

БАКАЛАВРИАТ



СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY

Т.Н. Патрушева

СЕНСОРИКА

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



Электронно-
Библиотечная
Система
znanium.com

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ – БАКАЛАВРИАТ

серия основана в 1996 г.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Т.Н. Патрушева

СЕНСОРИКА

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением
по образованию в области радиотехники, электроники,
биомедицинской техники и автоматизации в качестве
учебного пособия для студентов вузов по направлению
210200*

Электронно-
Библиотечная
Система
znanium.com

Соответствует
Федеральному государственному
образовательному стандарту
3-го поколения

Москва
ИНФРА-М

Красноярск
СФУ

2014

УДК 621.39,2 049.77 (07)

ББК 32.844.я73

П 207

ФЗ
№ 436-ФЗ

Издание не подлежит маркировке
в соответствии с п. 1 ч. 1 ст. 11

Рецензенты:

К.П. Полякова, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотруд. СО РАН;

Б.Д. Гершевич, ведущий специалист ФГУП НПП «Радиосвязь»

Патрушева Т.Н.

П 207 Сенсорика. Современные технологии микро- и нанoeлектроники: Учеб. пособие / Т.Н. Патрушева. — М.: ИНФРА-М; Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. — 260 с. — (Высшее образование: Бакалавриат). — DOI 10.12737/641 (www.doi.org).

ISBN 978-5-16-006376-8 (ИНФРА-М) (print)

ISBN 978-5-16-100352-7 (ИНФРА-М) (online)

ISBN 978-5-76382491-2 (СФУ)

В учебном пособии раскрывается технологический аспект сенсорики и приводятся сведения о большом многообразии сенсоров. Отмечается важность нанотехнологического подхода к изготовлению сенсоров. Представлена информация о материалах химических сенсоров, их свойствах и принципах конструирования. Особо выделен технологический акцент получения сложнookсидных сенсоров, которые работают на различных принципах. Приведены примеры приборов, выпускаемых в настоящее время в промышленном масштабе. Описаны некоторые технологии изготовления эффективных наноразмерных сенсорных материалов, в том числе авторский метод приготовления оксидных (резистивных, пьезоэлектрических, магнитных) сенсорных материалов. Приведены данные, полученные автором по технологии изготовления сенсорных материалов.

Предназначено для студентов и аспирантов, изучающих курс «Современные технологии микро- и нанoeлектроники», а также инженеров, специалистов и ученых, работающих в области технологии сенсоров.

УДК 621.39,2 049.77 (07)

ББК 32.844.я73

ISBN 978-5-16-006376-8 (ИНФРА-М) (print)

ISBN 978-5-16-100352-7 (ИНФРА-М) (online)

ISBN 978-5-76382491-2 (СФУ)

© Патрушева Т.Н., 2014

© Сибирский федеральный университет, 2014

Подписано в печать 25.09.2013 Формат 60×90/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Newton. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 17,0. Уч.-изд. л. 17,55.
Тираж 500 экз. Заказ №
Цена свободная.
ТК 428400-11962-250913

ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М»
127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1
Тел.: (495) 380-05-40, 380-05-43. Факс: (495) 363-92-12
E-mail: books@infra-m.ru http://www.infra-m.ru

ВВЕДЕНИЕ

Химические сенсоры — миниатюрные устройства, которые позволяют получать информацию о присутствии особых веществ или ионов в данной равновесной среде, — имеют вековую историю и быстрые темпы развития.

В начале XX в. (1880 г.) появился прообраз первого химического сенсора — катарометр, который использовался для определения содержания водорода в водяном паре, затем двухэлектродная ячейка Кольрауша (1885 г.), металлические электроды Нернста (1888 г.) и стеклянный электрод Кремера (1906 г.). В 50-х гг. XX в. аналитическое приборостроение достигло такого уровня, что стало возможным создание проточных методов анализа. В 1952 г. Мартином и Джеймсом был предложен газовый хроматограф. Появилась острая необходимость в детекторах — приборах, которые позволили бы в автоматическом режиме определять концентрацию вещества в потоке газа или жидкости. К настоящему времени разработано огромное количество самых разнообразных химических сенсоров.

Многочисленные исследования в области создания сенсоров и сенсорных методик обусловлены необходимостью экологического обеспечения жизнедеятельности и регулирования производственных процессов. При решении ряда технологических задач требуется постоянный контроль над содержанием водорода, кислорода или аммиака в атмосфере для своевременного предупреждения о приближении взрывоопасной ситуации и принятия в связи с этим соответствующих мер защиты персонала и оборудования. Датчики для ядовитых и огнеопасных газов все более востребованы из-за возрастающего беспокойства о безопасности человека.

Благодаря высокой чувствительности к газам и простоте в изготовлении металлооксидные полупроводники, такие как In_2O_3 , ZnO , и SnO_2 , являются широко распространенными чувствительными элементами. Полупроводниковые сенсоры на основе SnO_2 (*TGS*) используются в основном для детектирования токсичных или взрывоопасных газов. Перспективно использование таких сенсоров в медицинских целях для анализа состава выдоха человека, а также для контроля технологических процессов различных производств.

Для получения наноструктурированных, дешевых, с низким потреблением энергии, надежных газовых датчиков на основе тонких пленок полупроводниковых оксидов используются различные методы. В начале XXI в. устойчивые наноструктуры полупроводниковых оксидов с кристаллической структурой были синтезированы методом термического испарения. Благодаря уникальным характеристикам

наноструктуры являются наиболее перспективными для применения в газовой сенсорике.

Миниатюрность и относительно небольшие размеры сенсоров позволяют создавать их наборы в небольшом объеме. Так, на одном полупроводниковом кристалле можно разместить несколько чувствительных элементов или в небольшом объеме несколько самостоятельных сенсоров. Следовательно, появилась возможность создания «лаборатории на чипе», снабженной микропроцессором для обработки результатов анализа.

Настоящее издание рассматривает различные виды сенсоров с акцентом на химических сенсорах, вопросы технологии пленочных сенсорных материалов, микроконструирования микроэлектронных газоанализаторов, а также существующие датчики и их характеристики.

Пособие предназначено для студентов различных специальностей в области инженерной физики и радиоэлектроники, а также аспирантов, магистров, научных сотрудников и инженеров электронных производств.

Автор выражает благодарность коллегам, студентам и аспирантам, участвующим в разработке данного учебного пособия, которые внесли вклад в теоретическое осмысление материала и его экспериментальное подтверждение: доценту кафедры электротехники СибГТУ Виктору Васильевичу Меньшикову и студентам кафедры ПИИ ИИФиРЭ СФУ Федору Моторину, Александру Бычкову и Алексею Новикову.

1

ВИДЫ СЕНСОРОВ

Существуют различные виды датчиков (сенсоров). Принципы их действия базируются на определенных физических или химических явлениях и свойствах.

Все сенсоры можно разделить на две большие группы.

Первая группа — **химические сенсоры**, к которым относятся газовые сенсоры, реагирующие на конкретные, специфические химические реакции.

Вторая группа — **физические сенсоры**, реагирующие на такие параметры, как температура, давление, магнитное поле и силы, не являющиеся предметом исследования химии.

Существует большое разнообразие сенсоров: электрохимические, оптические, электрические, магнитные, термометрические и чувствительные к изменению массы (рис. 1.1).

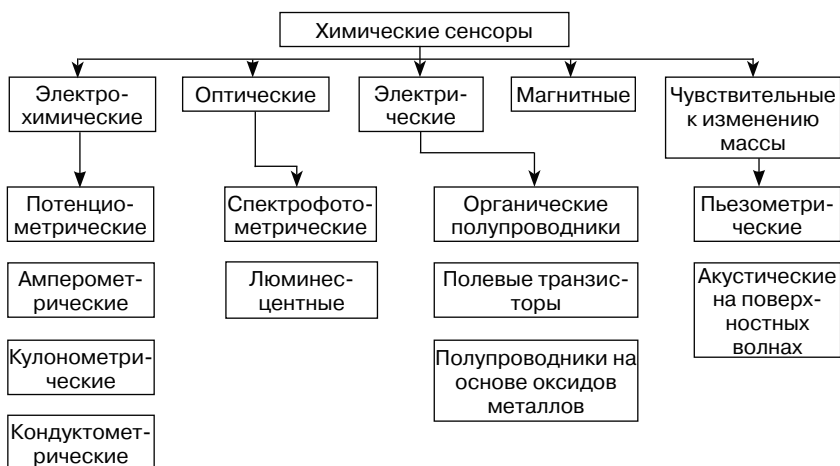


Рис. 1.1. Виды сенсоров

Химические сенсоры — это устройства, с помощью которых можно получить информацию о химическом составе среды, в которую погружен датчик, без отбора анализируемой пробы и без специальной подготовки. Такие датчики могут работать без вмешательства оператора, так как они связаны с системами накопления и обработки информации. Химические сенсоры состоят, как правило, из трех элементов: химически чувствительного слоя, преобразователя сигнала и электронного блока.

Металлооксидные химические сенсоры применяются значительно чаще других для решения различных практических задач и вследствие большей доступности. Принцип действия таких сенсоров основан на изменении проводимости ряда широкозонных полупроводников на основе оксидов олова, цинка, титана, вольфрама, индия и иридия, легированных металлами с каталитическими свойствами (палладий, платина) при повышенной температуре в присутствии анализируемых газов.

В составе сенсора полупроводниковый материал располагается между двумя металлическими контактами поверх резистивного нагревательного элемента, обеспечивающего рабочую температуру сенсора в диапазоне 200–400 °С. С целью снижения энергопотребления прибора и чрезмерных потерь на тепловыделение сенсоры формируются в минимальных габаритах с применением микроэлектронных технологий. На одной стороне подложки из сапфира расположен тонкопленочный платиновый нагреватель, а на другой — чувствительные полупроводниковые элементы и электроды. Незначительный температурный градиент между нагревателем и чувствительными слоями позволяет с высокой точностью поддерживать постоянную рабочую температуру путем стабилизации сопротивления нагревателя. Основной задачей, решаемой путем легирования оксидных материалов, является получение максимально достижимой специфичности по отношению к целевым компонентам газовых смесей. Дополнительные возможности повышения селективности предоставляет правильный выбор операционной температуры.

Как правило, предел определения сенсоров на основе оксидных материалов находится в пределах 5–500 ppm. Отмечается достаточно высокая (помеховая) чувствительность сенсоров этого типа к парам воды и склонность к дрейфу базовой линии. Компенсация такого дрейфа, определяемого многими причинами, обеспечивается алгоритмами, закладываемыми в процессорное устройство обработки данных.

Металлооксидные сенсоры проявляют также склонность к отравлению (необратимому ингибированию) за счет летучих соединений серы и некоторых других органических соединений. И все же, несмотря на отмеченные недостатки, низкая стоимость и коммерческая доступность именно этого типа сенсоров определили в настоящее время его наиболее широкое распространение.

В настоящее время большое распространение получили **электрохимические сенсоры**. В них определяемый компонент реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода. В основу работы электрохимических сенсоров положены превращения определяемого компонента в миниатюрной электрохимической ячейке, которая генерирует аналитиче-

ский сигнал. Из последних достижений в конструировании электрохимических сенсоров можно отметить создание с использованием планарной технологии микросенсорных батарей на основе принципа ионоселективного электрода для определения концентрации ионов водорода и калия в кровотоке работающего сердца. Такие устройства могут найти применение в медицине, например при хирургическом вмешательстве в области миокарда.

Оптические волоконные сенсоры — еще один современный тип сенсоров, применяемых в устройствах типа «электронный нос», использующих в качестве чувствительных элементов стеклянные микроволокна, покрытые химически активным материалом по торцу или боковой поверхности. Химически активный материал создается на основе специально подобранных или синтезированных флуоресцентных красителей, иммобилизованных в полимерной матрице. Луч света, распространяясь вдоль оптического волокна, производит своеобразный опрос химического покрытия. При взаимодействии с летучими компонентами запахов полярность окружения красителей меняется и они отвечают на стимул соответствующими изменениями в спектре флуоресценции.

Разрешение линий возбуждающего света и флуоресцентного отклика сенсора обеспечивается либо чисто спектральными, либо спектрально-временными методами. Преимущество оптико-волоконных сенсоров (ОВС) заключается в коммерческой доступности весьма большого ассортимента флуоресцентных красителей, разработанных ранее для различных научных и технических приложений. Это дает в руки разработчиков широкий ассортимент покрытий и позволяет реализовать различные типы ОВС-приборов, К числу недостатков ОВС-технологии следует отнести определенную сложность приборов данного типа в целом: необходимость в стабилизированном источнике возбуждающего света, монохроматоре, детекторе и др., что увеличивает стоимость устройства, его энергопотребление и массогабаритные характеристики. Следует также упомянуть, что значительное число флуоресцентных красителей имеют ограниченное время жизни, что связано с их фотодеструкцией.

Наиболее перспективными сенсорными системами являются «**электронные носы**» и «**электронные языки**». Эти устройства, основанные на химических сенсорах, призваны заменить вкусовые и обонятельные рецепторы человека. «Электронный нос» может с успехом быть применен для оценки качества окружающего воздуха, контроля газовых и водных сбросов промышленных и сельскохозяйственных предприятий, а также для решения других многочисленных задач защиты окружающей среды. Еще одним применением «электронного носа» могут стать системы ранней пожарной сигнализации, работающие по принципу обнаружения летучих продуктов возгорания,

системы автоматизированного контроля безопасности сложных и техногенно опасных производств (предприятия атомной промышленности и др.). Отдельно следует упомянуть также разработку на принципах «электронного носа» систем обнаружения установленных мин и других боеприпасов, а также систем выявления процессов старения боеголовок и снарядов.

Использование полимерных сенсоров в устройствах «электронный нос», так же как и для металлооксидных сенсоров, основано на широком применении микроэлектронных технологий (изготовление электродных подложек с зазорами между отдельными электродами 10–20 мкм и др.).

Для создания «электронного носа» одним из перспективных направлений является совокупность нанокпозиционных материалов с различным химическим составом. Композиты с полимерной матрицей могут быть синтезированы с использованием различных наполнителей. Изменение вида наполнителя, его концентрации, толщины пленки обеспечивает требуемый спектр сенсорных свойств, а именно — селективности и чувствительности к различным газам. Изменение концентрации металла в композите существенно меняет морфологию пленки, а следовательно, и ее чувствительность к газам. Структура чувствительного элемента наносенсора приведена на рис. 1.2.

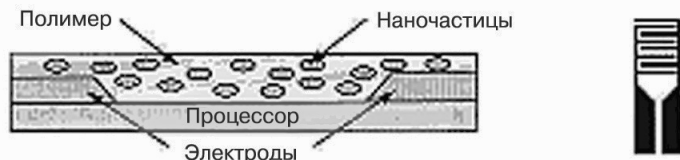


Рис. 1.2. Структура чувствительного элемента наносенсора

Разновидностью химических сенсоров являются **биосенсоры**. Они представляют собой комбинированное устройство, состоящее из биохимически или биологически активного компонента (биокомпонента) и электронного преобразователя. В качестве биокомпонента нашли применение ферменты, антитела, антигены, микроорганизмы, биологические мембраны, а в качестве преобразователя — электроды, полевые транзисторы, термисторы и др. Основная область применения биосенсоров — это анализ различных жидких объектов в медицине, биотехнологии, пищевой и химической промышленности. Недостатки биосенсоров: невысокая стабильность; трудность получения биоорганических материалов постоянного состава; чувствительность к действию высоких и низких температур; бактерицидных загрязнений и др.

Физические сенсоры — это устройства, использующие физические явления для детектирования изменений в окружающем пространстве. К ним относятся пьезосенсоры, ПАВ-сенсоры, а также микроэлектронные сенсоры.

Пьезосенсоры или сенсоры на основе измерений приращения массы составляют семейство пьезоэлектрических сенсоров. Как и семейство сенсоров, основанных на измерениях проводимости, они разделяется на два подвида: кварцевые кристаллические микровесы (ККМ) и сенсоры на поверхностных акустических волнах (ПАВ). При экспозиции сенсоров в парах или газах последние адсорбируются на поверхности полимерного покрытия. Последующая экспозиция кристалла в газе, не содержащем молекул пахучего вещества, возвращает резонансную частоту к первоначальному уровню.

Адаптация ККМ к специальным техническим приложениям достигается, как правило, применением специального полимерного покрытия. Значительное облегчение данной задачи дает применение известных селективных фаз, применяемых в газовой хроматографии. Рассматриваются отдельные предложения по использованию в качестве сорбирующей фазы, например для выявления паров взрывчатых веществ, специфических антител. Известны положительные результаты исследований военных специалистов по созданию устройств обнаружения следовых количеств токсических и отравляющих веществ с пределом обнаружения на уровне 1 пг. Отмечается характерная особенность ККМ, связанная с линейностью калибровочной кривой в широком динамическом диапазоне. Время отклика и время восстановления селективных резонансных структур минимизируется путем уменьшения как размеров и массы кристалла кварца, так и толщины сорбционного слоя. Следует отметить достаточно общее свойство всех приборов, в которых разработчики активно применяют микроэлектронные технологии при изготовлении датчиков.

Действительно, при переходе к субмикронному уровню изготовления элементов измерительных устройств отношение поверхность/объем увеличивается, при этом в устройства вносятся определенные нестабильности, ухудшающие соотношение сигнал/шум и в конечном счете снижающие точность измерений. Данная закономерность справедлива практически для всех типов устройств, изготавливаемых с высокой степенью микроминиатюризации.

ПАВ-сенсоры являются ближайшими «родственниками» сенсоров, изготовленных по ККМ-технологии. Поверхностными акустическими волнами, как следует из определения, называются волны, распространяющиеся по поверхности устройства, не проникая в объем. ПАВ оперируют при значительно более высоких, чем ККМ, частотах (типичные ПАВ работают при частоте в сотни МГц). При этом ПАВ

могут генерировать значительно большие изменения частоты регистрируемого сигнала.

Будучи планарными по своей природе, ПАВ реализуются с применением современных фотолитографических технологий, развитых в микроэлектронике. Это определяет технологические и стоимостные преимущества ПАВ по отношению к другим типам сенсоров, особенно в тех случаях, когда линейка сенсоров в составе «электронного носа» должна быть по условиям решаемой практической задачи достаточно представительной.

Селективность сенсорам, изготавливаемым по ПАВ-технологиям, придается (так же как и сенсорам в технологии ККМ) с помощью специальных полимерных покрытий. Дифференциальный способ измерений позволяет избавиться от систематических ошибок, вносимых изменениями влажности, температуры и др. Например, два близкорасположенных ПАВ-сенсора, один из которых имеет специальное полимерное покрытие, одинаково реагируют на изменение температуры, что позволяет в разностном сигнале автоматически учесть ее влияние.

Определенным недостатком модификаций сенсоров, построенных на измерении приращения массы (ККМ и ПАВ), является более сложная схмотехническая реализация по сравнению с сенсорами проводимости, однако зачастую этот недостаток искупается более низким пределом обнаружения целевых компонент запахов. «Старение» чувствительных мембран (активных зон сенсоров) также представляет определенную техническую проблему, решение которой достигается программными методами, обеспечивающими своевременную подстройку прибора.

Сенсоры на основе каталитических полевых транзисторов (МОКПТ) включают чувствительные к запахам металлооксид-кремниевые полевые транзисторы (МОКПТ), в основу работы которых положены химические реакции летучих органических соединений в активной зоне сенсора, ускоряемые каталитически активными металлами. Подвижные продукты реакции, диффундируя через затвор МОКПТ, изменяют электрические параметры транзистора, что и приводит к возникновению усиленного аналитического сигнала. Типичная МОКПТ-структура включает полупроводниковую структуру *p*-типа с двумя *n*-легированными областями и металлическими контактами. Чувствительность и селективность прибора обеспечивается варьированием толщины активной зоны и типа катализаторов, а также подбором операционных температур, при которых функционируют элементы системы. Один из недостатков МОКПТ-сенсоров напрямую связан с принципом их функционирования, в соответствии с которым продукт каталитической реакции (например, водород) должен продиффундировать через каталитически активный слой, чтобы воздей-

ствовать на зарядочувствительную структуру. Для этого в компоновке сенсора предусматривается наличие своеобразного «окна» проницаемости между каталитически активным слоем и затвором транзистора. Технологически эти требования удовлетворить достаточно сложно, в связи с чем использование МОКПТ-сенсорных устройств на настоящий момент ограничивается в основном лабораторными исследованиями.

В качестве чувствительного материала часто используются полевые транзисторы, в которых металлический контакт затвора (управляющего электрода) заменен химически чувствительным слоем (например, из Pd или Pt) и электродом сравнения. Взаимодействие определяемого компонента с материалом слоя вызывает изменение электрического поля в области затвора и, следовательно, порогового напряжения и тока в транзисторе. Применение так называемых ионочувствительных покрытий (например, валиномицина) позволяет получать ионоселективные полевые транзисторы.

Полимерные проводящие сенсоры также достаточно широко используются из класса полипирролов, тиофенолов, индолов, анилинов или фуранов. При экспонировании таких полимеров в парах ПВ могут образовываться различные типы связей (ионные ассоциаты, комплексы с переносом заряда и др.), меняющие природу электронных уровней. Это отражается на эффективности переноса электрона по полимерной цепи, т.е., иначе говоря, приводит к изменению его проводимости. Влияние тех или иных ПВ на полимерную проводимость в значительной степени определяется выбранным для измерений противоионом, а также функциональными группами, с помощью которых модифицирован материал полимера-основы.

Микронные слои полипиррола могут быть сформированы из жидких мономерных компонентов методом электрополяризации при циклировании напряжения от минус 0,7 до 1,4 В. Необходимое разнообразие активных материалов для создания линейки сенсоров достигается как варьированием параметров циклирования, так и использованием различных (с заранее подобранными свойствами) предшественников полимеров. В соответствии с диффузионным характером распространения молекул ПВ в чувствительном слое время отклика полимерного сенсора пропорционально толщине активной зоны полимера. Для его снижения идут по пути уменьшения размера зоны до микронного размера. Полимерные сенсоры работоспособны при комнатных температурах. Поэтому они более просты в наладке и эксплуатации в составе портативных приборов. Предел обнаружения ПВ может достигать 0,1 ppm, но обычно находится в диапазоне 10–100 ppm.

Основные недостатки существующих технологий создания полимерных сенсоров связаны со сложностью методик формирования

чувствительных слоев, требующих затрат времени и не обеспечивающих высокой воспроизводимости свойств материала в серии. Однако, учитывая быстрое развитие физикохимии полимеров в направлении целевого «конструирования», данный тип сенсоров является, без сомнения, исключительно перспективным. Именно на этой основе в ближайшее время могут быть предложены принципиально новые технические модификации «электронного носа» для первичного выявления и идентификации практически важных веществ и их смесей (ядовитые, сильнодействующие, наркотические вещества и др.) во внелабораторных условиях.

Сегодня наносенсоры находят широкое применение в контроле над состоянием сложных систем, бытовой технике и в биомедицине. **Наносенсоры** — это чувствительные элементы, действие которых основано на наномасштабных эффектах. С помощью нанoeлектромеханических (НЭМС) систем можно построить нанорецептор, который может отделять молекулы только одного типа. Перепрограммируемый рецептор отбирает только те молекулы, описание которых в данный момент передает центральный компьютер.

Классический нанорецептор, названный молекулярным сортирующим ротором (далее — МСР), предложен Эриком Дрекслером (рис. 1.3). Каждый ротор имеет «гнезда» по окружности, конфигурированные под определенные молекулы. Находясь в окружении молекул, «гнезда» селективно захватывают только заданные молекулы и удерживают их до тех пор, пока молекула не окажется внутри устройства. От «гнезда» ее отсоединяет стержень, расположенный внутри ротора. Такие роторы могут быть спроектированы из 10^5 атомов и иметь размеры порядка $(7 \times 14 \times 14 \text{ нм})$ при массе $2 \cdot 10^{-21}$ кг. Они смогут сортировать молекулы, состоящие из 20 и менее атомов, со скоростью 10^6 молекул/с при энергозатратах в 10^{-22} Дж на 1 молекулу. МСР позволяет создавать давление в 30 тыс. атмосфер, потребляя 10^{-19} Дж. Роторы полностью обратимы и поэтому могут быть использованы как для нагнетания, так и для выгрузки молекул газов, воды и глюкозы. Каждый ротор имеет 12 «гнезд» для присоединения молекул, расположенных по длине окружности ротора.

МСР позволяют нагнетать в резервуары химически чистые вещества, в которых не будет ни одной чужеродной молекулы. Присоединительные «гнезда» роторов имеют специфическую структуру и будут производиться путем конструирования их атом за атомом по примеру строения активных центров некоторых ферментов. Так, фермент гексокиназа имеет присоединительные «гнезда» для глюкозы.

Ральф Меркле, исследователь из компании *Xerox*, предполагает, что для большинства «присоединительных гнезд» для молекул, вытянутых в длину и имеющих линейную структуру, можно использовать нанотрубки. Меркле рассчитал, какого диаметра должны быть нано-

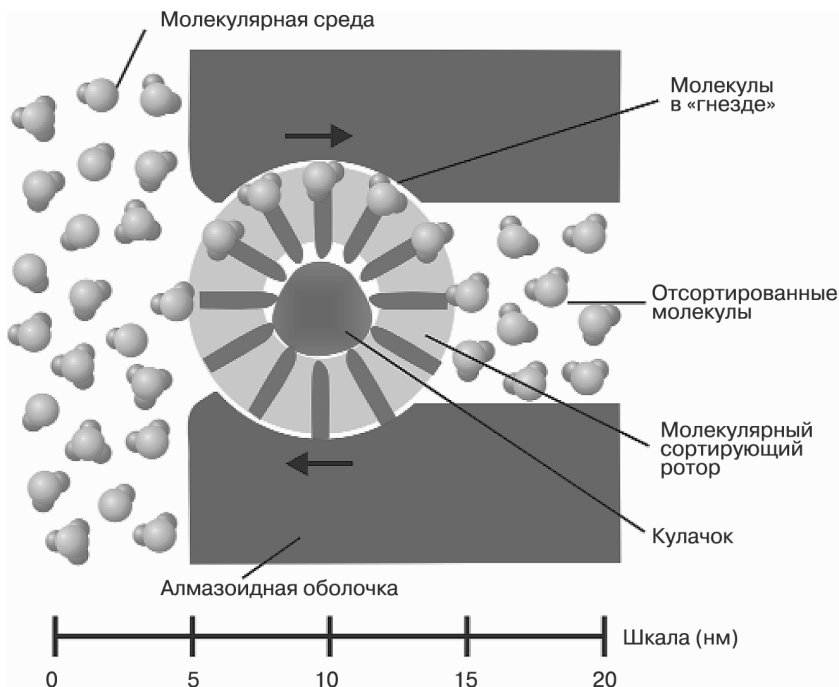


Рис. 1.3. Молекулярный сортирующий ротор

трубки для различных молекул. Выглядеть такой рецептор может так, как показано на рис. 1.4.

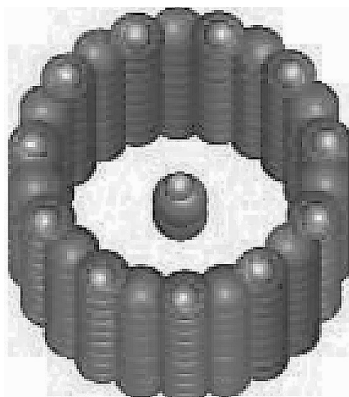


Рис. 1.4. Нанотрубка в качестве «гнезда»

А Роберт Фрайтас предлагает ряд «механических» рецепторов для сортировки молекул. Они имеют разное исполнение, но смысл один

и тот же: рецептор по сигналу с компьютера автоматически принимает форму искомой молекулы.

Газоанализаторы — это приборы, в которых учтены все факторы ввода и вывода данных. Например, **газоанализатор Vario Plus** (рис. 1.5) предназначен для точных контрольных и регулировочных измерений процессов горения в печах на жидком или газообразном топливе, для контроля газовых котельных, проверки современных топливных сооружений и оптимизации процессов горения твердого топлива.



Рис. 1.5. Газоанализатор *Vario Plus*

Данный прибор измеряет концентрацию O_2 ; CO ; CO_2 ; NO ; NO_2 ; SO_2 , H_2S ; C_xH_y . Измеряет температуру дымовых газов и воздуха (раздельно), тягу, по заказу — дифференциальное давление. Производит расчет коэффициента избытка воздуха, потерь тепла, эффективности сжигания топлива, защиту и продувку сенсора CO , автоматическую установку нуля, автоматическую продувку чистым воздухом после отключения прибора, автоматическое удаление конденсата.

Возможен продолжительный анализ одновременно до 9 газовых компонентов (6 электрохимических и 3 инфракрасных сенсора). По заказу комплектуется различными типами сенсоров, в том числе стандартными инфракрасными на один газ (CO ; SO_2 ; CH_4) или инфракрасными 3-газовыми модулями ($CO/CO_2/CH_4$). Предусмотрена продувка сенсора CO ; автоматическая продувка чистым воздухом после отключения прибора; автоматическая самодиагностика; автоматическое удаление конденсата. Система измерения включает встроенный принтер; память на 300 измерений, расширяемая до 2400 измерений; интерфейс *RS-232*; аналоговый выход 0–10 В или 4–20 мА. Электропитание прибора осуществляется от сети 220/110 В или от аккумулятора. Прибор дополнительно комплектуется сенсором SO_2 ;

сенсором NO_2 ; сенсором CO 0–10,000 ppm (*NDIR*); сенсором SO_2 от 0 до 10,000 ppm (*NDIR*), оптическим (*NDIR*) сенсором для измерения углеводородов; оптическим (*NDIR*) сенсором для измерения $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4$; оптическим (*NDIR*) сенсором для измерения $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$. Также в состав прибора входят: встроенное устройство для автоматического измерения сажевого числа, включая зонд с обогреваемой головкой и сменной трубкой; 8 аналоговых выходов; цифровой интерфейс RS-485; высокотемпературный пробоотборник со встроенным фильтром; блок измерения тяги и дифференциального давления; блок измерения скорости потока с трубкой ПИТО длиной 300 мм.

Основными недостатками сенсоров резистивного типа являются:

- необходимость измерения сопротивления в широком диапазоне;
- неадекватная связь между составом газовой фазы и проводимостью чувствительного элемента вследствие неоднозначного влияния адсорбции многих газовых частиц на подвижность и концентрацию носителей заряда;
- наличие дрейфа показаний, вызванного трудно прогнозируемыми изменениями структуры при длительном функционировании; неконтролируемые процессы переноса вещества;
- поляризация электрических контактов при пропускании тока.

Это обуславливает необходимость поиска таких электрофизических характеристик материала, которые могут оказаться менее подверженными влиянию вышеуказанных факторов. Исследована возможность использования термоЭДС для регистрации адсорбционного отклика сенсора. Принцип детектирования основан на зависимости термоЭДС чувствительного элемента при фиксированном градиенте температуры от качественного и количественного состава газовой среды.

Действие **магнитных** газоанализаторов основано на различии величин магнитной восприимчивости. К примеру, кислород, воздух, окись и двуокись азота являются парамагнитными, а метан, водород, азот, двуокись углерода, аммиак и водяные пары — диамагнитными. При этом различие в магнитной восприимчивости у парамагнитных газов значительное (десятки процентов), а у диамагнитных — очень мало (на уровне десятых и сотых долей процента). Наибольшую магнитную восприимчивость имеет кислород, поэтому магнитные газоанализаторы предназначены в основном для измерения концентрации кислорода.

Принцип работы **оптических** газоанализаторов основан на зависимости оптических свойств (коэффициентов преломления, поглощения, спектральной плотности и т. д.) газовой смеси от концентрации измеряемого компонента. Анализируя выходной спектр известного опорного излучения (инфракрасного или ультрафиолетового),

проходящего через оптическую ячейку с измеряемой газовой смесью, можно идентифицировать газовые компоненты по их спектрам поглощения. В связи с развитием оптоволоконной техники оптические газоанализаторы могут значительно расширить свою сферу применения.

Хемилюминесцентные анализаторы — серия приборов атмосферного мониторинга. Предлагаемые приборы позволяют контролировать содержание в воздухе всех основных загрязнителей:

- озона (хемилюминесцентный анализатор 3.02П-А, оптический анализатор Ф-105);
- оксидов азота (хемилюминесцентный анализатор Р-310А);
- диоксида серы (хемилюминесцентный анализатор С-310А, флуоресцентный анализатор С-105);
- сероводорода (хемилюминесцентный анализатор СВ-320А);
- аммиака (хемилюминесцентный анализатор Н-320);
- оксида углерода (электрохимический анализатор К-100);
- диоксида углерода (*NDI* — недисперсионный инфракрасный анализатор «ОПТОГАЗ-500.4С»).

В ЗАО «ОПТЭК» производятся автоматические анализаторы атмосферного мониторинга с непрерывным режимом работы (рис. 1.6), которые позволяют получать непрерывные ряды значений контролируемых параметров в течение длительных периодов времени, что является одним из основных критериев эффективности систем мониторинга.



Рис. 1.6. Приборы атмосферного мониторинга

Высокий уровень чувствительности приборов обеспечивает функция определения фоновых атмосферных концентраций анализируемых компонентов, а также корректные измерения на уровне ПДК санитарно-защитной и жилой зоны, что подтверждено соответствующими сертификатами.

Все газоанализаторы для атмосферного мониторинга выполнены в корпусах 19 (рис. 1.7), имеют встроенный дисплей, насос для отбора пробы, аналоговый выход по каждому каналу измерения, диагностический аналоговый выход, цифровой выход *RS-232*, встроенную память.



Рис. 1.7. Внутреннее строение газоанализатора для атмосферного мониторинга

Процесс создания национальной системы управления качеством воздуха начался в России в конце 1980-х гг. В ряде крупных городов появились станции атмосферного мониторинга. Такие станции являются ключевым звеном системы управления качеством воздуха, средством измерений, предоставляющим информацию для принятия управленческих решений. От уровня оснащения станций мониторинга, их аппаратного и программного обеспечения зависит эффективность системы в целом. Спрос на современное оборудование для экологического мониторинга в России достаточно велик.

Автоматические станции контроля качества атмосферы (измерительные комплексы «СКАТ») включают аппаратное и программное обеспечение и позволяют комплексно решать проблемы мониторинга. В них решены вопросы метрологического обеспечения, сбора, обработки, сохранения и передачи данных в необходимом формате. Основу измерительного комплекса составляют разработанные на предприятии ЗАО «ОПТЭК» автоматические приборы-газоанализаторы различных моделей, сертифицированные в установленном порядке Госстандартом РФ. Они подключены к системе пробоотбора на базе зондов, прошедших экологическую экспертизу в главном

методическом центре Росгидромета ГГО им. А.И. Воейкова и допущенных для применения во всех климатических поясах.

Функции сбора, обработки и хранения информации возложены на регистратор данных (дата-логгер) — устройство управления, разработанное специально для мониторинга. Результаты измерений передаются в центр приема информации любым из доступных способов: по телефонным линиям, через сотовую связь, сеть или по радио. Установленное на удаленном компьютере специализированное программное обеспечение, входящее в комплект поставки «СКАТ», позволяет не только организовать автоматический режим приема данных, но и представить их в формате текстовых или *Excel*-файлов ТЗА-4 (рис. 1.8), удобных для дальнейшего экспорта в файлы системы управления качеством воздуха.

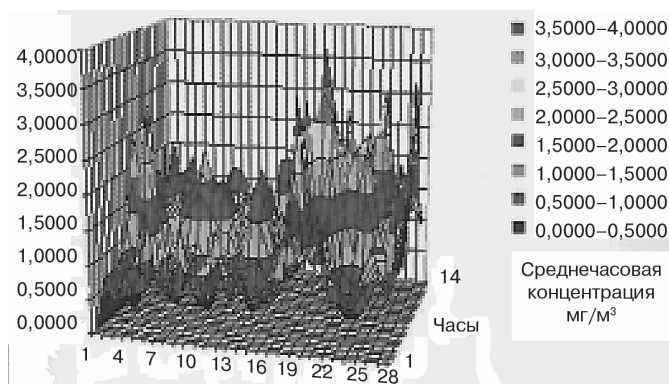


Рис. 1.8. Графический отчет о работе анализатора «СКАТ»

Сеансы связи между станцией и удаленным центром управления проводятся автоматически. Причем один компьютер способен связываться с несколькими станциями и обслуживать, таким образом, сеть станций мониторинга. Измерительные комплексы «СКАТ» могут быть развернуты на базе различных объектов для стационарных павильонов, передвижных лабораторий, всепогодных шкафов, транспортируемых трейлеров, экологических катеров. Все перечисленные системы уже нашли свое практическое применение. В период с 2002 по 2008 г. на предприятии были изготовлены и запущены в эксплуатацию в различных регионах России и за рубежом более 70 автоматических станций «СКАТ», которые действуют на базе стационарных постов, передвижных лабораторий, экологических катеров.

Сенсоры химические (от лат. *sensus* — чувство, ощущение) — чувствительные элементы небольших размеров, которые генерируют аналитический сигнал, зависящий от концентрации определяемого компонента в анализируемой смеси. Неотъемлемой частью химических сенсоров является преобразователь энергии химических, физических или биохимических процессов, лежащих в основе определения, в электрический сигнал. Последний передается в соответствующее электронное устройство для дальнейшей обработки. Химические сенсоры предназначены для прямого определения конкретного химического вещества в заданном диапазоне содержаний при фиксированных способах введения пробы и обработки полученной информации. Они могут входить в состав аналитических приборов (или других анализирующих либо контролирующих систем), включающих также устройство для ввода пробы, обработки сигнала и выдачи сведений о концентрации определяемого компонента. Для повышения избирательности определения на входе иногда размещают селективные мембраны. Достоинства таких приборов: малые размеры (порядка 100 × 60 × 20 мм) и масса (100–200 г), небольшая потребляемая мощность, способность работы в автоматическом автономном и часто в непрерывном режиме.

Измерение параметров и анализ газовых сред необходимы в самых различных отраслях науки и техники. В большинстве случаев задача анализа газового состава сред заключается в определении концентрации какого-либо одного компонента многокомпонентной газовой смеси. Это возможно, если контролируемый газ отличается от остальных компонентов смеси какой-либо физико-химической характеристикой.

Химические сенсоры и приборы на их основе широко используют в энергетике, робототехнике, транспорте, медицине, сельском хозяйстве, быту, при решении экологических проблем. Применение химических сенсоров открывает новые возможности для диагностики материалов и контроля технологических процессов.

Для изучения экологического состояния многолюдных городов большую важность представляют вопросы разработки и создания селективных сенсоров и газоанализаторов для непрерывного автоматического определения в газовых средах основных компонентов и продуктов распада альтернативных видов топлива, предлагаемых для транспортных средств. К таковым относятся сжиженный при-

родный газ, водород, спиртосодержащие продукты, гидразин, диметилгидразин, кислород.

При решении ряда технических задач требуется постоянный контроль за содержанием водорода и кислорода для своевременного предупреждения о приближении взрывоопасной ситуации и принятия в связи с этим соответствующих мер защиты персонала и оборудования. Имеется достаточно оснований использовать для этих целей полупроводниковые металлооксидные сенсоры резистивного типа.

Термин «химический сенсор» появился сравнительно недавно. Успехи в смежных областях (физика твердого тела, микроэлектроника, микропроцессорная техника, материаловедение) привели к возникновению нового направления в аналитической химии — химических сенсоров. Химические сенсоры или датчики дают прямую информацию о химическом составе среды (раствора), в которую погружен датчик, без отбора анализируемой пробы и ее специальной подготовки. Сенсорные анализаторы могут работать автономно, без вмешательства оператора, причем предполагается, что они связаны с системами накопления и автоматизированной обработки информации. Значение химических сенсоров и созданных на их основе анализаторов в контроле состояния среды обитания и охране здоровья человека трудно переоценить.

Химические сенсоры резистивного типа состоят, как правило, из трех элементов:

- химически чувствительного слоя;
- преобразователя сигнала;
- электронного блока.

Химический селективный слой датчика дает отклик на присутствие определяемого компонента и изменение его содержания. Физический преобразователь (транзьюсер) преобразует энергию, возникающую в ходе реакции селективного слоя с определяемым компонентом, в электрический или световой сигнал, который затем измеряется с помощью светочувствительного и/или электронного устройства. Этот сигнал и является аналитическим, поскольку дает прямую информацию о составе среды (раствора).

Иногда в химических сенсорах перед химически чувствительным слоем размещают мембраны, которые селективно пропускают частицы определяемого компонента. Такие мембраны представляют собой специальные полупроницаемые пленки, через которые определяемое вещество проходит к тонкому слою химического преобразователя. В основном используются ионообменные, гидрофобные мембраны, а также некоторые другие.

На основе химических сенсоров конструируют сенсорные анализаторы. Это устройства, отличающиеся малыми габаритами и большим сроком эксплуатации. Подключенные к компьютеру, они способны

производить анализ даже сложных смесей и определять концентрацию каждого компонента. Встроенные в сенсорные анализаторы, микросхемы позволяют вводить поправки на изменение температуры, влажности, учитывать другие факторы, проводить градуировку и настройку нулевого значения на шкале показаний.

Чувствительные элементы химических сенсоров резистивного типа часто изготавливаются из полупроводников на основе оксидов металлов. К сенсорным элементам относятся полупроводники с электронной проводимостью на основе оксидов металлов (Sn, Zn, Cd, Cr, Ti, V, W и др.), органические полупроводники (например, фталоцианины) и полевые транзисторы. Измеряемыми величинами являются проводимость, разность потенциалов, заряд или емкость, которые изменяются при воздействии определяемого вещества. Принцип действия таких химических сенсоров основан на изменении их электрической проводимости в присутствии молекул определяемого газа.

Химические сенсоры могут работать:

- на принципах химических реакций, когда аналитический сигнал возникает вследствие химического взаимодействия определяемого компонента с чувствительным слоем. В этом случае чувствительный слой выполняет функцию химического преобразователя;
- физических принципах, когда измеряется физический параметр (поглощение или отражение света, масса, проводимость).

Изменение электропроводности полупроводникового газочувствительного слоя при химической адсорбции на его поверхности газов позволяет эффективно использовать химические сенсоры в приборах противопожарной сигнализации, а также в сигнализаторах опасных для человека концентраций токсичных газов, где эти сенсоры могут рассматриваться как альтернативные устройства наряду с применяемыми в настоящее время оптическими, тепловыми и электрохимическими сигнализаторами.

Химические сенсоры газов с высокой чувствительностью, селективностью, стабильностью на основе оксидных соединений металлов в области температур 350–600 К должны обладать фазовым переходом металл–полупроводник, при котором электропроводность изменяется на несколько порядков в достаточно узком интервале температур. В последние годы интенсивно проводятся исследования, направленные на разработку чувствительных селективных газоанализаторов малого размера на основе оксидов металлов для потребностей различных отраслей промышленности и экологии.

Для промышленного производства полупроводниковых химических сенсоров применяют планарную технологию, что обеспечивает создание микромодулей. Микромодули включают:

- чувствительные элементы;
- систему термостатирования;
- усилитель электрического сигнала.

На основе химических сенсоров конструируют сенсорные анализаторы — приборы, предназначенные для определения какого-либо вещества в заданном диапазоне его концентраций. Эти анализаторы могут иметь малые габариты (иногда приближающиеся к размерам калькулятора или авторучки). Объединенные в батарею и подключенные к компьютеру, химические сенсоры способны обеспечить анализ сложных смесей и дать дифференцированную информацию о содержании каждого компонента. В сенсорных анализаторах встроенные микросхемы позволяют вводить поправки на изменение температуры, влажности, учитывать влияние других компонентов среды, проводить градуировку и настройку нулевого значения на шкале показаний.

Более объемные приборы — хроматографические химические газоанализаторы предназначены для анализа многокомпонентных газовых и жидких сред путем избирательной сорбции (поглощения) какого-либо компонента анализируемой смеси. В качестве сорбентов-разделителей газов (O_2 , CO_2 , N_2 , H_2 , CO , CH_4 , сложных углеводородов и пр.) используют активированный уголь, молекулярные сита на основе мембран, силикагель и др. Данный метод имеет приемлемую точность, селективность, быстродействие, но в реализации довольно громоздок и дорог.

Сегодня предлагается широкий ассортимент химимических сенсоров, с помощью которых возможна регистрация большого количества газов и паров ароматических соединений.

Однако до сих пор остается нерешенной проблема чувствительности и селективности приборов. Совершенствование последних приводит к значительному повышению их стоимости.

Рациональным вариантом решения является «электронный нос» (ЭН), представляющий сочетание линейки газовых сенсоров различной селективности с программой опознавания образцов, способной идентифицировать разные запахи. Преимущество ЭН перед другими газоизмерительными приборами в том, что он не нуждается в высокочувствительных селективных датчиках. Для компоновки сенсорной линейки предлагаются газовые сенсоры на основе твердого электролита типа β -глинозема натриевой формы и сульфосалицилатов редкоземельных элементов.

2.1. МЕТАЛЛОКСИДНЫЕ СЕНСОРЫ

Среди химических газовых сенсоров наибольшее распространение получили полупроводниковые сенсоры резистивного типа. Определение концентрации газов при помощи оксидных полупроводниковых сенсоров сводится к измерению изменения электрического сопротивления поликристаллического элемента сенсорного устрой-

ства, происшедшего в результате его взаимодействия с определяемым газом.

Исследования в области разработки одноэлектродных полупроводниковых газовых сенсоров (ОПГС) резистивного типа ведутся в научных центрах с конца 80-х гг. XX в. Эти сенсоры нашли практическое применение в составе приборов и систем обнаружения утечек и контроля содержания в атмосфере токсичных и взрывоопасных газов. По конструкции чувствительного элемента различают три типа ОПГС:

- керамические;
- толстопленочные в форме полого цилиндра;
- планарные толсто- и тонкопленочные, изготовленные по микроэлектронной технологии.

Отличительная особенность функционирования таких сенсоров заключается в том, что их выходной сигнал в газовой атмосфере определяется по изменению общего сопротивления системы, включающего полупроводниковую и металлическую (нагреватель) составляющие, которые имеют разную температурную зависимость сопротивления. Необходимым условием функционирования ОПГС является шунтирование металлического нагревателя полупроводниковым слоем.

К настоящему времени обнаружен сравнительно большой круг веществ, у которых электропроводность изменяется на несколько порядков при температуре фазового перехода металл — полупроводник, при котором температурный коэффициент электропроводности может достигать 50 % на 1 К, тогда как у оксидов SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2 он не превышает 9 %. К таким веществам, например, относят VO_2 , у которого при температуре 340 К величина электропроводности изменяется на пять порядков, а у LaCoO_3 при 400 К она изменяется в 104 раза. Фазовый переход металл — полупроводник в VO_2 , LaCoO_3 и твердых растворах манганитов, титаната бария может быть использован для создания высокочувствительных химических сенсоров газа. Перечисленные оксиды могут быть получены в стабильном высокодисперсном состоянии с размером кристаллитов 5–30 нм. Существенными недостатками полупроводниковых оксидов являются их низкая селективность, слабая чувствительность к органическим молекулам и сравнительно низкая стабильность, вызванная процессами рекристаллизации и отравления поверхности.

Поверхность полупроводниковых оксидов обладает высокими адсорбционными свойствами и реакционной способностью. Эти свойства обусловлены наличием:

- свободных электронов в зоне проводимости;
- поверхностных и объемных кислородных вакансий;
- активного хемосорбированного кислорода.

Принцип действия металлооксидного сенсора основан на эффекте изменения сопротивления полупроводникового чувствительного слоя под воздействием на него присутствующих в воздухе газовых примесей. Частицы примесей, содержащиеся в окружающем датчик воздухе, адсорбируются на поверхности чувствительного элемента. Чувствительный элемент, состоящий из полупроводника, при адсорбции на его поверхности примесей приобретает дополнительные донорные или акцепторные уровни в запрещенной зоне. При подаче напряжения на нагреватель датчика температура полупроводника и кинетическая энергия электронов в нем возрастают. При достижении температурой определенного критического значения доля электронов, способных преодолеть запрещенную зону между верхним краем валентной зоны и энергетическим уровнем примеси-акцептора (либо между донорным уровнем примеси и нижним краем зоны проводимости), становится достаточной для обеспечения заметного тока через чувствительный элемент. При длительном прогреве датчика молекулы примеси испаряются с поверхности чувствительного элемента (происходит самовосстановление датчика).

При сопротивлении нагревателя порядка 14 Ом потребляемая сенсором электрическая мощность изменяется в пределах 150–300 мВт в зависимости от анализируемого газа и конструкции.

Конструкция сенсора показана на рис. 2.1, где чувствительный элемент представляет собой поликоровую подложку 5 размером $2 \times 0,5 \times 0,3$ мм, на одной стороне которой нанесена «толстая» (20–30 мкм) пленка SnO_2 7, а на другой стороне сформирован пленочный нагреватель на основе диоксида рутения 4. Чувствительный элемент крепится с помощью золотой или платиновой проволоки 6 диаметром 20–40 мкм к электрическим выводам 1 стеклянной панели 2, завальцованной в металлическом защитном кожухе 3. Сенсор контактирует с окружающей средой через взрывозащитную металлическую сетку 8 с ячейками размером 70 мкм.

Другая конструкция датчика (рис. 2.2) предусматривает трубчатую подложку из оксида алюминия, на которую наносится тонкий слой оксида олова (SnO_2), легированного элементами со свойствами катализаторов (Ft, Cu, Ni, Pd), чтобы обеспечить более высокую чувствительность полупроводника к конкретному типу газа примеси.

При нагреве сенсора с помощью нагревательного элемента, выполненного в конструктиве с датчиком, до рабочей температуры (~400 °С) происходит адсорбция содержащегося в воздухе кислорода на его поверхность с мелкозернистой структурой. В результате электрическая проводимость сенсора изменяется в зависимости от концентрации газа примеси.

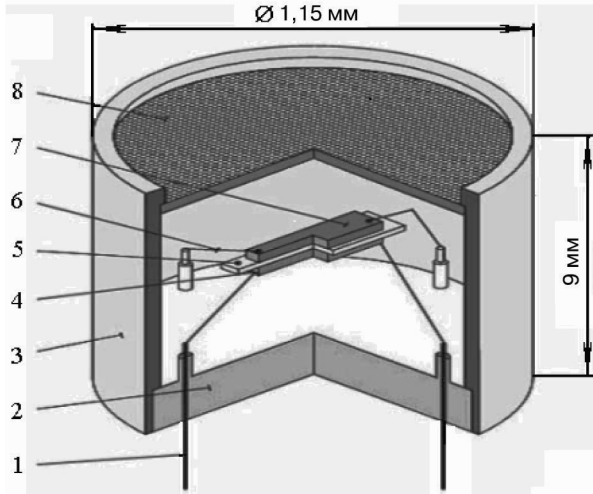


Рис. 2.1. Устройство полупроводникового оксидного сенсора

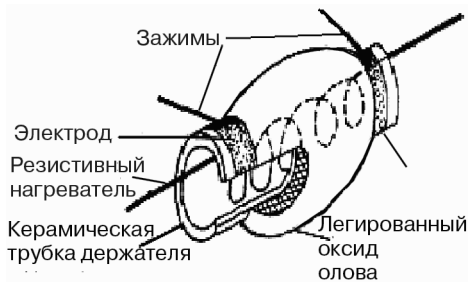


Рис. 2.2. Датчик на основе SnO_2

Отклик датчика выражается через изменение его сопротивления в зависимости от концентрации газа, а его скорость определяется моделью датчика и конкретного газа примеси. Зависимость сопротивления датчика от концентрации газа примеси линейна в логарифмическом масштабе для рабочего диапазона концентраций (от единиц ppm до нескольких тысяч ppm).

Датчик одновременно чувствителен к различным типам газов примеси. Для обеспечения оптимальной селективности к определенному типу необходимо, во-первых, вводить в оксид олова специальные легирующие добавки и, во-вторых, задать необходимую рабочую температуру сенсора, что достигается подачей на нагревательный элемент определенного постоянного напряжения. На рис. 2.3 показаны кривые чувствительности датчика. В соответствии с соот-

ношением между сопротивлением сенсора и концентрацией газа примеси

$$R = A [C]^a,$$

где R — электрическое сопротивление сенсора; A и a — константы; $[C]$ — концентрация газа примеси.

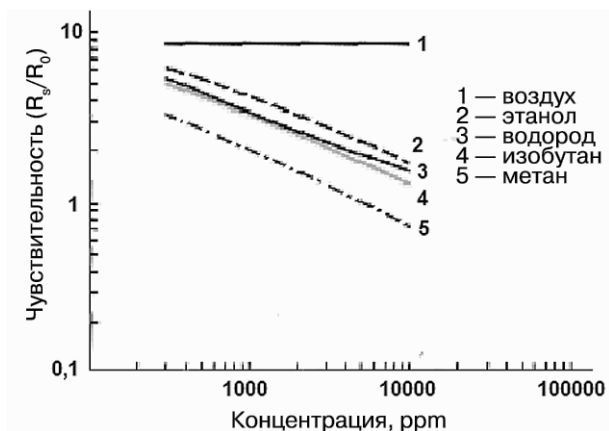


Рис. 2.3. Зависимость сопротивления сенсора от содержания примеси в воздухе

Основные преимущества сенсоров на основе веществ, обладающих фазовым переходом металл — полупроводник:

- низкие температуры детектирования газов, а значит — низкое энергопотребление;
- возможность длительной автономной работы;
- большая долговечность материала датчика из-за низкой реакционной способности газов при низких температурах;
- возможность работы во взрывоопасных средах;
- упрощенная система стабилизации температуры и всей электронной обвязки.

Контроль содержания оксида углерода в воздухе, особенно в замкнутых пространствах, — задача довольно актуальная, так как в определенных концентрациях этот газ смертельно ядовит для человека и его присутствие невозможно определить по запаху.

На начальной стадии пожара в процессе тления концентрация водорода составляет 10–20 ppm. В дальнейшем происходит нарастание содержания ароматических углеводородов на фоне присутствия недоокисленного углерода — монооксида углерода CO, 20–80 ppm. Эксперименты показали, что порог обнаружения системы раннего предупреждения пожара для большинства газов, в том числе для основных компонентов угарного газа: водорода и монооксида углерода —

СО, должен находиться на уровне 20 ppm в атмосферном воздухе при нормальных условиях, а быстродействие системы желательно иметь не менее 10 с. Именно этот вывод можно рассматривать как основополагающий и достаточный для разработок целого ряда предупреждающих пожарных газовых сигнализаторов. А такие характеристики, как высокие чувствительность, селективность, быстродействие и дешевизна полупроводниковых газовых датчиков, можно рассматривать как основное преимущество в сравнении с другими типами пожарных извещателей. Примерно такие же требования предъявляют к сигнализаторам промышленных выбросов оксида углерода.

2.2. ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ОЛОВА

На основании экспериментальных результатов по измерению температурной зависимости электропроводности, каталитической активности и данных рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Для сенсоров резистивного типа на основе электронной теории адсорбции Волькенштейна получены условия, при которых зависимость проводимости пленки от состава окружающей атмосферы может быть описана в приближении плоских зон. Для них механизм газочувствительности выглядит следующим образом. Адсорбируясь на поверхности, частица газа в зависимости от своего сорта создает локальный энергетический уровень акцепторного или донорного типа. Заполнение этого уровня электронами определяется положением уровня Ферми и зависит от концентрации свободных носителей заряда в объеме. В частности, при появлении на поверхности пленки *n*-типа проводимости акцепторообразующих частиц (например, кислорода на поверхности оксида олова) уровень Ферми смещается в глубь запрещенной зоны и, соответственно, уменьшается концентрация свободных электронов в пленке, что вызывает снижение проводимости образца.

Существующие модели полупроводниковых газовых сенсоров (ГС), использующие лишь понятие ионсорбции, не способны объяснить и описать многие факты, связанные с эффектом газовой чувствительности. Например, в рамках такого рода моделей энергетическое положение хемосорбированного уровня кислорода в запрещенной зоне должно определять как энергию связи частицы с поверхностью и поверхностный потенциал, так и энергию активации проводимости и времени ответа. Однако эти величины так однозначно не взаимосвязаны, и порой они имеют разную тенденцию изменения при варьировании условий эксперимента.

В рамках теории хемосорбции Волькенштейна на примере SnO_2 была разработана и предложена феноменологическая модель газового сенсора, предполагающая наличие двух форм хемосорбированных частиц — нейтральной и заряженной (с точки зрения захвата электрона проводимости и заряжения поверхности). При реальных значениях исходных параметров удалось получить основные количественные закономерности поведения сенсора в стационарных и переходных режимах в различных газовых средах при различных температурах. Анализ и численное моделирование в рамках предлагаемой модели позволили установить ряд фундаментальных особенностей поведения металлооксидных газовых сенсоров.

Для того чтобы физико-химические процессы протекали на поверхности чувствительного слоя достаточно быстро, обеспечивая тем самым требуемое быстродействие на уровне нескольких секунд, сенсор периодически разогревают до температуры 450–500 °С, активизируя тем самым его поверхность. В качестве чувствительных полупроводниковых слоев обычно используют мелкодисперсные оксиды металлов (SnO_2 , ZnO и др. с легирующими добавками Pt, Pd и др.) с развитой удельной поверхностью. Нагревателем является резистивный слой, выполненный из инертных материалов (Pt, Au и др.), электрически изолированный от полупроводникового слоя.

Определять степень загрязненности воздуха можно, измеряя проводимость датчика при постоянном значении температуры чувствительного элемента. Различные вещества-загрязнители создают примесные уровни на различном удалении от границы зоны проводимости. Для забрасывания электронов на эти уровни необходимо по-разному нагреть полупроводник. Кроме того, каждое вещество характеризуется определенной зависимостью адсорбции от температуры поверхности. Поэтому при фиксированной температуре датчика по величине тока через чувствительный элемент, загрязненный тем или иным веществом, можно пытаться судить о том, какое именно вещество адсорбировано на поверхности датчика.

Изменяя температуру датчика в некотором интервале, можно попытаться определить химический состав газовой смеси, окружающей датчик. При более низких температурах проводимость датчика будет обусловлена в основном примесями с уровнями, расположенными ближе к границе запрещенной зоны. С ростом температуры вклад в суммарную проводимость примесей, уровни которых более удалены от границы зоны проводимости, возрастает.

Требования повышения селективности сенсоров к различным газам не могут быть удовлетворены при использовании простых оксидных систем. Одним из путей улучшения сенсорных параметров материалов является создание сложных оксидных систем путем введения в высокодисперсную оксидную матрицу легирующих добавок,

как правило оксидов переходных металлов, которые обладают каталитическими свойствами, влияют на соотношение кислотных/основных и окислительно-восстановительных центров на поверхности оксидов. Кроме того, добавка второго компонента в систему повышает стабильность структуры материалов. Синтез, реакционная способность и сенсорные свойства таких систем детально не изучены.

Легируя указанные вещества (SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 , Cu_2O , ZnO , CdO , NiO и др.) различными добавками, можно смещать температуру фазового перехода металл — полупроводник в сторону как уменьшения, так и увеличения температуры. Это позволит, вероятно, использовать одно и то же оксидное соединение металлов для разработки химического сенсора для определения концентрации не одного, а нескольких газов.

Выбор оптимальных легирующих примесей для создания подобных систем может быть сделан на основе термодинамического анализа взаимодействия оксидов металлов с газовыми фазами. Интерес представляют те металлы, оксиды которых являются значительно более резистивными, чем диоксид олова, или обладают p -типом проводимости, а их сульфиды являются узкозонными полупроводниками. Использование SnO_2 с легирующим оксидом Si , Ni , Pb , Ag удовлетворяет перечисленным выше условиям, позволяет получить высокую чувствительность к H_2S .

Полупроводниковые оксиды металлов SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_2 широко используются при создании газовых сенсоров резистивного типа. Уникальность этих материалов для газовых сенсоров вызвана рядом их фундаментальных физических и химических свойств. Они являются широкозонными полупроводниками, поэтому их электропроводность оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности как раз в той области температур 300–800 К, для которой на поверхности оксидов наблюдаются окислительно-восстановительные реакции.

Исследованы сложные оксидные системы на основе полупроводников: SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 — и оксидов переходных металлов CuO , NiO , Fe_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , а также платиновых металлов Pt , Pd , Ru и Rh [2]. В табл. 2.1 приведены примеры нанокompозитов, представляющих интерес для создания газочувствительных материалов. Выбор оксидов для создания нанокompозитов проводится в соответствии с величинами ионных радиусов элементов.

Материалы получены в нанокристаллическом состоянии с размером кристаллитов от 3 до 50 нм в виде тонких пленок и керамики различными методами: пиролиза аэрозоля, химического осаждения из коллоидных растворов, криохимического синтеза, магнетронного распыления и лазерной абляции. Влияние второго компонента на стабильность наноструктуры, величину удельной поверхности и электропроводность исследовали в широком интервале температур.

Таблица 2.1

**Наноккомпозиты, представляющие интерес для создания
газочувствительных материалов**

Матрица	Легирующий оксид	R(M ₁), A		R(M ₂), A			
				Окислительная форма		Восстановительная форма	
Cr ₂ O ₃	SnO ²	Cr ³⁺	0.61	Sn ⁴⁺	0,69	Sn ²⁺	0,93
		3d ³ 4s ⁰	0.69	4d ¹⁰ 5s ⁰		4d ¹⁰ 5s ²	
SnO ₂	CuO	Sn ⁴⁺	0.69	Cu ²⁺	0,73	Cu ¹⁺	0,96
		4d ¹⁰ 5s ⁰	0.62	3d ⁹ 4s ⁰		3d ¹⁰ 4s ⁰	
SnO ₂	MoO ₃	Sn ⁴⁺	0.79	Mo ⁶⁺	0,42	Mo ⁵⁺	0,63
		4d ¹⁰ 5s ⁰	0.58	4d ¹⁰ 5s ⁰		4d ¹ 5s ⁰	
Ga ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ga ³⁺		Fe ³⁺	0,64	Fe ²⁺	0,77
		3d ¹⁰ 4s ⁰		3d ⁵ 4s ⁰		3d ⁶ 4s ⁰	
In ₂ O ₃	NiO	In ³⁺		Ni	0,60	Ni ²⁺	0,70
		4d ¹⁰ 4s ⁰		3d ⁷ 4s ⁰		3d ⁸ 4s ⁰	
WO ₃	TiO ₂	W ⁶⁺		Ti	0,60	Ti ³⁺	0,67
		3d ⁰ 6s ⁰		3d ⁰ 4s ⁰		3d ¹ 4s ⁰	

Учитывая лабильность систем, основная информация получена *in situ* в специальных газовых ячейках методами ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, спектроскопии полного импеданса, мессбауэровской спектроскопии. Кроме того, использованы стандартные методы электронной микроскопии, Оже-спектроскопии и фотоэлектронной спектроскопии, вторичной масс-спектрометрии и рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения.

Для всех исследованных систем при введении второго компонента наблюдаются следующие общие тенденции:

- 1) уменьшение среднего размера кристаллических зерен, что, вероятно, обусловлено образованием сегрегации на поверхности кристаллитов, приводящих к кинетическим ограничениям процесса рекристаллизации (рис. 2.4);
- 2) увеличение сопротивления полупроводниковых материалов, однако механизм изменения электропроводности может быть различным: эффект компенсации или формирование барьеров на границах зерен с разным типом проводимости (рис. 2.5).

Сенсорные свойства сложных систем изучены по отношению к газам (H₂, H₂S, CO, CH₃, NO₂). Показано, что сложные оксидные системы по своей стабильности и чувствительности существенно превышают указанные параметры простых полупроводниковых оксидов (рис. 2.6).

Установлено [2], что величина сенсорного отклика оксидных систем α -Fe₂O₃/In₂O₃ и γ -Fe₂O₃/In₂O₃ и тонких пленок SnO₂ и SnO₂ — Pd зависит от скорости процесса переноса электрона, который осуществляется с участием комплексных структурообразующих зарядовых дефектов. Сделан вывод, что присутствие в таких дефектах иона ме-

талла с лабильным зарядовым состоянием (как, например, $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$) или ионов металлов с минимальным различием зарядовых состояний (например, $\text{Sn}^{3+} - \text{Sn}^{4+}$ вместо $\text{Sn}^{2+} - \text{Sn}^{4+}$) будет создавать благоприятную ситуацию для процессов переноса электрона и формирования сенсорного отклика оксидной системы.

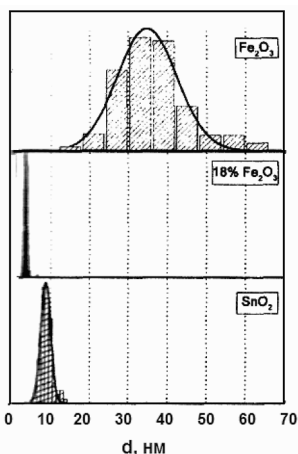


Рис. 2.4. Средний размер частиц в системе $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

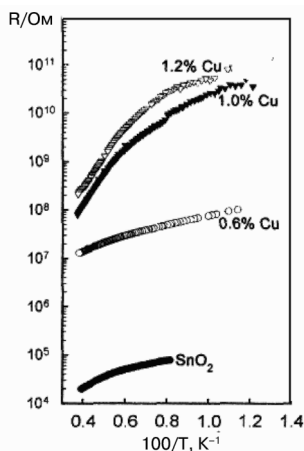


Рис. 2.5. Изменение сопротивления в системе $\text{SnO}_2\text{-CuO}$

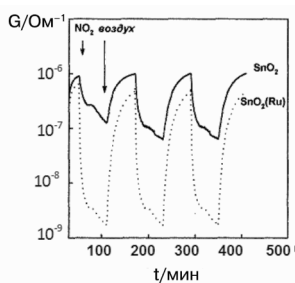
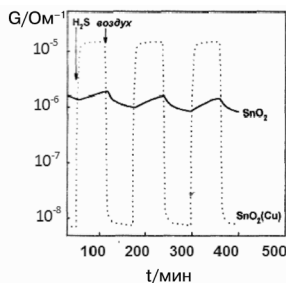


Рис. 2.6. Изменение электропроводности материалов в присутствии молекул H_2S (100 ppm, 150 °C) и NO_2 (50 ppm, 200 °C)

Преимущество нанокompозитов по сравнению с простыми нанокристаллическими оксидами для использования в газовых сенсорах связано с эффектом перераспределения легирующего катиона между объемом и поверхностью зерна матрицы в зависимости от окислительно-восстановительных свойств газообразных молекул. Низкие степени окисления легирующего катиона реализуются в восстановительной атмосфере, они соответствуют большему ионному радиусу и преимущественному распределению легирующего элемен-

та на поверхности зерен матрицы. Напротив, в окислительной атмосфере образуются катионы с высшими степенями окисления, при этом возрастает вероятность размещения легирующего элемента в регулярных катионных позициях матрицы.

Легкость изменения степени окисления катиона в нанокристаллической матрице может приводить к резкому изменению состояния границ зерен и модификации электронных свойств материала в присутствии даже следовых концентраций $(0,1-10) \cdot 10^{-4}$ об.% газов-восстановителей или окислителей в газовой фазе.

2.2.1. Сенсорные свойства SnO_2/Cu

Полупроводниковые пленки оксидов олова, цинка, железа и т. п. достаточно широко применяются в качестве чувствительных слоев химических сенсоров состава газов. Известно также об использовании в этих целях пористых диэлектрических пленок, содержащих мельчайшие частицы металлов [3]. Действие таких сенсоров основано на зависимости проводимости пленок при повышенной температуре от концентрации активных газов в окружающей среде. В последнее время для решения проблемы селективности материалов широко используются наноконкомпозиты, состоящие из двух и более оксидов. Состав наноконкомпозита может быть представлен в виде нанокристаллической матрицы + легирующий оксид, который распределен между поверхностью и объемом нанокристаллического зерна.

