналізатора використовується вхідний фідер (рис. 1.4).

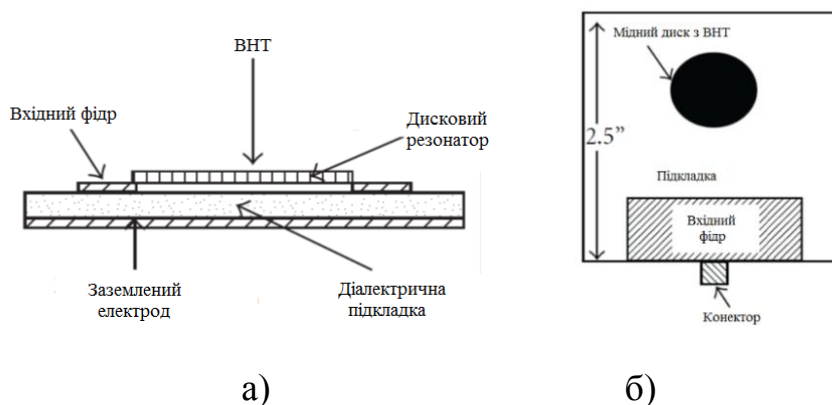


Рис. 1.4. Схема сенсора на основі ВНТ: а) вид збоку; б) вид зверху[41]

Коли ВНТ, розташовані на зовнішній стороні дискового резонатора, зазнають впливу газів, відбувається зміна діелектричної проникності диска з ВНТ, і як результат – зміщення резонансної частоти, згідно з рівнянням:

$$f_0 = \frac{1.841c}{2\pi a\sqrt{\epsilon_r}} \quad (1.6)$$

де f_0 – резонансна частота, c – швидкість світла у вакуумі, a - радіус диска, ϵ_r – відносна діелектрична проникність підкладки.

На рис. 1.5 показана реакція сенсора на присутність різних газів [42]. Оскільки різні гази показують різні значення зсуву резонансної частоти, сенсор демонструє хорошу чутливість і селективність, що дозволяє

виявити широкий спектр газів із низькими концентраціями, зокрема NH_3 , CO , N_2 , He , O_2 і Ar .

У роботі [43] описано газовий сенсор з використанням індукційно-емнісного резонансного контура, з чутливим елементом на основі SiO_2 із концентрацією багатостінних ВНТ 40 ваг. %. На рис. 1.6 показана конструкція сенсора.

Сенсор складається з резонансного контура із захисним шаром SiO_2 завтовшки 150 мкм і чутливого шару БВНТ/ SiO_2 завтовшки 200 мкм. Частотний спектр сенсора отримують шляхом зняття інформації з двох провідних шарів (рис. 1.6, а).

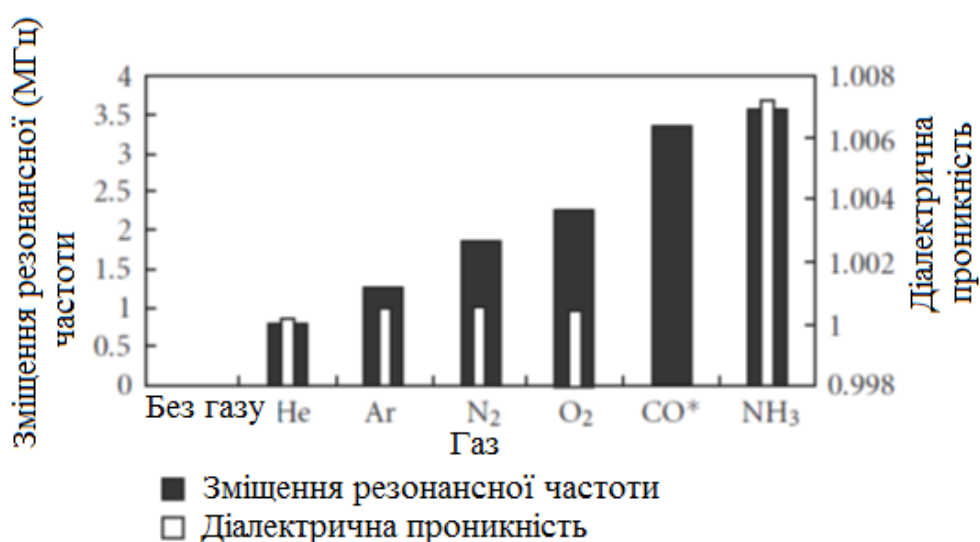


Рис. 1.5. Зміна резонансної частоти і діелектричної проникності чутливого елементу під впливом різних газів[42]

Під час взаємодії активного середовища сенсора з різними газами відбувається зміна провідності ВНТ і відносної діелектричної проникності шару ВНТ/ SiO_2 , і, отже, резонансної частоти сенсора. Зміна діелектричної проникності пов'язана з типом провідності ВНТ. Встановлено, що для ВНТ р-типу діелектрична проникність зменшується під впливом CO_2 та NH_3 і зростає під впливом O_2 , NO_2 та SO_2 .

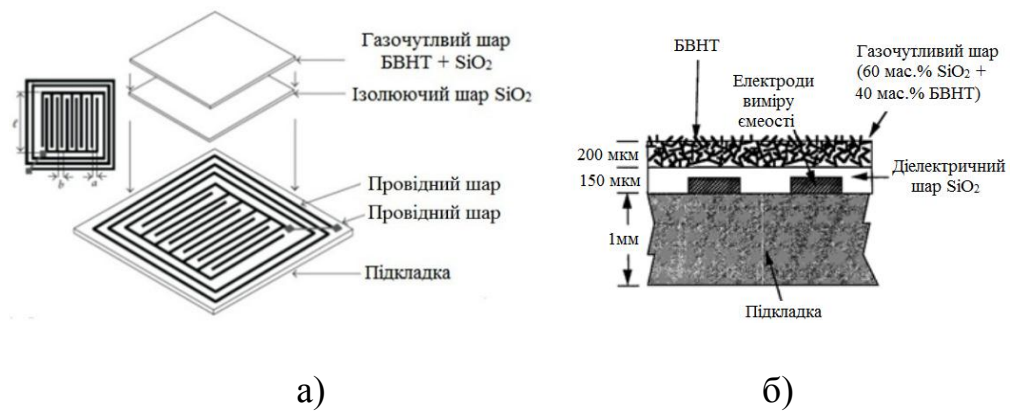


Рис. 1.6. Конструкція газового сенсора на основі БВНТ/SiO₂: а) схематичне зображення; б) поперечний переріз [43]

Останнім часом дуже популярним стало розроблення сенсорів сорбційного типу на основі ВНТ. Як чутливий елемент газового сенсора сорбційного типу на основі ВНТ використовується модифікований наночастинками золота масив одностінних ВНТ, розташованих на кремнієвій підкладці. Принцип дії сенсора ґрунтується на зміні електричної провідності напівпровідникових ВНТ в присутності газів. Схематично конструкція сенсора наведена на рис. 1.7. Декорування ОВНТ наночастинками різних матеріалів (Ag, SnO і ін.) роводиться для підвищення чутливості та селективності сенсора [44].

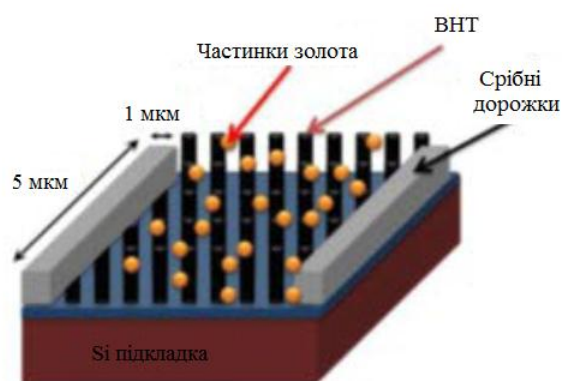


Рис. 1.7. Конструкція газового сенсора сорбційного типу на основі ВНТ вирощених на кремнієвій підкладці із домішкою Au [44].

На рис. 1.8 показано залежність чутливості сенсора з наночастинками Au та без них для діоксиду вуглецю, етанолу та ізопропанолу. Всі сенсори,

покриті наночастинками Au, мають вищу чутливість порівняно з непокритими нанотрубками. Крім того, встановлено, що чутливість будь-яких пристроїв збільшується зі збільшенням концентрації газу.

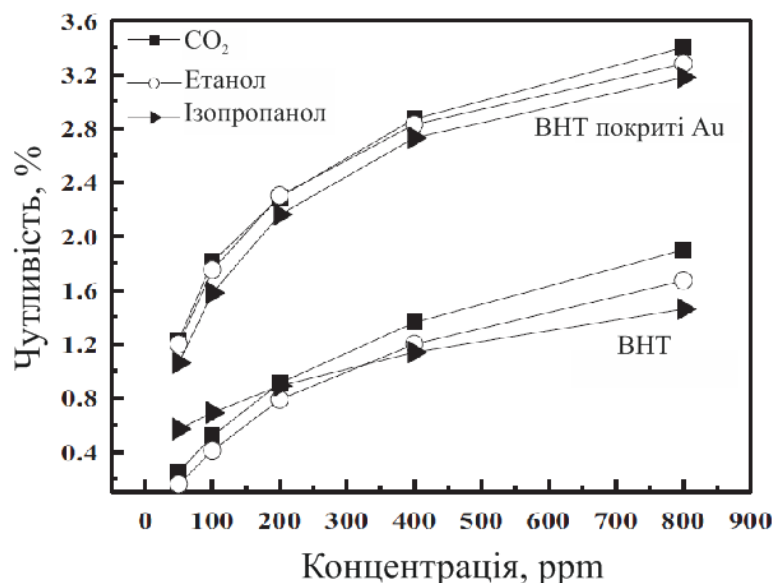


Рис. 1.8. Залежність чутливості сенсора на основі ВНТ з наночастинками Au та без них при збільшенні концентрації газів[44].

У роботі [45] показано, що газові сенсори сорбційного типу на основі ВНТ також реагують на вплив NO₂, демонструючи лінійну зміну провідності при зміні концентрації газу, з межею виявлення <4 ppm (рис. 1.9). Проте час відновлення сенсора становить близько 10 годин.

У роботі [46] показано можливість об'єднання кількох чутливих елементів газових сенсорів у мультисенсор з розробленням методики розпізнавання зразків, що дозволяє підвищити селективність системи.

Проблема детектування газових молекул із низькою адсорбційною енергією [47] була вирішена в сенсорах іонізаційного типу. Принцип дії сенсорів даного типу ґрунтується на визначенні характеристик іонізації газів, отриманих при зіткненні прискорених електронів з молекулами газу. Через слабку адсорбцію та хімічну взаємодію між чутливим елементом і досліджуваним газом можна ідентифікувати гази з низькою адсорбційною енергією.

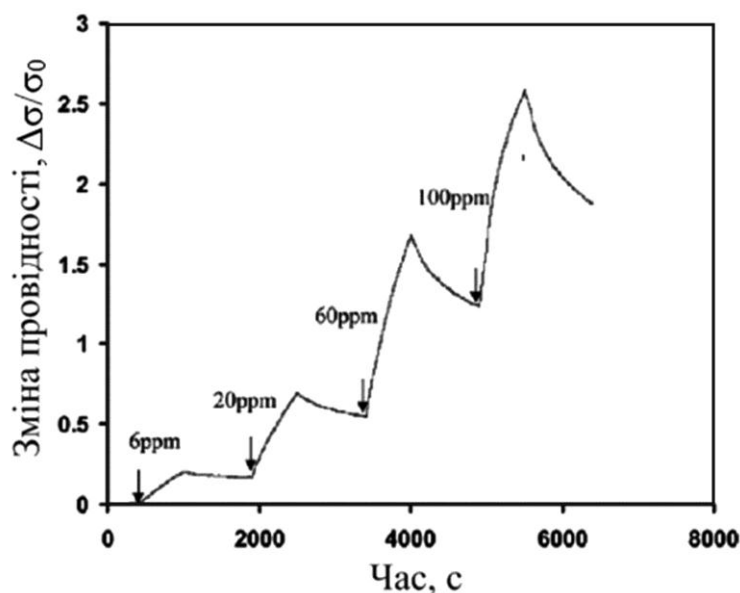


Рис. 1.9. Залежність зміни провідності газопровідного сорбційного сенсора при взаємодії з NO_2 в залежності від часу взаємодії та концентрації газу[45]

Однак сенсори іонізаційного типу не знайшли широкого застосування через такі недоліки:

- незадовільні масогабаритні характеристики;
- високі робочі напруги (10^2 - 10^3 В) і, як наслідок, підвищене енергоспоживання.

Використання ВНТ в якості одного з електродів сенсора дозволяє частково вирішити ці проблеми. За рахунок ВНТ створюється великий коефіцієнт підсилення електричного поля і тим самим вдається ініціювати розряд при більш низькій напрузі [48, 49].

Після прикладення різниці потенціалів між анодом і катодом сенсора ВНТ створюється висока напруженість електричного поля поблизу вершин [50], що приводить до утворення «коронного розряду» чи області високої провідності іонізованого газу, що сприяє утворенню самопідтримного межелектродного розряду при нижчій напрузі. Порівняно з іонізаційним сенсором з металевим анодом, напруга пробую повітря для сенсора з ВНТ зменшується з 960 В до 346 В [51].

На рис. 1.10 показано залежність напруги пробую від концентрації повітря в іонізаційному сенсорі [52], згідно з якою, напруга пробую спочатку

зменшується зі збільшенням концентрації молекул газу, а потім збільшується. Зниження пробивної напруги зі зменшенням концентрації молекул газу пов'язане із залежністю струму розряду від кількості нейтральних молекул, які утворюють електронно-іонні пари під час іонізації. Зі збільшенням концентрації молекул газу до певного значення швидкість іонізації починає визначатися довжиною вільного пробігу електронів. З подальшим підвищенням концентрації довжина вільного пробігу зменшується, що призводить до підвищення напруги пробою [53].

Важливим фактором, що впливає на процес іонізації, є відстань між анодом і катодом, яка визначає критичну напруженість електричного поля. Відповідно до кривої Пашена, напруга пробою зменшується зі зменшенням відстані між електродами. Однак в іонізаційному сенсорі, електроди якого розташовані за типом ємнісної структури, важко контролювати зазор між електродами [54].

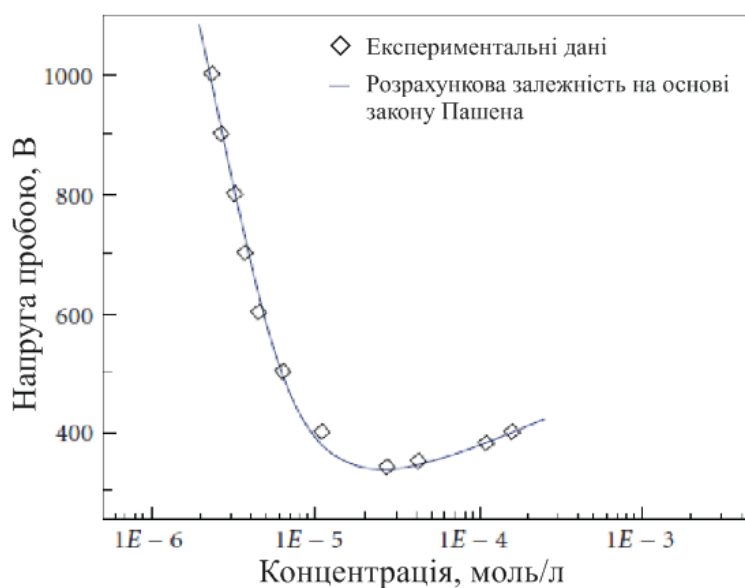


Рис. 1.10. Залежність напруги пробою від концентрації молекул у повітрі [52]

Вирішити цю проблему вдалося в іонізаційному сенсорі планарного типу, де використовувалася конфігурація електродів з ВНТ, вирощеними на бічних стінках [55]. Схема конструкції та принцип роботи наведені на

рис. 1.11. Відстань між електродами становить 6-12 мкм, що дозволило знизити граничну напругу до 5-40 В.

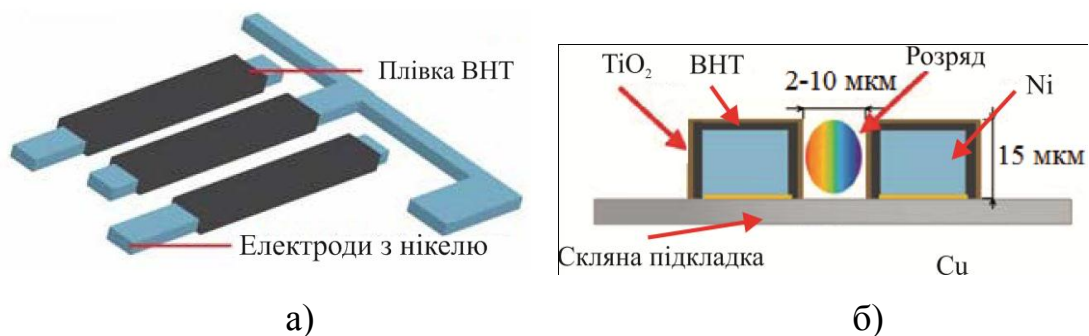


Рис. 1.11. Іонізаційний газовий сенсор планарного типу: а) схема конструкції сенсора; б) складові частини сенсора[55]

На скляній підкладці формуються електроди, на які методом електрофорезу осаджуються ВНТ. Поверх ВНТ формується тонка плівка TiO_2 з метою створення діелектричного бар'єра [55]. Виявлення газів у цьому сенсорі відбувалося за величиною пробивної напруги (рис. 1.12, а). Діелектричний шар TiO_2 дозволив знизити напругу пробою та поліпшити відтворюваність результатів (рис. 1.12, б).

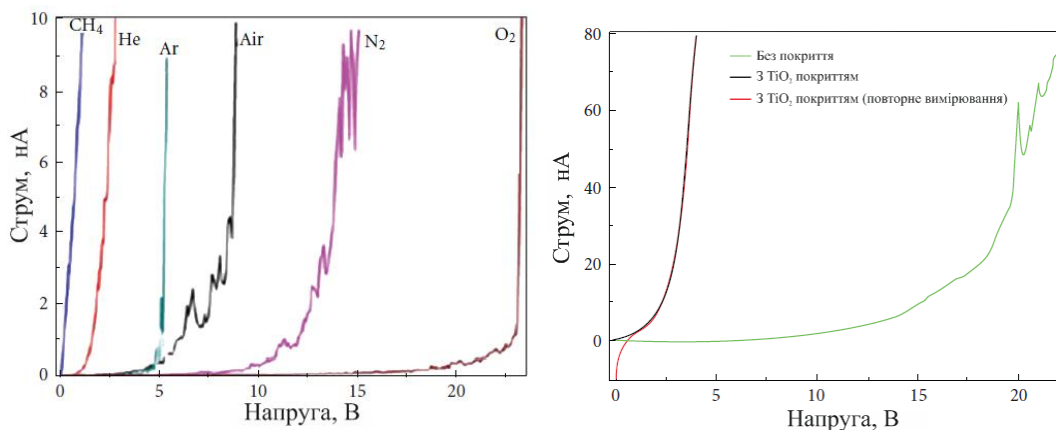


Рис. 1.12. Вольт-амперна характеристика сенсора при взаємодії газами: а) CH_4 , He, Ar, повітря, N_2 , O_2 ; б) до та після покриття ВНТ шаром TiO_2 (для повітря)[55]

Отже, мале енергоспоживання та низька напруга пробою, висока селективність і сумісність технологічного процесу створення зі стандартними

процесами мікроелектроніки, а також невеликі розміри іонізаційних сенсорів планарного типу на основі ВНТ роблять перспективним їх застосування.

Однак, обмежуючим фактором для їх широкого застосування є необхідність застосування пристроїв обробки сигналу з високою чутливістю, а також деградація чутливого елемента з ВНТ через коронні розряди.

1.5. Сенсори на основі РК, допованих нанорозмірними частинками

Рідкі кристали використовуються для створення сенсорів хімічних речовин, температури, вологості, парів шкідливих речовин тощо. Проте останнім часом одним із пріоритетних напрямків сучасних досліджень є введення нанорозмірних матеріалів у рідкі кристали. Введення нанорозмірних частинок у рідкокристалічний матеріал спричиняє зміну багатьох параметрів рідкокристалічної матриці, а саме, параметра порядку, констант пружності Франка, діамагнітної, діелектричної та оптичної анізотропії, кроку спірального закручування тощо. Зміна цих параметрів РК матеріалів внаслідок модифікування нанорозмірними частинками покладена в основу створення нових елементів електронної техніки.

Бінарні системи для первинних перетворювачів оптичних сенсорів, наприклад, рідкий кристал–наночастинка, дають змогу створювати ефективні активні середовища, в яких наночастинка, взаємодіючи з досліджуваною речовиною, забезпечує модуляцію спектральних характеристик рідкого кристала [56].

Дослідження впливу нанорозмірних частинок на електрооптичні властивості рідкокристалічних матеріалів відкриває перспективи для створення на їх основі нових нанорозмірних композитів, які можуть використовуватися як активні матеріали для елементів і пристроїв електронної техніки [57].

Модифікація властивостей рідких кристалів для створення на їхній основі оптично чутливих середовищ для різного типу оптоелектронних

пристроїв здійснюється переважно за рахунок розроблення нових багатокомпонентних рідкокристалічних сумішей. Проте цей шлях модифікації практично вичерпав себе. Протягом останніх років особлива увага приділяється композитним системам на основі рідких кристалів, що характеризуються унікальними електро- та магнітооптичними властивостями. Перспективним є введення в анізотропне середовище об'єктів, розміри яких сумісні з радіусом дії міжмолекулярних сил, що забезпечує значну зміну всіх фізичних параметрів цього класу композитних матеріалів [58].

У якості активних елементів оптичних сенсорів на основі РК використовуються власні та індуквані холестеричні рідкі кристали з низьким вмістом нанорозмірних домішок. Вибір холестеричної матриці під час розроблення матеріалу чутливого середовища первинного перетворювача оптичного сенсора газу зумовлюється її хімічною інертністю та стабільністю існування мезофази в області кімнатних температур (рис. 1.13.) [57].

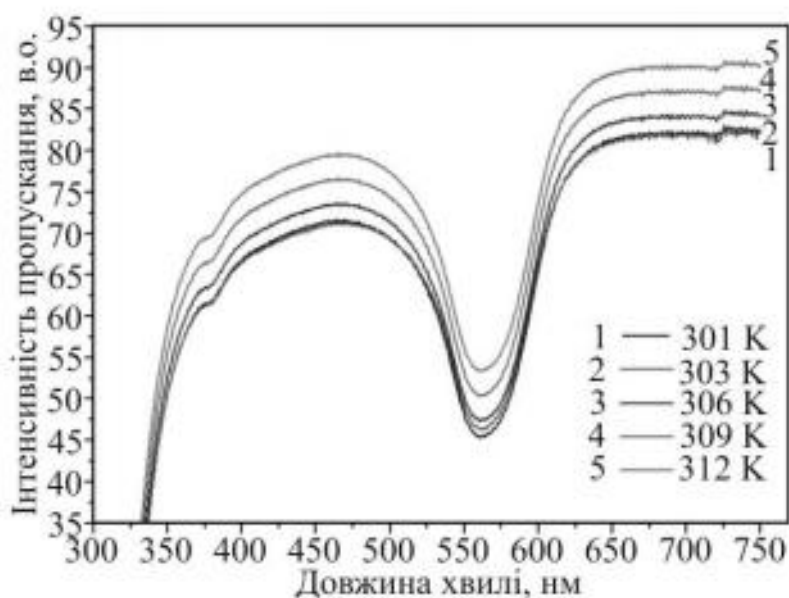


Рис. 1.13. Температурні залежності інтенсивності пропускання від довжини хвилі для холестеричного рідкого кристала EE1 [57]

Для вибору чутливого матеріалу необхідно встановити взаємозв'язок між робочими характеристиками елемента (оптичним діапазоном роботи,

чутливістю тощо) та фізичними параметрами холестеричного рідкого кристалу (ХРК), модифікованого нанорозмірною частинкою (НРЧ), (кроком спіральної структури, діелектричною та оптичною анізотропіями, константами пружності, температурним інтервалом існування мезофази тощо).

На рис. 1.14 показано відмінності в зміні кроку надмолекулярної спіральної структури залежно від механізмів індукування спіральної структури ХРК матриці при модифікуванні НРЧ [59].

У випадку ХРК матриці на основі власних холестериків – CLC2103L (рис. 1.14, а) під час її модифікування Fe_3O_4 НРЧ спостерігається зсув мінімуму пропускання в бік зменшення довжини хвилі, що пояснюється зменшенням впорядкованості рідкокристалічного матеріалу внаслідок внесення нанорозмірної домішки, а саме, безпосередньої взаємодії сусідніх хіральных молекул. У ХРК матриці на основі індукованих холестериків – EE1 (рис. 1.14, б) під час її модифікування Fe_3O_4 НРЧ спостерігається зсув мінімуму пропускання в напрямку збільшення довжини хвилі, що пояснюється послабленням естафетної передачі деформації поля директора ахіральними молекулами.

Поведінка мінімуму пропускання як у власних, так і в індукованих ХРК визначається поведінкою кроку надмолекулярної спіральної структури цих ХРК матриць.

У разі модифікування НРЧ іншого типу (AlN , Au , Fe_3O_4 тощо) досліджуваних ХРК матриць спостерігається аналогічна поведінка мінімуму пропускання, а відповідно, кроку надмолекулярної спіральної структури. Виявлення поведінки мінімуму пропускання уможливорює встановлення межі оптичного діапазону роботи елементів електронної техніки на їх основі [60].

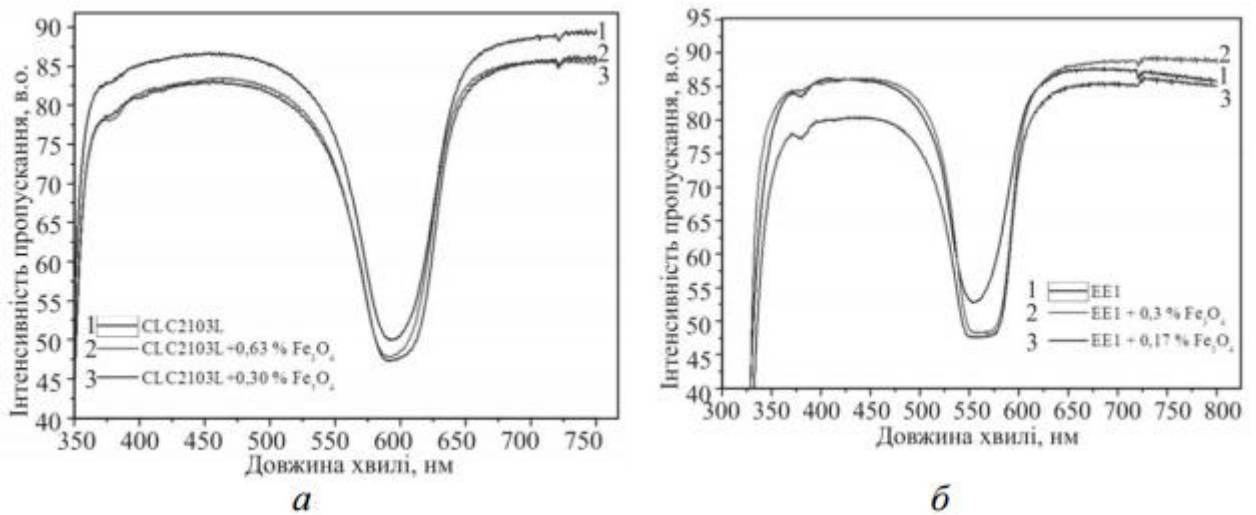


Рис. 1.14. Залежності інтенсивності пропускання від довжини хвилі для власного CLC2103L (а) та індукованого EE1 (б) холестеричного рідкого кристала для різних концентрацій нанорозмірної домішки Fe₃O₄ [59]

Розглянемо нанопористі структури на основі полістирену, Al₂O₃ та SiO₂, допованих ХПК з наночастинками. Оскільки рідкокристалічний матеріал характеризується властивістю рідини (текучістю), то інтеркалювання його в пористі структури забезпечить твердотільну основу чутливим елементам електронної техніки на їх основі.

У якості полімерної матриці виберемо аморфний склоподібний полімер – полістирен, який характеризується найбільшою газопроникністю, що можна пояснити доволі пористим пакуванням його макромолекул і наявністю вільного об'єму в міжмолекулярному просторі. Це зумовлює можливість проникнення невеликих молекул газу в полімерну матрицю за дифузійним механізмом (на відміну від текучості через пори) [61].

Нанопористий SiO₂ з ХПК, модифікований домішкою Fe₃O₄, отримали методом прямої інтеркаляції в SiO₂. У зв'язку з тим, що оксид кремнію має високу абсорбційну здатність, перед впровадженням ХПК матеріалу в матрицю SiO₂, матриця витримується протягом 24 годин у вакуумі 10⁻⁵ Па при кімнатній температурі. Спектроскопічні дослідження отриманого матеріалу показали, що мінімум пропускання зміщується в короткохвильову область і становить 366 нм (рис. 1.15). Внаслідок введення холестеричного

рідкого кристала, модифікованого магнетитом, у пори матриці відбувається деформація кроку спіралі, внаслідок чого мінімум пропускання матеріалу зміщується в короткохвильову область. Як відомо, поверхня має значний вплив на орієнтацію та впорядкованість РК молекул. У випадку “обмеженої геометрії” (розмір пори сумірний з лінійними розмірами РК молекул) відбувається зростання впорядкованості РК, що приводить до зміщення фазових переходів в область вищих температур. Цей процес також супроводжується дрейфом інших макропараметрів РК, зокрема кроку холестеричної спіралі.

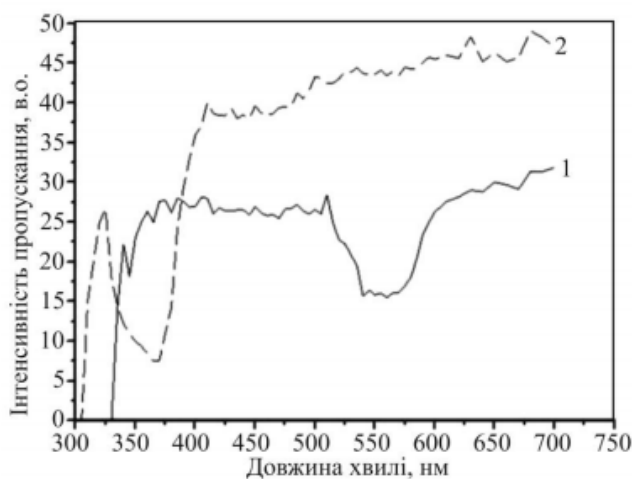


Рис. 1.15. Спектри пропускання чистого ХРК ЕЕ1 (1) та ХРК ЕЕ1, модифікованого НРЧ Fe_3O_4 , інтеркальованих у нанопористий SiO_2 (2) [62]

Дослідження нанопористої матриці оксиду алюмінію показало, що ці матриці характеризуються впорядкованою системою пор із поверхневою густиною 10^9 - 10^{10} $см^{-2}$, завдяки чому вони мають високу адсорбційну здатність [62].

Ще однією перевагою цих матриць є їхня поверхнева чутливість, що забезпечує гомотропну орієнтацію молекул ХРК на його поверхні. Технологія отримання пористого оксиду алюмінію дозволяє змінювати як розміри пор, так і відстань між ними від десятків до сотень нанометрів.

Рентгенографічні дослідження плівок Al_2O_3 показали, що їм притаманна аморфна структура. На рис. 1.16 показано спектральні залежності

інтенсивності пропускання світла плівкою оксиду алюмінію, інтеркальованою ХРК, модифікованим наночастинками магнетиту. Спектр характеризується наявністю двох піків: перший (крива 1, рис. 1.16) відповідає довжині хвилі селективного відбивання від холестеричної спіралі, розташованої в нанопорах плівки Al_2O_3 , а другий мінімум (крива 2, рис. 1.16) відповідає довжині хвилі селективного відбивання від холестеричної спіралі, розташованої на поверхні плівки Al_2O_3 [63].

Для визначення пористості зразків оксиду алюмінію досліджено спектри пропускання плівок у діапазоні 200-800 нм при різних кутах падіння оптичного випромінювання, на яких спостерігаємо інтерференційні максимуми та мінімуми (табл. 1.2).

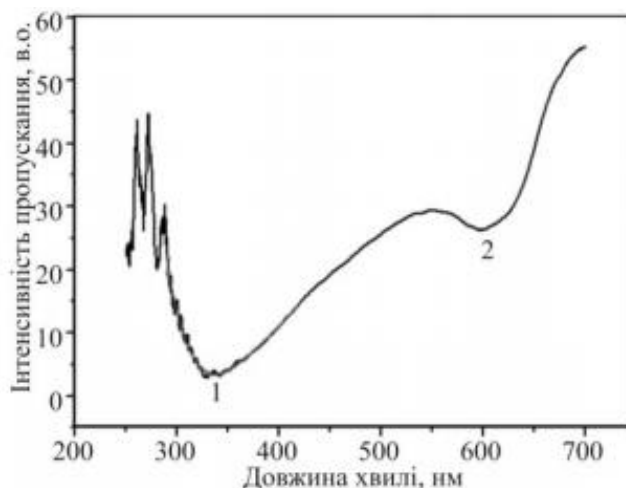


Рис. 1.16. Спектральні залежності інтенсивності пропускання світла плівкою оксиду алюмінію, інтеркальованою ХРК ЕЕ1, модифікованим НРЧ Fe_3O_4 [63]

Збільшення величини діаметра пор приводить до зменшення кроку спіралі. Деформація кроку холестеричної спіралі істотно залежить від розміру обмежувальної поверхні (пори). До зміни кроку холестеричної спіралі в порах матриці можуть приводити термопружні напруження, які виникають внаслідок різних коефіцієнтів теплового розширення оксиду алюмінію та холестеричного рідкого кристала, модифікованого нанорозмірними частинками магнетиту [64].

Розраховані параметри інтеркальованого в пори Al_2O_3 холестеричного рідкого кристала, модифікованого нанорозмірними частинками магнетиту

Розмір пор в Al_2O_3 , нм	20	35	50
Показник заломлення звичайної хвилі	1,56	1,53	1,54
Показник заломлення незвичайної хвилі	1,70	1,66	1,65
Пористість	22	25	24

Розглянемо приклад який базується на визначенні оптичних властивостей ХРК, модифікованих НРЧ магнетитів Fe_2O_3 та Fe_3O_4 . Вибір нанодомішок магнетитів Fe_2O_3 та Fe_3O_4 обумовлений не тільки використанням цих сполук у напівпровідникових сенсорах монооксиду вуглецю, але ще й певною аналогією з біологічним об'єктом, а саме, складником крові – гемоглобіном. Розроблена структура елемента первинного перетворювача оптичного сенсора газу працює у видимій області спектра, відповідно до оптичного відбивання спіральної надмолекулярної структури ХРК. Зміна концентрації газу зумовлює зміну мінімуму пропускання.

У якості матриць рідких кристалів вибрано суміші власних CLC- 2103L та індукованих $EE1$ холестеричних рідких кристалів. Спектральні залежності показано на рис. 1.17 та 1.18. Обидві матриці є хімічно інертними та термостабільними.

У спектрі оптичного пропускання холестеричний рідкий кристал CLC-2103L характеризується однією інтенсивною смугою з мінімумом на 597 нм (при кімнатній температурі). У разі модифікування ХРК магнетитом Fe_3O_4 спостерігається зміщення (18-20 нм) мінімуму в коротку область діапазону довжин хвиль. Крім того, величина зсуву зростає зі збільшенням концентрації магнетиту в ХРК, що пояснюється взаємодією між молекулами ХРК та магнетиту.

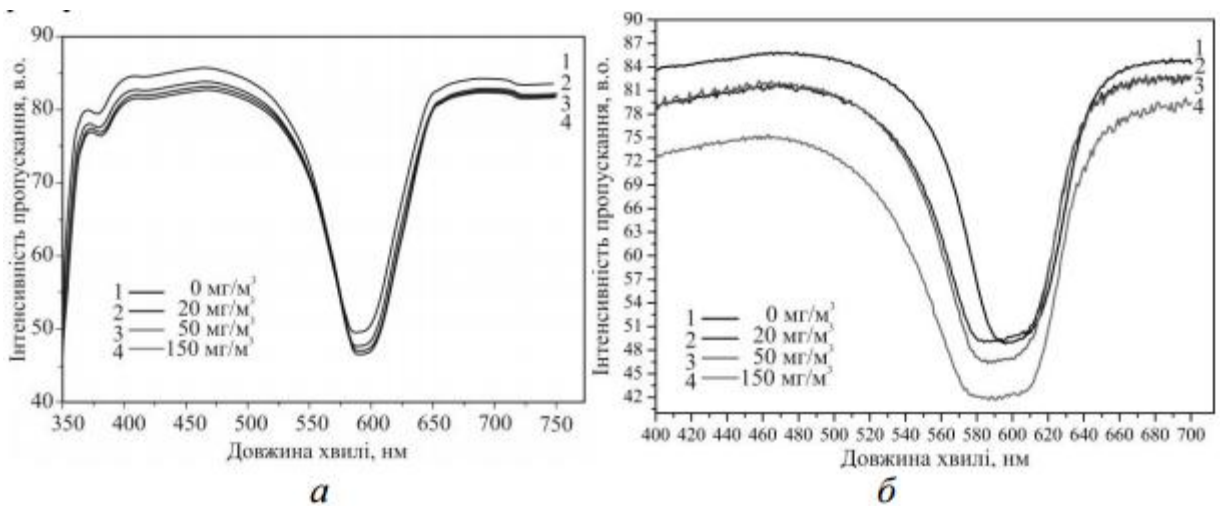


Рис. 1.17. Спектри пропускання не модифікованого ХПК CLC-2103L (а) та модифікованого Fe_3O_4 (б) для різної концентрації монооксиду вуглецю (час реакції становить 5 хв) [65]

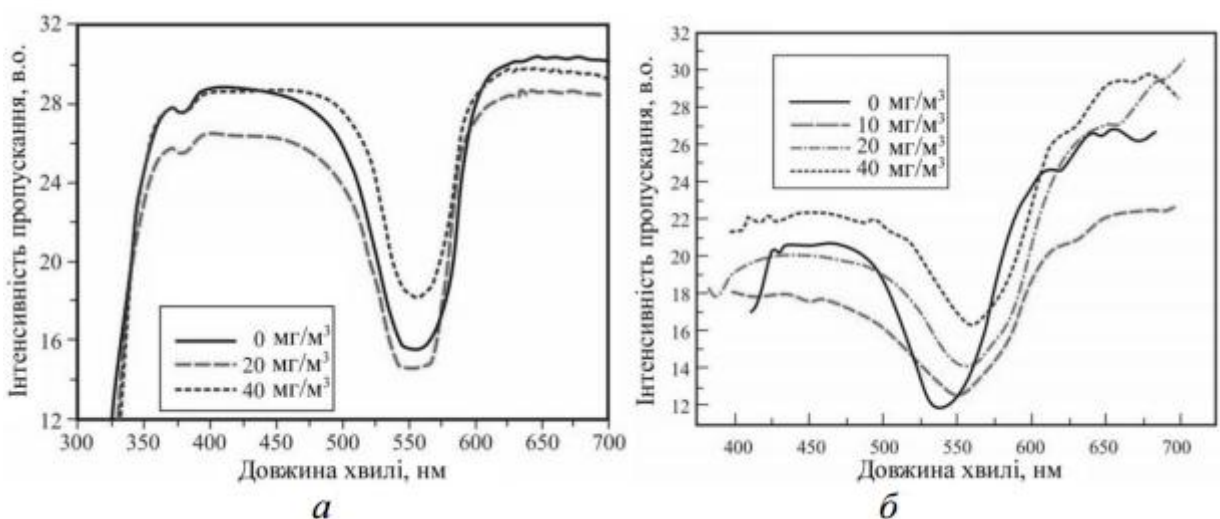


Рис. 1.18. Спектри пропускання не модифікованого ХПК EE1 (а) та модифікованого магнетитом Fe_2O_3 (б) для різної концентрації монооксиду вуглецю (час реакції становить 5 хв) [65]

Як показано на рис. 1.17, а та 1.18, а, не спостерігається значних змін в оптичних спектрах пропускання нелегованих холестеричних рідких кристалів CLC-2103L та EE1 під впливом монооксиду вуглецю, що підтверджує їхню хімічну інертність до монооксиду вуглецю.

В іншому разі спостерігаються значні зміни в спектрі пропускання як для композиту на основі холестеричної матриці CLC-2103L (рис. 1.17, б), так

і для холестеричної матриці *EEI*, модифікованої наночастинками магнетиту (рис. 1.17, б). Коли концентрація монооксиду вуглецю збільшується, спостерігаються зсув мінімуму пропускання та зміна форми спектральної кривої – півширини спектральних ліній та її відношення до мінімуму пропускання довжин хвиль [65].

Дослідження впливу монооксиду вуглецю на ХПК, модифікований активними НРЧ (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), показали наявність двохетапного процесу зміни спектра оптичного пропускання. По-перше, внаслідок активних адсорбційних властивостей нанорозмірної частинки відбувається поглинання молекул газів і утворення стабільних координаційних зв'язків з поверхнею нанорозмірної частинки та, як наслідок, зміна характеру взаємодії наночастинки з молекулами холестеричного рідкого кристала. По-друге, це приводить до зміни кроку надмолекулярної спіральної структури і, як наслідок, до зміни спектральних характеристик нанокompозиту, що покладено в основу створення чутливих матеріалів первинних перетворювачів оптичних сенсорів газу [66].

1.6. Варіанти функціональних схем оптичного сенсора реєстрації газів

Будь-який сенсор є перетворювачем енергії, незалежно від типу фізичної величини. Очевидним є те, що передавання енергії здійснюється в двох напрямках: енергія може передаватись від об'єкта до сенсора та, навпаки, від сенсора до об'єкта. Проте необхідно відрізнити поняття сенсора від поняття перетворювача. Перетворювач конвертує один вид енергії на інший, тоді як сенсор перетворює будь-який вид енергії на електричний сигнал.

Перетворювачі входять до складу сенсорів. Їхня кількість може бути різною, залежно від функцій, які вони повинні виконувати. На рис. 1.19 подано загальний вигляд складеного сенсора, що складається з *N*-перетворювачів.



Рис. 1.19. Загальний вигляд багатоконпонентного сенсора, що складається з N -перетворювачів: e_1 , e_2 , e_N – різні види енергії [67]

До структури складених сенсорів, як правило, входять кілька перетворювачів та хоча б один сенсор прямої дії, призначений для безпосереднього перетворення значення контрольованого параметра на електричний сигнал.

Оптичні сенсорні прилади – це комплекс, що складається з джерела світла (світлодіод, напівпровідниковий лазер) і фотоприймача (фотодіод, фототранзистор), між якими міститься оптично прозоре середовище. Зміна оптичних властивостей середовища за наявності газу, що реєструється, впливає на вихідний сигнал фотоприймача, що й використовується для визначення концентрації цього газу в середовищі.

Оптоволоконні сенсорні прилади також містять джерело світла (лазер) і фотоприймач, однак світло поширюється між ними вздовж оптоволоконна, оптичні властивості якого також залежать від концентрації газу, що реєструється та викликає зміну вихідного сигналу фотоприймача [68].

Розглянемо узагальнену блок-схему оптичного сенсорного пристрою (рис. 1.20). Інформативний сигнал сенсорного пристрою формується модуляцією спектральної характеристики чутливого середовища АМ (Active Medium), що взаємодіє з досліджуваною речовиною. Спектральна характеристика вимірюється оптопарою, що складається з керованого, здебільшого імпульсного джерела світлового випромінювання LE (Light Emitter), та фоточутливого елемента PE (Photo Element). Залежно від параметрів пристрою, джерелом світла може бути світлодіод, група світлодіодів зі зміщеними спектральними характеристиками, лазери, фотолюмінесцентні випромінювачі тощо, а фоточутливими елементами - фотодіоди, фототранзистори, фоторезистори тощо.

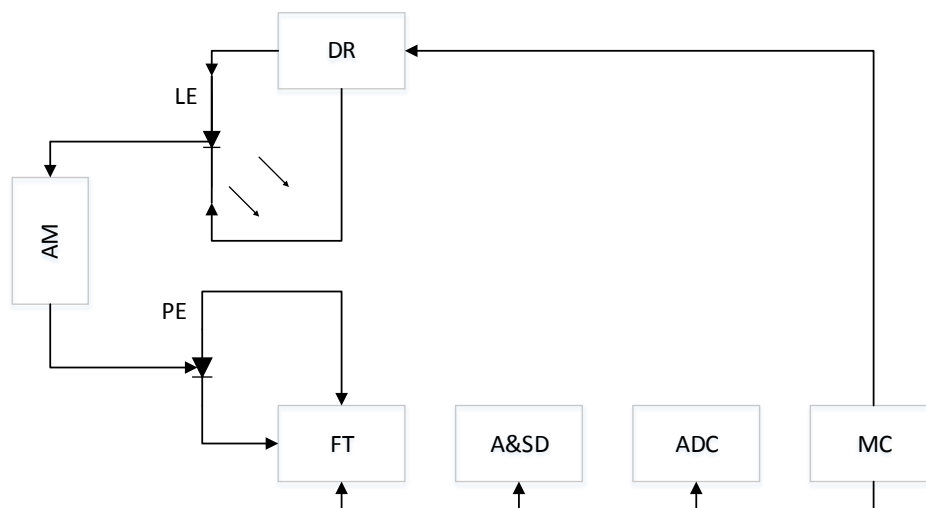


Рис. 1.20. Узагальнена блок-схема оптичного сенсорного пристрою [69]

Крім інформативного сигналу $LE \Rightarrow PE$, на вході фоточутливого елемента присутній паразитний потік світла AL (Ambient Light) від сторонніх об'єктів, зокрема сонця чи джерел освітлення. Під час подальшого сигнального перетворення вплив цього паразитного потоку світла повинен бути мінімізованим.

Режим роботи джерела світлового випромінювання LE задає драйвер DR (Driver), який, зокрема, стабілізує струм живлення та випромінювальну характеристику цього джерела. Струм фоточутливого елемента PE селективно перетворюється на напругу за допомогою вхідного перетворювача FT (Front Transducer), далі він підсилюється, синхронно детектується A & SD (Amplifier and Synchro-Detector) та перетворюється на цифровий код ADC (Analog to Digit Converter). Процесом вимірювання керує мікроконтролер MC (Microcontroller).

Вузли розглянутої узагальненої блок-схеми є традиційними для більшості сенсорних пристроїв, а процес їх розроблення не вимагає спеціальних досліджень і нових рішень. Основна увага приділена задачам підвищення завадостійкості оптичного сенсора, що забезпечується схемними рішеннями та відповідно оптимізованими режимами роботи вхідного перетворювача FT [69].

У сигнальному перетворювачі оптичного сенсора конвертер імпедансу реалізує реактивне навантаження фоточутливого елемента, переважно фотодіода чи фототранзистора. На відміну від резистивного навантаження, конвертер імпедансу G забезпечує частотну селекцію сигналу — фотоструму I_{IN} зокрема фотодіода D_{PH} , заглушуючи паразитний вплив сторонніх джерел світла та електромагнітних завад.

Принципово важливими є такі фактори.

- по-перше, реалізація частотної селекції відбувається відразу в сигнальному колі фоточутливого елемента, формуючи високий імпеданс на частоті корисної складової фотоструму та низький імпеданс на частотах паразитних складових, що забезпечує максимально високе відношення сигнал—завада;

- по-друге, схема конвертера не потребує індуктивних елементів, що відповідає вимогам до інтегральної мікроелектроніки;

- по-третє, крутизна функції частотної селекції, тобто, амплітудно-частотної характеристики (АЧХ) перетворення фотострум – напруга, може бути значно вищою порівняно з індуктивним навантаженням і оптимізованою відповідно до параметрів сигнального перетворення [70].

Відповідно до структурної схеми сенсора газу, від джерела випромінювання світловий промінь проходить через чутливе середовище первинного перетворювача та потрапляє на фоточутливий елемент приймача. Під дією світла на ньому виникає певний рівень напруги, пропорційний до інтенсивності світлового потоку. Сформований у такий спосіб електричний сигнал фотоприймача підсилюється до необхідного рівня для забезпечення функціонування аналогово-цифрового перетворювача (АЦП).

У роботі [71] для реалізації схеми вторинного перетворювача оптичного сенсора монооксиду вуглецю вибрано мікроконтролер PSoC типу CY8C24294. Внутрішня структура цього мікроконтролера дає змогу побудувати запроєктований пристрій з мінімальними затратами. Наявність 10 біт ЦАП та 14 біт АЦП забезпечує можливість формування необхідних

вихідних параметрів та отримання цифрової інформації від первинного перетворювача. Обмін інформацією між комп'ютером і мікроконтролером здійснюється через високошвидкісний порт USB 2,0, що, своєю чергою дозволяє мінімізувати час проведення вимірювань та збільшити швидкість обробки інформації.

На рис. 1.21 показано функціональну схему вторинного перетворювача сенсора монооксиду вуглецю. Фотоприймач пристрою побудований на основі інтегрованого RGB фотодіода, який забезпечує формування вихідних сигналів з усього спектра видимого діапазону. Вихідна напруга фотоприймача через програмований підсилювач надходить до АЦП, де перетворюється на цифровий 14-розрядний цифровий код. Для обробки сигналів із трьох фотодіодів задіяні три аналогові входи мікроконтролера. Інформація на вхід АЦП від кожного з них надходить послідовно, у відповідності до програми обслуговування цих входів, запрограмованої у внутрішній флеш-пам'яті мікроконтролера. Керування випромінюючим світлодіодом здійснюється через цифровий порт виводу мікроконтролера. У результаті виконання внутрішньої програми центральний процесор визначає значення вмісту монооксиду вуглецю у первинному перетворювачі та виводить отримані результати на індикатор.

У разі зменшення інтенсивності джерела світла здійснюється коригування струму живлення світлодіода за допомогою ключового транзистора, який працює в режимі широтно-імпульсної модуляції (ШІМ) та керується відповідним цифровим портом мікроконтролера.

Розглянемо декілька варіантів практичної реалізації оптичних сенсорів. Ця реалізація проведена з використанням сучасних електронних компонентів, які дають змогу мінімізувати апаратні затрати таі водночас досягти високих метрологічних характеристик.

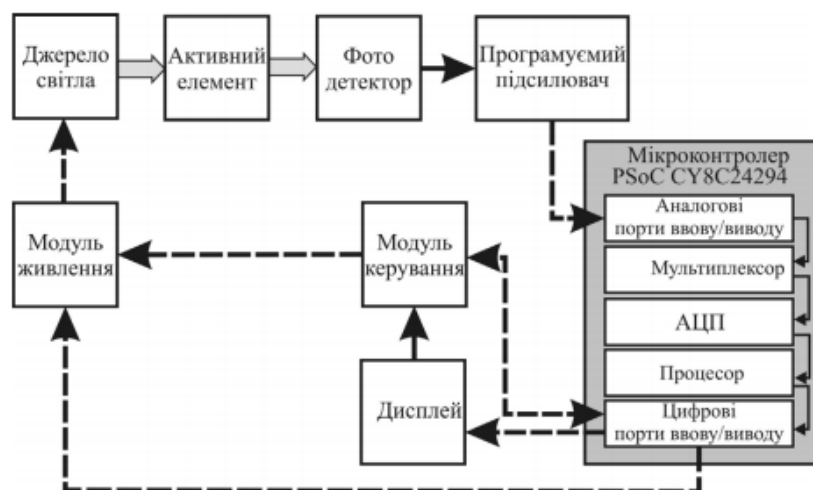


Рис. 1.21. Функціональна схема вторинного перетворювача сенсора монооксиду вуглецю [71]

Досягти максимального оптичного відгуку нанокompозиту, який проявляється у зміні положення мінімуму пропускання в присутності аналіту, можна, змінюючи концентрацію компонентів у холестерико-нематичній суміші (рис. 1.22).

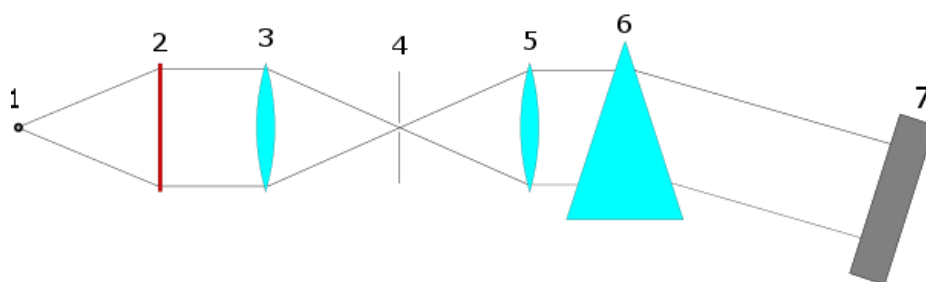


Рис. 1.22. Схема реєстрації оптичного відгуку сенсора: 1 – білий світлодіод; 2 – РК нанокompозит; 3 – перша лінза; 4 – діафрагма; 5 – друга лінза; 6 – призма Ньютона; 7 – камера [72]

У роботі [72] як джерело світла використовується білий світлодіод. Чутливий РК нанокompозит поглинає певний спектральний діапазон випромінювання та розсіює світло. Перша лінза фокусує світловий пучок. У фокусі розміщують діафрагму, яка блокує розсіяне світло. Друга лінза використовується для колімації світлового променя. Після цього промінь світла падає на призму Ньютона, яка відхиляє його до протилежної грані.. У разі використання білого світла, промінь світла розкладається на кольорові

пучки. Кольорові промені світла, записують камерою (наприклад, USB камера). Обробляючи отримане зображення за допомогою математичних алгоритмів, визначається, з деякою точністю, спектр поглинання РК нанокompозиту.

Пристрої такого типу також будуються на мікроконтролерах сімейства PSoC, що мають гнучку архітектуру та дають змогу проводити аналіз та обробку вхідних сигналів з мінімальними апаратними затратами. Сформований електричний сигнал, після попереднього підсилення, надходить на порти вводу мікроконтролера, який здійснює попередню обробку та аналіз. Вбудоване програмне забезпечення мікроконтролера уможливорює реалізацію заданого алгоритму відповідно до вхідних параметрів сенсора. Функціональна схема пристрою наведена на рис. 1.23.

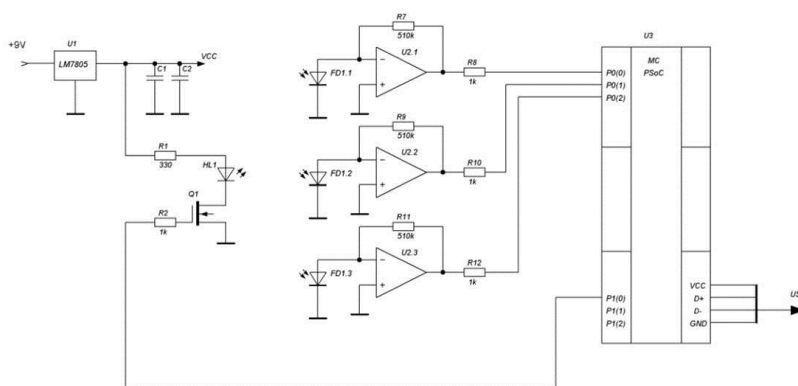


Рис. 1.23. Функціональна схема пристрою з одним світлодіодом та RGB сенсором [73]

Кінцеві результати вимірювань відображаються на РК дисплеї через вихідний порт мікроконтролера та можуть бути передані на ПК через USB інтерфейс. Такий підхід до реалізації сенсора забезпечує формування масиву даних із відповідними поправками для вимірювання різних концентрацій та зменшує вплив перехідних характеристик фотоперетворювача на результати вимірювання. Поєднання кількох первинних сенсорів в одній мікропроцесорній системі уможливорює створення складних багатопараметричних систем контролю концентрації речовини [73, 74].

Запропонована блок-схема та функціональна схема сенсора діоксиду сірки є універсальною і може використовуватися в якості електронного блоку детектування інших спектральних даних при відповідному підборі параметрів. Точність вимірювання зміни параметрів задає газочутливий елемент, та елементи електронної схеми. Тому важливим є пошук нових матеріалів із високою чутливістю до газів.

Висновки до першого розділу

Проведено огляд найпоширеніших сенсорів газу, а саме, сенсори на основі ВНТ та рідкокристалічні сенсори, розглянуто їхні переваги та недоліки, можливості застосування для вирішення поставлених завдань.

Розповсюдженим недоліком більшості існуючих сенсорів, за винятком оптичних, є тривалий час спрацювання та регенерації, високі керуючі напруги, невисока селективність. Низький поріг чутливості, тобто можливість визначати малі концентрації газів, характерний лише для електрохімічних та оптичних методів газового аналізу. Проведений огляд показав, що найперспективнішим та дуже популярним останнім часом є використання оптичних сенсорів, у яких активною речовиною слугує РК з нанодомішкою. Модифікація властивостей рідких кристалів для створення на їхній основі оптично чутливих середовищ для різного типу оптичних сенсорів здійснюється переважно за рахунок розроблення нових багатокомпонентних рідкокристалічних сумішей. Тому необхідно вирішити такі завдання:

- Розробити методику приготування холестерико-нематичних сумішей, допованих одно- дво- та багтостінними вуглецевими нанотрубками для отримання гомогенних сумішей, які будуть використовуватись у якості активного середовища оптичного сенсора.
- Дослідити спектральні характеристики нанокompatитів на основі ХНС із вуглецевими нанотрубками та їхню зміну під впливом SO_2 , NO_2 та CO_2 .

- На основі отриманих спектральних залежностей розрахувати коефіцієнт спектральної чутливості та визначити склад нанокompозиту та інтервал концентрацій, у яких коефіцієнт спектральної чутливості має максимальне значення.
- Провести комп'ютерне моделювання системи джерело світла–активне середовище–фотоприймач, де в якості джерела світла використовується один світлодіод, а в якості фотоприймача – RGB-фотодіоди; три світлодіоди в якості джерела світла та один фотодіод у якості фотоприймача; RGB-світлодіоди та RGB-фотодіоди. Визначити максимальне значення інформативного сигналу системи джерело світла–активне середовище–фотоприймач.
- Розробити мікропроцесорний оптичний сенсор шкідливих газів на основі синтезованих нанокompозитів

РОЗДІЛ 2 СИНТЕЗ ХОЛЕСТЕРИКО-НЕМАТИЧНИХ СУМІШЕЙ З РІЗНИМИ ТИПАМИ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРООПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ ГАЗІВ

2.1. Обґрування вибору об'єктів дослідження та основні параметрів композитів рідкий кристал-вуглецева нанотрубка

Рідкі кристали широко застосовуються у пристроях відтворення та передавання інформації [75]. Мезогени зі спіральною надмолекулярною структурою як одномірні фотонні кристали привертають потенційну увагу як з погляду фундаментальних досліджень, так і практичного використання. Холестеричні рідкі кристали можна розглядати як одновимірні фотонні кристали (ФК). Основна відмінність хіральних ФК від звичайних ФК полягає в тому, що в хіральних ФК фотонна заборонена зона (ФЗЗ) існує тільки для світла з однією круговою поляризацією (при нормальному падінні світла), що збігається зі знаком хіральності середовища. У них селективне щодо поляризації дифракційне відбивання спостерігається в спектральній області від $\lambda_1 = Pn_o$ до $\lambda_2 = Pn_e$, де P — крок спіралі, n_o і n_e — показники заломлення для звичайного та незвичайного променя відповідно. Світло з оберненою круговою поляризацією не зазнає дифракційного відбивання [76].

Технічний інтерес до ефекту селективного відбивання (СВ) у холестеричних рідких кристалах обумовлений, з одного боку, наявністю в орієнтованій планарній текстурі ХРК фазової ґратки по товщині шару, з періодом, рівним половині кроку спіралі P , що й забезпечує селективне відбивання певної довжини хвилі залежно від P [77]. З іншого боку, приваблює простота конструктивних рішень, які можна застосовувати в пристроях оптоелектроніки на основі СВ, зокрема в ролі активного елемента в оптичних сенсорах газу.

Рідкі кристали є перспективними матеріалами для виявлення небезпечних газів внаслідок їхньої високої чутливості до зміни молекулярної впорядкованості під зовнішнім впливом. Такі зміни можна легко виявити оптично, оскільки рідкі кристали мають високу оптичну анізотропію [66, 79].

Як базові рідкокристалічні матриці вибрано промислову суміш холестеричних рідких кристалів фірми MERK[©] – BLO-61, яка характеризується мінімумом селективного пропускання на довжині хвилі 420 нм. Спекральна характеристика BLO-61 наведена на рис.2.1. Вибір зумовлено головною перевагою цієї рідкокристалічної суміші, а саме, хімічною інертністю та стабільністю існування мезофази в температурному інтервалі 10-70 °С. Хімічний склад цієї суміші поєднує в собі нематичні рідкі кристали з холестеричними рідкими кристалами.

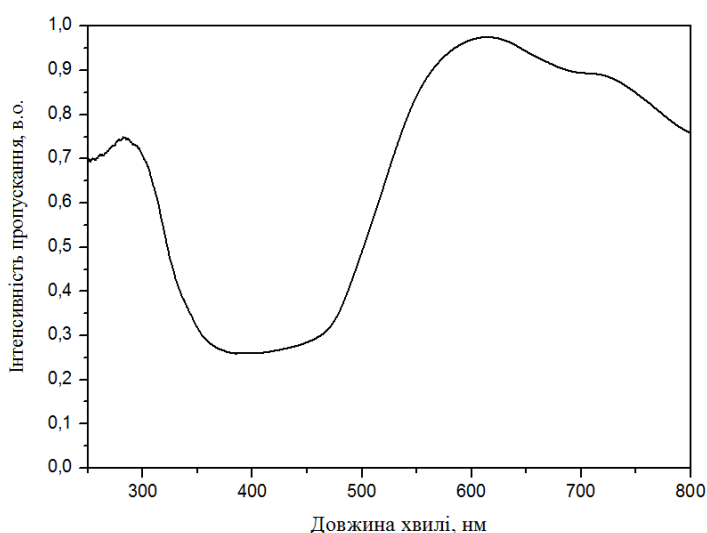


Рис. 2.1. Спекральна характеристика ХПК BLO-61

Для отримання холестерико-нематичних сумішей було вибрано сильнополярний нематичний рідкий кристал типу 5CB (4-*n*-пентил-4-ціанобіфеніл) з молекулами завдовжки 19,22 Å і такими параметрами: $\Delta\epsilon = + 13,1$ (при 288 К); $\eta = 26$ спз; $T_{пл} = 295$ К; $T_{пр} = 308,3$ К від фірми Jiangsu Nencheng Chemical Materials Co. Цей РК характеризується мінімумом пропускання на довжині хвилі 350 нм, який відповідає власному піку поглинання (рис.2.2.) [80].

Структурна формула базової речовин 5 СВ наведена на рис. 2.3. Довжина молекули – 19,22 Å. Просторова будова конформацій молекул та їхні довжини були одержані за допомогою пакета програм HYPERCHEM (V 5.0) з використанням методу ММ⁺. Цей метод базується на молекулярній механіці: атоми в молекулі вважаються кулями відповідного діаметра, які взаємодіють між собою. Потенціальна енергія взаємодії залежить від довжин зв'язків у молекулі, кутів між зв'язками, торсійних кутів, а також ковалентних взаємодій, до яких входять сили Ван-дер-Ваальса, електростатичні взаємодії та водневі зв'язки [N]. В ході обчислень просторова будова конформації молекули вибирається так, щоб загальна енергія взаємодії була мінімальною.

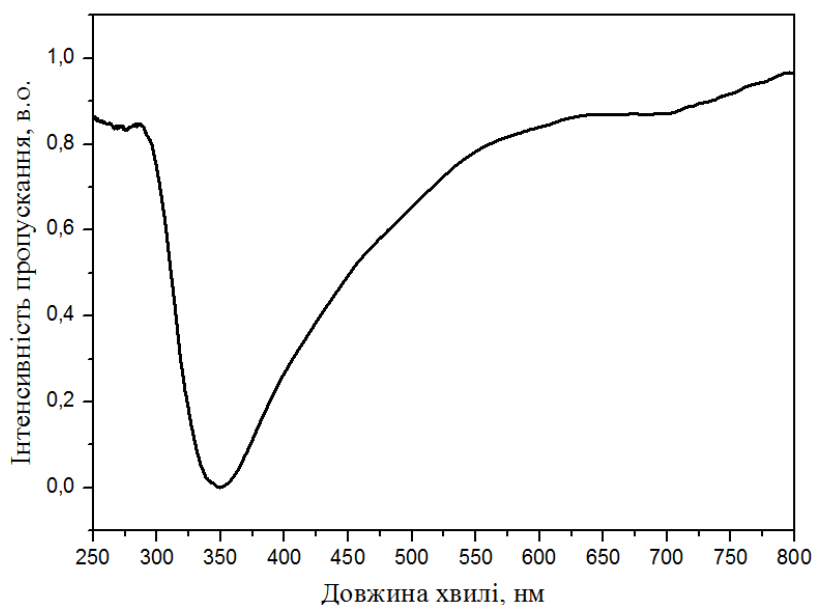


Рис. 2.2. Спектр пропускання НРК 5СВ[80]

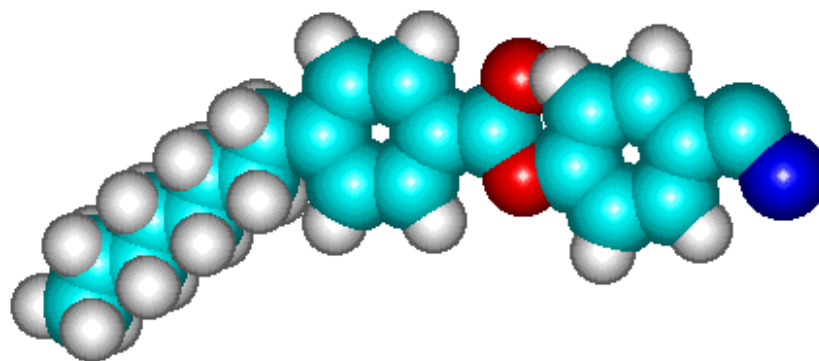


Рис. 2.3. Структурна формула 5 СВ – 4-октил-4-ціанобіфенілу;

Останнім часом великий науковий інтерес викликають дослідження вуглецевих нанотрубок (ВНТ), що зумовлено їхніми унікальними фізичними та хімічними властивостями [81-83]. Завдяки великій питомій поверхні, вуглецеві нанотрубки мають унікальні переваги в плані виявлення забруднювачів навколишнього середовища і широко використовуються в газових хімічних сенсорах, NH_3 [84], NO_2 [31-34, 84], SO_2 [35,36] та CO_2 [34,35,37]. Порівняно з традиційними сенсорами, сенсори газу на основі вуглецевих нанотрубок характеризуються, швидким відгуком, високою чутливістю, малими розмірами та низькою робочою температурою [84-86].