Для повышения селективности чувствительности элемента предложено использовать сложные нанокристаллические системы (наноконкомпозиты) $\text{M}_1\text{O}/\text{M}_2\text{O}$, где M_1O — нанокристаллическая матрица, а M_2O — легирующий оксид, который распределен между ПВ и объемом нанокристаллических зерен M_1O . Преимущество наноконкомпозитов для использования в газовых сенсорах связано с возможностью перераспределения M_2 между объемом и поверхностью зерна M_1O в зависимости от окислительно-восстановительных свойств газовой фазы. Значительное повышение селективности наноконкомпозитов наблюдается в условиях, когда оксид M_2O вступает в прямое химическое взаимодействие с определенным газом, а матрица M_1O обеспечивает полупроводниковые свойства системы в целом. В этом случае присутствие в атмосфере молекул определенного вида приводит к качественному изменению состояния межзеренных барьеров — эффекту переключения. Для селективного увеличения чувствительности сенсорного элемента к сероводороду использован наноконкомпозит SnO_2/CuO [4].

В присутствии сероводорода широкозонный CuO превращается в Cu_2S с металлическим типом проводимости. В этом случае сопротивление материала значительно ниже и определяется электрофизическими свойствами матрицы SnO_2 . Образование сульфида меди Cu_2S на поверхности наноконкомпозита $\text{SnO}_2 + \text{CuO}$ в атмосфере, содержащей

0,01 об.% сероводорода, и его разрушение на воздухе при температуре 100–300 °С доказано методом рамановской спектроскопии (рис. 2.7).

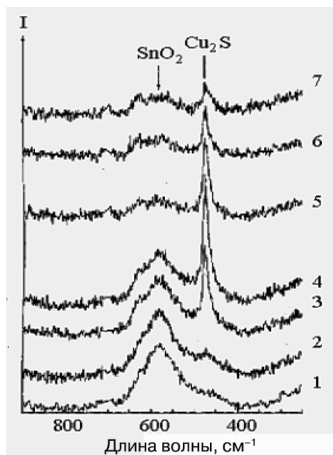


Рис. 2.7. Рамановские спектры поверхности нанокompозита $\text{SnO}_2 + \text{CuO}$ при 100 °С в зависимости от состава газовой фазы: на воздухе (1); в газовой смеси 0,03 об.% $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ (2–4 ~ 30, 45, 105 мин соответственно); на воздухе (5–7 — 15, 30, 60 мин соответственно)

Исключительно высокая чувствительность по отношению к сероводороду в последнее время обнаружена на керамических образцах и пленках SnO_2 , легированных медью. Предполагается, что сенсорные свойства диоксида олова в этом случае вызваны барьерным типом проводимости легированного материала. При детальном исследовании электропроводности пленок SnO_2 (CuO) при низких температурах обнаружено образование в поликристаллическом материале энергетического барьера, который снимается в присутствии молекул H_2S . Природа барьера может быть связана с образованием примесного уровня или формированием $p(\text{SiO}) - n(\text{SnO}_2)$ -перехода на межзеренных контактах.

2.2.2. Сенсорные свойства SnO_2/Pt , Pd , Au

С целью увеличения адсорбционной активности полупроводниковые оксиды легируют благородными металлами Pt , Pd , Au , Ru . Установлено [5], что эти металлы образуют на поверхности оксидов кластеры, присутствие которых облегчает адсорбцию и диссоциацию газов-восстановителей. Наличие кластеров Pd , Pt или Au , в частности, уменьшает работу выхода электрона, снижает энергию активации реакции на поверхности полупроводникового оксида. Введение рутения в TiO_2 значительно увеличивает адсорбцию и полноту окисления азотсодержащих молекул NH_3 , NO и $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ вследствие образования нитрозильных групп, координированных на рутении.

Помимо каталитического эффекта, перечисленные металлы оказывают влияние на электрофизические свойства и реальную структуру поликристаллической матрицы. Обнаружено, что введение Pt или Pd в диоксид олова, синтезированный пиролизом аэрозоля и золь-гель-методом, приводит к уменьшению размеров кристаллитов SnO₂ и увеличению его удельной поверхности. Увеличение сопротивления SnO₂ при легировании Pd может быть связано с образованием PdO и переносом электронов от SnO₂ к PdO через мостики адсорбированного кислорода. Это приводит к увеличению толщины обедненного слоя на поверхности SnO₂ и росту сопротивления материала.

В зависимости от окислительно-восстановительных свойств газообразных молекул Pt и Pd также изменяют собственное химическое состояние на поверхности оксида. Исследования *in situ* структуры тонкого спектра поглощения рентгеновских лучей (*EXAFS*) пленок диоксида олова с различным содержанием платины в присутствии молекул CO показали, что состояние Pt (Pt или PtO₂) в SnO₂ зависит от размера кластера и изменяется в зависимости от состава газовой фазы. Переход платины из окисленного состояния (на воздухе) в металлическое (в газовой смеси 0,09 об.% CO в N₂) приводит к высокой газовой чувствительности пленок SnO₂(Pt). При использовании пленок Pt/SnO₂ (0,6–6,0 ат.% Pt) в твердотельных газовых сенсорах на CO мелкодисперсные агрегаты Pt являются катализаторами окисления CO.

Исследованы сенсоры на основе тонких пленок оксида олова, включающие в себя два газочувствительных элемента, контакты к которым, так же как нагреватель-термистор, были выполнены магнетронным напылением пленки Pt с последующей фотолитографией.

Пленка оксида олова наносилась реактивным магнетронным напылением в специальной установке «колпак в колпаке» в газовой смеси 10 % O₂ и 90 % Ar. Внутренний колпак состоял из основания магнетрона, верхнего, нагреваемого до 400 °С диска из нержавеющей стали, на котором крепились подложки. Смесь газов подавалась во внутренний колпак, а внешний откачивался диффузионным насосом. Перепад давлений уменьшал вероятность попадания продуктов разложения диффузионного масла в область разряда. В качестве подложек использовали пластины из плавленного кварца размерами 25 × 25 × 0,3 мм. Поверхность пластин матировалась микропорошком для улучшения адгезии платины и при этом определяла особенности роста пленок оксида олова и их электрических свойств. На одной пластине формировалось четыре сенсора. Размеры активных элементов сенсоров составляли 2 × 2 мм, ориентировочная толщина слоя была порядка 100–200 нм.

Подобные результаты получены при исследовании взаимодействия пленок диоксида олова, легированного Pd, с газами-восстановите-

лями. На воздухе палладий в пленке SnO_2 присутствует в виде PdO с энергией связи $3d$ -электронов 342,3 и 337,0 эВ. Взаимодействие с газовой смесью, содержащей 1 об.% H_2 в азоте, приводит к восстановлению палладия в металлическое состояние с энергией связи 340,8 эВ, которое сопровождается увеличением электропроводности пленок в 10^3 раз. В спектре поверхности пленки $\text{SnO}_2(\text{Pd})$, отожженной в инертной атмосфере N_2 , обнаружены пики, соответствующие обоим состояниям палладия: Pd и PdO . Проявление восстановительных свойств инертной среды в данном случае обусловлено отсутствием кислорода в газовой фазе, что приводит к уменьшению концентрации адсорбированного кислорода на поверхности оксида.

Известно, что полупроводниковые сенсоры на основе SnO_2 с добавкой 3% Pd обладают хорошей чувствительностью к метану и другим углеводородам. Однако их применение сдерживает заметная зависимость показаний от влажности воздуха и присутствующих в нем примесей, прежде всего паров этанола. Авторы работы [6] попытались решить эту важную практическую задачу с помощью каталитического слоя из Al_2O_3 толщиной 30 мк, который был нанесен поверх газочувствительного слоя упомянутого выше состава. Для повышения селективности к метану на газочувствительный слой сенсоров наносился в качестве фильтра слой из каталитически активного g -оксида алюминия, на поверхность которого методом пропитки растворами с последующим термическим разложением были нанесены Pd (до 2,5% вес.) и Pt (до 2,5% вес.). Способ нанесения и вжигания каталитического слоя аналогичен упомянутым выше действиям для газочувствительного слоя. Пленка Pt была получена методом газофазной эпитаксии (ГФЭ).

Помимо получения чисто метрологических характеристик сенсоров, при проведении исследований была поставлена задача изучения технологичности их изготовления, т.е. насколько велико различие электрических и газочувствительных параметров различных образцов при идентичных параметрах газовой среды. Показано, что наибольшая чувствительность (отношение сопротивлений в чистом воздухе и газовой смеси $S = R_0/R_r$) для метана наблюдается при температуре нагрева 430–450 °С, этанола — 300 °С и паров воды — при 275 °С.

В сенсорах, предназначенных для регистрации метана и водорода, в порошок SnO_2 добавляли металлический Pd , который осаждался на поверхность SnO_2 из раствора хлористого палладия с помощью муравьинокислого натрия. Далее после отмычки от ионов хлора порошок $\text{SnO}_2:\text{Pd}$ высушивали и смешивали с органической связкой на основе терпинеола и этилцеллюлозы для получения пасты. Полученная паста затем использовалась для нанесения газочувствительных слоев методом трафаретной печати. В последующем отпечатки пас-

ты подсушивали при 120 °С в течение 10–15 мин и вжигали в конвейерной электропечи при температуре 750 °С в течение 15 мин.

Изучалось [7] влияние легирующих примесей (Cu, Ni, Pd, Pt) на кинетику изменения электропроводности нанокристаллических пленок SnO₂ при взаимодействии с газовыми смесями: 1% CO, 1% H₂ и 1% C₃H₈/C₁₄H₁₀ в N₂. Тонкие пленки получали методом пиролиза аэрозолей металлоорганических соединений при температуре 520 °С; толстые пленки изготавливали методом трафаретной печати соответствующих порошков, синтезированных золь-гель-методом. Измерения кинетических зависимостей электропроводности пленок от времени проводили в автоматической установке при постоянной температуре в интервале 30–400 °С и фиксированном составе газовой фазы.

Как правило, смеси оксидов (SnO₂, ZnO, TiO₂ и др.) получают методами керамической технологии. Более перспективны методы микроэлектронной технологии, облегчающие промышленное изготовление газовых датчиков. Пленки диоксида олова получали катодным распылением в кислородно-аргонной плазме мозаичной мишени, представляющей собой слиток олова, на поверхность которого нанесены легирующие добавки. Количество платины поддерживалось постоянным. На поверхность полупроводника напыляли тонкие островковые слои Pt. В качестве подложки использовали полированные поликоровые пластины. Контакты к слоям SnO₂ формировали напылением платины. Площадь чувствительного элемента составляла 3 × 5 мм². Толщину пленок оценивали в интерференционном микроскопе МИИ-4 по высоте ступеньки на границе с незапыленной частью подложки. После изготовления образцы подвергали стабилизирующему отжигу на воздухе при 430–500 °С в течение 2–7 ч.

Структуру пленок контролировали с помощью растровой электронной микроскопии в РЭМ-200. Состав изучали методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) на установке МС7201-М при послойном распылении образцов ионами Ag⁺ или O⁺. Поскольку количественный анализ методом ВИМС содержания компонентов твердых тел сложного состава затруднен, то для качественной характеристики изменения стехиометрии пленок SnO₂ от образца к образцу использовали отношение токов $I_{\text{Sn}}/I_{\text{SnO}}$ вторичных ионов, а изменение уровня легирования скандием отслеживали по изменению отношения $I_{\text{Sc}}/I_{\text{Sn}}$. Электропроводность пленок изучали на основе измерения температурной зависимости сопротивления в области температур 20–450 °С, а также вольтамперных характеристик (ВАХ) образцов. Для определения чувствительности сопротивления к воздействию газов в динамическом режиме образец помещали в герметизированную кварцевую ячейку диаметром 13 мм и длиной 250 мм, через которую пропускали поток воздуха, фильтрованный поглоти-

телем ФГП-130 БКФ с аэрозольным фильтром. Скорость потока воздуха (10–12 л/ч) создавали побудителем расхода газов ПРГ-2Б. Температурную зависимость сопротивления и адсорбционного отклика изучали, помещая ячейку во внешний нагреватель (печь сопротивления).

На вход измерительной ячейки с помощью медицинского шприца подавали 0,2 мл пробы в виде смеси воздуха с 3,16 мг этанола. Для определения отклика на метан в ячейку вводили 0,2 мл природного газа, содержащего 95 об.% CH_4 .

В изготовленных катодным напылением тонких пленках SnO_2/Pt , Sc прохождение носителей заряда обусловлено наличием квазиомических кластеров. Особенности температурной зависимости сопротивления и значения адсорбционного отклика в значительной степени определяются плотностью центров адсорбции хемосорбированного активного кислорода. Критерием высокой чувствительности к восстановительным газам является температурная зависимость сопротивления при нагреве образцов до 450 °С. Легирование пленок SnO_2 скандием и платиной обеспечивает высокие значения адсорбционного отклика на CH_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воздухе при температурах 300–400 °С. Существуют оптимальные соотношения между содержанием скандия и стехиометрией SnO_2 , позволяющие получать максимальную чувствительность к воздействию газов.

2.2.3. Сенсорные свойства SnO_2/Ni

Задача получения материала с высокими сенсорными характеристиками связана с поиском оптимальных микроструктуры и концентрации введенной примеси. Учитывая каталитические и электрофизические свойства NiO , представляет интерес исследование сенсорных свойств поликристаллического $\text{SnO}_2(\text{NiO})$. Возможность использования никеля в качестве легирующей примеси при создании газочувствительного материала на основе диоксида олова подробно не изучена, однако известна чувствительность этого материала к летучим сульфидам [8]. Влияние примеси на свойства поликристаллической полупроводниковой матрицы оказывается сложным.

На рис. 2.5 в виде трехмерной диаграммы проанализирована зависимость чувствительности пленок $\text{SnO}_2(\text{Ni})$ к 0,01 об.% $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ от содержания никеля в пленках и размеров зерен SnO_2 .

Пленки $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ синтезировали методом пирелиза аэрозоля. В качестве исходных веществ использованы 0,20 М раствор дибутилдиацетата олова в ацетилацетоне и этилгексаноат никеля. Для получения пленок с различным содержанием никеля исходные реагенты смешивали в соотношениях $[\text{Ni}]/([\text{Ni}] + [\text{Sn}]) = 0, 7, 23, 30, 38$ и 57 ат.%. В качестве газа-носителя применяли осушенный воздух. Пленки наносили на подложки из монокристаллического кремния (100), окис-

ленного на воздухе при температуре 100 °С в течение 24 ч. Толщина изолирующего слоя SiO_2 на поверхности подложек составляет ~1 мкм. Температура подложки в процессе выращивания поддерживалась постоянной 460, 490, 520 или 560 °С.

Толщина пленок ($d = 1,2\text{--}1,5$ мкм) определена на сколах в сканирующем электронном микроскопе *JSM-35 (Jeol)*. Фазовый состав и микроструктура пленок изучены методом рентгеновской дифракции на приборе *Siemens Crisalloflex* с использованием Cu/K (X-излучения). Во всех случаях обнаружена только фаза SnO_2 (касситерит), никельсодержащие фазы в пленках не найдены. Средние размеры зерен SnO_2 оценены из уширений рефлексов рентгеновской дифракции по формуле Дебая — Шерера; они изменялись в зависимости от условий синтеза от 3 до 10 нм (рис. 2.8). Максимальные величины чувствительности к сероводороду соответствуют среднему размеру зерен 5–6 нм и содержанию никеля в пленках 0,4–0,6 ат.%. Полученное оптимальное значение размеров зерен SnO_2 соответствует удвоенной толщине обедненного слоя в поликристаллическом SnO_2 [9].

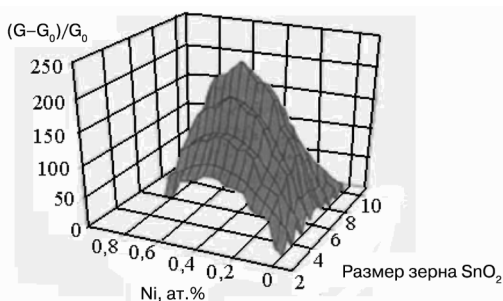


Рис. 2.8. Зависимость чувствительности пленок SnO_2 (Ni) к 0,01% $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ от содержания никеля в пленках и размеров зерен SnO_2

Электрическое сопротивление пленок в температурном интервале 77–523 К измеряли с использованием золотых и индиевых (In (95%) + Ag(4 %) + Au(1 %)) контактов на постоянном токе в режиме стабилизированного напряжения, величина которого варьировалась в интервале $-15\text{...}+15$ В для контроля линейности вольт-амперных характеристик (ВАХ). Регистрировали изменение тока в цепи, пропорциональное проводимости исследуемых пленок. Расстояние между токовыми контактами составляло 5 мм, ширина пленок 4 мм.

Обнаружено, что для пленок нелегированного SnO_2 ВАХ золотых контактов являются линейными. Для пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$, содержащих 0,45 ат. % Ni и более, ВАХ, снятые как с золотых, так и с индиевых контактов, нелинейны (рис. 2.9).

Нелинейный вид ВАХ может быть обусловлен формированием барьера Шоттки; в этом случае вклад контактного сопротивления

в проводимость структуры может оказаться определяющим, обуславливая неомичность ВАХ и более высокие значения сопротивления. Кроме того, наличие межзеренных барьеров в самой пленке также может вызывать отклонение ВАХ от закона Ома, что прослеживается для сравнительно низкоомных индиевых контактов (рис. 2.9, кривая 2). В дальнейшем низкотемпературные исследования электрофизических свойств пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ были проведены с использованием индиевых контактов, а для нелегированного SnO_2 — золотых контактов.

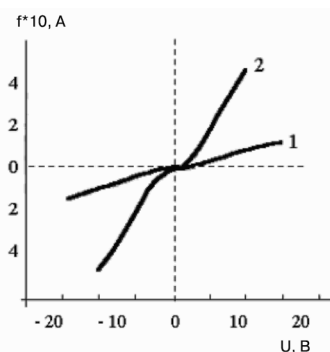


Рис. 2.9. ВАХ пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ (0,45 ат.% Ni), снятые с золотых (1) и индиевых (2) контактов

Элементный состав пленок ([O], [Sn], [Ni]) определен методом локального рентгеноспектрального анализа (*Cameca-SX50*). В качестве образцов сравнения использовали монокристаллы SnO_2 и Si и металлический Ni.

Взаимодействие полученных пленок с различными газовыми смесями изучено в автоматизированной ячейке, позволяющей управлять составом газовой фазы и температурой в процессе измерения электропроводности.

Электропроводность пленок определяли в интервале температур 100–500 °С в атмосфере сухого синтетического воздуха и в газовых смесях: 0,03 мол.% CO, 0,008 мол.% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 0,1 мол.% CH_4 в синтетическом воздухе, и 0,01 мол.% H_2S в азоте. Газовая чувствительность изучена в двух режимах: стационарном (в зависимости от температуры измерений) и динамическом (в зависимости от времени при фиксированной температуре).

Низкотемпературные исследования электрофизических свойств пленок свидетельствуют о сильном влиянии никеля на электропроводность диоксида олова. На рис. 2.10 приведены температурные зависимости относительного сопротивления $R_T = R/R_{273\text{K}}$ для серии

пленок с различной концентрацией никеля и средним размером зерен SnO_2 5–6 нм.

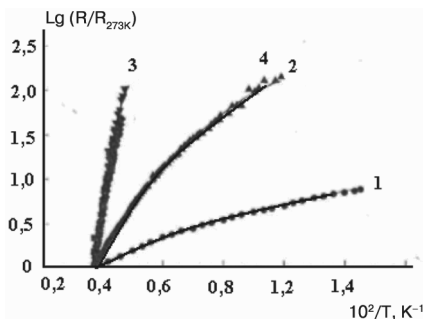


Рис. 2.10. Температурные зависимости относительного сопротивления пленок $\text{SnCb}(\text{NiO})$ с содержанием никеля 0,16 (2), 0,45 (3), 0,89 ат. % (4); 1 — нелегированный SnO_2

Для сравнения на том же рисунке представлена зависимость $R(T)$ для нелегированной пленки. Последовательное увеличение концентрации Ni приводит к появлению все более выраженного роста сопротивления при понижении температуры. На зависимостях выделяется активационный участок, причем энергия активации, определяемая из соотношения $R \sim \exp[E_a/(kT)]$, плавно возрастает до 0,5–0,6 эВ по мере роста концентрации никеля в пленках, содержащих 0,45 ат. % Ni . Последующее увеличение содержания никеля не приводит к изменению характера проводимости пленок.

Полученные данные указывают на то, что добавка никеля, так же как и меди, приводит к появлению барьерного механизма проводимости пленок диоксида олова, причем высота барьера пропорциональна содержанию никеля. Наличие энергетического барьера может быть обусловлено понижением уровня Ферми в результате эффекта компенсации собственных донорных и примесных акцепторных Ni -центров в SnO_2 либо образованием $p(\text{NiO}) - n(\text{SnO}_2)$ -перехода вблизи поверхности зерен диоксида олова.

Для всех изученных газовых смесей зависимость чувствительности пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ от температуры изучена в интервале 150–300 °С.

На рис. 2.11 приведены результаты измерений чувствительности пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$, содержащих 0,7 ат. % Ni , после 240 мин выдержки в атмосфере, содержащей газовые смеси: 0,01 мол. % H_2S в азоте, 0,1 мол. % CH_4 , 0,03 мол. % CO , 0,008 мол. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в воздухе.

Следует отметить, что наибольшая величина динамической чувствительности соответствует температуре 260–280 °С. Наличие максимума на зависимости динамической чувствительности от температуры может быть вызвано взаимным влиянием двух факторов: адсорбции и кинетики топохимических реакций.

Таблица 2.2

Условия получения и свойства пленок SnO₂ и SnO₂(NiO)

Температура, °С	Ni, ат.%	Средний размер зерен SnO ₂ , нм	R, Ом (T = 273 K)
460	—	5,6	3·10 ⁶
490		6,8	2,7·10 ⁵
520		9,0	1,3·10 ⁴
560		10,5	5,6·10 ⁴
460	0,16	6,2	1,9·10 ⁵
	0,36	5,7	1,38·10 ⁷
	0,78	4,5	
	1,13	5,0	
1,90	4,8		
490	0,16	7,0	3,5·10 ⁵
	0,45	6,9	3·10 ⁶
	0,89	5,6	5,6·10 ⁶
	1,25	5,6	2·10 ⁷
520	2,83	6,1	6·10 ⁶
	0,21	7,8	1,9·10 ⁶
	0,67	8,3	
	1,27	7,9	
560	1,44	7,4	
	2,63	10,1	
	0,28	9,9	1,2·10 ⁵
	0,79	10,2	
	1,51	9,1	1,1·10 ⁷
	1,52	11,6	
	1,53	17,1	

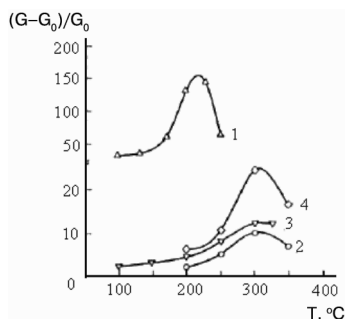


Рис. 2.11. Температурные зависимости чувствительности пленок SnO₂(NiO) после 240 мин выдержки в атмосфере, содержащей газовые смеси: 0,01 H₂S в азоте (1), 0,1 CH₄ (2), 0,03 CO (3) и 0,008 мол.% C₂H₅OH (4) в воздухе

По-видимому, невысокая скорость взаимодействия материала с газовой фазой и инертность используемой измерительной камеры объемом 1 л не позволили в кинетических экспериментах достичь максимальных величин газовой чувствительности, соответствующих стационарному режиму.

Влияние концентрации никеля на сенсорные свойства пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ изучено по отношению к сероводороду при 180°C . Из рис. 2.12 видно, что чувствительность пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ в атмосфере сероводорода возрастает с ростом содержания в них никеля до 0,7 ат. %.

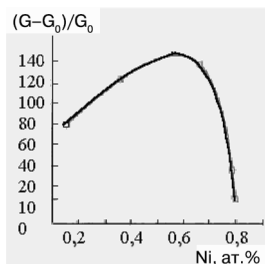


Рис. 2.12. Зависимость чувствительности пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ к 0,01 мол. % H_2S от концентрации никеля ($t = 260^\circ\text{C}$)

Пленки, содержащие 0,8–1,5 ат. % никеля, практически не отличаются по чувствительности от нелегированного диоксида олова. Дальнейшее увеличение содержания никеля в пленках приводит к изменению вида динамической зависимости электропроводности от состава газовой фазы.

На рис. 2.13 представлено изменение электропроводности пленки $\text{SnO}_2(\text{NiO})$, содержащей 1,9 ат. % никеля, в присутствии сероводорода. Электропроводность пленки, в отличие от всех рассмотренных ранее случаев, увеличивается на воздухе и уменьшается в газовой смеси 0,01 мол. % H_2S в N_2 .

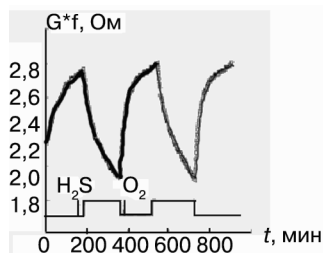


Рис. 2.13. Кинетика изменения электропроводности пленки $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ 1,9 ат. % никеля в присутствии 0,01 мол. % H_2S

Инверсия сигнала в данном случае свидетельствует о возможной смене типа проводимости в сильно компенсированном диоксиде олова, что вызывает чувствительность материала к присутствию молекул-окислителей в газовой фазе. Эффект уменьшения электропроводности в присутствии молекул H_2S в этом случае может быть вызван не воздействием сероводорода, а уменьшением парциального давления кислорода в атмосфере.

Как отмечалось выше, введение никеля в диоксид олова увеличивает чувствительность пленок к CO , CH_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в стационарном режиме. Эксперименты, проведенные в динамическом режиме в интервале температур 150–300 °С, показали, что пленки $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ обладают большим временем релаксации (более 240 мин).

Улучшение динамических свойств сенсорного элемента может быть достигнуто при использовании двухтемпературного режима измерений, предложенного в работе [10], при котором процесс релаксации материала на воздухе проводится при более высокой температуре, чем при измерении газовой чувствительности. Это позволяет существенно сократить время релаксации материала и получить воспроизводимое изменение сигнала сенсора при многократном циклировании состава газовой фазы. На рис. 2.14 представлена для сравнения динамическая чувствительность пленки $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ к 0,03 мас. % CO , определенная в одно- и двухтемпературном режимах.

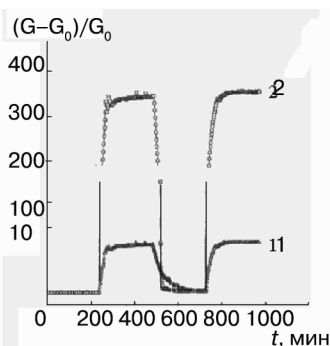


Рис. 2.14. Кинетика изменения электропроводности пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ в присутствии 0,03 мол. % CO при измерениях при постоянной температуре (1) и в двухтемпературном режиме (2)

Проводимость в атмосфере CO во всех случаях измерена при 200 °С. В двухтемпературном режиме (кривая 2) измерения проводимости на воздухе проведены при 450 °С. Время, необходимое для возвращения электрофизических свойств пленки к базовой линии в этих условиях, составляет 40 мин. Использование двухтемпературного режима позволяет увеличить газовую чувствительность пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ в 10–100 раз.

На рис. 2.15 приведено сравнение величин чувствительности пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ и SnO_2 для различных газовых смесей.

Показано, что легирование никелем значительно повышает чувствительность пленок диоксида олова по отношению к сероводороду. Использование двухтемпературного режима для пленок $\text{SnO}_2(\text{NiO})$ позволяет также увеличить чувствительность диоксида олова по отношению к CO , CH_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

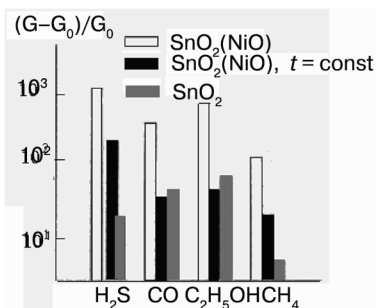


Рис. 2.15. Чувствительность пленок SnO₂(NiO) и SnO₂ к различным газовым смесям

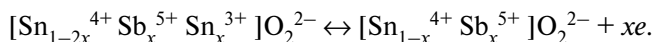
Рост сопротивления поликристаллических пленок диоксида олова с никелем пленок вызван барьерным механизмом электропроводности. Природа барьера точно не установлена, она может быть связана с эффектом компенсации или образованием *p-n*-переходов на межзеренных контактах. Оптимальными сенсорными характеристиками к присутствию в атмосфере молекул газов-восстановителей обладают пленки, содержащие 0,45 ат. % Ni.

Использование двухтемпературного режима измерений сенсорных характеристик позволяет повысить в 10–100 раз газовую чувствительность SnO₂(NiO) по отношению к изученным газовым смесям. Поликристаллические пленки диоксида олова, легированные никелем, могут быть использованы для создания высокочувствительных газовых сенсоров для детектирования сероводорода и суммарного загрязнения атмосферы [10].

2.2.4. Сенсорные свойства SnO₂/Sb

Согласно литературным данным образцы оксида олова, легированные примесью переходного металла — сурьмой и прокаленные при температуре 1423 К, представляют собой твердые растворы замещения сурьмы в оксиде олова с примесью отдельных фаз — α и β -модификаций оксида сурьмы. Возможно также существование химического соединения предположительного состава $8\text{SnO}_2 \times \text{Sb}_2\text{O}_4$ в рентгеноаморфной форме.

Образующиеся твердые растворы замещения имеют структуру со стабилизированными ионами Sb^{5+} в тетрагональной решетке SnO₂ вследствие близости ионных радиусов Sb^{5+} и Sn^{4+} (0,062 и 0,067 нм соответственно). При этом формируется центр замещения донорного типа, а высвобождающиеся электроны делокализируются в анионных вакансиях и частично восстанавливают ион металлической основы адсорбента ($\text{Sn}^{4+} + e \rightarrow \text{Sn}^{3+}$):



Сведения о границах взаимной растворимости оксидов сурьмы и олова противоречивы, предельная концентрация сурьмы в решетке SnO_2 оценивается в довольно широком интервале 3–30 ат.%. Для исследования были выбраны образцы с содержанием примеси сурьмы C_{Sb} 6,25, 9,10 и 16,67 ат.%.

Как показывают адсорбционные исследования (рис. 2.16), изобары для образцов с содержанием сурьмы 6,25 и 16,67 ат.% имеют одинаковый характер и различаются только количественно. В противоположность этому у изобары для адсорбента с примесью сурьмы 9–10 ат.% в области низких температур наблюдается нисходящая ветвь с минимумом при температуре примерно 400 К, однако с дальнейшим повышением температуры адсорбция монооксида углерода протекает аналогично другим образцам [11].

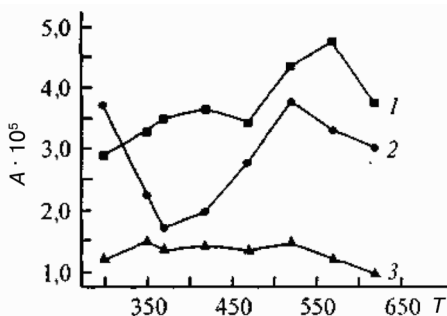


Рис. 2.16. Изобары адсорбции СО на олово-сурьмяных образцах:

A — количество адсорбированного газа ($\text{ммоль} \cdot \text{м}^{-2}$); T — температура, К. Давление СО 4,5 Па. Содержание сурьмы в образцах (ат.%) : 1 — 6,25; 2 — 9,10; 3 — 16,67

Неодинаковый характер адсорбции СО образцами при 300–400 К объясняется различной прочностью связи адсорбат–адсорбент, что подтверждается данными термодесорбции СО из образцов (рис. 2.17).

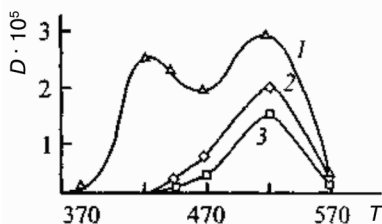


Рис. 2.17. Термодесорбция СО из олово-сурьмяных образцов:

D — количество десорбируемого газа ($\text{ммоль} \cdot \text{м}^{-2}$); T — температура, К. Скорость нагревания образцов $13 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Содержание сурьмы в образцах (ат.доля, %): 1 — 9,10, 2 — 16,67, 3 — 6,25

Анализ полученных изобар адсорбции и спектров термодесорбции приводит к выводу, что адсорбция монооксида углерода на образце с содержанием сурьмы 9–10 ат. % до 420 К протекает с образованием слабосвязанного δ -комплекса. Выше 420 К образуется более прочный адсорбционный комплекс (π -комплекс).

Отметим, что при этих температурах не исключено протекание каталитической реакции окисления CO до CO₂ с образованием поверхностных карбонатов.

Обработка данных изотермических исследований при 300 и 335 К (рис. 2.18) показала, что для всех образцов изотермическая теплота адсорбции q_{ist} не превышает 20 кДж · моль⁻¹. Полученные значения q_{ist} могут служить доказательством протекания адсорбции CO при низких температурах в слабой специфической форме. С ростом степени заполнения теплота адсорбции для образца с содержанием 9–10 ат. % сурьмы остается неизменной и убывает для образцов с большей и меньшей примесью сурьмы.

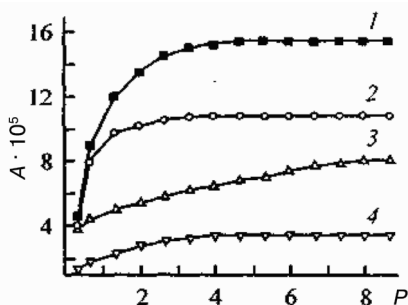


Рис. 2.18. Изотермы адсорбции CO на олово-сурьмяных образцах:

A — количество адсорбированного газа (ммоль · м⁻²); P — давление CO (Па). Содержание сурьмы в образцах (ат.доля, %): 1, 2 — 9,10; 3 — 6,25; 4 — 16,67. Температура: 1, 3, 4 — 300 К; 2 — 335 К

Величина адсорбции монооксида углерода на образце с содержанием 9,10 ат. % Sb (табл. 2.3) при 300 К примерно в 2,5 раза выше по сравнению с другими образцами.

Известно, что введение оксида сурьмы, в котором отношение ионов $Sb^{5+}/Sb^{3+} = 1$, в виде примеси в тетрагональную решетку оксида олова приводит к увеличению отношения ионов Sb^{5+}/Sb^{3+} до 2,3 при оптимальном составе $Sb : Sn = 1 : 9$. Согласно этому же источнику поверхность оксидного олово-сурьмяного материала обогащается сурьмой. На основании приведенных данных можно считать, что в образце с содержанием 9–10 ат. % сурьмы ($Sb : Sn = 1 : 10$) присутствует большее количество высокозарядных ионов сурьмы, чем в экспериментальных образцах иного состава.

Концентрация ионов Sb^{5+} в образцах, по-видимому, является причиной неодинаковой величины их адсорбции при низких температурах. Слабая специфическая адсорбция СО на образце с содержанием 9–10 ат. % Sb происходит на энергетически выгодных поверхностных центрах, в качестве которых в данном случае выступают высокочargedные ионы сурьмы.

Таблица 2.3

Влияние концентрации ионов сурьмы C_{Sb} в олово-сурьмяном адсорбенте $Sn_{1-x}Sb_xO_2$ на адсорбционные характеристики монооксида углерода

$Sb : Sn,$ ат. ат ⁻¹	$C_{Sb},$ ат. %	$S_{уд},$ м ² ·г ⁻¹	Емкость монослоя адсорбента $a_{max} \cdot 10^5,$ ммоль·м ⁻² (300 К)	$g_{ист},$ кДж·моль ⁻¹
1 : 15	6,25	2,70	6,25	8,8
1 : 10	9,10	2,15	16,7	10,9
1 : 5	16,67	7,13	4,35	19,3

Согласно полученным данным (см. табл. 2.3) емкости монослоя СО на адсорбентах зависят от удельной поверхности и от содержания сурьмы в образцах. Если изменение емкости монослоя объясняется описанными выше свойствами адсорбентов, то заметное увеличение поверхности образца с содержанием 16,67 ат. % Sb, вероятно, связано с обогащением в процессе синтеза поверхности оксидного олово-сурьмяного материала диспергированной фазой Sb_2O_4 .

Выполненные исследования и имеющиеся сведения о поверхностных комплексах позволяют предложить следующую схему адсорбции молекул монооксида углерода на активных центрах поверхности олово-сурьмяного адсорбента (рис. 2.19).

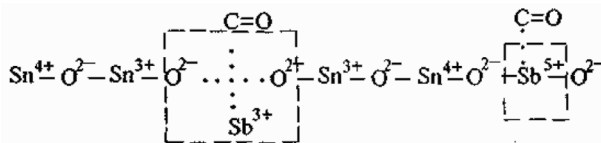


Рис. 2.19. Схема структуры поверхностных центров оксидного олово-сурьмяного материала

Приведенная схема дает представление о формировании структуры поверхностных центров оксидного олово-сурьмяного материала. Перераспределение донорно-акцепторных центров поверхности зависит от концентрации примеси сурьмы и влияет на проявление адсорбционно-десорбционных свойств материала.

При использовании оксидного олово-сурьмяного материала в качестве чувствительного элемента газового сенсора — анализатора монооксида углерода — может быть рекомендован состав с содержанием около 9, 10 ат. % сурьмы и режимом работы от 300 до 420 К.

2.2.5. Сенсорные свойства SnO_2/Cr , W , Zn

Возможность перераспределения окисленной и восстановленной форм легирующего элемента между поверхностью и объемом зерен матрицы в зависимости от состава газовой фазы показана методом мессбауэровской спектроскопии в $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ [12]. В окислительной среде (на воздухе) катион Sn^{4+} (радиус иона $\text{Sn}^{4+} = 0,69 \text{ \AA}$) может занимать позиции в катионной подрешетке Cr_2O_3 (радиус иона $\text{Cr}^{3+} = 0,61 \text{ \AA}$), в то время как в восстановительной атмосфере, содержащей сероводород, для катиона Sn^{2+} (радиус иона $\text{Sn}^{2+} = 0,93 \text{ \AA}$) предпочтительными оказываются позиции на поверхности Cr_2O_3 .

В случае когда в качестве матрицы выступает SnO_2 , а легирующим оксидом является Cr_2O_3 , возможно перераспределение хрома между поверхностью и объемом зерен SnO_2 . При температуре $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ катионы Cr^{6+} , Cr^{5+} и Cr^{4+} с радиусами $0,44$, $0,49$ и $0,55 \text{ \AA}$ могут диффундировать в приповерхностный слой SnO_2 и восстанавливаться до Cr^{3+} , захватывая электроны кислородных вакансий. Cr^{3+} может занимать позиции олова в структуре SnO_2 . Легирование оксидом хрома в данном случае приводит к снижению чувствительности диоксида олова к CO и H_2 , а также к полному исчезновению сигнала в присутствии CH_4 .

Неоднородные высокодисперсные материалы на основе оксидов (нанокомпозиты) олова и вольфрама состава $0; 10; 50; 70; 80; 90$ и 100 мол. \% SnO_2 синтезировали методом соосаждения гелей $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и криозоль-методом [16]. Фазовый состав и средний размер кристаллитов были определены методом рентгеновской дифракции. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучена термодинамика процесса парообразования микро- и нанокристаллической системы SnO_2/WO_3 . Соединения и твердые растворы в конденсированной фазе не обнаружены. Качественный состав газовой фазы над микро- и наносистемой идентичен и содержит, кроме молекул чистых компонентов и их ассоциатов, комплексные молекулы SnWO_4 , SnW_2O_7 и Sn_2WO_5 . В случае нанокристаллической системы из-за возникающего в паре пресыщения содержание комплексных молекул повышено в $3\text{--}10$ раз. Определены стандартные энтальпии образования молекул SnWO_4 , SnW_2O_7 и Sn_2WO_5 и парциальные давления основных компонентов газовой фазы [13].

Газовые сенсоры на основе полупроводниковых нанокристаллических оксидов металлов SnO_2 , WO_3 , ZnO привлекают значительное внимание в связи с их исключительно высокой чувствительностью к составу газовой фазы, простотой конструкции и возможностью интеграции в системы передачи информации. Однако недостаточно высокая стабильность и слабая селективность осложняют широкое внедрение этих приборов в системы оповещения и мониторинга окру-

жающей среды. Значительная величина удельной поверхности нанокристаллических материалов является причиной нестабильности микроструктуры, вызывает процессы рекристаллизации, что, в свою очередь, сказывается на стабильности электрофизических и сенсорных свойств. Одним из методов стабилизации микроструктуры нанокристаллических материалов является усложнение системы, создание неоднородных нанокристаллических систем. Основное условие при синтезе таких систем — отсутствие химического взаимодействия компонентов с образованием как твердых растворов, так и химических соединений в широком интервале температур. Образующиеся в гетерогенных системах границы между зёрнами разного состава препятствуют диффузионному обмену ионов и таким образом резко уменьшают скорость роста нанокристаллических. В том случае, если один из оксидов вступает в селективное химическое взаимодействие с определенными молекулами в газовой фазе, неоднородная двухфазная система $Me_1O - Me_2O$ может представлять собой прототип селективного сенсорного устройства, включающий два обязательных компонента: чувствительный элемент Me_1O и преобразователь (транздуктор) Me_2O .

Оксиды олова и вольфрама используются как активные элементы газовых сенсоров. Однако сенсорные свойства наноконструктов — неоднородных нанокристаллических систем на их основе — практически не изучены.

Имеющиеся в литературе работы по синтезу и исследованию неоднородных нанокристаллических систем носят в основном прикладной характер. Информация о фундаментальных свойствах, зависимости микроструктуры, состава, электрических и сенсорных свойств от условий синтеза практически отсутствует. Из литературных данных однозначного вывода о существовании соединений в системе на основе диоксидов олова и вольфрама сделать нельзя.

Синтезирован ряд наноконструктов на основе оксидов олова и вольфрама и исследованы их термодинамические свойства методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Неоднородные нанокристаллические системы $M_1O - M_2O$ (наноконструкты) включают в себя полупроводниковые оксиды: $M_1O = SnO_2, ZnO, WO_3, In_2O_3$ и оксиды переходных металлов $M_2O = CuO, NiO, Fe_2O_3, M_1O_3$ или кластеры оксидов металлов Pt-группы.

Другим типом неоднородных систем являются гетероструктуры, представляющие собой суперпозицию тонких пленок нанокристаллических оксидов. Электронные свойства границ раздела в нанокристаллических полупроводниках характеризуются исключительной чувствительностью к составу газовой фазы, присутствию в воздухе молекул токсичных и взрывоопасных газов. Главное преимущество сложных систем по сравнению с однофазными полупроводниковы-

ми материалами — это возможность отдельно управлять основными функциями химического сенсора: функцией рецептора (реакционной способностью материала) и функцией преобразователя (электронными свойствами границ раздела).

Синтез нанокристаллических материалов: тонких пленок, гетероструктур, порошков и керамики различного состава с размером зерна от 3 до 20 нм и величиной удельной поверхности 150–200 м²/г — проведен физическими и химическими методами из органических и неорганических прекурсоров.

Изучены полупроводниковые газовые сенсоры, изготовленные по толстопленочной технологии с использованием трафаретной печати. Метрологические и эксплуатационные характеристики сенсоров в значительной степени определяются как применяемыми химическими реактивами, так и технологией получения порошков для газочувствительных слоев. Опыт показывает, что свойства наших отечественных реактивов, которые в основном применялись нами в работе, не всегда совпадают со свойствами зарубежных реактивов аналогичного класса и зависят также от номера партии, даты изготовления и изготовителя. По этой причине, используя те же реактивы, которые предлагаются в зарубежных публикациях, и соблюдая указанные в них этапы и режимы приготовления порошков, редко когда удается достичь приведенных параметров. Поэтому важно, несмотря на многочисленные публикации, иметь собственное представление о сенсорах, изготовленных в России с использованием доступных отечественных реактивов, и таких, которые могли бы быть тиражированы в любых количествах для применения в приборах газового контроля.

Основой всех газочувствительных слоев был диоксид олова SnO₂. Порошки диоксида олова получали методом химического осаждения из водных растворов сульфата олова. После осаждения порошки SnO₂ · nH₂O отмывали дистиллированной водой от ионов SO₄²⁻ методом декантации, далее их высушивали при температуре 180 °С и прокалывали при температуре 600 °С в течение 2 ч. В последующем в зависимости от назначения порошки SnO₂ модифицировались различными легирующими добавками, наилучшим образом зарекомендовавшими себя для регистрации анализируемых газов.

2.2.6. Сенсорные свойства SnO₂/La₂O₃, In₂O₃

В сенсорах водорода использовались также газочувствительные слои на основе SnO₂ с добавкой 3 вес.% оксида лантана La₂O₃. Его добавляли к порошку SnO₂ путем пропитки водным раствором La(NO₃)₃ с последующей сушкой и прокаливанием при 600 °С в течение 1 ч.

В сенсорах окиси углерода применялись газочувствительные слои на основе состава SnO₂ + 3% La₂O₃ с добавкой 1% Sb₂O₃. В этом слу-

чае в раствор сульфата олова перед осаждением $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вначале вводили SbCl_3 , а оксид лантана уже добавляли к полученному порошку описанным выше способом. Сенсорный материал получен с использованием золь-гель-технологии приготовления керамического слоя взамен высокотемпературного спекания порошков. Применение золь-гель-методики получения чувствительного слоя позволило получить миниатюрные керамические сенсоры простой конструкции с низким энергопотреблением и высокими динамическими параметрами.

Чувствительный элемент сенсоров представляет собой платиновую спираль с закрепленным на ней цилиндрическим слоем газочувствительной металлооксидной керамики. Диаметр проволоки составлял 20 мкм, диаметр витков — 300 мкм, число витков — 18. Платиновая спираль в таком сенсоре выполняет одновременно функцию нагревателя и измерительного электрода.

Чувствительный слой керамики получен нанесением коллоидных дисперсий гидроксида индия и олова ($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 = 2 : 3$) и прокаливанием на воздухе при 800°C . Ионы легирующих металлов (0,5 мас.%) в виде нитратов вводили в исходные коллоидные растворы. Было установлено, что сенсор разработанной конструкции с чувствительным слоем из керамики $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ обладает высокой чувствительностью к различным веществам и надежностью в работе. Такой сенсор характеризуется некоторой универсальностью свойств и может успешно использоваться в приборах различного назначения для обнаружения многих веществ (CH_4 , CO , NH_3 , H_2 и др.), в том числе и паров этанола [14].

Предложен газовый сенсор полупроводникового типа для детектирования N_2O в воздухе [15]. В таких сенсорах используют полупроводниковые оксиды *n*-типа, например SnO_2 , In_2O_3 и др. Наиболее чувствительным оказалось применение SnO_2 , легированного 0,5% SrO . Легирование позволило улучшить чувствительность в 3 раза. Сенсор позволяет определять N_2O в интервале $10\text{—}300 \text{ млн}^{-1}$ в воздухе при температурах до 500°C .

2.3. ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА

В работе [16] рассмотрен механизм определения H_2 толстыми пленками TiO_2 , нанесенными на подложки из Al_2O_3 печатью через сетку. Роль каталитической активности электродного материала на сенсорные характеристики определяли, используя электроды из Pt и Au. Непрерывно определяли сопротивление пленок как функцию температуры ($500\text{—}650^\circ\text{C}$), времени и состава газовой фазы (воздух и $0\text{—}10\%$ H_2 в потоке газа на основе N_2). Парциальное давление O_2

равновесной газовой фазы было использовано для идентификации механизма определения H_2 пленками.

Наибольший сигнал сенсора наблюдается благодаря заряженной физической или химической адсорбции, когда сорбированные молекулы газа ионизируются. Для облегчения этого процесса к полупроводнику добавляют частицы металла-катализатора, например Pt, Au, Pd. Использовались сенсоры, изготовленные магнетронным распылением Sn в вакууме с последующим окислением до SnO_2 и термическим напылением Pt на ПВ в качестве каталитической добавки (поверхностное допирование). Электроды применялись платиновые или индий-галлиевые. Удельная заряженная адсорбция газа определялась как сигнал сенсора G при замене инертной среды (He) на атмосферу H_2 или O_2 при стандартном давлении (10^5 Па). Сигнал G автоматически фиксировался компьютером.

При диагностировании водорода толстыми пленками TiO_2 , нанесенными на подложки из Al_2O_3 печатью через сетку, непрерывно определяли сопротивление пленки как функцию температуры в интервале 500–650 °С, времени и состава газовой фазы. Влияние каталитической активности электродного материала на сенсорные характеристики определяли, используя электроды из Pt и Au.

В настоящее время разработаны портативные анализаторы содержания различных газов (монооксида углерода, паров спирта, ряда углеродов) в воздухе, в состав которых входит газовая и электронная система. На основе данных разработок возможно изготовление более специализированных приборов: течеискателей для поиска утечек газа на проводах, спиртометров для ГАИ и медицины, сигнализаторов уровня газа в угольных шахтах и пр.

2.4. ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИНДИЯ

За рубежом дорожная полиция, транспортные предприятия, а также автоводители (для самоконтроля) широко используют портативные приборы — алкотесты для определения содержания этанола в выдыхаемом воздухе. В таких приборах, выпускаемых различными фирмами, могут быть использованы как электрохимические, так и полупроводниковые металлооксидные сенсоры, в частности полупроводниковый сенсор этанола TGS-822 японской фирмы *Figaro Engineering Inc.* Преимущества полупроводниковых сенсоров по сравнению с электрохимическими — дешевизна, быстродействие, малые габариты, низкое энергопотребление, что весьма важно при изготовлении дешевых и массовых портативных приборов.

Изучены газовые сенсоры на базе оксида индия In_2O_3 для малых концентраций (5–50 ppm) озона в воздухе [17]. Установлено, что в ряду In_2O_3 , $\alpha-Fe_2O_3/In_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3/In_2O_3$ наибольшей сенсорной ак-

тивностью обладает последняя система. Величина сенсорного сигнала у $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$ на одну и ту же концентрацию озона в воздухе почти в 100 раз больше, чем у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$.

Введение модифицирующих добавок является одним из эффективных методов улучшения параметров полупроводниковых сенсоров. Варьированием природы добавки, технологии приготовления исходных составов и способами обработки в широких пределах можно изменять такие важнейшие характеристики сенсоров, как чувствительность, избирательность, рабочая температура, временная стабильность и т.п. Модифицированная керамика на основе оксида индия с добавками оксида галлия используется для получения чувствительных элементов одноэлектродных газовых сенсоров. Методами рентгеноструктурного и адсорбционно-структурного анализов и измерениями электропроводности показано, что введение 1–12 масс.% Ga_2O_3 существенно улучшает параметры сенсоров. Определено, что введение такого количества модифицирующего материала изменяет не только кристаллографические параметры решетки за счет образования ограниченных растворов, но и способствует образованию оптимальной пористой структуры газочувствительной керамики [18].

В электрохимических сенсорах (ЭХС) определяемый компонент реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя электролита около электрода. Используют инертные, химически активные или модифицированные, а также ионоселективные электроды, в том числе на основе халькогенидных стекол. Электролиты могут быть жидкими (растворы H_2SO_4) или твердыми (ZrO_2 , Al_2O_3 , CsHSO_4 и др.).

Конструкция электрохимического сенсора для детектирования газов включает измерительный и сравнительный электроды по разные стороны таблетки из твердого электролита (рис. 3.1). Сенсор позволяет проводить одновременное измерение нескольких газов.

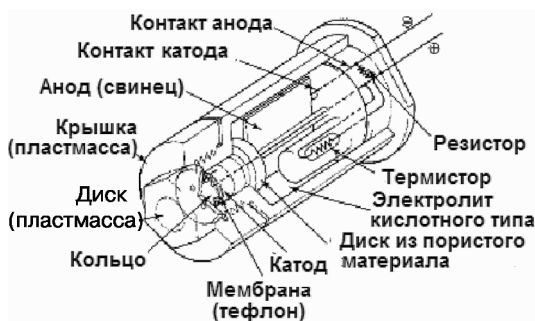


Рис. 3.1. Конструкция электрохимического датчика кислорода

Такие сенсоры характеризуются высокой избирательностью, чувствительностью, возможностью определения химических компонентов в относительно широком диапазоне содержаний, быстродействием. Они применяются для определения оксидов азота, углерода и серы, а также гидразина, фосфина, кислорода, метана и других веществ. В процессе эксплуатации трансформаторов высокого напряжения возникают дефекты, которые являются причиной аварийных ситуаций. Возникающие дефекты сопровождаются выделением газов состава: H_2 , O_2 , CO , CO_2 , C_2H_2 , CH_4 и др.

Основа газового сенсора углеводородов представляет собой твердофазную ячейку типа Ni_xO_y [ТЭЛ — H^+] Ni [19].

В основу работы электрохимических сенсоров положены превращения определяемого компонента в миниатюрной электрохимической ячейке, которая генерирует аналитический сигнал.

Различают следующие типы ЭХС:

- кондуктометрические;
- амперометрические;
- потенциометрические.

Кондуктометрические сенсоры измеряют электропроводность водного раствора, в котором в результате диссоциации, например углекислоты, образуются ионы H^+ в количествах, зависящих от парциального давления CO_2 в воздухе. Различие в электропроводности между холостым раствором (без CO_2) и анализируемым фиксируется как аналитический сигнал.

В электрических газоанализаторах измеряются электрические характеристики (сопротивление, ток, заряд) жидкости, в которой растворен анализируемый газ. По току или количеству электричества в электролитической ячейке можно судить о концентрации анализируемых газов (озона, сероводорода, двуокиси серы, хлора) и обнаруживать их малые концентрации в воздушной смеси. Основным элементом газоанализаторов является газочувствительный элемент (ГЧЭ), преобразующий электрофизический параметр анализируемого газа в электрическую величину [20]. Основные типы ГЧЭ — это термокондуктометрическая и термохимическая ячейки.

Термокондуктометрическая ячейка (рис. 3.2, а) содержит измерительные элементы — терморезисторы $R1$, $R2$ в виде спирали из платиновой или никелевой проволоки, питаемой постоянным током, причем первый из них — собственно измерительный, а второй служит для компенсации температурной погрешности.

На рис. 3.2, б схематически показана *термохимическая ячейка*. В ней CO реагирует с кислородом воздуха на активном катализаторе, образуя CO_2 . Выделяющееся тепло, разогревая активную спираль, вызывает повышение ее сопротивления; второй резистор, покрытый пассивным катализатором, — компенсирующий. С помощью подобных ГА можно измерять малые концентрации горючих газов (например, по CO порог чувствительности достигает 10^{-4} ppm). Подбор катализатора и температуры проволоки позволяет достичь определенной избирательности по газам.

Амперометрические сенсоры определяют потенциал, при котором происходят электрохимические реакции с участием анализируемого компонента. Разработаны конструкции амперометрических ХС для анализа газов, в которых исключено использование проводящих ток растворов электролитов. В них применяются так называемые твердые электролиты, представляющие собой твердые растворы оксидов некоторых металлов.

Разработан новый тип амперометрических сенсоров для определения кислорода и диоксида серы, основанный на трехэлектродной системе [21]. Рабочий электрод сенсора приготовлен вакуумным суб-

лимационным осаждением непосредственно на поверхности мембраны из микропористого тефлона и нафiona. Статистические и динамические параметры этих сенсоров, выполненных с электролитным раствором, содержащим диметилсульфоксид, показали повышенную чувствительность.

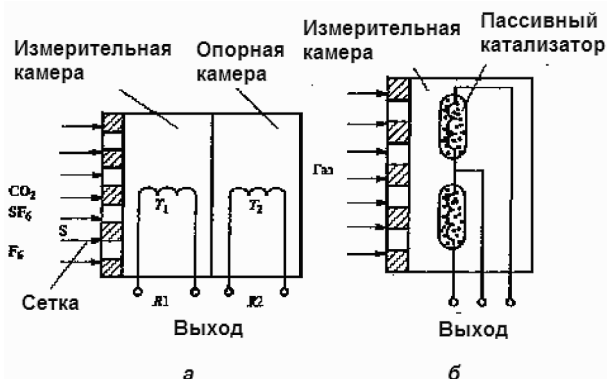


Рис. 3.2. Газочувствительные элементы:
 а — термокондуктометрический, б — термохимический

Принцип действия разработанного газоанализатора для определения концентраций меркаптанов в природном газе технологических линий газоперерабатывающих и химических производств основан на методе потенциостатической амперометрии и заключается в измерении тока электроокисления меркаптанов при фиксированном значении потенциала. Электрод сравнения в реакции не участвует, имеет постоянный потенциал и служит опорным при задании потенциала рабочего электрода. Величину потенциала задают переменным резистором, напряжение с которого поступает на прямой вход схемы сравнения, а потенциал электрода сравнения — на инвертирующий вход. Сигнал на выходе пропорционален концентрации анализируемого газа. Потенциал рабочего электрода поддерживается током через вспомогательный и рабочий электроды. Чем больше концентрация анализируемого газа, тем больше падение потенциала рабочего электрода и тем выше вспомогательный ток, величина которого служит эквивалентом концентрации меркаптанов. На рис. 3.3 представлена функциональная схема рассматриваемого газоанализатора.

Анализируемый газ (АГ) подвергается предварительному увлажнению путем испарения дистиллированной воды через поры гидрофобной мембраны, чем достигается требуемая влажность газа и увеличивается ресурс работы электрохимической ячейки. Затем АГ направляется в химический фильтр для очистки от мешающих опре-

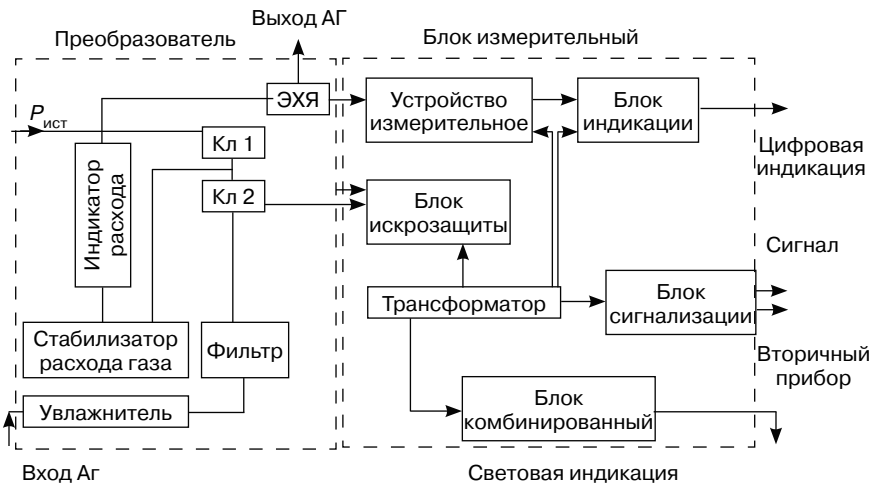
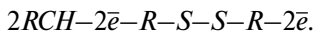


Рис. 3.3. Функциональная схема газоанализатора:

КЛ1, КЛ2 — пневмоэлектрические клапаны; ЭХЯ — электрохимическая ячейка

делению меркаптанов компонентов (в частности, сероводорода). Далее АГ последовательно проходит пневмоэлектрический клапан КЛ2, предназначенный для коммутации газового потока, стабилизатор расхода, поддерживающий постоянную величину расхода газа через электрохимическую ячейку, индикатор расхода для визуального контроля и попадает в электрохимическую ячейку ЭХЯ, где содержащийся в АГ меркаптан окисляется на рабочем электроде до меркаптида по уравнению



В реализующих изложенный принцип действия газоанализаторах серии «МАГ» осуществляется электрохимическое окисление (восстановление) молекул газа на поверхности каталитически активного электрода при заданном потенциале поляризации электрода и автоматическое изменение режима работы чувствительного элемента. Селективность определения тех или иных компонентов газовых смесей при помощи указанных газоанализаторов достигается варьированием полярности и величины потенциала рабочего электрода, применением химических фильтров либо комбинацией этих двух приемов. В связи с этим реализовано два варианта пневматической схемы газоанализатора.

Разработка оперативных методов анализа водных растворов была и остается актуальной задачей аналитической химии и экологии. При этом одна из ключевых проблем заключается в создании новых сенсоров, обладающих высокой чувствительностью и селективностью по отношению к определяемым компонентам. Один из новых перспективных подходов — **метод вольтамперометрии** на границе раздела двух несмешиваю-

щихся растворов электролитов, в основе которого лежит явление перехода ионов через границу, разделяющую водную и органическую фазы. В качестве растворителя органической фазы применяют нитробензол, о-нитрофенилоктиловый эфир и другие полярные растворители.

Управление такой системой осуществляют посредством 4-электродного потенциостата (Экотест-ВА-4, «Эконикс Эксперт», РФ) и двух пар электродов (электроды сравнения и вспомогательный в каждой фазе) [22]. Переход ионов через межфазную границу сопровождается появлением ионного тока в цепи вспомогательных электродов, а задаваемая программно разность потенциалов на границе раздела фаз измеряется между электродами сравнения. Вольтамперометрия на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов позволяет регистрировать аналитические сигналы межфазного перехода ионов и осуществлять, таким образом, качественный и количественный анализ водного раствора.

Потенциометрические сенсоры на ионоселективных электродах дают селективный отклик на присутствие определяемых ионов или молекул веществ или молекул веществ в растворах. Аналитическим сигналом в них является потенциал. Эти сенсоры функционируют обратимо, и при измерении потенциала на электроде не нарушается электрохимическое равновесие электрод — раствор, чего нельзя сказать об амперометрических сенсорах, отклик которых определяется электролизом, т.е. потреблением вещества. Зато чувствительность отклика потенциометрических химических сенсоров, как правило, ниже амперометрических. Однако расход определяемого вещества за время проведения анализа (так называемого формирования отклика) настолько ничтожен, что не вызывает изменений концентрации определяемого компонента при повторных измерениях.

К сожалению, не все вещества электрохимически активны в доступной области потенциалов. Кроме того, многие вещества реагируют на электродах при крайне отрицательных или положительных потенциалах. При этом аналитический сигнал может быть искажен или плохо воспроизводим. Для уменьшения влияния этих факторов и повышения селективности отклика поверхность ЭХС модифицируют с помощью специальных соединений, которые осуществляют перенос электронов между электродом и определяемым компонентом при меньших потенциалах. Операция закрепления модификатора-переносчика на поверхности химического сенсора называется *иммобилизацией*.

В ходе иммобилизации с помощью специальных реагентов модификатор либо вводят в пленку электропроводящего полимера, либо ковалентно, т.е. с помощью химических связей, «пришивают» к собственному электроду — трансдьюсеру, либо удерживают на его поверхности за счет сил адсорбции. При этом модификатор перестает быть

подвижным, не вымывается анализируемым раствором и может работать в потоке жидкости. Модификация электродов для сенсоров удлиняет срок их службы [23].

Примером использования ЭХС на основе модифицированного электрода может служить определение диоксида азота NO_2 в воздухе, т.е. в присутствии O_2 . На обычных электродах обе молекулы этих газов восстанавливаются при близких потенциалах, поскольку их совместное присутствие мешает отдельному определению. На модифицированном фталоцианиновым комплексом кобальта электроде восстановление NO_2 происходит при невысоких потенциалах, при которых кислород «молчит». Генерируемый в ходе электродной реакции ток является аналитическим сигналом, который пропорционален концентрации NO_2 в воздухе.

Электропроводные полимеры (ЭП) находят широкое применение для создания потенциометрических и амперометрических сенсоров с откликом на самые различные ионы и молекулы в растворах. Методами химической и электрохимической полимеризации синтезированы ЭП поли(о-толуидин) (ПОТ) и поли(м-толуидин) (ПМТ) и изучены их свойства. Найдено, что *n*-толуидин не полимеризуется в условиях опытов, а из двух синтезированных ЭП лучшими электрохимическими характеристиками обладает ПОТ. Описаны результаты исследований, направленных на создание газового кондуктометрического сенсора с откликом на аммиак и изучение его характеристик [23]. Сенсор включает керамическую пластинку размером 2×4 мм, на одной из сторон которой методом вжигания наносились два палладиевых электрода в виде вставленных друг в друга гребенок. На поверхность пластинки с электродом наносилась пленка ПОТ, являющаяся чувствительным элементом сенсора. Электроды были присоединены к прибору для измерения электрического сопротивления сенсора.

Открытие анион-галоидного переноса в веществах, находящихся в стеклообразном состоянии, выявляет новые возможности использования галогеносодержащих стекол в системах на основе оксидно-фосфатных соединений ($\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и др.) и галогенидов элементов I, II и III групп Периодической системы в качестве материалов для изготовления сенсоров.

Стеклообразные материалы в качестве ионочувствительных датчиков имеют целый ряд преимуществ перед кристаллическими: относительно простую технологию синтеза, хорошую воспроизводимость физико-химических свойств, возможность плавного варьирования состава, а тем самым и свойств, получение вакуумно-плотных спаев с металлами, создание деталей любой формы по хорошо отработанной стекольной технологии и др. Введение галогенов — фтора, хлора, брома или иода в фосфатные системы позволяет получить

стекла, обладающие анионной проводимостью по соответствующему галоген-иону.

Рассмотрим датчик на основе жидкого электролита для измерения концентрации кислорода **KE-25, KE-50**. Чувствительный элемент кислородных датчиков — гальваническая ячейка с раствором электролита, в качестве которого обычно используют водный раствор щелочи калия (КОН). Однако срок службы этого электролита мал, а сопротивляемость к присутствию в газовой смеси углекислого газа низкая. В датчиках *Figaro* применяется созданный по оригинальной технологии многокомпонентный электролитический раствор кислоты, стойкий к воздействию таких газов, как CO_2 , легко вступающих в реакцию окисления. По сроку службы электролит кислотного типа десятикратно превосходит щелочные электролиты [24].

Конструкция кислородного сенсора состоит из гальванической батареи со свинцовым анодом, пленочным золотым катодом с нанесенной непористой тефлоновой мембраной и электролитом (рис. 3.4).

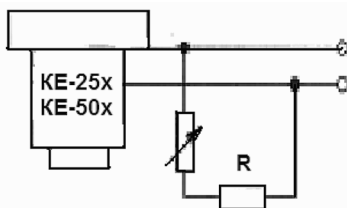
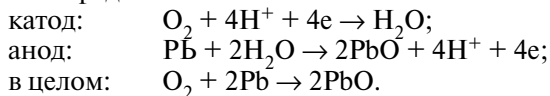


Рис. 3.4. Схема включения кислородного датчика с дополнительной схемой температурной компенсации

Молекулы кислорода проникают через мембрану и вступают на поверхности катода в электрохимическую реакцию с раствором электролита. Между катодом и анодом включены термистор (для температурной компенсации) и резистор, с которого снимается напряжение. Значение тока, протекающего через электролит, пропорционально концентрации кислорода в измеряемой газовой среде.

На электродах сенсора с электролитом кислотного типа происходят следующие химические реакции, приводящие к образованию оксида свинца, хорошо растворяемого как в кислотной, так и в щелочной среде:



Если оксид свинца полностью не растворяется и остается на электроде, потенциал анода постепенно снижается. Это приводит к ухудшению чувствительности датчика и выходу его из строя.

Если в измеряемой газовой смеси присутствует углекислый газ, в случае щелочного электролита начинается реакция угольной кис-

лоты с материалом анода. При этом образуется нерастворимый карбонат свинца ($PbCO_3$) и сенсор постепенно выходит из строя. Эта реакция происходит в кислотном электролите. Срок службы датчика зависит от степени растворимости оксида свинца в электролите конкретного типа. Растворимость в кислотном электролите, который применяется в датчиках фирмы *Figaro*, в 20 раз превышает растворимость оксида свинца в щелочном электролите.

Датчик на основе твердого электролита для определения концентрации CO_2 TGS4160 имеет гибридную структуру, образуемую чувствительным элементом (рис. 3.5) и внутренним термистором. Сенсор состоит из твердого электролита, заключенного между двумя электродами.