У ряді робіт [87-90] повідомляється про створення селективних високочутливих первинних перетворювачів газів на основі ХПК, допованих наночастинками, які чутливі до конкретного газу.

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) мають здатність адсорбції та десорбції матеріалів певного хімічного складу, що робить їх перспективними для розроблення сенсорів на їх основі [85, 91, 92].

Тому в роботі пропонується створення нанокompозиту на основі ХНС, допованої одно- дво- та багатостінними вуглецевими нанотрубками для дослідження впливу NO_2 , SO_2 та CO_2 на оптичні властивості нанокompозитів.

2.2. Методика синтезу експериментальних нанокompозитів на основі холестерико-нематичних сумішей допованих одно- дво- та багатостінними вуглецевими нанотрубками

Приготування дослідних нанокompозитів розпочиналося зважуванням їхніх окремих компонент. Для отримання відповідних вагових концентрацій речовин, що входять до складу суспензії, їх зважували за допомогою електронної ваги Radwag XAS 100C з точністю 0,0001 з дотриманням усіх вимог до зважування сипучих та рідких речовин.

Перший етап створення досліджуваних нанокompозитів полягав у додаванні до ХПК нематичного рідкого для утворення холестерико-

нематичної суміші. Концентрації НРК підбирались так, щоб отримати максимум селективного відбивання у видимій області та змінювалась від 25 до 35%. Експериментальні композиції отримували, нагріваючи компоненти в термостаті ТВЗ-25 до температури, яка на 5-7 °С перевищує температуру фазового переходу в ізотропний стан. Перемішування суміші здійснювалось за допомогою магнітної мішалки. Така температура підтримувалася впродовж 1 години з періодичним перемішуванням зразків. У такий спосіб було отримано дослідні холестерико-нематичні суміші.

На рис. 2.4 наведено спектральні характеристики холестерико-нематичних сумішей із концентраціями НРК 25, 30 та 35%. На спектральних залежностях холестерико-нематичних сумішей спостерігаємо два мінімуми довжини хвилі пропускання, перший з яких (I) міститься в короткохвильовій, а другий (II) – у довгохвильовій області спектра. Короткохвильовий мінімум обумовлений власним піком поглинання нематичного рідкого кристала, який спостерігається на довжині хвилі 322 нм (чистий 5СВ характеризується власним піком поглинання на довжині хвилі 350 нм), довгохвильовий мінімум залежить від концентрації нематичного рідкого кристала в суміші [80]. Залежність довжини хвилі довгохвильового мінімуму пропускання від концентрації НРК 5СВ у ХНС показано на рис. 2.5.

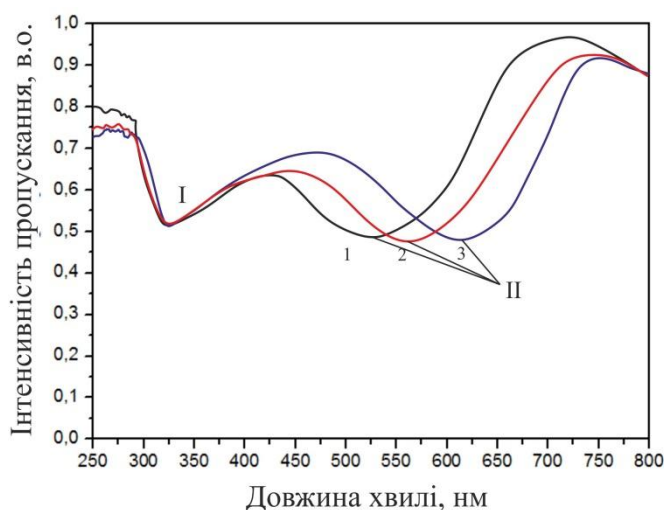


Рис. 2.4. Спектр пропускання ХНС 5СВ – 25 %; 2 – концентрація 5СВ 30%; 3 – концентрація 5СВ–35%

Отримані суміші добувалися одно-, дво- та багатостінними вуглецевими нанотрубками з концентраціями 0,15% 0,3 та 0,5 ваг. %. Максимальна концентрація нанотрубок обмежується оптичною прозорістю досліджуваних зразків.

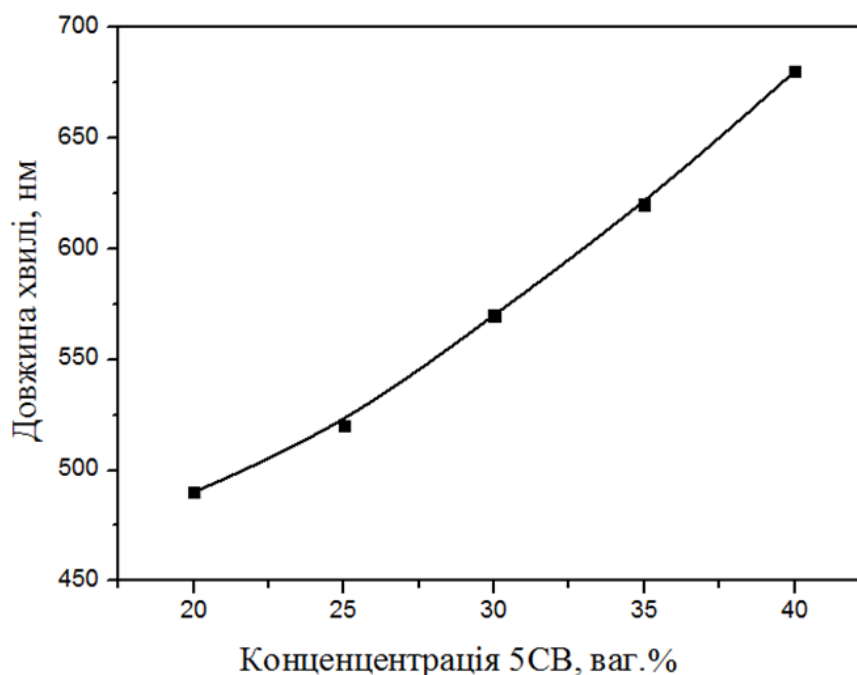


Рис. 2.5. Залежність довжини хвилі довгохвильового мінімуму пропускання від концентрації НРК 5СВ у ХНС[93]

Для отримання однорідної суспензії нанотрубки вводились у ХНС в ізотропній фазі з подальшим перемішуванням в ультразвуковій ванні потужністю 45 Вт протягом 1 години. Саме в ізотропній фазі РК спостерігалось ефективне перемішування нанотрубок у шарі ХНС. У такий спосіб отримано однорідні суміші з низькою коагуляцією в шарі ХНС. Для підвищення однорідності суміші та запобігання утворенню коагулятів можна збільшити час перемішування в ультразвуковій ванні та підвищити потужність ультразвуку.

Параметри, якими характеризуються нанотрубки використані в роботі, наводяться в таблиці 2.1.

Параметри нанотрубок, які досліджувались у роботі

Тип нанотрубок	Діаметр	Довжина	Чистота	Питома поверхня
ОВНТ	1–2 нм	20 мкм	>95%	400 м ² /г
ДВНТ	1,3– 3 нм	15 мкм	>50%	500 м ² /г
БВНТ	10–20 нм	20 мкм	>95%	500 м ² /г

Використовуючи мікроскоп MicroRed XS-5520 та програмне забезпечення TSView7, було зроблено світлини синтезованих нанокompозитів, на яких видно розташування вуглецевих нанотрубок у шарі холестерико-нематичної суміші. Вигляд під мікроскопом нанокompозитів на основі ХНС із домішкою 5СВ 25 ваг. % та концентраціями вуглецевих нанотрубок 0,15 і 0,5 ваг. % наведено на рисунку 2.6 а, б відповідно.

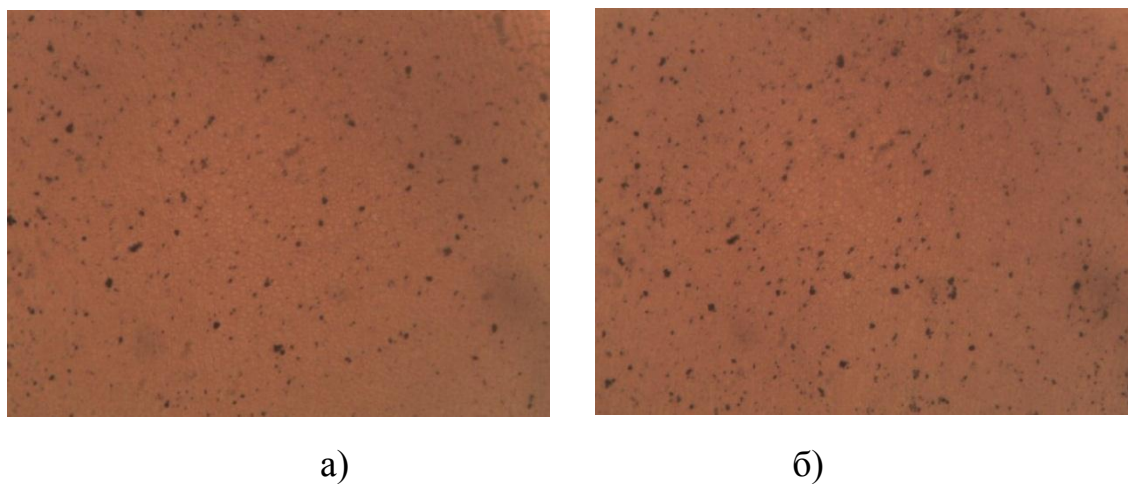


Рис. 2.6. Світлини нанокompозиту на основі ХНС із домішкою 5СВ 25 ваг. % і концентрацією вуглецевих нанотрубок 0,15 ваг. % (а) та концентрацією вуглецевих нанотрубок 0,5 ваг. % (б,) отримані методом ультразвукового перемішування

Як видно зі світлин, отримані наноккомпозити володіють високою однорідністю з низьким ступенем коагуляції та рівномірним розподілом вуглецевих нанотрубок у холестерико-нематичній суміші.

На рис. 2.7 показано спектральні характеристики холестерико-нематичної суміші та наноккомпозитів на основі ХНС із концентрацією 5СВ 25 ваг. % та домішкою вуглецевих нанотрубок 0,15; 0,3 та 0,5 ваг.%.

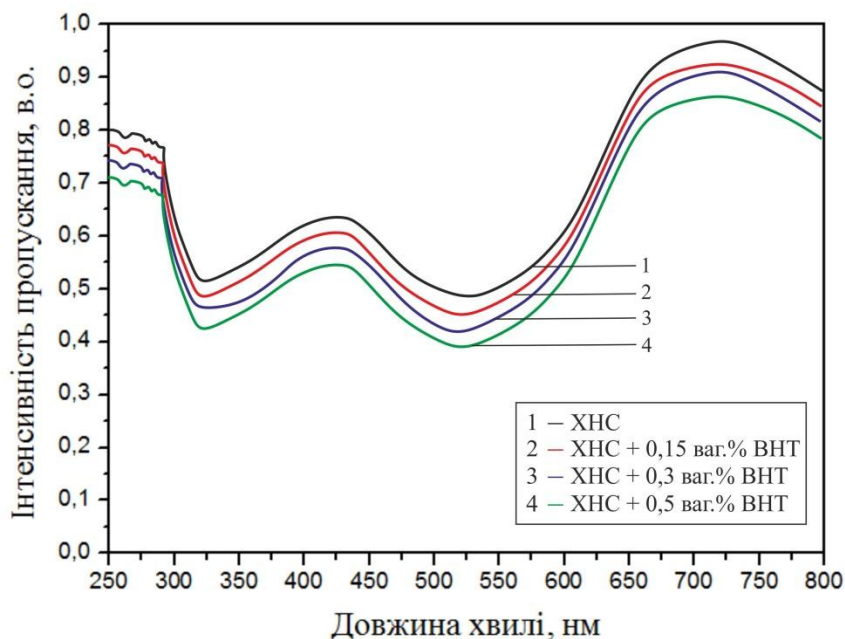


Рис. 2.7. Спектральні характеристики холестерико-нематичної суміші та наноккомпозиту на основі ХНС, допованої вуглецевими нанотрубками

Як видно з рис. 2.7 введення вуглецевих нанотрубок у холестерико-нематичну суміш впливає лише на зміну інтенсивності пропускання світла та не впливає на характер спектральних характеристик.

2.3. Адсорбційні властивості вуглецевих нанотрубок

Ідеальна нанотрубка являє собою згорнуту в циліндр графітову площину, тобто поверхню, викладену правильними шестикутниками, на вершинах яких розташовані атоми вуглецю. Результат такої операції залежить від кута орієнтації графітової площини щодо осі нанотрубки. Кут

орієнтації задає хіральність нанотрубоки яка визначає, зокрема, її електричні характеристики [94, 95].

Система координат, де показана частина графітової площині та відзначені можливі напрямки її згортання яка використовується для визначення загального індивідуального типу нанотрубок, показана на рис. 2.7. Вектори \vec{a} та \vec{b} це базисні гексагональні вектори. Використовуюючи пару цілих чисел n та m отримуємо вектор хіральності:

$$\vec{C} = n\vec{a} + m\vec{b} \equiv (n, m) \quad (2.1)$$

Вектор \vec{C} перпендикулярний до осі нанотрубки, а його величина $|\vec{C}|$ визначає діаметр нанотрубки.

$$d_t = \frac{\sqrt{3} \cdot a_{C-C}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} = \frac{|\vec{C}|}{\pi} \quad (2.2)$$

де $a_{C-C} = 1,142 \text{ \AA}$ це відстань між атомами вуглецю в графені. Кут хіральності через індекси визначається за формулою:

$$\Theta_C = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \right) \quad (2.3)$$

Хіральність нанотрубок позначається набором символів m, n , що вказує координати шестикутника, який в результаті згортання площини має має збігтися з шестикутником, що знаходиться на початку координат. Деякі з таких шестикутників разом з відповідними позначками зображені на рис. 2.8.

Інший спосіб позначення хіральності полягає в тому, щоб вказати кут α між напрямком згортання нанотрубки та напрямком, у якому сусідні шестикутники мають спільну сторону. Серед різних можливих напрямків згортання нанотрубок виділяються напрямки, для яких суміщення шестикутника m, n з початком координат не вимагає спотворення в його структурі. Цим напрямками відповідають кут $\alpha=0$ (крісло-конфігурація) і

$\alpha=30$ (зигзаг-конфігурація). Вказані конфігурації відповідають хіральностям $(m, 0)$ і $(2n, n)$ відповідно.

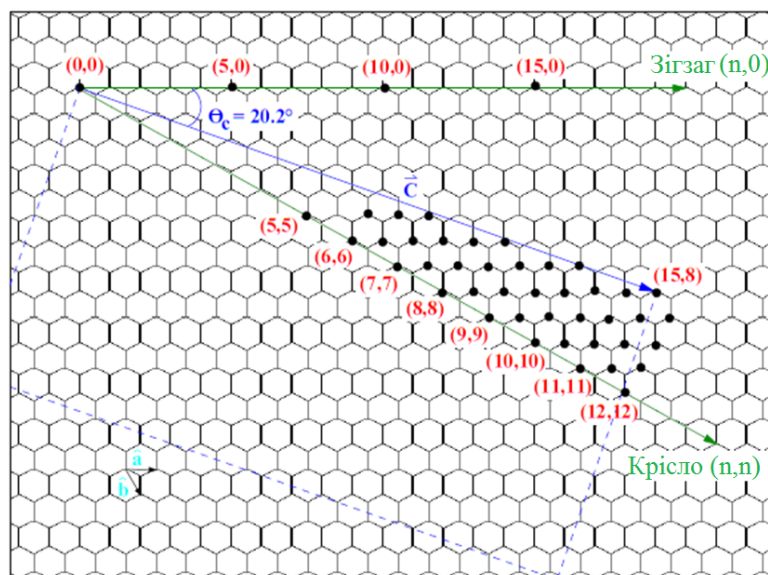


Рис. 2.8. Ілюстрація хіральності нанотрубок[94]

На рис. 2.9 показано ідеалізовану модель одностінної нанотрубки з різними хіральностями [96]. Така трубка не утворює швів під час згортання та закінчується півсферичними вершинами, що містять, поряд з правильними шестикутниками, також по шість правильних п'ятикутників. Наявність п'ятикутників на кінцях трубок дозволяє розглядати їх як граничний випадок молекул фулеренів, довжина поздовжньої осі яких значно перевищує діаметр. Структура одношарових нанотрубок, які спостерігаються експериментально, у багатьох відношеннях відрізняється від поданої вище ідеалізованої картини. Насамперед це стосується вершин нанотрубки, форма яких, як впливає зі спостережень, далека від ідеальної півсфери [97].

На рис. 2.10 показані СЕМ мікрофотографії одностінних та багатостінних вуглецевих нанотрубок. З рисунків чітко видно, що як одностінні, так і багатостінні вуглецеві нанотрубки агрегують. Агрегування є важливою характеристикою, яка відрізняє ВНТ від інших вуглецевих адсорбентів (наприклад, активоване вугілля, вуглецеві волокна). ВНТ схильні до агрегації через сильну взаємодію Ван - дер - Ваальса між макромолекулами вуглецю.

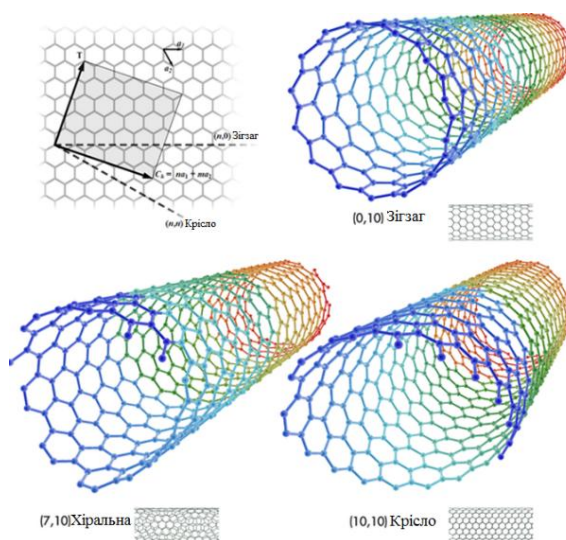


Рис. 2.9. Типи одностінних нанотрубок [96]

Така геометрія та унікальні властивості вуглецевих нанотрубок створюють численні можливості застосування, зокрема в наноелектронних пристроях, системах зберігання енергії, хімічних зондах та біосенсорах. Адсорбція газу вуглецевими нанотрубками є важливим питанням, як для фундаментальних досліджень, так і для технічного застосування нанотрубок. Дослідження впливу газового середовища на властивості вуглецевих нанотрубок описані в ряді робіт [31-38, 98-100]. Під впливом NO_2 , або NH_3 електрична провідність напівпровідникових трубок різко змінюється. Вимірювання за допомогою ядерного магнітного резонансу показують вплив кисню на густину станів на рівні Фермі. Опір металевих пучків нанотрубок зменшується в міру видалення молекул газу зі зразка.

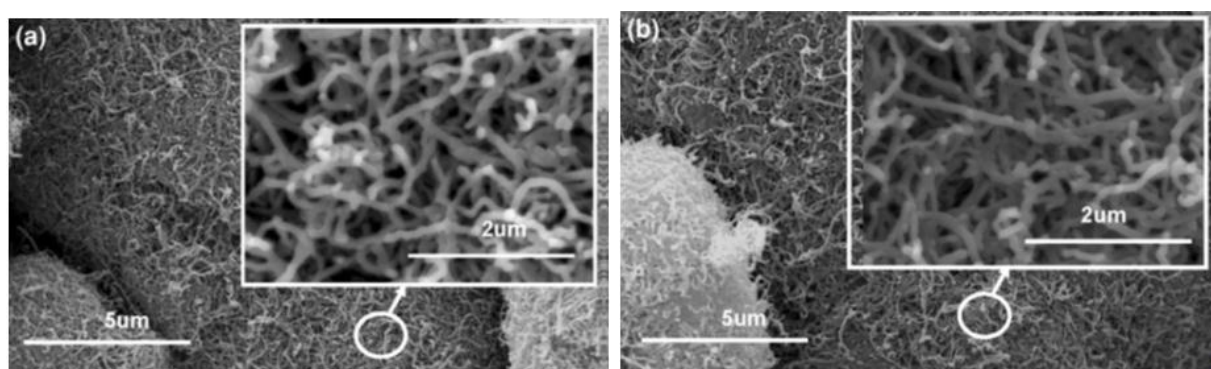


Рис. 2.10. СЕМ мікрофотографія одностінних вуглецевих нанотрубок (а), та багатостінних вуглецевих нанотрубок [98]

Вплив адсорбції газів на електронні та транспортні властивості ВНТ привернув велику увагу [101,102] у зв'язку зі швидкою реакцією та високою чутливістю ВНТ до навколишніх газів при кімнатних температурах. На відміну від традиційних газових сенсорів, сенсори на основі ВНТ демонструють швидкий відгук, високу чутливість, менший розмір та нижчі робочі температури [103]. Такі сенсори можуть успішно виявляти різні гази [101- 106].

У роботі [107] повідомляється, що ВНТ чутливі до NO_2 навіть при кімнатній температурі, проте збільшення температури приводить до підвищення чутливості НТ.

Взаємодія молекул NO_2 із ВНТ явно сильніша, ніж молекул CO з ВНТ. Повідомляється, що не спостерігається ніяких істотних змін електричної провідності, коли плівка ВНТ зазнає впливу CO . З погляду експерименту можна зробити висновок про те, що вплив NO_2 підсилює *p-тип* провідності ВНТ плівки. Навпаки, плівка ВНТ не виявляє будь-яких змін провідності, взаємодіючи з молекулою CO .

На рис. 2.11 показано вид зверху та збоку рівноважних структур для обох адсорбованих систем. Таке розташування молекул сприяє ближчому знаходженню молекул газу до ВНТ. Обидві системи, ВНТ- CO та ВНТ- NO_2 , стабільніші з молекулою газу, яка адсорбована на стінках ВНТ порівняно з відокремленою конфігурацією. Тим не менше, характер взаємодії однозначно призводить до фізичної адсорбції як для CO , так і для NO_2 , незалежно від обмінно-кореляційного функціоналу та спінової поляризації. Це узгоджується з експериментальними дослідженнями, які свідчать що процес адсорбції є оборотним.

Чим менша відстань між стінкою ВНТ і центром молекули, тим більшим є абсолютне значення енергії адсорбції та переносу заряду в NO_2 порівняно з CO . Що стосується важливого питання переносу заряду, в

роботі [107] вказують на протилежну тенденцію для CO та NO₂, а саме, перший є донором заряду з дуже малим позитивним переносом заряду, водночас NO₂ є акцептором заряду.

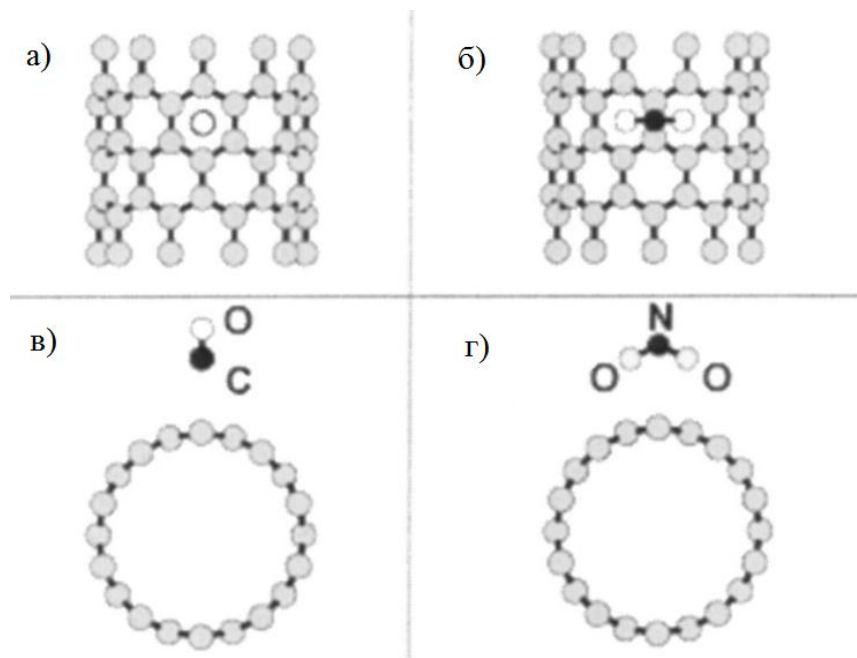


Рис. 2.11. Видгляд збоку - а) системи ВНТ-СО₂; б) Системи ВНТ – NO₂; та видгляд зверху – в) системи ВНТ-СО₂ і г) Системи ВНТ – NO₂ [107]

З урахуванням спінової поляризації, як енергія адсорбції, так і перенесення заряду падають майже до нуля. Ці результати показують, що зв'язок NO₂-ВНТ дуже слабкий, і його можна порівняти з тим, який утворюється при взаємодії CO з ВНТ. Перенесення заряду, як і раніше, має акцепторний характер в NO₂, однак дуже мале значення обмежує можливість переносу заряду в якості ведучого механізму чутливості трубки до молекул газу [108].

Сантуці та ін. [107] підтвердили теоретичними розрахунками, що найважливішим механізмом, який викликає сильну зміну опору плівки, коли плівка зазнає впливу NO₂, є зміна густини станів поверхні напівпровідникової нанотрубки під час взаємодії з NO₂. Велика кількість взаємодіючих молекул NO₂ (100 ppb – це приблизно 10¹⁷ домішок на

кубічний сантиметр) є для нанотрубки тимчасовою домішкою р-типу, а отже, опір тіла нанотрубки та опір внутрішнього тунельного бар'єра знижені порівняно з неопроміненими нанотрубками, що, відповідно, зменшує опір усієї плівки ВНТ.

Крім того, теоретичні результати слабкої взаємодії (фізична сорбція) між NO_2 та нанотрубками підтверджуються експериментальними результатами швидкої десорбції, після видалення NO_2 . Аналогічно, теоретичні розрахунки показали, що взаємодія плівок вуглецевих нанотрубок з CO не впливає на електронну структуру нанотрубок в області забороненої зони [107].

Встановлено, що для молекули NO_2 перенесення заряду електронів відбувається від ВНТ до молекули NO_2 , водночас для NH_3 , навпаки. Якщо напівпровідникова ВНТ (10,0) має діркові носії, NO_2 дозволить підвищити концентрацію носіїв шляхом захоплення електронів з ВНТ, тоді як NH_3 дозволить скоротити концентрацію дірок, віддавши електрони ВНТ. Така поведінка узгоджується з експериментальним результатом про зростання провідності ВНТ під впливом NO_2 і зменшення її під впливом NH_3 [109]. Встановлено також, що вуглецеві нанотрубки реагують швидше та з більшою чутливістю на NO_2 , ніж на NH_3 . Це також підтверджується сильнішою енергією зв'язку з NO_2 , ніж з NH_3 .

Зазначимо, що малі енергії зв'язку молекул NO_2 і NH_3 зі стінкою ВНТ, свідчать про фізичну адсорбцію [110].

Порівняно з активованим вугіллям, ізотерми ВНТ містять очевидні петлі гістерезису, демонструючи, що капілярна конденсація є одним з адсорбційних механізмів адсорбції азоту. Це вказує на те, що вуглецеві нанотрубки володіють мезопористістю. Картина ізотерми БВНТ свідчить, що вони мають менше мікропор та мезопор, ніж ОВНТ (рис.2.12).

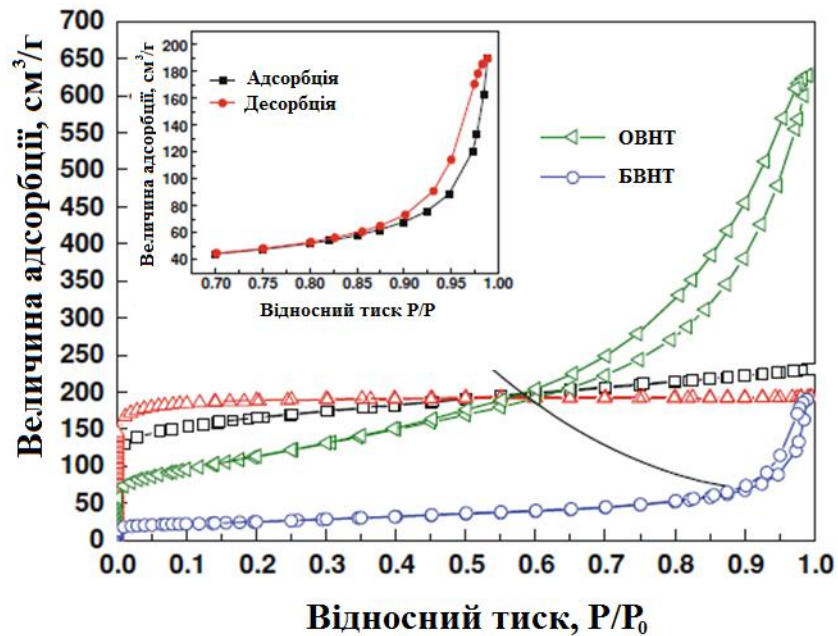


Рис. 2.12. Ізотерми адсорбції NO_2 одностінними та багатостінними вуглецевими нанотрубками[98]

На основі явища адсорбції, виявленого в ВНТ, вважається, що поглинання SO_2 на ВНТ характеризується двома типами адсорбції залежно від інтервалу температур: (I) у діапазоні низьких температур (303–333 К) в SO_2 домінує фізична адсорбція і адсорбційні властивості зменшуються зі збільшенням температури; (II) в області високих температур, переважає хімічна адсорбція [98].

Механізм сорбції діоксиду сірки на поверхні вуглецевих нанотрубок розглянуто в роботах [111-116]. На рис. 2.13 показано вигляд збоку та згори найбільш стабілізованих структур SO_2 , адсорбованих на чистих вуглецевих нанотрубках. Найкоротша відстань між атомом S і найближчим вакантним атомом C становить $3,445 \text{ \AA}$. Оскільки енергія адсорбції та енергія переносу заряду становлять відповідно -0.062 eV , $-0,032 \text{ eV}$, це свідчить про слабку електростатичну взаємодію. Водночас, електронна взаємодія слабкою, час взаємодії порівняно довгий, отже можна сказати, що адсорбція між ВНТ та SO_2 – це фізична адсорбція [111].

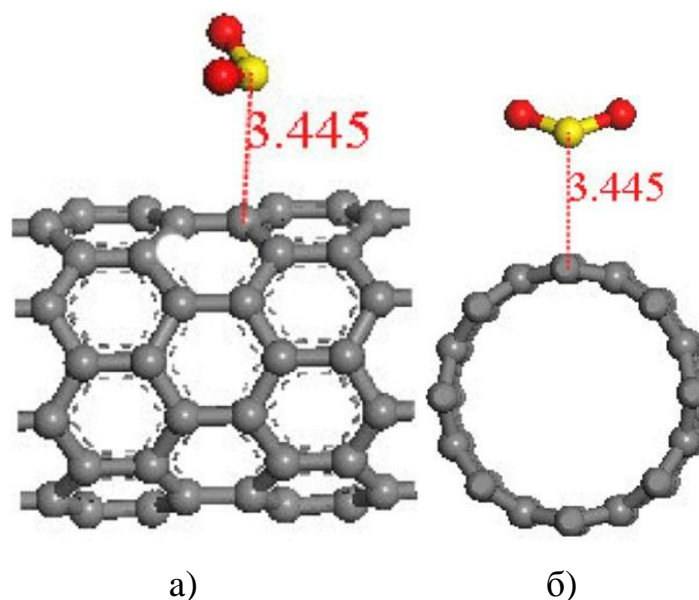


Рис. 2.13. Вигляд системи вуглецева нанотрубка – SO_2 збоку (а) та згори (б) [111]

На основі унікальних властивостей вуглецевих нанотрубок було запропоновано багато потенційних застосувань, наприклад, у нових композитних матеріалах, приладах для зберігання та перетворення, індикаторах випромінювання радіаційних джерел і наноелектронних пристроях [117–120].

Проте, вуглецеві нанотрубки показують вузький діапазон виявлення газу, мають низьку чутливість і селективність, та можуть адсорбувати і виявити кілька сильних окислювачів і відновників газів, таких як O_2 , NO_2 , NH_3 і SO_2 [121,122] Тому їх часто використовують у якості композитних матеріалів.

ВНТ схильні до агрегації через сильну взаємодію Ван - дер - Ваальса між молекулами вуглецю. З одного боку, агрегація може привести до зменшення площі поверхні, яка має потенційний негативний вплив на адсорбцію SO_2 . З іншого боку, об'єднання призводить до утворення каналів між нанотрубками та канавками на периферії пучків вуглецевих нанотрубок, які мають позитивний вплив на SO_2 адсорбцію[98].

На рис. 2.14 показано знімок моделі адсорбції CO_2 між стінками вуглецевих нанотрубок. Аналіз знімків, показує, що молекули CO_2 добре розділені, а їхні осі вирівняні з віссю канавки, щоб максимізувати їх взаємодію Ван-дер-Вальса.