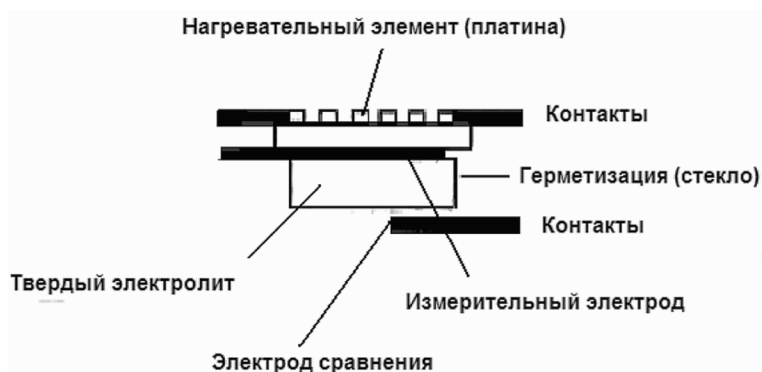
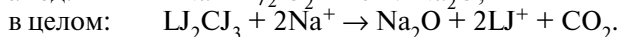
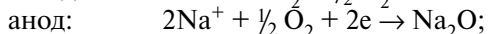
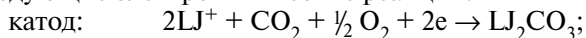


Рис. 3.5. Конструкция чувствительного элемента датчика на основе твердого электролита

Носители заряда — катионы натрия (Na^+). Нагревательный элемент выполнен в виде платиновой подложки. Катод (электрод сравнения) изготавливается из карбоната лития и золота, анод (измерительный электрод) — из золота. Термистор служит для компенсации температурной зависимости сенсора.

В среде с углекислым газом на электродах сенсора происходят следующие электрохимические реакции:



В результате электрохимической реакции на элементе появляется разность потенциалов (ЭДС), являющаяся откликом датчика. Согласно закону Нернста

$$ЭДС = E_c - (RT/2F) \cdot \ln(P_{CO_2}),$$

где E_c — константа; R — универсальная газовая постоянная; F — постоянная Фарадея; T — абсолютная температура, К; P_{CO_2} — парциальное давление углекислого газа.

Чтобы обеспечить максимальную точность измерений, фирма Figaro предлагает специально разработанный для этих целей измерительный модуль, содержащий микропроцессор для цифровой обработки сигнала (рис. 3.6).

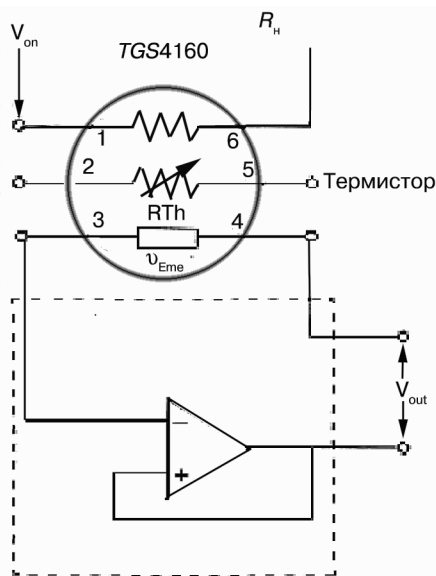


Рис. 3.6. Схема включения датчика TGS4160 для измерения концентраций газов

Для поддержания оптимальной температуры сенсора на нагревательный элемент подается напряжение. Выходной сигнал датчика преобразуется с помощью операционного усилителя с высоким импедансом ($R > 100 \text{ ГОм}$) и малым током смещения ($I < 1 \text{ нА}$). Поскольку датчик на твердом электролите представляет собой батарею, при использовании подобной схемы абсолютное значение ЭДС будет флуктуировать. Но при этом значение ЭДС изменяется в соответствии с изменением концентрации углекислого газа в среде.

На рис. 3.7 приведены зависимости чувствительности датчика TGS4160 к различным газам. Регистрируемый параметр — разность между значениями ЭДС при концентрации углекислого газа 350 ppm (ЭДС1) и текущим значением концентрации (ЭДС2) — ОЭДС. Как видно из рис. 3.7, датчик TGS4160 дает хорошую линейную зависимость между ОЭДС и концентрацией углекислого газа (в логарифмическом масштабе), тогда как для угарного газа (CO) и этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) значение ОЭДС с увеличением концентрации не изменяется.

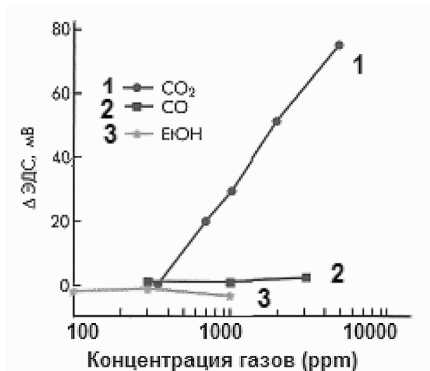


Рис. 3.7. Чувствительность датчика TGS4160 к различным газам

3.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ZrO₂

Кислородные сенсоры на основе электрохимических элементов с твердым электролитом из стабилизированного диоксида циркония получили широкое применение для контроля и оптимизации процессов горения, включая автомобильные двигатели, тепловые электростанции, водонагревательные котлы, технологические печи.

Эти сенсоры обладают высокой механической прочностью, весьма устойчивы к агрессивным газовым средам и способны работать в очень широком интервале температур. Ужесточение норм на выброс вредных веществ и требования по повышению эффективности сжигания топлива порождают спрос на соответствующие средства оперативного контроля продуктов сгорания. Наибольший практический интерес представляет определение таких газов, как оксиды азота, несгоревшие углеводороды, оксиды углерода. В качестве сенсоров для контроля в продуктах сгорания этих веществ также наиболее перспективны электрохимические элементы с твердым оксидным электролитом.

Твердотельный электрохимический датчик для определения отношения воздух/топливо в топливной смеси двигателей и содержания O₂ в выхлопных газах представляет собой ламинированную структуру с габаритами 35 × 35 × 22 мм. Датчик содержит электрохимические ячейки и нагреватель, обеспечивающий нагрев ячейки до 350 °С. Электрохимическая ячейка содержит твердый оксидный электролит ZrO₂/Y₂O₃ (пластина толщиной 0,5 мм) и газопроводящие пористые слои электродов с анализируемой средой. При этом скорость диффузии газа для одного электрода существенно превышает таковую для другого электрода.

Запатентован [21] твердоэлектролитный **сенсор кислорода** в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания и электронное устрой-

ство, информирующее водителя о нарушениях в работе двигателя по показателям этого сенсора. Чувствительный элемент сенсора представляет собой трубку с закрытым концом из оксидов ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , Bi_2O_3 и т.д., стабилизированных CaO , MgO , Y_2O_3 или Yb_2O_3 , внутри которой помещен нагреватель для поддержания рабочей температуры сенсора ~ 650 °С.

Для определения содержания твердых частиц, особенно **частиц сажи** в выхлопных газах моторов внутреннего сгорания, сенсор состоит из двух изолированных друг от друга электродов, находящихся на керамических носителях, разделенных промежуточным слоем из диэлектрического материала. Сенсор отличается долговечностью и обеспечивает получение высокоточных результатов.

В работе [25] рассмотрена конструкция высокотемпературного газового сенсора электролитического типа для определения содержания кислородсодержащих газов в смесях. Он имеет электролитическую ячейку с твердым электролитом на основе ZrO_2 , внутреннее сопротивление которого зависит от концентрации O_2 и от температуры, а также два измерительных электрода, введенных в электролит. В зависимости от содержания O_2 в газе изменяется электрическое сопротивление электролита, которое измеряют с помощью специальной электрической схемы. Ячейка сенсора O_2 в отходящих газах топливных печей, автомобилей и т.д. состоит из трубки с закрытым концом из ZnO_2 , стабилизированного CaO или Y_2O_3 . Трубка имеет внутреннее и наружное покрытие, являющееся электродами. Наружный слой электрода имеет пористый характер и сформирован из оксидных частиц, на которые путем вакуумного осаждения нанесены частицы драгоценных металлов. Внутри трубки находится сравнительный газ, а снаружи — измеряемый газ.

Тонкопленочные амперометрические кислородные сенсоры конструируют с использованием пасты, состоящей из порошка ZrY_2O_7 с размером частиц 150 нм в органическом связующем, нанесенной на подложку Al_2O_3 . Предельный ток сенсора изменяется в зависимости от температуры. Трещины в пленке ZrO_2 возникают из-за различий КТР пленки и подложки ($\Delta\alpha = 1,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Через эти трещины, которые открыты или закрыты при понижении или повышении температуры соответственно, O_2 диффундирует к катоду.

Для определения малых концентраций водорода или кислорода разработан электрохимический датчик, который представляет собой электрохимическую ячейку с твердым оксидным электролитом (например, ZrO_2/Y_2O_3) толщиной от 5 до 25 мкм, на котором сформированы (на противоположных поверхностях) нейтральный Au-электрод и рабочий Pt-электрод. В состав датчика входит также нагреватель, обеспечивающий его разогрев до рабочей температуры (300 — 650 °С). Информативным параметром датчика является напряжение на его

зажимах при заданной величине проходящего через датчик тока. Определяемый интервал концентраций составляет от 1 до 20 000 ppm. Датчик может быть использован для контроля концентраций H_2 и O_2 в газоподводящих (газоотводящих) линиях водородо-воздушного топливного элемента с твердым полимерным электролитом. В интервале 573–973 К в зависимости от парциального давления O_2 10^3 – 10^5 Па были определены значения ЭДС при установившемся режиме. Сенсорные элементы показали хорошие чувствительные характеристики при 673–773 К, однако при температуре более 873 К сенсоры имели нестабильные характеристики, возможно обусловленные усилением взаимодействия материалов.

Сенсоры плохо работали при температуре менее 573 К, поскольку она недостаточна для возникновения ионной проводимости в элементе.

Сенсор на CO_2 содержит два ион-проводящих твердых электролита: композит $\text{Mg}_{1+x}\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24+x} + x\text{ZrO}_2(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0,4$) с проводимостью по Mg^{2+} и оксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ) (проводимость по O^{2-}). Детектирующим электрод — карбонат лития, рабочая температура 550 °С, концентрация определяемого $\text{CO}_2 < 250$ млн д. (ppm); O_2 (1–20 об. %), NO (0–500 млн д.), NO_2 (0–500 млн д.), водяной пар (0–10 об. %) не мешают определению CO_2 .

В электрохимическом сенсоре для детектирования NO и NO_2 в газах сгорания топлив использован твердый электролит на основе ZrO_2 и набор измерительных электродов. При этом рабочий электрод выполнен из сплава Pt/0,5–5% Rh, а противозлектрод из Pt. Газовый сенсор электрохимического типа для детектирования NO_x в горячих газах сжигания автомобильных топлив имеет твердый электролит на основе ZrO_2 –MeO, где $\text{M} = \text{Yb}, \text{Cd}, \text{Nd}, \text{Y}$ и др., а также набор измерительных электродов оксидного типа.

3.2. НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Электрохимический сенсор, включающий модифицированный ионами Au^{3+} толстопленочный графитовый электрод, предназначен для определения Hg, As, Se, Cu. Предел обнаружения ртути с помощью нового сенсора составляет 0,005 мкг/л, предел обнаружения мышьяка равен 0,1 мкг/л [26].

Электрохимический сенсор для детектирования HCN имеет трех-электродную электрохимическую ячейку, в которой рабочие электроды выполнены из Ag, заполненную электролитом органической природы, а также электрического питания и детектирования.

Описан тонкослойный электрохимический сенсор для детектирования содержания углеводородов в газах, например воздухе и газах

сгорания, в широком диапазоне температур (от комнатной до 800 °С). Ион-проводящий твердый электролит сенсора выполнен в виде тонкой пластины из оксидной керамики на основе системы ВаСsО с добавкой Gd и имеет два тонкопленочных измерительных электрода на противоположных сторонах пластины. Катод и анод выполнены из различных металлов: катод — из интерметаллической фазы Al, Au, а анод — из каталитически активного металла, например Pt, Au, Pd.

Сенсор определения СО в атмосфере воздуха имеет два измерительных электрода, между которыми расположена детектирующая среда $\text{Cu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_y$, где $x = 0-1$; $y = 1-1,5$. Аналитический отклик сенсора формируется на основе измерений электрического сопротивления детектирующей среды, зависящего от содержания СО в исследуемом газе. В качестве детектирующей среды использована также смесь ВаСО₃, СеО и СuО, расположенная между двумя электродами.

Электрохимический сенсор для детектирования углеводородных газов в среде сгорания топлива включает два электрода и протон-проводящий электролит ВаСl_{0,8}Dу_{0,2}О₃. В качестве аналитического отклика от такого сенсора используют величину потенциала, образующегося на электроде при окислении углеводородов в электролите.

Новый класс сенсорных материалов создан на основе структуры β-фазы $\text{Na}_x\text{V}_{12}\text{O}_{30}$ с частичным замещением ионов Na на катионы Cu, Zn, Al, Fe и Ni. Электроды, изготовленные из этого материала, реагируют на изменение концентрации соответствующих ионов в кислых растворах в интервале $10^{-1}-10^{-5}$ М. Они умеренно селективны в присутствии большинства сопутствующих примесей и могут быть использованы для потенциометрического анализа чистых и промышленных растворов кислых солей.

Электрохимический сенсор потенциометрического типа для детектирования СО₂ имеет твердый электролит в виде прессованного Na₂СО₃ в контакте с благородным металлом (Au) и два измерительных электрода. Противоеlectрод представляет собой смесь оксидов SiO₂, TiO₂, NaSiO в контакте с Au. Неметаллизированные стороны электродов находятся в контакте друг с другом.

Электрохимический газовый сенсор для детектирования компонентов СО, NO_x и др. в выхлопных газах автомобиля включает нагреваемый до 900°С твердый электролит из β-Al₂О₃ и два измерительных электрода из Al и Pt.

Предложен датчик угарного газа, содержащий диэлектрическую подложку, на которой закреплено полупроводниковое основание с нанесенными на его поверхность металлическими электродами. Датчик предназначен для обнаружения и количественного определения СО по изменению электропроводности пленки при адсорбции газа. Он отличается тем, что основание выполнено в виде поликристаллической пленки селенида цинка.

Первые электрохимические сенсоры для газового анализа появились в начале 70-х гг. XX в. Очевидно, что это очень молодая область прикладной электрохимии. Однако уже сегодня такие сенсоры имеют самые разнообразные области применения. Годовой объем продаж на мировом рынке составляет миллионы штук. Крупные ведущие фирмы, такие как *Bayer*, *Motorola*, *Drager*, *Sixth Sense*, *LSS*, *CiTicel*, *Figaro*, *Varta*, *Rieken Keikyob*, изготавливают портативные электрохимические сенсоры для детектирования NH_3 , Cl_2 , O_2 , O_3 , HCl , CO , H_2S , SO_2 , NO , NO_2 , HF , ClO_2 , H_2 , AsH_3 , SiH_4 , B_2H_6 , HCN , PH_3 , COCl_2 .

3.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРАХ

Среди электрохимических сенсоров (ЭХС) получили распространение миниатюрные устройства, основанные на полевых транзисторах. В них металлический контакт затвора транзистора заменен химически чувствительным слоем и электродом сравнения. В этом случае затвор представляет собой металлический слой, покрытый чувствительным материалом (рис. 3.8).

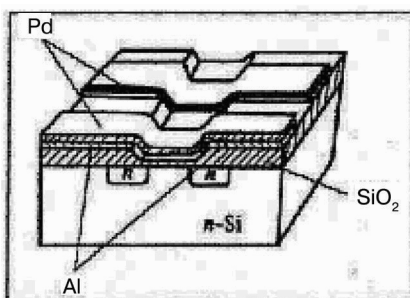


Рис. 3.8. Сенсор на основе МДП-транзистора с подвешенным затвором

Взаимодействие определяемого компонента с материалом затвора вызывает изменение электрического поля в области затвора и, следовательно, порогового потенциала и тока в транзисторе, что и обуславливает аналитический сигнал.

Эти устройства чувствительны к некоторым газам, например H_2 , NH_3 , CH_4 , H_2S , с пределом обнаружения до 10^{-4} и 10^{-5} %. Чувствительность и селективность прибора обеспечиваются варьированием толщины активной зоны и типа катализаторов, а также подбором операционных температур, при которых функционируют элементы системы.

Один из недостатков полевых транзисторов напрямую связан с принципом их функционирования, в соответствии с которым продукт каталитической реакции (например, водород) должен пройти через каталитически активный слой, чтобы воздействовать на заря-

дочувствительную структуру. Для этого в компоновке сенсора предусматривается наличие своеобразного «окна» проницаемости между каталитически активным слоем и затвором транзистора. Технологически эти требования удовлетворить достаточно сложно, в связи с чем использование сенсорных устройств на основе полевых транзисторов на настоящий момент ограничивается в основном лабораторными исследованиями.

Главные преимущества сенсоров на основе полевых транзисторов: малые габариты (поверхность $1-2 \text{ мм}^2$) и масса; быстродействие (время, необходимое для анализа, $1-10 \text{ с}$); возможность определения сразу нескольких компонентов анализируемой смеси. Электрические сенсоры применяют, в частности, для определения ионов K^+ , O_2 , оксидов азота, H_2S , CO , H_2 , углеводородов с пределами обнаружения $10^{-4}-10^{-5}\%$ по объему.

Недостатками таких сенсоров является высокая (помеховая) чувствительность к парам воды, а также склонность к отравлению (необратимому ингибированию) за счет летучих соединений серы и некоторых других органических соединений. Поскольку в их конструкции отсутствуют детали, претерпевающие механический износ, устройства характеризуются достаточно длительным сроком эксплуатации.

Известно, что микроэлектронная технология выгодна при массовом производстве свыше 100 тыс. изделий в год. В России разработаны сенсоры с мембранами из специального волокнистого оксида алюминия, как в сенсоре *SGS 55XX*, мощностью 50 мВт [27]. У них имеется платиновый нагреватель и газочувствительный слой, выполненный по золь-гель-технологии. Мембрана изготавливается отдельно путем анодирования алюминия, а затем приклеивается на керамическую пластину с заранее вырезанными окнами. Подобная технология позволяет эффективно производить сенсоры от 100 шт. на одной пластине и легко перестраиваться на новые модели (рис. 3.9).



Рис. 3.9. Конструкция микромашиного чипа, изготовленного с использованием мембраны из оксида алюминия

Дальнейшее снижение мощности достижимо при использовании периодического нагрева короткими импульсами тока. Впервые это было применено в японских сенсорах *TGS 2442* для анализа CO . Такие сенсоры имеют среднюю мощность 14 мВт при импульсном режиме нагрева 250 мВт.

Применение импульсного нагрева для мембранных сенсоров позволило снизить их среднюю мощность до 1 мВт. Для приборов с автономным питанием это выигрыш в длительности работы в 10 раз.

При импульсном нагреве мембрана испытывает колоссальные температурные напряжения, поэтому необходимо изготавливать специальные мембраны с помощью микромеханической обработки. Сквозные окна в мембране создаются при травлении или лазерной резкой, что исключает ручной труд при сборке сенсоров. Подобная технология еще снижает мощность до 10–15 мВт в непрерывном режиме и до 0,2 мВт при периодическом, как в сенсорах *SOS 53XX* серии «Сенсис-2003» [28].

Полупроводниковые сенсоры чувствительны и к токсичным, и к горючим газам, но дифференцировать сигналы от разных веществ затруднительно, особенно в непрерывном режиме работы. Для повышения селективности проводится подбор катализаторов для газочувствительного слоя. Эти работы направлены на поиск специфических реагентов для наиболее часто встречающихся газов: CO , водорода, сероводорода, озона, диоксида азота и др.

Основными характеристиками газовых сенсоров являются их чувствительность и быстродействие, которые определяют их практическую применимость. Как правило, под параметром «быстродействие» подразумевается начало реагирования сенсоров на появление газов в атмосферном воздухе, которое, естественно, исчисляется секундами. На самом деле быстродействие и начало реагирования далеко не тождественны.

Для исследования механизма газовой чувствительности материалов привлечен комплекс современных аналитических методов, таких как рентгеновская дифракция и XANES с использованием синхротронного излучения, просвечивающая электронная микроскопия, фотоэлектронная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{119}Sn и ^{57}Fe , ИК- и рамановская спектроскопия, спектроскопия импеданса и др. Учитывая лабильность систем, основная информация получена *in situ* в условиях контролируемого состава атмосферы и температуры. Сенсорные свойства чувствительных элементов, изготовленных на основе негомогенных нанокристаллических систем, изучены в лабораторных условиях при детектировании молекул H_2 , CO , H_2S , NO_2 , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др. Результаты представляют практический интерес для создания твердотельных газовых сенсоров.

Многие известные фирмы по производству газовых сенсоров и газоанализаторов (например, японские фирмы *Figaro* и *Rieken Keiky*) указывают в графе «быстродействие» постоянную $t = 0,9$, соответствующую времени, в течение которого сигнал нарастает до значения 90% амплитуды при скачкообразной подаче на сенсор импульса концентрации анализируемого газа. Из такого определения быстродействия следует, что для его измерения требуется достаточно сложная газовая аппаратура, обеспечивающая формирование и подачу импульса концентрации газа и соответствующую регистрацию отклика сенсора.

Быстродействие и чувствительность газовых сенсоров к тем или иным газам определяются температурной зависимостью электропроводности газового сенсора и микроструктурой сенсорных пленок.

Кроме того, не менее важный динамический параметр — способность сенсора восстанавливать свои показания при снятии концентрации газа. Этот параметр является такой же постоянной времени с той лишь разницей, что соответствует времени, за которое сигнал достигает 10% значения показаний в воздухе при таком же скачко-

образном спаде концентрации газа и подаче на сенсор импульса чистого воздуха.

4.1. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ГАЗОВОГО СЕНСОРА

Величина электрического сигнала сенсора, пропорциональная электропроводности, включает в себя электрофизические свойства объема и поверхности зерен. Вклад каждого из элементов электрической цепи в интегральное сопротивление зависит от температуры, причем температурные зависимости для разных элементов имеют различный характер. Проводимость объема кристаллических зерен полупроводника (G_1) увеличивается с ростом температуры и может быть описана уравнением

$$G_1 = AT^2 \exp[E_a/(RT)].$$

В то же время концентрация газообразных молекул, адсорбированных на поверхности, с увеличением температуры уменьшается. В случае адсорбции газов-восстановителей на поверхности полупроводника n -типа это соответствует уменьшению количества электронов, поступающих в зону проводимости, и, следовательно, уменьшению электропроводности приповерхностного слоя (G_2):

$$G_2 = B/T.$$

Значит, суммарная температурная зависимость электропроводности (G) сенсорного материала в присутствии газа-восстановителя может иметь немонотонный характер:

$$G = G_1 G_2 / G_1 + G_2.$$

На рис. 4.1 приведены результаты компьютерного моделирования температурных зависимостей электропроводности объема кристаллита G_1 и обедненного приповерхностного слоя G_2 в присутствии газа-восстановителя.

Значит, суммарная температурная зависимость G имеет максимум, положение которого определяется величиной энергии активации процесса проводимости (E_a) и характеристиками процесса адсорбции.

Экспериментальные исследования зависимостей $G(T)$ поликристаллического SnO_2 в присутствии газов-восстановителей подтверждают приведенную выше схему (рис. 4.2).

Исследованы пленки [16] толщиной 1,5 мкм при неизменной геометрии электродов. Проводимость пленок SnO_2 на воздухе растет с повышением температуры до 350 °С. Присутствие в атмосфере следовых количеств газов-восстановителей: CO (0,03 об. %), CH_4 (0,1 об. %),

C_2H_5OH (0,008 об.%) или H_2S (0,01 об.%) — приводит к изменению величины электропроводности по сравнению с ее значением на воздухе.

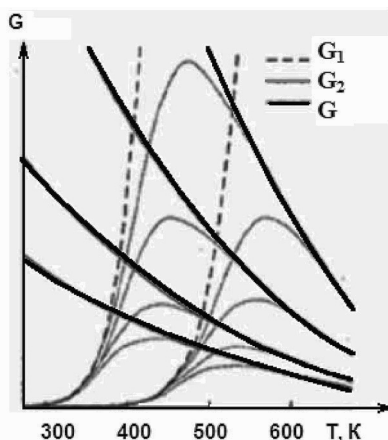


Рис. 4.1. Результаты компьютерного моделирования температурных зависимостей электропроводности объема кристаллита G_1 , обедненного поверхностного слоя G_2 и интегральной электропроводности G в присутствии газа-восстановителя

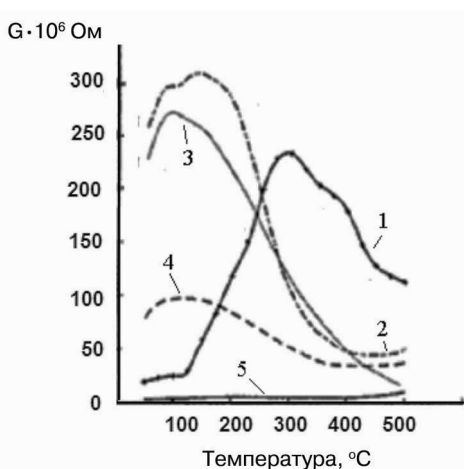


Рис. 4.2. Температурные зависимости электропроводности поликристаллического SnO_2 на воздухе (1) и в присутствии газа-восстановителей CH_4 (2), CO (3), H_2S (4) и C_2H_5OH (5)

На температурных зависимостях электропроводности обнаружен максимум, положение которого зависит от вида детектируемого газа. Оптимальная рабочая температура соответствует $100^{\circ}C$ для H_2S , 100 – $150^{\circ}C$ для CO , 120 – $150^{\circ}C$ для C_2H_5OH и $300^{\circ}C$ для CH_4 . Различие,

наблюдаемое на зависимостях (см. рис. 4.2), вызвано различной адсорбционной способностью газов и разным механизмом их взаимодействия с SnO_2 . Данный подход может быть применен для селективного определения CH_4 на фоне CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и H_2S . Однако таким образом невозможно селективно определить наличие H_2S в газовой смеси, содержащей CO или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, с использованием диоксида олова.

Нанокристаллические пленки диоксида олова используются для создания чувствительных элементов для газовых сенсоров резистивного типа. В структурах с высокоомным чувствительным элементом сопоставить возможное влияние подложки Si и золотого контакта на характер температурных зависимостей проводимости оказывается достаточно сложно. Исследования золотого контакта с монокристаллическим диоксидом олова с концентрацией электронов $n \sim 10^{17} \text{см}^{-3}$ показали, что контакт является неомическим и характеризуется возникновением барьера Шоттки высотой $j \sim 0,55 \text{ эВ}$.

Эта величина практически совпадает с полушириной запрещенной зоны кремния. Поэтому нельзя исключить, что активация проводимости с энергией $E_g \sim 0,3 \text{ эВ}$, наблюдаемая, например, для структур с чувствительным элементом $\text{SnO}_2(\text{Cu})$ на кремниевой подложке с изолирующим подслоем SiO_2 , может определяться либо подложкой, либо контактами.

Нанокристаллические пленки SnO_2 , легированные Pt, Pd и Ni, были получены пиролизом аэрозоля из соответствующих металлоорганических соединений при температуре 520°C . Время осаждения для всех пленок было постоянным и составляло ~ 10 мин. Толщина пленок определялась на сколах в сканирующем электронном микроскопе *JSM-35 (Jeol)* и составляла ~ 1 мкм. Микроструктура и фазовый состав изучались методом рентгеновской дифракции на приборе *Siemens* с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения.

Для всех исследованных пленок обнаружено присутствие только одной фазы SnO_2 (касситерит). Фаз, содержащих примеси вводимых металлов, не найдено. Это может быть связано как с незначительным содержанием вводимых примесей, так и с малым размером кристаллитов, образуемых в примесях фаз. В табл. 4.1 представлены результаты расчета среднего размера зерен кристаллитов SnO_2 из уширений рефлексов рентгеновской дифракции по формуле Дебая — Шерера.

В пределах точности оценки (10–15 %) средний размер зерен SnO_2 не изменяется при введении примеси. Элементный состав пленок определялся методом локального рентгеноскопического анализа (*Camera-SX50*). Состав и характеристики полученных пленок приведены в таблице.

Полученные пленки имели прямоугольную форму и стандартный размер 2–7 мм. Золотые контакты в виде четырех полосок шириной 0,5 мм напылялись через специальные маски из нержавеющей стали в два этапа. Первоначально методом реактивного распыления нано-

сился тонкий подслои золота толщиной порядка 20 нм. Затем методом термического распыления толщина контактного слоя увеличилась до 1–2 мкм. Вид пленки с контактами схематически показан на вставке к рис. 4.3.

Таблица 4.1

Характеристики исследованных образцов

Пленка	Содержание примеси в растворе, ат. %	Содержание примеси в пленке, ат. %	Средний размер зерна, нм	R , Ом $T = 273$ К	E_p , мэВ
1	3% Pd	0,7	9	$7,2 \cdot 10^3$	—
2	3% Pt	0,5	7	$2 \cdot 10^6$	100
3	5,8% Ni	0,3	8	$6,4 \cdot 10^4$	130
4	3% Pd, 2,9% Ni	0,6% Pd, 0,1% Ni	9	$1,7 \cdot 10^7$	210

Введение легирующих добавок привело к существенному изменению сопротивления пленок в пределах от 10⁴ Ом для нелегированной пленки до более чем 10⁷ Ом для пленки 5, легированной Ni и Pd. Температурные зависимости сопротивления R измерялись в режиме стабилизированного напряжения $U \leq 10$ В в температурном интервале $77 \leq T \leq 400$ К.

В указанных пределах вольт-амперные характеристики были линейны. На рис. 4.3 приведены температурные зависимости сопротивления R , полученные при измерениях с контактов, отстоящих на расстоянии 1 мм.

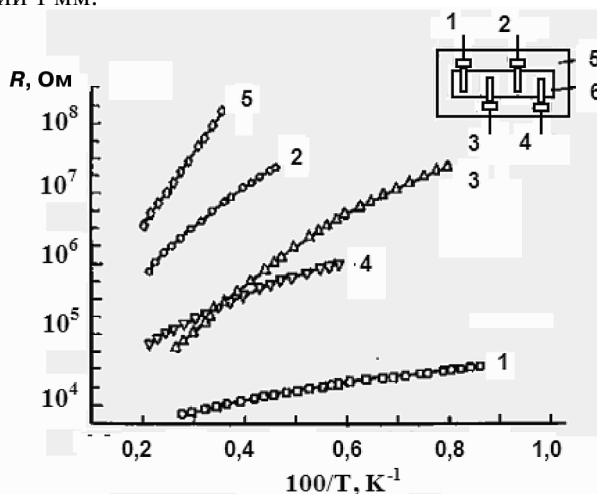


Рис. 4.3. Вид температурных зависимостей сопротивления исследованных образцов. Номер образца соответствует табл. 4.1. На вставке — схематический вид исследованных структур: 1–4 — золотые контакты; 5 — SiO₂ подложка; 6 — SnO₂ пленка

В наиболее высокоомных пленках (2, 5) зависимости сопротивления от температуры в масштабе $\lg R(100/T)$ являются линейными.

Для пленок энергии активации оценены по наклону высокотемпературных участков кривых зависимости сопротивления R от обратной температуры ($100/T$). Энергии активации Ea вычислены с помощью соотношения

$$R \sim \exp(Ea/kT).$$

Сущность метода *TLM* сводится к измерению сопротивления с нескольких пар контактов, имеющих одинаковую площадь, но отстоящих на разном расстоянии. Установлено, что контактные сопротивления не превышают 5% от сопротивления самой пленки вне зависимости от ее исходных характеристик. На рис. 4.4 приведены для сравнения температурные зависимости R , полученные при измерениях с разных пар контактов (кривая 1 — контакты (1–4), кривая 2 — (2, 3); см. вставку к рис. 4.3).

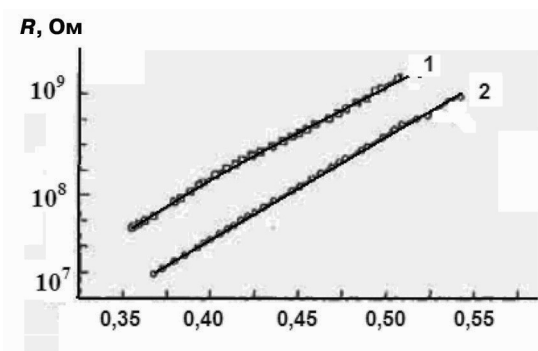


Рис. 4.4. Вид температурных зависимостей сопротивления R образца 5

Таким образом, контактные сопротивления не только не вносят заметного вклада в величину проводимости, но и не оказывают существенного влияния на температурный ход R . Это обстоятельство может быть обусловлено особенностями микроструктуры пленок.

Не исключено, что при использовании рассмотренных технологий изготовления пленок и контактов формируются переходные слои, толщина которых оказывается сравнимой с толщиной обедненного слоя, и контакты не являются запирающими.

Активационный характер зависимости сопротивления исследованных легированных пленок, видимо, обусловлен формированием межкристаллических барьеров. Поскольку пленки обладают проводимостью n -типа, возможное акцепторное действие вводимых при-

месе́й могло привести лишь к эффекту частичной компенсации донорного действия вакансий кислорода. Известно, что энергия ионизации уровня вакансий кислорода в SnO_2 составляет ~ 130 мэВ. Однако для исследованных образцов величина E_a изменяется в пределах от 60 до 210 мэВ и лишь в образце, легированном платиной, близка к 130 мэВ. Тем не менее эффект компенсации может влиять на величину межкристаллического барьера вследствие изменения положения уровня Ферми. С другой стороны, примесь может неравномерно распределяться в объеме и на границах зерен, влияя на величину изгиба зон проводимости.

Измерения поверхностного электросопротивления пленок непосредственно после напыления дают значения, лежащие в пределах $R_s = 10^{-2} - 10^3$ Ом. Однако эти значения электросопротивления не стабильны при нагреве пленок до предельных рабочих температур датчика газов (до 400°C) и их охлаждении до комнатной температуры. Изотермический отжиг в атмосфере воздуха при 600°C приводит к стабилизации электросопротивления пленок, поэтому все исследуемые слои SnO_2 отжигались при $T = 600^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Пленки SnO_2 , прошедшие термообработку, отличаются воспроизводимостью электросопротивления при нагреве и охлаждении в интервале рабочих температур датчика газов ($20 - 400^\circ\text{C}$).

Измерения концентрации и подвижности свободных носителей тока в термообработанных (600°C , 4 ч) пленках, выполненные на воздухе в интервале температур $20 - 400^\circ\text{C}$, приведены на рис. 4.5.

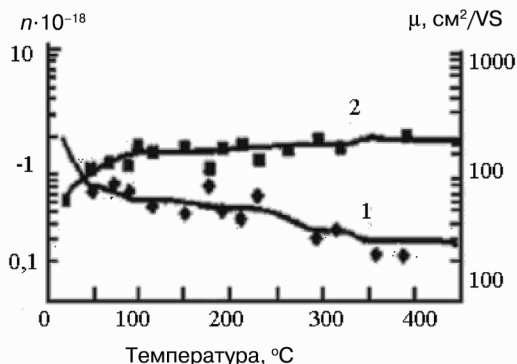


Рис. 4.5. Температурные зависимости концентрации свободных носителей заряда в термообработанных пленках SnO_2 (1) и в подложке (2)

В указанном интервале температур концентрация электронов уменьшается с ростом температуры в пределах $\sim 2 \cdot 10^{18} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Подвижность свободных носителей заряда (рис. 4.5, кривая 2), в свою

очередь, увеличивается до 130 °С и далее до 400 °С практически не меняется. Характер температурных зависимостей концентрации и подвижности носителей заряда может быть обусловлен взаимодействием вакансий кислорода в пленке диоксида олова с молекулами кислорода в воздухе, приводящим к уменьшению концентрации электронов.

Результаты количественного микроанализа показали, что среднее содержание сурьмы в пленке составляет 3 ат.%. Пленки SnO₂ с такой концентрацией сурьмы характеризуются хорошей электропроводностью, стабильностью и высокой газовой чувствительностью. Содержание сурьмы в центре пленки примерно в 1,5 раза выше, чем на периферии, возможно, из-за отсутствия вращения держателя образца при выращивании пленки.

Результаты измерений электрических параметров пленок SnO₂ и экспериментальные данные о среднем размере зерна поликристалла позволяют судить о применимости одной из существующих моделей электропроводности для исследованных нами пленок. Электронно-микроскопическое изображение зернистой структуры пленок показывает, что имеется достаточно большое количество зерен, спекшихся друг с другом. В этом случае носители заряда будут протекать по проводящей цепочке, не преодолевая потенциальные барьеры между зернами [29].

Однако при наличии отдельных зерен или при контактировании отдельных цепочек для протекания тока необходимо преодолевать потенциальные барьеры между зернами, высота которых зависит от степени искривления зон вблизи поверхности зерна. В любом случае область свободного перемещения носителя заряда будет модулироваться дебаевской длиной экранирования, и это влияние будет тем меньше, чем меньше величина дебаевского экранирования L по сравнению с радиусом (или диаметром D) зерна.

Если $D/2L > 1$, то электропроводность описывается моделью «узкого горла» при спекании частиц или будет иметь место модуляция высоты межзеренных барьеров при рассмотрении протекания тока через систему отдельных зерен. При перекрывании областей пространственного заряда внутри микрокристаллов из-за малого размера зерен $D/2L < 1$ действует модель сверхмалых частиц.

Для оценки дебаевской длины, которая может быть записана как

$$L = (\epsilon\epsilon_0 kT/e^2n)^{1/2},$$

воспользуемся значениями $\epsilon = 13,5$ для SnO₂ и температурной зависимостью концентрации носителей заряда, полученной из наших измерений. При этом даже минимальный размер зерна $D = 11$ нм удовлетворяет условию «узкого горла»

$$D/2L > 1$$

от комнатной температуры ($L = 3,35$ нм) до 100°C ($L \sim 7$ нм).

При более высоких температурах, в том числе при температурах максимальной чувствительности пленок (330 и 360°C), соблюдается условие $D/2L < 1$ для сверхмалых частиц. Таким образом, можно считать, что основными для описания протекания тока в исследованных нами пленках SnO_2 является модель «узкого горла» и сверхмалых частиц, обеспечивающая достаточно высокую газовую чувствительность поликристаллических слоев SnO_2 .

4.2. МИКРОСТРУКТУРА СЕНСОРНЫХ ПЛЕНОК

Одним из наиболее важных параметров, влияющих на газочувствительные свойства материала, является его микроструктура.

Размер зерен поликристалла оценивается по формуле Шерера:

$$D = k\lambda[(B - b) \cos\theta],$$

где k – константа (0,89); D – диаметр частицы; λ – длина волны излучения; B – полная угловая ширина рефлекса на половине высоты максимального из анализируемых пиков (110 рефлекс при $2q = 26,8^\circ$); b – угловая ширина на полувысоте кремниевого эталона (111 рефлекс при $2\theta = 28,44^\circ$). Эта методика дает усредненный размер зерна.

Результат рентгеновской дифракции на термообработанных пленках представлен на рис. 4.6.

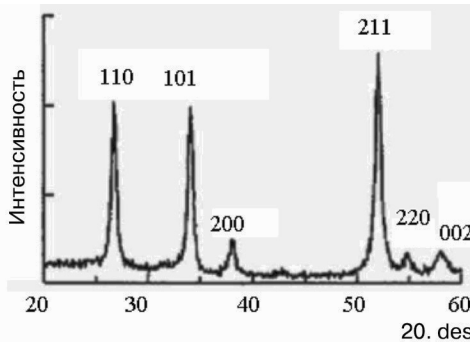


Рис. 4.6. Рентгеновская дифрактограмма пленки SnO_2

Как видно из рисунка, наблюдаются только пики тетрагональной фазы диоксида олова ($a = 0,4760$ нм, $c = 0,3178$ нм) с решеткой типа рутила. Не обнаружено присутствие отдельной фазы, связанной с сурьмой, что может означать образование твердого раствора замещения

или внедрения сурьмы в решетке SnO_2 . Средний размер зерен, оцененный по формуле Шерера, составил от 11,0 до 19,4 нм.

Распределение зерен по размерам, их форму и микродифракцию на них исследуют на электронном микроскопе, например *Philips CM-20*, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Количественный микроанализ проводится на этом же микроскопе с помощью энергодисперсионного анализатора «*LINK*». Для выполнения электронно-микроскопических исследований пленки отделяют от стеклянных подложек в парах 45% фтористого водорода (HF), помещают на медную сеточку и утончают ионной бомбардировкой аргоном при 3 кЭВ в течение часа.

Микроструктура пленок SnO_2 исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4.7). Эти результаты согласуются с данными рентгеновского анализа. Заметна большая неоднородность в размерах и форме зерен, а также образование их агломератов.

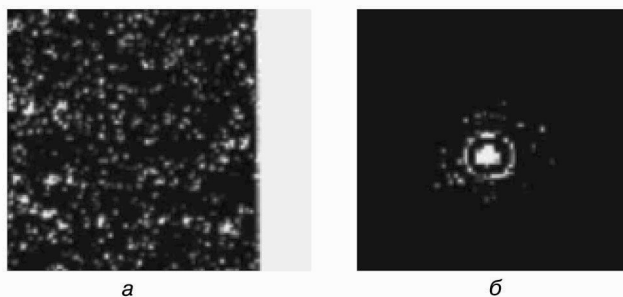


Рис. 4.7. Микрофотография темнопольного изображения (а) и электронная инфрактограмма (б), обработанная пленкой SnO_2

На рис. 4.7, а приведено темнопольное изображение пленки. Кристаллы, близкие к брэгговской ориентации, характеризуются более ярким контрастом.

Межплоскостные расстояния определялись по измерениям диаметра первых семи дифракционных колец (рис. 4.7, б) и соответствовали структуре рутила, как и по данным рентгеновской дифракции. На темнопольном изображении определялись и усреднялись размеры более чем 100 кристаллитов по большой и малой осям эллипсоида. Средний размер зерен лежит в пределах 11,0–19,4 нм. К сожалению, трудно было учесть очень мелкие (менее 3 нм) зерна.

Увеличение вклада поверхности в электрофизические свойства полупроводника может быть достигнуто при переходе от монокристалла к поликристаллической системе. В этом случае каждое кристаллическое зерно необходимо рассматривать как замкнутый

объем, вблизи поверхности которого находится обедненный слой (рис. 4.8).

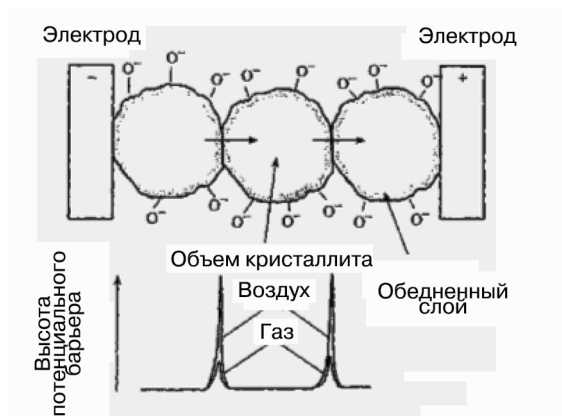


Рис. 4.8. Схема образования межкристаллических электрических барьеров в поликристаллической системе

Уменьшение концентрации носителей заряда на границах зерен приводит к образованию межзеренных энергетических барьеров, величина которых определяет электропроводность поликристаллического материала в целом. Наибольшее влияние состояния поверхности на электрофизические свойства материала наблюдается при соблюдении условия

$$l/2 < L,$$

где l — размер кристаллитов; L — протяженность обедненного слоя, для разных оксидов L изменяется от 3 до 10 нм.

Протяженность обедненного слоя при прочих равных условиях зависит от окислительно-восстановительных свойств хемосорбированных молекул. Газы-восстановители H_2 , CO , H_2S , NH_3 вызывают сокращение обедненного слоя, в то время как газы-окислители O_3 , NO_2 , SO_2 , напротив, участвуя вместе с кислородом воздуха в процессе конкурентной адсорбции, увеличивают протяженность обедненного слоя. Таким образом, при формировании реальной структуры оксида следует учитывать химическую природу анализируемого газа: для молекул, обладающих восстановительными свойствами, оптимальный размер зерна должен быть меньше, чем для детектирования молекул газов-окислителей [30].

Зерна поликристаллического материала срастаются между собой, образуя сложную, многоуровневую микроструктуру. На рис. 4.9 приведен вид поверхности, полученный методом атомно-силовой мик-

роскопии, образцов поликристаллического диоксида олова с двумерным (рис. 4.9. *а*) и трехмерным (рис. 4.9. *б*) типом микроструктуры.

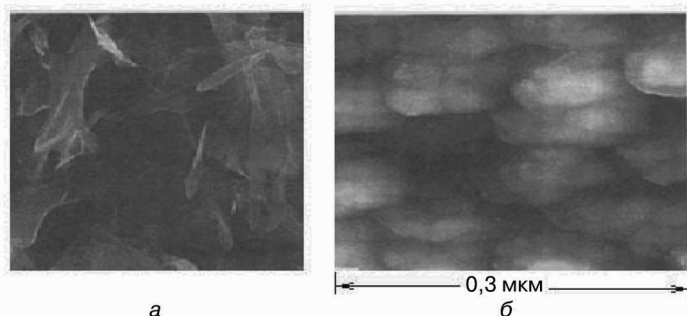


Рис. 4.9. Вид поверхности образцов поликристаллического диоксида олова с двумерным (*а*) и трехмерным (*б*) типом микроструктуры

По данным рентгеновской дифракции, средний размер кристаллитов составляет в обоих случаях 6–8 нм, однако кристаллические зерна объединены в агломераты, различающиеся по форме и размерам. Двумерный тип микроструктуры характеризуется наличием тонких пластинок толщиной до 10 нм и протяженностью более 100 нм.

Трехмерная микроструктура образована сферическими агломератами с диаметром 100–150 нм. Исследование этих материалов свидетельствует о том, что диоксид олова с двумерным типом структуры обладает более высокой стабильностью структуры в условиях длительного нагрева, что исключительно важно для долговременной стабильности сенсора.

Поликристаллические пленки SnO_2 изготавливались на установке ВУП-4 методом магнетронного распыления оловянной мишени (99,98), легированной сурьмой (3 об.%) в атмосфере Ag (25 %) и O_2 (75 %). Напыление пленок осуществлялось на стеклянные подложки без предварительного подогрева. Расстояние мишень–подложка варьировалось от 15 до 20 мм при ускоряющем напряжении катода 440 В и токе 0,25 мА. Толщина пленок оценивалась на интерференционном микроскопе МИИ-4 и составляла 1–5 мкм в зависимости от продолжительности напыления и расстояния мишень–подложка. Изотермический отжиг осуществлялся в специальной печи при температуре 600 °С в течение 4 ч на воздухе.

Поверхностное сопротивление пленок определяли четырехзондовым методом с помощью установки ЦИУС-1, концентрацию свободных носителей и их подвижность измеряли методом Ван-дер-Пау в интервале температур 20–400 °С в магнитном поле 0,63 Тл.

Спектры оптического пропускания с последующими расчетами коэффициентов и спектров поглощения получали на спектрофото-

метре СФ-16 при комнатной температуре в диапазоне длин волн 300–1200 нм (рис. 4.10).

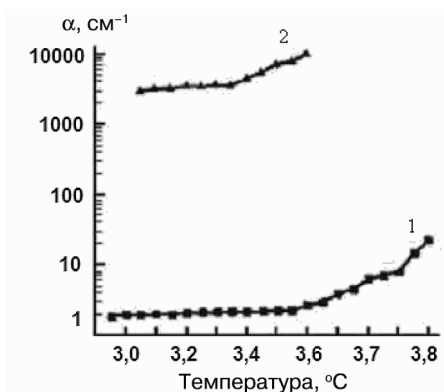


Рис. 4.10. Типичные спектры поглощения стеклянной подложки (1) и пленки SnO_2 (2)

Изготовленные пленки были прозрачны, имели желтоватый цвет и зеркально-гладкую поверхность при содержании 75% кислорода в вакуумной камере. Измерения спектров оптического поглощения показали (см. рис. 4.10), что коэффициент поглощения пленки SnO_2 составляет $103\text{--}104\text{ см}^{-1}$, а поглощение в стеклянной подложке в этом же диапазоне длин волн $2\text{--}20\text{ см}^{-1}$. Край собственного поглощения лежит в области $2,8\text{--}3,3\text{ эВ}$.

Чтобы точнее оценить ширину запрещенной зоны пленок и по возможности судить о характере оптических переходов, результаты оптических измерений перестраивались в координатах $\alpha_2 = f(h\nu)$ (прямые переходы) и в координатах $\alpha_{1/2} = f(h\nu)$ (непрямые переходы). Оказалось, что спектры поглощения пленок лучше спрямляются в координатах $\alpha_{1/2} = f(h\nu)$, а ширина запрещенной зоны близка к значению $\Delta E = 3\text{ эВ}$, что заметно меньше ширины запрещенной зоны монокристаллов SnO_2 ($\Delta E = 3,54\text{ эВ}$), и может быть следствием как нестехиометрии состава синтезированных образцов двуокиси олова, так и наличия хвостов состояний зон из-за высокой дефектности пленок.

4.3. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И БЫСТРОДЕЙСТВИЕ ГАЗОВОГО СЕНСОРА

Выполнен большой комплекс исследований динамических параметров и чувствительности толстопленочных металлооксидных сенсоров к наиболее распространенным и актуальным с точки зрения экологии и взрывобезопасности газам. Проведена модификация действующей в РНЦ «Курчатовский институт» газодинамической уста-

новки, что позволило одновременно проводить измерения динамических параметров и чувствительности сенсоров. На основе ЭВМ разработана электронная методика регистрации показаний сенсоров при подаче на них прямоугольного импульса концентрации анализируемого газа [31].

Описана методика обработки опытных данных, дающая наглядное представление о быстродействии и чувствительности сенсоров, а также достаточно оперативно позволяющая определить оптимальный температурный режим их работы применительно к конкретным условиям эксплуатации. Исследована также зависимость быстродействия и чувствительности сенсоров с различными составами газочувствительных слоев от температуры их нагрева в диапазоне от 300 °С до 600 °С при двух сильно различающихся по величине концентраций анализируемых газов как в открытом варианте сенсоров, так и в сенсорах, упакованных в защитном металлическом колпачке с взрывобезопасной металлической сеткой на торце. Все исследования, чтобы отчасти «уравнять» сенсоры, анализируемые газы и температуру окружающей среды, проводились в сухих газовых средах с практически нулевой влажностью.

Газовая чувствительность пленок SnO₂ определялась по общепринятой методике как отношение электропроводности пленки при наличии газа в воздухе (G_r) к электропроводности пленки в воздухе без примеси газа (G_0):

$$S = G_r / G_0.$$

Величина электропроводности пленок SnO₂ определялась четырехзондовым методом при внешнем подогреве подложек в широком интервале температур — 100–400 °С. Измерялись статические характеристики газовой чувствительности термообработанных пленок к парам этанола и ацетона.

На рис. 4.11 приведена зависимость газовой чувствительности (S) пленки SnO₂ от концентрации этанола и ацетона в интервале от 100 до 10 000 ppm. Как видно из рис. 4.11, эта зависимость имеет линейный характер в полулогарифмическом масштабе, что характерно для тонких пленок SnO₂.

Температурная зависимость газовой чувствительности (S) измерялась при концентрации газа в воздухе, равной ~0,1 %. Из эксперимента следует, что измеряемые пленки SnO₂ обладают максимальной газовой чувствительностью к этанолу при $T = 330$ °С и к ацетону при $T = 360$ °С.

Пленка SnO₂ очень чувствительна к условиям термообработки. Синтезированные при 400 °С пленки значительно чувствительнее к газам, чем синтезированные при 800 °С. Это объясняется линейным увеличением размера зерна с температурой отжига.

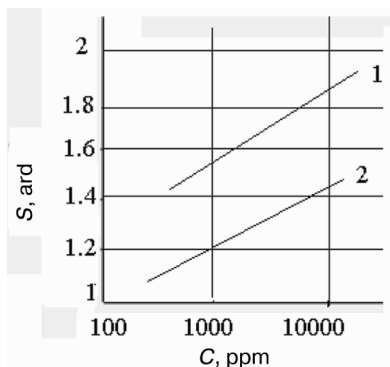


Рис. 4.11. Зависимость газовой чувствительности пленки SnO_2 от концентрации паров этанола при $T = 330^\circ\text{C}$ (1) и ацетона при $T = 330^\circ\text{C}$ (2)

Основными факторами, определяющими газовую чувствительность пленок, являются:

- электросопротивление сенсорного материала;
- механизм переноса носителей заряда;
- микроструктура поликристаллов;
- наличие и количество легирующих примесей.

Так как предельная рабочая температура газовых датчиков может достигать 400°C , а пленки SnO_2 изготавливаются при более низких температурах, то для стабилизации электрических параметров и структуры пленок их отжигают длительное время при высоких температурах. На рис. 4.12 проиллюстрирован рост количества фотоэлектронов на поверхности сенсорной пленки с повышением энергии, т.е. температуры подложки.

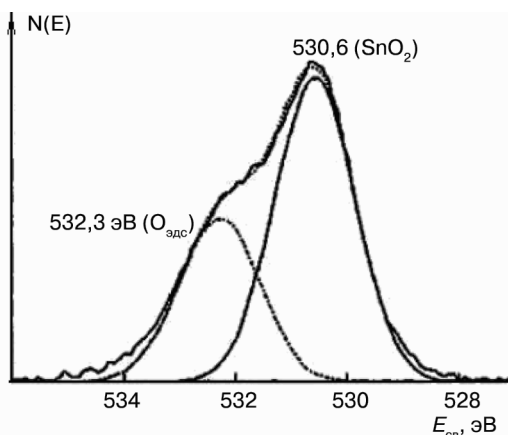
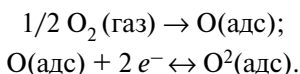


Рис. 4.12. Спектр фотоэлектронов кислорода на поверхности поликристаллической пленки SnO_2

В существующих моделях газовой чувствительности пленок SnO_2 нестехиометрического состава значительная роль отводится кислородным вакансиям как центрам хемосорбции атмосферного кислорода. Предполагается, что на поверхности SnO_2 хемосорбированный кислород может находиться в различных зарядовых состояниях (O_2^- , O^- и O^{2-}). В зависимости от температуры окружающей среды меняется вклад разных зарядовых состояний кислорода во взаимодействие с контролируруемыми газами.

Чувствительность пленок SnO_2 к парам этанола оценивается вклад состояний O^- и O^{2-} во взаимодействие с молекулами этанола в интервале температур 200–400 °С. Исследовались пленки SnO_2 , полученные методом реактивного магнетронного распыления оловянной мишени в атмосфере 25% Ag и 75% O_2 . При обычных условиях на воздухе на поверхности полупроводниковых материалов формируется слой адсорбированного кислорода. Этот процесс включает в себя физическую адсорбцию молекул O_2 и захват ими электронов из приповерхностного слоя полупроводника:



Особое состояние хемосорбированного кислорода доказано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Спектр фотоэлектронов кислорода на поверхности поликристаллической пленки диоксида олова (см. рис. 4.12) показывает, что энергия связи электронов $E_{\text{св}} = 530,6$ эВ соответствует кислороду в SnO_2 , в то время как энергия связи электронов 532,3 эВ вызвана присутствием на поверхности хемосорбированного кислорода.

В результате хемосорбции кислорода вблизи поверхности кристалла полупроводника образуется обедненный слой, концентрация электронов в котором меньше, чем в объеме. На рис. 4.13 представлена энергетическая диаграмма, иллюстрирующая влияние адсорбции на параметры зонной структуры полупроводника. Основные параметры зонной структуры: ширина запрещенной зоны (E_R), положение уровня Ферми (E_F), работа выхода электрона (ϕ), протяженность обедненного слоя (L) — определяют электрофизические свойства полупроводникового материала.

Следует отметить, что при выборе материала для газовых сенсоров имеют значение не столько абсолютные значения этих параметров, сколько величина их изменения T в результате хемосорбции. В первую очередь это относится к протяженности обедненного слоя, которая определяется дебаевской длиной экранирования в данном материале (L_D) и высотой поверхностного барьера Шоттки (V_s) и может быть представлена в виде

$$L = L_D [eV_s / (kT)],$$

где e — заряд электрона; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

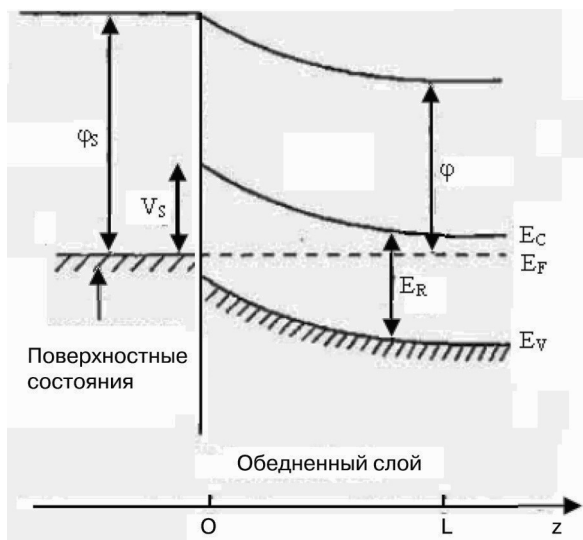


Рис. 4.13. Схема зонной структуры поверхностного слоя полупроводника

В табл. 4.1 приведены величины E_g и ϕ для ряда полупроводниковых оксидов.

Таблица 4.1

Ширина запрещенной зоны и работа выхода электрона полупроводниковых оксидов

Оксид	E_g , эВ (25 °С)	Кристаллографическая плоскость	Метод подготовки поверхности	ϕ , эВ
ZnO	3,2	001	Скол в высоком вакууме Испарение в вакууме	4,25 4,85
SnO ₂	3,54	110	Испарение в вакууме	7,74
TiO ₂	3,0	110	Скол в высоком вакууме	5,5
SrTiO ₃	0,02 1,6	100	Ионное травление Скол в высоком вакууме Ионное травление	5,1 4,2 2,8
Ti ₂ O ₃		101	Скол в высоком вакууме	3,9
α -Fe ₂ O ₃	3,7	001	Ионное травление	4,5
NiO		110	Скол в высоком вакууме	4,4

Дебаевская длина экранирования определяется уравнением

$$L_D = \epsilon kT / (e^2 n),$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость; k — концентрация носителей заряда.

Величина поверхностного барьера, определяется зарядом поверхности:

$$V_s = Q_s^2 / (2\epsilon\epsilon_0 en).$$

Изменения параметров зонной структуры в приповерхностном слое полупроводникового материала происходит в результате взаимодействия твердое тело — газ с участием хемосорбированных молекул. При этом следует учесть, что хемосорбированный кислород, слабо связанный с полупроводниковой матрицей, обладает большей реакционной способностью в процессах окисления-восстановления, чем кислород кристаллической решетки.

На рис 4.14 приведено изменение поверхностной проводимости (рис. 4.14, а) и работы выхода электрона (рис. 4.14, б) оксида цинка при 25 °С в атмосфере, содержащей различные газы.

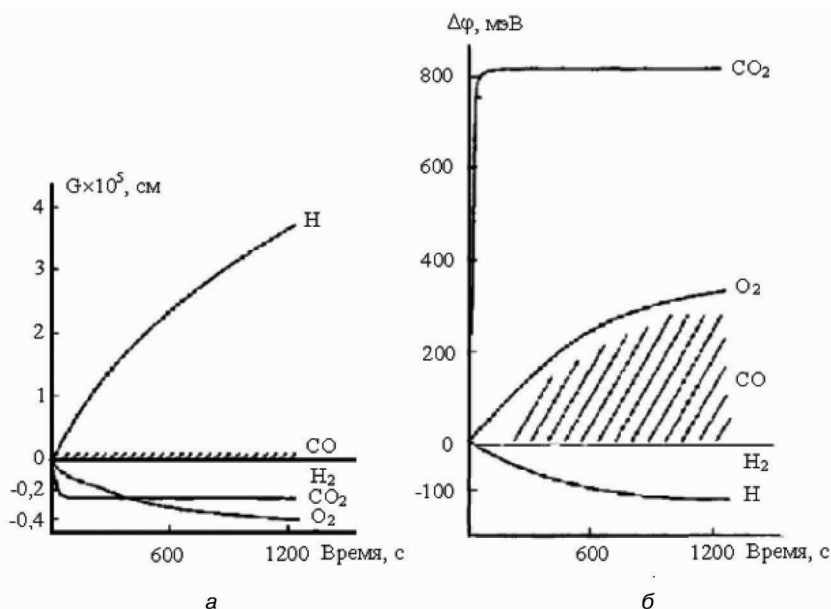
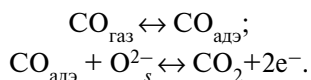


Рис. 4.14. Изменение поверхностной проводимости (а) и работы выхода электрона (б) оксида цинка при 25 °С в присутствии различных газов

Присутствие в атмосфере следов газов, отличающихся по своим окислительно-восстановительным свойствам от кислорода воздуха, уже при обычных условиях ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) может привести к заметному изменению электрофизических свойств. Газы-восстановители H, H₂, CO уменьшают работу выхода электрона и увеличивают электропроводность, в то время как присутствие газов-окислителей O₂, CO₂

в воздухе приводит к обратному эффекту. Взаимодействие поверхности полупроводникового оксида с газом-восстановителем, например CO, можно описать уравнениями:



В результате этих реакций снижается концентрация кислорода, адсорбированного на поверхности кристаллических зерен, и происходит делокализация электронов, что приводит к росту электропроводности материала *n*-типа проводимости или к уменьшению электропроводности материала *p*-типа.

Присутствие в атмосфере газов-окислителей приводит к дальнейшему понижению концентрации электронов в приповерхностном слое, увеличению высоты межзеренных барьеров и уменьшению электропроводности материала *n*-типа проводимости. Изменения электрофизических свойств полупроводниковых материалов, вызванные состоянием атмосферы, в температурном интервале 100–500 °C имеют обратимый характер.

Величина барьера на поверхности также играет принципиальную роль при выборе материала для газовых сенсоров. По аналогии с барьером Шоттки на границе металл–полупроводник величина барьера на поверхности полупроводника может быть представлена в виде

$$V_s = X(\varphi_s - \phi),$$

где φ_s — работа выхода электрона с поверхностного уровня; ϕ — термоэлектродная работа выхода электрона; X — химический параметр, зависящий от природы полупроводника.

Параметр X определяется как коэффициент линейной зависимости, связывающей V_s и φ_s , и может быть интерпретирован как проявление чувствительности электрофизических свойств полупроводника к состоянию его поверхности.

Адсорбция паров воды, всегда присутствующих в атмосфере в той или иной концентрации, приводит к замене части адсорбированного кислорода на гидроксидные группы, которые являются неактивными в реакциях окисления-восстановления и, таким образом, пассивируют поверхность полупроводника.

4.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БЫСТРОДЕЙСТВИЯ И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОКСИДНЫХ СЕНСОРОВ

Оксидные полупроводниковые сенсоры находят широкое применение для определения концентраций различных газов и обладают

сравнительно высокой чувствительностью. Изучение их быстродействия является важной задачей. Для исследования временных характеристик датчиков была создана экспериментальная установка, предназначенная для формирования и измерения газовых потоков.

Схема установки приведена на рис. 4.15. Все ее элементы изготовлены из нержавеющей стали. Газовый стенд выполнен в виде двух идентичных газовых линий I и II, по которым воздух и изготовленная предварительно газовая смесь поступают к быстродействующему клапану-переключателю. Использовались сжатый воздух из централизованной воздушной линии и газовые смеси, изготовленные смешением паров жидких углеводородов с воздухом. Обычно использовались смеси с концентрацией углеводородов менее 0,5 нижнего порога взрываемости (НПВ).

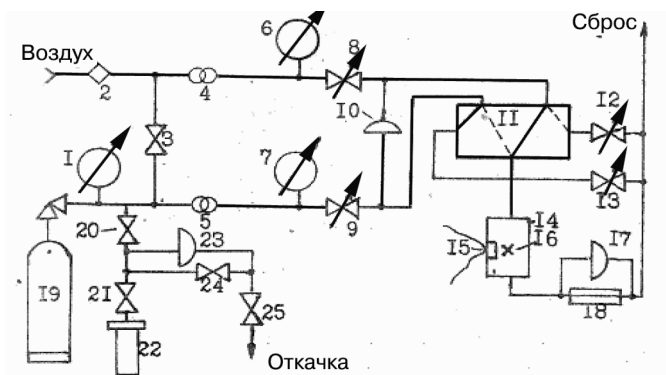


Рис. 4.15. Схема экспериментальной установки:

1, 6, 7 — манометры; 2 — воздушный фильтр; 3, 20, 21, 24, 25 — запорные вентили; 4, 5 — стабилизаторы давления; 8, 9, 12, 13 — регулировочные вентили; 10, 17, 23 — дифференциальные вакуумметры; 11 — быстродействующий клапан-переключатель; 14 — экспериментальная камера; 15 — полупроводниковый датчик; 16 — оптический датчик; 18 — расходомер; 19 — баллон с газовой смесью; 22 — емкость с жидким C_6H_{14}

Основной проблемой было получение фронтов концентрации углеводородов в воздухе длительностью менее 0,1 с при постоянном давлении и скорости газа до и после изменения концентрации исследуемого газа. Такое постоянство необходимо для изучения быстродействия полупроводниковых датчиков, поскольку тепловой режим датчиков, имеющих малые размеры и работающих при температуре 400–500 °С, реагирует на резкие колебания давления и скорости окружающего газа. Концентрация углеводородов в камере измеряется независимо с помощью спектрально согласованной пары, состоящей из светодиода и фотосопротивления ИК-диапазона.

Для определения переходных динамических характеристик сенсоров был применен быстродействующий электромагнитный клапан-переключатель, предназначенный для того, чтобы направлять в камеру с датчиком поочередно потоки из линий I и II. Конструкция клапана позволяла переключать потоки газа таким образом, что в момент переключения скорость и давление смеси в измерительной камере практически не изменялись.

Корпус клапана состоит из двух камер, соединенных перепускным каналом. В камеры подаются газы из линий I и II газового стенда, из каждой камера газовый поток может быть направлен либо в измерительную камеру, либо в сбросную магистраль. Управление потоками газов осуществляется сборным штоком с четырьмя резиновыми уплотнениями. Шток имеет два состояния, в каждом из которых обеспечивается подача газа к датчику одной из линий.

Управление переключением обеспечивается специальным электронным блоком, исполнительным элементом которого является электромагнит с двумя секциями обмоток. Каждая секция имеет две обмотки. При подаче в обмотку с малым числом витков импульса тока происходит быстрое (за время порядка 0,01 с) перебрасывание сердечника из одного положения в другое. Удержание сердечника в новом положении достигается пропусканием постоянного тока через вторую обмотку с большим числом витков.

Измерительная камера предназначена для определения концентрации газа двумя способами: с помощью полупроводникового сенсора и с помощью оптопары ИК-диапазона. Последняя позволяет проводить независимые измерения с постоянной времени, много меньшей 0,1 с, и контролировать таким образом качество работы газового переключателя.

Камера представляет собой цилиндр с внутренним диаметром 14 мм, в котором в одном сечении под углом 90° смонтированы оптические окна из кварца КИ и гнездо для полупроводникового датчика.

Для создания однородного потока газа на входе в измерительную камеру был установлен турбулизатор, представляющий собой сетку с ячейкой около 0,1 мм и пористостью 50 %.

Полупроводниковый датчик представляет собой диэлектрическую подложку из сапфира размером $3 \times 4 \times 0,2$ мм, на одной стороне которой расположен пленочный нагреватель из платины, а на другой — газочувствительная пленка из металлооксидного полупроводника. Датчик при помощи четырех золотых электродов свободно подвешен в корпусе.

Характеристики полупроводниковых сенсоров измерялись с помощью специально изготовленного электронного блока. Он позволял регулировать и поддерживать постоянную температуру пленочного нагревателя оксидного датчика. В качестве температурного датчика

использовалось зависящее от температуры сопротивление нагревателя. Постоянная времени регулирования составляла 0,1 с, точность поддержания постоянства сопротивления нагревателя — не ниже 0,1%, что соответствует стабильности температуры датчика около 1 °С.

Блок позволял измерять проводимость чувствительного слоя датчика в диапазоне от 10^{-3} до 10^{-8} Ом⁻¹ с точностью 0,01 %. Для повышения отношения сигнала/шум измерения проводились на переменном токе.

С помощью описанной аппаратуры были проведены исследования газочувствительных и временных характеристик полупроводниковых сенсоров. Минимальная постоянная времени датчиков на основе SnO₂ составляет в настоящее время 0,1–0,2 с (рис. 4.16).



Рис. 4.16. Динамические характеристики оксидного датчика, исследованные с помощью экспериментальной установки:

1 — полупроводниковый датчик концентрации на SnO₂, $T \approx 500$ °С; 2 — оптический датчик концентрации

Длительность импульса концентрации составляет 1,0 с, длительность фронта, измеренная с помощью оптического метода, $0,06 \pm 0,01$ с.

Постоянная времени оксидного датчика составляет 0,16 с без учета длительности газового фронта.

Серьезной проблемой при использовании полупроводниковых газовых сенсоров в газоаналитических приборах и системах является зависимость их параметров от изменяющихся условий окружающей среды. Это касается в первую очередь колебаний температуры и влажности. С учетом линейной температурной зависимости сопротивления поликремниевого нагревательного элемента сенсора постоянство температуры газочувствительного SnO₂-резистора при изменяющихся температурных условиях окружающей среды может быть обеспечено электронной схемой стабилизации потребляемой мощности на нагревательном элементе.

Разработана локальная поверочная схема газоанализатора. Метод проверки основан на использовании образцового динамического генератора газовых смесей с проницаемыми трубками. Для проверки используется газодиффузионный генератор меркаптанов, действие

которого основано на явлении диффузии жидкого меркаптана через пористую перегородку. Скорость диффузии газов и паров через стенки ампулы зависит от длины, толщины стенок и площади поверхности ампулы, она является экспоненциальной функцией абсолютной температуры и не зависит от скорости потока газа-носителя, омывающего поверхность ампулы.

Скорость диффузии из проницаемой ампулы описывается законом Фика:

$$V_d = D \cdot A \cdot S \cdot (P_{in} - P_{out}) / W,$$

где V_d — объем диффундирующего газа, мл; D — коэффициент диффузии газа, мг/см·мин; A — площадь поверхности трубки, см²; S — растворимость газа в материале трубки, мкг/л; p_{in} — давление внутри трубки, ГПа; p_{out} — давление снаружи трубки с калибруемым веществом, кПа; W — толщина стенок трубки, см.

Количество этилмеркаптана, прошедшего через стенки ампулы, определяется по потере массы ампулы в течение определенного промежутка времени, поэтому, зная скорость диффузии и скорость потока газа-носителя, можно точно рассчитать концентрацию этилмеркаптана на выходе из генератора:

$$C = 60 D / Q,$$

где D — суммарная производительность газодиффузионных элементов (ампул) в термостате, мкг/мин; Q — расход газа-носителя, дм³/ч.

Пневматическая схема соединений генератора представлена на рис. 4.17. В генераторном блоке в режиме работы без разбавления воздух поступает в термостат. Проходя термостатируемую камеру, воздух омывает тубу с наполнителем, обеспечивающим выделение меркаптана. Полученная в термостате бинарная смесь «меркаптан–воздух» поступает в смеситель СМ и далее на штуцер на выход ПГС. При этом ротаметр РМ2 должен быть закрыт.

Для получения ПГС в широком диапазоне концентраций и для оперативного изменения концентраций ПГС используется линия разбавления. Заданный коэффициент разбавления устанавливается с помощью вентиля ротаметра РМ2. Газ из обеих линий смешивается в смесителе СМ, после чего разбавленная смесь поступает на штуцер выхода ПГС. Концентрация этилмеркаптана на выходе генератора задается температурой термостатирования газодиффузионных элементов и расходом газа-носителя через термостатируемую камеру. Стабильность концентрации этилмеркаптана достигается термостабилизацией газодиффузионных элементов и поддержанием постоянного расхода газа-носителя.

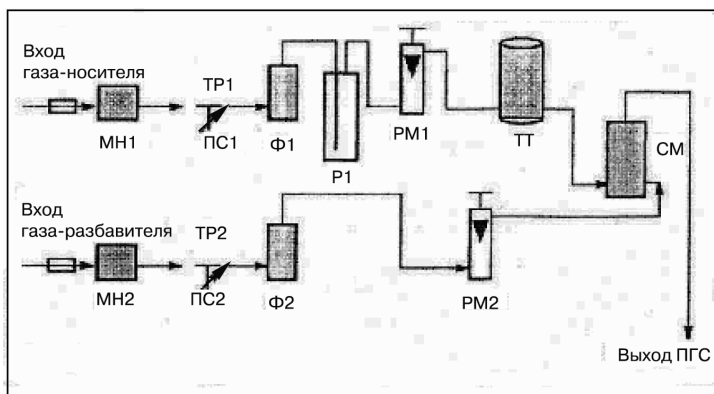


Рис. 4.17. Пневматическая схема соединений генератора:

МН — микронасосы; Ф — фильтры; ТР — тройник; РМ — ротаметры; Р — ресивер; ТТ — термостат; ПС — пневмосопротивления; СМ — смеситель

4.5. СЕЛЕКТИВНОСТЬ СЕНСОРОВ

Для сенсоров селективность — это основная аналитическая характеристика. Сенсоры, дающие отклик только на одно вещество, встречаются очень редко. Проще найти сенсор, отклик которого на определяемое вещество значительно превышает отклики на возможные примеси. С другой стороны, имеются сенсоры, селективные по отношению к группе веществ сходной химической структуры, например к карбонильным соединениям.

Для любого аналитического метода важно знать диапазон концентраций определяемого вещества, в котором этот метод работает (рабочий диапазон). Кроме того, с точки зрения пользования калибровочной кривой важно знать, в каком диапазоне измеряемый сигнал линейно зависит от концентрации аналита (линейный диапазон). Достоверно определяемое данным методом нижнее значение концентрации называют *пределом обнаружения*.

Способ его определения из калибровочной кривой в соответствии с рекомендациями ИЮПАК показан на рис. 4.18. Из рисунка видно, что предел обнаружения определяется как точка пересечения линейного участка калибровочной кривой и базовой линии, соответствующей той области концентраций, в которой вообще не возникает сигнала.

Требования к рабочему диапазону определяются конкретной задачей. Например, для измерения уровня глюкозы в крови рабочий диапазон метода должен включать все те значения концентрации глюкозы, которые встречаются как у здоровых людей, так и у диабе-

тиков, т.е. составлять от 0,2 до 20 мМ (в идеальном случае — от 0,1 до 50 мМ).

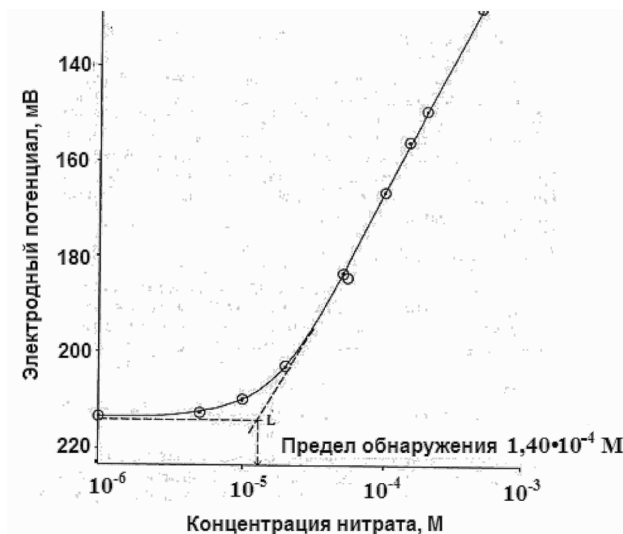


Рис. 4.18. Калибровочный график, полученный с помощью нитрат-селективного электрода. Показано, каким образом определяют предел обнаружения

Для потенциометрических сенсоров линейный диапазон обычно достаточно велик. Например, протон (рН)-селективные электроды работают в диапазоне от рН 0 до рН 12, т.е. покрывают 12 порядков концентрации протонов. Рабочие диапазоны для других ионоселективных электродов значительно меньше, но все равно составляют 6–7 порядков концентрации.

Для амперометрических сенсоров и биосенсоров рабочие диапазоны еще меньше и обычно не превышают 2–3 порядков концентрации.

Ионоселективные электроды дают основной отклик только на какой-либо один ион. При этом практически всегда другие ионы создают в них более или менее значительные помехи. Эти помехи характеризуются с помощью коэффициента селективности, и соответствующие данные заносят в таблицы. Такие сведения должны присутствовать и в сопроводительной документации на продаваемые электроды. Коэффициент селективности для каждой пары ионов находят из уравнения Никольского—Айзенмана:

$$E = S \cdot \lg(a_i + k_{ij} \cdot a_j^{n/z}),$$

где E — электродный потенциал; S — чувствительность; k_{ij} — коэффициент селективности; n — заряд определяемого иона с активностью a_i ; z — заряд постороннего иона с активностью a_j .

Селективность биосенсора, использующего в качестве распознающих элементов ферменты, определяется активностью фермента по отношению к субстрату. В ряде случаев их селективность может быть очень высокой. Так, глюкозооксидаза обеспечивает очень высокую селективность сенсора по отношению к глюкозе в крови, где присутствуют и другие углеводы. С другой стороны, полифенолоксидазы катализируют окисление целого ряда фенольных соединений сходной структуры. Например, под действием тирозиназы (полифенолоксидазы, выделяемой из грибов) разные фенольные соединения окисляются в разной степени. В то же время полифенолоксидаза из банана не катализирует реакцию окисления тирозина и фенола.

В ряде ситуаций широкий спектр действия фермента может иметь преимущества. Так, в пивоваренной промышленности биосенсоры на основе полифенолоксидаз применяются для определения общего уровня полифенолов, поскольку от него зависит прозрачность напитка.

Из всех биологических материалов наибольшей селективностью характеризуются антитела, которые могут быть получены по гибридной технологии практически против любого антигена. С помощью антител можно различать даже изомеры одного и того же низкомолекулярного соединения. Антитела лучше всего использовать, когда стоит задача высокоселективного определения конкретного вещества, например содержания определенного антибиотика в мясе. Вместе с тем в ряде случаев столь высокая селективность имеет свои недостатки. Рецепторы начали использовать в качестве распознающих элементов относительно недавно. Эффект, возникающий при связывании лиганда с рецептором, зависит от природы лиганда. Например, 17- β -эстрадиол, связываясь с эстрогеновым рецептором, вызывает значительно более сильный эффект, чем эстрогеновые миметики типа этоксилатов алкилированных полифенолов. Поэтому сенсоры на основе рецепторов удобно применять для выяснения степени антиэстрогеновой активности данного соединения в известной концентрации. Вместе с тем для определения концентрации веществ лучше применять методы иммуноанализа.

Электрофизические свойства оксидных пленок и нановолокон в составе газовых сенсоров или мультисенсорных систем изучают методом дифракции рентгеновских лучей («Дрон 2.0», Россия; *Stadi P, Stoe Co.*, Германия), атомно-эмиссионной спектроскопии (ДФС-458С, Россия), Оже-спектроскопии и фотоэлектронной спектроскопии (ЭС 2301, Россия; *ESCALAB-5, VG Scientific*, Великобритания), атомно-силовой микроскопии (*NT-MDT*, Россия; *Nanoscope IIIa, Veeco*, США), сканирующей электронной микроскопии (*DSM 982, Leo*, Германия; *Hitachi S2460N*, Япония; *ISI SR-50A*, США; *Zeiss Supra 55*, Германия), методом масс-спектрометрии вторичных ионов (*INA 3, Leybold-Heraeus*,

Германия), эллипсометрии (ЛЭФ-3М-1, Россия; *SE400, Sentech*, Германия), профилометрии (*SE-4A, KOSAKA*, Япония; *Tencor P-10*, США), измерения оптических спектров (установка КСВУ-5, Россия), ИК-микроскопии (*Thermo Tracer TH3100MR*, Япония), оптической микроскопии высокого разрешения (*Nikon Eclipse L150*, США).

Газочувствительные свойства развитых газовых сенсоров и мультисенсорных систем изучены с помощью оригинальных и промышленных экспериментальных установок, обеспечивающих контролируемую доставку газовых проб путем разбавления аттестованных газовых смесей (как правило, составленных на основе синтетического воздуха) при атмосферном давлении или путем напуска аттестованных газов в вакуумную установку низкого давления. Газораспознавательная способность развитых мультисенсорных систем оценивалась путем обработки мультисенсорного сигнала методами линейно-дискриминантного анализа (программа *LDAMT*, Германия), корреляционного анализа и искусственных нейронных сетей.

Несмотря на значительные успехи в области синтеза полупроводниковых материалов с высокой газовой чувствительностью и быстродействием, на настоящий момент остаются нерешенными ряд проблем, среди которых наиболее важна проблема низкой селективности газовых сенсоров, обусловленная неселективным характером адсорбции. На поверхности оксида могут адсорбироваться различные виды молекул, присутствующие одновременно в атмосфере, каждая из которых может вносить свой вклад в изменение электрофизических свойств материала. Чувствительность к влажности атмосферы — это также проявление неселективности сенсора.

Традиционный путь решения проблемы повышения селективности материала связан с поиском для каждого газа оптимальной микроструктуры материала, температуры анализа и легирующей примеси.

Датчик — это устройство, которое, подвергаясь воздействию физической измеряемой величины, выдает эквивалентный сигнал, обычно электрической природы (заряд, ток, напряжение или импеданс), являющийся функцией измеряемой величины:

$$s = F(m),$$

где s — выходная величина датчика; m — входная величина.

Измерив значение s , можно определить тем самым значение m .

Для удобства измерений датчик стараются построить или, по крайней мере, использовать таким образом, чтобы существовала линейная зависимость между малыми приращениями выходной Δs и входной Δm величин:

$$\Delta s = S \cdot \Delta m,$$

где S — чувствительность датчика.

Важнейшей проблемой при проектировании и использовании датчика является обеспечение постоянства чувствительности, которая должна как можно меньше зависеть от значений m (предопределяя линейность характеристики преобразования) и частоты их изменений, от времени и от воздействия других физических величин, характеризующих не сам объект, а его окружение (они влияют на результаты измерений).

Под микроэлектронными датчиками (МЭД) в современных технических системах обычно подразумевают ряд датчиков (сенсоров), изготавливаемых групповыми методами микроэлектронной технологии. Современный микроэлектронный датчик — это устройство, в котором наряду с полупроводниковыми широко используются другие материалы — металлы, окислы металлов, полупроводники, диэлектрики, пьезоэлектрики, полимерные пленки [32].

Список эффектов и принципов, на которых построены сенсоры и актуаторы, достаточно велик. В табл. 5.1 приведены некоторые примеры микроэлектронных приборов для преобразования различных видов энергии в электрический сигнал.

Интегральные преобразователи позволяют осуществлять и обратное преобразование электрической энергии в другие виды энергии. Примерами обратных преобразователей являются излучающие приборы — светодиоды и полупроводниковые лазеры. Другой пример — интегральные балочные и струнные приборы, преобразующие элект-

рический сигнал в перемещение или колебание упругого элемента. Мощные транзисторы могут выполнять функции нагревателей, т.е. преобразователей электрической энергии в тепловую. Таким образом, микроэлектронные первичные преобразователи отвечают широкому классу задач, стоящих перед контрольно-измерительной техникой и автоматикой.

Таблица 5.1

Примеры микроэлектронных приборов

Явление	Микроэлектронные приборы
Температура	Термометр, датчик обледенения, датчик уровня жидкости
Влажность, состав газов	Газовый сигнализатор, гигрометр, датчик росы
Давление	Измеритель нагрузки, измеритель давления крови (сфигмоманометр), расходомер
Свет (инфракрасные, ультрафиолетовые лучи)	Фотодатчик, датчик света, термограф, анализатор атмосферы
Звук (ультразвук и т.д.)	Датчик инфильтрации, уровнемер, эхолот, устройства неразрушающего контроля
Электричество (сопротивление, емкость)	Терморезистор, толщиномер, манометр
Магнетизм	Сенсорный переключатель, тахометр, датчик потока крови
Механическая деформация	Измеритель смещения, датчик давления, датчик массы
Радиация, рентгеновское излучение	Датчик уровня, рентгеновский томограф, толщиномер
Электромагнитные волны, СВЧ-излучение	Влагомер, датчик инфильтрации, измеритель скорости, радар

Следует отметить, что МЭД, как правило, в сравнении с традиционными датчиками обладают расширенными функциональными возможностями. Использование в структуре МЭД таких элементов, как запоминающее устройство, процессор, аналого-цифровой преобразователь и ряд других, позволяет достичь качественно нового уровня измерения и контроля, дающего возможность проводить диагностику, автокалибровку, запоминание и корректировку данных при согласовании со стандартным измерительным интерфейсом.

При разработке первых МЭД была полностью заимствована технология интегральных схем. Метрологические и эксплуатационные характеристики МЭД первого поколения были неудовлетворительными, что, однако, не мешало их внедрению поначалу в бытовую технику. Главным и зачастую определяющим при этом был стоимостной фактор, так как благодаря групповой технологии изготовления их цена была в большинстве своем ниже цены традиционных датчиков. При этом малые габариты и сравнительно высокая надеж-

ность, а также возможность простой стыковки с существующими системами управления и регулирования давали им неоспоримые преимущества перед традиционными датчиками.

По мере развития и совершенствования технологических процессов в микроэлектронике, а также благодаря разработке и внедрению специальных технологий метрологические и эксплуатационные характеристики МЭД постоянно улучшались, а стоимость уменьшалась. Поэтому МЭД стали повсеместно использоваться в автомобилях, хотя условия эксплуатации в них достаточно жесткие (удары, вибрации, влага и т.п.). Факт использования МЭД в автомобилях, с одной стороны, резко расширил рынок сбыта датчиков, а с другой — позволил разработать и внедрить микропроцессорные системы управления (впрыск, диагностика, микроклимат).

Наступил момент, когда МЭД стали применяться и в военной технике, хотя эта сфера традиционно консервативна для большинства нововведений. Примеры использования МЭД в оборонных отраслях — это авиация и космос, где МЭД стали применяться в системах телеметрии, управления и регулирования, так как в этих отраслях масса аппаратуры определяет многие экономические и эксплуатационные параметры изделия в целом. Отметим, что при изготовлении МЭД для указанных отраслей устройства проходят более тщательный и всесторонний контроль, имеют военную приемку и цена их, соответственно, гораздо выше, чем для других отраслей.

Современный рынок МЭД представлен множеством приборостроительных и электронных фирм, из которых ведущими являются такие, как «Эндэвко», «Хоневелл», «Энтран», «Новасенсор» (все США), «Сименс» (Германия), «Кистлер» (Швейцария). Эти фирмы выпускают по меньшей мере около половины всего мирового объема МЭД. Объем рынка МЭД оценивался в 2005 г. в 10–12 млрд долл. США и ежегодно возрастает на 500–600 млн долл.

Из распределения МЭД по параметрам (табл. 5.2) видно, что до 40% (по некоторым данным — не менее половины) всех датчиков предназначены для измерения давления и температуры, т.е. они доминируют на рынке измерительных приборов.

Таблица 5.2

Распределение МЭД по измеряемым параметрам

Параметры, измеряемые МЭД	Значение, %
Давление	25
Температура	15
Параметры движения	20
Состав газа	8
Химические	6
Оптические	10
Прочие параметры	16

В последнее время наиболее динамично развиваются сложные в конструктивном и технологическом исполнении МЭД, такие как химические и газовые. Это объясняется в первую очередь тем, что существующие традиционные аналитические, спектральные и другие методы анализа в большинстве своем не отвечают современным требованиям по технике безопасности, экологии, быстройдействию. А если учесть, что химические, биологические и фармацевтические технологии широчайшим образом используются в ведущих отраслях промышленности и науки, где требуются высокая точность и оперативность измерений концентрации различных химических веществ и компонентов, то понятен сегодняшний интерес к разработке и изготовлению указанных датчиков.

Широкая сфера применения МЭД в различной бытовой технике (кондиционеры, кухонные комбайны, печи СВЧ, стиральные машины и др.) объясняется тем, что от МЭД в этом случае не требуется высокой точности, применения дорогостоящих материалов и компонентов. Поэтому указанные датчики в процессе изготовления подвергаются минимальному объему настроек и тренировок, отчего и цена их невысока. Принятие широких полей допусков на метрологические характеристики и отбраковка потенциально ненадежных позволяют обеспечить приемлемую взаимозаменяемость МЭД, что также способствует снижению их цены.

При анализе научно-технической и патентной литературы, каталогов фирм-изготовителей датчиков и измерительной аппаратуры прослеживаются такие перспективные направления в датчикостроении, как:

- использование в полупроводниковых чувствительных элементах (ПЧЭ) композитных полупроводниковых структур (кремний-надиэлектрике, пьезопленка, сформированная на полупроводнике или изоляторе, и т.д.);
- применение высокотемпературных полупроводников и полупроводниковых соединений (алмаз, кадбид кремния, арсенид галлия);
- привлечение в технологический процесс изготовления МЭД высокоэнергетических технологических операций (ионная имплантация, обработка ионными пучками, плазменное травление и т.д.);
- расширение многофункциональности измерений, когда разрабатываемые МЭД служат для одновременного измерения различных параметров (давления и температуры, давления и вибрации, концентрации и состава различных газов или жидкостей и т.д.); в этом случае многофункциональность позволяет существенно уменьшить номенклатуру используемых датчиков и повысить информативность их измерений;
- внедрение при создании МЭД микромеханических конструкций и технологий — нового научно-технического направления.

Последнее из указанных направлений позволяет достичь качественно нового уровня в создании МЭД. В частности, интеграция с микропроцессорными системами делает микромеханические МЭД «разумными» (интеллектуальными). Кроме того, возможность формирования на одной подложке с ПЧЭ микромеханических элементов (балок, нагревателей, охладителей и т.п.) «оживляет» МЭД, так как позволяет в процессе измерения и функционирования проводить автотестирование, блокировку и защиту при перепадах питающего напряжения или измеряемого параметра.

Современный МЭД конструктивно и функционально представляет собой очень сложный объект, состоящий из большого числа взаимосвязанных систем и подсистем, структур и элементов. Поэтому разработка МЭД должна проводиться комплексно, охватывая все его уровни, начиная от низового (элемента и структуры) и заканчивая высшим — измерительной системой. Проведя условную декомпозицию МЭД, его структуру можно представить состоящей, например, из шести уровней (рис. 5.1).

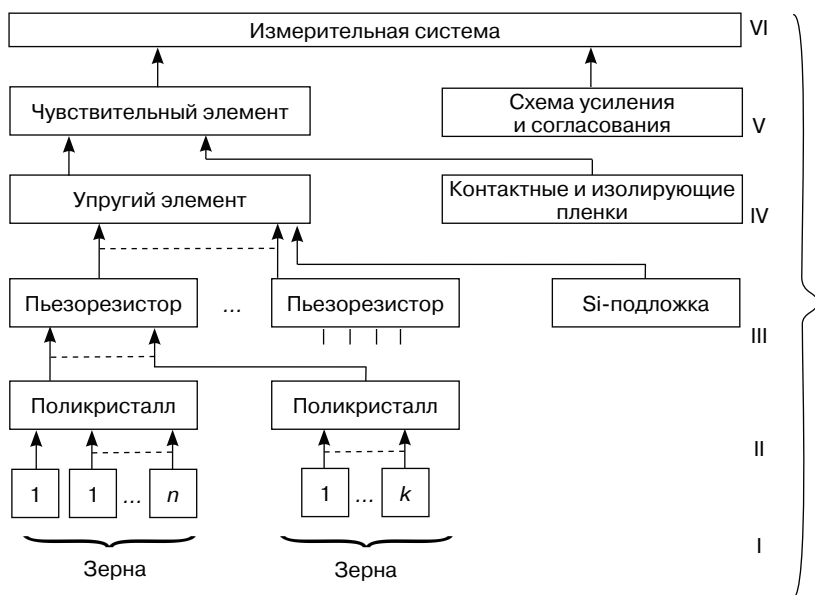


Рис. 5.1. Декомпозиция структур микроэлектронных датчиков:

I — элемент полупроводниковой структуры (зерно);

II — микроэлектронная структура (поликристалл);

III — первичный измерительный элемент (пьезорезистор);

IV — конструктивный элемент (упругий элемент);

V — сенсор (чувствительный элемент);

VI — измерительная система (схемы обработки и согласования)

В качестве примеров декомпозиции на рис. 5.2 и 5.3 приведены ПЧЭ, содержащие пьезорезисторы, терморезисторы, контактную металлизацию и изолирующие пленки.

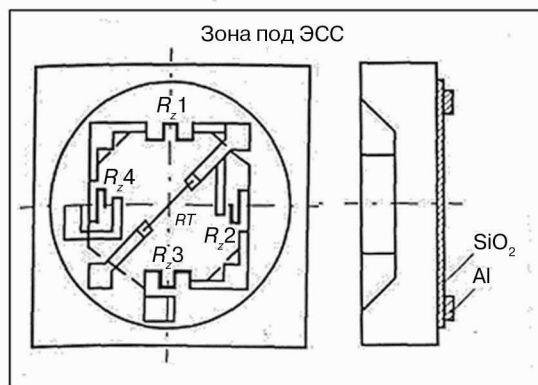


Рис. 5.2. Полупроводниковый чувствительный элемент с профилированным упругим кремниевым элементом, тензо- и терморезисторами (ЭС — электростатическое соединение)

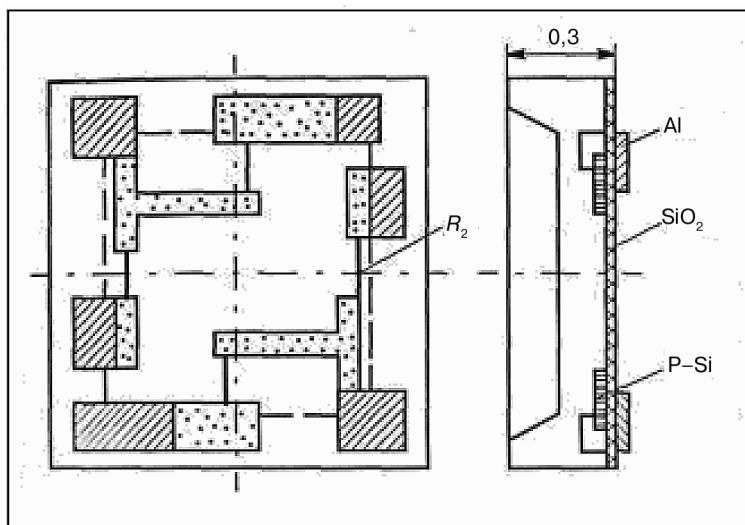


Рис. 5.3. Полупроводниковый чувствительный элемент с профилированным упругим кремниевым элементом, тензо- и терморезисторами, высоколегированными диффузионными областями: $\rho_5(R_2) = 200 \text{ Ом/кВ}$; $\rho_3(\text{ВЛК}) = 3\text{--}8 \text{ Ом/кВ}$

Микроэлектронные газоанализаторы по используемому функциональному материалу и технологии изготовления можно разделить на тонкопленочные и полупроводниковые (твердотельные).

Тонкопленочный газоанализатор (рис. 5.4, а) содержит тонкопленочный резистор из SnO_2 , плоскую керамическую или полупроводниковую подложку и пленочный нагреватель. При прохождении анализируемого газа проводимость резистора изменяется под действием диффузии газа в поверхностный слой пленки. Для удаления (дегазации) адсорбированного пленкой газа служит пленочный нагреватель, а для контроля температуры формируется тонкопленочный термочувствительный элемент. С целью повышения селективности к анализируемым газам пленку SnO_2 легируют различными металлами, в том числе и редкоземельными. Располагая в одном корпусе датчика несколько чувствительных элементов, легированных различными примесями, можно создать многокомпонентный газоанализатор.

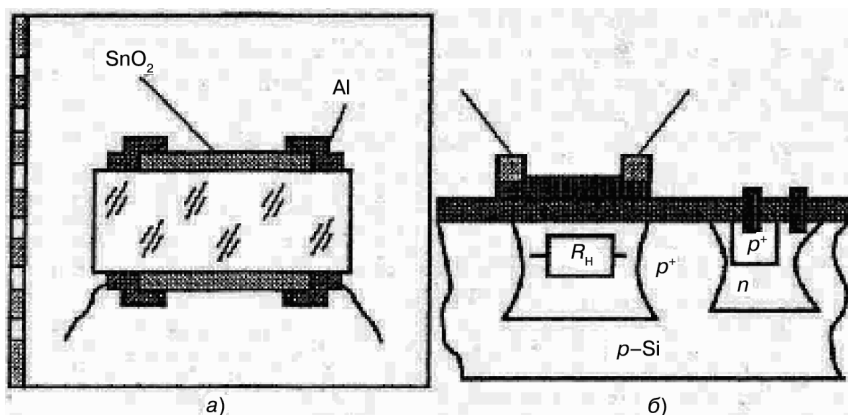


Рис. 5.4. Газочувствительные элементы:
а – тонкопленочный; б – полупроводниковый

Полупроводниковые газоанализаторы получают все большее распространение. Один из примеров реализации полупроводникового газоанализатора, состоящего из кремниевого кристалла, в теле которого сформированы диффузионный резистор-нагреватель, термочувствительный диод и газочувствительная пленка из SnO_2 , приведен на рис. 5.4, б. Для повышения точности температура ЧЭ стабилизируется на уровне 80 °С.

При разработке газоанализаторов приходится учитывать такие физико-химические явления, как необратимое поглощение газов, протекание побочных химических реакций, старение материалов и элементов, приводящие к снижению информативности измерений и к уменьшению чувствительности (так называемые процессы «отравления» газового датчика), что особенно нежелательно при измерении малых концентраций высокоактивных взрывоопасных газов, в частности водорода. Для минимизации деградиационных эффектов в водородочувствительных элементах (ВЧЭ) используются различ-

ного рода конструктивные элементы и технологические методы повышения чувствительности и временной стабильности.

Следует отметить, что в зависимости от конструктивно-технологических особенностей того или иного датчика число уровней может быть различным; у более сложных оно, как правило, выше. Конечно, рассмотренная декомпозиция искусственна, поскольку в этом случае МЭД представляется как система с сосредоточенными параметрами. На самом же деле МЭД является системой с распределенными параметрами, но рассмотрение и анализ реальной структуры в значительной мере усложняют все расчеты и зависимости. Поэтому на практике чаще всего используют модели с сосредоточенными параметрами и только в отдельных, оговоренных случаях (расчеты тепловых деформационных полей, распределений линий тока) при расчетах используют распределенные параметры и соответствующий математический аппарат.

Этапы разработки МЭД упрощенно можно представить следующим образом:

- 1) анализ требований технического задания;
- 2) выбор методов преобразования;
- 3) синтез структурных и функциональных схем МЭД, выделение систем, подсистем (композиция и декомпозиция);
- 4) разработка физических и математических моделей отдельных систем и подсистем МЭД;
- 5) определение элементной базы и основных функциональных и конструкционных материалов МЭД;
- 6) выбор базовых конструктивно-технологических решений;
- 7) разработка конструкций упругого и чувствительного элементов;
- 8) разработка технологических операций и маршрутного технологического процесса изготовления ПЧЭ МЭД;
- 9) проведение испытаний и исследование ПЧЭ МЭД, разработка конструкции и технологии ПЧЭ;
- 10) разработка конструкции отдельных узлов и МЭД в целом;
- 11) разработка технологического процесса сборки МЭД;
- 12) изготовление и испытание экспериментальных макетов МЭД;
- 13) корректировка конструкторской и технологической документации на МЭД по результатам изготовления и испытаний;
- 14) выпуск экспериментальной серии МЭД.

В приведенном перечне этапов одними из наиболее важных, определяющих метрологические параметры разрабатываемых датчиков, являются этапы 1, 2, 4–6.

С целью ускорения разработки некоторые этапы могут быть совмещены, например 2 и 3, 6 и 7 и т.д. В этом случае для разработки создаются комплексные группы из квалифицированных разработчи-

ков, схемотехников, технологов и производителей, которые оперативно и грамотно могут принимать решения относительно разработки и изготовления датчиков.

Из приведенного перечня видно, что разработка МЭД должна вестись комплексно; при этом большое внимание должно уделяться таким вопросам, как обеспечение стабильности, диагностика (в том числе и самодиагностика), управление свойствами материалов, моделирование и пр.

5.1. АКТИВНЫЕ И ПАССИВНЫЕ ДАТЧИКИ

Датчик с точки зрения вида сигнала на его выходе может быть активным — генератором, выдающим заряд, напряжение или ток, пассивным — с выходным сопротивлением, индуктивностью или емкостью, изменяющимися соответственно входной величине.

Различие между активными и пассивными датчиками обусловлено их эквивалентными электрическими схемами, отражающими фундаментальные отличия в природе используемых в датчиках физических явлений.

Аналитические приборы газового анализа применяются во многих отраслях народного хозяйства. Однако выпускаемые приборостроительной промышленностью газоанализаторы не полностью обеспечивают запросы потребителей по объему и назначению. Это объясняется многообразием состава анализируемых газовых смесей в различных промышленных производствах, широким диапазоном изменения концентраций отдельных компонентов и условий проведения анализа по температуре, давлению, влажности, скорости потока газовой смеси и т.д.

Таким образом, задача разработки новых автоматических газоанализаторов, в том числе для определения концентрации меркаптанов в природном газе, и систем метрологического обеспечения газового анализа актуальна.

5.1.1. Активные датчики

Принцип действия активного датчика основан на том или ином физическом явлении, обеспечивающем преобразование соответствующей измеряемой величины в электрическую форму энергии.

Наиболее важные из этих физических явлений указаны в табл. 5.3.

Датчик, реализующий термоэлектрический эффект, содержит два проводника различной химической природы. Их спаи, находящиеся при температурах T_1 и T_2 являются местом возникновения термоЭДС. ТермоЭДС пропорциональна измеряемой температуре T_1 , когда температура T_2 известна (соответствующий нерабочий спай термопары помещен в среду с постоянной температурой, равной, например, 0°C).

Таблица 5.3

Физические явления

Измеряемая величина	Используемый эффект	Выходная величина
Температура	Термоэлектрический эффект	Напряжение
Поток оптического излучения	Пироэлектрический эффект Внешний фотоэффект Внутренний фотоэффект в полупроводнике с <i>p-n</i> -переходом Фотоэлектромагнитный эффект	Заряд Ток Ток Напряжение Напряжение
Сила, давление, ускорение	Пьезоэлектрический эффект	Заряд
Скорость	Электромагнитная индукция	Напряжение
Перемещение	Эффект Холла	Напряжение

Анализ газовой смеси по теплопроводности основан на том, что относительная теплопроводность ряда газов (воздуха, азота, водорода, окиси углерода, аргона, гелия) в определенном диапазоне температур практически неизменна, а у других, например метана, изменяется. Таким образом, по теплопроводности смеси, содержащей метан, можно судить о концентрации в ней метана. На данном принципе основана работа большинства тепловых газоанализаторов.

Метод измерения тепловыделения при каталитическом окислении (горении в присутствии катализатора) анализируемого газа используется в термохимических газочувствительных элементах (ГЧЭ). Количество выделяемой теплоты и, соответственно, температура измерительного резистивного элемента влияют на величину его сопротивления, которое и является выходной величиной. Этот метод по сравнению с методом измерения теплопроводности более информативен и обеспечивает большее быстродействие. Отметим, что газоанализаторы, основанные на тепловых и электрических методах преобразования, могут применяться не только для измерений в лабораторных условиях, но и в полевых условиях и в быту.

В датчике с пироэлектрическим эффектом определенные кристаллы, называемые пироэлектриками (например, триглицинсульфата), испытывают спонтанную электрическую поляризацию, зависящую от их температуры, и на двух противоположных поверхностях появляются электрические заряды противоположных знаков, пропорциональные этой поляризации. Поглощенный кристаллом поток излучения приводит к росту его температуры и к соответствующему изменению поляризации, которое измеряется по изменению напряжения на зажимах конденсатора.

В датчике с пьезоэлектрическим эффектом изменение механического напряжения в кристалле пьезоэлектрика, например кварца, приводит к деформации, вызывающей появление на противоположных поверхностях кристалла одинаковых по величине электрических зарядов

противоположного знака. Таким образом, измерение силы или приводимых к ней величин (давление, ускорение) осуществляется измерением напряжения между зажимами пьезоэлектрика.

В датчике, использующем явление электромагнитной индукции, при перемещении проводника в постоянном электромагнитном поле возникает ЭДС, пропорциональная магнитному потоку и, следовательно, скорости его перемещения. Аналогичным образом, когда замкнутый контур подвергается воздействию переменного магнитного потока при перемещении в поле самого контура или источника поля (например, магнита), индуцированная в контуре ЭДС равна по величине (и противоположна по знаку) скорости изменения магнитного потока. Таким образом, измерение ЭДС электромагнитной индукции позволяет определить скорость перемещения объекта, механически связанного с подвижным элементом подобного датчика.

В датчиках используются и фотоэлектрические эффекты, различные по своим проявлениям, но объединенные общей причиной их возникновения — освобождением электрических зарядов в веществе под действием светового или, в более общем смысле — электромагнитного излучения, длина волны которого меньше порогового значения, являющегося характеристикой чувствительного материала.

- Вакуумный фотоэлемент с внешним фотоэффектом основан на том, что освобожденные в нем фотоэлектроны покидают освещенный фотокатод и образуют пропорциональный освещенности ток, текущий к аноду под действием приложенного электрического поля.
- Полупроводниковый фотодиод с внутренним фотоэффектом базируется на том, что электроны и дырки, освобожденные в окрестностях освещенного *p-n*-перехода в полупроводнике, перемещаясь под действием электрического поля, вызывают изменение напряжения на границах полупроводника.
- Датчик на основе фотоэлектромагнитного эффекта. Приложение магнитного поля, перпендикулярного падающему излучению, вызывает в освещенном полупроводнике появление электрического напряжения в направлении по нормали к полю и падающему излучению.

Датчик на основе эффекта Холла используют для измерения перемещений объектов, а также величин, преобразуемых в перемещения, например давления. Постоянный магнит датчика механически связывают с объектом, и при смещении магнита пропорционально изменяется выходное напряжение датчика (ток при этом постоянен). При пропускании электрического тока через пластину полупроводника, находящуюся в однородном магнитном поле, вектор магнитной индукции B составляет угол θ с направлением тока I , в направлении, перпендикулярном полю, возникает ЭДС V_H :

$$V_H = K_H I \cdot B \sin\theta,$$

где K_H — коэффициент, зависящий от типа проводимости и размера пластины.

4.1.2. Пассивные датчики

В пассивных датчиках некоторые параметры выходного импеданса могут меняться под воздействием измеряемой величины. Импеданс датчика, с одной стороны, обусловлен геометрией и размерами его элементов, а с другой — свойствами материалов: удельным сопротивлением ρ , магнитной проницаемостью μ и диэлектрической постоянной ξ .

Изменения импеданса могут быть вызваны воздействием измеряемой величины либо на геометрию и размеры элементов датчика, либо на электрические и магнитные свойства его материала, либо, что реже, на то и другое одновременно. Геометрические размеры датчика и параметры его импеданса могут изменяться, если датчик содержит подвижный или деформирующийся элемент. Каждому положению подвижного элемента датчика соответствует определенный импеданс, и измерение его параметров позволяет узнать положение элемента. На этом принципе работает большое число датчиков положения и перемещения объектов: потенциометрических, индуктивных с подвижным сердечником, емкостных.

Деформация является результатом действия силы (или величины, с ней связанной, например давления, ускорения) на чувствительный элемент датчика. Изменение импеданса датчика, вызванное деформацией чувствительного элемента, вызывает изменение соответствующего электрического сигнала в специальной измерительной схеме, в которую этот датчик включают.

Электрические свойства материала и состояние чувствительного элемента датчика зависят от переменных физических величин: температуры, давления, влажности, освещенности и т.д. Если меняется только одна из величин, а остальные поддерживаются постоянными, то можно оценить существующее однозначное соответствие между значениями этой величины и импедансом датчика. Такое соответствие описывается градуировочной кривой. Зная градуировочную кривую, по результатам измерения импеданса можно определить соответствующее значение измеряемой величины.

В табл. 5.4 указан ряд физических эффектов, связанных с преобразованием значений электрических характеристик пассивных датчиков. Среди них нужно отметить резистивные датчики.

Импеданс пассивного датчика и его изменения можно измерить не иначе, как включая датчик в специальную электрическую схему,

содержащую источник питания и схему формирования сигнала. Наиболее часто используются измерительные схемы следующих видов:

- потенциометрическая схема, содержащая соединенные параллельно источник напряжения и датчик-потенциометр;
- мостовая схема, разбаланс которой характеризует изменение импеданса датчика;
- колебательный контур, включающий в себя импеданс датчика (при этом контур служит частью генератора колебаний и определяет его частоту);
- операционный усилитель, в котором импеданс датчика является одним из элементов, определяющим коэффициент усиления.

Таблица 5.4

Физические эффекты

Измеряемая величина	Электрическая характеристика, изменяющаяся под действием измеряемой величины	Тип используемых материалов
Температура	Сопротивление	Металлы (Pt, Ni, Cu), полупроводники
Сверхнизкие температуры	Диэлектрическая проницаемость	Стекло, керамика
Поток оптического излучения	Сопротивление	Полупроводники
Деформация	Сопротивление Магнитная проницаемость	Сплавы никеля, легированный кремний Ферромагнитные сплавы
Перемещение	Сопротивление	Магниторезистивные материалы: висмут, антимонид индия
Влажность	Сопротивление Диэлектрическая проницаемость	Хлористый литий, окись алюминия, полимеры
Уровень	Диэлектрическая проницаемость	Жидкие изоляционные материалы

Выбор схемы формирования сигнала — это важный этап в реализации измерений, от которого зависят метрологические характеристики измерительных комплексов в целом, а именно: погрешность, чувствительность, линейность, невосприимчивость к влиянию определенных величин.

4.1.3. Комбинированные датчики

При измерениях некоторых неэлектрических величин не всегда удается преобразовать их непосредственно в электрическую величину. В этих случаях осуществляют двойное преобразование исходной (первичной) измеряемой величины в промежуточную неэлектриче-

скую величину, которую преобразуют затем в выходную электрическую величину. Совокупность двух соответствующих измерительных преобразователей образует комбинированный датчик. Подобные преобразования удобны для измерения механических величин, вызывающих в первичном преобразователе деформацию или перемещение выходного элемента, к которым чувствителен вторичный преобразователь [33].

Одно из направлений сенсоэлектроники связано с использованием технологий микроэлектроники для создания датчиков, сенсоров, выходных исполнительных устройств, актюаторов и устройств связи с микроэлектронными системами обработки информации и микропроцессорами.

Характерной чертой развития электроники в настоящее время является постоянное расширение номенклатуры, во-первых, самих сенсоров и актюаторов, во-вторых, эффектов и принципов, на которых они построены, и, в-третьих, материалов, используемых в их чувствительных, преобразующих и конструктивных элементах.

Постоянная потребность контрольно-измерительной техники в новых типах датчиков чаще всего ограничивается поиском новых или усовершенствованных известных первичных преобразователей. При этом повышается чувствительность преобразователей, диапазон измеряемых величин, стабильность и другие параметры.

Однако требование чувствительности к измеряемым параметрам не всегда удовлетворяется. Например, для контроля окружающей среды нет преобразователя (а следовательно, и контрольно-измерительного прибора), способного соперничать с человеческим обонянием при определении запахов или при определении вкусовых примесей в свежей воде.

Природа любого измерительного преобразователя такова, что его производство, особенно когда речь идет о приборе высокого класса, требует специализированных знаний, навыков и подготовки. Даже в условиях большого современного производства отдельные технологические процессы — градуировка и настройка преобразователей — очень похожи на ручные операции в часовой промышленности.

Почти все производители чувствительных элементов занимаются изготовлением преобразователей целиком, и все из них выпускают законченные измерительные системы. В то же время производители преобразователей, которые выпускают полные измерительные системы, редко занимаются чувствительными элементами преобразователей.

Как только преобразователи станут дешевле, их начнут использовать все более широко для охвата большего числа точек измерения в сложных системах, которые в определенном смысле будут подобны нервной системе человека. Огромное количество информации

легко можно обработать уже существующими вычислительными системами.

Совершенно очевидно, что резкое уменьшение стоимости преобразователей возможно лишь на новой технологической основе. Такой основой является технология микроэлектроники, использующая полупроводниковые материалы, фото-, электронную и рентгеновскую литографию и групповой способ производства. Общность исходных материалов для изготовления преобразователей различных видов энергии служит важным фактором, поскольку в будущем это открывает возможность изготовления многоцелевых преобразователей нескольких параметров. Конструктивно и технологически такие преобразователи могут представлять собой единый интегральный прибор.

Созданы интегральные микродатчики для измерения следующих параметров: давления, ускорения, положения, силы, механических напряжений, перемещения, уровня жидкости, направления и скорости потока жидкостей и газов, температуры, параметров магнитных полей, излучения, концентрации паров различных веществ, влажности, рода газа и состава газовых смесей, концентрации ионов в растворах и ряда других.

Наиболее интенсивно разрабатываются газовые и ионоселективные датчики, спрос на которые определяется широкой номенклатурой измеряемых параметров и областей применения. В связи с развитием робототехники стало необходимым создание фоточувствительных датчиков изображения, а также тактильных сенсоров.

Наряду с полупроводниками (преимущественно кремнием), в чувствительных элементах все шире начинают использоваться пленочные материалы. Так, известны пленочные датчики влажности, термометры сопротивления, сорбционные датчики концентрации определенных типов газов, термоанемометрические расходомеры, термодатчики инфракрасного излучения. Кроме того, начались попытки разработки интегральных датчиков, сочетающих пленочные чувствительные материалы с интегральными схемами усиления и обработки преобразованных сигналов.

Новым в этом направлении стало создание датчиков, сочетающих биологические элементы, например ферменты, и интегральные полупроводниковые приборы, в частности МОП-транзисторы. Таким образом, стала практически реализовываться идея биодатчиков, биоэлектроники, бионики.

Технология производства толстопленочных полупроводниковых сенсоров предложена в РНЦ Курчатовский институт. Сенсоры изготавливаются по толстопленочной микроэлектронной технологии. В качестве подложки используется поликристаллическая окись алюминия, на нее с двух сторон наносятся нагреватель и металлооксидный газочувствительный слой. Чувствительный элемент помещен

в корпус, защищенный проницаемой для газа оболочкой, удовлетворяющей требованиям взрывопожаробезопасности. Сенсоры имеют рекордно низкую для своего класса электрическую мощность, необходимую для нагрева (менее 150 мВт).

Рассмотрим, например, микроэлектронный датчик — прибор для определения CO , который выполнен на основе полупроводникового датчика *TGS2440* фирмы *Figaro*. Чувствительный материал датчика — двуоксид олова. Основные достоинства датчика: малые габаритные размеры и малое энергопотребление (приблизительно 60 мВт) за счет импульсного режима работы. Сигнализатор монооксида углерода (CO) в воздушной атмосфере «Сигнал-03К-СО» (рис. 5.5) может быть эффективно использован в качестве противопожарного сигнального устройства как в жилых помещениях, так и на промышленных объектах.

Дачные домики, коттеджи, бани, сауны, гаражи и котельные, технологические производства, использующие открытый огонь и термообработку, предприятия горнодобывающей, металлургической и нефтегазоперерабатывающей промышленности и, наконец, автомобильный транспорт — вот далеко не полный список объектов, где может быть использован сигнализатор «Сигнал-03К-СО».



Рис. 5.5. Пожарный извещатель оксида углерода «Сигнал-03-СО»

Принцип работы сигнализатора основан на регистрации изменения сопротивления полупроводникового газочувствительного сенсора R , температура которого стабилизируется на уровне 120°C на участке $B-C$ (рис. 5.6) в процессе измерений.

На рис. 5.6 по ординате отложено относительное сопротивление сенсора, которое изменяется циклично во времени. Нагревательный

элемент включен в обратную связь операционного усилителя — терморегулятора и периодически, каждые 6 с отжигается в течение 0,5 с при температуре 450 °С (рис. 5.6, участок 0—А), далее следует изотермическая релаксация сопротивления R при взаимодействии с угарным газом. Измерение R осуществляется перед следующим отжигом (см. рис. 5.6, точка С).

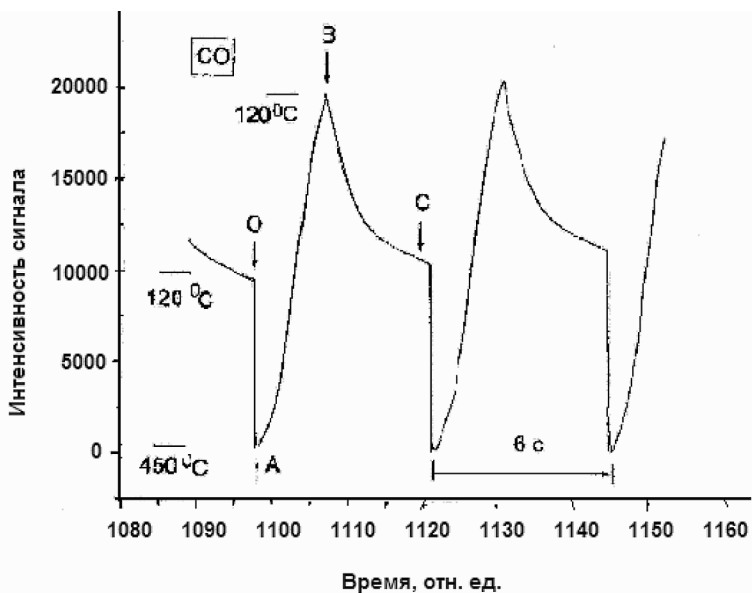


Рис. 5.6. Наличие примеси угарного газа ($\text{CO} \sim 10$ ppm) за период цикла

Интеллектуальный датчик сероводорода S4000T на основе микропроцессора предназначен для работы с металлооксидными полупроводниковыми сенсорами (рис. 5.7).



Рис. 5.7. Датчик сероводорода S4000T

Процедура калибровки может проводиться одним оператором и практически является автокалибровкой, поскольку она состоит в активации магнитного переключателя и подаче на сенсор газа определенной концентрации (50% от выбранной шкалы измерения).

Датчик предназначен для измерения концентрации сероводорода в диапазоне частиц/млн (ppm), а также индикации рабочего состояния и выдачи сигналов предупреждения и тревоги.

Электронный компонент датчика *S4000T* находится во взрывозащищенном корпусе, благодаря чему полученная сенсором информация преобразуется непосредственно на месте установки сенсора. Датчик обеспечивает выходной сигнал 4–20 мА, пропорциональный измеренной сенсором концентрации в диапазоне от 0 до 100% выбранной шкалы измерения (0–20, 0–50 или 0–100 частиц/млн). Дополнительно модель *S4000T* может быть оснащена релейными выходами двух уровней загазованности (сигнализация предупреждения и аварии) и неисправности, а также двойной (резервированной) линией связи *MODBUS*. Реле и связь *RS-485 MODBUS*, которые выбираются как опция, призваны обеспечить гибкую конфигурацию прибора в соответствии с различными коммуникационными требованиями.

Датчик *S4000T* оснащен трехзначным цифровым дисплеем. Этот локальный дисплей обеспечивает непрерывное отображение измеренных величин газовой концентрации (в нормальном режиме работы или в режиме проверки калибровки), калибровочные подсказки в процессе калибровки, коды дисплея в режиме настройки, а также восемь кодов ошибок/неисправностей.

Датчик *S4000T* имеет четыре различных режима работы.

- Первый режим — это нормальный режим работы, в котором сигнализация тревоги активизирована, а величина тока от 4–20 мА и значения на дисплее пропорциональны концентрации газа, измеренной сенсором.
- Второй режим — проверка калибровки, во время которого пользователь может подать калибровочный газ и проверить реакцию датчика, при этом аварийные выходные сигналы заблокированы.
- Третий режим — калибровка, во время которого на сенсор подается калибровочный газ для проведения калибрования.
- Четвертый режим — настройка, который дает возможность пользователю просматривать или изменять установочные настройки прибора, такие как установки реле, калибровочный уровень, параметры шины *MODBUS*.

Металлооксидный полупроводниковый (МОП) датчик диффузионно-адсорбционного типа имеет срок службы 3–5 лет, время отклика < 1 мин (с защитной сеткой), < 2 мин (с металлокерамикой) при

подаче газа полной шкалы, диапазон измерения: 0–20 част./млн, 0–50 част./млн, 0–100 част./млн. Рабочий температурный режим –40 °С до +75 °С. Температурный режим хранения: –50 °С...+85 °С. Относительная влажность 5%...100% без образования конденсата.

5.2. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ДАТЧИКИ

Среди известных датчиков-сенсоров важное место занимают полупроводниковые твердотельные датчики, в которых в качестве преобразующих элементов используются электронные компоненты (резисторы, диоды, транзисторы и др.). **Тензодатчик** — это преобразователь в виде резистора, сопротивление которого меняется под влиянием деформации (сжатия или растяжения) тела, на котором находится датчик.

Для описания тензокомпонентов (ТК) и магниточувствительных компонентов (МК) могут использоваться одинаковые признаки и подходы. Подобные воздействия деформаций и магнитного поля на электрофизические параметры полупроводника приводят к идентичности структурно-топологических решений ТК и МК [34]. Для ТК осевым эффектом является продольно-поперечный тензоэффект, а перпендикулярным эффектом — сдвиговый тензоэффект. Для МК осевой эффект — эффект магнитосопротивления, перпендикулярный эффект — эффект Холла.

Работа ТК основана на деформационных эффектах в полупроводниках, а работа МК — на гальваномагнитных эффектах. В том и другом случае под воздействием измеряемого параметра происходит возмущение зонной структуры полупроводника, что приводит к изменению таких его характеристик, как ширина запрещенной зоны, концентрация неосновных носителей заряда, подвижность носителей, электропроводность и др.

В качестве ТК и МК применяются самые разнообразные виды полупроводниковых приборов. Например, в качестве ТК используются резисторы, разнообразные типы диодов — с *p-n*-переходом, с барьером Шоттки, тунельные, с гетеропереходом, стабилитроны, излучательные диоды, биполярные транзисторы, полевые транзисторы с *p-n*-переходом, МДП-транзисторы, однопереходный транзистор, тиристоры, полупроводниковый лазер, т.е. практически все известные полупроводниковые приборы.

ТК являются неотъемлемой частью таких сенсоров механических величин, как интегральные тензопреобразователи (ИТП).

Традиционный ИТП представляет собой размещенный в корпусе и изготовленный по технологии микроэлектроники кремниевый упругий элемент (УЭ), в теле которого сформирована тензорезистивная мостовая схема. Наряду с обычной тензорезистивной схемой, где

тензорезисторы могут быть n - и p -типов, размещенные на УЭ преобразователя, в ИТП используются тензорезистор p -типа с боковыми токоотводами (тензоаналог датчика Холла), сформированный на пластине (100) и ориентированный под углом 45° к линии заделки УЭ по направлению (100); биполярные n - p - n -тензотранзисторы вертикальной структуры, размещаемые в центре и на периферии мембраны, и биполярные p - n - p -тензотранзисторы горизонтальной структуры, располагаемые на периферии мембраны, параллельно и перпендикулярно ее краю вдоль направлений (110); МДП-тензотранзисторы с n - и p -каналами, расположение которых соответствует расположению тензорезисторов соответствующего типа проводимости [35]. Известен также ИТП, где в качестве тензорезистивной структуры используется объемное сопротивление тела кремниевой мембраны.

Технология микроэлектроники дает возможность формировать ТК требуемой структуры и целые тензочувствительные схемы, состоящие из большого числа разнообразных компонентов, чувствительных к воздействию параметру.

На основе анализа известных вариантов интегральных ТК можно выделить характерные признаки, по которым одни структурно-топологические варианты ТК отличаются от других.

1. Тип носителей, определяющих работу ТК. По этому признаку ТК делятся на приборы, работающие на электронах и дырках (для биполярных транзисторов и диодов тип прибора, как правило, определяет тип носителей, инжектируемых эмиттером).
2. Вид эффекта преобразования, на котором основана работа прибора. Известны осевой эффект, приводящий к изменению подвижности носителей в направлении их распространения, и перпендикулярный эффект, приводящий к возникновению электрического поля, перпендикулярного направлению распространения носителей заряда.

Структура прибора, которая может быть горизонтальной, когда направление распространения носителей в области прибора, определявшей его работу, параллельно плоскости пластины полупроводника, и вертикальной, когда направление движения носителей в активной области прибора перпендикулярно плоскости пластины.

Конкретные структуры компонентов вместе с соответствующими источниками информации и с учетом предлагаемой классификации приведены на рис. 5.8. Звездочками отмечены источники информации по магниточувствительным компонентам [35].

Рабочая среда распространения носителей заряда — это или объемный материал полупроводника, или приповерхностный слой, что имеет место для инверсных слоев. Работу ТК определяют основные и неосновные носители.

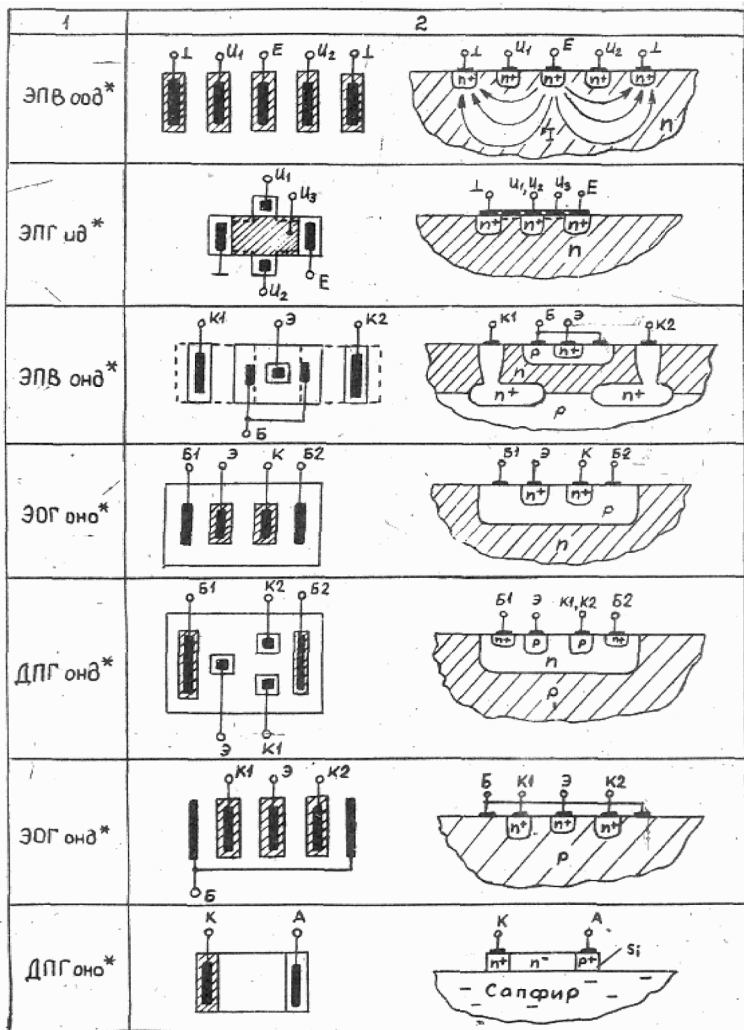


Рис. 5.8. Структурно-топологические варианты чувствительных компонентов

ТК может быть дифференциальным, т.е. имеющим внутренний дифференциальный выход, либо с одиночным выходом. Очевидно, что дифференциальный выходной сигнал может быть также получен в дифференциальной схеме включения недифференциальных приборов.

Не вдаваясь в описание каждого прибора, которое имеется в соответствующей литературе, отметим лишь следующие моменты.

1. По технологическим и метрологическим соображениям чаще применяются ТК, работающие на дырках, в то время как с целью увеличения чувствительности для измерения магнитных величин обычно используются МК, работающие на электронах. Подобие структур ТК и МК наиболее отчетливо можно проследить при сравнении приборов «*X-ducer*» и датчика Холла.
2. Приборы с внутренним дифференциальным выходом обеспечивают, как правило, меньшую чувствительность к температуре по сравнению с дифференциальной схемой включения обычных ТК, что объясняется наличием градиента температуры, а также неравномерностью концентрации примесей по поверхности УЭ-преобразователей.

Чувствительность ТК зависит от соотношения глубины залегания рабочих слоев и толщины упругого элемента преобразователя. Это обстоятельство накладывает ограничения на использование ТК с «глубокими» рабочими областями (как правило, приборы с вертикальной структурой) в миниатюрных и высокочувствительных преобразователях, обладающих достаточно тонкими рабочими участками УЭ.

С точки зрения воспроизводимости характеристик более перспективны приборы, параметры которых определяются размерами, задаваемыми фотошаблонами, а не законом распределения примесей. Это, как правило, приборы с горизонтальной структурой.

Рассмотренная классификация ТК и МК не только позволяет систематизировать существующие представления о таких приборах, но также может оказаться полезной при разработке новых структурно-топологических вариантов тензодатчиков.

5.3. МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ

Задача освоения рынка технических средств, подобных носу человека, состоит в повышении селективности высокочувствительных сенсоров. Именно на этом направлении были получены практически значимые результаты в области ферментного, иммуноферментного и лиганд-рецепторного анализа. Принципиально новый подход к решению задачи связан с применением множественных систем относительно неселективных сенсоров [36].

Этот подход основывается в первую очередь на опережающем развитии средств вычислительной техники, обеспечивающем в реальном времени обработку многопараметрической информации. При мультисенсорном подходе становится возможным извлечение с известной точностью информации как о составе, так и о концентрации отдельных компонентов в многокомпонентных смесях. Селективность отдельных сенсоров к измеряемым компонентам не имеет решающего

значения; наоборот, важно, чтобы такие сенсоры характеризовались существенной перекрестной чувствительностью.

Идея мультисенсорного подхода оказалась достаточно плодотворной, в связи с чем сформировался новый тип искусственных аналитических систем — «электронный нос». В настоящее время рядом компаний уже сделаны серьезные заявки на приложение разработанных аналитических средств оценки качества пищевых продуктов, мониторинга окружающей среды и медицинской диагностики (по запаху), а также весьма нетрадиционных применений в криминалистике, системе безопасности и специальной военной технике.

Применение средств и технологий современной электроники для решения различных задач, связанных с установлением качества запаха, является, без сомнения, чрезвычайно актуальным. Аналитические возможности современных газовых и жидкостных хроматографов и масс-спектрометров позволяют получить разнообразную информацию о качественном и количественном составе запахов изделий и объектов окружающей среды, однако такие исследования зачастую неоправданно дорогостоящи, требуют больших затрат времени и (за редкими исключениями) неприменимы для исследований во внелабораторных (полевых) условиях. Именно по этой причине становятся приоритетными разработки более простых, дешевых и, самое главное, быстрых анализаторов, так называемых электронных носов.

«Электронный нос» — это мультисенсорная система для экспрессной оценки качества запахов в практических условиях. Эти устройства позволяют обойти массу проблем, связанных с использованием в различных областях специально обученных людей: дегустаторов и парфюмеров. К числу таких проблем относят: разброс индивидуальных параметров; адаптацию живого человеческого носа при длительном восприятии; влияние на остроту обоняния усталости, различных инфекций, токсических веществ, физического состояния; субъективность в оценках восприятия и ряд других факторов. «Электронный нос» и «электронный язык» могут быть эффективно использованы в пищевой промышленности для оценки свежести продукции, контроля качества и для сведения к минимуму вариаций продукции от партии к партии.

Индивидуальный запах выделений человека уже давно используется в классической медицине как важный диагностический признак. «Электронный нос» может, несомненно, оказать существенную помощь в обеспечении объективных и имеющих клиническую и криминалистическую значимость оценок таких объектов с характерным запахом, как выдыхаемый воздух, пот, моча и фекалии. В клинических исследованиях, несомненно, крайне важной является экспресс-диагностика острых инфекций по качеству запаха выдыхаемого воздуха.

Мониторинг запаха тела человека может оказаться исключительно важным в плане оказания первой медицинской помощи, в том числе и в домашних условиях. В фармацевтической промышленности «электронный нос» призван обеспечить скрининг входящих компонентов для выпуска конечной продукции, обеспечения качественного контроля за протеканием технологического процесса, а также обеспечения требований безопасности при хранении продукции. К числу перспективных криминалистических применений «электронного носа» нужно, по-видимому, отнести использование запаховой информации в расследовании убийств и других преступлений против личности, в частности определение половой и индивидуальной характеристик запаха человека по различным объектам — запахоносителям (пот, кровь, волосы, экскременты, орудия преступления и другие опосредованные источники запаха). Предполагают, что «электронный нос» может быть задействован в обеспечении эффективного контроля служащих учреждений в отношении злоупотреблений алкоголем, наркотиками.

Приборы этого типа могут исследовать в автоматическом режиме атмосферу в закрытых объемах. Они могут быть применены в военных целях для обнаружения токсических и биологических агентов, а также при решении задач служб безопасности аэропортов и таможенных терминалов, в частности выявления при контрольных проверках у пассажиров взрывчатых и наркотических веществ, запрещенных к провозу контрабандных лекарственных препаратов.

Портативные датчики на многие компоненты газовых смесей хорошо известны и нашли широкое применение в аналитической практике. Современные технологии и *know how* в области «электронного носа» обеспечили качественно новый уровень аналитического приборостроения. Использование линейки параллельно работающих приемников в сочетании с современными возможностями обработки многопараметрических сигналов (обонятельных образов — *pattern*) в реальном масштабе времени дают мощный инструмент, причем главные устремления разработчиков, без сомнения, направлены на завоевание рынка приборов для внелабораторных исследований.

Современные данные позволяют утверждать, что именно на принципах параллельной аналитики осуществляется восприятие мира запахов человеком и животными. Типичным примером практического приложения параллельной аналитики к современным проблемам микроанализа и являются устройства «электронный нос».

В отличие от физических чувств (зрение, слух, тактильное восприятие), адекватно разработанных и понятийно оформленных, органы химических чувств были окружены ореолом таинственности и исследованы недостаточно полно. Вследствие трудностей в пони-

мании природы химических чувств в течение многих лет предпринимались только спорадические попытки их воспроизведения искусственным образом. К таким попыткам следует в первую очередь отнести работы Дэвиса, Дривникса, Монкриффа, Райта, Уилкинса и Гартмана, Эймура и др., в которых с помощью тех или иных физико-химических механизмов и электронных устройств воспроизводились некоторые существенные свойства обонятельного восприятия. Главным препятствием на пути практического использования первых обонятельных моделей являлась их откровенно низкая селективность и технологическое несовершенство.

Положение качественно изменилось только в конце 80-х гг. XX в. Именно тогда в развитие представлений о том, что параллельная микропроцессорная обработка сигналов множества неспецифических сенсоров может привести к извлечению специфической информации, были получены первые обнадеживающие результаты в различных областях деятельности человека, связанных с ключевой ролью запахов и вкуса.

Обонятельные модели и теории развивались с 1935–1936 гг. и разрабатываются в настоящее время (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Обонятельные модели и теории

Свойства пахучих молекул, положенные в основу обонятельных моделей и теорий	Авторы
Мольный объем	Мюллинз (Mullins, 1955), Эймур (Amoore, 1962), Лаффор (Laffort, 1965)
Поперечное сечение молекулы	Дэвис (Davis, 1957)
Геометрия (форма) молекулы	Тиммерман (Timmerman, 1954), Битс (Beets, 1964), Эймур (Amoore, 1965)
Профиль, образуемый функциональной группой молекулы	Битс (Beets, 1961)
Природа функциональной группы	Многие авторы
Дипольный момент молекулы	Мюллер (Muller, 1936)
Спектральные характеристики	Дайсон (Dyson, 1937–1954), Райт (Wright, 1954–1965)
Электронно-донорные, акцепторные взаимодействия	Эймур (Amoore, 1962), Дривникс (Dravnieks, 1965)
Давление насыщенного пара	Мюллинз (Mullins, 1955)
Свободная энергия растворимости	Многие авторы
«Прокол» мембраны	Дэвис, Тэйлор (Davies, Taylor, 1954)
Взаимодействие с ферментами	Лауффер (Laufer, 1959), Розано (Rosano, 1966)

Существует мнение, что «электронный нос» может создать воспроизводимый образ запахов, превосходящий по своим идентифи-

кационным параметрам возможности человеческого носа и современной аналитической аппаратуры, в частности газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

Попадая в нос, молекулы вещества, присутствующие в воздухе в небольших концентрациях, раздражают соответствующие рецепторы, передающие в мозг информацию о наличии в воздухе определенных веществ посредством нейронной сети. В настоящее время разрабатываются различные варианты «электронного носа». Это устройство представляет собой программируемый набор датчиков, каждый из которых «нюхает» отдельный компонент запаха вещества или продукта. Чем больше датчиков установлено, тем точнее результат. Наносенсоры для «электронного носа» подбираются по их химическому родству, и обычно для этой цели используются полимерные проводящие пленки. В отличие от обычных газовых сенсоров, разрабатываемых специально для каждого отдельного вещества, «электронный нос» достаточно универсален, а с помощью наносенсоров способен уловить и детектировать настолько малые концентрации веществ, что с ним не сравнится ни одна ищайка.