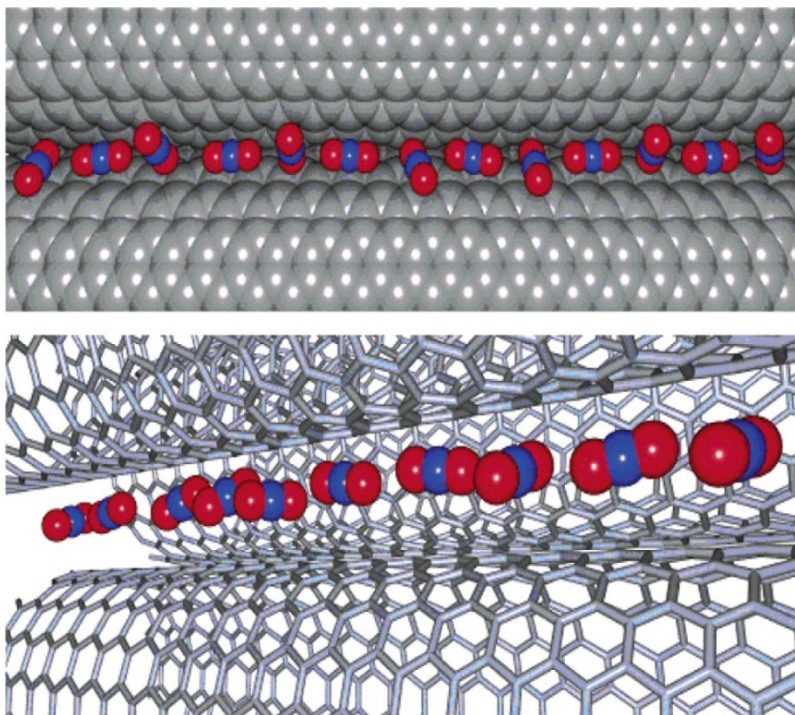


Рис. 2.14. Знімок адсорбції CO_2 в вуглецевими нанотрубками [123].

V-подібний канал створюється між сусідніми нанотрубками. Зрозуміло, що молекула CO_2 буде лежати в поздовжньому напрямку в V-подібному каналі для максимізації його взаємодії Ван-дер-Вальса з нанотрубкою [123].

2.4. Методика вимірювання спектральних характеристик та опис експериментальної установки

Для дослідження впливу газів на нанокompозит використовувалась установка для вимірювання спектральних характеристик нанокompозитів під дією газів, функціональна схема якої зображена на рисунку 2.15.

Така установка дає можливість отримання спектрів в режимі реального часу в атмосфері шкідливих газів, а також забезпечує температурну стабільність вимірювань.

Приготовлені нанокompозити на основі ХНС, допованих ВНТ, наносились тонким шаром (до 3 мкм) на прозоре покривне скло та поміщались до дослідної установки. В установку подається газ та відбувається штучна циркуляція суміші газу з повітрям у заданих концентраціях із використанням вентилятора Scythe Mini Kaze 40 (3500 оборотів в хвилину, діаметр 40 мм, продуктивність 4.11 CFM) для вирівнювання концентрації газу по всьому об'єму газової камери у зв'язку з різними густинами досліджуваних шкідливих газів, що також запобігає розшаруванню газової суміші. На рис. 2.16 показано схематичне зображення взаємодії молекул газу із нанокompозитом.

Використання оптоелектронного спектрометра USB 2000 дає змогу дистанційно реєструвати спектральні, релаксаційні та температурні залежності.

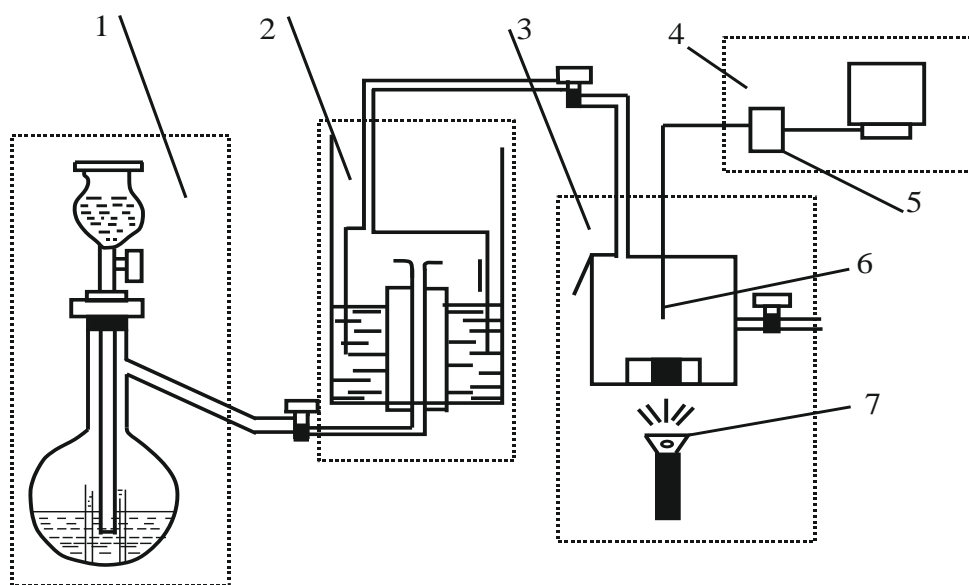


Рис. 2.15. Функціональна схема експериментальної установки для дослідження впливу шкідливих газів на систему РК-наночастинка: 1-реактор; 2- лабораторний газгольдер; 3-дослідний бокс; 4- аналізатор спектрів; 5- спектрометр; 6- оптичне волокно; 7- джерело світла[123]

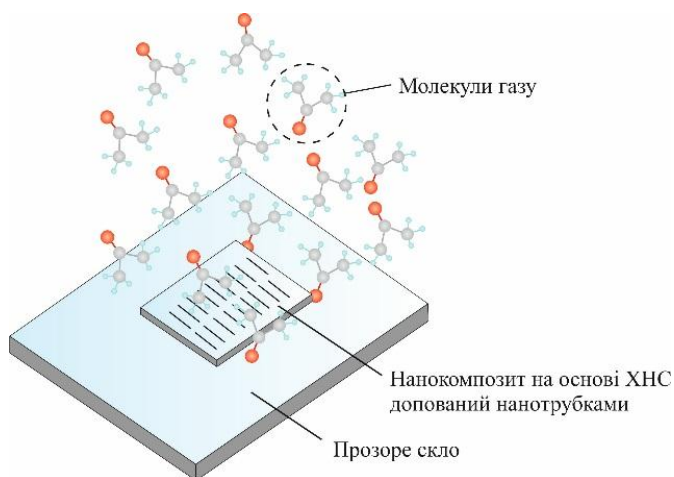
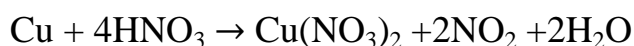
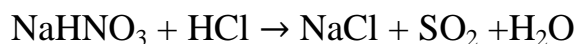


Рис. 2.16. Схематичне зображення процесу взаємодії молекул газу із ХНС допованої ВНТ

Досліджувані гази отримували за наступними хімічними реакціями.



Спектральні дослідження холестерико-нематичних сумішей, допованих вуглецевими нанотрубками, здійснювались у діапазоні довжин хвиль 200-1000 нм при кімнатних температурах. Концентрація SO_2 та NO_2 змінювалась у діапазоні 0-100 мг/м^3 , а концентрація CO_2 – у діапазоні 0-150 мг/м^3 .

До дослідної камери у відповідних концентраціях подається газ, який взаємодіє з експериментальним зразком. Концентрація газу покроково (крок дорівнював 20 мг/м^3) збільшувалась від 0 до 120 мг/м^3 . Впродовж 20-30 с відбувається процес сорбції газу, внаслідок чого змінюється положення мінімуму довжини хвилі пропускання. Після стабілізації спектра проводиться вимірювання спектральних залежностей. Оптичний сигнал через оптоволокно потрапляє на спектрофотометр USB-2000, приєднаний до ПК за допомогою USB. Спектральна характеристика за допомогою програмного забезпечення OceanOptics відображається на ПК. Отримані спектральні

залежності апроксимувалися функціями Гауса для знаходження довжини хвилі мінімуму пропускання світла.

Вимірюваним параметром було положення мінімуму пропускання зразків при кімнатній температурі, яке змінювалось залежно від концентрації газу в повітряній атмосфері камери. Сорбційні властивості нанокompозитів оцінювали за допомогою коефіцієнта спектральної чутливості S , який визначається зі співвідношення:

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta C} \quad (2.4)$$

де $\Delta\lambda$ – інтервал зміни довжини хвилі мінімуму пропускання нанокompозиту під дією газу, нм; ΔC – інтервал зміни концентрації газу, мг/м³.

Висновки до другого розділу

Обґрунтовано вибір об'єктів досліджень та розроблено методику приготування нанокompозитів “ХНС–вуглецеві нанотрубки”, яка ґрунтується на ультразвуковому перемішуванні, що дозволяє отримати рівномірно розподілені вуглецеві нанотрубки з незначної кількістю коагулятів.

Показано, що вуглецеві нанотрубки добре адсорбують гази CO₂ NO₂ та SO₂. Гази, адсорбуючись на стінках вуглецевих нанотрубок, змінюють їхні електричні, а відповідно й оптичні параметри, що дає можливість використовувати їх як чутливий компонент нанокompозиту для активного середовища оптичного сенсора газів.

Розроблено методику вимірювання зміни спектральних характеристик нанокompозиту під дією газів у реальному часі, а також методику оброблення їх за допомогою програмного забезпечення Origin Pro з використанням функції Гауса.

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ХНС ТА ХНС, ДОПОВАНИХ ОДНО- ДВО- ТА БАГАТОСТІННИМИ ВНТ ПІД ДІЄЮ SO₂ NO₂ ТА CO₂

3.1. Дослідження впливу SO₂ та NO₂ на спектральні характеристики нематичного рідкого кристала та ХНС

Як зазначалось у другому розділі, спектр нематичного рідкого кристала 5СВ характеризується мінімумом власного поглинання на довжині хвилі 350 нм (рис.2.2), близьким до довжини хвилі максимуму поглинання спектрів SO₂ та NO₂ (рис. 1.2). Тому доцільним є використання РК 5СВ як активного елемента оптичного сенсора NO₂ та SO₂.

У ході взаємодії SO₂ та NO₂ з 5СВ відбувається зміна спектральних характеристик рідкого кристала, що показано на рис. 3.1 а, б.

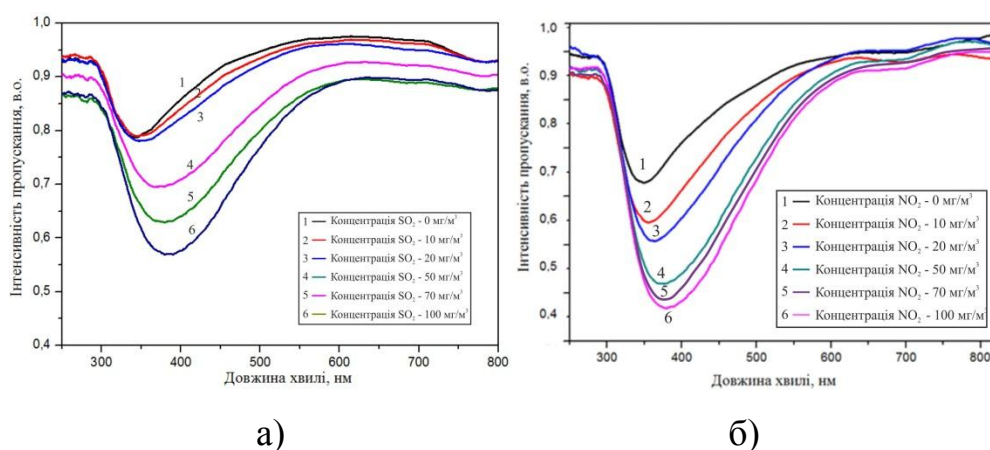


Рис. 3.1. Зміна спектральних характеристик РК 5СВ під впливом: а) SO₂ та б) NO₂

Як видно з рисунка, внаслідок взаємодії з газами відбувається зсув мінімуму довжини хвилі пропускання рідкого кристала в довгохвильову область спектра. Зміна спектральних характеристик відбувається внаслідок хімічної взаємодії молекули 5СВ з NO₂ та SO₂. Довжина хвилі мінімуму пропускання РК змінюється від 350 до 379 нм при зміні концентрації газу від 0 до 100 мг/м³ для NO₂ та від 350 до 384 нм для SO₂ (рис. 3.2), причому під час взаємодії з NO₂ відбувається зміна спектральної характеристики РК

навіть при концентрації газу 10 мг/м^3 , а в разі взаємодії з SO_2 значна зміна спостерігається при концентраціях понад 50 мг/м^3 .

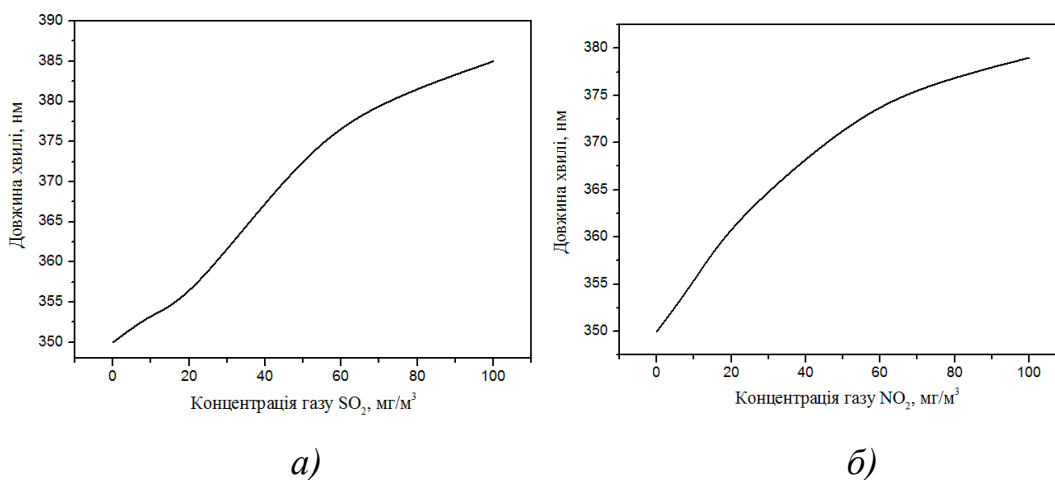
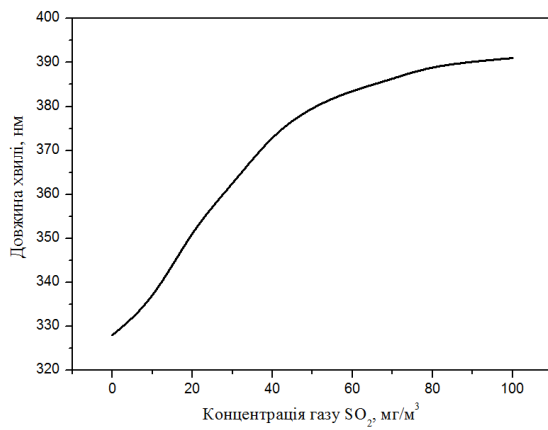
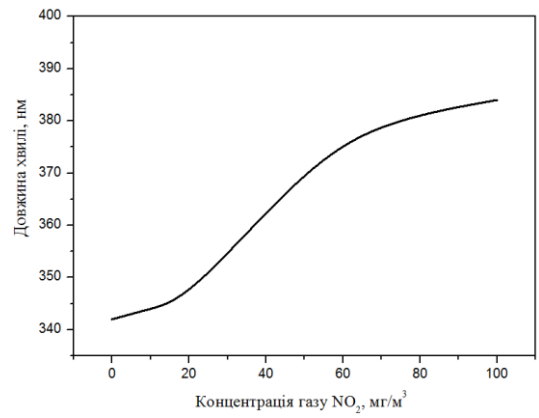


Рис. 3.2. Залежність зміни довжини хвилі мінімуму пропускання від концентрації газу: а) SO_2 б) NO_2

Для підвищення спектральної чутливості активного середовища використовуються холестерико-нематичні суміші на основі холестеричного рідкого кристала ВЛО-61 та НРК 5СВ з концентраціями 25 та 35 ваг.%, спектральна характеристика яких характеризується двома мінімумами довжини хвилі пропускання, перший з яких (I) міститься в короткохвильовій, а другий (II) – у довгохвильовій області спектра (рис. 2.4.) Характерним є те, що в суміші мінімум пропускання нематичного рідкого кристала знаходиться на довжині хвилі 322 нм. Довжина хвилі мінімуму пропускання світла змінюється від 322 нм до 390 нм при збільшенні концентрації газу від 0 до 100 мг/м^3 (рис.3.3). На рис. 3.4 показано, як збільшується зсув довжини хвилі мінімуму пропускання 5СВ під час взаємодії з газами порівняно зі зсувом довжини хвилі мінімуму пропускання в ХНС. З рисунків видно, наскільки ефективним є додавання до 5СВ ХРК, оскільки в такій суміші чутливість до NO_2 збільшилась удвічі, а до SO_2 – у 1,85 разу і, як наслідок, збільшується коефіцієнт спектральної чутливості суміші для NO_2 від $0,38 \text{ нм/мг/м}^3$ до $0,77 \text{ нм/мг/м}^3$ та для SO_2 – від $0,41 \text{ нм/мг/м}^3$ до $0,76 \text{ нм/мг/м}^3$.

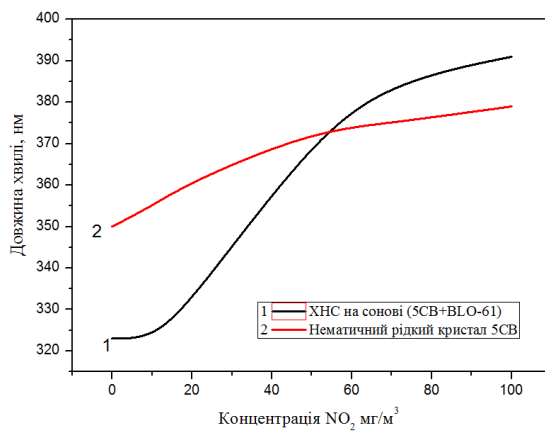


а)

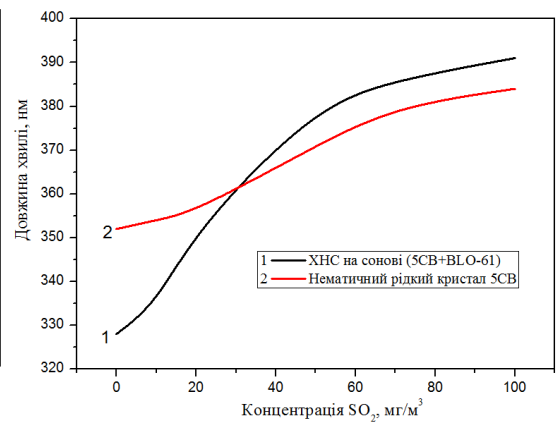


б)

Рис. 3.3. Залежність довжини хвилі мінімуму пропускання 5СВ в ХНС від концентрації газів а) NO_2 ; б) SO_2



а)



б)

Рис. 3.4. Залежність зміни довжини хвилі мінімуму пропускання від концентрації газу NO_2 (а) та SO_2 (б)

Важливо також, що час взаємодії ХНС із газами та час відновлення спектральних характеристик є меншим ніж 20 с.

Для подальшого підвищення коефіцієнта спектральної чутливості та селективності до ХНС додаються одно- дво- та багатостінні вуглецеві нанотрубки із концентраціями 0,15-0,5 ваг. %.

3.2. Вплив NO₂ на спектральні характеристики ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками.

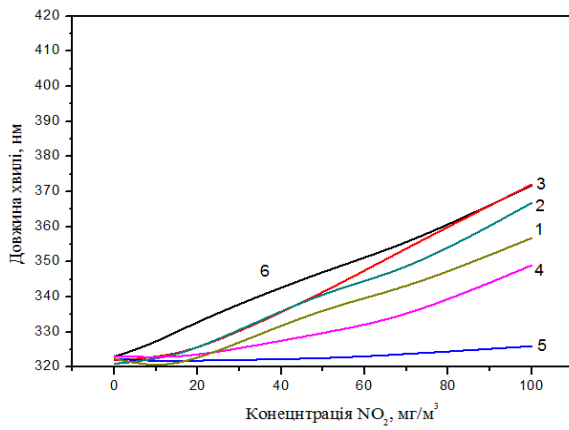
Результати досліджень показують, що під впливом NO₂ на досліджувані зразки відбувається зміна довжини хвилі мінімуму пропускання холестеричного рідкого кристала (довгохвильовий мінімум), а також зміна довжини хвилі мінімуму пропускання нематичного рідкого кристала (короткохвильовий мінімум).

Короткохвильовий мінімум пропускання зі зростанням концентрації NO₂ зсувається в довгохвильову область для всіх досліджуваних зразків, причому максимальний зсув спостерігається для багатостінних нанотрубок при їхній концентрації 0,5 %.

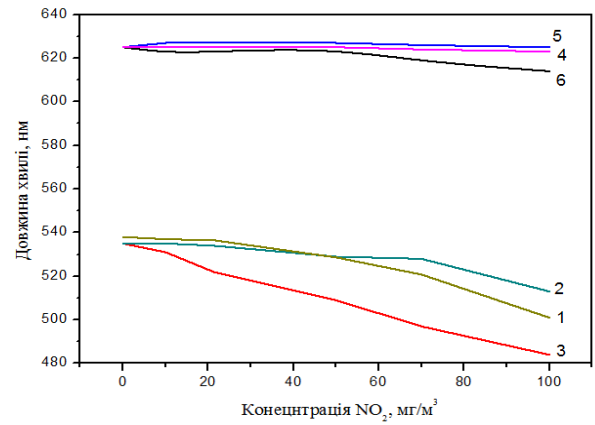
Положення другого мінімуму пропускання зі збільшенням концентрації NO₂ зміщується в короткохвильову область, причому максимальне зміщення досягається також для зразка з домішкою багатостінних нанотрубок із концентрацією 0,5%.

На рис. 3.5–3.7 показано залежності зміни довжини хвилі двох мінімумів пропускання від концентрації NO₂ для ХНС з одностінними, двостінними та багатостінними нанотрубками для різних концентрацій нанотрубок та двох концентрацій НРК 5СВ(25 та 35%).

Як видно з рисунків 3.5–3.7, максимальну чутливість виявляє зразок із концентрацією 5СВ 35 % та домішкою багатостінних вуглецевих нанотрубок 0,5%. Коефіцієнт спектральної чутливості для короткохвильового мінімуму становить 1,46 нм/мг/м³ на ділянці 0–60 мг/м³ та 0,38 нм/мг/м³ на ділянці від 60 до 100 мг/м³; для довгохвильового мінімуму – 4,7 нм/мг/м³ на ділянці 10–60 мг/м³, на ділянці 60-100 мг/м³ коефіцієнт спектральної чутливості стає від'ємним, проте близьким до нуля.

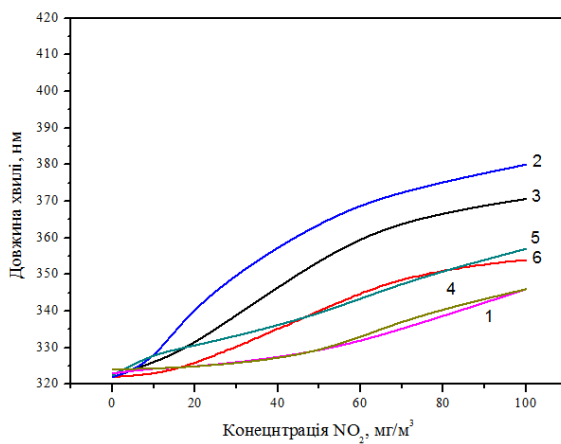


а)

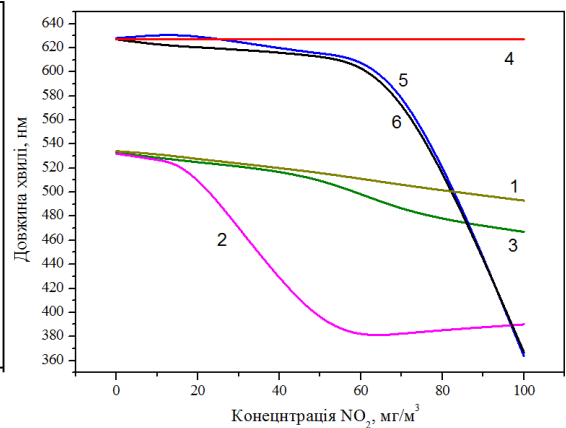


б)

Рис. 3.5. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового мінімуму пропускання (а) та довгохвильового мінімуму пропускання (б) світла від концентрації NO_2 для ХНС з одностінними нанотрубками: 1 – концентрація нанотрубок 0,15% та концентрація 5СВ 25 %; 2 – 0,3% та 25%, 3 – 0,5% та 25 %; 4 – 0,15% та 35%; 5 – 0,3% та 35%; 6 – 0,5 % та 35%[124]



а)



б)

Рис. 3.6. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового мінімуму пропускання (а) та довгохвильового мінімуму пропускання (б) світла від концентрації NO_2 для ХНС з двостінними нанотрубками: 1 – концентрація нанотрубок 0,15% та концентрація 5СВ 25 %; 2 – 0,3% та 25%, 3 – 0,5% та 25 %; 4 – 0,15% та 35%; 5 – 0,3% та 35%; 6 – 0,5 % та 35%[124]

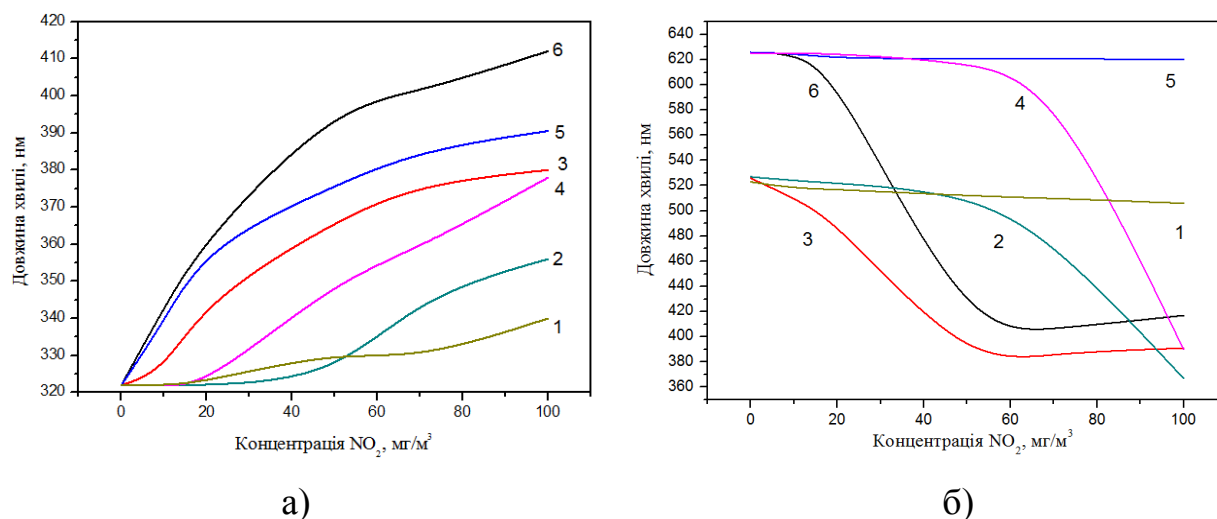


Рис. 3.7. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового мінімуму (а) та довгохвильового мінімуму (б) пропускання світла від концентрації NO_2 для ХНС з багатостінними нанотрубками: 1 – концентрація нанотрубок 0,15% і концентрація 5СВ 25 %; 2 – 0,3% та 25%, 3 – 0,5% та 25 %; 4 – 0,15% та 35%; 5 – 0,3% та 35%; 6 – 0,5 % та 35%[124]

Як видно з рис. 3.6, максимальну чутливість довгохвильового мінімуму на ділянці 60-100 mg/m^3 має наноккомпозит на основі ХНС з концентрацією 5СВ 35 ваг.% та домішкою двостінних нанотрубок із концентрацією 0,15 ваг.%, для якого коефіцієнт спектральної чутливості на цій ділянці становить 5 mg/m^3 .

Аналізуючи рис.3.7, можна констатувати, що зі збільшенням концентрації вуглецевих нанотрубок збільшується зсув мінімуму пропускання під час взаємодії з NO_2 . Проте максимальна концентрація нанотрубок обмежена оптичною прозорістю зразка.

Залежно від концентрації 5СВ в ХНС спостерігається відмінність між зміною спектральних характеристик наноккомпозитів під дією NO_2 . Зміна спектральних характеристик наноккомпозитів на основі ХНС із концентрацією 5СВ 25 ваг.% та ХНС із концентрацією 5СВ 25 ваг.% з домішкою БВНТ 0,5 ваг.% під дією NO_2 зображена на рис. 3.8 та рис. 3.9 відповідно. При концентрації 5СВ 35% спостерігається більша чутливість та

більший зсув довгохвильового мінімуму порівняно з концентрацією 5СВ 25%.

Аналізуючи спектри пропускання, можна дійти висновку, що під час взаємодії з газом відбувається зсув двох мінімумів пропускання в зустрічному напрямку для обох концентрацій 5СВ, а насамкінець, при великих концентраціях, вони утворюють один спільний мінімум пропускання.

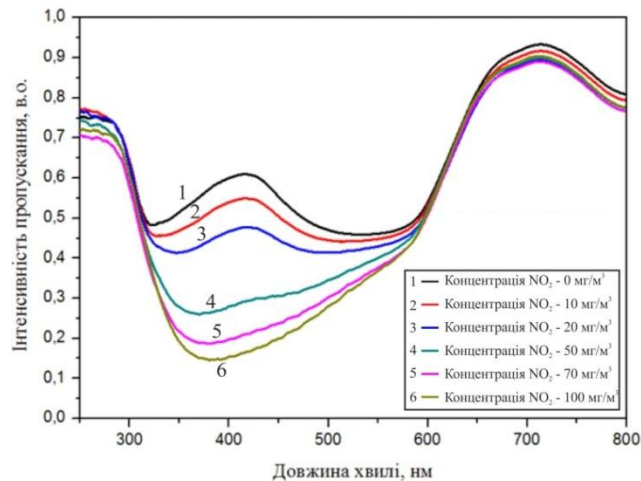


Рис. 3.8. Спектр пропускання нанокompозиту з концентрацією 5СВ 25% та домішкою багатостінних вуглецевих нанотрубок під дією NO_2 [124]

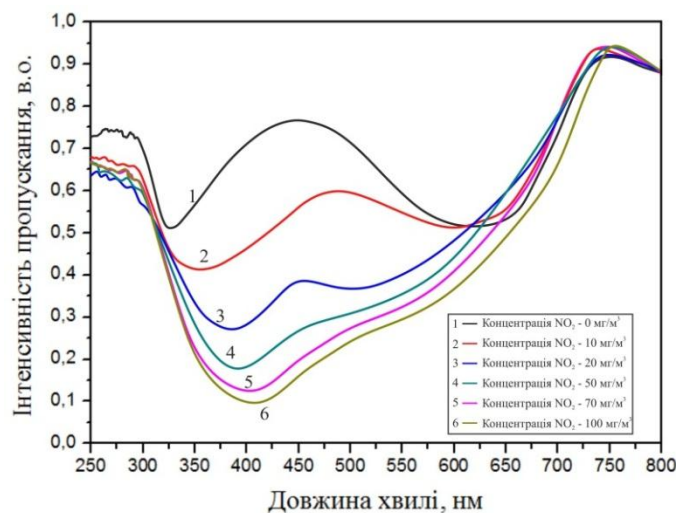


Рис. 3.9. Спектр пропускання нанокompозиту з концентрацією 5СВ 35% та домішкою багатостінних вуглецевих нанотрубок під дією NO_2

Спектральні характеристики ХНС із домішкою ДВНТ мають подібний характер, проте, як видно з рисунків, зміна спектральних характеристик цієї

суміші під дією NO_2 проявляється слабше, ніж із БВНТ. Як видно з рисунка, максимальна чутливість на ділянці $0-60 \text{ мг/м}^3$ спостерігається при концентрації 5СВ – 25 ваг. % та 0,3 ваг. % нанотрубок. Зміну спектральних характеристик під дією NO_2 для цього нанокompозиту показано на рис. 3.10. На ділянці $60-100 \text{ мг/м}^3$ аналогічно поведуть себе нанокompозити із концентрацією 5СВ 35 ваг. % та домішкою нанотрубок 0,3 ваг. % та 0,5 ваг. % (рис. 3.11, а та рис. 3.11, б).