5.3.1. Линейка сенсоров

В 1980 г. исследователи Университета Варвика в Ковентри (Англия) впервые предложили линейку сенсоров для детектирования запахов. Сконцентрировав первоначально внимание на сенсорном аспекте проблемы, в частности на стабильности характеристик сенсоров, исследователи применили в качестве первичных приемников металлооксидные сенсоры. В дальнейших разработках полученные результаты были распространены на приемники с использованием проводящих полимеров. Отметим, что в обеих технологиях восприятие химических сигналов осуществлялось через изменение проводимости чувствительного слоя датчиков.

Эти ранние разработки, несмотря на существенные несовершенства, дали начало нескольким коммерческим проектам. В августе 1991 г. под руководством научно-исследовательского центра НАТО состоялся первый симпозиум в данной области. Симпозиум вызвал значительный интерес других исследовательских групп в мире, и в настоящее время количество научных коллективов и коммерческих фирм, работающих над проблемами и технологиями в области «электронно-носового» приборостроения, неуклонно возрастает. Именно специалистам Университета Варвика пришла в голову неплохая мысль дать свое название новому направлению.

Несмотря на достаточно примитивную аналогию с носом человека в плане технической реализации, фирменное название «электронный нос», или «*E-nose*», укоренилось и в настоящее время является общепризнанным. Последующие работы Гарднера и Бартлетто (1992),

Кресс-Роджера (1996) и ряда других исследователей подытожили вторую волну в моделировании обоняния и создании искусственных систем нового поколения.

Фундаментальным для «электронного носа» является представление о том, что каждый сенсор в матрице первичных приемников должен характеризоваться различными парциальными чувствительностями по отношению к пространству анализируемых запахов. Результирующая картина откликов всех сенсоров достаточно сложна и может быть использована для идентификации и/или описания данного запаха в понятной для человека общепринятой терминологии только с применением современных электронных вычислительных средств. Как правило, «электронный нос» состоит из трех функциональных узлов:

- системы пробоотбора;
- матрицы сенсоров с заданными свойствами;
- блока процессорной обработки сигналов, поступающих от сенсоров.

Исследуемая проба закачивается воздушным насосом в кюветное отделение, где установлена линейка или матрица сенсоров. Там порция газовой смеси разделяется на отдельные фракции, которые прогоняются через систему специальных рецепторов и в зависимости от состава и количества изменяют их характеристики.

В одном из вариантов «электронного носа» присоединение специфической молекулы к поверхности сенсора, представляющего собой тончайшую иглу-кантилевер толщиной 100 нм и длиной 50 мкм, вызывает изменение резонансной частоты за счет изменения его массы. Изменяя новую частоту колебаний кантилевера, можно определить присутствие специфических групп молекул. Величины показаний каждого детектора передаются на процессорный модуль. Специальная программа анализирует полученные данные и выдает результаты. После дегустации в систему подаются пары промывочного газа (например, спирта), чтобы удалить пахучее вещество с поверхности датчиков и подготовить прибор к проведению нового измерительного цикла.

Виды сенсоров «электронного носа» приведены в табл. 5.6.

Как правило, предел определения сенсоров на основе оксидных материалов находится в области 5–500 ppm. Отмечается достаточно высокая помеховая чувствительность сенсоров этого типа к парам воды и склонность к дрейфу базовой линии. Компенсация такого дрейфа, определяемого многими причинами, обеспечивается алгоритмами, закладываемыми в процессорное устройство обработки данных.

Период времени, в течение которого сенсоры «электронного носа» анализируют закачанную пробу воздуха, называется *временем отклика*. Современные образцы отличаются достаточно высоким быстродействием. Время отклика у некоторых из них составляет порядка 10 с.

Таблица 5.6

Сенсоры «электронного носа»

Тип сенсора	Принцип измерения	Способ изготовления	Предел обнаружения	Коммерческая доступность	Фирма-производитель, стоимость (долл.)
Металлооксидный	Проводимость	Микроэлектронные технологии	5–500 ppm	Доступны много типов	<i>Lennartz Electronics GmbH</i> (55 тыс.)
Проводящие полимеры	Проводимость	Технология микропечати	0,1–100 ppm	По спецзаказу	<i>Alpha MOS-Multy Organoleptic Systems</i> (20 тыс.)
Пьезокристаллические микровесы	Приращение массы	Технологии нанесения микропленок	В диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ г	Доступны несколько типов	<i>HKR Sensorsystems GmbH, Alpha MOS-Multy Organoleptic Systems</i> (20 тыс.)
Поверхностные акустические волны	Приращение массы	Технологии нанесения микропленок	В диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ г	Доступны несколько типов	<i>Savtec Inc</i> (5 тыс.), <i>Electronic Sensor Technology</i> (25 тыс.)
Каталитические транзисторы	Измерение емкостных зарядов	Микроэлектронные технологии	В диапазоне 1 ppm	Только по спецзаказу	<i>Nordic Sensor Technologies</i> (40 тыс.)
Оптоэлектронные сенсоры	Флуоресценция, ИК-спектр, анализ микропленок	Точные технологии, нанесение красителей	Ниже 1 ppm	В разработке, по спецзаказу	<i>Nordic Sensor Technologies</i> (60 тыс.)

Период подачи в ячейку промывочного газа получил название *времени восстановления* (латентного периода). Время восстановления, как правило, колеблется в пределах минуты. Следует отметить, что проблема идентификации запахов с алгоритмической точки зрения достаточно сложна (каждый запах представляет собой сложный комплекс химических соединений), поэтому для распознавания образов запаха система «электронный нос» использует элементы искусственного интеллекта. В частности, наиболее перспективным считаются так называемые искусственные нейронные сети (ИНС).

Определим свойства газовых сенсоров, используемых в системах «электронный нос». Эти сенсоры должны быть технологичны в изготовлении, надежны в работе, должны обеспечивать проведение мониторинга объектов в течение длительных периодов (часы, дни, недели и даже месяцы), а также каждый сенсор в матрице первичных приемников должен характеризоваться различными парциальными

чувствительностями по отношению к пространству анализируемых запахов. Отмеченные свойства в настоящее время достижимы исключительно на базе современных микроэлектронных технологий.

Металлооксидные сенсоры проявляют склонность к отравлению (необратимому ингибированию) за счет летучих соединений серы и некоторых других органических соединений. Однако, несмотря на отмеченные недостатки, низкая стоимость и коммерческая доступность именно этого типа сенсоров определили в настоящее время его наиболее широкое распространение.

Использование полимерных сенсоров в устройствах «электронный нос», так же как и для металлооксидных сенсоров, основано на широком применении микроэлектронных технологий (изготовление электродных подложек с зазорами между отдельными электродами 10–20 мкм). Микронные слои полипиррола могут быть сформированы из жидких мономерных компонентов методом электрополяризации при циклировании напряжения от минус 0,7 до 1,4 В. Необходимое разнообразие активных материалов для создания линейки сенсоров достигается как варьированием параметров циклирования, так и использованием различных (с заранее подобранными свойствами) предшественников полимеров.

В большинстве случаев мультисенсорные системы работают на основе металлооксидных сенсоров. Целесообразно применение полупроводниковых газовых сенсоров, производимых по микроэлектронным технологиям и имеющих относительно низкую цену. Они обладают достаточно высокой чувствительностью к гамме окисляющих и восстанавливающих газов, таких как угарный газ (CO), сернистые соединения (H_2S , SO_2), сильные окислители (Cl_2 , O_3 , NO_2) и др.

Широкое применение полупроводниковых газовых сенсоров ограничено двумя основными их недостатками — низкой селективностью и малым сроком службы (в среднем один год). Несмотря на ряд преимуществ этих устройств, таких как низкая стоимость, малые габариты и масса, работа в реальном масштабе времени, оказывается практически невозможным формирование селективного сенсора, который имеет отклик только к одному газу.

В промышленных приборах «электронный нос» первого поколения, появившихся в середине 90-х гг. XX в., применялись дискретные датчики, различающиеся как газочувствительным материалом, так и физико-техническими принципами работы. Несмотря на успешную демонстрацию возможности анализа состава газовых смесей, эти приборы имели сравнительно высокую стоимость, сопоставимую со стоимостью аналитических инструментов, и достаточно большие габариты и массу. Более того, при составлении мультисенсорных систем из датчиков с различными типами сигналов и электрофизичес-

кими характеристиками необходимо введение дополнительных схем сопряжения, а долговременные изменения их параметров, различные для разного типа датчиков, требуют довольно частой перекалибровки конечных устройств. Отмеченные недостатки ограничили широкое применение приборов «электронный нос», в том числе и для бытовых задач.

5.3.2. Обработка сигналов и распознавание образов

Становится очевидной необходимость развития средств мониторинга и контроля газовых сред, а также построения глобальных интеллектуальных разветвленных сетей мониторинга газовой обстановки и систем раннего обнаружения пожаров. Построение таких глобальных сетей, естественно, накладывает ценовые ограничения на входящие в них измерительные устройства. Кроме того, критичным фактором становится энергопотребление и возможность длительной работы с автономным источником питания.

Газораспознавательная способность развитых мультисенсорных систем оценивается путем обработки мультисенсорного сигнала методами линейно-дискриминантного анализа (программа *LDAMT*, Германия) [36], корреляционного анализа и искусственных нейронных сетей.

Выяснение принципов функционирования биологической системы обоняния (Axel R., Buck L. Нобелевская премия по медицине, 2004 г.) позволило сформулировать подходы к созданию на основе датчиков технических средств для анализа газового состава, сравнимых по эффективности с биологическим аналогом, которые называются в литературе приборами вида «электронный нос». Эти приборы формируются на основе набора датчиков газа (называемого мультисенсорной системой), генерирующих первичный сигнал, и техник распознавания образов, обрабатывающих совокупный мультисенсорный сигнал.

Основные принципы построения биологической обонятельной системы млекопитающих и насекомых включают систему первичных преобразователей — химических рецепторов, систему вторичных преобразователей (нейронов) в обонятельной луковице, систему обработки мультирецепторного сигнала нейронными сетями обонятельной луковицы и коры головного мозга. Рецепторы выполняют функцию генерации сигналов в присутствии химических стимулов (газов), которые преобразуются (усиливаются, фильтруются, кодируются в пространственно-временном континууме) нейронами обонятельной луковицы. Дальнейший анализ и идентификацию газовой смеси производят нейронные сети коры головного мозга путем сравнения полученного «образа» (пространственно-временного распределения активности нейронов) газа с имеющимися «калибровочны-

ми данными», полученными при «обучении». Показано, что в соответствии с принципами построения биологической обонятельной системы прибор вида «электронный нос» включает набор датчиков газа (мультисенсорную систему) и технику обработки и распознавания мультисенсорного сигнала как многомерного образа (рис. 5.9).

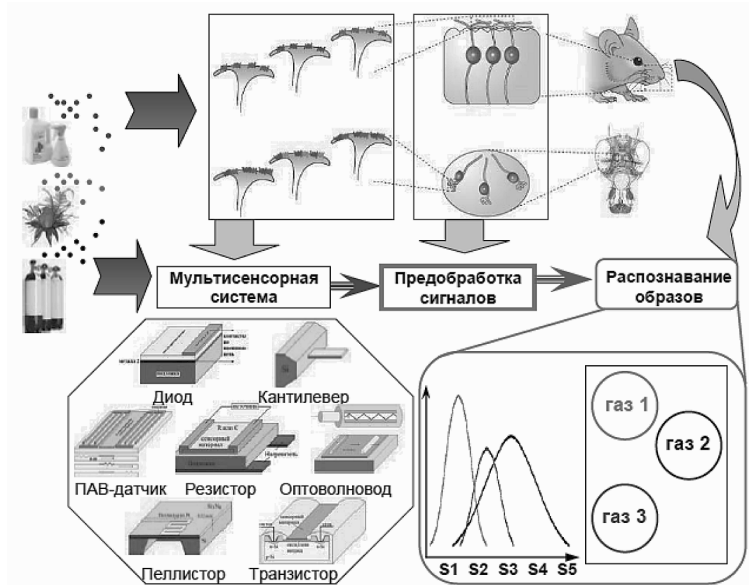


Рис. 5.9. Концепция прибора «электронный нос»

Основной задачей, решаемой «электронным носом», является идентификация запаха образца и, по возможности, установление концентрации пахучего вещества, что связано с обработкой данных и идентификацией многомерной картины сенсорных сигналов («образа запаха»). Как правило, задача решается в четыре последовательные стадии: предварительной обработки данных, выделения отличительных признаков, классификации и принятия решения. На стадии предварительной обработки устраняется дрейф сенсоров, производится сжатие сенсорных данных с учетом переходных процессов и минимизируются относительные ошибки. При этом применяются традиционные приемы обработки сигналов, используемые, например, в хроматографии: учет дрейфа нулевой линии, нормализация сенсорных откликов для полной линейки сенсоров и др. Выделение отличительных признаков преследует две цели: снижение размерности пространства измерений и извлечение информации, необходимой для распознавания обонятельного образа.

Например, если линейка сенсоров содержит 32 элемента, то пространство измерений характеризуется 32 компонентами, что представляет достаточную сложность как на момент создания достаточной базы данных, так и при дальнейшей статистической обработке результатов.

Различные типы датчиков газа, из которых возможно составление мультисенсорных систем, и методы распознавания образов уже нашли применение в известных прототипах приборов «электронный нос». Устройства «электронный нос» первого поколения разрабатывались на основе мультисенсорных систем, составленных из дискретных датчиков разных типов. В настоящее время имеется тенденция к формированию мультисенсорных систем из датчиков одного типа, сформированных (как правило, планарными методами) на единой подложке.

Широко используемым видом датчика газа для составления мультисенсорных систем является полупроводниковый хеморезистор на основе оксидов металлов. Рассмотрены особенности хеморезистивного эффекта в оксидных полупроводниках. Большое влияние оказывает геометрия и микроструктура газочувствительных полупроводников на процессы, связанные с хемосорбцией газов на поверхности, и электрический транспорт в объеме.

Электрофизические свойства газочувствительных полупроводников модифицируются в рамках различных технологий с помощью «поверхностного» или «объемного» легирования примесным металлом и/или примесными оксидами. Вклад каждого из этих механизмов определяется процессами в системе «легирующий материал — оксидный полупроводник», которые, в свою очередь, задаются условиями работы и изготовления сенсорных структур.

В силу того что сенсоры характеризуются перекрестной чувствительностью, на практике в большинстве случаев такое их количество заведомо избыточно. Поэтому оправдано снижение размерности пространства измерений за счет выделения наиболее информативных сенсорных элементов. Эти операции осуществляются с использованием математического аппарата принципиального компонентного анализа (ПКА) или линейного дискриминационного анализа (ЛДА). ПКА-метод обеспечивает нахождение направления максимальной дискриминации картин сенсорных откликов и наиболее часто используется в линейном приближении. Однако для решения классификационных задач данный метод не является оптимальным.

ЛДА-метод чаще используется при решении задач, связанных с проблемами классификации. Данный метод позволяет находить направление, по которому достигаются наибольшие различия между образцами с различными запахами, и при этом минимизируются различия между образцами с одинаковыми запахами. В силу того что

при функционировании «электронного носа» вероятны достаточно большие отклонения от линейности, для получения корректной количественной информации требуются методы, способные обрабатывать данные без априорного знания функциональных зависимостей между входными сигналами и выходными параметрами, т.е. методы нелинейные и непараметрические. Рядом исследовательских групп предложены нелинейные преобразования, такие как нелинейные карты Саммона и самоорганизующиеся карты Кохонена. Карты Саммона обеспечивают преобразование данных в двух- или трехмерное пространство, в котором сохраняется расстояние между каждой парой образцов в первоначальном n -мерном пространстве сенсоров. Карты Кохонена преобразуют n -мерное пространство сенсоров в двухкоординатное пространство обрабатываемых элементов, называемых нейронами.

Соседние нейроны располагаются и объединяются таким образом, чтобы обеспечить самоорганизующееся обучение системы в соответствии с некоторыми нейробиологическими принципами. На заключительном этапе классификации, после того как получены пространства нейронных ответов, осуществляется собственно идентификация запаха.

Классическими методами для выполнения этой процедуры являются: метод ближайших нейронов (КБН), Байесовские классификаторы и искусственные нейронные сети (ИНС). Последний способ обработки сигналов для устройств «электронный нос», по признанию многих исследователей, наиболее перспективен. Нейронные сети представляют собой компьютерную имитацию взаимодействующих нейронов мозга человека и являются примером непараметрических методов распознавания образов. Распознавание образов, как правило, ведется в три стадии: извлечение из массива данных характеристических черт, классификация и идентификация.

Нейронная сеть состоит из ряда соединенных между собой простых обрабатывающих информацию единиц — нейронов. Слои нейронов, получающих внешнюю информацию, называются входными, выводящих конечный результат — выходными, промежуточные слои — внутренними или скрытыми. При этом у каждого нейрона имеются несколько входов и только один выход.

Свойства нейронной сети как ансамбля определяются не только свойствами нейронов и входными величинами, но и взаимным расположением нейронов и связями между ними, т.е. топологией сети. Именно топология и значения весовых факторов определяют основные свойства сети и ее «знания». Цель обучения нейронной сети — минимизация ошибок выходных сигналов, например концентрации компонентов анализируемой смеси. Обучение заключается в оптимизации значений всех весовых, температурных факторов и факторов

парциальных чувствительностей при работе с набором данных в пробах известного состава. Такой набор данных должен быть представителем, т.е. охватывать весь интервал концентраций всех определяемых компонентов, так как нейронные сети обладают плохой экстраполяционной способностью. Число образцов, необходимых для полного обучения сети, зависит от сложности решаемой задачи, является довольно большим и определяется, как правило, эмпирически.

5.3.3. Конструкция мультисенсорной ситемы

Перспективным современным направлением развития приборов «электронный нос» является формирование мультисенсорных систем из однотипных датчиков, расположенных на одном кристалле (чипе). В этом случае датчики мультисенсорной системы имеют единый тип сигнала, а вариация свойств и выходных характеристик достигается через вариацию внутренних параметров и/или условий работы. Одно из важных преимуществ таких мультисенсорных систем состоит в том, что их стоимость практически не превышает стоимости отдельного датчика. Причем использование современных микро- и нанотехнологий позволяет разрабатывать эти устройства на одном кристалле с малыми размерами, массой и низким энергопотреблением.

Одним из видов датчиков, подходящих для разработки однокристалльных мультисенсорных систем, являются полупроводниковые хеморезисторы, в частности из оксидов металлов. Это обусловлено как развитыми технологиями изготовления оксидных слоев, совместимыми с изготовлением других изделий микроэлектроники, так и функциональными характеристиками оксидных материалов: высокой газочувствительностью к множеству газов и достаточной устойчивостью при долговременной работе.

Газочувствительные металлооксидные элементы для промышленных хеморезисторов изготавливают в форме спеченных слоев и керамики. Однако для формирования однокристалльных мультисенсорных систем (как правило, планарными методами микроэлектроники) больше подходят поликристаллические тонкопленочные структуры. Современные микроэлектронные технологии позволяют изготавливать тонкие пленки с хорошо сформированной поликристаллической структурой и контролируемым содержанием собственных дефектов. Соответственно, имеются все возможности для контролируемой модификации функциональных свойств тонкопленочных газочувствительных элементов, расположенных на одном кристалле в составе мультисенсорных наборов. Более того, тонкие пленки, как правило, имеют более высокую чувствительность к анализируемым газам по сравнению с керамическими аналогами вследствие уменьшенного объема сенсорного материала, шунтирующего поверхностные процессы.

С развитием нанотехнологий, позволяющих изготавливать функциональные электронные элементы начиная с молекулярного уровня, появились возможности создания мультисенсорных наносистем из индивидуальных наноэлементов. В частности, большой интерес вызывает применение оксидных нановолокон, имеющих поперечные размеры в субмикронном диапазоне и макроскопическую длину. Также как и тонкие поликристаллические пленки, оксидные нановолокна имеют высокую газочувствительность, и их использование открывает новые возможности и стратегии производства мультисенсорных систем на одном кристалле.

Достаточно большое количество «электронных носов» в настоящее время являются коммерчески доступными приборами. Начиная с пионерских работ, использование новых технологий в различных сферах применений имело английский приоритет, и многие коммерческие приборы также имеют английское происхождение. Это продукция таких компаний, как *Aroma-Scan*, *Bloodhound Sensor* и *EEV Chemical Sensor Systems*. Другие европейские компании включают немецкую *Lennartz*, французскую *Alpha M.O.S.* и шведскую *Nordic Sensor Technologies*. В Соединенных Штатах в настоящее время действуют *Syrano Sensors*, *Electronic Sensor Technologies*, *Hewlett-Packard* и *Microsensor Systems*. В Японии известны также несколько компаний, развивающих технологии «электронного носа». Наибольшее число приборов, представленных в табл. 5.6, имеют стоимость от 20 до 100 тыс. долл.; при этом прогнозируется существенное снижение стоимости изделий по мере совершенствования технологии изготовления самих сенсоров. До настоящего времени на рынке данной продукции практически отсутствуют портативные модели. В этом направлении следует ожидать технологического прорыва.

Исследовались хеморезисторы и мультисенсорные системы на основе:

- а) тонких пленок собственного или легированного оксида олова, изготовленных в рамках микроэлектронного производства различными методами;
- б) монокристаллических нано- и мезоволокон из оксидов металлов, синтезированных из парогазовой фазы.

Изготовлены действующие образцы мультисенсорных систем:

- а) на основе набора дискретных хеморезисторов из тонких пленок SnO_2 : Cu;
- б) сегментированной тонкой пленки SnO_2 , легированной объемными примесями Pt и Cu;
- в) набора индивидуальных мезо- и нановолокон SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 ;
- г) матричных монослоев нановолокон SnO_2 , сегментированных электродами;
- д) сегментированного индивидуального мезонановолокна SnO_2 .

После предварительного «обучения» с использованием профессиональных дегустаторов была продемонстрирована перспективность применения устройств данного типа не только для объективизации органолептических оценок, но и для выбора перспективных ароматов кофейной продукции.

Другим не менее важным приложением устройств «электронный нос» является оценка свежести пищевой продукции, тем более что на сегодняшний день ни вкусовые, ни обонятельные тесты не решают данную задачу в требуемом объеме.

Индивидуальный запах выделений человека уже давно используется в классической медицине как важный диагностический признак. «Электронный нос» может, несомненно, оказать существенную помощь в обеспечении объективных и имеющих клиническую и криминалистическую значимость оценок таких объектов с характерным запахом, как выдыхаемый воздух, пот, моча и фекалии. В клинических исследованиях, несомненно, крайне важна экспресс-диагностика острых инфекций по качеству запаха выдыхаемого воздуха. Такая методика может быть основана на индивидуальных особенностях запаха бактериальных культур, являющихся патогенными для человека.

В фармацевтической промышленности «электронный нос» призван обеспечить скрининг входящих компонентов для выпуска конечной продукции, обеспечения качественного контроля за протеканием технологического процесса, а также обеспечения требований безопасности при хранении продукции.

Разработчиками предприятия концерна *DAIMLER-BENZ AERO-SPACE* (Германия) на основе технологии ККМ создан многоцелевой электронный анализатор воздуха. Его прототипом послужил прибор для обеспечения автоматического контроля за состоянием атмосферы в изолированных объемах пилотируемых космических аппаратов и орбитальных станций. Область применения прибора зависит от типа комплектации пьезоэлектрических сенсоров. Прибор способен определять состояние и качество пищевой, химической, парфюмерной продукции, выявлять токсические соединения в изделиях и отходах, исследовать в автоматическом режиме атмосферу в закрытых объемах. Разработчики убеждены, что прибор этого типа может быть применен в военных целях для обнаружения токсических и биологических агентов, а также при решении задач служб безопасности аэропортов и таможенных терминалов, в частности выявлении при контрольных проверках пассажиров взрывчатых и наркотических веществ, запрещенных к провозу контрабандных лекарственных препаратов.

Еще одним из применений «электронного носа» могут стать системы ранней пожарной сигнализации, работающие по принципу

обнаружения летучих продуктов возгорания, системы автоматизированного контроля за безопасностью сложных и техногенно опасных производств (предприятия атомной промышленности и др.). Отдельно следует упомянуть разработку на принципах «электронного носа» систем обнаружения установленных мин и других боеприпасов, а также систем выявления процессов старения боеголовок и снарядов.

В заключение отметим, что российские исследователи имеют значительный задел и оригинальные наработки в данной области, теоретически и морально готовы к освоению сегментов данного рынка.

6

МИКРОКОНСТРУИРОВАНИЕ ДАТЧИКОВ

Специалисты, работающие в области микроэлектронных датчиков, знакомы с ростом количества разработок различных сенсоров и актюаторов за последние годы. Однако известно также, что от разработки до появления первых серийных приборов проходит по-прежнему большой срок. Одна из причин этого — неразработанность вопросов конструирования и микроконструирования сенсоров не только в практическом, но и теоретическом аспекте.

Сенсоры и актюаторы принципиально отличаются от микросхем обработки информации тем, что полупроводниковый или пленочный чувствительный или воздействующий элемент не может быть герметизирован и изолирован от окружающей среды. Наоборот, он должен взаимодействовать со средой в наиболее рациональной форме. Это требует создания специальных конструкций корпусов, бесконечное многообразие которых определяется неисчерпаемостью измерительных задач.

Внешнее и самое заметное отличие сенсоров от датчиков заключается в значительно меньших размерах и массе (рис. 6.1).

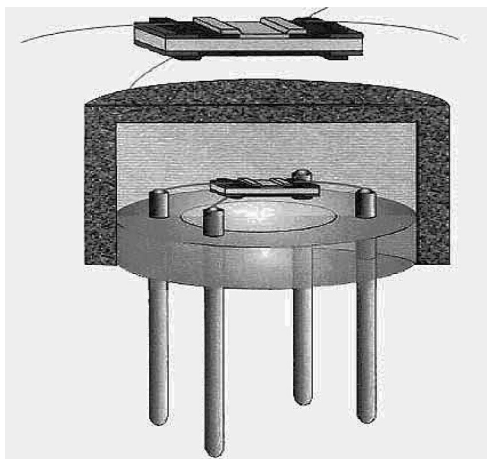


Рис. 6.1. Внешний вид газового сенсора

Поэтому очевидной представляется проблема миниатюризации корпусов сенсоров. Эта проблема имеет несколько аспектов. В тех применениях, когда конкретное место расположения датчика-сенсора само по себе не требует малых размеров и массы, миниатюризация корпуса преследует лишь цель экономии материалов, которая

вытекает из стратегической задачи научно-технического прогресса — экономии или рационального использования ресурсов в широком смысле. Остальные применения, где миниатюризация является еще и технической необходимостью, можно условно разделить на три класса в зависимости от количества измерений в трехмерном пространстве, которые необходимо миниатюризировать.

Три крайних случая **формы миниатюрных корпусов** соответствуют корпусам в виде плоской пластинки, стержня-иголки и шарика или кубика.

Типичным примером использования датчиков первого типа являются аэро- и гидродинамические исследования на поверхности натуральных объектов или их моделях.

Примером конструкций второго класса служат датчики катетерного типа или датчики различных параметров «внутри» живого организма.

Третий вид формы конструкций, вероятно, может использоваться в автономных системах, например бортовой аппаратуре, имплантируемых приборах, радиопилюлях и т.д. Все реальные конструкции сенсоров занимают промежуточное положение между этими крайними, тяготея к одной из них.

Приведенная систематизация форм корпусов имеет не академическое значение, а позволяет понять и выделить специфику решения практических задач конструирования сенсоров.

При конструировании электронных систем на поверхность преобразователя-полупроводника наносится адсорбционный слой специального материала, дающий отклик на присутствие определяемого компонента. Для изготовления полупроводниковой части этих ЭС используют различные оксиды металлов (SnO_2 , In_2O_3 , Nb_2O_5 в ЭС на оксид углерода, аммиак). Принцип действия таких химических сенсоров основан на изменении их электрической проводимости в присутствии молекул определяемого газа [37; 38]. В воздухе на нагретой поверхности оксидного полупроводникового материала происходит хемосорбция молекул кислорода. При этом образуются отрицательно заряженные ионы O_2 с локализацией на них электронов из зоны проводимости полупроводника.

Предполагается, что электропроводность полупроводникового слоя в воздухе определяется степенью заполнения поверхности хемосорбированным кислородом. В присутствии определяемого газа на поверхности полупроводника происходит окисление молекул этого газа. Причем степень заполнения поверхности молекулами кислорода изменяется пропорционально концентрации определяемого газа. Введением в композицию металлооксидных сенсоров легирующих добавок добиваются высокой селективности отклика. Например, легирование оксида олова платиновой или палладиевой чернью за-

метно повышает чувствительность сенсора к парам этанола. Эти сенсоры могут быть изготовлены по технологии микросхем, когда чувствительный слой формируется на одном кристалле вместе с электрической цепью усилителя и детектора, что позволяет обрабатывать аналитический сигнал сенсора непосредственно в месте его возникновения. Существуют подобные ЭС на O_2 , NO_x , H_2S , CO , H_2 , углеводороды, позволяющие определять их содержание на уровне 10–5 %.

Если считать, что **общая технологическая концепция создания сенсоров заключается в том, что отдельные элементы и конструкция в целом должны производиться по групповой технологии**, то понятна постановка вопроса о структуре узлов и элементов конструкций микроэлектронного датчика и соответствии технологии изготовления этих элементов групповому способу производства. Из анализа следует, что к элементам, наиболее сложно поддающимся групповой технологии, относятся: узел соединения микроконструкции с корпусом; внешние выводы; элементы защиты от влияющих факторов внешней среды; собственно корпус и его сборка, а также установочные элементы. Вероятно, это является следствием того, что в сенсорах указанные элементы имеют значительную специфику по сравнению с интегральными схемами обработки информации.

Узел соединения макроконструкции с корпусом должен решать такие задачи:

- 1) механическая прочность;
- 2) герметичность;
- 3) механическая развязка от механических и термомеханических напряжений в корпусе.

В обычных интегральных микросхемах необходимо решать лишь первую задачу. Проблема защиты от окружающей среды в микросхемах, как известно, решается общей герметизацией корпуса. В сенсорах же конструкция должна обеспечить подведение к преобразующему элементу измеряемого вида воздействия, например давления, и одновременно защитить его от других воздействий: химических, оптических, радиационных и др.

Внешние выводы в сенсорах должны быть изготовлены в виде длинных прочных проволочных выводов, присоединяемых непосредственно к кристаллу чувствительного элемента, что также нетипично для обычных микросхем. И наконец, совершенно специфичная задача — конструктивное обеспечение элементов и процедуры индивидуальной настройки сенсора.

Таким образом, наиболее актуальными задачами конструирования сенсоров являются:

- соединение микроконструкции с корпусом;
- создание внешних выводов;

- защита от влияющих факторов внешней среды;
 - обеспечение индивидуальной настройки.
- К сенсорам предъявляются следующие требования.
1. Универсальность. Возможность определять концентрации различных химических веществ без замены чувствительных элементов и настройки прибора на эти вещества.
 2. Чувствительность прибора на уровне до единиц объемных процентов.
 3. Необходимость обработки результатов измерения на месте и передачи в центральный блок только готовых результатов.
 4. Возможность работы как в составе системы, так и автономно.
 5. Модульное построение.
 6. Малые габариты.
 7. Низкое энергопотребление.

Все элементы сенсоров (контакты, нагреватели и газочувствительные слои) последовательно наносят на подложку из алюмооксидной керамики ВК-100 толщиной 0,2 мм методом трафаретной печати и затем вжигают в конвейерной электропечи в атмосфере воздуха [39]. Для изготовления нагревателей использован композиционный материал на основе диоксида рутения и платины, обладающий достаточно высоким термическим коэффициентом сопротивления (ТКС) — 10^{-3} град $^{-1}$. Контактные площадки изготовлены из пасты на основе платины. Разделение подложки на отдельные чипы проводится с помощью лазерного скрайбирования.

Выводы, в качестве которых использовалась золотая проволока диаметром 30 мкм или платиновая проволока диаметром 20 мкм, монтируют на контактных площадках чипов и вжигают с пастой. Вторые концы выводов припаивают оловянным припоем к выводам стеклянной панели.

В исследованиях использовались два варианта конструкции сенсоров, в открытом варианте чип распаивался на выводах стандартной семи штырьковой радиопанели и не закрывался каким-либо чехлом. В зачехленном варианте чип распаивался на выводах стеклянной панели 10,8 мм, которая вставлялась и герметично уплотнялась в металлическом защитном кожухе (чехле), имеющем на противоположном торце газопроницаемую сетку (SnO_2/La).

Нагревание чувствительного слоя до оптимальной рабочей температуры, соответствующей максимуму чувствительности, осуществляли подачей на сенсор стабилизированного электрического тока. Выходной сигнал сенсоров определяли как разность напряжения ΔU на сенсорах в воздухе U_0 и в спирто-воздушной смеси U_r при подаче стабилизированного электрического тока.

Большинство известных полупроводниковых сенсоров, различающихся конструкцией и химическим составом чувствительного слоя,

обладают чувствительностью к этанолу. Однако для сенсоров полупроводникового типа характерна нелинейная зависимость выходного сигнала от концентрации анализируемого вещества. Весьма часто концентрационный интервал, где прирост величины ΔU при изменении концентрации анализируемого вещества достаточен для количественных измерений, является узким. Поэтому полупроводниковые сенсоры используются преимущественно как сигнализаторы достижения определенного уровня того или иного вещества или используются в приборах, работающих по принципу больше–меньше, например в течеискателях горючих и токсичных газов. Длительное время такое применение полупроводниковых сенсоров было единственным. Однако в результате исследования, проведенного в последние годы по усовершенствованию свойств сенсоров, удалось существенным образом расширить их использование и применить эти сенсоры в качестве измерительных элементов отдельных веществ в воздухе в требуемом интервале концентрации.

6.1. КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУР СЕНСОРОВ

Все существующие конструкции микроэлектронных датчиков можно условно разделить на четыре класса.

1. Традиционные, на основе точеных корпусов, с резьбовыми соединениями, с механическими внутренними конструктивными деталями.
2. На основе стандартных корпусов интегральных микросхем.
3. Специальные корпуса на основе принципов и технологии корпусов интегральных микросхем.
4. Микроконструктивные (микроконструкции).

Одним из перспективных направлений миниатюризации мультисенсорных систем анализа состава газовых смесей является формирование чувствительных элементов на одном кристалле. При этом сенсоры должны быть одного типа и изготавливаться в едином технологическом процессе. Теоретический анализ газочувствительности тонкопленочных резистивных сенсоров газа показывает, что если чувствительные элементы работают при различных температурах, то «форма» отклика набора зависит от сорта газа и не зависит от его концентрации. Можно показать, что аналогичный результат имеет место при изменении параметров активного слоя (концентрации легирующей примеси или толщины).

Микроконструкция сенсора определяется структурой исходных пластин, которая характеризуется рядом критериев [40]. Наличие трех основных составляющих структуры кристалла чувствительного элемента–основания, подложки и преобразующего элемента не определяет однозначно количество слоев структуры исходных пластин.

Теоретически в ряде случаев все три составляющие могут быть выполнены из одного материала, а следовательно, из однослойной исходной пластины.

В других случаях количество различных слоев в структуре исходной пластины может достигать пяти–семи. В интегральных тензопреобразователях (ИТП), например, всегда присутствуют и основание, и подложка — упругий элемент, и преобразующий элемент. В общем случае все они могут быть выполнены из различных материалов. Тогда может возникнуть необходимость использования дополнительно минимум двух слоев для соединения или изоляции остальных слоев между собой или друг от друга, если слои не скреплены на атомарном уровне, как, например, при эпитаксиальном наращивании.

В табл. 6.1 представлены наиболее употребительные материалы, их условные обозначения и области их использования в структурных элементах кристаллов ИТП. Принципиально реализуемые структуры ИТП представляют собой произвольную комбинацию указанных материалов в соответствующих слоях структуры. Если в обозначениях структур ИТП или другого сенсора использовать последовательность: преобразующий элемент — соединительный слой — подложка — соединительный слой — основание, а также соответствующие условные обозначения слоев, то синтезируется система структур.

Таблица 6.1

Наиболее употребительные материалы и области их использования в структурных элементах кристаллов интегральных тензопреобразователей

Материал	Условное обозначение	Использование			
		Преобразующий элемент	Подложка (уз)	Основание	Соединительный слой
Монокристаллический или рекристаллизованный кремний	P	+	+	+	–
	P ⁺	+	+	+	–
	N [–]	+	+	+	–
	N ⁺	+	+	+	–
Поликристаллический кремний	L	+	+	+	–
Диоксид кремния	O	–	+	–	+
Сапфир	S	–	+	+	+
Стекло	G	–	+	+	+
Металл	M	+	+	+	–

Менее распространены структуры с диэлектрической изоляцией преобразующих компонентов. Из последних структур наиболее пер-

спективными представляются структуры типа *POPOP*, *PONON*, которые в состоянии обеспечить как наилучшие метрологические характеристики, включая широкий температурный диапазон работы, так и наивысшую точность и технологичность при изготовлении микроконструкции кристалла.

Последние же успехи в области создания новых сенсоров — химических и биологических — связаны с созданием так называемых *одноразовых электродов*. Как и одноразовый медицинский инструментарий, после употребления их выбрасывают или утилизируют. Стоимость таких химических сенсоров невысока, поскольку они могут быть изготовлены по планарной технологии в большом количестве. Примером могут служить электрохимические сенсоры (ЭХС), напечатанные принтером. Используя программу машинной графики, можно создать матрицу документа, представляющего собой чертеж электрохимического сенсора, а затем напечатать на листе формата А4 несколько сот этих сенсоров (так называемые *screen-printed*-электроды). Для реализации этой технологии требуются совсем незначительные изменения в технологии периферийных устройств ПК: как правило, ограничиваются изменением типа расходных материалов, а именно применяют углеродсодержащие чернила и носитель на керамической или пластиковой основе, хотя возможно и использование особой бумаги. Состав чернил полностью определяет свойства, т.е. характер отклика *screen-printed*-электрода. На обратимость реакций на этих электродах и величину сигнала влияют модификаторы, вносимые в состав чернил. Так же как и в случаях, описанных выше, возможно изменение электрокаталитических свойств при модификации этих ЭХС различными диспергированными химическими соединениями. Число исследований в областях создания новых сенсоров и сенсорных методик анализа стремительно растет. Сенсоры являются мощным средством не только аналитической химии, но и диагностики в самом широком смысле этого слова — в технологии, медицине, экологии.

Все многообразие уже созданных микромеханических конструкций приборов можно свести к ограниченному набору форм объемных фигур неселективного локального травления. Использование селективного травления, т.е. травления пластин с требуемой структурой, резко расширяет возможности формообразования. Наиболее характерным новым качеством фигур микропрофиля является возможность получения мостовых структур, консольных балок, ступенчатого профиля различной глубины.

Количественные соотношения размеров отдельных деталей геометрических фигур представленных микропрофилей могут меняться в весьма широких пределах, поскольку сами детали могут иметь размеры от нескольких метров до долей микрометра.

6.2. СОЕДИНЕНИЕ МИКРОКОНСТРУКЦИИ С КОРПУСОМ

При решении задачи соединения микроконструкции сенсора с корпусом необходимо определить:

- 1) основные требования к корпусу, включая его форму и размеры;
- 2) материал соединительного элемента, его форму и размеры, технологию соединения с кристаллом чувствительного элемента (ЧЭ) и с корпусом;
- 3) взаимное пространственное положение кристалла чувствительного элемента сенсора относительно конструктивных элементов, с помощью которых он скрепляется с корпусом.

Вопросы, связанные с типом и конструкцией корпуса, а также характером решаемой задачи миниатюризации, отмеченные ранее, не требуют здесь специального подробного рассмотрения. Вопросы конструкции и технологии узла соединения кристалла чувствительного элемента сенсора с корпусом являются весьма специфичными по сравнению с интегральными схемами обработки информации [41].

В настоящее время известны и используются следующие способы соединения кристалла ЧЭ с корпусом:

- с помощью электростатического соединения со стеклянными конструктивными элементами (трубки, втулки, шайбы, прокладки и т.д.), которые, в свою очередь, соединяются с корпусом;
- с помощью низкотемпературных стекол, стеклоцементов, ситаллоцементов;
- с помощью многослойных металлических покрытий и последующей пайки;
- клеевые соединения.

Первый способ, по мнению большинства специалистов, наиболее перспективен. Однако, по мнению автора, возможности остальных способов, в частности даже такого, как клеевой, еще далеко не исчерпаны.

В обобщенном виде взаимное расположение кристалла чувствительного элемента и элементов соединения его с корпусом можно представить с помощью формализованного описания целого ряда конструктивных признаков сенсора. В общем случае многие конструктивные признаки являются независимыми. Другими словами, возможны различные комбинации отдельных признаков.

Например, контактные площадки могут быть расположены на планарной стороне, а соединяться с корпусом кристалл ЧЭ может с профилированной стороны, или наоборот, и т.д. В результате направленной комбинации различных признаков синтезированы разные конструктивные варианты узла соединения чувствительного элемента с корпусом сенсора. Структурные схемы двенадцати вариантов соответствующих конструктивных решений показаны на рис. 6.2, 6.3.

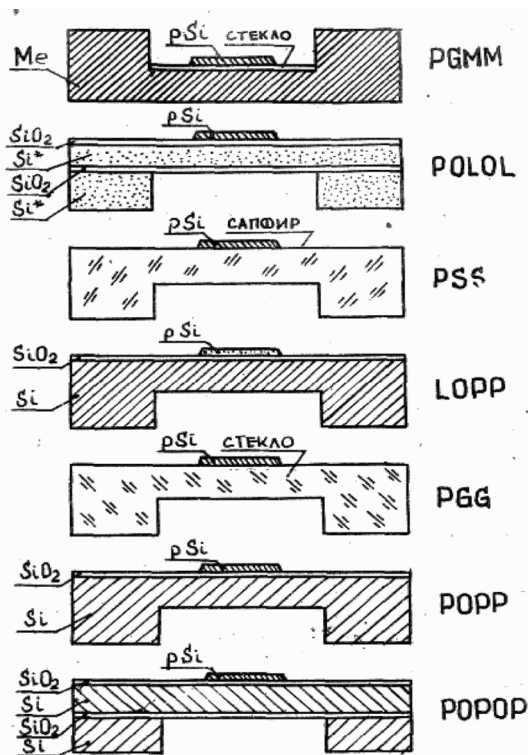


Рис. 6.2. Структуры сенсоров с диэлектрической изоляцией преобразующих компонентов

Из синтезированных на основе предложенного обобщенного подхода схем узла соединения на практике используются лишь несколько.

Создание внешних выводов в сенсорах является специальной задачей, пути решения которой часто значительно отличаются от используемых в обычных интегральных микросхемах.

В сенсорах при решении задачи создания внешних выводов важны следующие вопросы:

- взаимное пространственное расположение кристалла микросхемы сенсора и внешних проволочных выводов;
- материал проволоки;
- диаметр и длина выводов;
- технология электрического и механического соединения выводов с кристаллом.

Очевидна взаимосвязь перечисленных вопросов между собой и с конструктивно-технологическими вопросами соединения кристалла и корпуса сенсора.

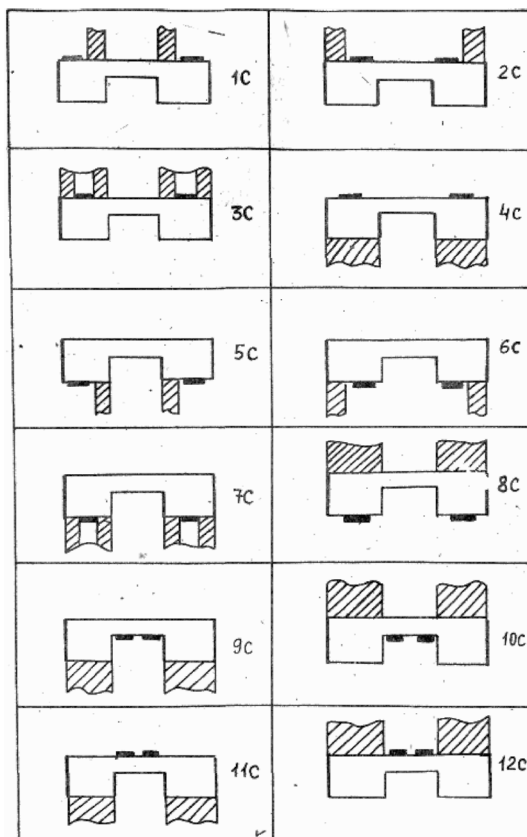


Рис. 6.3. Структурные схемы конструктивных решений узла соединения чувствительного элемента с корпусом

Рассматривая в общем виде взаимное пространственное расположение внешних выводов и кристалла чувствительного элемента сенсора, можно получить при этом соответствующие конструктивные решения, которые показаны на рис. 6.4.

Сравнивая структурные схемы расположения внешних выводов относительно кристалла ЧЭ со структурными схемами узла соединения чувствительного элемента с корпусом на рис. 6.3 и 6.4, можно заметить, что возможны если не произвольные, то все же различные взаимные комбинации этих схем.

Примером микроконструктивного решения как вопросов крепления кристалла ЧЭ, так и внешних выводов является конструкция преобразователя с профилированной крышкой, изображенная на рис. 6.5.

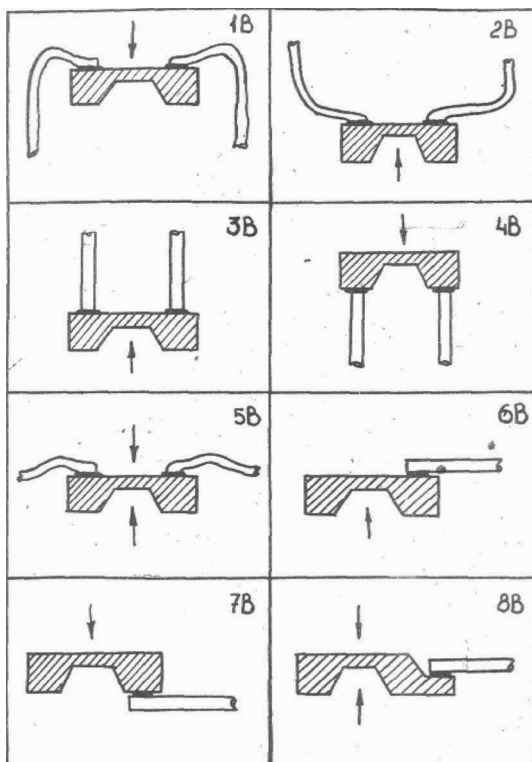


Рис. 6.4. Структурные схемы расположения внешних выводов относительно кристалла чувствительного элемента

Сенсор представляет собой два герметично скрепленных кремниевых элемента: кристалл 2 и крышку 1. Предварительно сформированный профиль крышки обеспечивает полость эталонного давления 3 над мембраной 4, а также изолированные друг от друга полости 5 над контактными площадками 6. Электрическое соединение внешних выводов 7, располагаемых в полостях 5, с контактными площадками осуществляется с помощью токопроводящего связующего материала, например припоя или токопроводящего клея, заполняющего полости.

Перегородки между соседними полостями исключают растекание связующего материала в процессе крепления внешних выводов, что дает возможность сократить размер поперечного сечения используемого провода, а также сократить расстояние между площадками. Минимальная толщина перегородки определяется возможностями технологии микропрофилирования, а также минимальными размерами области посадки. Последние находятся на уровне 30–50 мкм

для известных групповых технологий скрепления кремниевых элементов.

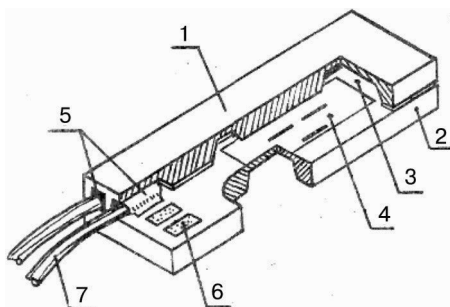


Рис. 6.5. Микроконструкция преобразователя давления с профилированной крышкой

Наличие над контактными площадками полостей, открытых с торцевой части кристалла, обеспечивает самосовмещение электрических проводов с металлизированными площадками в процессе сборки. При заполнении полостей со вставленными в них проводами связующим материалом наряду с электрическим соединением площадок и проводов происходит также механическое скрепление последних с кристаллами. Все это в конечном счете упрощает технологию создания внешних выводов.

Наряду с отмеченными преимуществами, а именно уменьшением размеров контактных площадок и совершенствованием технологии заготовки электрических выводов, использование в сенсорах кремниевой крышки позволяет дополнительно решить некоторые конструктивно-технологические задачи.

1. В практических конструкциях датчиков чувствительный элемент механически скрепляется с корпусом прибора по непрофилированной поверхности крышки. Тем самым исключаются температурные погрешности из-за различия термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) кристалла и корпуса датчика.

2. Процесс скрепления элементов конструкции сенсора, а именно кристалла и крышки, может осуществляться в технологическом цикле изготовления, т.е. до разделения исходных пластин на отдельные кристаллы. Это упрощает процесс сборки приборов.

Для изготовления рассматриваемой конструкции могут быть использованы кремниевые пластины (001) с ориентацией сторон прямоугольного кристалла вдоль направлений семейства $\langle 110 \rangle$. Канавки в крышке при этом имеют V-образный профиль.

Изготовление профилированной крышки с вертикальными боковыми стенками канавок приводит к дальнейшему уменьшению размера области контактных площадок. Такая крышка, в частности,

легко реализуется с помощью локального анизотропного травления на пластинах (011) при ориентации продольной оси вдоль направления $\langle 211 \rangle$.

6.3. МЕТОД МИКРОКОНСТРУИРОВАНИЯ

Конечная форма объемных фигур элементов микроконструкций, которые можно получить на основе представленных ранее микропрофилей, будет зависеть также от плана фигуры.

Разнообразие микроконструктивных деталей, которые технологически могут быть реализованы, определяется следующими факторами:

- разнообразием качественных форм микропрофилей;
- выбором количественных соотношений размеров отдельных деталей геометрических фигур микропрофиля;
- локальностью или протяженностью объемной фигуры с данным микропрофилем;
- формой плана объемной фигуры травления с данным микропрофилем;
- сочетаниями или взаимными переходами одной детали в другую.

Использование всего разнообразия микроконструктивных деталей позволяет конструировать весьма сложные микромеханические устройства.

Метод микроконструирования включает несколько этапов:

- 1) предлагается, задается или разрабатывается микроконструкция устройства (прототип);
- 2) макроконструкция представляется в виде монолитного устройства без традиционных соединительных элементов и деталей;
- 3) определяются количество и взаимное расположение замкнутых полостей и горизонтальных ниш;
- 4) определяется минимальное количество слоев (пластин), с помощью которых реализуется вся конструкция;
- 5) производится рациональное разбиение монолитной конструкции на слои;
- 6) определяются количество, форма и взаимное расположение микродеталей, образующих каждый из слоев;
- 7) на основе набора технологически реализуемых микродеталей синтезируется общая микроструктура каждого из слоев;
- 8) определяются материал слоев, кристаллографическая ориентация исходных пластин кремния, технология обработки, способ соединения отдельных слоев;
- 9) проектируется топология масок для локальной обработки каждого из слоев и соединения слоев в законченную микроконструкцию устройства.

Дальнейшая разработка и алгоритмизация отдельных этапов этой последовательности, реализующей общий принцип микроконструирования, позволят разработать теорию и практические основы конструирования и проектирования широкого класса микромеханических устройств, и в первую очередь сенсоров и актюаторов.

Микроэлектронная технология открыла новые возможности для производства быстродействующих высокочувствительных газовых датчиков. Для полной реализации этих качеств необходима прокачка тестируемого газа через газовый сенсор. Для достижения этой цели необходимо использование специальных насосов. При этом основным требованием к изготовлению такого насоса является его совместимость с датчиком, изготовленным по технологии микроэлектроники. На основе стандартной микроэлектронной технологии разработан, изготовлен и испытан микронасос [40], основным элементом которого является многослойная электрически управляемая гофрированная мембрана. В конструкции насоса используются два кристалла, на одном из которых находится камера с плоской спиралью, на втором — указанная мембрана с актюатором. Привод мембраны может быть как электродинамическим, так и электростатическим.

6.4. ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Проектирование биомедицинских сенсоров предлагается рассматривать как составную часть общей технологии проектирования специализированных микроэлектронных измерительных средств, предложенных автором в работе [28]. Согласно этой технологии на основе анализа исходных медико-технических данных (характеристик биообъекта, условий и цели измерений, типа и количества измеряемых параметров) формируются перечень научно-технических задач (НТЗ) и технико-экономические характеристики проектируемого средства в целом. Среди всех НТЗ непосредственное отношение к первичным преобразователям имеют следующие задачи: выбор совместимых с биообъектом (БО) материалов датчиков и электродов; обеспечение защиты БО от чрезмерного влияния механического воздействия электрических и тепловых полей; повышение помехозащищенности измерительных преобразователей по отношению к артефактам движения и помехам физиологического происхождения; задачи уменьшения массы, габаритов, потребляемой мощности и напряжения питания размещаемых на БО первичных преобразователей.

Перечисленные НТЗ являются следствием биологической активности объекта и с целью достижения адекватных результатов измерений направлены на уменьшение взаимовлияния биообъекта и измерительных средств.

Помимо традиционных требований по улучшению метрологических и эксплуатационных характеристик, данные задачи порождают дополнительные требования к характеристикам сенсоров и актюаторов. Специфические особенности биотехнических систем определяют элементную базу, метод измерения, принципиальную схему, технологию изготовления и конструкцию микроэлектронных первичных преобразователей. Важным этапом проектирования датчика является выбор способа его крепления к БО и разработка внешней конструкции датчика. В случае контактных методов измерения на данном этапе необходимо решать задачу оптимального расположения элементов датчика относительно БО с точки зрения получения достаточно точной измерительной информации при минимальном воздействии на биообъект. Если оптимальный выбор конструкции и способа крепления датчика минимизирует погрешность измерений и механическое влияние первичных преобразователей на БО, то для уменьшения влияния тепловых и электрических полей важным является выбор оптимального электрического режима актюаторной части преобразователя (для активных методов измерения).

Выбор оптимальных конструкций, месторасположения и электрических режимов элементов датчика до сих пор часто определяется экспериментально. В этом заключается одна из основных особенностей разработки биомедицинских датчиков. Как правило, на данном этапе проектирования обнаруживается, что при использовании выпускаемых промышленностью сенсоров и актюаторов оптимизация параметров датчика затруднена. Более оптимальные варианты достигаются при разработке специализированных микроэлектронных датчиков.

Критерии оптимизации, а также необходимость решения тех или иных НТЗ зависят от класса проектируемых измерительных средств, который определяется областью их медицинского применения, функциональной сложностью и условиями измерений [41]. При выборе критерия оптимизации первичных преобразователей на основе обобщенного критерия необходимо оценить весовые коэффициенты. Значения этих коэффициентов определяются по критическим параметрам:

- техническим (масса, габариты, напряжение питания, потребляемая мощность, точность измерения и др.);
- биотехническим (материалы контактирующей с БО части, условия измерений, конструкция датчика, простота эксплуатации);
- экономическим (объем выпуска, стоимость разработки изделия и его эксплуатации).

Перечень НТЗ и технико-экономические характеристики разрабатываемого микроэлектронного устройства являются основой технического задания (ТЗ). Кроме того, при составлении ТЗ проводятся следующие процедуры:

- 1) определение метода измерений и оценка степени активности БО по отношению к технической части и степени влияния на биотехническую систему внешних факторов, по которым определяются типы основных и вспомогательных сенсоров, а также выработываются требования к материалам контактирующих с БО сенсоров;
- 2) оценка допустимых измерений и необходимой инерционности первичных преобразователей;
- 3) оценка потребности (объем выпуска);
- 4) определение критических параметров, весовых коэффициентов и критериев оптимизации;
- 5) оценка степени функциональной и конструктивно-технологической интеграции элементов в корпусе датчика.

После выбора оптимальной структурно-функциональной схемы всего устройства определяются типы сенсоров и актюаторов, принципиальная схема их соединений и технология изготовления (полупроводниковая, тонкопленочная или гибридная).

К настоящему времени разработаны различные микроэлектронные первичные преобразователи, которые нашли применение в мониторинговых и диагностических приборах и комплексах, в автоматизированных системах химического анализа биопроб, а также в практике медико-биологических экспериментов. В МИФИ разработан ряд микроэлектронных биомедицинских датчиков:

- серия наружных и катетерных датчиков давления, датчики ускорения, вибрации, микрорасхода;
- активные интегральные (гибридные) электрокардиографические электроды для мониторинговых систем подвижных биообъектов, отличающиеся повышенной помехоустойчивостью;
- мультимикроэлектроды (пипеточные и плоские) для нейрофизиологических измерений (технология тонкопленочная);
- микротермопара и датчик Холла (тонкопленочные на основе КНС) для локального измерения температуры и индукции магнитного поля *in vivo*;
- полупроводниковые сенсоры для измерения концентрации ионов водорода, натрия и калия в биожидкостях (для лабораторных анализов и внутриволосных измерений);
- фотоэлектрический гибридный преобразователь для ушной фотоплетизмограммы и оксигемограммы.

Широкое применение датчиков магнитного поля объясняется такими достоинствами, как возможность полной электрической развязки входных и выходных цепей аппаратуры, бесконтактное преобразование малых механических перемещений в электрические сигналы, детектирование величины и направления индукции магнитного поля, создание бесконтактных коммутаторов электрических цепей, бесконтактное измерение токов и напряжений. Датчики магнитного поля могут быть как дискретными элементами, так и интегральными в составе магнитоуправляемых микросхем.

Магнитометрические датчики основаны на использовании магнитных материалов. Магнитные материалы подразделяются на ферромагнитные, ферримагнитные и парамагнитные, которые отличаются направлением магнитных моментов атомов.

В ферромагнетиках магнитные моменты атомов параллельны и одинаково ориентированы. Домены ферромагнетика обладают магнитным моментом J_s даже при отсутствии внешнего магнитного поля. Для ферромагнетиков во внешнем магнитном поле характерны нелинейность кривой намагничивания и магнитный гистерезис при перемагничивании. Значение J_s максимально при температуре 0 К. С увеличением температуры J_s уменьшается и обращается в нуль в точке Кюри, выше которой вещество становится парамагнитным. Ферромагнетиками являются Fe, Co, Ni, Cd, Tb, Dy, Ho, Er и их сплавы, а также сплавы и соединения Cr и Mn и др.

Ферримагнитные материалы содержат кристаллы с взаимно некомпенсированными магнитными моментами и создают спонтанный магнитный момент J_s , не равный нулю (нескомпенсированный антиферромагнетизм). Во внешнем магнитном поле ферримагнетик намагничивается, подобно ферромагнетику. К числу ферримагнитных материалов относятся различные окислы, в том числе ферриты.

Парамагнетики — это вещества, способные намагничиваться во внешнем магнитном поле в направлении поля. Атомы и ионы парамагнетиков имеют магнитный момент, но в них отсутствует самопроизвольная намагниченность. Магнитная восприимчивость парамагнитных веществ сильно зависит от температуры. К парамагнетикам относятся щелочные металлы, редкоземельные металлы, соли Fe, Co, Ni и PЗЭ, из газов — кислород.

Магнитные полупроводники — новые материалы, которые открывают широкие перспективы построения разнообразных функциональных устройств. К ним относятся магнетики, не обладающие

металлической природой электропроводности и представляющие собой соединения магнитных и немагнитных элементов. В настоящее время известны такие магнитные полупроводники, как халькогениды европия, халькогенидные шпилели хрома, сильно легированные ферриты (например, железиттриевый гранат, легированный кремнием) и т.д. В магнитных полупроводниках при температурах, меньших температуры магнитного упорядочения (точки Кюри), появляется дополнительная по сравнению с обычными немагнитными полупроводниками степень свободы — магнитный порядок.

Существуют магнитные полупроводники с гигантским магнитосопротивлением (ГМС), на много порядков превосходящим эту величину у многослойных пленок и гранулированных систем. Например, в пленках $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_y$ получены значения относительного магнитосопротивления μ_H , достигающие 127 000% при 77 К и 1300% при комнатной температуре. ГМС наблюдается не только в манганатах лантана, но и в других манганатах, например $\text{Nd}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}\text{MnO}_3$, где при 11 Тл ГМС = 99 %. Пик сопротивления не всегда точно совпадает с точкой Кюри. T_C для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ лежит выше температуры максимума сопротивления. Также нет совпадения в пленках манганатов, например в пленках $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ с T_C выше комнатной температуры при x от 0,26 до 0,44.

Наиболее перспективными магнитными и магнитооптическими материалами являются ферриты. Ферриты — синтетические окисные ферромагнитные полупроводники, у которых электрическое сопротивление во много раз больше, чем у ферромагнитных металлов и сплавов. Ферриты разделяют по типу кристаллической решетки на **шпинели, ортоферриты, феррогранаты и гексаферриты**. Большинство ферритов являются ферромагнетиками. Их свойства описываются коллинеарной моделью Нееля, включающей две и более катионные подрешетки. Ферритовые материалы характеризуются высокой химической стабильностью.

7.1. МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ ДАТЧИК УТЕЧЕК МЕТАНА

В Сургутском государственном университете ведется разработка и усовершенствование комплексной системы дистанционного зондирования земной поверхности вблизи газопровода с борта летательного аппарата [42]. Лазерный локаатор утечек газа «ЛУГ» является одним из элементов программно-аппаратного комплекса для оперативного дистанционного обнаружения утечек углеводородного сырья из магистральных газопроводов с определением координат утечки и состояния трассы газопровода (дефектные участки, места несанкционированных врезок и т.п.).

В локаторе используются два He-Ne-лазера, излучающих на длинах волн λ_1 и λ_2 с сильным и слабым поглощением в метане соответственно (рис. 7.1).

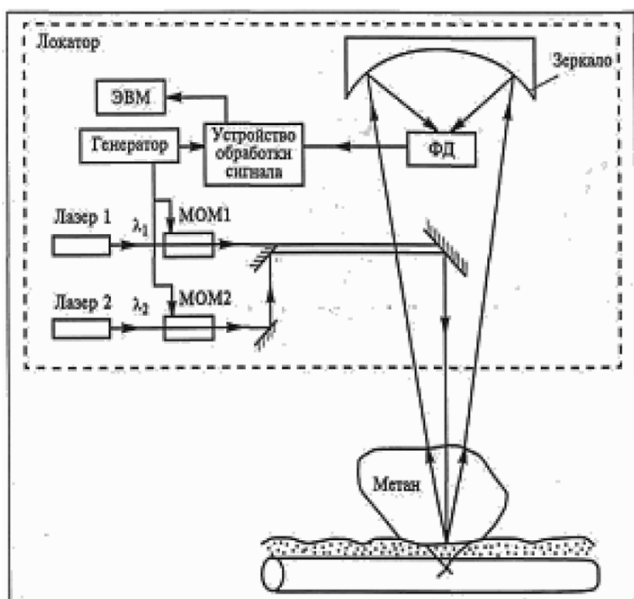


Рис. 7.1. Схема зондирования подстилающей поверхности

Излучение обеих длин волн при помощи передающей оптической системы направляется в область предположительного скопления метана, достигает подстилающей поверхности вблизи трубопровода и рассеивается. Часть рассеянного излучения собирается зеркалом приемной системы, регистрируется и преобразуется фотодетектором (ФД) в электрический сигнал, который поступает в устройство обработки. Фотодетектор является неселективным, поэтому зондирование импульсами лазерных излучений с длинами волн λ_1 и λ_2 осуществляется поочередно. Сравнение мощностей принятых сигналов излучения с сильным и слабым поглощением позволяет обнаружить метан.

Формирование последовательности импульсов лазерного излучения осуществляется с помощью магнитооптического модулятора (МОМ). Обнаружительная способность локатора во многом зависит от его качества, поэтому необходима оптимизация работы МОМ.

В качестве активного вещества МОМ используется кристалл железиттриевого граната (ЖИГ) (рис. 7.2). На кристалл 1 намотаны две катушки 2 с одинаковым числом витков, включенные встречно. Прямоугольные импульсы тока положительной полярности подают-

ся на катушки поочередно. Воздействующее на кристалл магнитное поле меняет направление на противоположное с частотой следования импульсов. На боковых гранях кристалла расположены П-образные магнитопроводы 3, предназначенные для усиления магнитного поля.

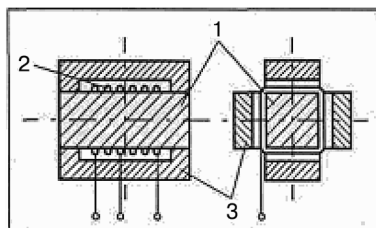


Рис. 7.2. Схема магнитооптического модулятора

Работа МОМ основана на магнитооптическом эффекте Фарадея — повороте плоскости поляризации излучения, прошедшего через магнитооптическую среду, в зависимости от величины и направления магнитного поля на угол $\varphi = VHL$, где V — постоянная Верде, характеризующая свойства магнитооптической среды; H — напряженность магнитного поля в кристалле; L — длина кристалла.

Изменение направления магнитного поля в образце приводит к изменению направления поворота плоскости поляризации (рис. 7.3).

При «прямом» направлении поля плоскость поляризации поворачивается на угол φ_1 в положение «I», при обратном — на угол φ_2 в положение «II». Положение «0» наблюдается при отсутствии магнитного поля.

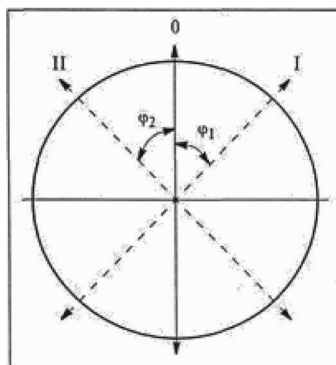


Рис. 7.3. Положения плоскости поляризации излучения, прошедшего через МОМ

На рис. 7.4 приведены схема формирования и диаграммы последовательностей импульсов. He-Ne-лазеры 1, 1' создают частично поляризованное излучение с длинами волн $\lambda_1 = 3,3912$ мкм и $\lambda_2 = 3,3922$ мкм. Поляризаторы 2, 2' служат для получения плоско-по-

ляризованного излучения E . Направления пропускания анализаторов 4 и $4'$ находятся в одной плоскости и взаимно перпендикулярны. Анализатор 4 пропускает излучение лазера 1 в момент, когда плоскость поляризации повернута на угол φ_1 в положение «I» (см. рис. 7.3). Анализатор $4'$ пропускает излучение лазера $1'$ с плоскостью поляризации, соответствующей положению «II». Оба излучения J_1 и J_2 смешиваются посредством системы зеркал. В результате зондирующий сигнал J представляет собой чередование импульсов излучений с сильным и слабым поглощением в метане.