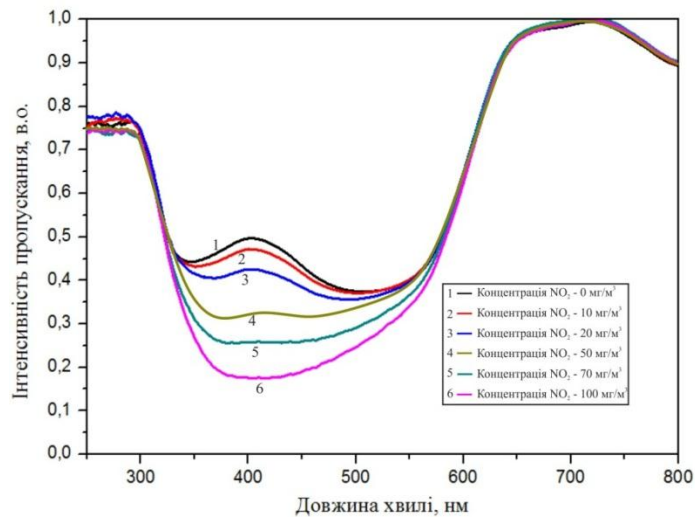


Рис. 3.10. Спектр пропускання нанокompозиту з концентрацією 5СВ 25% та домішкою двостінних вуглецевих нанотрубок 0,3% під дією NO_2

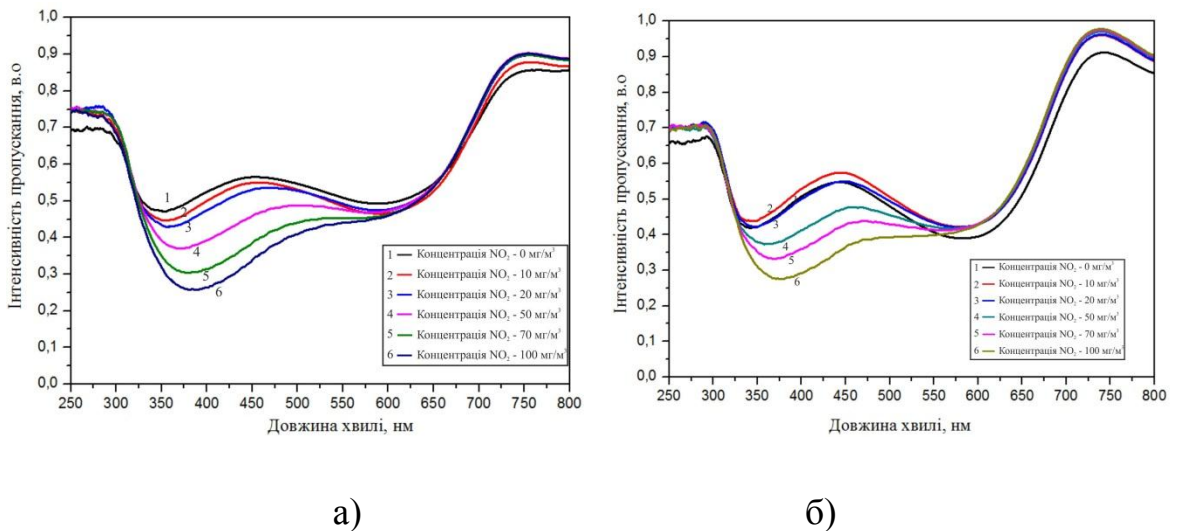


Рис. 3.11. Спектри пропускання для нанокompозиту з концентрацією 5СВ 35% та домішкою ДВНТ 0,5% (а) та нанокompозиту з концентрацією 5СВ 25% та домішкою ДВНТ 0,3% (б) під дією NO_2

Для ХНС із домішкою одностінних нанотрубок ситуація дещо відрізняється. Тут також відбувається зсув двох мінімумів пропускання в зустрічному напрямку, проте навіть при великих концентраціях залишаються два мінімуми пропускання. Чутливість цих нанокомпозитів значно менша ніж чутливість ХНС із домішкою ДВНТ та БВНТ. Як видно з рисунка, найбільша зміна довжини хвилі мінімуму пропускання спостерігається для ХНС (25 ваг. % 5СВ) із домішкою 0,5 ваг. % нанотрубок. Для цього нанокомпозиту спостерігається пряmolінійна залежність зміни довжини хвилі від концентрації газу на ділянці 0 – 100 мг/м³ як для довгохвильового, так і для короткохвильового мінімуму пропускання. Зміна спектра під дією газу показана рис. 3.12. Коефіцієнт спектральної чутливості для короткохвильового мінімуму становить 0,5 нм/мг/м³, а для довгохвильового – 0,55 нм/мг/м³. Ця суміш має менший коефіцієнт спектральної чутливості порівняно з ХНС із домішками ДВНТ та БВНТ, проте вона виявляє однакову чутливість у діапазоні 0-100 мг/м³.

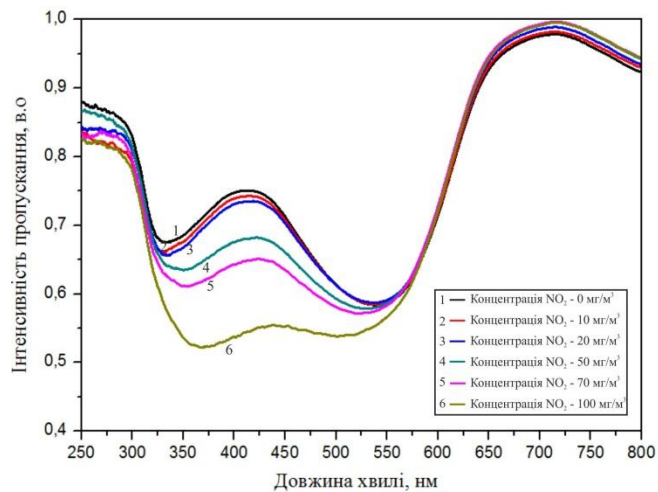


Рис. 3.12. Спектр пропускання нанокомпозиту з концентрацією 5СВ 35 % та домішкою одностінних вуглецевих нанотрубок 0,5%

Характерна особливість отриманих результатів полягає в тому, що коефіцієнт спектральної чутливості для сумішей із багатостінними вуглецевими нанотрубками значно перевищує аналогічний коефіцієнт для сумішей з одно- та двостінними нанотрубками. Здавалося б, що, оскільки

питома поверхня одностінних вуглецевих нанотрубок більша ніж у багатостінних, то й густина сорбованих одностінними нанотрубками молекул газу повинна бути більшою. Однак експеримент дає прямо протилежні результати. Отже, величина коефіцієнта спектральної чутливості визначається не тільки питомою поверхнею нанотрубок, але й кривизною цієї поверхні. У багатостінних нанотрубках кривизна поверхні циліндра значно менша ніж в одностінних, тому молекули легше сорбуються на них, що й зумовлює збільшення коефіцієнта спектральної чутливості.

3.3. Вплив SO₂ на спектральні характеристики ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками.

Аналогічно до впливу NO₂ на ХНС, доповані вуглецевими нанотрубками, під час взаємодії газочутливого елемента з SO₂ від 0 до 100 мг/м³ спостерігається зсув довжини хвилі довгохвильового мінімуму пропускання в короткохвильову область, а короткохвильового, навпаки, в довгохвильову. При цьому максимальні зміни спостерігаються для нанокомпозиту з домішкою 5СВ 35 ваг. % та концентрацією двостінних нанотрубок 0,5 ваг. %.

Внаслідок впливу SO₂, який сорбується нанотрубками, відбувається зміна міжмолекулярної взаємодії. В результаті сорбції SO₂ нанотрубками останні змінюють свої електричні параметри, а саме, провідність, внаслідок чого на поверхні нанотрубок може утворитись певний заряд [35, 125], який буде притягувати до себе сильнополярні молекули НРК. Оскільки розмір вуглецевої нанотрубки значно перевищує розмір молекул рідкого кристала, це дає їй можливість притягувати на себе велику кількість молекул 5СВ. Через це концентрація 5СВ в суміші ХНС зменшується зі збільшенням концентрації SO₂, відповідно зменшується крок спіралі, а довжина хвилі мінімуму пропускання зміщується в короткохвильову область [126].

На рис. 3.13–3.15 показано залежності зміни довжини хвилі двох мінімумів пропускання від концентрації SO₂ для ХНС з одностінними,

двостінними та багатостінними нанотрубками для різних концентрацій нанотрубок та двох концентрацій НРК 5СВ (25 ваг. % та 35 ваг. %).

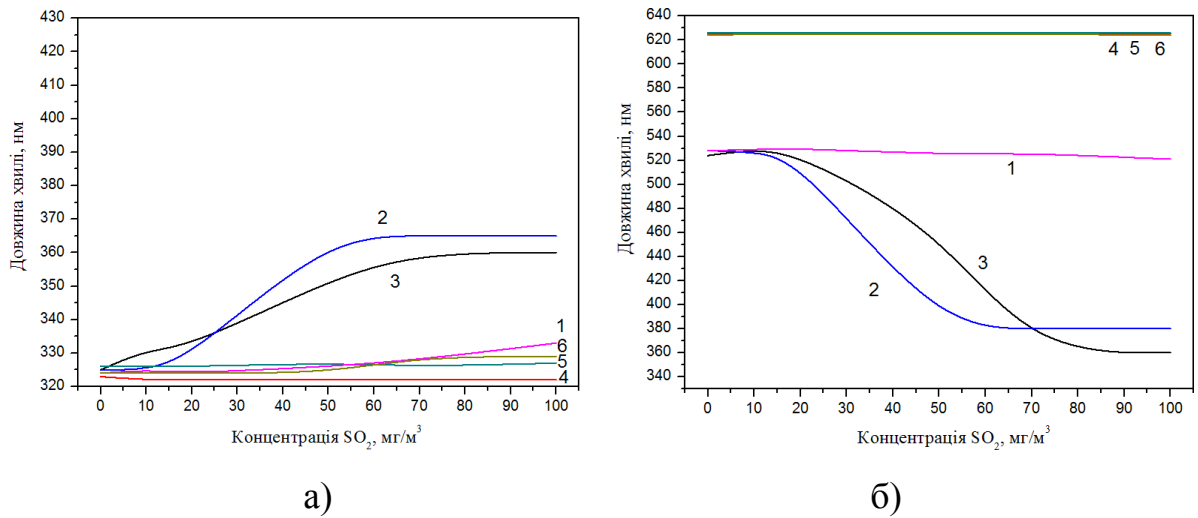


Рис. 3.13. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового (а) та довгохвильового мінімуму пропускання (б) світла від концентрації SO₂ для ХНС з одностінними нанотрубками: 1 – концентрація нанотрубок 0,15% та концентрація 5СВ 25 %; 2 – 0,3% та 25%, 3 – 0,5% та 25 %; 4 – 0,15% та 35%; 5 – 0,3% та 35%; 6 – 0,5 % та 35%

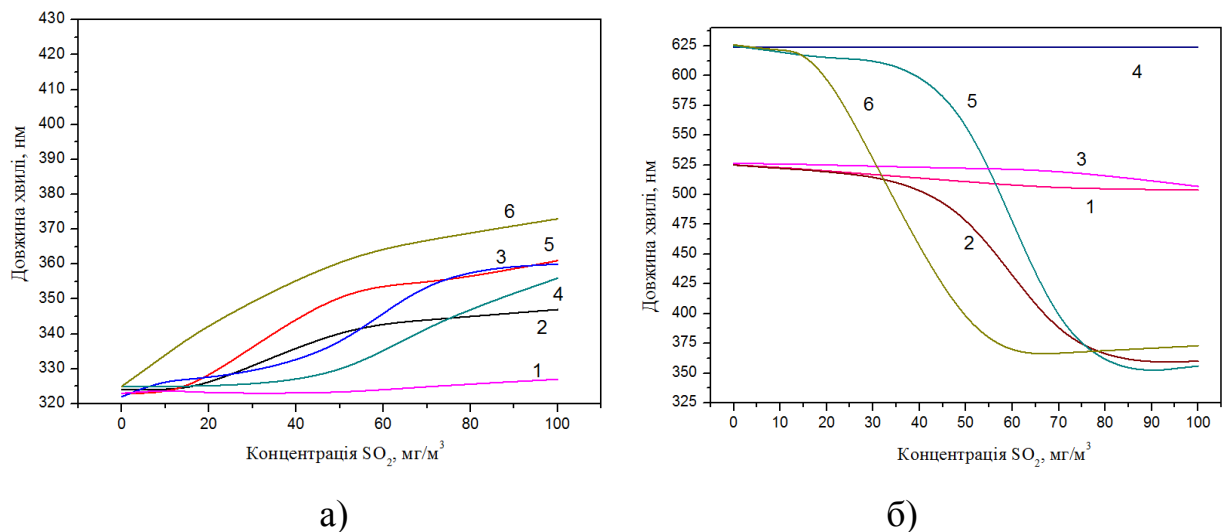


Рис. 3.14. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового (а) та довгохвильового мінімуму (б) пропускання світла від концентрації SO₂ для ХНС із двостінними нанотрубками: 1 – концентрація нанотрубок 0,15% та концентрація 5СВ 25 %; 2 – 0,3% та 25%, 3 – 0,5% та 25 %; 4 – 0,15% та 35%; 5 – 0,3% та 35%; 6 – 0,5 % та 35%

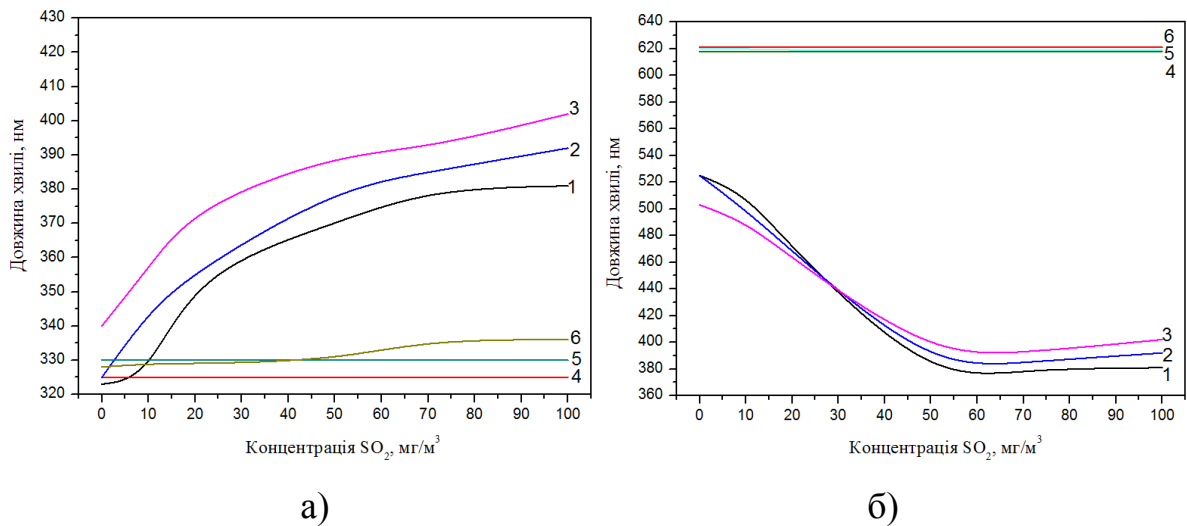


Рис. 3.15. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового (а) та довгохвильового мінімуму (б) пропускання світла від концентрації SO_2 для ХНС із багатостінними нанотрубками: 1 – концентрація нанотрубок 0,15% і концентрація 5СВ 25 %; 2 – 0,3% та 25%, 3 – 0,5% та 25 %; 4 – 0,15% та 35%; 5 – 0,3% та 35%; 6 – 0,5 % та 35%

Дослідження показали, що при концентрації 5СВ 35 ваг. % в ХНС ефективним виявився лише зразок з домішкою двостінних нанотрубок, причому для довгохвильового мінімуму зі збільшенням концентрації нанотрубок збільшується коефіцієнт спектральної чутливості (рис.3.16). Коефіцієнт спектральної чутливості для цього зразка виявився максимальним при концентрації нанотрубок 0,5 ваг. % і становив $13,32 \text{ нм/мг/м}^3$. Для короткохвильового мінімуму коефіцієнт спектральної чутливості максимальний при концентрації нанотрубок 0,5 ваг. % і становить $2,78 \text{ нм/мг/м}^3$ [126].

Як видно з рис. 3.13–3.15, на залежності зміни довжини хвилі короткохвильового мінімуму під впливом SO_2 характерними є дві ділянки: перша ділянка в області малих концентрацій газу ($0\text{-}50 \text{ мг/м}^3$), де відбувається різка зміна довжини хвилі мінімуму пропускання досліджуваної суміші. Друга ділянка – $50\text{-}100 \text{ мг/м}^3$, де спостерігається більш полого зміна довжини хвилі під дією газу з виходом на насичення. Такий вигляд залежності пояснюється тим, що при малих концентраціях газу існує велика

кількість вільних атомів вуглецю, до яких можуть приєднатись молекули газу, проте зі збільшенням концентрації газу ця кількість зменшується.

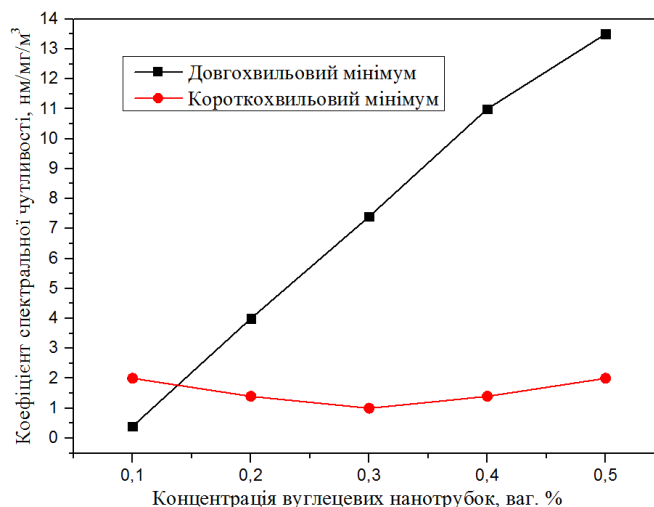


Рис. 3.16. Залежність коефіцієнта спектральної чутливості ХНС із домішкою двостінних нанотрубок від концентрації нанотрубок при концентрації 5СВ 35 ваг. % [126]

Як видно з рис. 3.13-3.15, максимальну чутливість виявляє зразок із концентрацією 5СВ 35 ваг. % та домішкою двостінних вуглецевих нанотрубок 0,5 ваг. %. Зміна спектральних характеристик під дією SO_2 наведена на рис. 3.17.

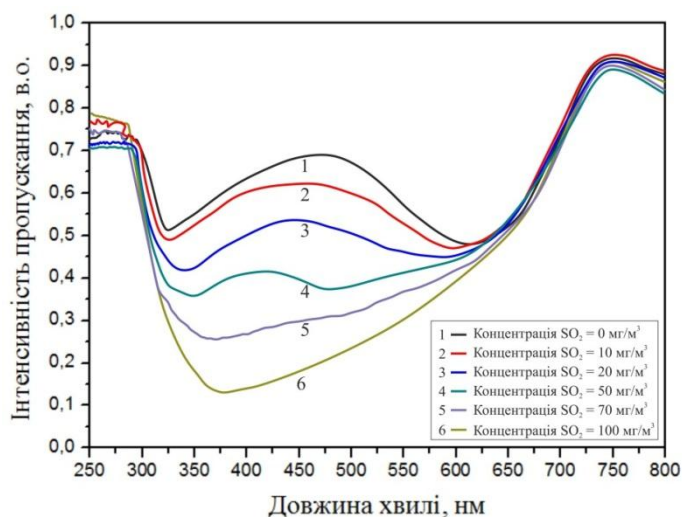


Рис. 3.17. Спектр пропускання нанокompозиту з концентрацією 5СВ 35 % та домішкою двостінних вуглецевих нанотрубок 0,5% під дією SO_2

Для ХНС із домішкою одно- та багатостінних вуглецевих нанотрубок спостерігається також доволі висока чутливість до газу, проте менша ніж для ХНС із домішкою двостінних нанотрубок. Зміна спектральних характеристик під дією газу для них показана на рис. 3.18 та рис. 3.19, відповідно.

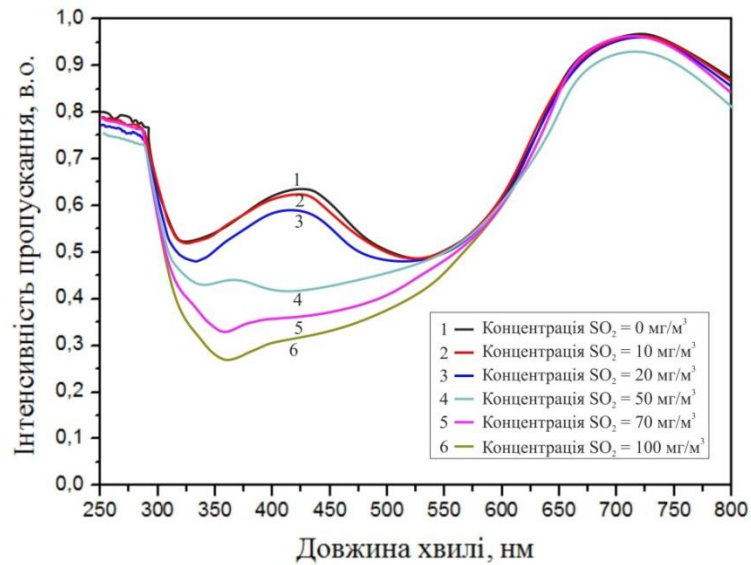


Рис. 3.18. Спектр пропускання нанокompозиту з концентрацією 5CB 25 % та домішкою одностінних вуглецевих нанотрубок 0,5% під дією SO_2

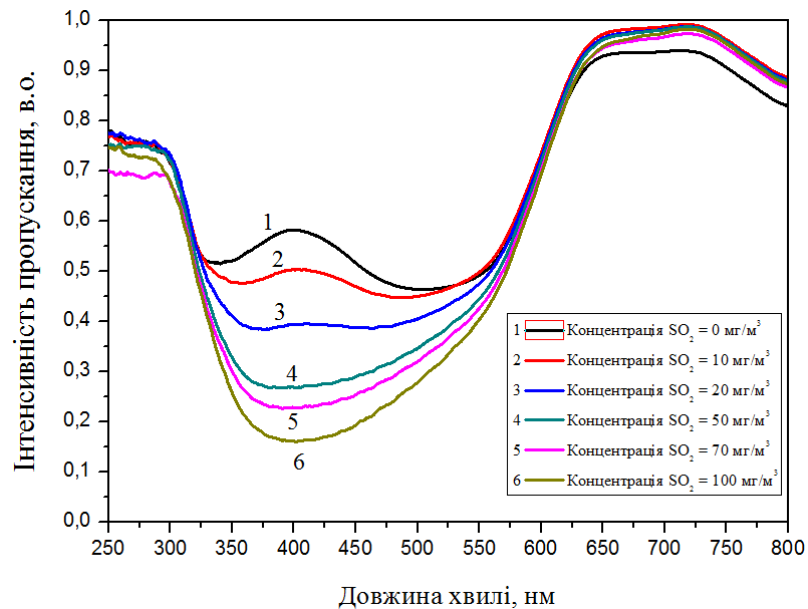


Рис. 3.19. Спектр пропускання нанокompозиту з концентрацією 5CB 25 % та домішкою багатостінних вуглецевих нанотрубок 0,5% під дією SO_2

3.4. Вплив CO₂ на спектральні характеристики ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками.

Відповідно до особливостей взаємодії, чутливість вуглецевих нанотрубок до CO₂ є набагато меншою ніж до NO₂ та SO₂. Характер зміни довжини хвилі довгохвильового та короткохвильового мінімумів під впливом CO₂ для ХНС із одно- дво- та багатостінними нанотрубками наведено на рисунках 3.20-3.22 відповідно.

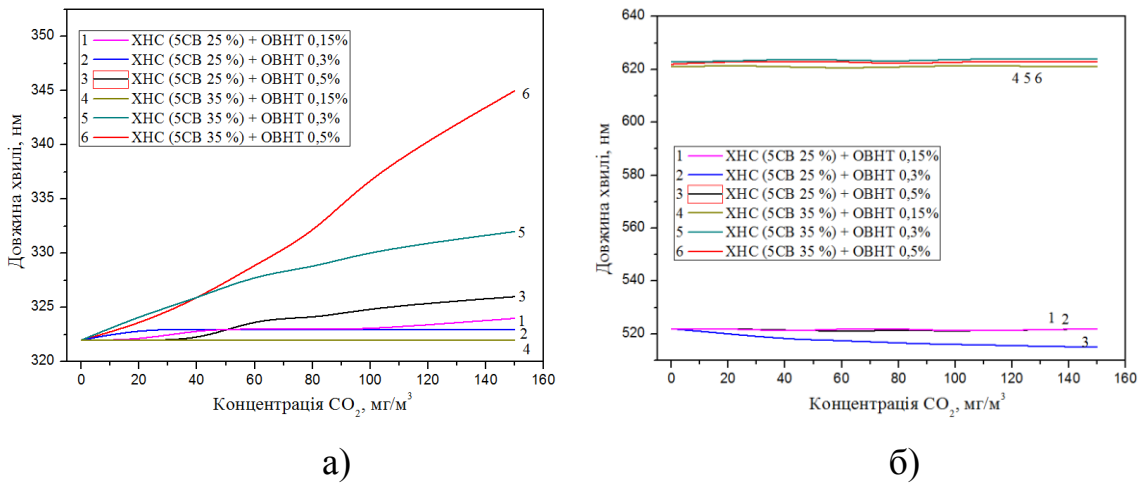


Рис. 3.20. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового мінімуму (а) та довгохвильового мінімуму (б) пропускання світла від концентрації CO₂ для ХНС із одностінними нанотрубками

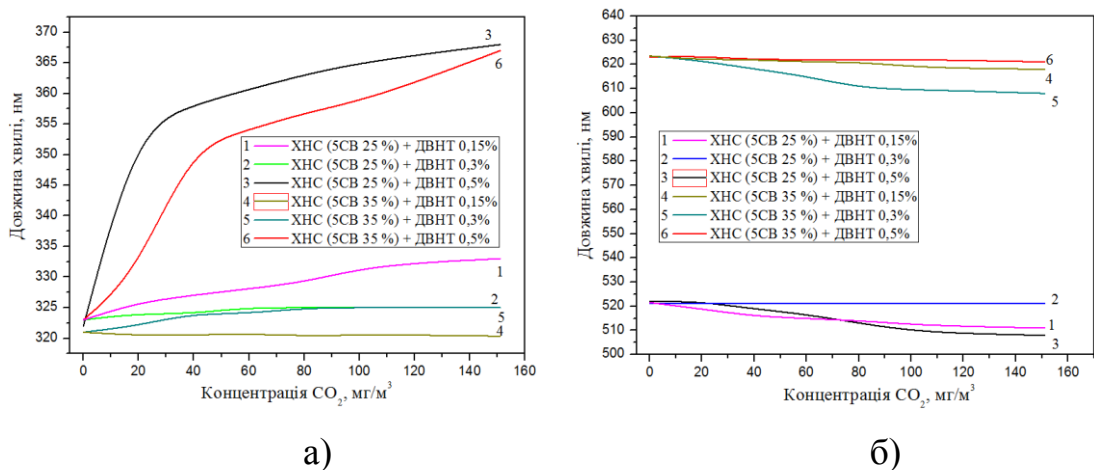
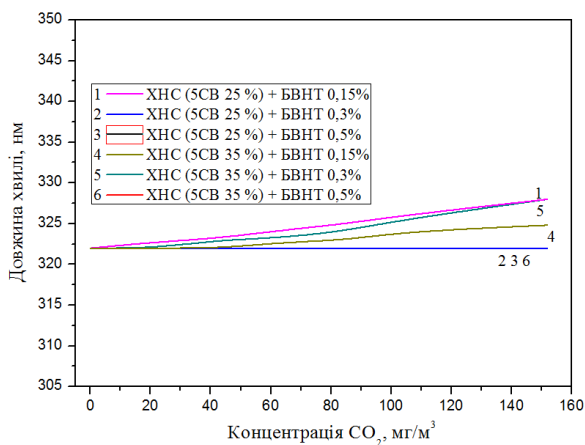
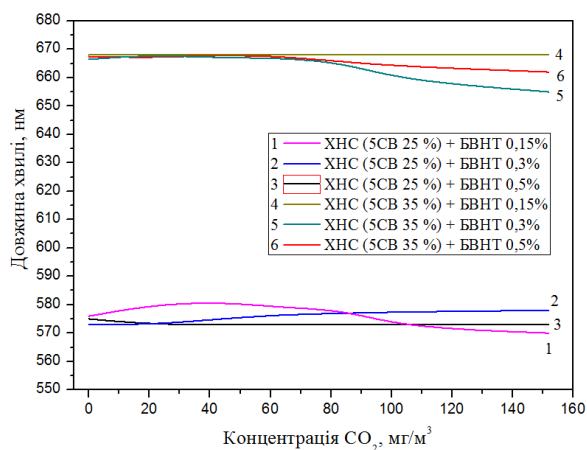


Рис. 3.21. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового мінімуму (а) та довгохвильового мінімуму (б) пропускання світла від концентрації CO₂ для ХНС із двостінними нанотрубками



а)



б)

Рис. 3.22. Залежність зміни довжини хвилі короткохвильового мінімуму (а) та довгохвильового мінімуму (б) пропускання світла від концентрації CO_2 для ХНС із багатостінними нанотрубками

Аналізуючи залежності, можна зробити висновок, що в ХНС із домішкою багатостінних нанотрубок незалежно від концентрації нанотрубок практично не відбувається зміни спектральних характеристик ХНС під дією CO_2 .

Зазначимо, що під впливом CO_2 на досліджувані нанокompозити спостерігається зсув короткохвильового мінімуму, тобто відбувається зміна власного максимуму поглинання нематичного рідкого кристала, та незначна зміна довгохвильового мінімуму.

Максимальна чутливість у діапазоні 0-60 mg/m^3 спостерігається для нанокompозиту на основі ХНС, допованої двостінними нанотрубками. Коефіцієнт спектральної чутливості в цьому діапазоні становить 1,2 $nm/mg/m^3$ [127]. У діапазоні 60-150 mg/m^3 для цього нанокompозиту спостерігається зменшення чутливості (коефіцієнт спектральної чутливості становить 0,152 $nm/mg/m^3$), після чого спостерігається насичення. Графік спектральної залежності під впливом CO_2 для нанокompозиту на основі ХНС, допованої двостінними нанотрубками з різними концентраціями, показано на рис. 3.23.

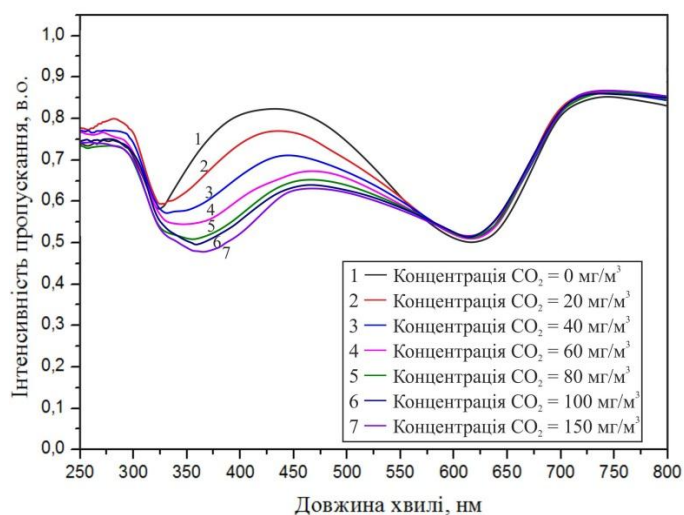


Рис. 3.23. Спектр пропускання нанокompозиту з концентрацією 5CB 35 % та домішкою двостінних вуглецевих нанотрубок 0,5% під дією CO₂

На рис. 3.24 показано залежність зміни спектральної характеристики нанокompозиту на основі ХНС, допованої одностінними нанотрубками, під впливом CO₂.

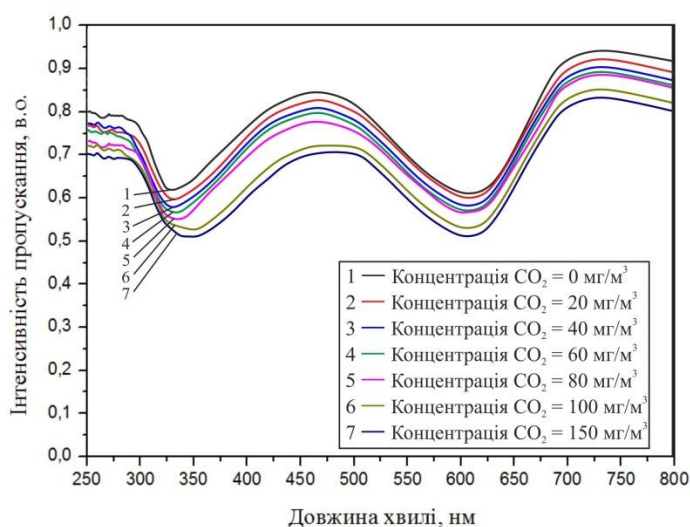


Рис. 3.24. Спектр пропускання нанокompозиту з концентрацією 5CB 35 % та домішкою одностінних вуглецевих нанотрубок 0,5% під дією CO₂

Для нанокompозиту на основі ХНС, допованих одностінними нанотрубками, максимальна чутливість проявляється при концентрації нанотрубок 0,5 ваг. % та НРК 35 ваг. %. Як видно з рисунка, спостерігається пряmolінійна залежність у діапазоні 0-150 мг/м³, проте коефіцієнт спектральної чутливості становить усього 0,17 нм/ мг/м³.

3.5. Дослідження часу відновлення характеристик нанокompозитів після взаємодії з газами.

Для того, щоб сенсор на основі ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками, був комерційно привабливим та конкурентоспроможним, необхідно, щоб активне середовище характеризувалося малим часом десорбції (відновлення) та можливістю багаторазового використання без заміни активного середовища. Саме тому в роботі проводились дослідження релаксаційних властивостей досліджуваних нанокompозитів.

Після видалення газу з дослідної установки (див. розділ 2) протягом 1-2 хв реєструвалася зміна спектральних характеристик у залежності від часу перебування нанокompозитів без газу.

Для всіх досліджуваних нанокompозитів після взаємодії з SO_2 чи NO_2 та CO_2 спостерігається швидке повернення спектральних характеристик до початкового положення (до 40 с) [126]. Релаксаційні дослідження проводилися для нанокompозитів, які виявляють максимальну чутливість до кожного з досліджуваних газів. На рис. 3.25, 3.26 показано залежності зміни довжини хвилі короткохвильового та довгохвильового мінімумів пропускання світла для цих нанокompозитів від часу релаксації після взаємодії з SO_2 та NO_2 відповідно.

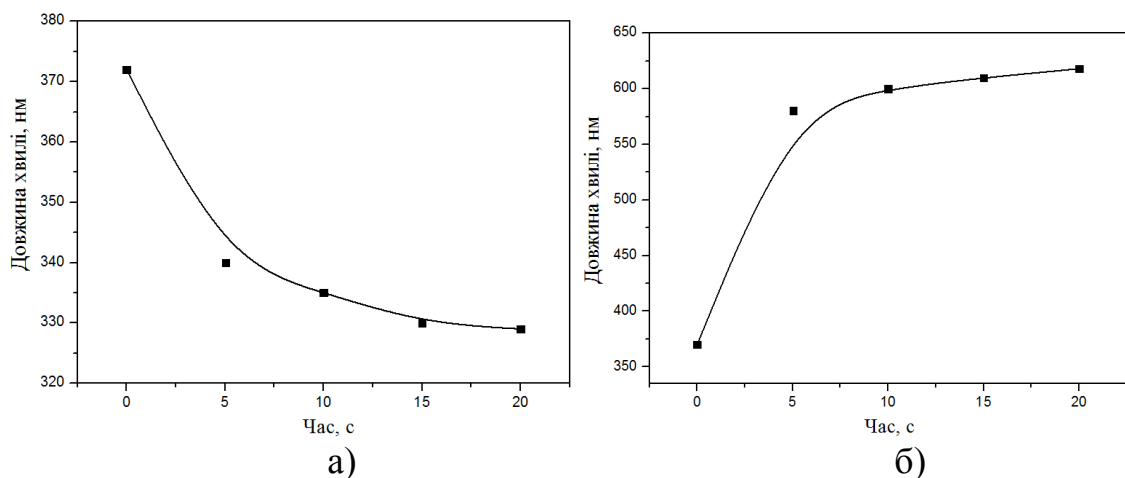


Рис. 3.25. Релаксаційні характеристики нанокompозиту на основі ХНС із концентрацією 5СВ 35% та домішкою 0,5 ваг % ДВНТ після взаємодії з SO_2 для короткохвильового(а) та довгохвильового (б) мінімуму

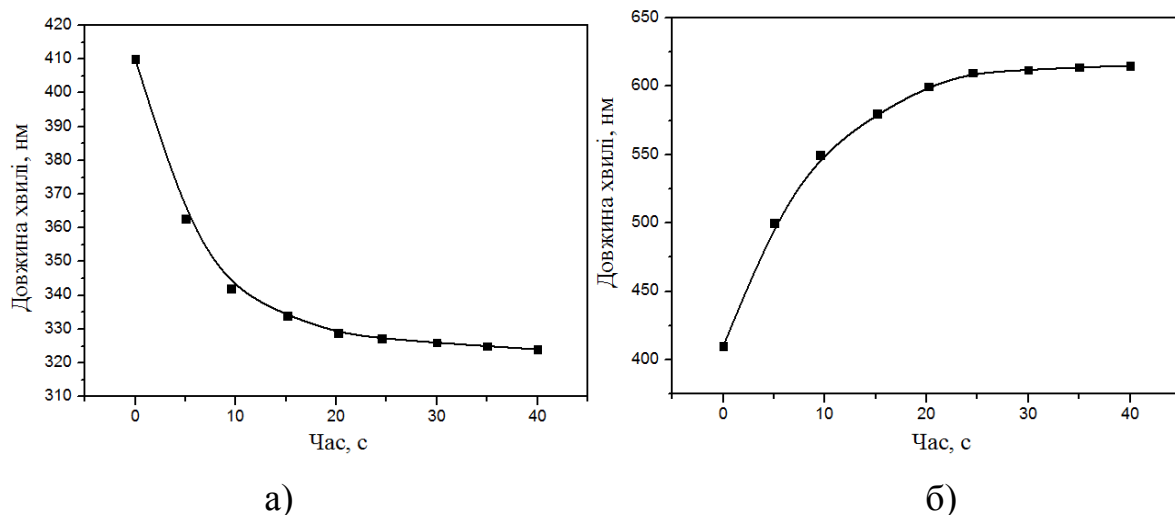


Рис. 3.26. Релаксаційні характеристики нанокompозиту на основі ХНС із концентрацією 5СВ 35% та домішкою 0,5 ваг % БВНТ після взаємодії з NO₂ для короткохвильового (а) та довгохвильового мінімуму

На рис. 3.27 показано характеристику часу відновлення спектра нанокompозиту, який проявляє максимальну чутливість до CO₂ після взаємодії з газом.

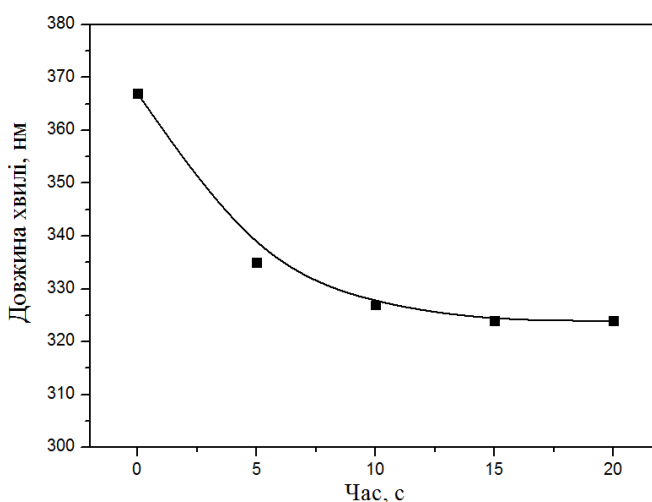


Рис. 3.27. Релаксаційні характеристики для нанокompозиту на основі ХНС із концентрацією 5СВ 25% та домішкою 0,5 ваг % БВНТ після взаємодії з CO₂ для короткохвильового мінімуму

Як видно з рисунків, час відновлення спектральних характеристик після взаємодії з SO₂ та CO₂ становить 20 с, після взаємодії з NO₂ – 40 с. Така швидкість відновлення нанокompозитів зумовлена тим, що основну роль у

зміні характеристик під дією газів відіграє взаємодія газів із вуглецевими нанотрубками. Як відомо, така взаємодія являє собою фізичну абсорбцію, що дає можливість газам легко зв'язуватись із нанотрубками та швидко від'єднуватись від них.

Висновки до третього розділу

У розділі проведено дослідження спектральних характеристик нематичного рідкого кристала 5CB під впливом SO_2 та NO_2 . Встановлено, що коефіцієнт спектральної чутливості 5CB до NO_2 становить $0,38 \text{ нм/мг/м}^3$, а до SO_2 – $0,41 \text{ нм/мг/м}^3$. Холестерико-нематичні суміші на основі холестеричного рідкого кристала BLO-61 та НПК 5CB з концентраціями 25 та 35 ваг.% підвищують коефіцієнт спектральної чутливості майже вдвічі.

Проведено дослідження розроблених нанокомпозитів на основі ХНС із різними типами та концентраціями ВНТ під дією CO_2 , SO_2 та NO_2 . На основі досліджень визначено оптимальні склади нанокомпозитів для кожного з газів, а саме:

- максимально чутливий до SO_2 нанокомпозит складається з 35 ваг.% НПК 5CB, 65 ваг.% ХПК BLO-61 та 0,5 ваг.% двостінних вуглецевих нанотрубок. Коефіцієнт спектральної чутливості до SO_2 становить для нього $13,32 \text{ нм/мг/м}^3$;

- максимально чутливим до NO_2 є ХНС із концентрацією 5CB 35 ваг.% та домішкою БВНТ 0,5 ваг.%. Коефіцієнт спектральної чутливості становить $4,7 \text{ нм/мг/м}^3$ на ділянці $10\text{--}60 \text{ мг/м}^3$. Це можна пояснити тим, що величина коефіцієнта спектральної чутливості визначається не тільки питомою поверхнею нанотрубок, але й кривизною цієї поверхні. У багатостінних нанотрубках кривизна поверхні циліндра значно менша ніж в одностінних, тому молекули легше сорбуються на них, що й зумовлює збільшення коефіцієнта спектральної чутливості;

- максимальна чутливість до CO_2 в діапазоні $0\text{--}60 \text{ мг/м}^3$ спостерігається для нанокомпозиту на основі ХНС, допованої двостінними нанотрубками з

концентрацією 0,5 ваг.%. Коефіцієнт спектральної чутливості в цьому діапазоні становить 1,2 нм/мг/м³, що майже в 7 раз більше ніж для ХНС із домішкою одностінних нанотрубок. У діапазоні 60–150 мг/м³ для цього нанокompозиту чутливість зменшується (коефіцієнт спектральної чутливості становить 0,1 нм/мг/м³), після чого спостерігається насичення.

Встановлено час відновлення нанокompозитів після взаємодії з газами, який становить 20 с для SO₂ та CO₂ та 40 с для NO₂. Враховуючи малий час відгуку та час відновлення нанокompозитів, їх можна використовувати як активний елемент оптичного сенсора газів. Отже, оптимізувавши систему обробки сигналу, можна отримати високочутливий оптичний сенсор газів багаторазового використання.

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБЛЕННЯ ОПТИЧНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВІ СИНТЕЗОВАНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

4.1. Побудова високочутливих оптичних систем сенсорів шкідливих газів на основі розроблених нанокompозитів

На сьогодні спостерігається широке використання сучасних мікроконтролерів у всіх областях людської діяльності, від найпростіших іграшок до складних приладів, пристроїв, керуючих систем. Мікроконтролери виявилися приладами, які поєднують можливості апаратних засобів вимірювання та перетворення аналогових сигналів, засобів керування виконавчими ланками з можливостями цифрової обробки інформації. Велике значення в можливості використання мікроконтролерів має поява на ринку дешевих мікроконтролерів, переважно восьмибітних. Водночас, у разі конкретного використання мікроконтролерів в апаратурі виникають завдання іншого плану, ніж при створенні суто апаратних засобів вирішення проблем вимірювання та керування.

По-перше, архітектурні особливості мікроконтролерів накладають певні обмеження чи змушують враховувати ці особливості при вирішенні конкретних завдань.

По-друге, застосування мікроконтролерів дає змогу по-новому ставити та вирішувати проблеми масштабування, лінеаризації передавальних функцій, початкового зсуву нуля.

По-третє, апаратні можливості в поєднанні з програмними дають змогу по-новому вирішувати конкретні проблеми чи використовувати методи, які раніше вважалися неприйнятними.

Для достовірної оцінки екологічного стану довкілля, під час розробки оптичних засобів контролю концентрації газу потрібно враховувати всі існуючі чинники спотворення вихідного сигналу відповідним засобом. Грунтовний аналіз та мінімізація впливу цих факторів сприяє оптимізації

метрологічних характеристик оптичного засобу контролю та збільшує точність і достовірність отриманої сенсором інформації.

На основі результатів досліджень спектральних характеристик холестерико-нематичних сумішей, допованих вуглецевими нанотрубками, та зміни їх під дією газів розроблено схему оптичного сенсора для визначення концентрації газів у середовищі.

Розроблена структурна схема (рис.4.1) складається з оптичного блоку (ОБ), побудованого на основі джерела світла (ДС), активного середовища (АС), та фотоперетворювача (ФП); блоку обробки (БО); блоку відображення інформації (БВІ); інтерфейсного блоку (ІБ), який підключається до ПК.

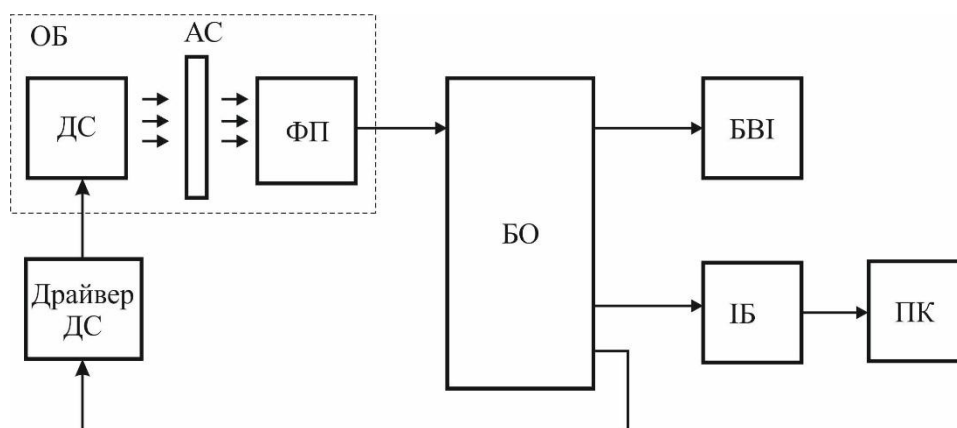


Рис.4.1. Структурна схема оптичного сенсора

Під час вимірювання оптичний промінь від джерела світла проходить через активне середовище сенсора та реєструється фотоперетворювачем. Сформований електричний сигнал надходить на блок обробки та оцифровується за допомогою вбудованого аналого-цифрового перетворювача. Отриманий цифровий код, аналізується відповідно до алгоритму вбудованого програмного забезпечення, а отриманий результат передається на БВІ, де відображається на рідкокристалічному дисплеї, а також передається на інтерфейсний блок для відображення інформації на ПК.

Досліджено три варіанти побудови оптичного блоку (рис. 4.2) У першому варіанті використано три світловипромінювальні елементи, зокрема світлодіоди LED_R (червоний), LED_G (зелений), LED_B (синій) та спільний

фоточутливий елемент, зокрема, фотодіод PHD (рис. 4.2 а). Такі світловипромінювачі можуть інтегруватися в єдиний корпус.

У другій схемі, навпаки, використано один спільний світловипромінювальний елемент, а саме, світлодіод LED, та три фоточутливі елементи, зокрема фотодіоди з селективною спектральною характеристикою – PHD_R , PHD_G та PHD_B (рис. 4.2, б). Така селективна спектральна характеристика забезпечується відповідними RGB фільтрами.

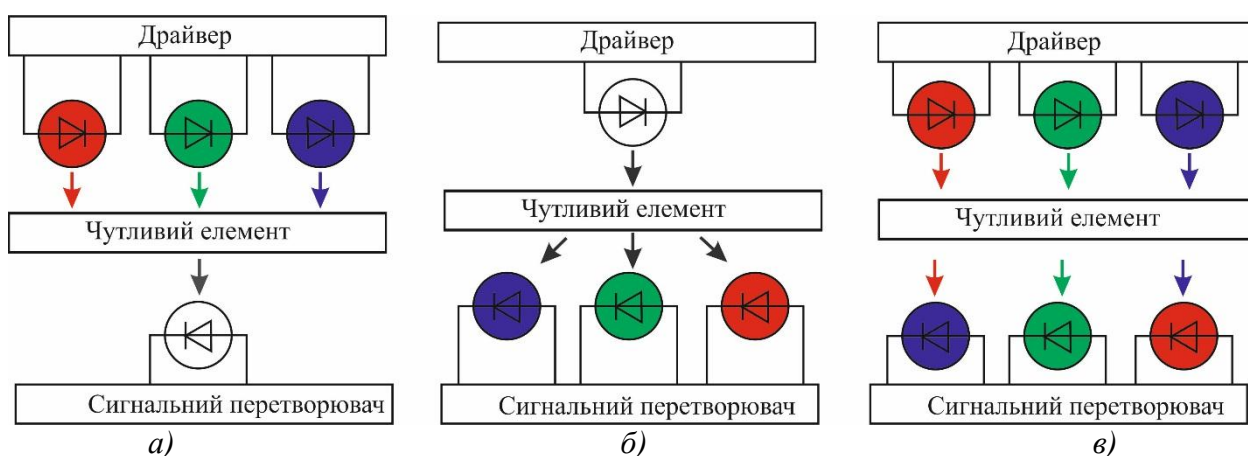


Рис.4.2. Структурні схеми оптичного блоку сенсора: а) з RGB світлодіодами та фотодіодом; б) – з одним світлодіодом та RGB фотодіодами; в) – з RGB світлодіодами та RGB фотодіодами

Третій варіант складається із трьох світловипромінювальних елементів, а саме, світлодіодів LED_R , LED_G , LED_B та трьох фоточутливих елементів – фотодіодів із селективною спектральною характеристикою – PHD_R , PHD_G та PHD_B (рис. 4.2, в).

Керування режимами роботи світлодіодів здійснюється за допомогою схеми драйвера, а сигнал фотодіода (фотострум) перетворюється, підсилюється та оцифровується за допомогою сигнального перетворювача. Інформативний сигнал являє собою три послідовно отримані RGB складові S_R , S_G , та S_B , за співвідношенням між якими визначають спектральну характеристику чутливого елемента [128].

Одержана з використанням RGB світлодіодів спектральна характеристика зображена на рис. 4.3.

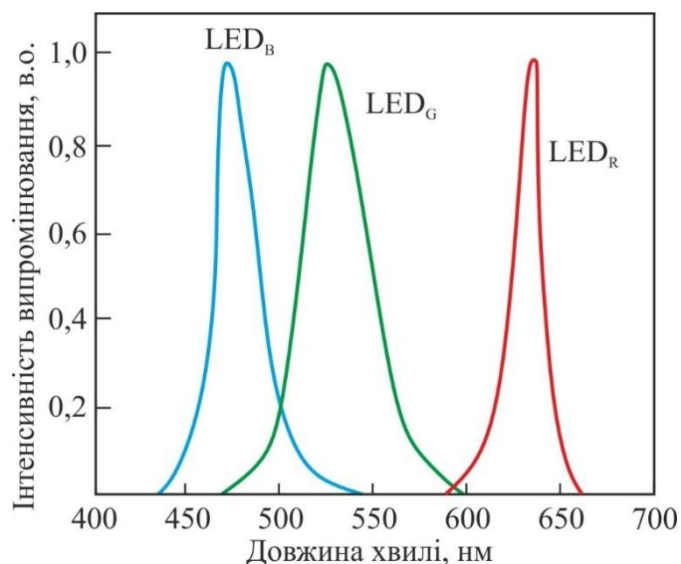


Рис.4.3. Спектральні характеристики інтегрованого модуля RGB світлодіодів [129]

Для розробки сенсора необхідно визначити сигнальні характеристики оптичного блоку, основні параметри якого визначаються властивостями активного елемента, а саме, довжиною хвилі максимального поглинання. Оптимізація параметрів сенсора проводиться за критерієм максимальної чутливості оптичного блоку. Для проведення такого експрес-аналізу проведено модельні дослідження з апроксимацією спектральних характеристик математичними функціями, зокрема функціями Гауса.

Спектральні характеристики світлодіодів, фотодіодів і активного середовища оптичних сенсорів у першому наближенні можна записати у вигляді функції Гауса:

$$f(x) = ae^{-\frac{(x-b)^2}{c^2}} \quad (4.1)$$

де a , b , c – константи, $e \approx 2,718$ число Ейлера.

Для більшої наочності константи цієї функції можна замінити відповідними параметрами функції нормального розподілу, зокрема медіанного значення та середньоквадратичного відхилення. Отже, спектральні характеристики R, G та B світлодіодів можна записати відповідними функціями:

$$f_R(\lambda) = A_R e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{RM})^2}{2\sigma_R^2}}, A_R = \frac{K_R}{\sigma_R\sqrt{2\pi}}, \quad (4.2)$$

$$f_G(\lambda) = A_G e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{GM})^2}{2\sigma_G^2}}, A_G = \frac{K_G}{\sigma_G\sqrt{2\pi}}, \quad (4.3)$$

$$f_B(\lambda) = A_B e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{BM})^2}{2\sigma_B^2}}, A_B = \frac{K_B}{\sigma_B\sqrt{2\pi}}, \quad (4.4)$$

де λ_{RM} , λ_{GM} , λ_{BM} – значення максимуму довжини хвилі випромінювання, σ_R , σ_G , σ_B – значення середньоквадратичних відхилень, що визначають відповідні ширини смуг випромінювання, K_R , K_G , K_B – лінійні коефіцієнти випромінювання.

Спектральну характеристику фотодіодів можна записати у вигляді:

$$f_P(\lambda) = A_P e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{PM})^2}{2\sigma_P^2}}, A_P = \frac{K_P}{\sigma_P\sqrt{2\pi}} \quad (4.5)$$

де λ_{PM} – максимальна довжина хвилі, σ_P – значення середньоквадратичного відхилення, що визначає ширину смуги фоточутливості, K_P – лінійний коефіцієнт фоточутливості.

Функція поглинання чутливого середовища має вигляд:

$$f_M(\lambda) = 1 - A_M e^{-\frac{(\lambda-\lambda_M)^2}{2\sigma_M^2}}, A_M = \frac{K_M}{\sigma_M\sqrt{2\pi}} \quad (4.6)$$

де λ_M – довжина хвилі мінімального пропускання, σ_M – значення середньоквадратичного відхилення, що визначає ширину смуги пропускання, K_M – лінійний коефіцієнт пропускання.

Отже, три складові S_R , S_G , S_B інформативного сигналу оптичного блоку оптичного сенсора записуємо у вигляді інтегралів із граничними значеннями мінімальної λ_{min} та максимальної λ_{max} довжин хвиль:

$$S_R = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f_{RS}(\lambda) d\lambda \quad (4.7)$$

де $f_{RS}(\lambda) = f_R(\lambda) \cdot f_P(\lambda) \cdot f_M(\lambda)$,

$$S_G = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f_{GS}(\lambda) d\lambda \quad (4.8)$$

де $f_{GS}(\lambda) = f_G(\lambda) \cdot f_P(\lambda) \cdot f_M(\lambda)$,

$$S_B = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f_{BS}(\lambda) d\lambda \quad (4.9)$$

де $f_{BS}(\lambda) = f_B(\lambda) \cdot f_P(\lambda) \cdot f_M(\lambda)$,

Крім того, для подальшого аналізу використовується нормований сумарний сигнал, який визначається як середнє значення трьох складових S_R , S_G , S_B :

$$S_N = \frac{S_R + S_G + S_B}{3} \quad (4.10)$$

Для визначення оптимальної конфігурації структурної схеми сигнальних перетворювачів оптичних сенсорів проведено експрес-аналіз спектральної чутливості для різних комбінацій світлодіодів і фотодіодів.

Вибрано типову спектральну характеристику нанокompозиту на основі ХНС (концентрація 5СВ становить 25 ваг.%), допованої багатостінними нанотрубками із концентрацією 0,5 ваг.%, яка характеризується двома мінімумами пропускання на довжинах хвиль 320 та 520 нм. З використанням формул 4.1-4.10 визначено нормований сумарний сигнал для отримання максимального значення вихідного сигналу, а також проведено апроксимацію спектрів системи світлодіод-активне середовище-фотодіод.

Досліджено схему, в якій джерелом випромінювання є три світлодіоди, а приймачем слугує один фотоперетворювач. RGB світлодіод 500RGB4E – це

суміщений в одному корпусі світлодіод червоного (625 нм), зеленого (520 нм) і синього (465 нм) кольорів, та високочутливий інтегральний фотоперетворювач ADP2212 (Analog Devices) з діапазоном фоточутливості 300-1000 нм [130].

У результаті апроксимації вищенаведених функцій отримано графічне зображення складових інформативного сигналу, спектральні характеристики наноконструкції та значення складових чутливості на кожному фотодіоді (рис. 4.4). Нормований сумарний сигнал для такої схеми становить $S_{N1.1} = 22,565$

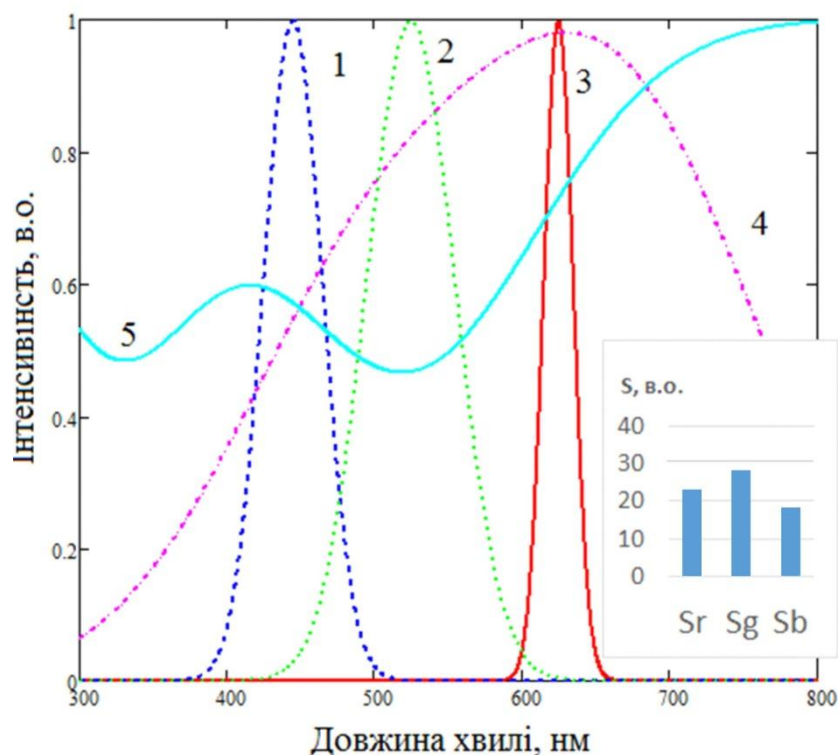


Рис.4.4. Нормовані спектральні характеристики активного елемента та складових інформативного сигналу: 1, 2, 3, – спектральні характеристики LED_B , LED_G та LED_R світло діода 500RGB4E [131]; 4 – спектральна характеристика фотоперетворювача ADP2212 [130]; 5 – спектральна характеристика активного елемента

У наступній схемі використано оптичний блок з одним білим світлодіодом Xlamp XP-E фірми GREE [132], та трьома фотодіодами з селективним пропусканням (RGB сенсор S9702 фірми HAMAMATSU) [133].

На рис. 4.5 показано нормовані спектральні характеристики активного елемента та складових інформативного сигналу, для системи з одним світлодіодом та RGB фотодіодом. Нормований сумарний сигнал становить $S_{N1.2}=9,937$.

Досліджено наступну схему оптичного блоку, коли мінімум пропускання чутливого елемента та максимум випромінювання світлодіода збігаються. Використовувався світлодіод LV CQBP-JZLX-BD-1 компанії OSRAM з максимумом випромінювання $\lambda_{max}=505$ нм [134]. Фоточутливий елемент – кремнієвий фотодіод S1133-14 фірми HAMAMATSU з діапазоном фоточутливості 300-1000 нм. Як і в попередніх прикладах отримано графічне зображення складових інформативного сигналу та спектральні характеристики активного елемента (рис. 4.6). Нормований сумарний сигнал становить $S_{N1.3}=20,017$.

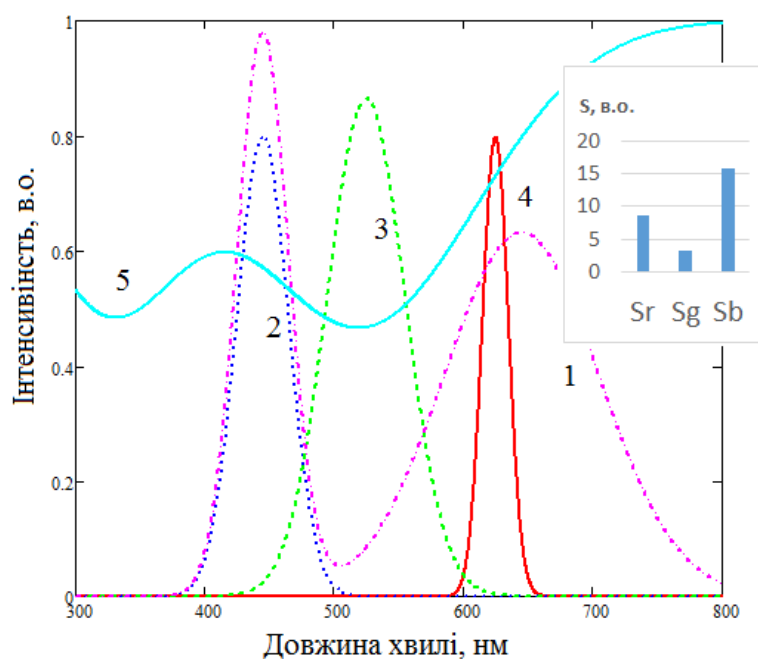


Рис.4.5. Нормовані спектральні характеристики активного елемента та складових інформативного сигналу для системи з одним світлодіодом та RGB фотодіодом: 1 – спектральна характеристика LED світлодіода Xlamp XP-E фірми GREE [132]; 2, 3, 4 – характеристики RGB сенсора S9702 фірми HAMAMATSU [133]; спектральна характеристика активного елемента

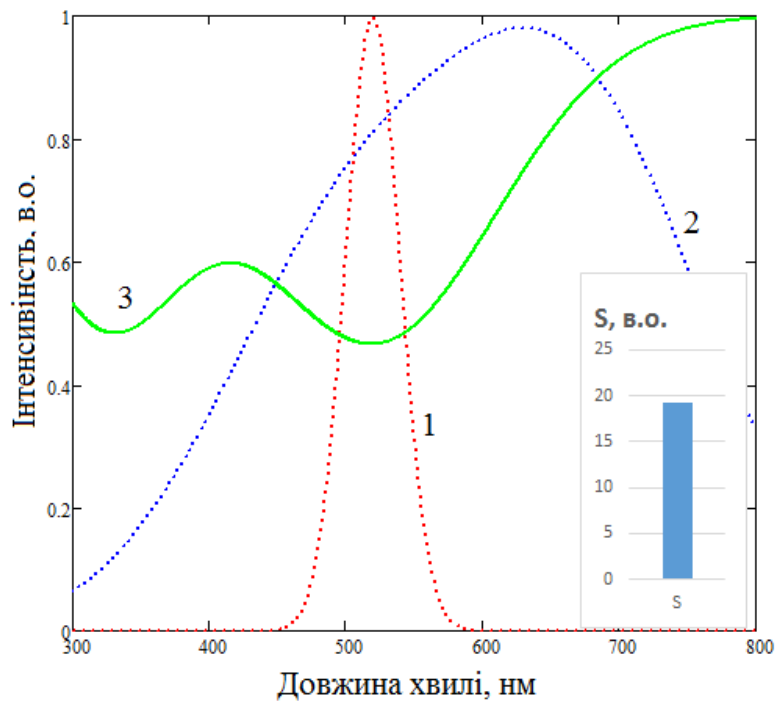


Рис.4.6.Спектральні характеристики активного елемента та складових інформативного сигналу: 1 – спектральна характеристика LED світлодіода LV CQBP-JZLX-BD-1 компанії OSRAM [134]; 2 – спектральна характеристика фотодіода S1133-14 фірми HAMAMATSU; 3 – спектральна характеристика активного елемента

Наступна схема складається з трьох світлодіодів, максимуми випромінювання яких близькі до мінімуму пропускання активного елемента. Використовуємо світлодіоди LV CRBP-HXJX-47-1 ($\lambda_{max}=475$ нм) [135], LV CQBP-JZLX-BD-1 ($\lambda_{max}=505$ нм) та LT CN5M-GAHB-25-1 ($\lambda_{max}=528$) [136] компанії OSRAM, а також фотодіод S1133-14 фірми HAMAMATSU з діапазоном фоточутливості 300–1000 нм.

Отримано графічне зображення складових інформативного сигналу та спектральні характеристики чутливого елемента із зазначенням складових чутливості на фотодіодах (рис. 4.7).

Нормований сумарний сигнал становить $S_{N1,4}=20,319$.

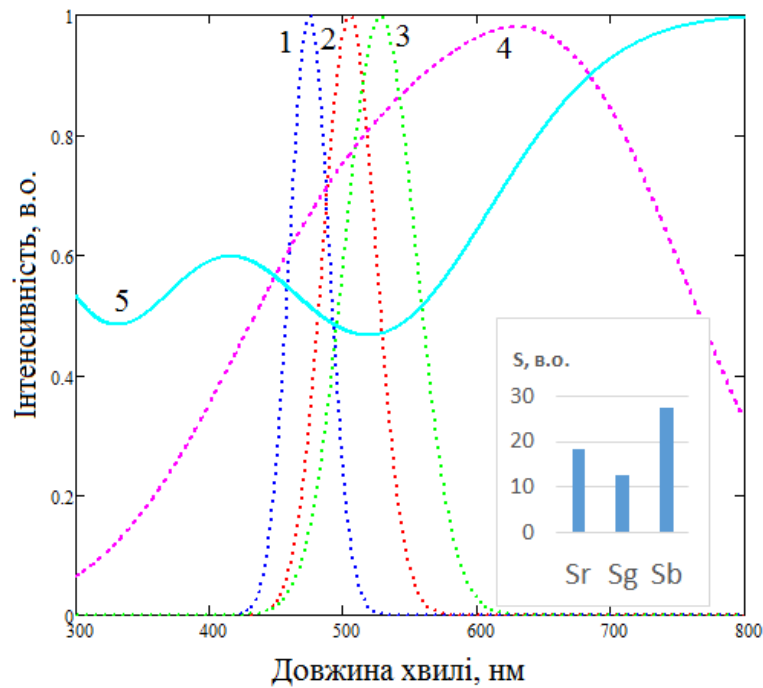


Рис.4.7. Спектральні характеристики активного елемента та складових інформативного сигналу: 1, 2, 3 – спектральні характеристики LED світлодіодів LV CRBP-HXJX-47-1 [135], LV CQBP-JZLX-BD-1 та LT CN5M-GAHB-25-1 [136] компанії OSRAM; 4 – спектральна характеристика фотодіода S1133-14 фірми HAMAMATSU; 5 – спектральна характеристика активного елемента

У наступній схемі використано п'ять світлодіодів, максимуми випромінювання яких близькі до мінімуму пропускання нанокompозиту: світлодіоди LD CN5M-4Q4R-35-1 ($\lambda_{max}=453$ нм) [137], LV CRBP-HXJX-47-1 ($\lambda_{max}=475$ нм), LV CQBP-JZLX-BD-1 ($\lambda_{max}=505$ нм), LT CN5M-GAHB-25-1 ($\lambda_{max}=528$) та LY CN5M-FAGA-36-1 ($\lambda_{max}=583$ нм) [138] компанії OSRAM, а також фотодіод S1133-14 фірми HAMAMATSU з діапазоном фоточутливості 300 – 1000 нм.