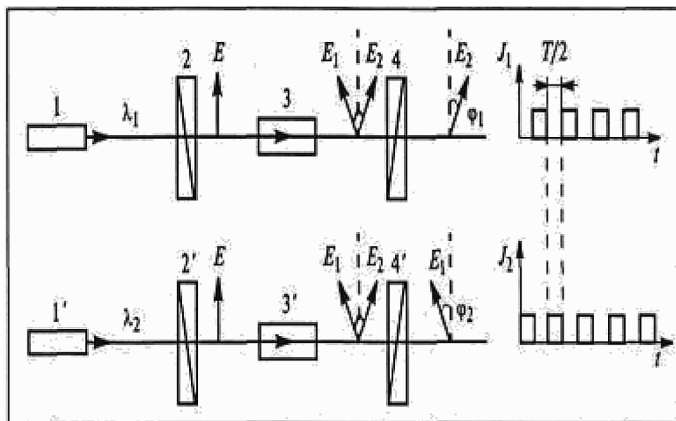


Рис. 7.4. Схема формирования импульсов зондирующего излучения:

1, 1' — He-Ne-лазеры; 2, 2' — поляризаторы; 3, 3' магнитооптические модуляторы; 4, 4' — анализаторы

Для обеспечения чередования импульсов излучения с длинами волн λ_1 и λ_2 во времени и исключения возможности зондирования импульсами смешанного излучения необходимо, чтобы угол между положениями «I» и «II» плоскости поляризации (см. рис. 7.3) составлял $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 = 90^\circ$. В противном случае возникнут ошибки при обработке отраженного сигнала. Кроме того, при регистрации рассеянного излучения из-за низкого быстродействия фотодетектора может происходить наложение электрических импульсов друг на друга, что также приводит к искажению сигнала и к неправильной его обработке. В реальных условиях работы локатора уровень сигнала сравним с уровнем шумов, поэтому необходимо обеспечить минимум потерь излучения в магнитооптической ячейке, а также снизить уровень шумов.

Для решения поставленных задач была создана экспериментальная установка (рис. 7.5), где источником излучения служит He-Ne-лазер 1 , излучающий на длине волны $3,39$ мкм; поляризатор 2 служит для получения плоско-поляризованного излучения; анализатор 4 позво-

ляет определять угол поворота плоскости поляризации. В качестве приемника излучения ФПУ 7 использовался фоторезистор либо фотодиод.

В ходе экспериментов определялось влияние числа витков в катушках модулятора на величину угла поворота плоскости поляризации при различных конфигурациях магнитопроводов.

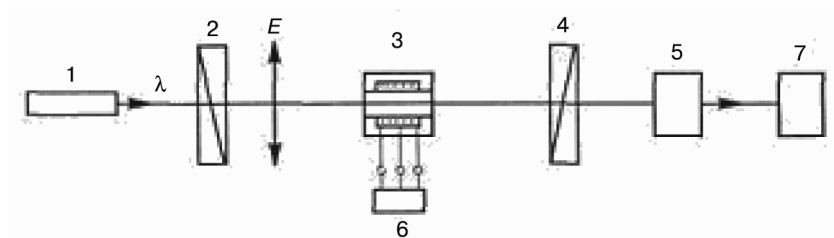


Рис. 7.5. Схема экспериментальной установки:

1 — лазер ($\lambda = 3,39$ мкм); 2 — поляризатор; 3 — МОМ; 4 — анализатор; 5 — механический модулятор; 6 — источник импульсного тока; 7 — ФПУ

Полученная статическая характеристика магнитооптического модулятора (рис. 7.6) — зависимость угла поворота плоскости поляризации относительно начального положения от величины магнитного поля в образце модулятора — показывает, что максимальный угол поворота плоскости поляризации составляет примерно 70° . Поэтому для получения необходимого для работы модулятора угла поворота плоскости поляризации $\varphi = 90^\circ$ (рис. 7.7) нужно поворачивать плоскость поляризации сначала в одну, а затем в другую сторону на 45° .

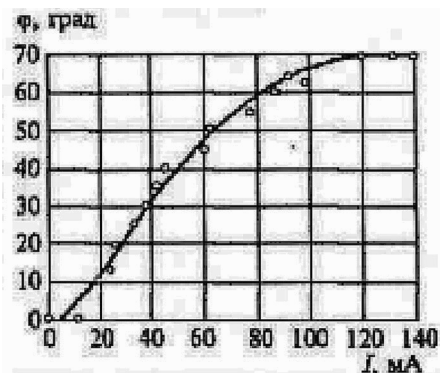


Рис. 7.6. Статическая характеристика МОМ

Отношение сигнал/шум растет с увеличением частоты следования импульсов из-за снижения уровня шумов. С другой стороны, с ростом частоты искажается форма сигнала на фотодетекторе, что подтвер-

дили осциллограммы искажений формы сигнала на частотах F , равных 3; 7; 10 кГц.

С ростом частоты F следования импульсов помимо искажения формы наблюдается уменьшение уровня сигнала. В результате при использовании в качестве приемника фоторезистора предельной является частота модуляции 5–6 кГц, а при использовании фото диода — 7–8 кГц. С помощью полученных характеристик удалось выбрать оптимальный частотный режим модуляции.

Была произведена также оценка глубины магнитооптической модуляции путем сравнения с амплитудой сигнала при механической модуляции, глубина которой составляет 100 %. В ходе работы значение глубины модуляции было улучшено с 70 до 94 %, что повысило чувствительность локатора. Изготовлены магнитооптические модуляторы, имеющие существенно лучшие характеристики по сравнению с предыдущими образцами. Новые модуляторы используются в действующих локаторах, существенно улучшая их технические характеристики.

7.2. ФЕРРОЗОНДЫ

Феррозонды являются широко распространенными датчиками слабых магнитных полей, традиционно используемыми, в частности, для разведки полезных ископаемых [43]. Они обладают достаточно высокой чувствительностью, дешевы, не требуют криогенных температур, надежны в эксплуатации. Однако применение феррозондовых магнитометров в импульсной электроразведке ограничено их узкой полосой пропускания, составляющей всего несколько килогерц, при требуемой как минимум в несколько десятков килогерц [44; 45]. Достаточно широкие полосы пропускания имеют высокочастотные индуктивные датчики на основе тонких магнитных пленок, пороговая чувствительность которых почти не отличается от феррозондовых.

Новые *GMR*-сенсоры, определяющие и измеряющие движение, относятся к позиционной сенсорике [46]. Новая сенсорная концентрация основывается на эффекте гигантского магнитосопротивления (*GRM*).

Этот эффект наблюдается в системе ультратонких слоев, например $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}$. *GRM* опирается на то, что электроны на основе их количественного спинового состояния при прохождении через магнитные слои в зависимости от направления их магнетизации рассеиваются с различной силой: при параллельном намагничивании рассеивание меньше, чем при антипараллельном; и разница между двумя состояниями может при особых расположениях слоев достигать 100 %, что дает максимальный сенсорный отклик.

Феррозонд конструктивно представляет собой катушку с ферромагнитным сердечником, проницаемость которого под действием вспомогательного переменного поля (поля возбуждения) периодически изменяется. Вследствие изменения проницаемости становится возможным параметрическое преобразование постоянного (изменяемого) поля, действующего на сердечник, в электродвижущую силу.

Феррозонды обладают высокой чувствительностью и разрешающей способностью, на их работу не влияют погодные условия или качество дорожного покрытия. Применение феррозондов позволяет создать детектор с автоматической настройкой. Феррозонды — единственный вид детекторов, объединяющий лучшие качества нескольких видов датчиков. Они могут быть установлены по аналогии с ультразвуковыми (УЗ) и радиолокационными (РЛ) детекторами у дорожной полосы или над ней, в то же время их можно разместить под дорожным покрытием.

Традиционные методы измерений и анализа параметров транспортного потока, основанные на использовании узкоспециализированных приборов с ручной обработкой данных, не отвечают характеру и масштабам процесса создания автоматической системы управления дорожным движением (АСУД). Поэтому необходимо создать единую систему методов измерения параметров транспортного потока для оперативного сбора и анализа данных, снижения трудоемкости исследования параметров дорожного движения, повышения точности измерений и в конечном счете эффективности функционирования АСУД [47].

Самой эффективной мерой увеличения пропускной способности существующих городских улиц и магистралей без их значительной реконструкции является внедрение городских автоматизированных систем управления движением транспортных потоков с помощью светофорной сигнализации, работающей по командам управляющего вычислительного комплекса.

Ведется поиск новых типов датчиков с целью возможного применения их в информационно-измерительных комплексах АСУД. В первую очередь это относится к магнитометрическим датчикам или феррозондам. В основе принципа действия феррозондов лежит фиксация изменения окружающего ТС магнитного поля.

В настоящее время в АСУД применяет индуктивные детекторы (ДТ), основанные на изменении индуктивности рамки, заложеной под дорожное полотно, при прохождении транспортного средства. Опыт эксплуатации индуктивных ДТ показывает, что они обеспечивают меньшую погрешность измерений по сравнению с другими детекторами. Например, по сравнению с ультразвуковыми ДТ индуктивные имеют в среднем систематическую погрешность на 20–30% меньше, а случайную — на 15–20%. Погрешности индуктивных ДТ

достигают наибольшего значения при измерении длины транспортного средства (в среднем 10 %). Однако индуктивным ДТ присущи и некоторые недостатки. Это прежде всего малый срок службы рамки. Основной причиной погрешностей измерения является зависимость размеров контролируемой зоны от скорости движения ТС и его типа. При движении ТС в индуктивном ДТ индуцируется ЭДС, величина которой пропорциональна скорости изменения магнитного потока:

$$\varepsilon = \Delta\Phi/\Delta t,$$

где ε – величина ЭДС, индуцированной в рамке; $\Delta\Phi$ – приращение магнитного потока, наводимого в рамке за время Δt .

Индуктивные детекторы могут зафиксировать только транспортное средство, скорость которого не ниже определенного значения. Нижний предел скорости 3–10 км/ч.

Параметры и характеристики магнитометрических детекторов во многом определяются техническими параметрами применяемых феррозондов. Основными параметрами магнитометрических детекторов являются геометрические размеры контролируемой зоны и зоны срабатывания. Эти параметры во многом зависят от чувствительности феррозонда и диаграммы направленности.

Наиболее широкое распространение получили феррозонды стержневого типа. В них используются два одинаковых сердечника (стержня) из мягкого ферромагнитного материала, каждый из которых несет распределенные по его длине первичные и вторичные обмотки. Данные типы феррозондов получили название дифференциальных. Рассмотрен датчик с сердечником на тонкой магнитной пленке. Он имеет, как и дифференциальный феррозонд, обмотку переменного тока, непосредственно намотанную на каркас, который надет на сердечник, охватывая обе его половины в диаметральном сечении. В обмотку переменного тока подается ток определенной частоты. С измерительной обмотки снимается выходная ЭДС, несущая информацию о компоненте напряженности поля, лежащего в плоскости сердечника и совпадающего с нормалью к плоскости витков измерительной обмотки. Для повышения чувствительности вблизи сердечника располагаются ферромагнитные пластины, создающие постоянное магнитное поле и выполняющие роль концентраторов измеряемого поля. Основные параметры испытуемого датчика: коэффициент преобразования 20 мВ/нТл; полоса частот 0,05–4 Гц; уровень собственных шумов 0,2 нТл.

Методика испытаний была следующая: датчик вместе со схемой согласования устанавливался на расстоянии 1 м от края проезжей части на ее уровне или на высоте до 0,7 м. Магнитная ось датчика

ориентировалась перпендикулярно оси проезжей части. К выходу схемы согласования подключался вольтметр или осциллограф и устанавливался нулевой потенциал. Запись формы сигнала датчика при прохождении транспортного средства контролируемой зоны велась самописцем И338-1П, подключенным к выходу схемы согласования.

В результате были получены диаграммы, полностью соответствующие по форме диаграммам, полученным в тех же условиях с помощью дифференциального феррозонда. Максимальная величина приращения сигнала датчика при проезде одного и того же транспортного средства с постоянной скоростью 0,04 В, у дифференциального феррозонда она достигала 0,2 В.

Однако, учитывая малое потребление энергии по сравнению с дифференциальным феррозондом, конструктивную простоту устройства и изготовления, не требующего идентичности стержней как по геометрическим размерам, так и по магнитным свойствам, низкую трудоемкость сборочных операций, целесообразно проведение дальнейших исследований датчика.

В будущем возможно значительное упрощение блока согласования и измерительного преобразователя датчика. При испытаниях уровень магнитных промышленных помех составил 10 нТл, а сигналы от движущихся транспортных средств — от 10 до 200 нТл. В настоящее время апробируются методы измерения и регистрации изменения магнитного поля в условиях промышленных помех значительной величины.

К методам, повышающим помехозащищенность, относятся, в частности, градиентометрические методы, которые реализуются при испытаниях как дифференциального феррозонда, так и феррозонда с сердечником на магнитной пленке.

Исследования новых видов датчиков, их качественная разработка и исполнение позволят повысить точность, надежность и информативность измерений, уменьшить габариты и стоимость датчиков.

7.3. МАГНИТНЫЕ ДАТЧИКИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ И РАСХОДА

Предложен новый способ измерения расхода электрических непроводящих жидкостей [48]. Если в магнитоиндуктивных сенсорах используется напряжение индуцированного тока, то в новых сенсорах оценивается заряд поляризации, вызванный движением среды в магнитном поле. Этот заряд проявляется на погруженных в жидкость электродах и измеряется с использованием усилителя и преобразователя. Предложенный принцип измерения может быть применен и к сыпучим материалам.

Для измерения скорости потока жидкости в нее добавляют суперпарамагнитные частицы диаметром порядка 250 нм. Скорость жид-

кости определяется по сигналам двух магниторезистивных датчиков, расположенных на известном расстоянии один от другого. Диапазон измеряемой скорости потока составляет $(50-300) \cdot 10^{-3}$ м/с [49].

Изобретение [50] относится к приборам для дистанционного детектирования физико-химических свойств различных объектов. Предложен прибор для детектирования химического состава, вязкости, плотности, температуры объектов, находящихся в магнитном поле. Он основан на использовании набора специализированных сенсоров магнитострикционного и магнитно-эластичного типа, находящихся в исследуемой среде и связанных с электронным блоком беспроводным каналом связи.

Наночастицы магнитного материала, например Ni, 10–300 нм в диаметре были распределены в Al_2O_3 . Наблюдалась зависимость магнитных характеристик от механических усилий, причем тем большая, чем меньше размер частиц. Это позволяет изготовить датчики, реагирующие на усилия.

Зapatентован [51] прибор для безконтактного измерения толщины плоских изделий, основанный на проведении магнитоиндукционных измерений с помощью специального сенсора. Сенсор располагается на расстоянии 0,2–0,7 мм от изделия и зазор продувают контролируемым потоком воздуха.

Создан датчик ЯМР для определения структуры природных объектов [52] высокого разрешения на основе эпитаксиальных тонких пленок ВТСП-керамики. Датчик обладает высокой добротностью и большим отношением сигнал/шум. С помощью этого датчика можно изучать структуры биологических объектов в системе 90% H_2O — 10% D_2O , а также использовать образцы больших размеров.

7.4. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Современное развитие электронной техники, в особенности таких ее новых областей, как твердотельная электроника СВЧ, акустоэлектроника, спин-волновая электроника и т. д., требует от разработчиков создания новых материалов с широким диапазоном физических свойств. Известные полупроводниковые, сегнетоэлектрические и магнитные материалы уже практически исчерпали свои возможности и по ряду параметров не соответствуют требованиям новой техники. В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется поиску материалов, сочетающих в необходимой комбинации традиционные свойства, как, например, магнитные полупроводники, сегнетоэлектрические полупроводники и т. д. Очевидно, что такие материалы будут отличаться большим многообразием свойств и могут служить основой для разработки крайне необходимых в технике многофункциональных приборов.

К магнитоэлектрическим (МЭ) материалам, или мультиферроикам, относят такие материалы, которые обладают магнитным и электрическим упорядочением [53]. Наличие в этих материалах взаимодействующих между собой магнитной и электрической подсистем приводит к различным магнитоэлектрическим (МЭ) эффектам, которые могут быть использованы при решении научных и прикладных задач.

Все МЭ-материалы, или магнитоэлектрики, в зависимости от структурно-технологических параметров делятся на три группы: однофазные, композиционные объемные и многослойные МЭ-материалы.

- Однофазные материалы — это обычные монокристаллические или поликристаллические материалы. Примером однофазных МЭ-материалов могут служить рубин ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$), окись хрома (Cr_2O_3), литиевая феррошпинель ($\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$) и др.
- Композиционные — в общем случае многофазные материалы представляют собой изготовленные по керамической технологии механические смеси магнитных и электрических компонентов. В качестве примера композиционных МЭ-материалов можно привести такие смеси, как никель-цинковая шпинель ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) — титанат бария (BaTiO_3), железиттриевый гранат ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) — пьезокерамика типа *ZTS* и др.

Композиционные многослойные МЭ-материалы образуются посредством механического контакта магнитных и электрических составляющих структуры.

Очевидно, композиционный многослойный материал можно считать одномерной моделью композиционного объемного материала. Роль магнитных и электрических составляющих многослойной структуры выполняют различные ферриты и сегнетоэлектрики в виде тонких пластинок, пленок и т.д.

В соответствии с электрическими свойствами каждую из групп МЭ-материалов можно разделить на два класса, обладающих упорядоченной и неупорядоченной электрической структурой. С учетом магнитных свойств каждый класс, в свою очередь, делится на три типа:

- парамагнетики;
- антиферромагнетики;
- слабые ферромагнетики и ферримагнетики.

Однофазные МЭ-материалы, обладающие одновременно электрической и магнитной структурой, называются ферримагнетиками или сегнетомагнетиками.

Общим для всех этих материалов является наличие в них МЭ-взаимодействия. В отличие от остальных магнитоэлектриков сегнетомагнетики характеризуются спонтанным, а не индуцированным МЭ-взаимодействием. При этом согласно теории в сегнетомагнети-

как МЭ-взаимодействие по величине значительно больше, чем в остальных магнитоэлектриках.

Однако сегнетомагнетики из-за технологических трудностей, связанных с изготовлением качественных материалов, пока не нашли практического применения. Кроме того, как обнаружилось при проектировании сегнетоэлектрических СВЧ-приборов, наличие электрически упорядоченной структуры в материалах приводит к значительным потерям мощности в диапазоне СВЧ. Поэтому использование МЭ-взаимодействия в магнитоэлектриках, обладающих электрически неупорядоченной структурой, может оказаться перспективным, такие материалы — ферримагнетики, благодаря своим уникальным магнитным свойствам, широко применяются в технике СВЧ.

В МЭ-материалах в диапазоне СВЧ может наблюдаться ряд новых эффектов, обусловленных МЭ-взаимодействием. Основные из них:

- резонансный МЭ-эффект — эффект, наблюдаемый в области магнитного резонанса и представляющий собой смещение (или сдвиг) резонансных линий во внешнем постоянном электрическом поле;
- нерезонансный МЭ-эффект — изменение магнитной восприимчивости в электрическом поле вне резонансной области;
- резонансный пьезомагнитоэлектрический эффект, возникающий в результате совместного воздействия на материал, находящийся в резонансных условиях внешнего электрического поля и одноосного давления;
- эффекты линейного преобразования электрических и магнитных составляющих СВЧ-поля друг в друга возникают при помещении намагниченного МЭ-материала в пучность электрической составляющей СВЧ-поля возможно наблюдение электродипольных переходов. Интенсивность электродипольных и магнитодипольных переходов может быть одного порядка.

Наиболее эффективно МЭ-связь будет осуществляться в области магнитного резонанса. При распространении в МЭ-материалах спиновых волн оказывается возможным по аналогии с резонансными эффектами управлять с помощью электрического поля их основными характеристиками.

Анализ практической применимости МЭ-материалов показывает, что наиболее эффективными МЭ-материалами в диапазоне СВЧ следует считать пьезоэлектрические ферримагнетики и композиционные многослойные материалы, поскольку в них МЭ-эффекты достигают максимальной величины. Кроме того, эти материалы взаимно дополняют друг друга по МЭ-свойствам. Что касается МЭ-парамагнетиков, антиферромагнетиков и слабых ферромагнетиков, то они имеют слабые магнитные свойства, а для композиционных объемных материалов характерны большие потери.

Перспективная область применения МЭ-взаимодействия — создание СВЧ-устройств на его основе. Резонансный МЭ-эффект, проявляющийся в виде сдвига линии магнитного резонанса под действием электрического поля, может быть использован для построения электрически управляемых аттенуаторов, модуляторов, переключателей, фильтров, датчиков мощности, фазовращателей и невзаимных устройств (вентилей, циркуляторов). Прототипами этих устройств могут служить соответствующие резонансные ферритовые приборы при условии замены магнитной управляющей системы на систему электродов, подключенных к источнику управляющего напряжения.

Нерезонансный МЭ-эффект, связанный с изменением магнитной восприимчивости под действием управляющего электрического поля, проявляется значительно слабее, чем резонансный, поэтому его целесообразно использовать только в распределенных структурах, где МЭ-материал взаимодействует с электромагнитным полем на участке СВЧ-тракта, имеющем значительную электрическую длину. Этот эффект может применяться для построения электрически управляемых фазовращателей и невзаимных устройств.

Линейную МЭ-связь и электродипольные переходы, связанные с преобразованием магнитных составляющих поля в электрические и наоборот, можно использовать для построения селективных датчиков мощности. Такие датчики могут оказаться особенно перспективными для измерения СВЧ-полей в мощных резонаторах.

Нелинейная МЭ-связь в принципе позволяет осуществлять ограничение мощности, генерацию высших гармоник и параметрическую генерацию, что можно использовать для построения соответствующих СВЧ-устройств.

Взаимодействие электромагнитных полей со спиновыми волнами в МЭ-материале может использоваться для усиления и генерации этих волн, а также для разработки нового класса приборов на связанных спиновых волнах. Кроме того, МЭ-взаимодействие позволяет управлять параметрами спиновых волн с помощью электрического поля.

Одним из перспективных путей создания датчиков физических величин с широким частотным диапазоном, устойчивых к значительным механическим и электрическим нагрузкам, к воздействиям высоких температур и высоких уровней радиации, является использование объемных и многослойных композиционных магнитоэлектрических (МЭ) материалов. Керамическая технология изготовления композиционных МЭ-материалов обуславливает их низкую стоимость по сравнению с монокристаллическими и поликристаллическими материалами.

Основная характеристика МЭ-материалов на низких частотах — линейная МЭ-константа, которая определяется соотношением

$$\alpha_E = E/H,$$

где H – внешнее магнитное поле, приложенное к МЭ-образцу; E – электрическое поле, индуцированное посредством МЭ-взаимодействия.

Линейная МЭ-константа композиционного МЭ-материала может быть определена на основе решения уравнений эластостатики и электростатики. Проведенные расчеты показывают, что для увеличения МЭ-констант необходимо использовать ферритовый компонент с максимальной магнитострикцией и малой намагниченностью насыщения, а сегнетоэлектрический компонент – с большими пьезоэлектрическими коэффициентами. На основе проведенных расчетов разработаны конструкции датчиков постоянного магнитного поля (рис. 7.7, 7.8).

Основу датчика постоянного магнитного поля (см. рис 7.7) составляет диск из многослойного композиционного МЭ-материала, на торцы которого нанесены электроды, служащие для измерения напряжения, индуцированного в результате МЭ-взаимодействия. МЭ-материал помещается на подложку, на обратной стороне которой сформирована подмагничивающая катушка, создающая импульсное магнитное поле. При помещении такого датчика в постоянное магнитное поле и при подаче на подмагничивающую катушку импульса тока на электродах МЭ-материала возникнет импульс напряжения, пропорциональный величине измеряемого постоянного поля. Для расширения диапазона измеряемых постоянных магнитных полей был применен датчик с двумя чувствительными МЭ-элементами с различным содержанием пьезокерамики (см. рис.7.8). Применение двух МЭ-элементов для измерения магнитного поля позволило расширить диапазон измеряемых полей в 2 раза по сравнению с одноэлементным датчиком.

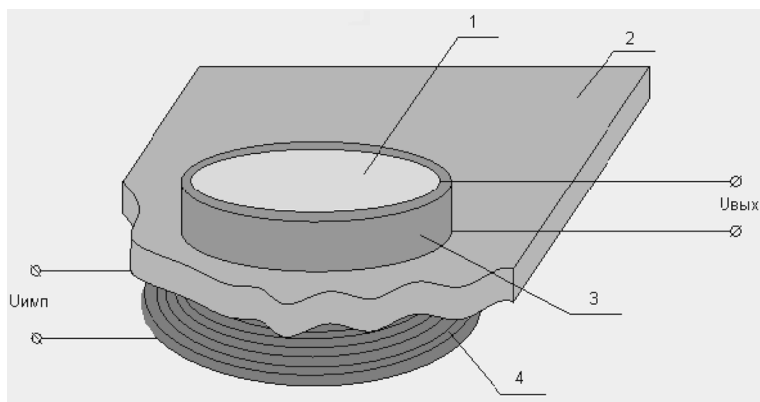


Рис. 7.7. Одноэлементный датчик постоянного магнитного поля:

1 — электроды МЭ-материала; 2 — подложка; 3 — МЭ-материал; 4 — подмагничивающая катушка; 5 — МЭ-материал

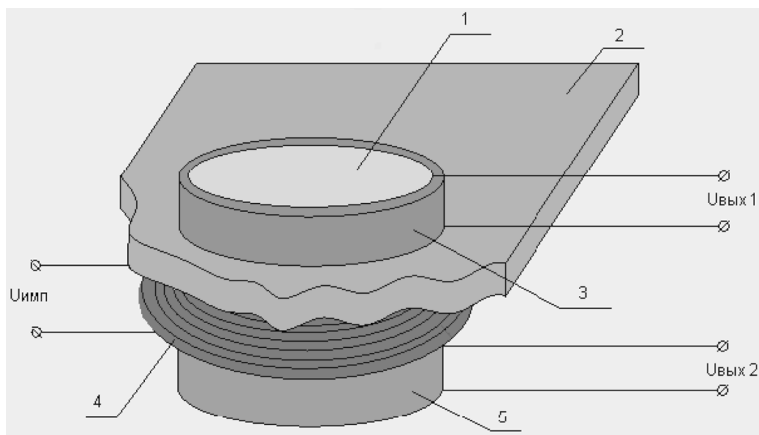


Рис. 7.8. Двухэлементный датчик постоянного магнитного поля с расширенным диапазоном измерения:

1 — электроды МЭ-материала; 2 — подложка; 3 — МЭ-материал; 4 — подмагничивающая катушка; 5 — МЭ материал

Датчик переменного магнитного поля отличается от датчика постоянного магнитного поля тем, что вместо катушки устанавливается постоянный магнит. МЭ-элемент находится в поле постоянного магнита. При помещении такого датчика в переменное магнитное поле на обкладках МЭ-элемента будет возникать переменное напряжение, пропорциональное амплитуде измеряемого переменного поля.

Расчет параметров датчиков магнитного поля проведен методом эквивалентных схем. В результате получено выражение, описывающее выходное напряжение датчика. Из анализа полученных выражений следует, что на выходное напряжение датчика будут оказывать влияние сопротивление нагрузки и параметры самого МЭ-образца.

При расчетах и проведении экспериментального исследования МЭ-датчиков магнитных полей более удобной величиной является ЭДС датчика:

$$E = \alpha_E \cdot H \cdot d = K_H \cdot H.$$

Анализ формулы показывает, что для увеличения чувствительности датчиков магнитного поля необходимо использовать МЭ-материалы с большой линейной МЭ-константой. Также для увеличения чувствительности можно увеличивать толщину МЭ-материала, используемого в датчике. Рассмотрены основные требования к параметрам МЭ-материалов, применяемых в диапазоне низких частот [54].

Для датчиков магнитного поля используются многослойные материалы в форме дисков диаметром 4–5 мм, толщиной 0,4–1 мм, состава феррит никеля — ZST, количество слоев от 14 до 22. Все ма-

териалы предварительно поляризованы. Чувствительность разработанных датчиков не менее 1 мВ/Э. Диапазон измеряемых магнитных полей датчика постоянного магнитного поля 1600 Э, переменного — 600 Э и двухэлементного датчика — 3600 Э.

Современные датчики магнитного поля обладают рядом недостатков.

1. Нелинейность в сильных магнитных полях.
2. Узкий динамический диапазон.
3. Ограниченный диапазон рабочих температур.
4. Необходимость подачи питающего напряжения применением полупроводниковых материалов.
5. Наличие остаточных напряжений.
6. Низкая стойкость к статическому электричеству и радиоактивным излучениям.

При применении МЭ-материалов при разработке датчиков магнитного поля многие из перечисленных недостатков будут устранены. Датчики магнитного поля на основе МЭ-материалов устойчивы при воздействии значительных уровней радиации, температурный диапазон от 0 °К до температуры Кюри магнитных материалов [11].

Датчики СВЧ мощности обладают рядом недостатков:

1. Сложность конструкций.
2. Большинство датчиков СВЧ-мощности невозможно создать на основе полосковых линий передачи.
3. Ограниченный диапазон рабочих температур, что обусловлено применением полупроводниковых материалов.
4. Необходимость подачи питающего напряжения.
5. Наличие остаточных напряжений.
6. Низкая стойкость к статическому электричеству, радиоактивным излучениям и механическим воздействиям.

При применении композиционного МЭ-материала для разработки датчиков СВЧ-мощности многие из перечисленных недостатков будут устранены. Датчики СВЧ-мощности на МЭ-материалах имеют широкий частотный диапазон от постоянного поля до десятков гигагерц, устойчивы при воздействии значительных уровней радиации, температурный диапазон от 0 °К до температуры Кюри используемых составляющих. Кроме того, возможна реализация в МЭ-датчиках квадратичной или линейной характеристики преобразования.

Одним из перспективных направлений совершенствования датчиков физических величин является использование МЭ-материалов, применение которых позволяет улучшить характеристики устройств, расширить их функциональные возможности, а в некоторых случаях создать датчики со свойствами, недостижимыми в других датчиках магнитного поля и СВЧ-мощности.

При применении в качестве рабочего материала датчика магнитного поля композиционного МЭ-материала многие из перечисленных недостатков будут устранены. Верхняя граница измеряемых магнитных полей будет определяться только механической прочностью материала. МЭ-датчики можно использовать при значительных уровнях магнитных полей, при низких температурах их чувствительность возрастает. При применении в СВЧ-диапазоне можно использовать селективные свойства МЭ-материалов, причем реально создание частотно избирательного датчика мощности с возможностью перестройки.

Анализ представленных работ показывает, что композиционные МЭ-материалы недостаточно изучены. На пути решения задачи создания датчиков магнитного поля и СВЧ-мощности на основе магнитоэлектриков стоит целый ряд проблем различного масштаба. По-видимому, главными из них являются проблемы синтеза высококачественных композиционных магнитоэлектрических материалов, разработка методик измерения основных параметров и проектирования датчиков на основе полученных данных.

В 1880 г. братья Кюри обнаружили, что в природных анизотропных кристаллах, например в не имеющих центров симметрии кристаллах кварца и турмалина, подвергаемых механическому напряжению, возникает электрический сигнал. В таких материалах обнаруживается и обратный эффект, а именно изменение размеров под влиянием электрического поля. При наложении на такие материалы переменного электрического потенциала в них возникают механические колебания.

Каждый кристалл характеризуется собственной резонансной частотой колебаний, которая может зависеть от его окружения. Обычно резонансные частоты пьезоэлектрических кристаллов лежат в радиоволновой области и составляют порядка 10 МГц. Собственная резонансная частота зависит от массы как самого кристалла, так и адсорбированного на нем материала. Адсорбция вещества на поверхности кристалла вызывает изменение его резонансной частоты (Δf), которую можно измерять с исключительно высокой чувствительностью (500–2500 Гц/мкг). Основанные на этом эффекте сенсоры могут характеризоваться пределами обнаружения порядка нескольких пикограммов.

Зависимость между изменением массы кристалла Δm за счет адсорбции определяемого вещества и изменением его резонансной частоты описывается уравнением Зауэрбрея:

$$\Delta f = -2,3 \cdot 10^6 \cdot f^2 \cdot \Delta m / A,$$

где Δm — масса адсорбированного вещества, г; A — площадь адсорбирующей поверхности, см²; f — частота колебаний кристалла.

Например, для кристалла с частотой колебаний 15 МГц и определяемой Δf порядка 2500 Гц/мкг предел обнаружения может составить около 10^{-12} г, или 1 пг.

В настоящее время в сенсорах применяют как природные, так и керамические пьезоэлектрики (в частности, титанаты бария и свинца). Пьезоэлектрическими свойствами обладают также некоторые полимерные материалы, например поливинилиденфторид (ПВДФ).

Схема пьезоэлектрического сенсора представлена на рис. 8.1.

Использование принципа пьезоэффекта для формирования сигнала сенсора можно продемонстрировать на примере химического сенсора на пары ртути. Известно, что между изменением частоты колебаний кварцевого пьезорезонатора и массой адсорбированного на его поверхности вещества существует линейная зависимость

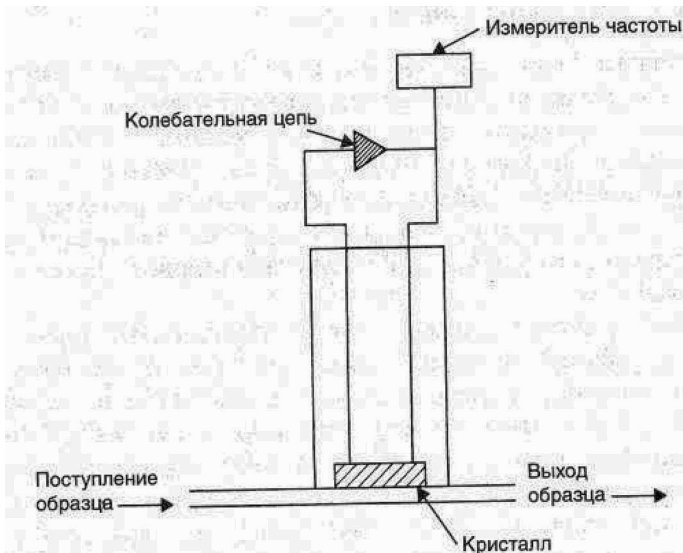


Рис. 8.1. Схема типичного пьезоэлектрического сенсора

$$dF = -2,3 \cdot F \cdot 2dm/S,$$

где F — резонансная частота колебаний пьезоэлемента, МГц; S — площадь электрода пьезоэлемента, см²; dm — масса адсорбированного на поверхности электрода вещества, г.

Если пластину кварца покрыть тончайшим слоем золота, которое легко образует амальгаму под воздействием паров ртути, то при измерении резонансной частоты такого устройства можно определить массу ртути на пластинах, а следовательно, и концентрацию ее паров.

В случае необходимости определить другие компоненты в газовой фазе используют соответствующие химические реагенты, дающие селективный отклик на поверхности резонатора в присутствии этих веществ. Масс-чувствительный пьезоэлектрический сенсор может успешно использоваться в качестве детектирующего элемента в приборах мониторинга газового состава окружающего пространства. Принцип работы пьезоэлектрического сенсора основан на изменении частоты колебаний кварцевого кристалла, покрытого специальным чувствительным материалом, взаимодействующим с анализируемым газом. Различные химические материалы, которые селективно поглощают соответствующий газ, используются в качестве чувствительного покрытия кварцевого кристалла. Предлагается использовать тонкие пленки нитрида титана в качестве чувствительного материала к аммиаку.

Часто удобнее пользоваться дифференциальным режимом измерений, реализуемым в системе с двумя сенсорами и колебательными контурами, показанной на рис. 8.2.

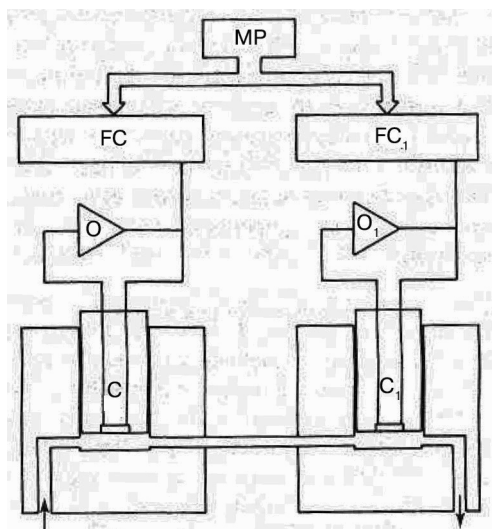


Рис. 8.2. Принципиальная схема кварцевых кристаллических микровесов, включающих стандартный (C) и рабочий (C_c) кристаллические сенсоры, каждый из которых подключен к собственной колебательной цепи (O и O_c) с измерителями частоты (FC и FC_c), соединенными через интерфейс с общим микропроцессором

Эта система, называемая кварцевыми кристаллическими микровесами (ККМ), привлекает к себе все больше внимания. При использовании этой системы отмечались проблемы, связанные с недостатком чувствительности и высоким уровнем шума. Предложена разновидность ККМ со специальной схемой усиления сигнала, называемая также гравиметрическим анализатором с усилением сигнала. Данное устройство использовали для измерения уровня щелочной фосфатазы (ЩФ). На поверхности пьезоэлектрического кристалла адсорбировали антитела против щелочной фосфатазы, а затем микровесы погружали в раствор 5-бром-4-хлоро-3-индолилфосфата, в результате чего на сенсорной поверхности выпадал осадок дефосфорилированного димера. Чувствительность сенсора составила $5 \text{ нг/см}^2 \text{ ЩФ}$. Подобные микровесы разработаны для анализа *Salmonella typhimurium* и ДНК вируса *Herpes simplex*.

ККМ-сенсор представляет собой кварцевый резонаторный диск диаметром несколько миллиметров в с металлическими электродами с обеих сторон. При возбуждении переменным током кристалл характеризуется собственной резонансной частотой, определяемой, в том числе, его массой. При помещении сенсора в анализируемое

вещество последние адсорбируются на поверхности полимерного покрытия и, следовательно, изменяют его массу.

Еще одна модификация ККМ — электрохимические кварцевые кристаллические микровесы (ЭККМ). На поверхности пьезоэлектрического кристалла тонким слоем нанесен металл (например, золото), который служит рабочим электродом электрохимической ячейки. Устройство детектирует изменение массы электрода, происходящее вследствие:

- а) адсорбции или десорбции монослоев;
- б) осаждения или растворения электроактивных веществ в ходе окислительно-восстановительных процессов;
- в) переноса веществ из раствора в поверхностную пленку.

Как правило, для ЭККМ используют кварцевый кристалл, срезанный с плоскости АТ, с частотой колебаний 10 МГц (рис. 8.3). Чувствительность ЭККМ составляет порядка 4 нг/Гц. На характеристики сенсора могут влиять плотность раствора и его вязкость, зависящая от температуры. В ЭККМ применяют электроды, модифицированные полимерами, в частности редокс-полимерами, политионином и поливинилферроценом.

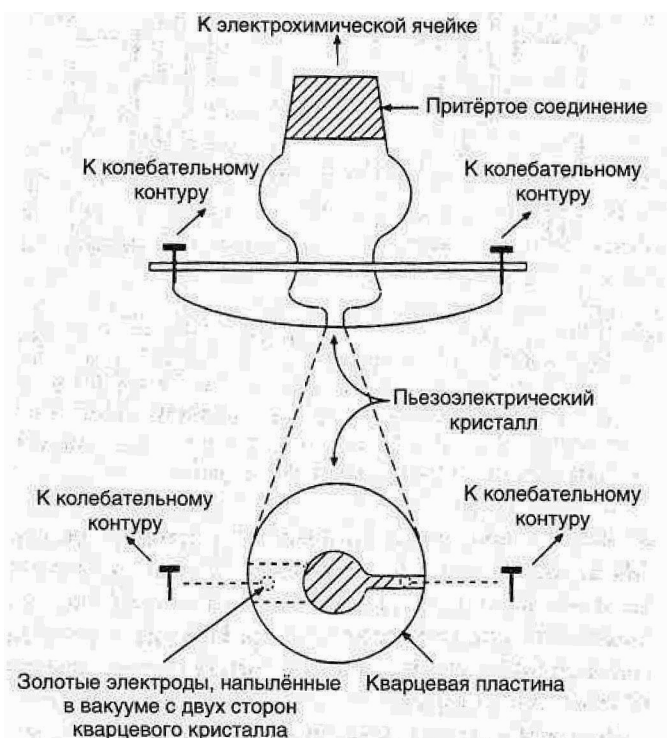


Рис. 8.3. Схема электрохимических кварцевых кристаллических микровесов

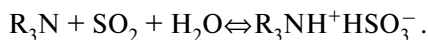
Семейство пьезоэлектрических сенсоров для измерений приращения массы разделяется на два подвида: кварцевые кристаллические микровесы (ККМ) и сенсоры на поверхностных акустических волнах (ПАВ).

Сенсоры на поверхностных акустических волнах — ближайшие родственники сенсоров, изготовленных по ККМ-технологии. Поверхностными акустическими волнами называются волны, распространяющиеся по поверхности устройства, не проникая в объем. ПАВ оперируют при значительно более высоких, чем ККМ, частотах. При этом ПАВ могут генерировать значительно большие изменения частоты регистрируемого сигнала. Селективность сенсорам, изготавливаемым по ПАВ-технологиям, придается (так же как и сенсорам в технологии ККМ) с помощью специальных полимерных покрытий.

Определенным недостатком сенсоров, построенных на измерении приращения массы, является сложная схемотехническая реализация. «Старение» чувствительных мембран (активных зон сенсоров) также представляет определенную техническую проблему, решение которой достигается программными методами, обеспечивающими своевременную подстройку прибора.

Нанося на поверхность пьезокристалла те или иные материалы, ее можно сделать селективной по отношению к определенному газу. Например, гигроскопичные покрытия из желатина, силикагеля или молекулярных сит придают поверхности селективность по отношению к водяному пару. Такого рода покрытия легко удалять с поверхности кристалла, что создает возможность для повторного использования пьезоэлектрического сенсора. Подобные сенсоры для определения содержания воды в воздухе выпускает промышленность.

Диоксид серы — один из основных загрязняющих воздух газов. Он образуется при сжигании ископаемого топлива и в качестве продукта сгорания содержится в выхлопных газах. Органические амины обратимо связывают диоксид серы:

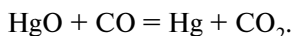


Кроме того, органические амины связывают и другие газы, обладающие кислотными свойствами, например оксиды азота.

Разработаны весьма селективные и высокочувствительные сенсоры на сероводород — токсичный газ с неприятным запахом. Сероводород оказывает токсическое действие даже при очень низкой концентрации в воздухе, при которой его запах никак не ощущается. В пьезоэлектрических сенсорах на сероводород используются ацетаты меди, серебра или свинца [55].

Другой очень опасный газ, который может вызвать удушье, — монооксид углерода, иначе называемый угарным газом. Этот газ опасен

еще и тем, что вообще не имеет запаха, часто образуется при неправильном пользовании отопительными установками. Пьезоэлектрический сенсор для определения монооксида углерода основан на том, что последний обладает свойствами восстановителя. В сенсоре при 210 °С происходит реакция восстановления оксида ртути (II) с образованием паров металлической ртути, которые и адсорбируются на селективной поверхности сенсора:



Ртутью активно пользуются в лабораториях; она присутствует в манометрах, электродах и термометрах. Для обнаружения токсических уровней ртути в воздухе создан сенсор с кварцевым кристаллом, покрытым тонкой золотой пленкой, с которой ртуть образует амальгаму. Сенсор можно регенерировать путем нагревания кристалла до 150 °С, поскольку при этой температуре амальгама разрушается.

В сенсорах на аммиак кварцевые кристаллы покрывали различными материалами, обладающими кислотными свойствами, например аскорбиновой кислотой, L-глутаминовой кислотой и пиридоксином (витамином В₆). Последний позволяет получать сенсоры с особенно высокой чувствительностью. Кроме того, их легко регенерировать, поскольку пиридоксин связывается с аммиаком обратимо. Однако работе подобных сенсоров могут мешать другие газы, обладающие основными свойствами, например амины.

8.1. ХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛНАХ

Для определения газообразных примесей в окружающей среде перспективны химические сенсоры на поверхностных акустических волнах (ПАВ). С момента появления первого газового датчика на ПАВ в 1979 г. число разработок, посвященных ПАВ-сенсорам, быстро нарастает.

При разработке новых химических сенсоров особое значение имеет селективность. Для ее улучшения либо подбирают чувствительный слой, селективный к каждому определяемому веществу, либо используют несколько неселективных датчиков, сравнение откликов которых позволяет сделать заключение о составе анализируемой смеси. Второй подход встречается все чаще. Комбинированное покрытие при надлежащем подборе его компонентов может являться заменой двух датчиков. С точки зрения избирательности и чувствительности привлекательными свойствами обладают молекулярные сита, в частности цеолиты.

Датчик содержит две независимые идентичные линии задержки с исследуемыми покрытиями. Каждая линия соединена с частотомером и через специальную плату интерфейса — с персональной ЭВМ.

Математическое обеспечение позволяло в режиме реального времени считывать показания частотомеров раз в секунду и накапливать результаты измерений в буфере ЭВМ для последующей обработки.

Газ, содержащий ту или иную примесь, продувался над обеими линиями одновременно. Концентрацию примеси и влажность газа задавали смешением потоков газа-носителя (азота, аргона, чистого воздуха) с аттестованной газовой смесью или насыщенным паром жидкости. Концентрацию примеси в смеси варьировали в пределах двух порядков. Применяли чистые газы и аттестованную парогазовую смесь аммиака с концентрацией 0; 1 и 2 об. %.

Для линий задержки получена зависимость резонансной частоты от массовой нагрузки. Для этого на линию задержки микропипеткой наносили строго дозированное количество полиэтиленоксида (1 г/л раствор в нитрометане). Нагрузку на линию последовательно увеличивали, добавляя новые порции того же раствора и измеряя при этом резонансную частоту. Откликом на заданную нагрузку считали установившееся значение частоты ПАВ после полного испарения растворителя. Такую операцию повторяли несколько раз до достижения максимально возможной нагрузки, т.е. до полного срыва генерации. Все исследуемые линии задержки показали одинаковую зависимость резонансной частоты ПАВ от нагрузки. Изменение резонансной частоты ПАВ пропорционально массовой нагрузке на линию задержки с коэффициентом пропорциональности $(0,3 \pm 0,02)$ нг/Гц. Срыв генерации происходил при нагрузке 30 мкг.

Для расчета предела обнаружения исследуемого устройства приняли отклонение частоты 1 Гц, поскольку в эксперименте оно не превышало этого значения в течение времени, большего, чем время одного измерения. С использованием критерия 3σ получено, что минимально определяемая массовая нагрузка на линию задержки составляет 1 нг.

Покрытие готовили из цеолит-кремнеземной суспензии — взвеси кристаллов цеолита в смеси тетраэтилортосиликата с этанолом и водой, взятых в молярном соотношении 1:3:1. Во время осаждения на поверхность эта суспензия на воздухе гидролизует и полимеризуется в компактную структуру с пористостью менее 0,2% и толщиной около 150 нм вследствие довольно высокой вязкости исходной суспензии [56].

Нанесение чувствительного покрытия на линию задержки с площадью поверхности 1 см^2 приводило к отрицательному сдвигу резонансной частоты ПАВ примерно на 120 кГц. Это соответствует зна-

чению толщины пленки 140 нм, если принять плотность чувствительного покрытия равной $2,6 \text{ г/см}^3$.

Использование гетерогенного покрытия накладывает принципиальное ограничение на рабочую частоту ПАВ: длина волны должна быть больше характерного размера включений. Размеры кристаллов цеолита порядка 200 нм, что вполне допустимо при рабочей частоте 35 МГц при скорости поверхностных акустических волн 3158 м/с. Длина волны при этом более чем в 10 раз превышает размер включений.

Исследовали чувствительность комбинированного цеолит-кремнеземного покрытия к различным примесям, содержащимся в атмосферном воздухе. Адсорбция на поверхности кремнезема происходит достаточно быстро. Аналитический сигнал формируется в течение нескольких секунд вне зависимости от того, была поверхность предварительно дегидратирована или нет. Но если поверхность кремнезема предварительно была дегидратирована (длительно обдувалась сухим воздухом или аргоном), то адсорбция на ней приводит к уменьшению резонансной частоты — массовая нагрузка на поверхность увеличивается. В противном случае адсорбция на кремнеземной пленке, сопровождающаяся десорбцией воды, может приводить к снижению массовой нагрузки. Так, адсорбция аммиака и двуокиси углерода на дегидратированной поверхности кремнезема сопровождается увеличением резонансной частоты.

По литературным данным, при относительной влажности окружающего воздуха более 10% поры цеолита уже заполнены водой почти полностью (более 90%). Процесс адсорбции сопровождается десорбцией некоторого количества воды, и при этом масса десорбированной воды значительно больше, чем масса адсорбированных молекул аммиака или двуокиси углерода. Прикидка по изменению частоты показывает, что адсорбция одной молекулы двуокиси углерода приводит к десорбции 5–6 молекул воды (при относительной влажности около 60% и комнатной температуре).

Очевидно, что при адсорбции любого вещества на гидроксильной поверхности кремнеземной матрицы тоже происходит десорбция воды. Но количество воды, десорбированной из пор цеолита, при равных условиях заметно больше. Следует учитывать и то обстоятельство, что количество десорбированной из пор цеолита воды в диапазоне влажности от 30 до 90% почти не зависит от влажности окружающей среды.

Датчики показали низкую чувствительность к парам этанола на уровне $1,3 \text{ об.}/\text{Гц}$, пропанола и изобутанола — $1,6$ и $2,7 \text{ об.}/\text{Гц}$ соответственно.

Комбинированное покрытие достаточно чувствительно, но неселективно по отношению к бензолу и толуолу. Присутствие в атмосфере

каждого из этих веществ обнаруживается на уровне 0,1 ПДК по уменьшению резонансной частоты ПАВ. Наличие в атмосфере диоксида углерода приводит к некоторому увеличению резонансной частоты (при концентрации в воздухе 1030 мг/л на частоте 2700 Гц), и это дает возможность использовать его для индикации углерода, но в отсутствие аммиака.

Датчики этого типа выгодно отличаются от аналогичных устройств на основе иных физических принципов тем, что их отклик может быть увеличен, уменьшен, занулен и инвертирован без изменения газочувствительного покрытия за счет надлежащего выбора материала и кристаллографического среза акустической подложки. Это свойство ПАВ позволяет варьировать целый ряд важных рабочих характеристик газовых датчиков: время срабатывания, процесс старения, крутизну концентрационной зависимости, чувствительность, пороговую концентрацию и разрешающую способность.

Газовые датчики и, в частности, датчики на поверхностных акустических волнах находят применение в газовых анализаторах типа «электронный нос». Основной частью «электронного носа» является так называемая решетка датчиков — набор из некоторого числа датчиков, которые обладают различной чувствительностью к химическим веществам (различной селективностью). Селективность датчиков достигается обычно за счет использования определенных чувствительных покрытий в каждом датчике решетки. Основным недостатком, присущий решеткам из таких датчиков, заключается в несинхронной скорости старения чувствительных покрытий, что приводит к необходимости частой переградуировки «электронного носа» и делает его практическое использование проблематичным. Селективность перестраиваемого газового ПАВ-датчика определяется не свойствами чувствительного покрытия, а величиной электрического напряжения.

Новый тип акустический сорбционный химический сенсор для газового анализа представляет собой акустический резонатор, на одном торце которого расположен пьезопреобразователь продольных объемных акустических волн, а на противоположном — пленка селективного и обратимо реагирующего на аналит сорбента.

Частота генерации такого составного резонатора определяется частотой пьезопреобразователя, длиной акустического резонатора и состоянием пленки сорбента. При контакте с газовой средой, содержащей аналит, в процессе сорбции меняется толщина пленки сорбента или ее плотность, что приводит к изменению частоты генерации.

Действие сенсоров, чувствительных к изменению массы, основано на изменении частоты колебаний пьезорезонаторов или скорости распространения поверхностно-акустических волн при селективной сорбции определяемого вещества на электродах или на межэлектрод-

ных поверхностях. Сорбционными покрытиями служат Au, Ag, полимеры, органические соединения (амины, карбоновые кислоты и их соли), разнообразные фазы, используемые в хроматографии. Такие сенсоры применяют для определения SO_2 , Hg, NH_3 и некоторых фосфорорганических соединений.

8.2. МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МИКРОЭЛЕКТРОННЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ПАВ

Микроэлектронные преобразователи информации с использованием структур на поверхностных акустических волнах (ПАВ), формируемые методами групповой технологии и имеющие частотный выходной сигнал, отличаются возможностью одновременного достижения высокой чувствительности, разрешающей способности и точности. Высокая чувствительность характеристик распространения ПАВ к воздействиям различной физической природы позволяет строить ПАВ-преобразователи различного функционального назначения для контроля ряда физических величин.

Наиболее перспективным представляется направление разработки многофункциональных ПАВ-преобразователей на основе единой элементной базы с чувствительными элементами (ЧЭ), выполненными на одной подложке, позволяющими одновременно контролировать несколько физических величин. Такой подход продемонстрирован на примере монокристалльного преобразователя давления (разрежения), температуры и влажности.

В качестве единого чувствительного элемента (ЧЭ) многофункционального преобразователя использовались ПАВ-резонаторы с длиной волны на резонансной частоте $\lambda = 3,2 \cdot 10^{-5}$ м, а также специально разработанные для преобразователей с повышенной чувствительностью и пониженными массогабаритными параметрами ПАВ-резонаторы с $\lambda = 8 \cdot 10^{-6}$ м. Сформированные на подложках из Si и YX-кварца, такие ПАВ-структуры имеют резонансные частоты 98,5 (~100) МГц и 392,8 (~400) МГц соответственно. ПАВ-генераторы на их основе отличаются высокой кратковременной стабильностью (нестабильность выходной частоты может быть не менее $5 \cdot 10^{-9}$, спектральная плотность шумов 135–139 дБ/Гц при расстройке 5 кГц относительно несущей 98,5 МГц), что обеспечивает при большом коэффициенте преобразования высокую разрешающую способность преобразователя.

Проведенные исследования показали целесообразность выбора в качестве материала подложки-звукопровода монокристаллического кварца Y-среза. ПАВ-резонаторы на основе Y-кварца с направлением фазовой скорости ПАВ вдоль оси x имеют достаточно высокую эффективную добротность ($Q_{\text{эфф}} = (1,4-1,8) \cdot 10^4$ и $Q_{\text{эфф}} = (9-11,5) \cdot 10^3$

для 100 и 400 МГц структур соответственно) и низкую величину вносимых потерь на резонансной частоте ($\alpha = 5,5-7,5$ дБ и $\alpha = 8-9,5$ дБ соответственно). ЧЭ на основе YX -кварца сочетают высокую температурную чувствительность резонансной частоты ($2,35$ кГц \cdot К $^{-1}$ и $9,4$ кГц \cdot К $^{-1}$ для структур на 100 и 400 МГц соответственно) с высокой чувствительностью резонансной частоты ПАВ-структур, сформированных в центре и периферийной области мембраны, к деформациям мембранного упругого элемента (УЭ) [57].

На рис. 8.4 представлена планарная структура многофункционального преобразователя давления (разрежения), температуры и относительной влажности, реализованная на одном кристалле из Y -кварца на базе 400 МГц ПАВ-резонаторов. Аналогично строится преобразователь со 100 МГц структурами. На поверхности кристалла 1 в одном технологическом процессе формируются четыре идентичных ЧЭ 2–5 в виде ПАВ-резонаторов. На каждом из ЧЭ с помощью высокочастотных усилителей 6–9 построены идентичные ПАВ-генераторы. ЧЭ 4 и 5, размещенные в центре и периферийной области мембранного УЭ, чувствительны к давлению разрежению P . Построенные на их основе ПАВ-генераторы включены в дифференциальную схему с выделением термокомпенсированного, зависящего от P сигнала в смесителе 10. ЧЭ 3 — термочувствительный, ЧЭ 2 — влапочувствительный. ПАВ-генераторы на термо- и влапочувствительных элементах также включены по дифференциальной схеме, что позволило одновременно с контролем температуры осуществить температурную стабилизацию преобразователя по влапочувствительному выходу. ПАВ-структуры 3–5 герметизированы с помощью крышки 12. Процесс соединения проводился оптимизированным по ТКЛР легкоплавким стеклом 13 с одновременным вакуумированием объема над поверхностью распространения ПАВ.

Интегральная электрическая схема ПАВ-генераторов и смесителей на основе 100 МГц структур построена на базе быстродействующих логических элементов ЭСЛ, электрическая схема ПАВ-генераторов на основе 400 МГц структур — на базе высокочастотных усилителей с коэффициентом усиления $K_p \geq 15$ дБ. Путем включения ПАВ-структур 4 и 5 в дифференциальную схему, а также выбора ориентации УЭ и соотношений диаметра мембраны, эффективной длины резонансной полости ПАВ-структур, расстояния от центра мембранного УЭ периферийного ЧЭ осуществляется компенсация температурного дрейфа коэффициента преобразования [58].

Чувствительность к давлению преобразователя давления с рабочим диапазоном 0–88 кПа и 100 МГц структурами составляет $(5-7) \cdot 10^2$ Гц/кПа, разрешающая способность $(1-2) \cdot 10^{-3}$ %, гистерезис 10^{-2} %. Температурная погрешность в диапазоне 233–353 К составляет $\pm (0,5-0,7)$ %. В преобразователе с 400 МГц ЧЭ коэффициент

преобразования K увеличивается до 3,0–3,6 кГц/кПа. Величина K по температуре (K_T) термочувствительного ЧЭ (3) понижается с ростом температуры. Усредненная в диапазоне температур 238–323 К величина K_T для 100 МГц структур составила $K_T = 2,345$ кГц·К⁻¹, в диапазоне 238–353 К $K_T = 2,303$ кГц·К⁻¹. Отклонение K_T от линейной зависимости не превышает 0,5 К при 238–323 К и может быть учтено на этапе обработки информации.

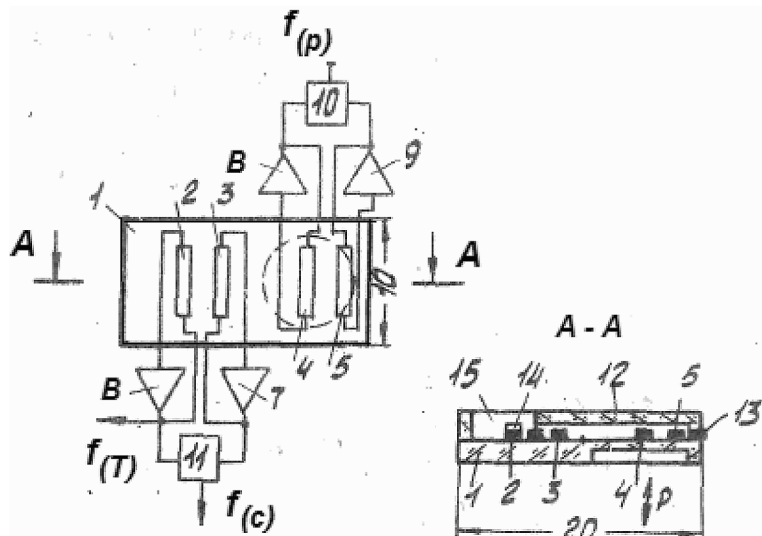


Рис. 8.4. Схема однокристального многофункционального ПАВ-преобразователя: 1 — подложка из монокристаллического YX-кварца; 2 — влажочувствительная; 3 — термочувствительная и 4, 5 — тензочувствительные резонансные ПАВ-структуры; 6–9 — высокочастотные усилители; 10, 11 — высокочастотные смесители; 12 — крышка; 13 — легкоплавкое стекло; 14 — пленка ZnO; 15 — фильтр из поливинилиденфторида

Влажочувствительным элементом является пленка ZnO 14, наносимая на поверхность предварительно сформированной ПАВ-структуры 3 методом магнетронного распыления мишени из Zn в кислородосодержащей среде. Слой ZnO сформирован толщиной $h_{\text{ZnO}}/\lambda = 9,4 \cdot 10^{-3}$, что позволило сохранить достаточно высокой $Q_{\text{эфф}}$ и низкой α ПАВ-резонаторов. При нанесении ZnO по всей поверхности резонатора $\Delta\alpha = 3,2$ дБ и $Q_{\text{эфф}}$ уменьшилась на 40%. При формировании такой же пленки только в области отражателей

$$\Delta\alpha = 2,3 \text{ дБ и } \Delta Q_{\text{эфф}}/Q_{\text{эфф}} = -0,2.$$

Влажочувствительный ЧЭ защищен от различного рода загрязнений с помощью избирательно пропускающего молекулы воды фильтра из поливинилиденфторида.

На основании разработанной модели проведена оптимизация конструкции и схемы включения термокаталитического сенсора. В качестве целевой функции использовано отношение чувствительности сенсора к напряжению питания мостовой схемы.

В качестве ограничения использовано выражение для рабочей температуры сенсора в среде при отсутствии горючего газа. Независимыми параметрами выбраны напряжение питания мостовой схемы включения сенсора и площадь поверхности шарового носителя. Решение задачи оптимизации для данного термокаталитического сенсора проведено методом множителей Лагранжа.

Определены зависимости оптимальных значений целевой функции и соответствующих значений независимых переменных от других конструктивных параметров. На рис. 8.5 приведены зависимости изменения выходной частоты ЧЭ 2 от величины относительной влажности (C) воздуха. Нелинейный характер зависимостей связан с поглощением влаги пленкой ZnO , что вызывает рост массы пленки ZnO , изменение ее упругих свойств, а также проводимости.

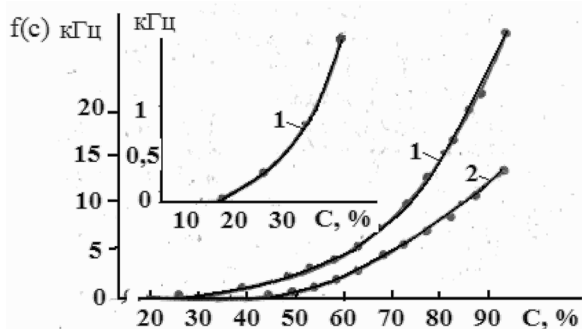


Рис. 8.5. Зависимость изменения выходной частоты по влагочувствительному выходу преобразователя от величины относительной влажности воздуха: 1 — влагочувствительная пленка ZnO на всей поверхности ПАВ-резонатора; 2 — ZnO только в области отражателей

Разработаны единые резонансные ЧЭ, базовые электрические и интегральные ПАВ-генераторные дифференциальные схемы и конструктивно-технологические решения, которые позволяют строить прецизионные многофункциональные однокристалльные преобразователи механических величин, температуры, относительной влажности, концентрации газов и других физических величин.

Математическая модель термокаталитического сенсора, включенного в мостовую схему, учитывает зависимости коэффициента диффузии определяемого газа и коэффициента конвективного теплообмена от температуры газовой среды и размеров элементов и позволяет

определить температуру элементов и выходной сигнал мостовой схемы включения терموкаталитического сенсора.

8.3. АКУСТООПТИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ СИСТЕМ ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС»

В мультисенсорных измерительных системах типа «электронный нос» или «электронный язык», которые используются для анализа сложных, многокомпонентных систем, применяется, как правило, массив единичных сенсорных элементов, имеющих различные чувствительные покрытия. Тем не менее все чаще в мультисенсорных системах используется сенсорная платформа, на которой формируется весь массив сенсоров, что повышает уровень технологичности изготовления и улучшает метрологические характеристики мультисенсорной системы.

Мультисенсор на поверхностно-акустических волнах (ПАВ) представляет собой монокристалл кварца с несколькими линиями задержки, расположенными в ряд. В случае оптического мультисенсора плосковолноводной конструкции сенсорная платформа представляет собой подложку со сформированными вдоль главной оси двумя дифракционными решетками, служащими для ввода и вывода света из волновода, между которыми нанесен ряд биохимических реагентов. В некоторых мультисенсорных системах используется массив сенсоров только одного вида, а в некоторых — два массива сенсоров различного вида, что повышает степень информативности и надежности информации [59].

Была показана возможность создания мультисенсорной измерительной системы на основе массива ПАВ-сенсоров, изготовленных из монокристалла кварца АТ-среза в конструкции линии задержки с базовой частотой 170 МГц, а также возможность создания мультисенсорной системы на основе массива высокоэффективных плосковолноводных оптических (ПВО) сенсоров. Оба массива сенсоров направлены на решение задачи контроля пяти основных приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха: диоксидов серы и азота, оксида углерода, аммиака и сероводорода. Общим для обоих видов сенсоров является то, что в качестве материалов чувствительных слоев используются одни и те же функциональные полимеры, имеющие идентичные функциональные группы, вступающие в так называемую групповую реакцию с молекулами всех контролируемых компонентов. Эта групповая реакция, следствием которой является хемосорбция, приводит как к изменению спектров поглощения пленок функциональных полимеров, так и к изменению скорости поверхностно-акустической волны в ПАВ-сенсорах.

Предложена конструкция бифункционального акустооптического сенсора, в котором проводятся одновременные акустические и оптические измерения изменений, происходящих в пленке функциональ-

ного полимера в результате сорбции газов. Сенсор (рис. 8.6) представляет собой линию задержки на ПАВ, на поверхности которой в пространстве между ВШП нанесена пленка функционального полимера толщиной менее 0,1 мкм. Изменение резонансной частоты (170 МГц) при сорбции исследуемого газового компонента дает акустический аналитический сигнал. Кроме того, при сорбции анализируемого газового компонента изменяются коэффициенты поглощения и отражения пленки, показатель ее преломления, что используется для получения оптического аналитического сигнала: интенсивность луча света лазера, прошедшего через пленку и отраженного от поверхности кварца, будет различной при различных концентрациях анализируемого газа. В качестве тестовой использована реакция пленки с аммиаком.

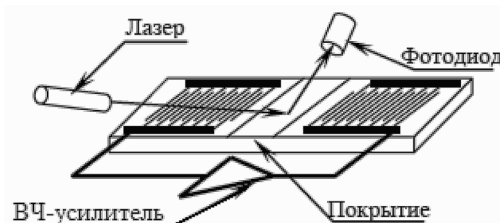


Рис. 8.6. Конструкция бифункционального акустооптического сенсора

Были проведены одновременные оптические и акустические измерения. На рис. 8.7 показаны кинетические зависимости изменения резонансной частоты и фотоотклика при сорбции аммиака и последующий возврат системы в исходное состояние при продувке чистым воздухом. При впуске аммиака наблюдается рост фотоотклика, связанный со специфическим химическим взаимодействием молекул аммиака с катионами органического красителя (хемосорбция); поскольку эта реакция взаимодействия приводит к обесцвечиванию полимерной пленки, то уменьшается коэффициент поглощения полимера и увеличивается интенсивность отраженного света.

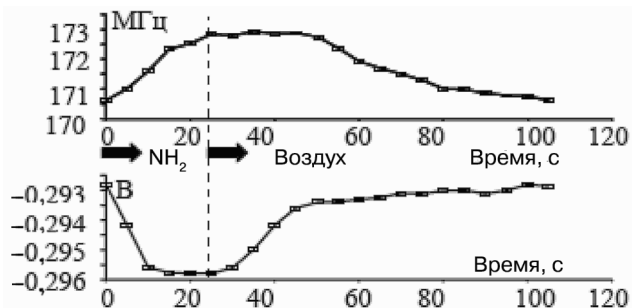


Рис. 8.7. Кинетические зависимости изменения резонансной частоты и фотоотклика при сорбции аммиака

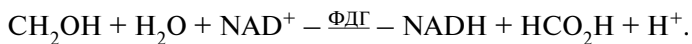
В результате сорбции аммиака пленкой наблюдается быстрый рост ПАВ-частоты, вызванный суммарной сорбцией аммиака, складывающийся из физической адсорбции и хемосорбции. Установление оптического сигнала наступает приблизительно в 2 раза быстрее акустического. Это связано с тем, что оптический сигнал фиксирует только хемосорбцию, а акустический аналитический сигнал является результатом как хемосорбции, так и неспецифической физической адсорбции, которые приводят к более длительной структурной релаксации макроструктуры полимера; в результате изменяется не только масса пленки, но и ее вязкоэластические константы. При регенерации наблюдается полное восстановление оптического и акустического сигналов, причем для оптического сигнала так же быстро, как и в процессе сорбции. Процесс десорбции приблизительно на порядок длительнее, чем процесс сорбции. Циклы напуск/регенерация были повторены несколько раз, при этом наблюдалась полная обратимость начальных параметров сенсора.

Таким образом, показана эффективность предложенной конструкции в качестве бифункционального газового сенсора. Очевидно, что на базе монокристалла кварца как единой сенсорной платформе с чувствительными слоями — пленками функциональных полимеров может быть разработан бифункциональный акустооптический мультисенсор, направленный на решение задачи атмосферного мониторинга.

Кроме того, предложенная конструкция может быть использована для исследований сорбции газов и паров сверхтонкими пленками, причем в области очень малых концентраций контролируемых газов. Также очевидно, что появляется возможность разделения вкладов физической адсорбции и хемосорбции в общую сорбцию. Необходимо отметить, что предложенная конструкция бифункциональной ячейки сенсорного типа отвечает современным тенденциям в научном приборостроении, связанным с микроминиатюризацией как объектов исследования в физике, химии и биологии, так и средств исследования. Данная ячейка может быть использована для эффективно исследования тонких пленок биологических полимеров, полупроводников, жидких кристаллов, в частности для исследований фазовых переходов в них.

8.4. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ БИОСЕНСОРЫ

За счет включения ферментов в состав покрывающего пьезокристалл слоя можно достичь существенно более высокой селективности сенсоров. Например, включение формальдегиддегидрогеназы (ФДГ) и NAD^+ позволяет создавать высокоселективные сенсоры на формальдегид [60]. Даже в сухом виде ФДГ катализирует превращение формальдегида в уксусную кислоту:



Фермент иммобилизуют совместно с глутатионом на поверхность кристалла с частотой колебаний 9 МГц, и посредством сшивания образуется глutarовый альдегид. Для определения фосфорорганических пестицидов в сенсорный слой на поверхности пьезоэлектрического кристалла наносят соли металлов, например FeCl_3 , CuCl_2 и NiCl_2 , способные образовывать с пестицидами комплексы. Некоторые холинэстеразы с высокой селективностью катализируют превращение соединений типа малатиона. Для определения последних в чувствительном слое кристалла помещали ацетилхолинэстеразу, сшитую глutarовым альдегидом. Фермент работал в присутствии очень небольшого количества воды (порядка 5 част./млн).

Очень высокой селективности и чувствительности пьезоэлектрических сенсоров можно достичь за счет включения в сенсорный слой антител против определяемых соединений.

Такой подход использован для создания иммуносенсора на «паратрион». Подобный сенсор работает, однако, лишь в условиях постоянной влажности. Хотя для определения фосфорорганических пестицидов иммуносенсоры могут оказаться слишком специфичными, существует множество клинических анализов, для которых они могут стать незаменимыми. Это касается, например, иммуносенсора для определения *Candida albicans* — паразитического грибка, вызывающего заболевания у человека.

8.5. УЛЬТРАЗВУКОВЫЕ СЕНСОРЫ

Ультразвуковой датчик (*ultrasonic*) — датчик, реагирующий на движение или открывание двери, разбитие стекла в салоне автомобиля. Работа датчика основана на использовании эффекта Доплера — изменение частоты волны, отраженной от движущихся объектов. Работает в диапазоне низких ультразвуковых частот от 15 до 100 кГц.

Ультразвуковые датчики для охраны внутреннего пространства салона автомобиля стали широко известны в начале 1990-х гг. с вводом первых автосигнализаций итальянского производства. Многие установщики помнят *LaserLine* и *SIRIO 777* — очень популярные в то время автосигнализации.

Принцип действия таких датчиков прост: один ультразвуковой пьезоэлемент, размещенный в салоне, излучает, а другой — принимает отраженный ультразвук. Направление излучения выбирается таким образом, чтобы любой посторонний предмет, попавший в зону отражения, изменял поток принимаемого ультразвука. Электронная схема со стороны приемника сигнала фиксирует любое быстрое изменение потока принимаемого ультразвука. Сами передатчик и при-

емник довольно малогабаритны, похожи на небольшие микрофончики и легко монтируются. Иногда и приемный пьезоэлемент, и передающий выполняют в одном корпусе с угловой разностью пика диаграммы направленности в 75–120°. Размещаются они открыто, обычно со стороны лобового стекла с направлением внутрь салона автомобиля. Эти датчики правильнее называть датчиками объема, но для них это название используется редко.

Были выявлены и недостатки таких систем, и методы их обмана. Охрана салона ультразвуковыми сенсорами работает только при плотно закрытых окнах и дверях, поскольку любой сквозняк способен вызвать срабатывание датчика. Это причина для неприятных ложных срабатываний.

Есть и другая причина не оставлять машину с приоткрытыми окнами, например, летом. Если оставить, то мелкие воришки могут обманывать ультразвуки, используя метод, основанный на аналоговой адаптивности датчика. Дело в том, что датчик срабатывает на довольно большие резкие изменения потока принятого отраженного ультразвука, а если в зону охраны просовывать руку или хватательный предмет медленно, то адаптивность сработает на руку вору. Из салона такого автомобиля с приоткрытым окном можно все что угодно похитить, если делать это медленно. С появлением микроволновых датчиков, лишенных этих недостатков, и при равенстве цены рынок переориентировался на них.

Еще один несомненный минус ультразвуковых датчиков — практически одна охраняемая зона — салон автомобиля. То есть на защиту от снятия колес или зеркал надеяться не приходится. С другой стороны, можно назвать плюсом (по сравнению с микроволновым датчиком) то, что охраняется весь салон, а вне пределов автомобиля может происходить все что угодно, избавляя владельца от ложных тревог.

По-прежнему существует множество автосигнализаций, особенно европейских, которые продолжают использовать ультразвуки. Компания *Honeywell* представила новую серию ультразвуковых датчиков серии 941-Е, предназначенных для промышленных применений. Датчики предназначены для определения уровня наполненности, распознавания присутствия печатных плат и пластин в производстве электронных изделий, а также предотвращения столкновений. Ультразвуковые датчики по сравнению с индуктивными имеют более широкий диапазон сканирования, а в отличие от фотоэлектрических датчиков ультразвуковые детекторы не подвержены воздействию пыли, света и цвета. Кроме того, датчики с бесконтактным принципом измерений более надежны, чем электромеханические, и более экономичны по сравнению с приборами, изготовленными по лазерным технологиям.

Корпус датчиков имеет защитное эпоксидное покрытие, соответствующее классу защиты *IP 67*, благодаря чему датчики серии *941-D* могут быть использованы во влажных или химически агрессивных средах.

Недостаток ультразвуковых датчиков, свойственный предыдущим поколениям, — сложность инсталляции и настройки. Однако теперь посредством режима *teach-in* пользователь может установить требуемый уровень выходного сигнала срабатывания или пределы аналогового сигнала. Наличие настройки гистерезиса и *Windows*-интерфейс делают ультразвуковые датчики *Honeywell* серии *941-D* прекрасной заменой дорогим программируемым устройствам.

Ультразвуковые датчики серии *941-D* могут найти применение:

- при измерении диаметра бобин в текстильной, бумажной, металлообрабатывающей промышленности и в цехах упаковки изделий;
- для измерения высоты и определения присутствия объекта в автомобильной, металлообрабатывающей, печатной промышленности, на дистрибутивных складах, в пищевой промышленности и в цехах розлива;
- для защиты от столкновений, определения присутствия движущихся объектов, поддержания минимального расстояния между двумя объектами;
- для облегчения контроля провисания ленточных конвейеров в текстильной, бумаго- и металлообрабатывающей промышленности, в цехах упаковки готовых изделий;
- при определении наполненности резервуаров.

Область исследований оптических химических сенсоров — это быстро растущая область исследований за последние 30 лет. Оптические сенсоры являются частным случаем химических сенсоров (ХС). Такие сенсоры выгодно отличаются от ХС тем, что нечувствительны к электромагнитным и радиационным полям и способны передавать аналитический сигнал без искажения на большие расстояния. Кроме того, они имеют невысокую стоимость и могут использоваться, когда применение ХС неэффективно.

В зависимости от типа оптических сенсоров их действие основано на следующих принципах:

- поглощения света (абсорбция);
- отражения первичного (падающего) светового потока;
- люминесценции;
- теплового эффекта.

При этом используются зависимости оптических свойств сред (коэффициентов преломления, отражения и др.) от концентраций определяемых веществ.

Из оптических ХС перспективны сенсоры на основе волоконной оптики. Такие сенсоры имеют чувствительный слой, роль которого может выполнять поверхность волокна-световода или иммобилизованная на световоде фаза, содержащая подходящий реагент. Волоконно-оптические световоды на основе кварца, германатных, фторидных, халькогенидных стекол, кристаллов галогенидов таллия, серебра или цезия и полимерных материалов позволяют работать в ИК, видимом и УФ-диапазонах спектра. Созданы оптические сенсоры для определения рН растворов, ионов K^+ и Na^+ , CO_2 , O_2 , глюкозы и других веществ.

В волоконно-оптических сенсорах (ВОС) на торце световода закрепляется (иммобилизуется на каком-нибудь носителе по одному из способов, рассмотренному выше) реагентсодержащая фаза (РСФ). При описании таких устройств иногда используют термин «оптрод», являющийся комбинацией слов «оптика» и «электрод». Этим подчеркивается, что ВОС по своему назначению близки к электродам, на основе которых функционируют ЭХС. Однако по природе сигнала и механизму отклика они различны.

Характеристика материала световода определяет оптический диапазон и, соответственно, аналитические возможности всего устройства. Если оптическое волокно изготовлено из кварца, то такой оптрод работает в широкой области спектра, включая ультрафиолетовую

его часть. Для стекловолокна область длин волн охватывает лишь видимую область спектра. Если оптоволокно изготовлено из полимерного материала, то диапазон длин волн, в котором работает ВОС, находится за пределами > 450 нм. Такие устройства имеют невысокую стоимость. Химически активный материал создается на основе специально подобранных или синтезированных флуоресцентных красителей, иммобилизованных в полимерной матрице. Луч света, распространяясь вдоль оптического волокна, производит своеобразный опрос химического покрытия. При взаимодействии с определяемым веществом полярность окружения красителей меняется и они отвечают на стимул соответствующими изменениями в спектре флуоресценции.

Используют как одиночные оптические волокна, так и пучки из многих оптических волокон (рис. 9.1).

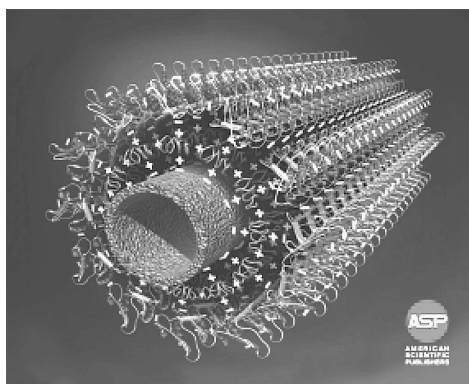


Рис. 9.1. Модель волоконно-оптического сенсора

Оптические волокна позволяют осуществить передачу оптических сигналов на очень большие расстояния и, следовательно, идеальны для тех случаев, когда объект анализа удален от исследователя. Кроме того, их можно изогнуть (однако угол изгиба не должен быть слишком острым), а поэтому их можно использовать в самых разнообразных оптических светочувствительных устройствах, таких как проточные ячейки для непрерывного мониторинга.

ВОС классифицируют на активные и пассивные сенсоры. Пассивные сенсоры состоят из такого материала, который не влияет на оптические свойства волокна. В активных сенсорах, наоборот, волокна модифицируются материалом, который придает им существенную аналитическую чувствительность, например покрывают волокна аналитически-чувствительным индикатором методом плакирования. В этом случае оптические свойства волокна в некотором роде модулированы в присутствии анализируемого вещества.

Опсосенсоры могут быть обратимыми и необратимыми. Сенсор обратим, если РСФ не разрушается при ее взаимодействии с определяемым веществом. Если часть реагента потребляется в ходе определения, сенсор работает необратимо. Обратимые ВОС для определения pH среды основаны на поглощении света. Устройство такого сенсора является достаточно простым (рис. 9.2): два пластиковых волокна вмонтированы в целлюлозную трубочку, содержащую краситель фиолетовый, иммобилизованный с помощью ковалентного связывания на полиакриламидных микрошариках. Кроме этих микрошариков, внутрь трубочки помещены такого же размера шарики из полистирола для лучшего рассеяния света.

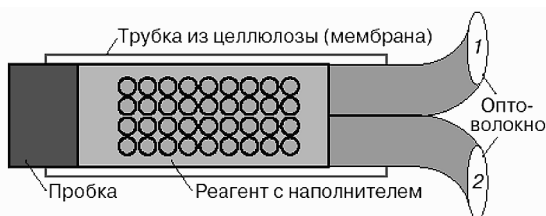


Рис. 9.2. Схема функционирования обратимого волоконно-оптического сенсора для определения кислотности среды:

1 — падающее излучение от источника; 2 — детектируемое излучение

Через одно волокно свет от вольфрамового источника излучения входит, а через другое — выходит. Интенсивность выходящего потока света измеряется детектором, настроенным на соответствующую область длин волн. Пробка на торце трубочки удерживает РСФ механически и препятствует ее взаимодействию с определяемым компонентом в торцевой части.

Подобный оптрод может быть использован и для определения концентрации O_2 . В этом случае сигнал связан с тушением флуоресценции реагента при взаимодействии с кислородом. Такого типа оптроды могут быть использованы и для определения pH в живом организме.

Необратимые оптроды из-за расходования РСФ имеют ограниченный срок службы. Однако его можно продлить заменой РСФ на новую фазу. Стабильный сигнал от этих ВОС может быть получен лишь в условиях стационарного массопереноса определяемого компонента в зону его взаимодействия с РСФ. Любая помеха, нарушающая массоперенос, дает ошибку в показаниях ВОС. Обратимые и необратимые ВОС отличаются друг от друга так же, как потенциометрические ХС от амперометрических. Для последних условия массопереноса в зону реакции с чувствительным слоем определяют стабильность отклика.

В необратимом сенсоре (оптронде) на кислород определяемый компонент диффундирует через селективную мембрану с соответствующим размером пор в полость, содержащую иммобилизованный флуоресцирующий краситель (рис. 9.3). Его свечение гасится в присутствии O_2 пропорционально парциальному давлению кислорода. Степень гашения фиксируется соответствующим устройством. Если резервуар с РСФ достаточно велик, то потребление реагента незначительно и сенсорное устройство может служить долго.

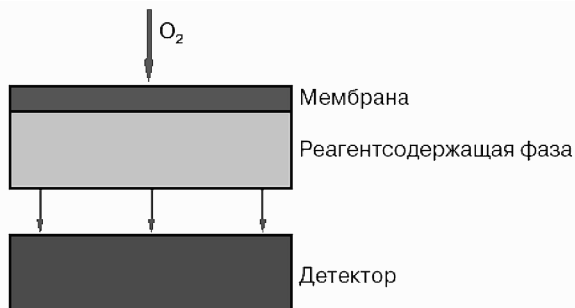


Рис. 9.3. Схема работы необратимого волоконно-оптического сенсора на кислород

К числу недостатков ВОС-технологии следует отнести определенную сложность приборов данного типа в целом: необходимость в стабилизированном источнике возбуждающего света и др., что увеличивает стоимость устройства, его энергопотребление и массогабаритные характеристики.

Необходимо также упомянуть, что значительное число флуоресцентных красителей имеет ограниченное время жизни

9.1. ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЙ ДАТЧИК ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОПАСНЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

Интерес к оптическим датчикам обусловлен рядом их преимуществ: высокой чувствительностью, быстрым срабатыванием, простотой мультиплексирования сигнала и применением интегральных технологий. Однако интегрально-оптические химические датчики наиболее перспективны. Принцип работы интегрально-оптических химических датчиков абсорбционного типа основан на регистрации изменения интенсивности лазерного излучения, проходящего через исследуемую газообразную или жидкую среду (находящуюся рядом с датчиком), на длинах волн, типичных для данного загрязнителя.

В работе [61] интегрально-оптический датчик использовали для демонстрации возможностей обнаружения аммиака (NH_3). Аммиак, наряду с диоксидом азота, оксидом азота, оксидом углерода, бенза-

пиреном и диоксидом серы, входит в список приоритетных веществ, определяющих уровень загрязнения атмосферы в г. Москве и других городах.

Контроль содержания аммиака в воздухе — это самостоятельная важная задача. Действительно, проблемы производства, транспортировки, реализации, хранения и утилизации NH_3 на всех стадиях требуют применения высокоточных быстродействующих датчиков. В микроэлектронной промышленности аммиак образуется при таких технологических процессах, как оксидирование, нанесение слоев кремния, формирование контактов, фотолитография. В частности, при фотолитографии важным направлением по уменьшению молекулярных загрязнителей воздуха является контроль концентрации содержания в воздухе аммиака, а также концентрационных и металлических загрязнителей.

Для снижения числа дефектов микроэлектронных изделий важен контроль органических загрязнителей, которые являются, кроме того, причиной помутнения оптических деталей. Нужно заметить, что аммиак считается также взрыво- и пожароопасным газом.

Разработаны интегрально-оптические химические сенсоры на основе пленки пятиоксида тантала (Ta_2O_5), нанесенной с помощью катодного распыления на стеклянную подложку, и на основе легированного диоксидом свинца (PbO_2) стекла. Схема измерительной установки, использованной для исследования интегрально-оптического химического датчика первого типа, приведена на рис. 9.4.

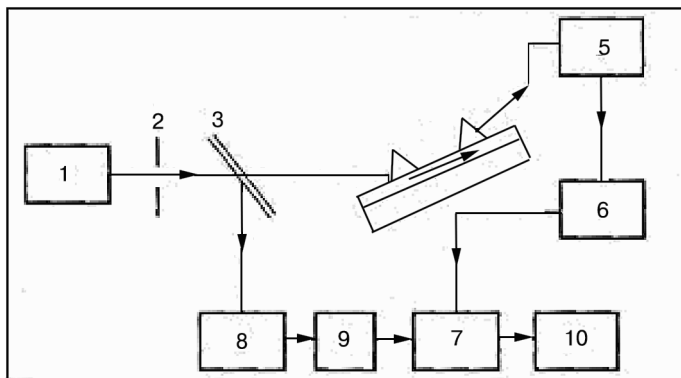


Рис. 9.4. Схема измерительной установки для исследования интегрально-оптического химического датчика первого типа

В качестве источника когерентного излучения применен гелий-неоновый (He-Ne) лазер I с длиной волны излучения $\lambda = 632,8$ нм, совпадающей с одной из линий поглощения аммиака. Далее по ходу лазерного луча находится модулятор 2 (частота модуляции $f = 1$ кГц),

а затем полупрозрачное зеркало 3, разделяющее луч лазера на два луча, один из которых является опорным, а другой вводится в волновод 4 под углом, соответствующим резонансному углу возбуждения для данной волноводной системы. Излучение, прошедшее по волноводу, выводится через призму связи и регистрируется фотоприемником 5, сигнал с которого поступает далее на резонансный усилитель 6, а затем на синхронный детектор 7. Туда же приходит и синхронизирующий сигнал, полученный от опорного луча, который регистрируется фотоприемником 8 и усиливается резонансным усилителем 9. Сигнал с синхронного детектора записывается на устройство 10.

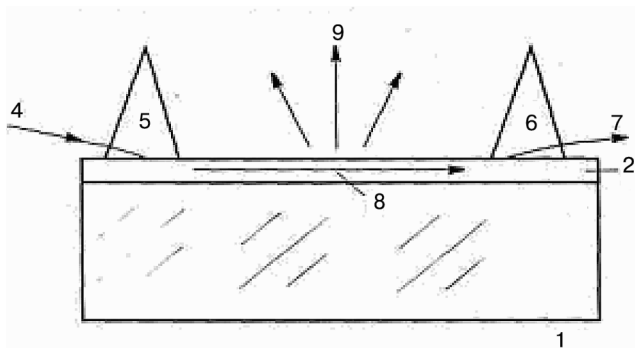


Рис. 9.5. Интегрально-оптический волновод:

1 — обрамляющая среда (воздух); 2 — полноводный слой (пленка из Ta_2O_5); 3 — стеклянная подложка; 4, 7 — вводимое и выводимое излучение гелий-неонового лазера; 5, 6 — призмы ввода и вывода лазерного излучения; 8 — рассеянное на нерегулярностях структуры волновода лазерное излучение

Сенсорная ячейка имела в основе волновод (рис. 9.5), состоящий из пленки Ta_2O_5 , нанесенной с помощью катодного распыления на стеклянную подложку, которая представляла собой пластину из стекла марки К8 с чистотой обработки поверхности по 14-му классу. Длина ячейки (расстояние между вводом и выводом излучения через призмные устройства связи) равнялась 2 см. Измеренное затухание основной TE -моды в волноводe в среднем не превышало 1,5 дБ/см. Для ввода и вывода лазерного излучения были использованы призмы из стекла ТФ-5 с показателем преломления 1,7497 на длине волны 632,8 нм.

На рис. 9.6 приведена зависимость выходной мощности P от времени t , полученная с помощью описанной установки. Регистрация сигнала осуществлялась с помощью механического самописца. Выходная мощность P_0 , измеренная на выходе призмного выводного устройства в отсутствие аммиака, составляла 0,51 мВт. В моменты

времени t_1 и t_2 на сенсорную ячейку поступал аммиак, присутствие которого отмечалось уменьшением выходной мощности. Отношение сигнал/шум при этом было примерно равно 10 (см. рис. 9.5). Время отклика интегрально-оптического датчика составило около 3,5 с.

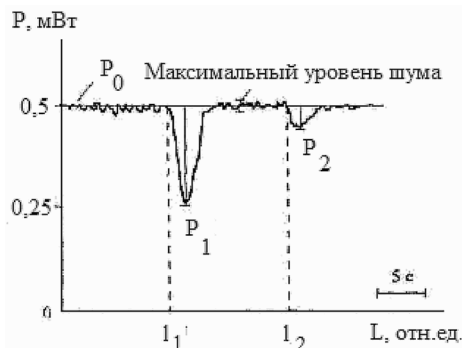


Рис. 9.6. Детектирование аммиака интегрально-оптическим датчиком из пленки Ta_2O_5 , нанесенной с помощью катодного распыления на стеклянную подложку: $\lambda = 0,633$ мкм; $t = 20$ °С; относительная влажность 40 %

В соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера можно записать:

$$P = P_0 \exp(-l\sigma N),$$

где P_0 — световая мощность на выходе волноводной ячейки при отсутствии аммиака; P — выходная световая мощность в присутствии аммиака; l — толщина слоя исследуемой среды (соответствует длине поглощающей ячейки); N — концентрация определяемого вещества; σ — сечение поглощения определяемого вещества, в данном случае аммиака.

Экспериментально измеренные значения составили: $P_0 = 0,51$ мВт; $P_1 = 0,25$ мВт; $P_2 = 0,45$ мВт; $l = 2$ см. Сечение поглощения аммиака σ_{NH_3} на длине волны He-Ne-лазера $\lambda = 0,633$ мкм равно $4 \cdot 10^{-16}$ см².

Из формулы получаем выражение, позволяющее найти величину измеренной в эксперименте концентрации N_{NH_3} :

$$N_{NH_3} = \frac{\ln(P_0/P_{1,2})}{\sigma_{NH_3} \cdot l}.$$

Воспользовавшись вышеприведенной формулой, находим измеренное значение концентрации: $N_{NH_3} = 9,5 \cdot 10^{14}$ см⁻³ для P_1 ; $N_{NH_3} = 1,7 \cdot 10^{14}$ см⁻³ для P_2 , что соответствует относительной объемной концентрации молекул аммиака в воздухе $N_{NH_3}^V \approx 5,9 \cdot 10^{-4}\%$ (около 6 ppm). С учетом известного соотношения получаем величину ми-

нимальной измеренной концентрации аммиака $N_{\text{NH}_3} \approx 4,2 \text{ мкг/м}^3$. Эта величина существенно ниже предельно допустимой концентрации (максимальной разовой ПДК) данного вещества в воздухе $N_{\text{NH}_3}^{\text{ПДК}} = 0,2 \text{ мг/м}^3$. С учетом погрешности окончательный результат измерения концентрации аммиака в воздухе можем записать в следующем виде: $N_{\text{NH}_3} = (1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Интегрально-оптический датчик создан на основе диффузного волновода, изготовленного легированием PbO_2 в стеклянную подложку. Конструкция этого волновода аналогична показанной на рис. 9.6. В качестве подложки волновода здесь также использована пластинка, сделанная из стекла К8 14-го класса чистоты поверхности. Длина сенсорной ячейки (расстояние между призмами ввода и вывода лазерного излучения) 4 см. Призмы связи сделаны из стекла TF-5 с показателем преломления $n = 1,7497$ (для длины волны лазерного излучения $\lambda = 632,8 \text{ нм}$). Измеренное затухание в волноводе с улучшенными свойствами составляло в среднем не более $0,1 \text{ см}^{-1}$ для TE_0 -моды с эффективным показателем преломления $n_{\text{ef}} = 1,521$. Эффективность ввода излучения He-Ne-лазера в диффузионный волновод составляла около 39 %.

Схема измерительной установки, использованной для исследования интегрально-оптического химического датчика второго типа, приведена на рис. 9.7. Эта схема аналогична схеме, приведенной на рис. 9.4. Основное отличие заключается в том, что здесь вместо синхронного детектора и самописца использовалась электронная схема сравнения, на которую поступали сигналы с двух фотодетекторов ФД1 и ФД2, и аналого-цифровое преобразование сигнала. В качестве фотодетекторов применяли фотодиоды типа ФД-256.



Рис. 9.7. Схема измерительной установки, использованной для исследования интегрально-оптического химического датчика, изготовленного легированием PbO_2 в стеклянную подложку

После усиления частотной фильтрации шумов и аналого-цифрового преобразования сигнал регистрировался и обрабатывался компью-

тером. Электронная схема сравнения была изготовлена с использованием прецизионных операционных усилителей.

Отношение сигнал/шум при измерениях было в среднем не ниже 15. Время отклика компьютеризированного интегрально-оптического датчика не превышало 0,2 с (рис. 9.8); при этом датчик достаточно быстро (примерно через 0,3 с) возвращался в исходное состояние и был снова готов к работе. Концентрация аммиака в эксперименте составляла около 4 ppm. Компьютерное моделирование показало, что величина минимальной концентрации аммиака, которая может быть измерена с помощью датчиков данного типа, составляет менее 0,1 ppm при величине сигнал/шум более 20.

Увеличить чувствительность интегрально-оптического химического сенсора можно за счет уменьшения влияния внешнего светового потока (шум внешней засветки) на фотоприемник. В этом случае оптическое излучение с выходной призмы на фотоприемник может подаваться по оптическому волокну, что позволит повысить отношение сигнал/шум.

Повышения отношения сигнал/шум можно достичь также снижением потерь оптической мощности лазерного излучения в волноводной части сенсорной ячейки, например, за счет изготовления подложки с низким уровнем шероховатости поверхности.

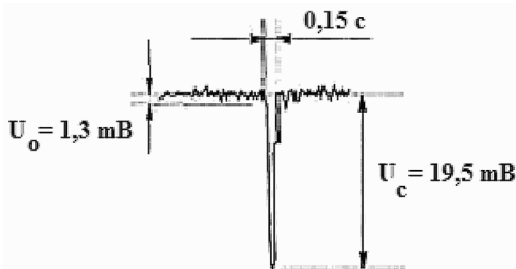


Рис. 9.8. Детектирование аммиака интегрально-оптическим датчиком второго типа:
 $U_{\text{ш}}$ — сигнал шума; U_c — сигнал датчика при наличии аммиака

Кроме того, можно снизить рассеяние лазерного излучения из-за объемных неоднородностей волновода, что дополнительно снизит потери оптической мощности в волноводной части датчика. Помимо этого, существует возможность интеграции многих элементов датчика, включая источник излучения, поглощающую ячейку, фотоприемник на единой подложке, что позволит сделать датчик компактным, повысит стабильность его характеристик и, как следствие, увеличит отношение сигнал/шум.

Сравнение двух исследованных нами интегрально-оптических датчиков показало существенные преимущества датчика второго типа:

- время отклика уменьшилось более чем в 20 раз;
- как следствие, датчик значительно быстрее возвращался в исходное состояние и был готов к работе;
- использование диффузного волновода позволило снизить затухание волноводной моды;
- применение микроэлектронной схемы сравнения на прецизионных операционных усилителях позволило уменьшить размеры всей установки (без компьютера) до размеров интегрально-оптического волновода;
- аналого-цифровое преобразование сигнала, хранение и обработка оцифрованных данных измерений на компьютере открывают широкие возможности для последующей математической и компьютерной обработки данных экспериментов.

При контроле состояния окружающей среды необходимы измерительные средства для определения различных параметров. Интерес к разработке и использованию оптических химических сенсоров связан с их высокими метрологическими характеристиками: чувствительностью, быстротой отклика, большим отношением сигнал/шум, возможностью бесконтактного обнаружения, нечувствительностью к электромагнитным полям, способностью передавать сигнал без искажения на большие расстояния, высокой плотностью передачи данных и удобством мультиплексирования сигналов. Основным недостатком оптических химических сенсоров является чувствительность к свету (хотя и селективная), а также подверженность датчиков на полупроводниковой основе влиянию температуры.

Эти датчики могут найти применение в компьютеризированных системах контроля качества воздуха, например в микроэлектронной промышленности. По нашему мнению, перспективно использование датчиков данного типа не только для исследования газообразных загрязнителей воздуха, но и для исследования веществ, растворенных в жидкостях, например в физико-химических, биомедицинских и экологических исследованиях.

9.2. МОНИТОРИНГ ОХРАНЯЕМЫХ ПЕРИМЕТРОВ И УГЛОВЫХ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ

Актуальной задачей при оснащении изделий авиационной техники является разработка датчиков угловых перемещений, которые входят в состав систем управления самолета, в том числе в систему контроля параметров шасси для измерения величины перемещения штока амортизатора передней и основных опор шасси.

При построении датчика угловых перемещений с учетом данных требований были использованы технические решения, заимствован-

ные из разработанного ранее в НИИФИ датчика углового положения, используемого в составе снаряда профилемера трубы.

В НИИФИ разработан датчик угловых перемещений, преимуществами которого являются: наличие двух измерительных каналов; стойкость к внешним воздействующим факторам (удары, вибрация, влажность и т.д.); погрешность измерения не более 0,2 %.

Конструктивная схема датчика представлена на рис. 9.9. Он состоит из корпуса 7, статора 2, секций питающей обмотки 3, секций измерительной обмотки 4, контактной колодки 5, ротора 6, разъема 7 и платы с микропроцессором (МП) 8.

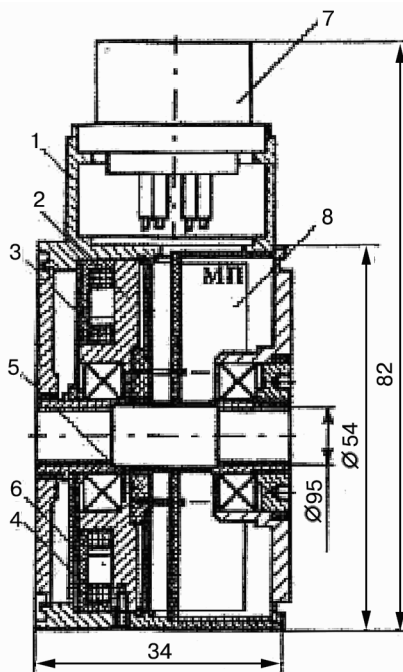


Рис. 9.9. Конструктивная схема датчика угловых перемещений

Корпус датчика изготовлен из немагнитной нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, статор и ротор — из пермаллоя 79 НМ. Ротор крепится на валу датчика при помощи сварки. На корпусе расположен разъем типа СНЦ 27, обеспечивающий соединение датчика с системой. К выводам контактной колодки 5 припаивается плата с МП.

По принципу преобразования датчик является дифференциальным трансформаторным. В нем секции измерительной и питающей обмоток наматываются двойным проводом и располагаются вокруг двух полюсов статора, имеющих форму секторов с углом 180°.

Для обеспечения максимального выходного сигнала с чувствительного элемента (ЧЭ) обмотки соединены последовательно встречно (рис. 9.10).

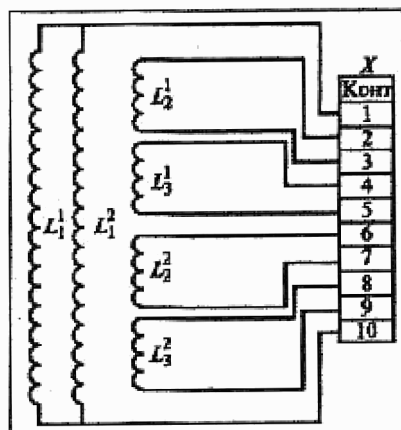


Рис. 9.10. Схема включения обмоток датчика угловых перемещений

При выходе из строя (обрыве) одной из питающих обмоток количество витков уменьшится в 2 раза, следовательно, протекающий по обмотке питания ток увеличится в 2 раза. Согласно выражению, приведенному ниже, величина магнитного потока останется такой же, как и при наличии двух питающих обмоток:

$$E = \omega I_1 \frac{W_1 W_2}{\sum \frac{l_i}{\mu_i \cdot S_i} + \frac{\delta}{\mu_0 \cdot S} + \frac{P_{ст}}{\omega \cdot \Phi^2}},$$

где ω — круговая частота тока питания; I_1 — амплитуда тока питания; W_1, W_2 — число витков питающей и измерительной обмоток; μ_i — магнитная проницаемость i -го участка магнитопровода; l_i — длина i -го участка магнитопровода; S_i — площадь поперечного сечения i -го участка магнитопровода; μ_0 — магнитная проницаемость воздушного зазора; S — площадь поперечного сечения воздушного зазора; $P_{ст}$ — мощность потерь на гистерезис и вихревые токи; Φ — действующее значение магнитного потока.

Отметим, что теория расчета взаимоиндуктивных (трансформаторных) датчиков с переменным магнитным сопротивлением достаточно полно разработана и изложена в книгах. Поэтому их расчет не представляет особых затруднений.

Датчик работает следующим образом: при подаче на обмотку питания переменного тока в секциях измерительной обмотки индуцируется переменная ЭДС, амплитуда которой зависит от положения якоря относительно полюсов статора. МП преобразует выходные сигналы синусоидальной формы с ЧЭ в двоичный код. Микропроцессорная обработка сигнала позволяет обеспечить основную погрешность датчика не более 0,2 %.

Контрольно-измерительная система предназначена для удаленного мониторинга охраняемых периметров, включая полосы отчуждения подземных трубопроводов, телекоммуникационных линий, электрических кабелей и т.п. В частности, система может применяться для обнаружения строительной техники в зоне прокладки трубопровода или кабеля с целью предупреждения несанкционированных строительно-монтажных работ, представляющих опасность для контролируемого объекта.

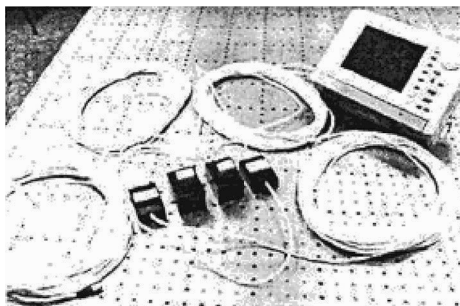


Рис. 9.11. Внешний вид ВОЛС-датчика угловых перемещений

Система также может применяться для предупреждения незаконного проникновения на охраняемые объекты. Конструктивно система состоит из блока обработки информации и протяженной волоконно-оптической линии, размещаемой на некоторой глубине под землей.

На волоконно-оптической линии размещаются амплитудные измерительные преобразователи, которые служат для регистрации давления на грунт, создаваемого крупной строительной техникой или иными объектами в контролируемой зоне [62].

Система позволяет объединить в своем составе до нескольких тысяч измерительных преобразователей, мультиплексирование сигналов которых осуществляется на основе методов оптической временной рефлектометрии, что позволяет за время менее 1 мин вывести на удаленный терминал информацию о местоположении и массе обнаруженной в контролируемой полосе отчуждения единицы строительной техники или иного объекта. Система невосприимчива к электромагнит-

ным помехам и устойчива к агрессивному воздействию внешней среды. Основные технические характеристики:

- пороговая чувствительность измерительных преобразователей 0,5 кг;
- максимальная точность регистрации местоположения обнаруженного объекта 1 м;
- максимальная длина контрольно-измерительной линии 160 км;
- время опроса контрольно-измерительной системы не более 1 мин;
- количество измерительных преобразователей в составе контрольно-измерительной системы до 3000.

9.3. СЕНСОРЫ ТЕМПЕРАТУРЫ

Из всех физических величин, несомненно, наиболее часто измеряется температура. Действительно, температура представляет собой очень важную характеристику состояния вещества, которая отражает как непрерывные изменения состояния, например изменения давления и объема газа, так и скачкообразные, например фазовые превращения или магнитные и электрические точки Кюри.

Благодаря многообразию свойств веществ и физических явлений, зависящих от температуры, создано большое количество методов измерения:

- оптические методы, основанные на изменении спектрального распределения испускаемого излучения или уширения спектральных линий вследствие эффекта Доплера, обусловленного тепловым движением молекул;
- механические методы, основанные на расширении твердого тела, жидкости или газа при постоянном давлении, на изменении давления насыщенного пара или скорости звука;
- электрические методы, основанные на зависимости от температуры сопротивления или его собственного шума, на эффекте Зеебека или на зависимости частоты колебаний кварцевого кристалла от температуры.

При измерении температуры в жидкостях и газах возникают свои трудности. Теплообмен между зондом и такой средой сильно зависит от параметров, характеризующих свойства среды, — вязкости, теплопроводности и скорости, и одновременно от времени запаздывания зонда, отличия его температуры от температуры среды в условиях равновесия и от его саморазогрева в процессе измерений (например, в случае термометра сопротивления).

Трубопровод, по которому течет поток, обычно имеет температуру, отличную от температуры текущей среды. В связи с возникающими при этом радиальными градиентами температуры встает задача о наилучшем расположении зонда в потоке. Кроме того, в ряде случаев

радиационный теплообмен между зондом и стенками канала может приводить к существенному изменению равновесной температуры зонда. Наконец, при больших скоростях течения в жидкостях может происходить нагрев зонда вследствие трения, а в газах — нагрев из-за сжатия газа перед препятствием, которое представляет собой зонд.

Обычно величина электрического сопротивления материала зависит от его температуры T :

$$R(T) = R_0 \cdot F(T - T_0),$$

где R_0 — сопротивление при температуре T_0 , а функция F является характеристикой материала и равна единице при $T = T_0$. Так, для металлов

$$R(T) = R_0 (1 + AT + BT^2 + CT^3),$$

где T выражается в $^{\circ}\text{C}$, а $T_0 = 0^{\circ}\text{C}$.

Для термисторов, изготавливаемых из смесей полупроводниковых оксидов:

$$R(T) = R_0 \exp [B (1/T - 1/T_0)],$$

где T — абсолютная температура.

Коэффициенты в законе изменения R обычно известны из серии измерений при нескольких температурах; поэтому, измерив величину R , можно определить температуру термометра.

Основное отличие термометров сопротивления этого типа состоит в том, что их чувствительность к температуре значительно выше (приблизительно в 10 раз), чем металлических. Кроме того, их температурный коэффициент обычно отрицательный и сильно зависит от температуры. Они изготавливаются из смесей поликристаллических полупроводниковых оксидов металлов (MgO , MgAl_2O_4 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 , Co_2O_3 , NiO , ZnTiO_4).

Порошки оксидов спекаются в форме под давлением и упрочняются посредством поверхностного обжига при температуре порядка 1000°C в контролируемой атмосфере. Металлические выводы припаиваются к двум точкам предварительно металлизированной поверхности полупроводника. Термисторы выпускаются в виде дисков, цилиндров, колец, шариков. Чувствительный элемент может иметь защитный корпус или капсулу. Высокие значения удельного сопротивления используемых материалов позволяют получить необходимые сопротивления при малой массе и, следовательно, малых размерах (порядка 1 мм). Вследствие этого термисторы имеют малые габариты, что позволяет проводить измерения температуры практически в точке, и малую теплоемкость, т.е. малую инерционность.

Надежность термистора зависит от его конструкции и условий эксплуатации. Защитный корпус или капсула термистора защищает его от химического воздействия и повышает надежность. Следует избегать тепловых ударов, поскольку они могут привести к растрескиванию материала термистора. Температурный диапазон применения термисторов различных типов — от нескольких градусов абсолютной температуры до 300 °С. Их можно применять и за пределами данного диапазона, но при этом возникает серьезная опасность существенного изменения номинального сопротивления датчика.

Без специального отбора взаимозаменяемость термисторов одного и того же типа весьма посредственна, поскольку обычные отклонения сопротивления от номинальной величины составляют $\pm 10\%$.

Исследуя ширину фотонной запрещенной зоны (ШФЗ) в частицах SiO_2 , осажденных из коллоидных суспензий, экспериментально показано, что спектральная соответствующая ШФЗ коррелирует со степенью упорядоченности микроструктуры. Получен оптический температурный сенсор на основе термооптических различий между SiO_2 и органической жидкостью, инфильтрованной в частицы. Таким образом, показана возможность создания оптических устройств на основе легко создаваемых разупорядоченных структур, например фотонных стекол [63].

9.4.1. ВОДТ — датчик температуры

В настоящее время распространены волоконно-оптические датчики температуры (ВОДТ) амплитудного типа, в которых модуляция проходящего (или отраженного) света при изменении температуры осуществляется за счет зависимости поглощения или отражения среды (кристаллы, специальные волокна и т.д.) от температуры. При создании таких датчиков обычно используется эффект сдвига края зоны собственного поглощения в полупроводниках от температуры, обусловленный температурной зависимостью ширины запрещенной зоны материала. Для ряда полупроводниковых материалов (GaAs , InP , Si и т.д.) край зоны собственного поглощения находится в спектральной области прозрачности кварцевых волоконных световодов в диапазоне длин волн $\lambda = (0,6-1,6)$ мкм.

Таким образом, на основе эффекта температурного сдвига края зоны собственного поглощения в полупроводниках возможно построение достаточно чувствительных, простых и недорогих ВОДТ методами групповой технологии, в том числе с минимально возможными размерами чувствительных элементов. Данный метод используется в ВОДТ (рис. 9.12), содержащем:

- волоконно-оптический световод ВОС, соединенный с термочувствительным элементом ТЧЭ с помощью согласующего слоя;

- волоконно-оптический разветвитель ВР, подключенный к входу фотоприемного устройства;
- узкополосные фильтры $\Phi 1$ — $\Phi 4$; два источника света с разными длинами волн;
- делительный кубик;
- фотоприемник опорного сигнала ОФП; электрические цепи обратной связи.

Спектральный диапазон одного из источников света находится в пределах растянутой области края собственного поглощения ТЧЭ, а другого — за пределами этой области.

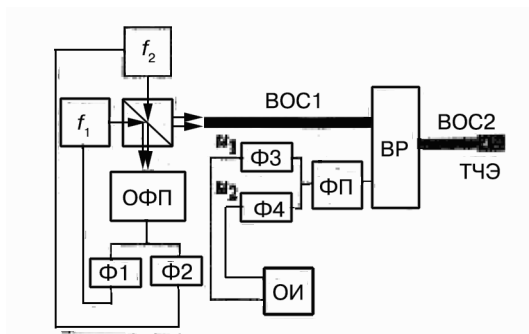


Рис. 9.12. Функциональная схема ВОДТ

Источники света создают световые потоки, модулированные по интенсивности сигналами фиксированных частот f_1 и f_2 соответственно. Часть излучения с помощью делительного кубика поступает в опорный фотоприемник ОФП, выходной сигнал которого, разделенный с помощью фильтров $\Phi 1$ и $\Phi 2$, пропускающих сигналы с частотами модуляции f_1 и f_2 , служит для стабилизации интенсивности источников света с помощью цепей обратной связи. Другая часть светового потока через ВОС1 и ВОС2 поступает к ТЧЭ, после отражения от которого принимается фотоприемником ФП. Фильтры $\Phi 3$, $\Phi 4$, настроенные на частоты модуляции f_1 и f_2 , вычисляют сигналы, соответствующие разным источникам света, после чего в устройстве обработки и индикации ОИ определяется отношение указанных сигналов. Благодаря операции деления сигналов ослабляется воздействие на точность измерения различных дестабилизирующих факторов, изменяющих светопропускание волоконно-оптической схемы ВОДТ.

На одной торцевой стороне ТЧЭ, выполненного в виде полупроводниковой структуры, сформированы отражающее покрытие и неотражающая часть в виде кольца с центром на геометрической оси третьего световода (рис. 9.13). Неотражающее покрытие ТЧЭ может быть выполнено либо специальным образом (нанесением на

внешнюю поверхность полупроводника просветляющего покрытия, матированием периферийной области ТЧЭ), либо сам ТЧЭ выполняется в виде профилированного элемента с периферийной частью в виде кольца, имеющей большую толщину, чем центральная, чтобы нежелательные лучи поглощались в утолщенной части ТЧЭ, не достигая поверхности. Роль отражающего покрытия могут играть, например, металлические пленки или диэлектрические многослойные интерференционные зеркала, сформированные на внешней поверхности ТЧЭ.

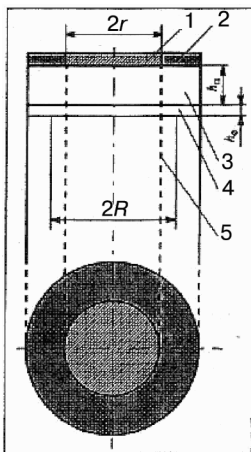


Рис. 9.13. Структура термочувствительного элемента:

1 — отражающее покрытие; 2 — неотражающее покрытие; 3 — полупроводниковый элемент; 4 — согласующий слой; 5 — волоконно-оптический световод

Описанный ВОДТ обладает свойствами, характерными для волоконно-оптических датчиков: работоспособен в диапазоне температур $-60 \dots +300 \text{ }^\circ\text{C}$, в том числе в условиях воздействия мощных электромагнитных полей и высокого уровня радиации, без потери точности.

Наиболее распространена для сенсорики **золь-гель-технология**, в которой из раствора конденсируют наночастицы оксида металла, а затем наносят их в виде пасты на поверхность сенсора. После просушки и запекания образуется пористый керамический газочувствительный слой с хорошей адгезией к основанию. При использовании мембранных конструкций размеры нагревателя становятся соизмеримы с толщиной газочувствительной пленки, и при тепловом ударе в момент включения может произойти отслоение.

Для мембран следует использовать **метод лазерной абляции**, при котором импульс лазера испаряет мишень из оксида металла (можно даже изготовить мишень с добавками катализатора). Микрокапли оксида в горячем состоянии оседают на рабочей поверхности сенсоров, расположенных вокруг мишени. На подложке образуется тонкий, прочный, пористый и высокочувствительный слой оксида.

Работы последних лет показывают, что в наногетерогенных пленочных структурах, представляющих собой тонкие пленки одного материала с диспергированными частицами другого материала размером 10–100 нм при таком же среднем расстоянии, между ними может возникнуть особый тип взаимодействия, связанный со взаимодействием заряженных малых частиц. Поскольку малые частицы объединяются в ансамбль, свойства которого определяются процессами перераспределения заряда в нем за счет внешнего воздействия, наногетерогенные структуры обладают необычными фото- и газочувствительными свойствами, характерными только для таких структур. В частности, в данных системах уже при комнатной температуре наблюдается высокий (6–10 порядков) отклик электропроводности при малом времени его формирования в результате адсорбции различных видов газов и паров.

За последние 20–25 лет большое развитие получили **плазмохимические технологии синтеза** мелко- и ультрадисперсных порошков простых и сложных оксидов, которые используются для производства различных типов керамик, металлорежущего инструмента, абразивов, ферритов, люминофоров, катализаторов, магнитных носителей памяти, фильтров и т.п. Все реализованные процессы основаны на применении электродуговых, высокочастотных (ВЧ) или сверхвысокочастотных (СВЧ) плазмотронов с вихревой стабилизацией разряда потоком плазмообразующего газа атмосферного давления. В качестве сырья для высокоэкономичного производства оксидов используют хлориды, растворы азотнокислых солей, карбонилы, металлоорганические соединения.

10.1. НАНОТЕХНОЛОГИЯ В СЕНСОРИКЕ

Одним из перспективных направлений улучшения активности, селективности, времени экспонирования в газах и других параметров сенсоров является создание новых газочувствительных материалов на основе оксидных наноструктур. Проведенные исследования по допированию наноструктурного оксида олова медью, никелем и платиной показали, что сопротивление полученных материалов увеличивается, однако отклик к наличию газов (сероводород, углекислый газ, угарный газ) увеличивается более чем в 1000 раз, а время отклика уменьшается до 45–60 с.

Особое влияние на электрофизические и газочувствительные характеристики сенсора оказывают микроструктура материала пленки, метод ее формирования и микрорельеф поверхности. Традиционная технология изготовления тонкопленочного газочувствительного элемента в качестве заключительного этапа включает в себя операцию модификации структуры пленки с целью увеличения площади ее поверхности (рис. 10.1). Для исследований топологий поверхностей применялась атомно-силовая микроскопия (АСМ), которая позволяет получать данные о микрорельефе исследуемой поверхности в нанометровом диапазоне.

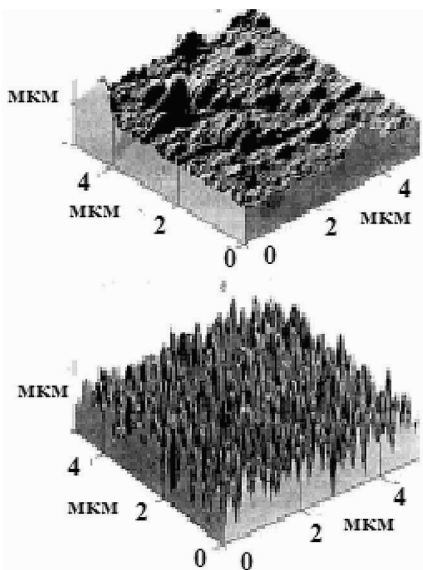


Рис. 10.1. Топология поверхности пленок SnO_2 (верхний рисунок) и модифицированной введением теллура и йода тех же пленок

Если в качестве подложки при создании резистивного тонкопленочного газового сенсора использовать матрицу синтетического опа-

ла, которая будет играть роль рельефообразующей основы, то необходимость в модификации поверхности пленки отпадет.

Была выявлена зависимость топологии поверхности пленки на синтетическом опале от ее толщины. Как видно из приведенных на рис. 10.2 сканов, с ростом толщины пленки на поверхности ОМ рельеф значительно меняется, шероховатость увеличивается, т.е. площадь поверхности возрастает.

Также топология поверхности значительно зависит от метода нанесения. На рис. 10.2 показан микрорельеф поверхности пленки меди, сформированной на опале методом термического испарения, а на рис. 10.3 — методом магнетронного распыления.

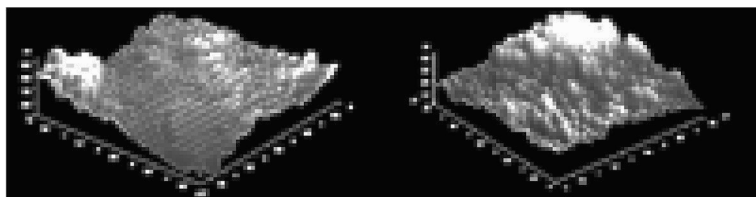


Рис. 10.2. Результаты измерения на АСМ: пленка меди, нанесенная методом термического испарения в вакууме: толщина пленки на образце, расположенном слева, меньше, чем на соседнем образце

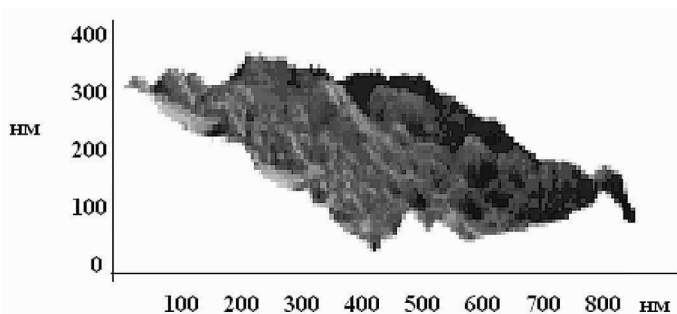


Рис. 10.3. Результаты измерения на АСМ: пленка олова, сформированная методом магнетронного распыления

Однако степень чистоты получаемых продуктов синтеза редко превышает 98–99 %. Попытки использования порошков чистых металлов в качестве сырья для производства высокочистых оксидов оказались малопродуктивными из-за особенностей имеющегося технологического оборудования: подача сырья такого типа непосредственно в зону энерговода ВЧ и СВЧ плазмотронов с вихревой стабилизацией разряда приводит к запылению кварцевых элементов плазмотронов, через которые осуществляется подвод энергии, а по-

дача сырья после зоны энерговода резко снижает эффективность процесса из-за уменьшения энтальпии плазмы в данной области.

Получение же высокочистых продуктов с использованием электродуговых плазмотронов вообще невозможно из-за сильной эрозии электродов в разряде. Принципиально новые возможности для синтеза высокочистых материалов открывает применение СВЧ плазменной установки «Фиалка-6» с безвихревым прямотруйным потоком плазмы.

При создании новых конструкционных и функциональных материалов методами компактирования порошков решающее значение во многих областях их применения имеет степень чистоты используемых компонентов, а также наличие у них ряда особых физико-химических свойств. Прежде всего это относится к материалам для электроники, медицины, химического катализа, керамикам и материалам для аэрокосмических отраслей техники. Повышение степени чистоты компонентов композиционных материалов сопряжено со значительным усложнением соответствующих технологий, что отражается на их стоимости.

Эту закономерность иллюстрирует табл. 10.1, в которой представлена стоимость порошков некоторых оксидов в зависимости от степени их чистоты. Цены взяты из каталога и относятся к порошкам обычного гранулометрического состава в термодинамически стабильном фазовом состоянии. Очевидно, что стоимость ультрадисперсных порошков с размерами частиц 10–1000 нм, порошков в метастабильном фазовом или прецизионно-легированном состоянии, а также порошков с регулярной формой частиц может быть во много раз выше, во-первых, из-за наличия у них новых физико-химических и потребительских свойств и, во-вторых, вследствие определенных технологических трудностей синтеза материалов такого типа.

Ученые всего мира ищут новые материалы, например используют алмазоподобные пленки и фуллерены, а также органические материалы, которые обеспечивают снижение рабочей температуры и мощности.

Таблица 10.1

Порошок оксида	Стоимость порошков оксидов, долл./кг			
	Степень чистоты, %			
	99,998	99,98	99,9	99
Al ₂ O ₃	1750	489	451	35
Fe ₂ O ₃	4365	2100	550	21
Y ₂ O ₃	2510	960	—	—
ZrO ₂	—	2800	—	140

В связи с этим большую важность представляет разработка технологий получения высокочистых порошков и тонких пленок функциональных материалов.

10.2. ЭКСТРАКЦИОННО-ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Способ синтеза материала оказывает значительное влияние на его свойства. Среди методов пленочной технологии интерес представляют растворные методы. Полное смешение компонентов в растворе способствует получению гомогенных или однородных смесей продуктов пиролиза и обеспечивает легкость регулирования соотношений компонентов в растворе и введения допирующих элементов. Методы получения пленок из растворов отличаются простотой и в то же время используют процессы самоорганизации и структурообразования.

Автором [64] для получения пленок оксида олова использован экстракционно-пиролитический метод, сущность которого заключается в экстракционном извлечении целевых компонентов из водных растворов их солей, смешивании экстрактов в требуемом соотношении, нанесении истинного раствора на подложку и последующей термической обработке. В качестве экстрагента использована смесь карбоновых кислот нормального строения (каприловая, каприновая, энантовая, пеларгоновая, молиновая, янтарная), и процесс экстракции осуществлялся по катионообменному механизму. При экстракции в органическую фазу не экстрагируются анионы неорганических солей и происходит очистка от катионных примесей.

Для уточнения ранее заданной концентрации карбоксилата олова производилась реэкстракция из 1 мл экстракта в 50 мл раствора HCl. Реэкстракт был проанализирован методом атомной абсорбции на приборе ААС-1М. Таким образом, получена чистая органическая соль металла в жидкой фазе с точной концентрацией по металлу.

С целью изучения процессов термического разложения экстрактов металлов были проведены термогравиметрические измерения на приборе дериватограф Q-1000. Навеска 50 мг пасты карбоксилатов металлов помещалась в Pt-тигель и нагревалась с постоянной скоростью 10 °C/мин.

Карбоксилат олова разлагается в три стадии: 120–300 °C — испарение растворителей 25 %; 300–370 °C — термическое разложение карбоксилатов с потерей 40% массы; и 5% массы теряется за счет горения газовой фазы в области температур 370–470 °C. Таким образом, оксид олова формируется при температуре 400 °C и окончательное формирование структуры происходит при 470 °C (рис. 10.4).

Термограмма растворов показала, что переход компонентов в твердое состояние осуществляется при температуре 440–540 °C. Расчет по кривым потери веса свидетельствует об образовании оксида.

Рентгенофазовый анализ образцов оксида олова показал (рис. 10.5), что после пиролиза при 400 °C пленка обладает кристаллической струк-

турой, однако широкие пики свидетельствуют о малом размере кристаллитов. С повышением температуры отжига (рис. 10.6) интенсивность пиков РФА увеличивается, что свидетельствует о росте кристалличности продукта; размер зерен увеличивается, поскольку пики РФА сужаются. Известно, что с уменьшением размера зерна сопротивление пленки растет, однако ее чувствительность увеличивается.

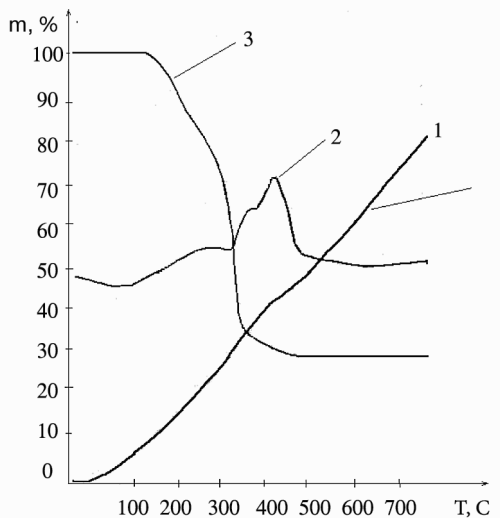


Рис. 10.4. Термическое разложение карбоксилата олова

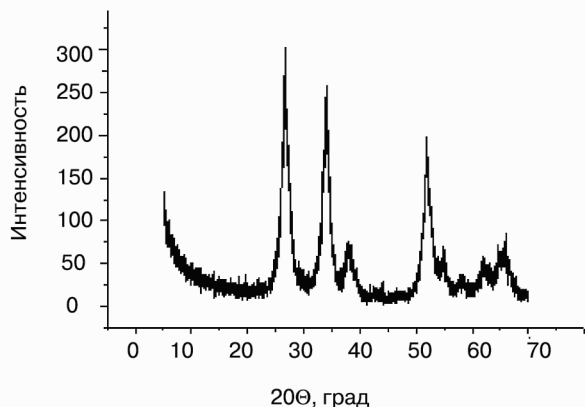


Рис. 10.5. Рентгенофазовый анализ пленок SnO_2 после пиролиза при $400\text{ }^\circ\text{C}$

С целью осуществления контролируемой технологии была разработана методика определения толщины пленки по расклинивающе-

му давлению, которое определяется по поверхностному натяжению растворов. Установлено, что толщина смачивающей пленки достигает 77–91 нм. Толщину твердой пленки рассчитали из данных термогравиметрического анализа (ТГА). Наименьшая толщина составила 10,7 нм для оксида цинка и наибольшая — 26,4 нм для оксида олова, а для оксида индия — 19,2 нм. Для получения тонких пленок можно использовать разбавленные растворы.

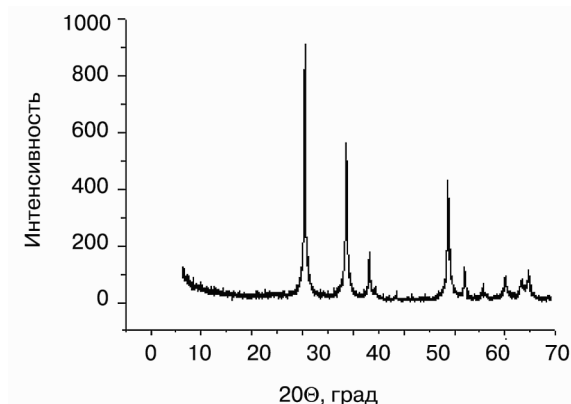


Рис. 10.6. Рентгенофазовый анализ пленок SnO_2 после отжига при 500 °С

Нанесение пленок на подложку осуществлялось методами погружения и центрифугирования, при этом последний метод позволял улучшить качество пленок. Было замечено: если подложку вытягивать медленно из раствора, то пленка получается равномерной. После нанесения смачивающей пленки, т.е. слоя, удерживаемого подложкой, производилось подсушивание пленки над нагревателем при 120–140 °С. Затем пленку помещали в вертикальную печь на одном уровне с термопарой, регулирующей температуру через лабораторный автотрансформатор и цифровой вольтметр. После пиролиза карбоксилатов металлов в течение 3–5 мин подложку с оксидной пленкой охлаждали вне печи в течение 2 мин и наносили следующий слой.

Микроструктура пленки SnO_2 , исследованная методом атомно-силовой микроскопии, показана на рис. 10.7. Термическое разложение карбоксилата олова на подложке приводит к образованию большого количества центров зародышеобразования и к формированию нанокристаллической структуры пленок после отжига при 500 °С.

Для оценки сопротивления пленок с помощью мегомметра Е6–4д были изготовлены плоские контакты. Измерение ионной и электронной проводимости пленок осуществлялось по специально разработанной методике с использованием прибора Е–7–11.

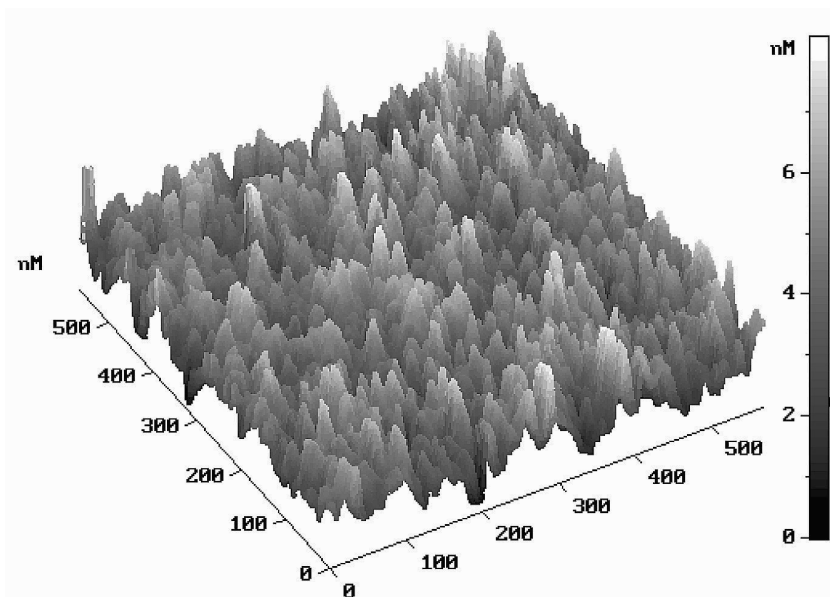


Рис 10.7. Микрофотография пленки SnO_2 , полученной методом пиролиза карбоксилата олова на стеклянной подложке

На рис. 10.8 показана зависимость сопротивления пленки R от температуры отжига. В области температур $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ пленка содержит органическую фазу и имеет сопротивление порядка 3 МОм . В области $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ сопротивление пленки снижается в связи с образованием твердого оксидного слоя. В интервале $430\text{--}490\text{ }^\circ\text{C}$ сопротивление минимально. Повышение температуры приводит к росту сопротивления пленки в связи с укрупнением зерен и, возможно, нарушением целостности пленки.

В области температур синтеза пленки $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ она обладает минимальным сопротивлением ($1,2\text{--}2,3\text{ кОм}$), поскольку согласно ДТА в этой области образуется твердый оксид олова с дефектной структурой. При повышении температуры до $470\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ происходит стабилизация структуры и сопротивление возрастает ($0,5\text{--}1,0\text{ МОм}$).

Со временем происходят изменения в поверхностном составе пленок, и сопротивление в течение $2\text{--}3$ дней увеличивается до $6\text{--}8\text{ МОм}$. Проведение изотермического отжига состарившихся пленок при $450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин привело к снижению сопротивления до 1 МОм , а в течение одного часа — до $0,6\text{--}0,7\text{ МОм}$.

Проблема измерения проводимости тонких пленок не может быть решена корректно с использованием зондов, поскольку не удастся исключить влияние подложки, а также оператора, проводящего из-

мерения. Нами предложен эффективный метод измерения проводимости оксидных пленок. Измерение параметров тонких пленок производится с помощью конденсатора, состоящего из двух гребенок, напыленных на подложку. Такое решение позволяет оптимально уменьшить влияние параметров подложки на результаты измерений.

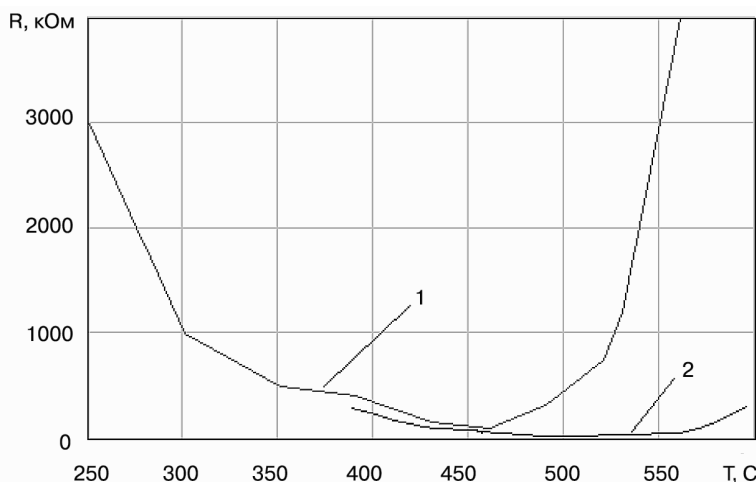


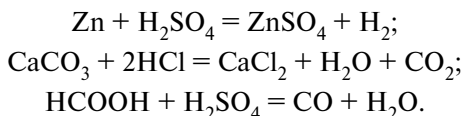
Рис. 10.8. Зависимость сопротивления пленки SnO_2 от температуры синтеза на стеклянной подложке:
1 — экспериментальные данные; 2 — литературные данные

Исследовали зависимость изменения емкости от температуры нагрева данной пленки. Выяснили, что при увеличении нагрева пленки емкость уменьшается. При температуре 400°C величина емкости стремится к нулю. Соответственно снижается сопротивление пленки (рис. 10.9).

Показано, что в пленках SnO_2 электронная проводимость отсутствует, а ионная проводимость, обусловленная движением дырок, повышается с увеличением температуры от 23 до 400°C . Проводимость максимальна при температуре 350°C , а далее снижается. Снижение проводимости при высоких температурах связано с дополнительным окислением исследуемой пленки.

Для получения требуемых газов в необходимых количествах применяли специальное приспособление, в котором происходила реакция химических веществ с выделением газа.

Ниже представлены уравнения для получения газа H_2 и CO_2 :



Навески Zn или CaCO_3 располагали в колбе Вюрца. Добавляли необходимое количество соответственно H_2SO_4 или HCl с определенной дозировкой через делительную воронку. В результате взаимодействия этих веществ получали рассчитанное количество H_2 или CO_2 . Для того чтобы получить требуемое количество газа, проведен расчет количества исходных компонентов, в результате взаимодействия которых получается необходимый газ.