Апроксимовані графічні зображення складових інформативного сигналу та значення чутливості на кожному фотоприймачі зображено на рис. 4. 8). Нормований сумарний сигнал становить $S_{N1,5}=19,609$.

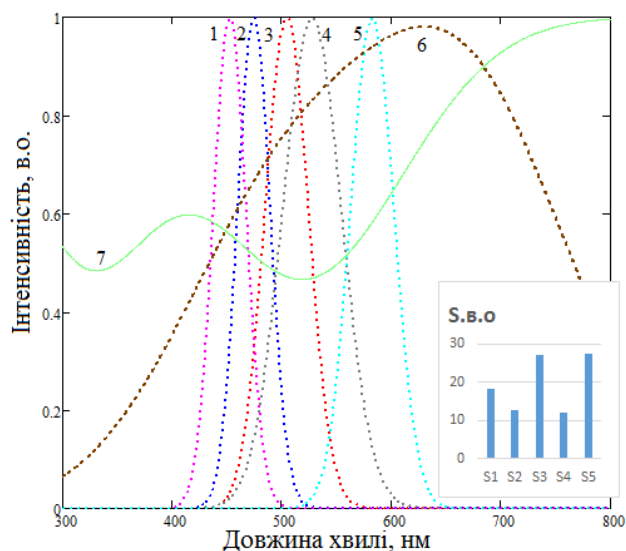


Рис. 4.8. Спектральні характеристики активного елемента та складових інформативного сигналу: 1, 2, 3, 4, 5 – спектральні характеристики LED світлодіодів LD CN5M-4Q4R-35-1 [137], LV CRBP-HXJX-47-1, LV CQBP-JZLX-BD-1, LT CN5M-GAHB-25-1 та LY CN5M-FAGA-36-1 [138] компанії OSRAM; 6 – спектральна характеристика фотодіода S113-14 фірми HAMAMATSU; 7 – спектральна характеристика активного елемента

Наступна схема з одним світлодіодом NLSL06S01A компанії NICHIA [139] та трьома фотодіодами, які вбудовані в один RGB-корпус S9702 фірми HAMAMATSU.

Отримано графічне зображення складових інформативного сигналу та спектральні характеристики активного елемента із зазначенням складових чутливості на фотодіодах (рис. 4.9). Нормований сумарний сигнал становить $S_{N1.6}=13,323$.

Досліджено схему оптичного блоку, в якій джерелом випромінювання є три світлодіоди, а приймачем слугує RGB сенсор S9702 фірми HAMAMATSU [133]. Використовувалися світлодіоди NLSB06S01 марки NICHIA з відповідними максимумами довжин хвиль червоного $\lambda_{RM}=(618-628)$ нм, зеленого з $\lambda_{GM}=(521-536)$ нм та синього з $\lambda_{BM}=(465-475)$ нм [139]. Апроксимовані характеристики RGB сенсора та світлодіодів показано на рис. 4.10. Нормований сумарний сигнал такого оптичного блоку становить $S_{N1.7}=19.810$.

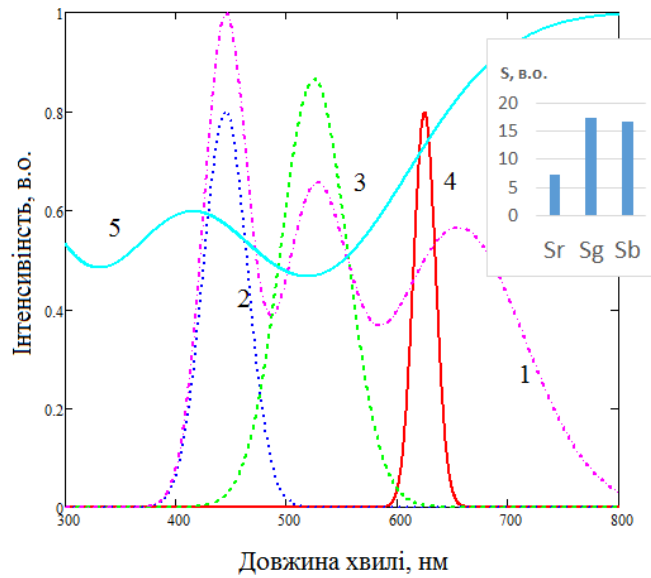


Рис.4.9. Нормовані спектральні характеристики активного елемента та складових інформативного сигналу, при одному світлодіоді та RGB фотодіоді: 1 – спектральна характеристика LED світлодіода NLSL06S01A компанії NICHIA [139]; 2, 3, 4 – характеристики RGB сенсора S9702 фірми HAMAMATSU; 5 – спектральна характеристика активного елемента

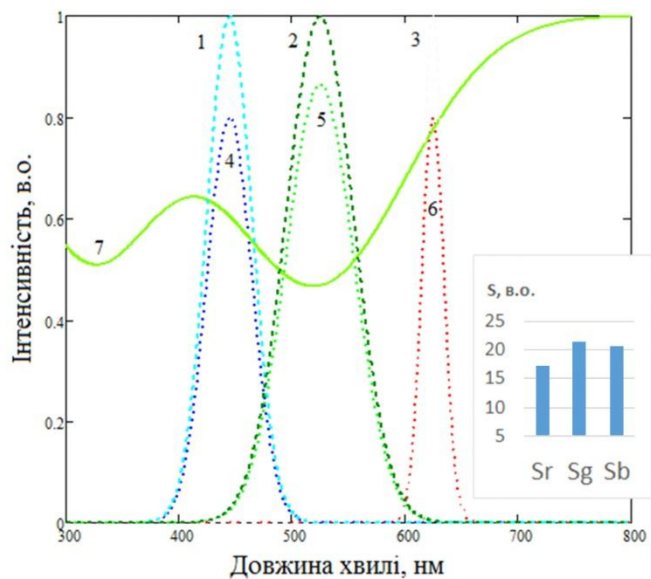


Рис.4.10. Нормовані спектральні характеристики активного елемента та складових інформативного сигналу: 1, 2, 3, – спектральні характеристики LED_B, LED_G та LED_R діодів NLSB06S01 марки NICHIA [140]; 4,5,6 — характеристики RGB сенсора S9702 фірми HAMAMATSU [133]; 7 – спектральна характеристика активного елемента

Отже, максимальне значення інформативного сигналу досягається для схеми з трьома RGB світлодіодами (червоного з $\lambda_{RM}=(618-628)$ нм, зеленого з $\lambda_{GM}=(521-536)$ нм та синього з $\lambda_{BM}=(465-475)$ нм) та одним фотодіодом. Така схема забезпечить отримання максимального інформативного сигналу сенсора, який у подальшому опрацьовується сигнальним перетворювачем. Використання такої схеми оптичного блоку (рис. 4.2 а) має перевагу з погляду вищої селективності, що зумовлено значно вужчими смугами випромінювання світлодіодів порівняно зі смугами пропускання оптичних фільтрів фотоприймачів [129].

4.2. Реалізація мікропроцесорного блоку аналізу та оброблення оптичного сенсора

Для досягнення оптимальних параметрів роботи системи використано контролер з максимальною кількістю функцій обробки вхідних сигналів. Для цього потрібно провести математичну обробку сигналів, причому одночасно вирішується задача самодіагностики, калібрування та аналіз реальних значень величин вхідних сигналів.

На основі проведеного аналізу характеристик мікроконтролерів та методів і засобів побутових вимірювальних систем для виконання пристрою для вимірювання інформаційного сигналу оптичного сенсора газів вибрано мікроконтролер ATmega328(ATMEL), структурна схема внутрішньої конфігурації якого наведена на рис. 4.11.

Мікроконтролер містить усі необхідні компоненти для реалізації сенсора, а саме: 14 цифрових входів/виходів (6 з яких можуть використовуватися як виходи широтно-імпульсної модуляції ШІМ), 6 аналогових входів, вбудовану флеш-пам'ять програм (32 Кб) і даних (1 Кб).

Основні характеристики мікроконтролера наведено в табл. 4.1. Робота мікроконтролера (МК) забезпечується зовнішніми елементами – кварцовим резонатором та схемою скидання.

Такий мікроконтролер використано на поширеній платформі Arduino Uno, яка уможливує зв'язок із комп'ютером та периферійними пристроями. Така мікропроцесорна система є функціонально завершеною і не потребує додаткових витрат для приєднання зовнішніх елементів, таких як задаючий генератор, стабілізатор напруги тощо.

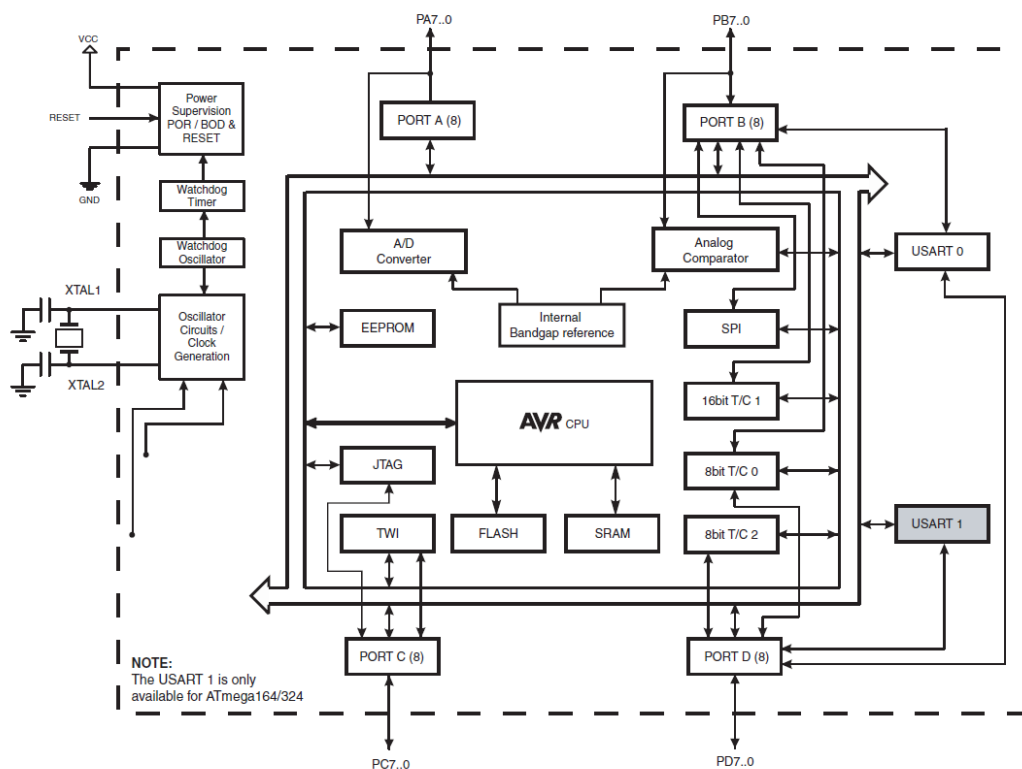


Рис.4.11. Структурна схема внутрішньої конфігурації ATmega328 [141]

Мікропроцесорний комплект Arduino Uno містить всі необхідні роз'єми для приєднання периферійних пристроїв та комп'ютера через USB-інтерфейс.

Для зв'язку з USB Arduino Uno використовує мікроконтролер ATmega328. Arduino Uno може житися через підключення USB або від зовнішнього джерела живлення. Джерело живлення вибирається автоматично.

Зовнішнє живлення може подаватися через перетворювач напруги AC/DC або акумуляторною батареєю. Перетворювач напруги підключається за допомогою роз'єму з кроком 2,1 мм із центральним позитивним полюсом.

Кожний із 14 цифрових виводів Uno може бути налаштований як вхід або вихід, використовуючи функцію `pinMode()`, `digitalWrite()`, і `digitalRead()`. Виводи працюють при напрузі 5 В. Кожний вивід має навантажувальний резистор 20-50 кОм та може пропускати до 40 мА, що дає можливість використовувати пряме під'єднання джерела світла оптичної системи без додаткового драйвера.

Таблиця 4.1.

Основні характеристики мікроконтролера Atmega328

Робоча напруга	5 В
Вхідна напруга (рекомендована)	7-12 В
Вхідна напруга(гранична)	6-20 В
Цифрові входи/виходи	14 (6 з яких можуть використовуватися як виходи ШІМ)
Аналогові входи	6
Постійний струм через вхід/вихід	40 мА
Флеш-пам'ять	32 кБ, з яких 0,5 кБ використовується для зберігання завантажувача,
Оперативна пам'ять	2 КБт
EEPROM	1 КБт
Тактова частота	16 МГц
Термін придатності	20 років при температурі 85 °С, 100 років при 25 °С
Робоча температура	Від -40°С до 105°С

Використання вбудованого ШІМ уможливорює регулювання яскравості джерела світла оптичного блоку та самокалібрування сенсора під час експлуатації.

Функціональна схема оптичного сенсора на основі МК наведена на рис.4.12.

Під час роботи мікроконтролер формує імпульси керування джерелом оптичного випромінювання (трима світлодіодами) через відповідні транзисторні ключі.

Вхідний оптичний сигнал, який пройшов через досліджуване активне середовище, реєструється фоточутливим елементом (інтегральним фотоперетворювачем). Сформована на ньому напруга надходить по чергово з кожного каналу через аналоговий комутатор і підсилюється операційним підсилювачем (ОП). Перемикання вхідних напруг здійснюється через цифрові порти мікроконтролера (PB0, PB1) шляхом встановлення відповідного коду, який відповідає вхідному інформаційному каналу, після чого подається на аналоговий вхід мікроконтролера (A0/PC0), який, своєю чергою, через мультиплексор (MUX) з'єднаний із вбудованим аналого-цифровим перетворювачем (ADC).

Отриманий цифровий код використовується для аналізу та оброблення відповідно до алгоритму, закладеного у внутрішній пам'яті мікроконтролера. За допомогою вбудованого програмного забезпечення реалізується функція перетворення зміни оптичного випромінювання у значення концентрації газу в досліджуваному середовищі. Цифрове значення, отримане в результаті вимірювання, через цифрові порти виводу DIN/OUT відображається на світлодіодному індикаторі або на сегментному рідкокристалічному дисплеї LCD1602.

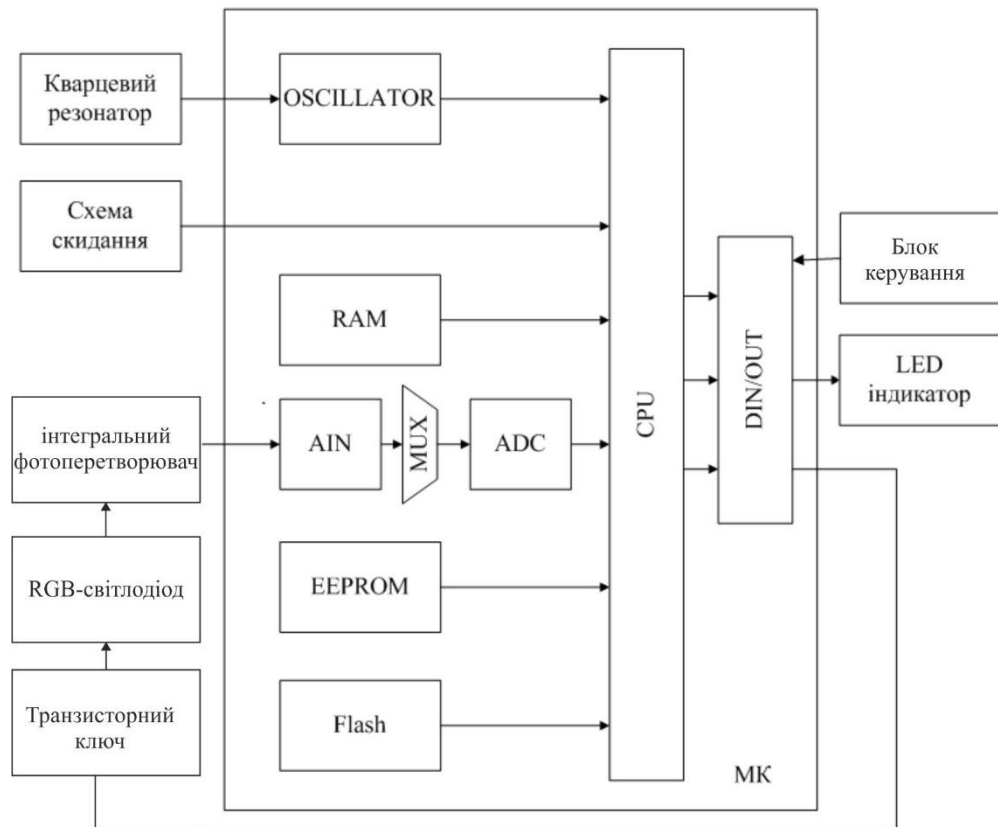


Рис. 4.12. Функціональна схема мікропроцесорного оптичного сенсора

Відповідно до результатів моделювання реалізовано інтерфейсний блок, який приєднується до стандартної платформи Arduino Uno та LCD. Зовнішній вигляд розробленого оптичного блоку сенсора показано на рис. 4.13.

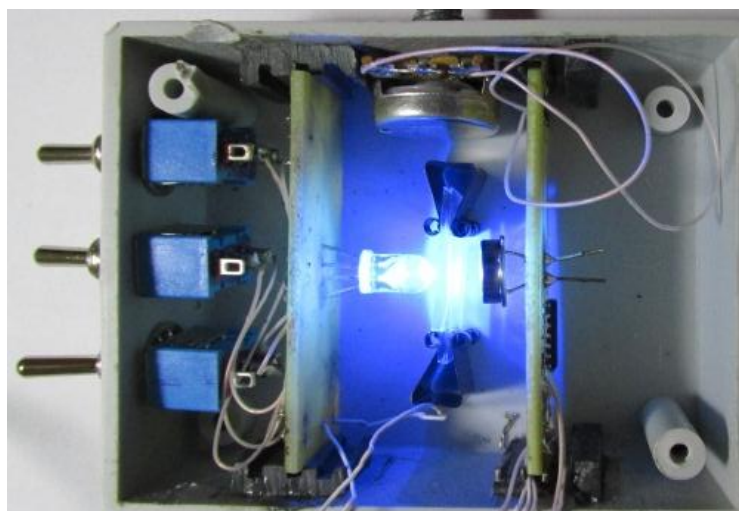


Рис.4.13. Зовнішній вигляд розробленого оптичного блоку сенсора шкідливих газів

4.3. Створення експериментального зразка портативного сенсора шкідливих газів NO_2 , CO_2 та SO_2

На основі структурної схеми та проведених досліджень створено портативний сенсор шкідливих газів.

У роботі проведено тестові вимірювання кожного газу (NO_2 , CO_2 та SO_2) за допомогою розробленого оптичного сенсора. Для вимірювання NO_2 як активне середовище вибрано створений нами наноккомпозит на основі ХНС із концентрацією 5СВ 35 ваг. % та домішкою БВНТ 0,5 ваг. %. Сенсор поміщався в дослідний бокс, до якого подавався газ із концентрацією 0-60 мг/м^3 із кроком 5 мг/м^3 . У цьому діапазоні концентрацій коефіцієнт спектральної чутливості має максимальне значення. Було визначено вихідний струм для кожної концентрації газу.

На основі проведених вимірювань отримано залежність вихідного струму оптичного блоку сенсора від концентрації NO_2 . Як видно із залежності, похибка вимірювання становить не більше 0,5%.

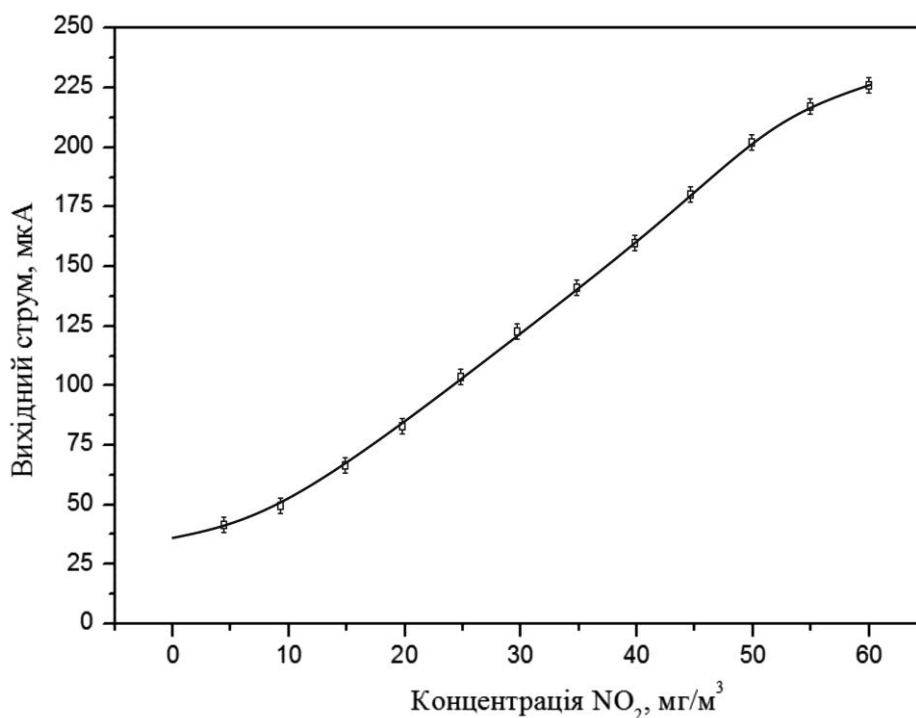


Рис.4.14. Залежність вихідного струму оптичного блоку від концентрації NO_2

Для вимірювання SO_2 як активне середовище вибрано створений нами наноккомпозит на основі ХНС із концентрацією 5СВ 35 ваг. % та домішкою ДВНТ 0,5 ваг. %. Сенсор поміщався в дослідний бокс, до якого подавався газ із концентрацією 0-60 mg/m^3 із кроком 5 mg/m^3 . Значення вихідного струму визначається для кожної концентрації газу. На основі проведених вимірювань побудована залежність вихідного струму оптичного блоку сенсора від концентрації SO_2 .

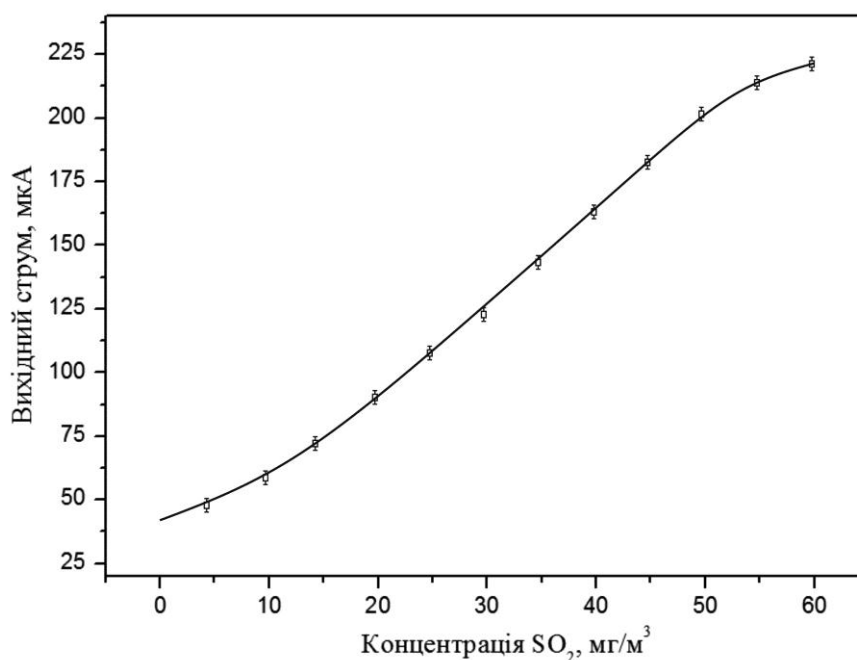


Рис. 4.15. Залежність вихідного струму оптичного блоку сенсора від концентрації SO_2

Для калібрування розробленого оптичного сенсора CO_2 газу як активне середовище вибрано наноккомпозит на основі ХНС із концентрацією 5СВ – 25 ваг. % та домішкою двостінних вуглецевих нанотрубок із концентрацією 0,5 ваг. %. Експеримент проводився за вищеописаною методикою. На основі проведених вимірювань побудована залежність вихідного струму оптичного блоку сенсора від концентрації CO_2 . За допомогою змінного резистора для такого сенсора вибирається максимальний коефіцієнт підсилення, оскільки активне середовище має меншу чутливість, тому мінімальний вихідний струм за відсутності газу становить 120 мкА.

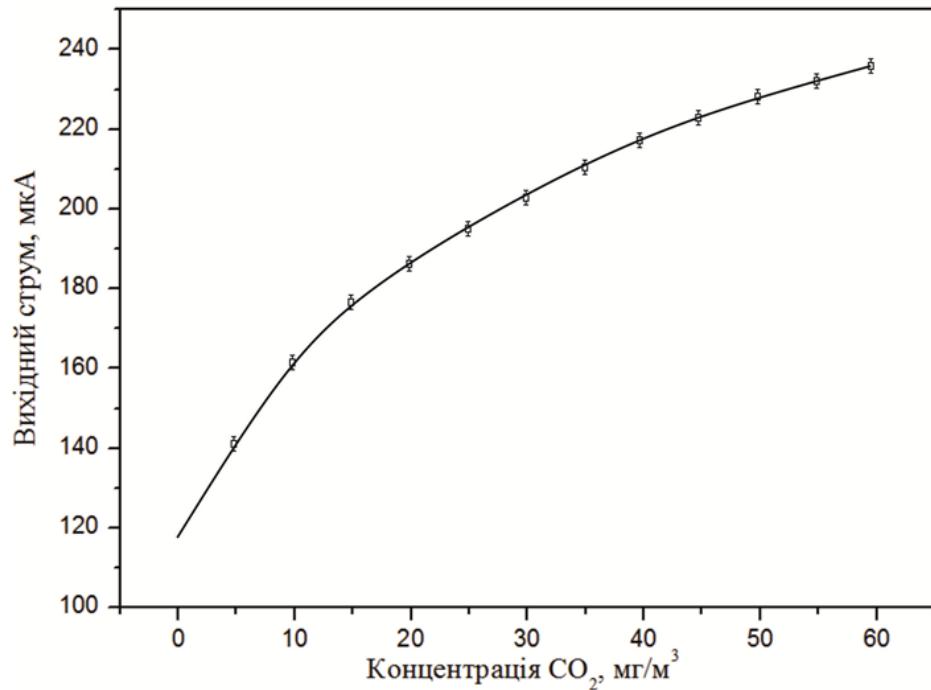
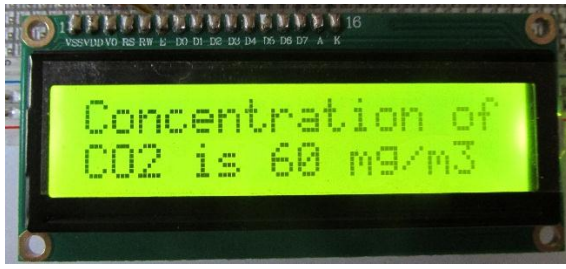


Рис.4.16. Залежність вихідного струму оптичного блоку сенсора від концентрації CO₂

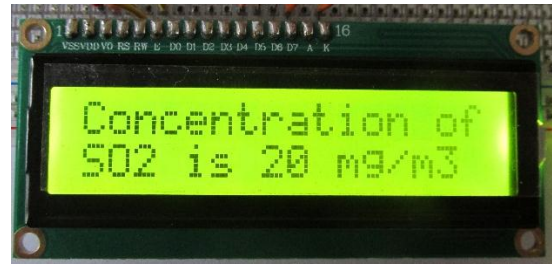
На основі проведених вимірювань у програмному середовищі Arduino розроблено код прошивки мікроконтролера, який дає змогу проводити коригування результатів вимірювання з урахуванням зовнішніх параметрів. Розроблено гнучкий алгоритм обробки інформаційних сигналів, згідно з яким забезпечується лінійність функції перетворення оптичних сигналів.

Розроблений експериментальний зразок сенсора протестований та проведені вимірювання концентрації шкідливих газів. Для цього сенсор поміщався у дослідний бокс до якого подавались гази із певною концентрацією. Результат вимірювання концентрації газів розробленим експериментальним зразком виводиться на рідкокристалічний дисплей LCD1602 (рис.4.17).

Як видно з отриманих результатів, розроблений сенсор має високі метрологічні характеристики, а точність вимірювання не перевищує похибки 0,5%.



а)



б)



в)

Рис.4.17. Результати вимірювання концентрації шкідливих газів: а) CO_2 ; б) SO_2 ; в) NO_2 виведені на рідкокристалічний дисплей LCD1602

Відповідно до результатів експериментальних досліджень різних типів газів розроблено внутрішнє програмне забезпечення для мікроконтролера Atmega328. Під час побудови програмної прошивки підібрано коригувальні коефіцієнти для функції перетворення вихідного інформаційного сигналу, завдяки чому можна проводити вимірювання з необхідною точністю.

Використання цього принципу забезпечує вимірювання концентрації газів із мінімальними налаштуваннями. Фактично, здійснюється лише вибір певної підпрограми за допомогою блоку керування. Крім того, наявність вбудованої пам'яті мікроконтролера дає змогу проводити статистичний збір і запам'ятовування результатів вимірювання для подальшого аналізу та розрахунку коригувальних коефіцієнтів. Такий підхід до реалізації програмного забезпечення значно розширює функціональні можливості сенсора та дозволяє проводити реєстрацію інших типів газових середовищ на основі розробленої оптичної системи. У такий спосіб створення сенсорів для виявлення інших газів полягає лише в заміні активного середовища оптичної системи.

Порівняння основних характеристик розроблено сенсора із існуючими сучасними сенсорами наведено в табл. 4.2 – 4.3.

Таблиця 4.2.

Порівняльні характеристики газових сенсорів NO₂ [142]

Матеріал чутливого елемента	Тип сенсора	Межа визначення, нм/мг/м ³	Час відгуку, с	Час відновлення, с
ОВНТ	Резистор	0,044	<600	600 (під УФ)
(ДВНТ/БВНТ)	Резистор	0,1	7200	7200
ОВНТ	Польовий транзистор	2	600 при 200 °С	3600 при 200 °С
Епітаксіальна плівка графена	Провідність	<0,01	50–100 при 22 °С	-
Pt–MWCNTs	Резистор	0,003	<600 при 200 °С	>600 при 200 °С
Наноккомпозит на основі ХНС допованої БВНТ	Оптичний	2	<40	<40

Таблиця 4.3.

Порівняльні характеристики газових сенсорів SO₂ [143]

Матеріал чутливого елемента	Тип сенсора	Межа визначення, нм/мг/м ³	Час відгуку, с	Час відновлення, с
ОВНТ	Спектроскопія	-	4	4
ОВНТ	Резистор	-	<3600	<3600
ДВНТ	Резистор	10	<1200	<2000
Інші матеріали	-	0.6	<600	>600
Наноккомпозит на основі ХНС допованої ДВНТ	Оптичний	2	<40	<20

Висновки до четвертого розділу

За результатами отриманих досліджень розроблено структурну схему оптичного сенсора газу, в якій, завдяки використанню сучасних електронних компонентів, досягнуто високих метрологічних параметрів. Запропонований підхід до побудови оптичних сенсорів використовує гнучкі програмні алгоритми обробки інформаційних сигналів і може бути використаний для практичної реалізації аналогічних сенсорів.

Розроблено методику експрес-аналізу спектральної чутливості оптичного блоку сенсора, на основі якої можна виявити максимальну чутливість оптичного блоку на основі RGB світлодіодів. Для проведення експрес-аналізу використано модельні дослідження з апроксимацією спектральних характеристик функціями Гауса. Такі дослідження показали, що максимальне значення інформативного сигналу спостерігається для схеми з трьома RGB світлодіодами (червоного з $\lambda_{RM}=(618-628)$ нм, зеленого з $\lambda_{GM}=(521-536)$ нм та синього з $\lambda_{BM}=(465-475)$ нм) та одним фотодіодом, або інтегральним фотоперетворювачем). Така схема забезпечить отримання максимального інформативного сигналу сенсора, який у подальшому опрацьовується сигнальним перетворювачем.

На основі розроблених нанокомпозитів створено високочутливу оптичну систему для визначення концентрації шкідливих газів. Висока чутливість системи досягається завдяки підібраним спектральним характеристикам джерела світла та фотоперетворювача відповідно до спектральних характеристик нанокомпозитів. Вибрані спектральні характеристики забезпечують формування нормованого сумарного сигналу, який становить $S=22,565$.

Розроблену оптичну систему використано для виготовлення мікропроцесорного аналізатора газового середовища. Завдяки розробленому алгоритму програмного забезпечення мікропроцесора досягнута можливість вимірювання різних типів газів без зміни структурної схеми, а лише зі

зміною складу активного середовища. На основі результатів досліджень реалізовано високочутливі, малогабаритні сенсори шкідливих газів (NO_2 , SO_2 та CO_2). Практично підтверджено результати досліджень та наведено реальні характеристики чутливості сенсорів та залежності зміни вихідного струму від концентрації газів. Досягнуто високої точності вимірювання концентрації газів. Похибка вимірювань не перевищує 0,5%.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що нематичний рідкий кристал 5CB після взаємодії з NO_2 та SO_2 змінює свої спектральні характеристики. Коефіцієнт спектральної чутливості 5CB до NO_2 становить $0,38 \text{ нм/мг/м}^3$, до SO_2 – $0,41 \text{ нм/мг/м}^3$. У холестерико-нематичній суміші на основі 5CB та холестеричного рідкого кристала BLO-61 на спектральній характеристиці виявлено два мінімуми довжини хвилі пропускання, перший з яких міститься в короткохвильовій, а другий – у довгохвильовій області спектра. Короткохвильовий мінімум обумовлений власним піком поглинання нематичного рідкого кристала, який спостерігається на довжині хвилі 322 нм (чистий 5CB характеризується власним піком поглинання на довжині хвилі 350 нм), довгохвильовий мінімум залежить від концентрації нематичного рідкого кристала в суміші. Така зміна довжини хвилі власного піку поглинання НРК в холестерико-нематичній суміші призводить до збільшення коефіцієнта спектральної чутливості до SO_2 в 1,85 разу, до NO_2 – у 2 рази.

2. Розроблено нові активні середовища сенсорів шкідливих газів CO_2 , NO_2 та SO_2 на основі ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками, у яких інформаційний сигнал формується за рахунок селективного пропускання оптичного випромінювання через активне середовище, яке взаємодіє з газами. Показано, що допування ХНС вуглецевими нанотрубками призводить до збільшення коефіцієнта спектральної чутливості. Вуглецеві нанотрубки, адсорбуючи вказані гази, змінюють свої фізичні параметри, що приводить до зміни спектральних характеристик нанокompозиту, до складу якого вони входять, що покладено в основу розробленого оптичного сенсора. Час реакції та релаксації нанокompозитів під час взаємодії з газами SO_2 та CO_2 становить менше 20 с, при взаємодії з NO_2 – менше 40 с, що зумовлено фізичним механізмом сорбції газів вуглецевими нанотрубками.

3. Удосконалено методику вимірювання спектральних характеристик нанокompозиту під впливом газів у реальному часі, а також методику оброблення їх із використанням програмного забезпечення Origin Pro з використанням функцій Гауса. Проведено дослідження зміни спектральних характеристик нанокompозитів на основі ХНС, допованих вуглецевими нанотрубками, під впливом CO_2 , NO_2 та SO_2 та встановлено, що взаємодія нанокompозиту з газами призводить до зсуву двох мінімумів пропускання нанокompозиту в зустрічному напрямку з утворенням спільного мінімуму.

4. Розроблено нові нанокompозити для оптичних сенорів шкідливих газів:

– для SO_2 – нанокompозит із концентрацією 35 ваг.% НРК 5СВ, 65 ваг.% ХРК ВЛО-61 та 0,5 ваг.% двостінних вуглецевих нанотрубок, який забезпечує коефіцієнт спектральної чутливості сенсора $13,32 \text{ нм/мг/м}^3$;

– для NO_2 – нанокompозит із концентрацією 5СВ 35 ваг.% та домішкою БВНТ 0,5 ваг.%. Коефіцієнт спектральної чутливості становить $4,7 \text{ нм/мг/м}^3$ на ділянці $10\text{--}60 \text{ мг/м}^3$;

– для CO_2 – нанокompозит на основі ХНС, допованої двостінними нанотрубками з концентрацією 0,5 ваг.%. Коефіцієнт спектральної чутливості в діазоні $0\text{--}60 \text{ мг/м}^3$ становить $1,2 \text{ нм/мг/м}^3$, що майже в 7 раз більше ніж для ХНС із домішкою одностінних нанотрубок.

5. Розроблено оптичний блок сенсора системи: джерело світла – активне середовище – фотоприймач, а також алгоритм програмного забезпечення, що дає можливість також здійснювати реєстрацію та контроль інших газів. Максимальний вихідний сигнал оптичного блоку сенсора забезпечується узгодженими спектральними характеристиками джерела світла, фотоперетворювача та розроблених нанокompозитів оптичного сенсора. Це забезпечує формування нормованого сумарного сигналу, який становить $S=22,565$, що забезпечує максимальне співвідношення сигнал-шум.

6. Розроблено оптичні сенсори шкідливих газів SO₂, NO₂ та CO₂ з мінімальним порогом визначення концентрації газів 5 мг/м³, часом відгуку та часом відновлення, що не перевищує 40 с, температурним інтервалом роботи сенсора 10-70 °С, з похибкою вимірювання ± 0,5 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Федішин Б. М. Хімія та екологія атмосфери/ Навчальний посібник / Б. М. Федішин, Б. В. Борисюк, М. В. Вовк. – Київ: Державний агроекологічний університет. - К. : Алерта, 2003. – 272 с..
2. Комплексний аналіз екологічного стану атмосферного повітря міста Києва на основі сучасних ГІС-технологій [Електронний ресурс] // Українська екологічна асоціація Зелений світ. – 2012. – Режим доступу до ресурсу: http://www.zelenysvit.org.ua/?page=projects_view&npage=1&id=3.
3. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks [Електронний ресурс] // U.S. Environmental Protection Agency. – 2016. – Режим доступу до ресурсу: <https://www3.epa.gov/climatechange/Downloads/ghgemissions/US-GHG-Inventory-2016-Main-Text.pdf>.
4. Mass transfer in coal seams for CO₂ sequestration / F. Y. Wang, Z. H. Zhu, P. Massarotto, V. Rudolph. // AIChE Journal. – 2007. – №53. – С. 1028–1049.
5. Intergovernmental Panel on Climate Change : Second Assessment Report [Електронний ресурс] // Climate Change. – 1995. – Режим доступу до ресурсу: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.htm.
6. Novel optical NO₂-selective sensor based on phthalocyaninato-iron (II) incorporated into a nanostructured matrix. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – №113. – С. 630–638.
7. Вплив діоксиду азоту на організм людини та НПС. [Електронний ресурс] // Нова екологія. – 2012. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.novaecologia.org/voecos-377-1.html>
8. Вплив діоксиду сірки на організм людини та НПС . [Електронний ресурс] // Нова екологія. – 2012. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.novaecologia.org/voecos-376-1.html>

9. Іщенко В. А. Високочутливі засоби контролю малих концентрацій газів: монографія / В. А. Іщенко, В. Г. Петрук. – Вінниця: ВНТУ, 2010. – 138 с.
10. Петрук В. Г. Система газового аналізу для газифікованих житлових приміщень / В. Г. Петрук, І. В. Васильківський В. А. Іщенко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2005. – № 6. – С. 20–24.
11. Офіційна web-сторінка ТОВ «Екотест» [електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.ecotest.kharkov.ua>.
12. Офіційна web-сторінка НПП «Оріон» [електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.orion.com.ua>.
13. Офіційна web-сторінка ЗАТ «Оптек» [електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.optec.ru>.
14. Офіційна web-сторінка Enmet Corporation [електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.enmet.com>.
15. Офіційна web-сторінка корпорації Fuji Electric Systems [електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.fic-net.jp/eng>.
16. Офіційна web-сторінка фірми «Yokogawa» [електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.yokogawa.com>
17. Офіційна web-сторінка Interscan Corporation [електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.gasdetection.com>.
18. Офіційна web-сторінка корпорації MKS Instruments [електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.mksinst.com>.
19. Lackner M. Tunable diode laser absorption spectroscopy(TDLAS) in the process industries—a review / Lackner. // Reviews in Chemical Engineering. – 2007. – №23. – С. 65–147.
20. Мікроелектронні сенсори фізичних величин: Науково-навчальне видання. В 3 томах. / [Вуйцік В., Готра З.Ю., Готра О.З. та ін.]: за ред. З.Ю. Готри. – Львів: Ліга-Прес. – Т. 2. – 2003. – 595 с.

21. Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHYpre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230–2380 nm region / [K. Bogumil, J. Orphal, T. Homann та ін.]. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2003. – №157. – С. 167–184.
22. Ingle J. D. *Spectrochemical Analysis* / J. D. Ingle, S. R. Crouch. – London: Prentice-Hall, 1988. – 590 с.
23. Levy D. Field identification of unknown gases and vapors via IR spectroscopy for homeland security and defense / D. Levy, E. G. Diken. // *IEEE Sensors Journal*. – 2010. – №10. – С. 564–571.
24. Hodgkinson J. Optical gas sensing: a review / J. Hodgkinson, R. P. Tatam. // *Measurement Science and Technology*. – 2012. – №24. – С. 012004–012063.
25. Concentration evaluation method using broadband absorption spectroscopy for sulfur dioxide monitoring / [F. Xu, Z. Lv, Y. G. Zhang та ін.]. // *Applied Physics Letters*. – 2006. – №88. – С. 231109–231112.
26. Wolffenbuttel R. F. State-of-the-art in integrated optical microspectrometers / Wolffenbuttel. // *IEEE trans instrumentation measurement*. – 2004. – №53. – С. 197–202.
27. Crocombe R. A. Miniature optical spectrometers: the art of the possible, part IV: new near- infrared technologies and spectrometers / Crocombe. // *Spectroscopy*. – 2008. – №23. – С. 26–44.
28. MEMS-based microspectrometer technologies for NIR and MIR wavelengths / L. P. Schuler, J. S. Milne, L. M. Dell, L. Faraone. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2009. – №42. – С. 133001–133014.
29. Crocombe R. A. Micro-optical instrumentation for process spectroscopy / R. A. Crocombe, D. C. Flanders, W. Atia. // *Proceedings of SPIE*. – 2004. – №5591. – С. 11–25.
30. Meyyappan M. *Carbon Nanotubes: Science and Applications* / Meyyappan. – London: CRC Press, 2004. – 310 с.

31. NO₂ and CO gas adsorption on carbon nanotubes: experiment and theory / [S. Santucci, S. Picozzi, F. Di Gregorio та ін.]. // The Journal of chemical physics. – 2003. – №119. – С. 10904–10910.
32. Hsieh S. C. A theoretical investigation of the effect of adsorbed NO₂ molecules on electronic transport in semiconducting single-walled carbon nanotubes / S. C. Hsieh, S. M. Wang, F. Y. Li. // Carbon. – 2011. – №49. – С. 955–965.
33. Peng S. Chemical control of nanotube electronics / S. Peng, K. Cho. // Nanotechnology. – 2000. – №11. – С. 57–60.
34. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles / J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu. // Nanotechnology. – 2002. – №13. – С. 195–200.
35. Adsorption and separation of binary and ternary mixtures of SO₂, CO₂ and N₂ by ordered carbon nanotube arrays: grand-canonical Monte Carlo simulations / M. Rahimi, J. K. Singh, F. Müller-Plathe // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – №18. – С. 4112–4120
36. Effect of plasma treatment on multi-walled carbon nanotubes for the detection of H₂S and SO₂ / X. Zhang, B. Yang, X. Wang, C. Luo, // Sensors. – 2012. – №12(7), 9375–9385.
37. Capture of CO₂ from flue gas via multiwalled carbon nanotubes / [F. Su, C. Lu, W. Chen та ін.]. // Science of the total environment. – 2009. – №407. – С. 3017–3023.
38. Gas Sensor Array Based on Metal-Decorated Carbon Nanotubes / [A. Star, V. Joshi, S. Skarupo та ін.]. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – №110. – С. 21014–21020.
39. Chemically Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes as Ammonia Sensors / [E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch та ін.]. // The Journal of Physical Chemistry, B. – 2004. – №108. – С. 19717–19720.

40. Poly(m-aminobenzene sulfonic acid) functionalized single-walled carbon nanotubes based gas sensor / [T. Zhang, S. Mubeen, E. Bekyarova та ін.]. // *Nanotechnology*. – 2007. – №18. – С. 165504–165510.
41. Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia / [S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, та ін] // *Applied Physics Letters*.—2002.—Vol. 80, № 24.—P. 4632–4636.
42. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor / [S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard та ін.]// *Applied Physics Letters*.—2003.—Vol. 83, № 11.—P. 2280—2282.
43. A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor / K. G. Ong, K. Zeng, and C. A. Grimes // *IEEE Sensors Journal*.— 2002.— Vol. 2, № 2.— P. 82—88.
44. Carbon Nanotubes With Adsorbed Au for Sensing Gas / [L. Zheng-Dong, H. Chih-Hung, Y. Sheng-Joue et al.] // *IEEE Sensors Journal*.—2013.—Vol. 13, № 6.—P. 2423—2427.
45. Carbon nanotubes sensors for gas and organic vapour detection / [J. Li Y. Lu, M. Cinke et al.] // *Nano Letters*.—2003.—Vol. 3, № 7.—P. 929—933.
46. Разработка методики распознавания образцов газовых смесей с помощью мультисенсорной системы мониторинга / Е.И. Кравченко, В.В. Петров, А.С. Варезников // *Инженерный вестник Дона*.— 2012.— №4.— С 42-47
47. Ionization gas sensing in a microelectrode system with carbon nanotubes / Z. Hou, D. Xu, and B. Cai // *Applied Physics Letters*.—2006.—Vol. 89, № 21.—P. 213502.
48. Распределение постоянного электрического поля в узких окнах, вскрытых в окисле при термополевым легировании кремния / Д.А. Сеченов, И.И. Черепяхин, В.В. Петров // *Известия ВУЗов – Электроника*.— 2000.— №3.— С. 21-26.

49. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes / [A. Modi, N. Koratkar, E. Lass et al.] // *Nature*.— 2003.— Vol. 424, № 6945.—P. 171—174.
50. A carbon nanotube field-emission electron source / W. A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte // *Science*.— 1995.— Vol. 270, № 5239.— P. 1179—1180.
51. High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube / N. de Jonge, Y. Lamy, K. Schoots, T. H. Oosterkamp // *Nature*.— 2002.— Vol. 420, № 6914.—P. 393—395.
52. Ильин О. Разработка и исследование технологических основ формирования ориентированных массивов углеродных нанотрубок для чувствительных элементов газовых сенсоров : дис. канд. техн. наук : 05.27.01 - Твер / Ильин О. – Таганрог, 2015. – 172 с
53. CNT sensors for detecting gases with low adsorption energy by ionization / S. Kim // *Sensors*.—2006.—Vol. 6, № 5.—P. 503—513.
54. Исследование влияния поверхностного электрического поля на энергию взаимодействия молекул газа с поверхностью газочувствительного оксидного материала / В.В. Петров // *Известия ТРТУ*.— 2006.— С.90 – 91.
55. A MEMS-Based Ionization Gas Sensor Using Carbon Nanotubes and Dielectric Barrier / [J. Wu, H. Liu, Y Wang et al.] // *Proceedings of the 3rd IEEE International Conference on Nano-Micro Engineering and Molecular System*.— 2008.— P.824-827.
56. Microelectronic liquid crystal structure of electronic technic for biosensors // *XIV International Congress of Medical Science. Abstract Book*. – Sofia, Bulgaria. – P.77.
57. Модифікація холестеричних рідких кристалів активними нанорозмірними домішками для елементів електронної техніки: монографія / М. В. Вісьтак, З. Ю. Готра, О. Є. Сушинський; за ред. д-ра

техн. наук, проф. З.Ю. Готри. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 292 с.

58. Liquid Crystal Colloids: A Novel Composite Material Based on Liquid Crystals / Fukuda J. // Journal of the Physical Society of Japan . –2009. –Vol. 78. – P. 041003-041011.
59. Рідкокристалічна електроніка: монографія за ред. д-ра техн. наук, проф. З.Ю. Готри / [З. Ю. Готра, Р. Я. Зелінський, З. М. Микитюк та ін.]. – Львів: Априорі, 2010. – 531 с.
60. Cholesteric liquid crystal doped nanosized magnetite as active medium of optical gas sensor / [O. Aksimentyeva, Z. Mykytyuk, A. Fechan et al] // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2014. – Vol. 589. – P. 83-89.
61. Nanocomposite on the basis of the silicon dioxide doped with cholesteric liquid crystals a material primary transducers of optical sensors / [Z. Hotra, M. Vistak, Z. Mikityuk et al] // Proceedings of SPIE. – 2014. – Vol. 91027. – P. 91027F-1–91027F-6.
62. Зміна динамічних характеристик холестеричних рідких кристалів під впливом нанорозмірних домішок / [З. М. Микитюк, А. В. Фечан, О. Є. Сушинський та ін] // Міжнародний науково-технічний журнал “Оптико-електронні -інформаційно-енергетичні технології”. – 2012. – №1 (24). – С.70-76.
63. Оптичні характеристики структур на основі полімерної плівки з холестеричним рідким кристалом. / З. М. Микитюк, О. Є. Сушинський, Т. В. Пристай, А. З. Гнат // Тези тринадцятої відкритої науково-технічної конференції професорсько-викладацького складу ІТРЕ з проблем електроніки, Львів, Україна. –2013. – С. 27.
64. Liquid crystal implanted into polymer matrix as a primary transducer of optoelectronic sensor / Z. Mykytyuk, A. Fechan, O. Sushynskyi, T. Prystay // 2013 2nd International Symposium on Quantum, Nano and Micro Technologies (ISQNM 2013), December 1-2, 2013, Singapor. – P. 135.

65. Nanocomposites based on mesoporous aluminum oxide with cholesteric liquid crystal / [Z. Hotra, Z. Mykytyuk M.Vistak et al // 25th International Liquid Crystal Conference, 29 June - 4 July 2014, Dublin, Ireland. – P. 276.
66. Cholesteric liquid crystal doped by nanosize magnetite as an active medium of optical gas sensor Electronic processe in organic materials / [O. Aksimentyeva, Z. Mykytyuk, A. Fechan et al] // 9-th International Conference, May 20-24, 2013, Lviv, Ukraine, – P.50.
67. Первичные преобразователи. Датчики [Электронный ресурс.] Режим доступа: <http://automation-system.ru/main/65-regulyator/regulation-systems/15-50-pervichnye-preobrazovateli-datchiki.html>
68. A compact NIR fiber-optic diode laser spectrometer for CO and CO₂: analysis of observed 2f wavelength modulation spectroscopy line shapes / Engelbreht R. // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2004. – 60. P. 3291-3298.
69. Оптоелектронний сенсор монооксиду вуглецю на основі холестеричного рідкого кристала легованого магнетитом Fe₂O₃ / [З. Ю. Готра, М. В. Вістак, З. Ю. Микитюк та ін]// Міжнародний науково-технічний журнал “Оптико-електронні -інформаційно-енергетичні технології”. – 2012. – №1 (24). – С.94-99.
70. Carbon monoxide intoxication: an updated review / L. Prockop, R. Chichkova // *Journal of the Neurological Sciences* . – 2007. – Vol. 262(1–2). – P. 122–130.
71. Моделирование устройств на микроконтроллерах с помощью программы ISIS из пакета PROTEUS VSM. // Міжнародний науково-технічний журнал “Радио” – 2005. – №4. – С. 5- 6.
72. Нанокompозит на основі рідкокристалічного матеріалу допованого нітритом алюмінія для оптоелектронного сенсора діоксиду сірки / [Т.В. Пристай, З.М. Микитюк, О.Є. Сушинський та ін.] // Міжнародний

науково-технічний журнал “Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології”. – 2013. – № 3.(26) – С.121-130.

73. Полімер-диспергований рідкокристалічний матеріал як активне середовище первинного перетворювача оптичного сенсора / [О. З. Готра, А.В. Фечан, О. Є. Сушинський та ін.] // Міжнародний науково-технічний журнал “Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології”. – 2013. – № 2.(26) – С.131-135.
74. Чутливий елемент оптичного сенсора діоксиду сірки / Т. В. Пристай, З. М. Микитюк, А. В. Фечан // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2015. – №29(1). – С. 150-154.
75. The optical self-contained generator based on the liquid-crystal cell / Z. Mykytyuk, A. Fechan, V. Dmytrah, O. Yasynovska // Proceeding of the IXth International Conference TCSET’2008. – Lviv-Slavsko, Ukraine. – 2008. – P.140 – 141.
76. Эффект потери поляризационной зависимости дифракционного отражения в хиральных фотонных кристаллах при наличии анизотропного дефекта / А.А. Геворгян // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, №16. – С. 18 – 27.
77. Phototuning of the lasing spectra of doped cholesteric liquid crystals / [I.P. Ilchishin, O.V. Yaroshchuk, E.A. Shaidyuk et al.] // Ukrainian Journal of Physics. – 2005. – V. 50, № 12. – P. 1333 – 1338.
78. Cholesteric liquid crystal doped nanosized magnetite as active medium of optical gas sensor / [O. Aksimentyeva, Z. Mykytyuk, A. Fechan et al.]// Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2014. – Vol. 589. – P. 83-89
79. Sensing of carbon monoxide with porous Al₂O₃ intercalated with Fe₃O₄ nanoparticles-doped liquid crystal / [M. Vistak, O. Sushynskiy, Z. Mykytyuk et al] // Sensors and Actuators A: Physical. – 2015. – №235, P. 165-170.

80. Optoelectronic multi-sensor of SO₂ and NO₂ gases / [Z. Mykytyuk, A. Fechan, V. Petryshak et al.]. // Proceeding of the XIIIth International Conference TCSET'2016. – 2016. – C. 402–405.
81. Baughman R. H. Carbon nanotubes-the routetoward applications / R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. Heer. // Science. – 2002. – №297. – C. 787–792.
82. Robertson J. Mater growth of nanotubes for electronics / Robertson. // Today. – 2007. – №10. – C. 36–43.
83. Javey A. The 2008 Kavli Prize in Nanoscience: carbon nanotubes / Javey. // ACS Nano. – 2008. – №2. – C. 1329–1335.
84. Nanotube molecular wires as chemical sensors / [J. Kong, N. Franklin, C. Zhou et al.]. // Science. – 2000. Vol. 287. – №5453. – C. 622–625.
85. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes / P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl // Science. – 2000. Vol. 287. – №5459. – P. 1801-1804.
86. Snow E. S. Chemical vapor detection using single-walled carbon nanotubes / E. S. Snow, F. K. Perkins, J. A. Robinson. // Chemical Society Reviews. – 2006. – Vol. 35. – №9. – P. 790–798.
87. Hotra Z. Investigation the influence of carbon monoxide on the spectral characteristics of cholesteric liquid crystal-Fe₂O₃ nanodopant system / Z Hotra, Z. Mykytyuk, O. Sushynskyy, O. Shymchyshyn, O. Chaban, V. Petryshak // Proceedings of the XIth International Conference TCSET'2012. – Lviv-Slavske, Ukraine – 2012. – P. 475-476. .
88. Nanocomposite based on a liquid crystal doped with aluminum nitride nanotubes for optical sensor of sulfur dioxide / [T. Prystay, M. Vistak, Z. Mykytyuk et al] // Journal of the SID. – 2015. – Vol. 23/9. – P. 438-442
89. Виявлення токсичних концентрацій монооксиду вуглецю на організм людини із використанням нанорозмірних домішок магнетитів, легованих у рідкокристалічну матрицю / М.В. Вісьтак, О. Є. Сушинський //

Експериментальна та клінічна фізіологія і біохімія. – 2014. – № 2 (66). – С. 38–43.

90. Sensor network based on gas smart sensors for environmental monitoring / [Z. Mykytyuk, A. Fechan, V. Petryshak та ін.]. // Proceedings of the XIth International Conference TCSET'2012. – Lviv-Slavske, Ukraine. – 2012. – P. 503–504.
91. Chen B. H. Quantum effects on adsorption isotherm of hydrogen in strongly confining twisted carbon nanotubes / B. H. Chen. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40 – №38. – С. 12993–13002.
92. Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde / R.Wang, D. Zhang, Y. Zhang, C. Liu. // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110 – №37. – С. 18267–18271.
93. Петришак В. С. Активне середовище оптичних сенсорів газів на основі холестерико-нематичних сумішей, допованих вуглецевими нанотрубками / В. С. Петришак, Микитюк З.М., Вісьтак М.В. // Фізико-технологічні проблеми передавання, обробки та зберігання інформації в інфокомунікаційних системах: Матеріали V-ї міжнародної науково-практичної конференції. – Чернівці: «Місто». – 2016. С. 268-269.
94. Dresselhaus M. S. Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund. – Kentucky: Academic press, 1996. – 965 с.
95. Materials science: The smallest carbon nanotube / [L. C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara et al.] // Nature. – 2000. – №408. – P. 50–51.
96. Kaushik B. K. Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects: Analysis and Design / B. K. Kaushik, M. K. Majumder. – Springer. – 2015. – 86 p.
97. Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А. В. Елецкий. // Успехи физических наук. – 2002. – Т.172. – №4. – С. 401–438.

98. Adsorption of SO₂ by typical carbonaceous material: a comparative study of carbon nanotubes and activated carbons / [F. Sun, J. Gao, Y. Zhu et al.] // Adsorption. – 2013. – Vol.19. – №5. – P. 959–966.
99. Pietraß T. Gas Adsorption on Carbon Nanotubes / Pietraß. // Modern Magnetic Resonance. – Springer Netherlands. – 2008. – C. 1479–1485.
100. Carbon nanotubes: present and future commercial applications / M. F.De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart. // Science. – 2013. – Vol. 339. – №6119. – C. 535–539.
101. Nanotube molecular wires as chemical sensors / [J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou et al.]. // Science, New Series. – 2000. – Vol. 287. – №5453. – P. 622–625.
102. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes / P. G.Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. // Science. – 2000. – Vol. 287. – №5459. – P. 1801–1805.
103. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls / [D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries et al.]. // Nature. – 1993. – Vol. 363. – №6430. – P. 605–607.
104. Saito R. Physics Properties of Carbon Nanotubes / R. Saito, G. Dressehaus, M. Dressehaus. – London: Imperial college press, 1998. – 259 p.
105. Ong K. A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor / K. Ong, K. Zeng, C. Grimes. // IEEE Sensors Journal. – 2002. – №2. – P. 82–88.
106. Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films / [L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny et al.]. // Applied Physics Letters. – 2003. – №82. – C. 961–963.
107. NO₂ and CO gas adsorption on carbon nanotubes: experiment and theory / [S. Santucci, S. Picozzi, F. Di Gregorio et al.]. // The Journal of chemical physics. – 2003. – №119. – C. 10904–10910.

108. Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon nanotubes / H.Chang, J. D. Lee, S. M. Lee, Y. H. Lee. // Applied Physics Letters. – 2001. – №79. – C. 3863–3865.
109. Nanotube molecular wires as chemical sensors / [J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou et al.]. // Science. – 2000. – №287. – C. 622–625.
110. Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon nanotubes / H.Chang, J. D. Lee, S. M. Lee, Y. H. Lee. // Applied Physics Letters. – 2001. – №79. – C. 3863–3865.
111. First-principle study of SO₂ molecule adsorption on Ni-doped vacancy-defected single-walled (8, 0) carbon nanotubes / [W. Li, X. M. Lu, G. Q. Li et al.]. // Applied Surface Science. – 2016. – №364. – C. 560–566.
112. Adsorption of SO₂ by typical carbonaceous material: a comparative study of carbon nanotubes and activated carbons / [F. Sun, J. Gao, Y. Zhu et al.]. // Adsorption. – 2013. – №19. – C. 959–966.
113. Theoretical calculation of the gas-sensing properties of Pt-decorated carbon nanotubes / [X. Zhang, Z. Dai, L. Wei et al.]. // Sensors. – 2013. – №13. – C. 15159–15171.
114. Gas-sensing simulation of single-walled carbon nanotubes applied to detect gas decomposition products of SF₆ in PD / X.Zhang, F. Meng, Z. Wang, J. Li. // In Electrical Insulation Conference (EIC) IEEE. – 2011. – №2011. – C. 132–135.
115. Characterization and mechanisms of H₂S and SO₂ adsorption by activated carbon / [L. Shi, K. Yang, Q. Zhao et al.]. // Energy & Fuels. – 2015. – №29. – C. 6678–6685.
116. Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles / J.Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu. // Nanotechnology. – 2002. – №13. – C. 195–200.

117. Controlled growth of super-aligned carbon nanotube arrays for spinning continuous unidirectional sheets with tunable physical properties / [K. Liu, Y. Sun, L. Chen та ін.]. // Nano letters. – 2008. – №8. – С. 700–705.
118. Defects in individual semiconducting single wall carbon nanotubes: Raman spectroscopic and in situ Raman spectroelectrochemical study / [M. Kalbac, Y. P. Hsieh, H. Farhat та ін.]. // Nano letters. – 2010. – №10. – С. 4619–4626.
119. Carbon nanotube– metal cluster composites: a new road to chemical sensors / Q.Zhao, N. M. Buongiorno, W. Lu, J. Bernholc. // Nano letters. – 2005. – №5. – С. 847–851.
120. Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes / [M. Kaempgen, C. K. Chan, J. Ma та ін.]. // Nano letters. – 2009. – №9. – С. 1872–1876.
121. Schottky-type response of carbon nanotube NO₂ gas sensor fabricated onto aluminum electrodes by dielectrophoresis / [J. Suehiro, H. Imakiire, S. Hidaka та ін.]. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – №114. – С. 943–949.
122. Gate modulation in carbon nanotube field effect transistors-based NH₃ gas sensors / [N. Peng, Q. Zhang, Y. C. Lee та ін.]. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – №132. – С. 191–195..
123. Silicon dioxide nanoporous structure with liquid crystal for optical sensors. / [O. Sushynskiy, M. Vistak, Z. Gotra та ін.]. // In SPIE Photonics Europe. – 2014. – С. 91271F–91271F.
124. Highly sensitive active medium of sensor NO₂, based on cholesteric nematic mixture with impurities of carbon nanotubes / V.Petryshak, Z. Mikityuk, M. Vistak, U. Sevenova. // Sensors and Actuators A: Physical. – 2017. (у друці)
125. A DFT study of SO₂ and H₂S gas adsorption on Au-doped single-walled carbon nanotubes / X.Zhang, Z. Dai, Q. Chen, J. Tang. // Physica Scripta. – 2014. – №89. – С. 065803.

126. Highly sensitive active medium of primary converter SO₂ sensors based on cholesteric-nematic mixtures, doped by carbon nanotubes / [V. Petryshak, Z. Mikityuk, M. Vistak та ін.]. // Proceedings of SPIE. – 2017. (у друці)
127. Petryshak V. Modification of cholesteric-nematic mixtures by carbon nanotubes for active medium of CO₂ optical sensor / V. Petryshak, Z. M. Mykytyuk, O. Sushynskyy. // Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016. – 2016. – С. 85
128. Color-Shift Keying and Code-Division Multiple-Access Transmission for RGB-LED Visible Light Communications Using Mobile Phone Camera / Shin-Hao Chen, Chi-Wai Chow // IEEE Photonics Journal. – 2014. – Vol. 6, №.6 – PP.1-7.
129. Експрес-аналіз спектральної чутливості оптоелектронних сенсорів на основі функцій Гауса / Голяка, Р. Л., Пристай, Т. В., Петришак, В. С. // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2016.– № 30(2), – С. 89-96.
130. ADPD2212 - Low Noise, High Sensitivity Optical Sensor, 2016, 13 p. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/ADPD2212.pdf>
131. 500RGB4E - Суміщений в одному корпусі світлодіод, 2016, 2p. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://cdn.sparkfun.com/datasheets/Components/LED/YSL-R596AR3G4B5C-C10.pdf>
132. Cree. Product family data sheet [Електронний ресурс.] Режим доступу: <http://www.cree.com/~media/Files/Cree/LED-Components-and-Modules/XLamp/Data-and-Binning/XLampXPE.pdf>.
133. Hamamatsu photon is our business. Si photodiodes [Електронний ресурс.] Режим доступу: http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/s9702_kspd1071e.pdf
134. OSRON Signal. LV CQBP [Електронний ресурс.] Режим доступу: http://www.osram-os.com/Graphics/XPic3/00127094_0.pdf/LV%20CQBP%20-%20OSRON%20Signal.pdf.

135. OSRON Signal. Datasheet. LB CRBP [Электронный ресурс.] Режим доступа: http://www.osram-os.com/Graphics/XPic6/00127088_0.pdf/LB%20CRBP%20-%20OSRON%20Signal.pdf/
136. OSRON SX. Datasheet. LT CN5M [Электронный ресурс.] Режим доступа: http://www.osram-os.com/Graphics/XPic0/00072605_0.pdf.
137. OSRON SX. Datasheet. LD CN5M [Электронный ресурс.] Режим доступа: http://www.osram-os.com/Graphics/XPic9/00160183_0.pdf/LD%20CN5M%20-%20OSRON%20SX.pdf.
138. OSRON SX. Datasheet. LY CN5M [Электронный ресурс.] Режим доступа: http://www.osram-os.com/Graphics/XPic5/00160189_0.pdf/LY%20CN5M%20-%20OSRON%20SX.pdf.
139. Nichia corporation. Specifications for standart LED. NLSB06S01A [Электронный ресурс.] Режим доступа до ресурсу: <https://www.nichia.co.jp/specification/products/sled/NLSL06S01A-E.pdf>
140. Nichia corporation. Specifications for standart LED. NLSB06S01 [Электронный ресурс.] Режим доступа до ресурсу: <https://www.nichia.co.jp/specification/products/sled/NLSB06S01-E.pdf>
141. Atmel 8-bit microcontroller with 4/8/16/32kbytes in-system programmable flash [Электронный ресурс] / Atmel. – 2015. – Режим доступа до ресурсу: http://www.atmel.com/images/Atmel-8271-8-bit-AVR-Microcontroller-ATmega48A-48PA-88A-88PA-168A-168PA-328-328P_datasheet_Complete.pdf
142. NO_x sensing one- and two-dimensional carbon nanostructures and nanohybrids: Progress and perspectives / [N. Iqbala, A. Afzala, N. Cioffia at al.]. // Sensors and Actuators B: Chemica. – 2013. – №181. – P. 9–21.
143. Humidity-assisted selective reactivity between NO₂ and SO₂ gas on carbon nanotubes / [F. Yao, D. Duong, S. Lim at al.]. // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – №21. – P. 4502–4508.