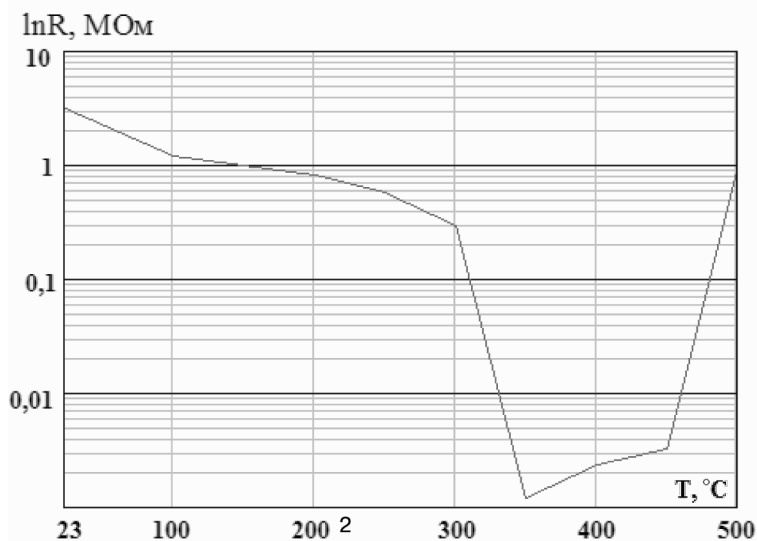


Рис. 10.9. Зависимость сопротивления при различных температурах на измерительной ячейке

Выделяющийся газ поступает в печь, где при определенной температуре устанавливают подложку с исследуемой пленкой.

В результате проведения эксперимента с CO_2 получили зависимость изменения сопротивления пленки SnO_2 от концентрации газа при температурах 350 и 400 °C (рис. 10.10). Сенсор на детектирование CO_2 работает в интервале температур 300–350 °C. При более низких температурах наблюдается неудовлетворительный отклик сенсора на CO_2 .

При проведении эксперимента на детектирование H_2 выяснили, что сопротивление пленки в среде H_2 увеличивается, в то время как в среде CO_2 — уменьшается. Измерения с газом H_2 проводили при температуре 300 °C. На рис. 10.11 показана зависимость сенсорного отклика на H_2 пленок SnO_2 при различных температурах. Известно, что сенсоры на основе оксида олова изменяют свое сопротивление в присутствии окислительных или восстановительных газов в связи с адсорбцией или десорбцией O , O^- или O^{2-} . При этом изменяется поверхностная электронная плотность. Адсорбированные газы улавливаются границами

зерен с увеличением зернограничного потенциального барьера. Это приводит к увеличению сопротивления материала.

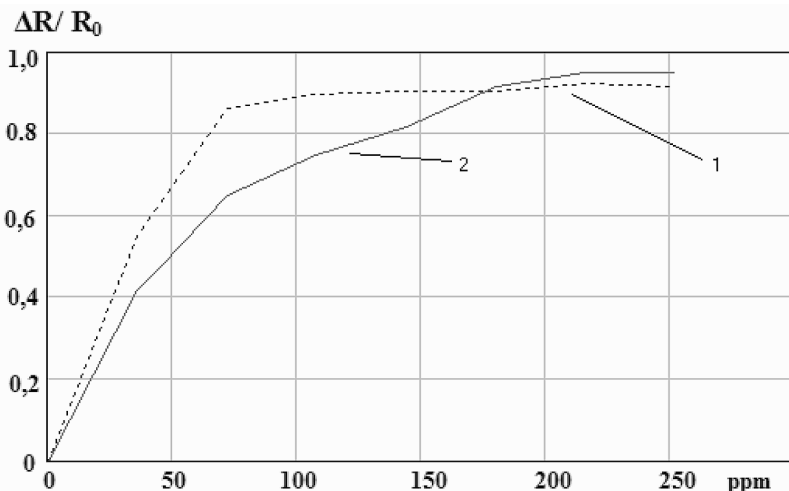


Рис. 10.10. Зависимость изменения сопротивления пленок SnO_2 при различной концентрации CO_2 на измерительной ячейке при 400 °C (1) и 350 °C (2), где ΔR — разность между значениями сопротивления пленки на воздухе и в CO_2 ; R_0 — сопротивление исследуемой пленки на воздухе при $T = 350$ °C

Для восстановительных газов адсорбция приводит к истощению носителей заряда и поэтому снижает сопротивление через понижение потенциального барьера на границах зерен.

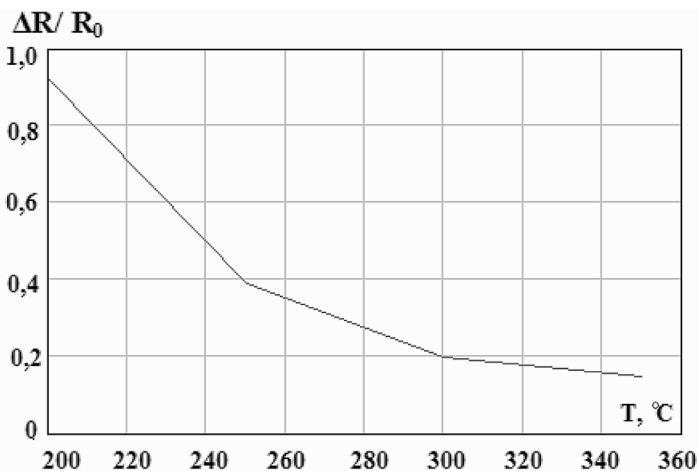


Рис. 10.11. Зависимость величин изменения сопротивления пленки SnO_2 в среде H_2 при различных температурах, где ΔR — разность между значениями сопротивления пленки на воздухе и в H_2 ; R_0 — сопротивление исследуемой пленки на воздухе при $T = 350$ °C

Сенсорный отклик на этанол зафиксирован при температуре 150 °С (рис. 10.12).

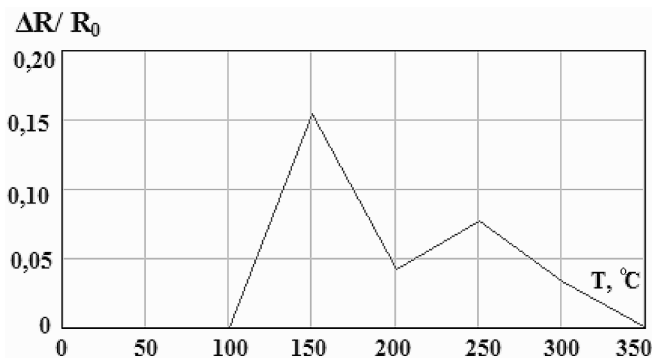


Рис. 10.12. Зависимость величин изменения сопротивления пленки SnO₂ в среде этанола при различных температурах

Как показал А.К. Пал [65], активной сенсорной частью в оксиде олова является нестехиометрия и дефицит кислородных атомов. Оксид олова, несущий нейтральный заряд, содержит в своем составе ионы Sn²⁺ наряду с ионами Sn⁴⁺. Двухвалентные ионы олова Sn²⁺ действуют как доноры электронов в окислительно-восстановительном процессе.

При повышении температуры адсорбция атмосферного кислорода имеет место главным образом на поверхности SnO₂ кристаллитов и кислород принимает электроны, которые отдают полупроводниковые *n*-типа SnO₂ кристаллиты. Поэтому кислородные атомы на поверхности ионизируются с образованием O₂⁻, O⁻, O²⁻ анионов. Такие анионы образуют активные химические центры, придавая структуре сенсорные свойства.

Возможная реакция на активной поверхности SnO₂, экспонированной в восстанавливающем газе, может быть описана уравнением



При отсутствии восстанавливающего газа электроны покидают связанные состояния при восстановлении молекулярного кислорода, образуя ионы O⁻, поэтому SnO₂ приобретает высокое сопротивление. Восстанавливающие газы, такие как водород, бензин, реагируют с кислородными анионами O⁻, и электроны возвращаются в связанные состояния. Это ведет к увеличению проводимости пленок.

Таким образом, пленки оксида олова, полученные с применением простой и малозатратной технологии, проявляют хорошие сенсорные свойства. Использование растворной технологии способствует получению нанокристаллического материала. Кроме того, возможно

получение наноразмерных покрытий на субстратах различной формы и размеров. Установлены оптимальные условия получения пленок с максимальной чувствительностью к углекислому газу, водороду и этанолу.

10.3. ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ

Эксперимент проводили на тонкопленочных металлополимерных композитах, полученных сосаждением в вакууме паров палладия и параксилена на охлаждаемую до 77 К подложку. При нагревании до комнатной температуры происходила полимеризация мономера и образовывалась тонкопленочная структура из полипараксилилена (ППК) с диспергированными в ней наночастицами палладия (ППК/Pd). Размер таких частиц и среднее расстояние между ними в основном определяются соотношением интенсивностей потоков металла и мономера.

Важно отметить, что полимерная матрица пористая, так что практически все наночастицы доступны для реакционной среды. В ходе работ были получены наногетерогенные тонкопленочные структуры ППК/Pd, электрофизические характеристики которых определяются кооперативными эффектами в ансамбле наночастиц палладия.

Оказалось, что стационарное значение электропроводности при напуске 0,1 Торр водорода и последующей откачке устанавливается за 30–90 с при комнатной температуре (рис. 10.13).

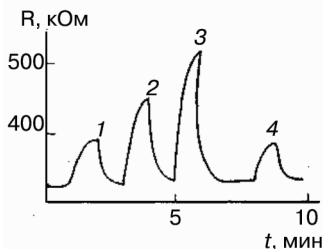


Рис. 10.13. Изменение сопротивления при 293 К пленки ППК/Pd при напуске и откачке водорода:
1, 4 — 0,1; 2 — 0,25; 3 — 10 Торр

Такое быстрое действие газочувствительного слоя характерно для тонких пленок, содержащих ансамбли наночастиц. Обращает внимание, что при напуске водорода наблюдается рост сопротивления таких пленок, а не уменьшение, характерное для полупроводниковых сенсоров. Этот результат связан, по-видимому, с диссоциативной адсорбцией водорода на наночастицах палладия и перераспределением заряда в ансамбле. В результате этого происходит изменение

энергетических барьеров для переноса носителей заряда и путей протекания тока.

Это предположение подтверждается вольт-амперными характеристиками (ВАХ) композита в вакууме и в атмосфере водорода (рис. 10.14). Если в вакууме в диапазоне 0–30 В ВАХ омическая, то в водороде она отличается от омической и описывается зависимостью $\ln I \sim u^{1/2}$. Такой вид ВАХ характерен для островковых тонких пленок, проводимость которых определяется туннельным током между островками. Характер ВАХ позволяет сделать вывод, что барьеры между островками в вакууме незначительны и не оказывают существенного влияния на токоперенос. Адсорбция водорода приводит к росту барьеров и изменению механизма токопереноса.

Следует отметить, что в жидкой фазе, при отсутствии растворенного водорода, ВАХ омическая. Этот результат наблюдался для широкого класса жидкостей — этанола, бензола, воды, а значение сопротивления не зависит от типа жидкой фазы. Появление растворенного водорода в жидкой фазе приводит к изменению вида вольт-амперной характеристики ($\ln I \sim u^{1/2}$), что иллюстрируется рис. 10.14.

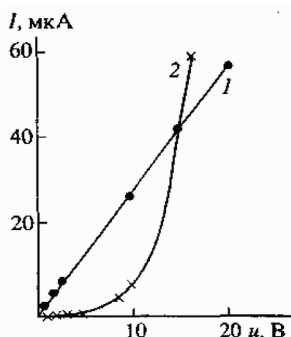


Рис. 10.14. Вольт-амперная характеристика пленки ППК/Pd в вакууме (1) и в атмосфере водорода (2)

Можно полагать, что в данном случае электрофизические характеристики тонкопленочной структуры определяются взаимодействием наночастиц палладия, а вклад в токоперенос жидкости или матрицы несущественен. Кроме того, в этих жидкостях не наблюдается также и перенос протона, а это позволяет сделать вывод, что если малые частицы распределены в матрице, в которой нет заметного электрического взаимодействия наночастиц, то в таких системах спилlover водорода отсутствует.

Данный вывод подтверждают эксперименты по измерению электропроводности пленки ППК/Pd в воде с растворенным водородом.

Оказалось, что в этом случае сопротивление резко уменьшается по сравнению с чистой водой и составляет 39 кОм, а ВАХ, в отличие от других растворителей, остается омической. Можно предполагать, что происходит перенос тока через жидкую фазу за счет образования ионов H_3O^+ . Полученный результат подтверждает гипотезы о механизме спилловера водорода на гидратированной поверхности, когда транспорт активного водорода осуществляется в форме H_3O^+ .

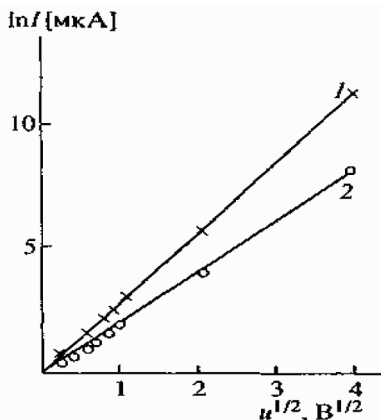


Рис. 10.15. Вольт-амперная характеристика пленки ППК/Pd в координатах $\ln I = fu^{1/2}$ в водороде (760 Торр) и бензоле с растворенным водородом (кривые 1 и 2 соответственно)

Электрофизические характеристики тонкопленочной структуры ППК/Pd в основном определяются взаимодействием наночастиц в ансамбле.

Необычные каталитические свойства, при которых наблюдается иное направление изомеризации 3,4-дихлорбутена-1, проявляются только на наногетерогенных тонкопленочных катализаторах, наночастицы которых вследствие взаимного заряжения объединены в ансамбль взаимодействующих наночастиц.

В связи с изложенным весьма актуальной является разработка растворной технологии изготовления сенсорных материалов, которая позволит не только улучшить гомогенность сложных оксидных соединений, но и достигнуть нового уровня восприятия и отклика в связи с наноразмерной структурой получаемых материалов.

11.1. НАНОПРОВОЛОКИ МЕТАЛЛОКСИДОВ КАК СЕНСОРЫ ГАЗОВ

Нанопроволоки различных металлических окисей (SnO_2 , ZnO) были выращены процессом испарения-конденсации [66]. Их химический состав был исследован при использовании рентгеновской спектроскопии РФС (*XPS*). Стандартное *XPS*-определение количеств осуществлялось через основные фотоэлектронные пики, измененный Аугер-параметр и спектры валентной зоны были исследованы для точного определения состояния окисления металлов в нанопроволоках. Морфологическое исследование было проведено, анализируя изображения просвечивающей электронной микроскопии *SEM*. Для моделирования условий работы датчика образцы были отожжены в крайне высоком вакууме (*UHV*) до 500°C , и анализ *XPS* был повторен после этой обработки. Наконец, нанопроволоки SnO_2 использовались, чтобы произвести новый газовый датчик, основанный на *Pt/oxide/SiC*-структуре и работающий как диод Шоттки.

Рост SnO_2 - и ZnO -нанопроволок от паровой фазы основан на технике испарения-конденсации. Оксидный порошок был помещен в центр трубы из оксида алюминия, и температура поднималась выше предела разложения окиси (от 600°C для цинковой окиси к 1370°C для окиси олова). Управляемый поток аргона поддерживался во время разложения, и полное давление составляло сотни мБар. Температурный градиент газового потока обеспечивал конденсацию катионов на чистых подложках оксида алюминия и позволял взаимодействие с остаточным кислородом. Специфические термодинамические условия обеспечивают рост наноразмерных одномерных структур вместо равноосевых зерен. Перед процессом нанесения основания были покрыты напылением частицами катализатора платины и золота для окисей олова и цинка соответственно.

Спектрометр *Escalab MkII* (*VG*, Великобритания), оборудованный пятиканальной системой обнаружения и стандартным $\text{Al K}\alpha$ источником возбуждения ($h\nu(\lambda) = 1486.6$ эВ), использовался для измерений *XPS*. Спектры были получены в постоянном режиме энергии анализатора с энергией прохода 20 эВ. Собранные спектры *XPS* были обработаны программным обеспечением *CasaXPS v.2.2.84*.

Исследование сканирующим электронным микроскопом (*SEM-FEG*) нанопроволок окиси олова (рис. 11.1) показало квазимоноразмерную структуру синтезируемых нанокристаллов. Рост нанопроволок произошел по большой области. Кроме того, данные показывают,

что кристаллы SnO_2 вырастили с атомарно острыми завершениями. Очень похожие результаты были получены из морфологического исследования нанопроволок окиси цинка.

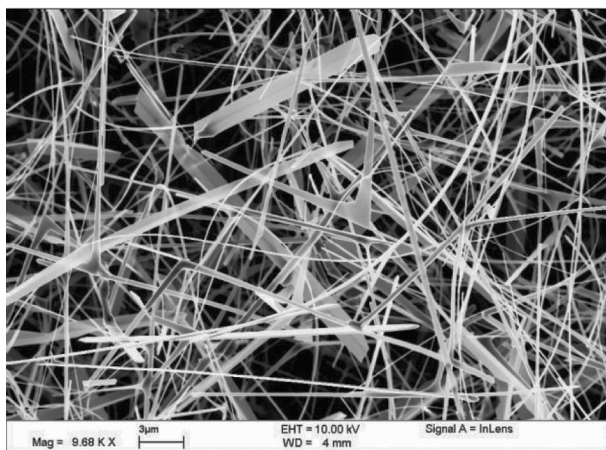


Рис. 11.1. FEG-SEM-изображение SnO_2 -нанопроволок до отжига в UHV

Изображение SEM нанопроволок ZnO представлено на рис. 11.2. Изменение параметров нанесения, а также геометрии исходной подложки привело к формированию различных типов нанопроволок.

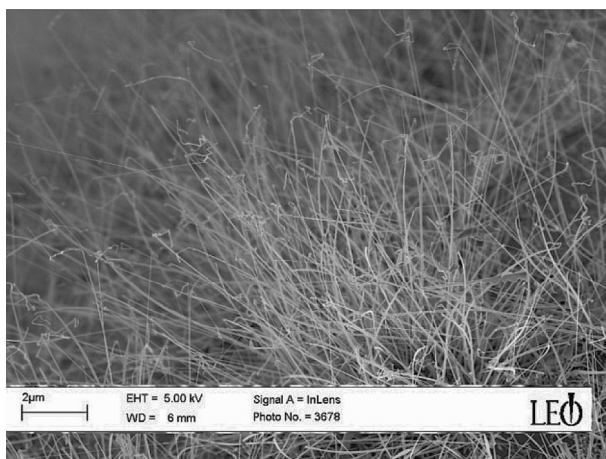


Рис. 11.2. FEG-SEM-изображение ZnO-нанопроволок до отжига в UHV

Основные результаты определения XPS количеств представлены в табл. 11.1, где перечислены атомные концентрации и энергия связи (BE) величин главных пиков для SnO_2 - и ZnO-нанопроволок до и после отжига в UHV.

Таблица 11.1

Химический состав нанопроволок SnO₂, ZnO

Nanowires	Treatment		C	Sn	Zn	O _{ок.}	O	Sn/O _{ок.}	Zn/O _{ок.}
SnO ₂	Before UHV annealing	Atomic %	17.3	27.8	-	46.1	8.8	0.6	-
		BE (eV)	284.8	486.4	-	530.3	532.2		
	After UHV annealing	Atomic %	45.2	20.0	-	30.2	4.6	0.7	-
		BE (eV)	284.9	486.4	-	530.3	532.2		
ZnO	Before UHV annealing	Atomic %	12.8	-	47.0	31.3	8.9	-	1.5
		BE (eV)	285.0	-	1021.5	530.2	532.0		
	After UHV annealing	Atomic %	19.1	-	41.7	30.3	8.9	-	1.4
		BE (eV)	284.8	-	1021.5	530.1	532.0		

Присутствие углерода и части кислородных разновидностей ($BE = 532,2$ эВ) могут быть приписаны поверхностному загрязнению из-за нахождения образца в воздухе. Другой компонент O с $1s$ -сигналом, сосредоточенный в $BE = 530,3$ эВ, приписан окиси. Sn $3d_{5/2}$ -спектр составлен из единственного пика, сосредоточенного в $BE = 486,4$ эВ. Вообще, величина BE приписана максимальному состоянию окисления (Sn^{4+}). Однако, поскольку только положение Sn $3d_{5/2}$ -пика недостаточно определяет присутствие Sn^{4+} - или Sn^{2+} -разновидностей. Больше информации может быть извлечено из стехиометрического отношения Sn/O (см. табл. 11.1), которое указывает, что нанопроволоки составлены из субстехиометрического SnO₂.

Химическое состояние Sn может быть также определено из величины измененного Аугер-параметра α . Эти величины, вычисленные для Sn и O из главных пиков XPS и сигналов Аугер-спектров Sn N4M45M45 и O KLL, были 918,8 и 1041,2 эВ соответственно. Сравнение полученного значения α с литературными данными подтверждает нестехиометрию SnO_x-нанопроволок. Однако, согласно сообщениям некоторых авторов, величины α исследованных образцов находятся в области SnO. Спектры УФ при использовании параметров для образца SnO_x-нанопроволок до (верхняя часть) и после отжига (более низкая часть) показаны на рис. 11.3. Можно отметить, что для оценки экспериментальных спектров необходимо использовать смоделированные пики, приписанные обоим состояниям окисления Sn. Поэтому для олова состояние окисления в нанопроволоках смешанное, т.е. разновидности Sn^{4+} и Sn^{2+} присутствуют в образце.

После нагревания образца 2,5 ч при 500 °C стехиометрическое отношение Sn/O изменялось до 0,7, в то время как величина α для Sn и O стала 919,0 и 1041,4 эВ соответственно. Эти результаты позволяют нам предполагать, что содержание SnO₂ в образце было еще более уменьшено за время отжига, перемещая стехиометрию нанопроволок к SnO. Это предположение было также подтверждено спектром УФ-отожженных нанопроволок (более низкая часть рис. 11.3).

Нужно отметить, что интересная особенность наблюдалась в спектре УФ-отожженных нанопроволок. Не только форма этого спектра

немного отличается от начальной, но появляется дополнительный пик (обозначенный с вопросительным знаком). Положение этого неизвестного пика почти совпадает с одним из трех характерных пиков SnO_2 , но он не может быть приписан Sn^{4+} - или Sn^{2+} -разновидностям. Возможно, что происхождение этого пика связано с квази-моноразмерной формой окиси олова.

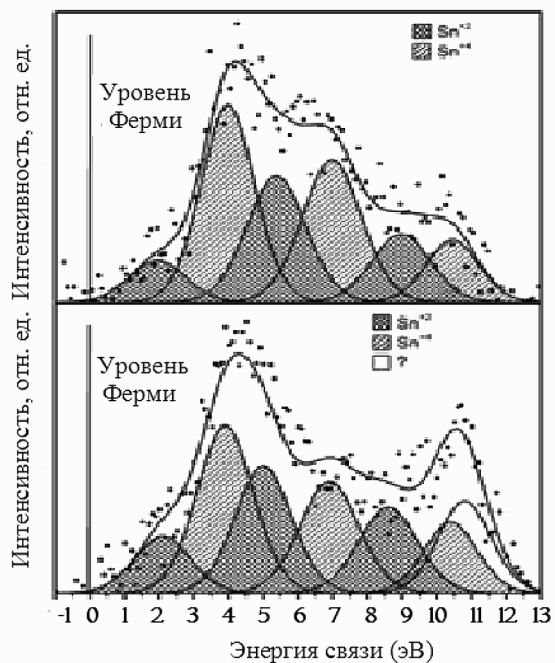


Рис. 11.3. Спектры SnO_x до и после отжига в UHV

Присутствие углерода и части кислородных разновидностей, характеризованных пиком, сосредоточенным в 532,0 эВ, может быть приписано поверхностному загрязнению образца в воздухе. Часть сигнала кислорода, сосредоточенная около 530,2 эВ, приписана цинковой окиси. Атомное отношение концентрации $\text{Zn}/\text{O} = 1,5$, определенное от данных XPS (табл. 1), ясно свидетельствует, что эта окись в нанопроволоках не является стехиометрической. Спектр цинка $2p_{3/2}$ состоит из единственного пика, сосредоточенного в 1021,5 эВ, в то время как пик цинка Аугер L3M45M45 был расположен в 988,6 эВ. Поэтому величина измененного параметра $\alpha = 2010,1$ эВ соответствуют Zn^{2+} -иону.

После отжига отношение Zn/O уменьшается, в то время как α увеличивается до 2010,3 эВ. Эти факты могут быть объяснены только

поверхностной перестройкой ZnO-нанокристаллов, так как отжиг был выполнен в отсутствие кислорода. Спектр УФ ZnO-нанопроволок (рис. 11.4) идентичен объемному образцу ZnO, и это не изменилось после отжига.

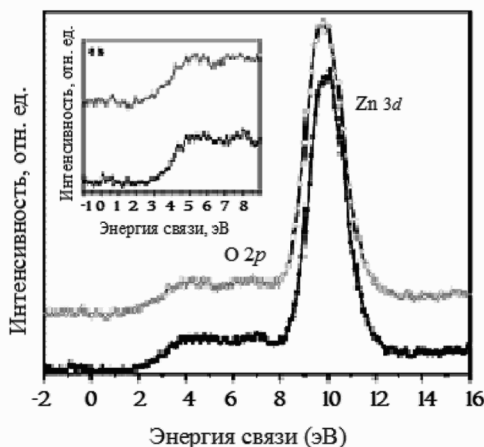


Рис. 11.4. Сравнение спектров ZnO-нанопроволок до (черные точки) и после (белые точки) отжига в УНУ. Вставка в числе показывает O 2s-спектральный диапазон

Он состоит из широкого сигнала около края Ферми, относящегося к O 2s-электронному уровню, и узкого сигнала, относящегося к цинку 4d-орбитали. Можно отметить из сравнения спектров до и после обработки (рис. 11.4), что спектры УФ не изменяются при отжиге. Расширенные спектры УФ O 2s-области до и после отжига показаны во вставке рис. 11.4.

Исследования нанопроволок проведены в Pt/SnO_x нанопроволоки/SiC на основе диодов Шоттки, для того чтобы контролировать газы углеводород и водород. Чувствительность газовых сенсоров SnO₂, нанопроволок к различным концентрациям водорода в воздухе в 530 °С показана на рис. 11.5. Поскольку водород введен в испытательную камеру, напряжение на устройстве уменьшается. Вставка показывает, что отклик на H₂ увеличивается линейно, тогда как для C₃H₆ начинает насыщаться после концентрации на 0,5 %.

Нанопроволоки различных окисей, используемых как чувствительный материал диодов Шоттки для газовых датчиков, были получены термическим испарением. Измерения XPS снабдили информацией относительно химического состава образцов и состояний окисления металлов. Исследование УФ-спектров показало присутствие обеих степеней окисления Sn⁴⁺ и Sn²⁺ в SnO₂-нанопроволоках, в то время как величина Аугер-параметра указывает на SnO-характер нанопроволок. Исследование ZnO-нанопроволок свидетельствовало

о присутствии субстехиометрического ZnO с дефицитом кислорода. Отжиг вызвал восстановление исследованных образцов. В частности, эффект тепловой обработки в SnO_x-нанопроволоках наблюдался в вольтамперном спектре и в отношении Sn/O. В образцах ZnO кислородный дефицит был увеличен отжигом.

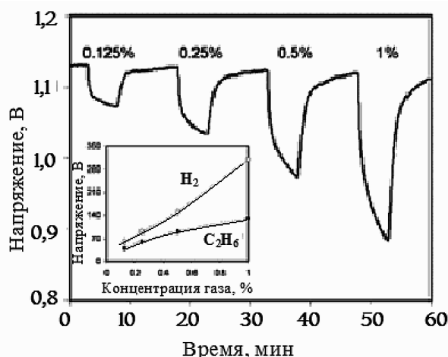


Рис. 11.5. Отклик напряжения к различным концентрациям водорода в воздухе при 530 °C

11.2. НОВОЕ ИЗГОТОВЛЕНИЕ SnO₂-НАНОПРОВОЛОЧНОГО ГАЗОВОГО ДАТЧИКА С ВЫСОКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ

Изготовлены нанопроволочные газовые датчики SnO₂, в которых электрические контакты к нанопроволокам самособраны, и поэтому датчики не нуждаются ни в каких дорогих и сложных процессах изготовления. Рост SnO₂-нанопроволок происходит на электродах Pt. Чувствительность к газам датчика SnO₂ была продемонстрирована для газа NO₂, который является одним из самых опасных воздушных загрязнителей, формирующих озон и кислотный дождь.

SnO₂-нанопроволоки синтезировались на Si-подложках, покрытых Au, простым тепловым испарением металлических порошков Sn (99,9 %). Исходный материал был загружен в лодочку из глинозема, которая была помещена в центр кварцевой трубы в печи горизонтального типа. Печь была нагрета до 750 °C и выдержана в течение 30 мин во время синтеза нанопроволок. Давление в кварцевой трубе удерживалось между 2 и 5 Торр, используя аргон как газ-носитель, со скоростью потока 20–50 *sccm*.

Рис. 11.6, *a* показывает изображение просвечивающей электронной микроскопии (*SEM*) типичной SnO₂-нанопроволоки, выращенной термическим процессом испарения. Диаметр SnO₂-нанопроволок около 50 нм и длина до нескольких десятков микрон.

Из рентгеновской дифракции (*XRD*) (рис. 11.6, *b*) видно, что SnO₂-нанопроволоки имеют структуру рутила с константами решетки $b = 4,734 \text{ \AA}$ и $c = 3,185 \text{ \AA}$ (*JCPDS* 21-1250). Рисунок 11.6, *в* показывает

изображение с туннельного электронного микроскопа (*TEM*) отдельной нанопроволоки SnO_2 . Можно видеть ясно наконечник катализатора в конце нанопроволоки, который предполагает, что SnO_2 -нанопроволоки синтезировались через известный процесс кристаллизации жидкое тело — пар (*VLS*). Изображение *TEM* с высокой разрешающей способностью и его соответствующая электронная дифракция (*SAED*) подтвердили, что SnO_2 -нанопроволока монокристалльна и межплоскостной интервал составляет 0,265 нм, что соответствует (101) планарной структуре рутила SnO_2 .

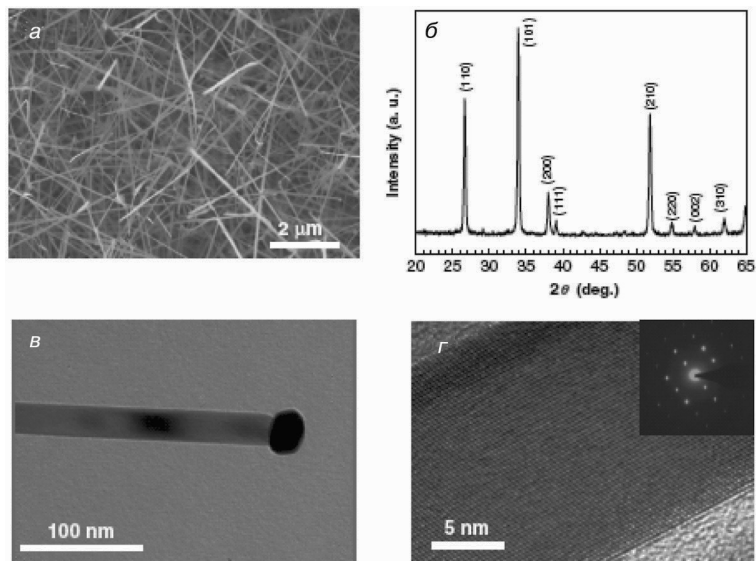


Рис. 11.6. Изображение *SEM* (а) и *XRD*-образец (б) SnO_2 -нанопроволок синтезируемого на подложке Si, используя катализатор Au. Яркая область (в) и высокое усиление изображения *TEM* (г) SnO_2 -нанопроволоки. Вставка показывает *SAED* соответствующего образца

Для того чтобы измерить свойства чувствительности, газовый датчик был электрически связан с источником измерения (*Keithley 2000*) и помещен в центре кварцевой трубы. Сопротивление между двумя электродами газового датчика было измерено при напряжении 1 В как функции концентрации NO_2 (0,5, 1 и 5 ppm) и температуры (100, 200 и 300 °C). Эксплуатационная температура газового датчика управлялась, изменяя температуру печи кварцевой трубы. Из этих измерений были определены параметры газового датчика, включая чувствительность, отклик и времена восстановления. Газовый датчик был предварительно выдержан 1 ч при температуре измерения под током сухого воздуха перед каждым набором измерений.

Рисунок 11.7, *а* показывает схематическую иллюстрацию для сети SnO₂-нанопроволоки выше основания SiO₂/Si. Для селективной области роста SnO₂-нанопроволок пленка катализатора Au толщиной 2 нм была нанесена, используя обычную фотолитографию. Типичный промежуток между двумя слоями Au был оптимизирован к 5 мкм, принимая во внимание длину SnO₂-нанопроволок. Так как слои Au потреблялись во время роста нанопроволоки, мы нуждались в слое Pt (300 нм), действующем как электроды контакта между слоем Au и основанием SiO₂/Si. Рисунок 11.7, *б* показывает изображение SEM SnO₂-нанопроволок, в котором может видеть, что SnO₂-нанопроволоки были выборочно выращены только на слое Au. Исследования TEM, SEM и XRD подтвердили, что свойства SnO₂-нанопроволок, выращенных на Pt/SiO₂/Si, были идентичны синтезируемым непосредственно на основании Si. Структура устройства, предложенная в этой работе, очень проста и эффективна по сравнению с принятыми предыдущими исследователями. Другими словами, устройства на основе нанопроволок обычно изготавливаются утомительными и отнимающими много времени шагами обработки, такими как электроннолучевая литография, чтобы сформировать электрические контакты, или рядом процессов, вовлекающих синтез, ультразвук и рассеивание нанопроволок на другом основании с готовыми электродами.

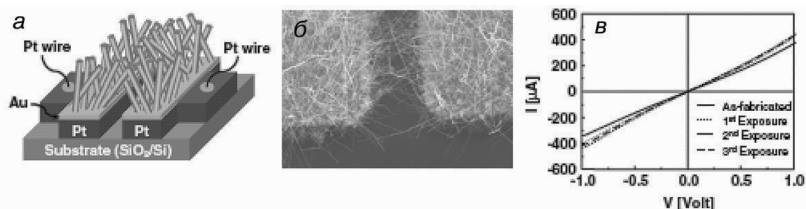


Рис. 11.7. Схематическая иллюстрация для сети SnO₂-нанопроволок, располагающихся выше основания SiO₂/Si (*а*); изображение SEM SnO₂-нанопроволок, выборочно выращенных только на слое Au (*б*); характеристика $I-V$ при комнатной температуре газового датчика в сухом воздушном состоянии (*в*)

Рисунок 11.7, *в* представляет вольт-амперную характеристику, как функцию комнатной температуры ($I-V$) газового датчика в сухой воздушной среде. $I-V$ -кривая изготовленного газового датчика показала хорошее омическое поведение, от которого мы могли заметить, что не только соединение металлического полупроводника между слоем контакта Pt и SnO₂-нанопроволоки, но соединение полупроводник–полупроводник между сетевыми SnO₂-нанопроволоками является омическим.

Омическое поведение очень важно для свойств сенсорики, потому что чувствительность газового датчика или отношение электри-

ческого сопротивления в газе NO_2 к сопротивлению в высушенном воздухе могут быть максимизированы, когда соединение полупроводника омическое или имеет незначительное сопротивление. Также измеряли $I-V$ -характеристики того же самого газового датчика после нескольких циклов экспонирования в газе NO_2 и нашли, что нет фактически никакого изменения в кривых $I-V$, что означает хорошую надежность устройства.

Рисунок 11.8, *a* показывает чувствительность SnO_2 -нанопроволоки газового датчика при экспонировании в 0,5, 1 и 5 ppm NO_2 при 200°C . Чувствительность (определенная как R_g/R_a , где R_g и R_a — электрическое сопротивление в газе NO_2 и в сухом воздухе соответственно) увеличивается линейно с увеличивающейся концентрацией газа NO_2 при всех температурах измерения (рис. 11.8, *б*).

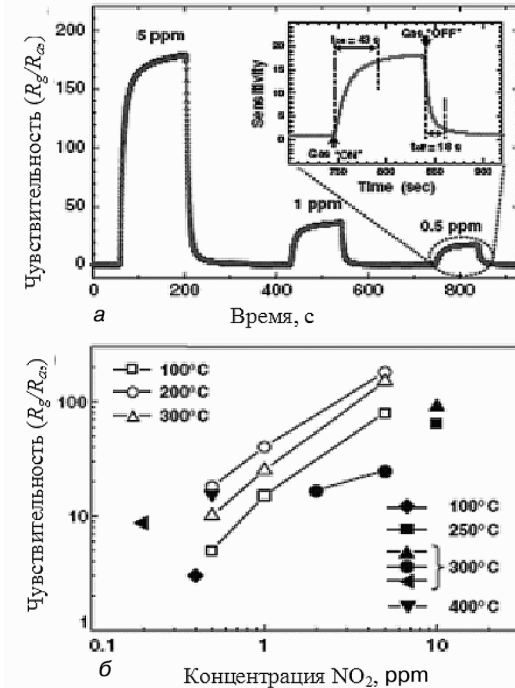


Рис. 11.8. Чувствительность структурированной сетью SnO_2 -нанопроволок газового датчика при экспонировании в 0,5, 1 и 5 ppm газа NO_2 при температуре измерения 200°C (*a*). Вставка показывает поведение отклик и восстановление газового датчика при 0,5 ppm. Зависимость чувствительности датчика от концентрации диоксида азота при различных температурах (*б*)

Чувствительность как функция температуры имеет максимальную величину при 200°C . Отклик и восстановление были очень быстрыми:

43 и 18 с для 90% полного отклика и восстановления соответственно при 0,5 ppm NO₂. В частности, время восстановления намного короче, чем таковые из газовых датчиков на основе нанокремния, о которых сообщалось ранее. Это может объяснить уникальная структура устройства нашего газового датчика. Другими словами, SnO₂-нанопроволоки находятся выше основания, и таким образом, адсорбированные молекулы могут быть легко выделены с поверхности SnO₂ и удалены из газового датчика. В типичных газовых датчиках на основе нанокремния SnO₂-нанотрубки находятся в контакте с основанием, и таким образом, газовые молекулы, адсорбированные между нанотрубками и основанием, возможно, нуждаются в намного более длительном времени, для того чтобы десорбироваться с поверхности SnO₂, что ведет к замедлению восстановления.

Чувствительность данного газового датчика как функция концентрации NO₂ и температуры сравнивается с таковыми для различных типов газовых датчиков: на основе тонкой пленки SnO₂, и SnO₂, покрытой углеродными нанотрубками, и моно/мульти нанопроволок SnO₂. Рисунок 11.8, б показывает чувствительность как функцию концентрации NO₂ наряду с таковыми из различных типов газовых датчиков, ранее сообщенных. Газовый датчик из нанопроволок SnO₂ имеет подобную или еще более высокую чувствительность, чем SnO₂-порошковые тонкие пленки или моно/мульти SnO₂-нанотрубки.

Рисунок 11.9 иллюстрирует предложенный механизм чувствительности нашего устройства. Когда SnO₂ экспонируется в газе-окислителе, таком как NO₂, кислородные молекулы адсорбируются на поверхности. Адсорбированные кислородные молекулы извлекают электроны из SnO₂, формируя кислородные ионы на поверхности. Так как SnO₂, как известно, является полупроводником *n*-типа, извлечение электронов создает область истощения на поверхности, которая приводит к увеличению сопротивления нанопроволока/нанотрубка.

В этом датчике, однако, есть дополнительный механизм для более высокой чувствительности. Другими словами, есть соединения нанопроволока/нанотрубка в сетевых пунктах, особенность, доступная в этом структурированном сетью датчике, но без вести пропавших в моно-нанопроволока-устройствах. Такое соединение, когда экспонируется в NO₂, должно сформировать исчерпанный слой вокруг пересечения и таким образом заблокировать электронный поток в пути, который более эффективен, чем поверхностное истощение моно-нанопроволоки с металлическими контактами. Таким образом, повышенная чувствительность нашего датчика может быть приписана изменениям в сопротивлении газового датчика и из-за поверхностной области истощения каждой нанопроволоки, и из-за высоты потенциального барьера в соединении.

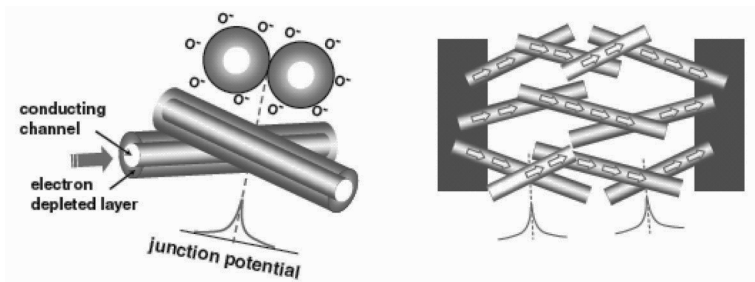


Рис. 11.9. Схематическая иллюстрация механизма ощущения газа структурированного сетью газового датчика

11.3. СЕНСОР НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ

Интерес к опаловым матрицам (ОМ) — правильным кубическим упаковкам наносфер SiO_2 с тонкопленочными покрытиями — вызван уникальностью свойств синтетического опала и практически неограниченной номенклатурой материалов тонких пленок, диапазоном толщин отдельных слоев и многослойных структур (от десятков ангстрем до единиц микрометров), а также другими достоинствами технологии получения тонких пленок. Велико разнообразие областей применения 3D-нанокompозитов на основе ОМ: элементы оптических систем, магнитной памяти, систем усиления, генерации и управления; счетчики элементарных частиц; полупроводниковые наноэлектронные устройства, а также газовые сенсоры.

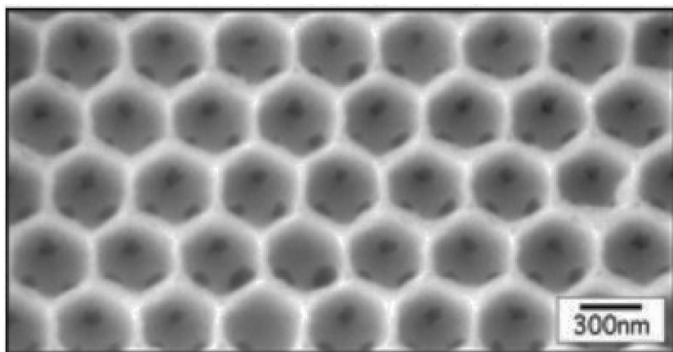


Рис. 11.10. Модель опаловой матрицы

С точки зрения материаловедения, опаловые матрицы представляют собой материалы, получение которых основано на принципах самосборки, в ряде случаев — на процессах самоорганизации в сложных системах с многоуровневыми взаимодействиями между состав-

ляющими их объектами — коллоидными частицами. Опал — минералогид, аморфный кремнезем $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (гидрат диоксида кремния), содержание воды обычно в пределах от 3 до 13 %, но максимально доходит до 20% и более. Как примеси опалы могут содержать в некоторых количествах Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO и др. В щелочах опалы легко растворяются, почти нацело. Блеск стеклянный и жирный, реже перламутровый. Прозрачность в различных степенях.

Нанесение оловянной пленки производили в вакууме методом термического испарения. Далее образец помещался в пары аммиака, при этом контролировалось падение электрического сопротивления по мере насыщения пленки парами аммиака. Затем образец извлекался из паров аммиака и снова измерялось сопротивление. Время измерения сопротивления в аммиаке и на воздухе было равно 10 мин. На рис. 11.11 представлены графики, которые показывают, во-первых, чувствительность оловянных пленок с развитой поверхностью к парам аммиака, во-вторых, способность опаловой матрицы к восстановлению.

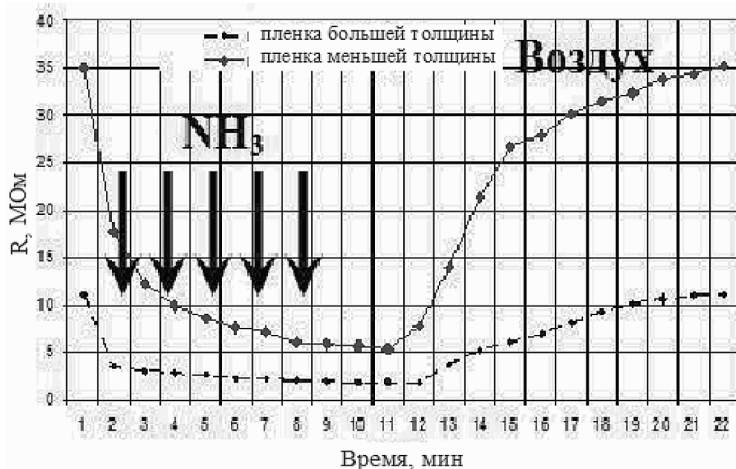


Рис. 11.11. Кинетика отклика поверхностного сопротивления тонких пленок олова на поверхности опаловой матрицы

Для определения газовой чувствительности образцов опаловых матриц со сформированными на них тонкими пленками и их способности к восстановлению был проведен ряд экспериментов, контролируемым параметром в которых являлось электрическое сопротивление тонкой пленки. Измерения осуществлялись с использованием измерителя импеданса *LCR* -816.

Для оценки эффективности использования ОМ в качестве подложки был проведен следующий эксперимент. Оловянная пленка

наносилась методом термического испарения не только на поверхность синтетического опала, но и на поверхность ситалла. Условия проведения эксперимента абсолютно идентичны тем, о которых говорилось выше. Результаты данного эксперимента представлены на рис. 11.12. Легко заметить, что способность восстанавливаться у датчика сенсора на основе ситалла гораздо хуже, чем на основе синтетического опала.

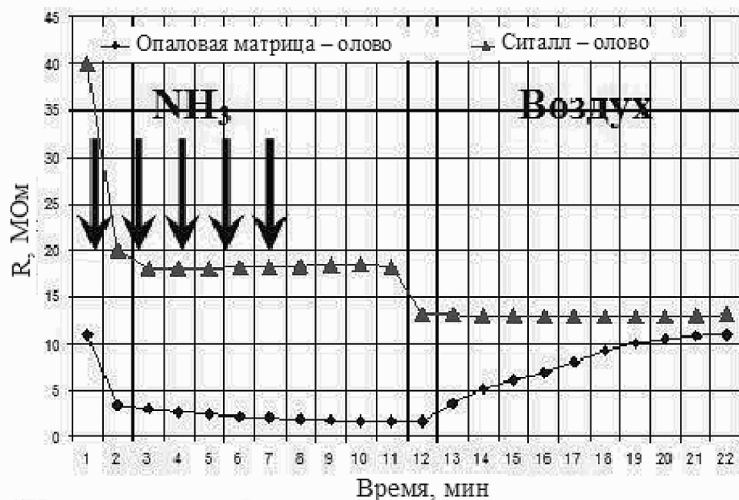


Рис. 11.12. Кинетика отклика поверхностного сопротивления тонких пленок олова на поверхностях опаловой матрицы и ситалла

Таким образом, представленные результаты говорят о возможности использования синтетического опала для изготовления на его основе газовых сенсоров. Перспективность такой технологии обусловливается отсутствием необходимости проведения дополнительной операции после формирования тонкопленочного покрытия.

11.3.1. Получение полых сфер на углеродистых матрицах

Синтезирование полых сфер SnO_2 осуществлялось через разложение SnCl_4 , используя углеродистые микросферы как шаблоны, которые синтезировались через реакцию поликонденсации глюкозы при гидротермальных условиях. Полученные с помощью туннельного микроскопа (*ТЕМ*) результаты указывают, что сферы SnO_2 имеют пористую структуру и составлены из большого количества нанокристаллов. Полученные полые сферы SnO_2 были рассеяны на поверхности электрода и формировали пористые пленки смачиванием. Свойства полых сфер SnO_2 были изучены при различных концентрациях этанола. Датчики показали высокую чувствительность, быстрый от-

вет и восстановление из-за низкой деградации в результате их специфической морфологии.

В типичной процедуре 8,0 г глюкозы были растворены в 40 мл деионизированной воды. Раствор был перенесен в тефлоновый автоклав на 40 мл, где поддерживалась температура 180 °С в течение 6 ч. Черный продукт был получен после центрифугирования. Затем 0,5 г углеродистых микросфер были равномерно диспергированы в 40 мл этанола с помощью ультразвука. Затем 7,0 г $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ были добавлены к смеси в течение 1,5 ч, чтобы гарантировать достаточную диффузию Sn^{4+} в микросферы. Полученные продукты были ополоснуты этанолом несколько раз и затем высушались при 80 °С 12 ч в сушильном шкафу с последующим прокаливанием при 380 °С 1 ч и 500 °С 2 ч. Белый продукт был собран. Морфология и размер синтезируемых полых сфер SnO_2 были характеризованы просвечивающей электронной микроскопией (*SEM*) [*JEOL-JSM-6700F*] и [*JEOL-3010F*]. Операционное напряжение *SEM* и *TEM* составляло 5 кВ и 200 кВ соответственно. Кристаллическая структура образца была определена дифракцией рентгена (*XRD*) (D/max 2550 В, $\text{Cu K } \alpha$ излучение).

Полученные полые сферы SnO_2 были рассеяны с помощью ультразвука в этаноле в течение 30 мин, и смесь была нанесена накапыванием на поверхность керамических трубок датчиков, чтобы сформировать пористую пленку. Два Pt-электрода были изготовлены на трубках около двух концов, и нагревающаяся катушка сопротивления была вставлена в трубку. Датчики были отожжены при 700 °С 1 ч в муфельной печи и связаны последовательно со стандартным резистором. Под приложенным напряжением 5 В напряжение через стандартный резистор было измерено, чтобы оценить электрическое сопротивление датчиков. Изготовленные датчики были вставлены в испытательную камеру, заполненную различными концентрациями паров этанола при рабочей температуре 300 °С и окружающей относительной влажности 57%. Чувствительность (*S*) была определена как $S = R_a/R_g$, где R_a — сопротивление датчика в воздухе и R_g — сопротивление в паре этанола.

На рис. 11.13, *a* показан типичный *XRD*-спектр выращенных полых сфер SnO_2 . Все пики дифракции соответствуют четырехугольной структуре рутила SnO_2 . По сравнению с объемными образцами относительно расширены пики, которые указывают, что SnO_2 -наночастицы имеют небольшой размер.

На рис. 11.13, *b* показано изображение *SEM* полых сфер SnO_2 . Это ясно показывает, что продукт состоит из связанных полых сфер с диаметрами приблизительно 100 нм. Изображения *TEM* показывают, что полые сферы составлены из многих SnO_2 -нанокристаллов с диаметрами ~6 нм, которые являются единичными кристаллами с четкими кристаллическими решетками, как показано на рис. 1.13, *в* и *г*. Более

яркая область вокруг нанокристаллов указывает, что большое количество пор существует на полых сферах SnO_2 .

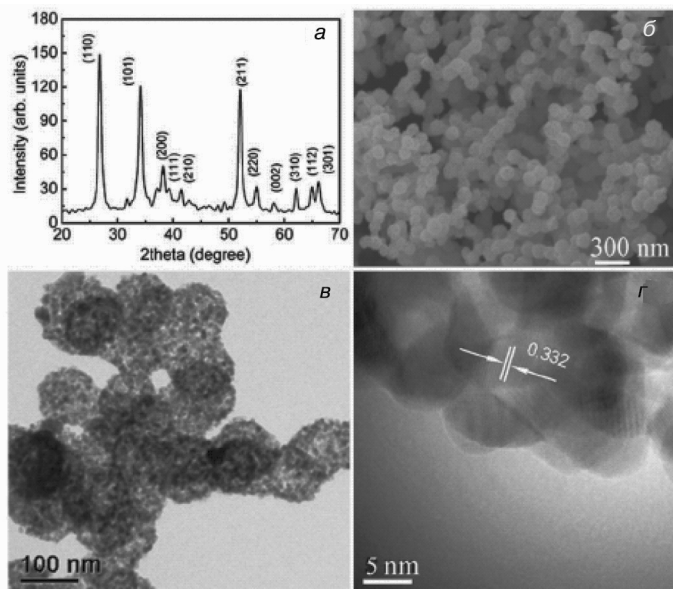


Рис. 11.13. XRD-образцы (а) выращенных полых сфер SnO_2 (б); SEM-изображение полых сфер SnO_2 , разрешение 100 нм (в) и TEM-изображение полых сфер SnO_2 (г)

Полые сферы SnO_2 показали превосходные свойства чувствительности к парам этанола при 300°C (рис. 11.14). Пять периодов были измерены при различных концентрациях (1, 10, 50, 100, 300, 800, и 1000 ppm). Каждый период показал хорошую цикличность и стабильность к обнаружению пара этанола. Чувствительность 2,3; 4,1; 7,5; 14,8; 40,77; 67 и 75,6 (стандартная ошибка 1,61) к 1, 10, 50, 100, 300, 800, и 1000 ppm этанолов соответственно.

Эти результаты лучше, чем таковые для SnO_2 -наноразмерных пленок и близки к таковым для одного измерения (1D) SnO_2 -наноматериалов. Такая высокая чувствительность может быть приписана небольшому размеру SnO_2 -нанокристаллов и связывающих точек.

Для металлических и металлооксидных полупроводниковых сенсоров изменение сопротивления главным образом вызвано адсорбцией и десорбцией кислорода на поверхности сенсорных материалов. Адсорбция кислорода на поверхности SnO_2 -наночастиц создает электронно-истощенный слой. Чувствительность датчиков, которые оперируют в модели пространственного заряда, очень зависит от ширины поверхностного слоя истощения. Ширина поверхностного слоя истощения (L) может быть изображена как

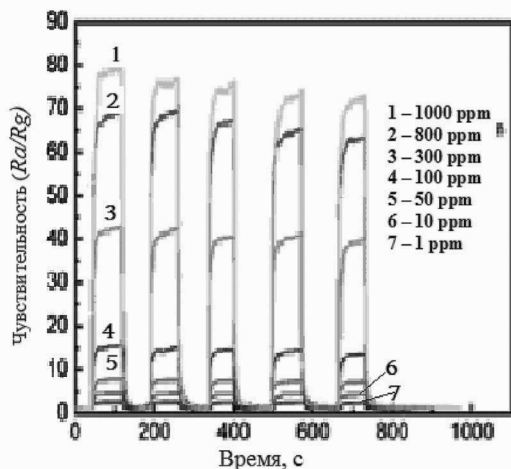


Рис. 11.14. Сенсорные характеристики SnO_2 -полых сфер к этанолу с концентрацией 1–1000 ppm

$$L = L_d (2eV/kT)^{1/2};$$

$$L_d = (\epsilon\epsilon_0 kT / 2e^2 n_c)^{1/2},$$

где L_d — длина Дебая; eV — высота барьера; kT — тепловая энергия и n_c — концентрация носителей.

Расчетная L_d составляет приблизительно 3 нм согласно уравнению, приведенному выше. Здесь диаметр SnO_2 -нанокристаллов составляет приблизительно 6 нм и является близким к $2L_d$. Электроны в SnO_2 -нанокристаллах почти полностью исчерпаны из-за кислородной адсорбции в воздухе. Однако, когда датчики экспонируются в восстановительном газе, исчерпанные электроны возвращаются назад группе проводимости, которая приводит к резкому изменению в сопротивлении датчиков. Таким образом, датчики показывают высокую чувствительность. Соединяющие точки, действуя как каналы между полыми сферами, также играют важную роль в увеличении чувствительности к этанолу, как показано на рис. 11.15.

Поверхностное истощение значительно изменяет высоту потенциального барьера между полыми сферами SnO_2 , таким образом модулируя электроны, переходящие между полыми сферами. Время отклика датчика определено как время, требуемое для изменения проводимости и достижения 90% величины равновесия после инъекции испытуемого газа. Точно так же время восстановления определено как время, требуемое для 90%-го аннулирования этой проводимости. Найдено, что время ответа и восстановления датчиков составляет приблизительно 4 и 10 с при 300 °C соответственно, как

показано на рис. 11.16. Такое быстрое время ответа и восстановления не наблюдалось в других датчиках, изготовленных из зерновых пленок. В предыдущих сообщениях использовались некоторые дополнительные методы, такие как ультрафиолетовое освещение и обработка при высокой температуре, чтобы уменьшить время восстановления. Однако эти методы одновременно вызывают другие проблемы, такие как непрерывное детектирование и потребление большой мощности.

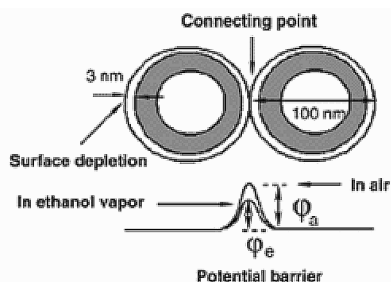


Рис. 11.15. Схематическая иллюстрация соединительных точек SnO_2 -полых сфер

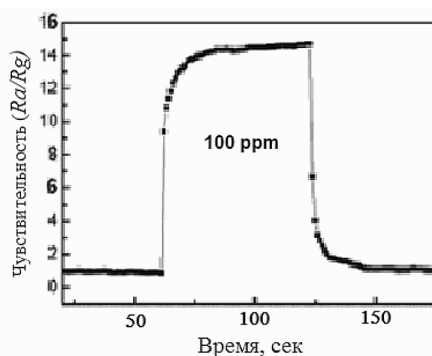


Рис. 11.16. Сенсорный отклик к 100 ppm этанола и восстановление в одном цикле

Быстрый отклик и восстановление в нашей работе могут быть приписаны полой и пористой структуре полых сфер SnO_2 . Эти поры на сферах SnO_2 играют очень важную роль в эффективности реакции во время газовой диффузии. Модель диффузии Кнудсена объясняет этот пункт. Скорость диффузии сильно зависит от радиуса (r) пор. Газовые молекулы распространяются более легко в пористых структурах, чем в других, более плотных структурах. Баланс между адсорбцией и десорбцией целевых газов может быть быстро достигнут, и время ответа и восстановления сокращено. Поэтому сферы пустоты SnO_2 обещают материалы для датчиков с высокой чувствительностью и быстрым ответом.

Полые сферы SnO_2 , синтезированные разложением SnCl_4 с использованием углеродных микросфер как темплатов, перспективны для создания сенсоров с быстрым откликом и восстановлением.

11.4. ФОРМИРОВАНИЕ ОДНОКРИСТАЛЬНЫХ МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ МИКРОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ПЛЕНКИ SnO_2

Формирование однокристалльных мультисенсорных микросистем осуществляется путем сегментации газочувствительной пленки SnO_2 набором компланарных металлических электродов (рис. 11.17). При формировании мультисенсорных микросистем на основе датчиков одного типа — хеморезисторов из сегментов оксидной пленки — необходима дополнительная дифференциация газочувствительных свойств оксида. Такая дифференциация выполнена путем вариации «внешних» и «внутренних» параметров устройства.

Для обработки сигнала и оценки селективности мультисенсорного отклика системы использовался метод ЛДА. Газораспознавательная способность мультисенсорных микросистем определялась как Махаланобисово расстояние между кластерами данных, соответствующих тестовым газам, в ЛДА-пространстве.

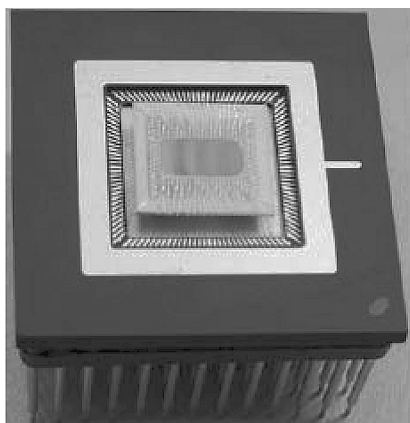


Рис. 11.17. Фотография мультисенсорного чипа в корпусе PGA-120

Представлены результаты [69] исследований влияния пространственно неоднородного распределения рабочей температуры по подложке мультисенсорного чипа (вариации $10\text{--}15^\circ\text{C}/\text{мм}$, определяемые тепловыми характеристиками подложки из SiO_2/Si или Al_2O_3). На примере воздействия паров этанола, изопропанола, ацетона и аммиака (газы-восстановители) установлено, что градиентный нагрев подложки ведет к существенному «разделению» мультисенсорных сиг-

налов, соответствующих тестовым газам, и делает возможным их уверенное распознавание. Полученные результаты объясняются различиями температурной зависимости проводимости оксидной пленки в атмосфере различных газов.

Дополнительная дифференциация газочувствительных свойств сегментированной тонкой пленки оксида олова обусловлена неодинаковой толщиной газочувствительной пленки.

Методом ионно-лучевого осаждения нанесены газопроницаемые мембранные покрытия SiO_2 варьируемой толщины. Проведены исследования влияния покрытия SiO_2 однородной, 7 нм, и неоднородной, до 16 и 24 нм, толщины на газораспознавательную способность микросистем. Установлено, что нанесение мембраны SiO_2 однородной толщины ухудшает газочувствительный отклик пленки SnO_2 и газораспознавательную способность однокристалльных микросистем на их основе. Схема мультисенсорного чипа приведена на рис. 12.18.

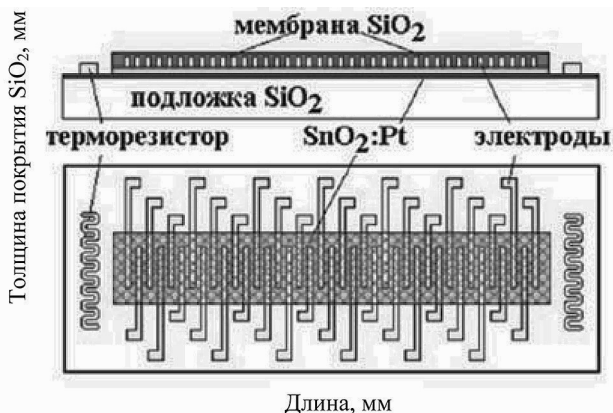


Рис. 11.18. Схема мультисенсорного чипа

Учитывая результаты электрических измерений, предположено, что обработка равномерным ионным пучком Ag^+ поверхности пленки оксида олова приводит к формированию дополнительных дефектов в приповерхностном слое и, соответственно, увеличению проводящего канала в объеме пленки, что уменьшает величину газочувствительного отклика и при отсутствии дифференциации свойств приводит к ухудшению газораспознавательной способности микросистемы.

Согласно данным электронной микроскопии, пленки $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ содержат перпендикулярные кристаллические наностержни с поперечным диаметром до 60 нм и длиной, равной толщине пленки (рис. 11.19). Эти измерения согласуются с данными по дифракции рентгеновских лучей. Из анализа рентгеновских спектров методами Оже-электронной и фотоэлектронной спектроскопии получено, что

стехиометрия пленки SnO_2 по кислороду составляет 1,9, и это подтверждается исследованиями масс-спектрометрии вторичных ионов. Дефицит кислорода обеспечивает *n*-тип проводимости и газочувствительные свойства пленки.

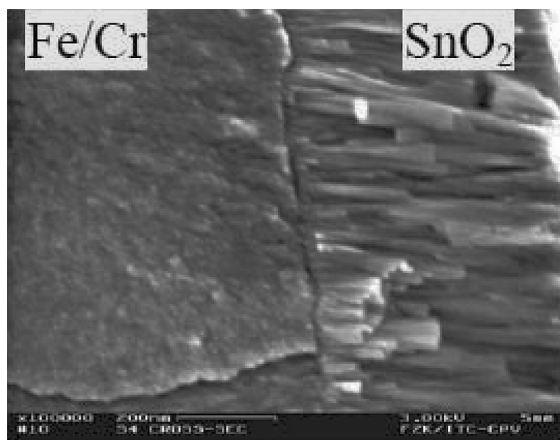


Рис. 11.19. Изображение поперечного сечения пленки $\text{SnO}_2\text{-Cu}$, нанесенной поверх пленки металла

Вариации мезоструктуры и толщины пленки позволяют дифференцировать ее газочувствительные свойства и получить селективное распознавание газов-восстановителей с помощью микросистем на основе таких пленок.

Результаты измерения распределения электрического потенциала вдоль поверхности пленки $\text{SnO}_2\text{:Pt}$ толщиной 200 нм при воздействии смеси воздуха с газами-восстановителями показали [69], что распределение потенциала является нелинейным и зависит от сорта и концентрации добавки газа-восстановителя к воздуху. Отмеченные нелинейности распределения потенциала объясняются неоднородной зарядкой приповерхностного слоя пленки оксида олова при приложении продольного электрического поля.

Анализ методом ЛДА изменения распределения потенциала в различных газовых средах на модели однокристалльного мультисенсорного чипа на основе слоя SnO_2 показывает возможность селективного определения последних (рис. 11.20, б). В отличие от метода ЛДА, эффективность применения которого всегда увеличивается с увеличением числа сенсоров в системе, при применении метода нейронных сетей важным является выбор сенсоров, сигналы которых используются для анализа. Оптимизация числа сенсоров, имеющих наибольшие различия сигнала к газам, позволяет улучшить распознавание газов системами.

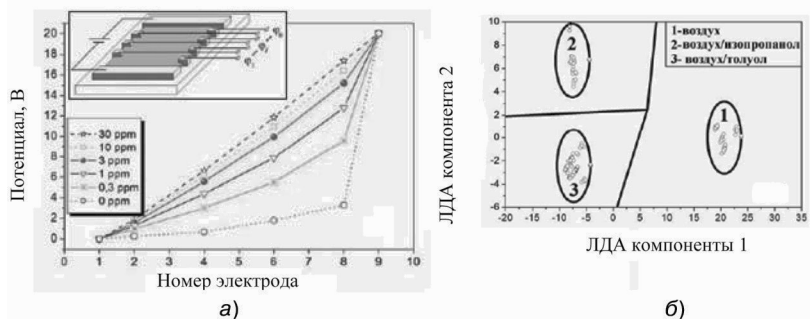


Рис. 11.20. Результаты исследования распределения электрического потенциала вдоль газочувствительной пленки $\text{SnO}_2:\text{Pt}$ при приложении разности потенциалов 0–20 В к крайним полосковым электродам:

а — воздействие смеси воздух/изопропанол; *б* — результаты ЛДА

11.5. ОДНОКРИСТАЛЛЬНЫЕ МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ НАНОВОЛОКОН

Экспериментально исследованы [69] электрофизические и газочувствительные свойства индивидуальных монокристаллических нано- и мезоволокон SnO_2 , $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, TiO_2 и In_2O_3 , размещенных на подложках из кремния. Диаметр нановолокон оксида олова составлял около 100 нм, мезоволокон TiO_2 , In_2O_3 — около 1000 нм. Для проведения кондуктометрических измерений поверхность нановолокон была осаждена контактная система из Ti/Au (рис. 11.21). Измерения электропроводности проводились с помощью прижимных игольчатых микрозондов (рис. 11.22).

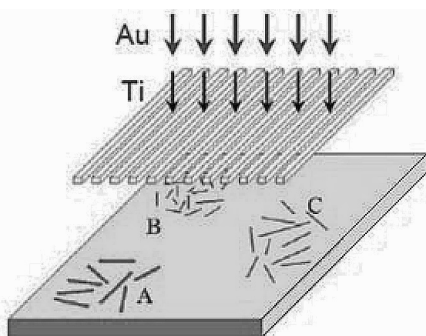


Рис. 11.21. Схема осаждения контактных электродов Ti/Au на подложку, содержащую нановолокна из различных оксидов (области *A*, *B*, *C*), зазор между электродами — 12 μm

Для модулирования газочувствительных свойств некоторых нановолокон SnO_2 , на их поверхность были нанесены неперколяцион-

ные кластеры Ni. Поверхностная примесь никеля оказывает акцептороподобное воздействие на проводимость нановолокна, уменьшая более чем на порядок концентрацию свободных носителей, что существенно увеличивает его хеморезистивный отклик к газам-восстановителям.



Рис. 11.22. Микрофотография подложки с исследованными нановолокнами; вставка: схема электрических измерений нановолокон с помощью прижимных микрозондов

На рис. 11.23 представлены микрофотографии, на рисунке 11.24 — отклик исследованных нановолокон к воздействию H_2 в смеси с кислородом.

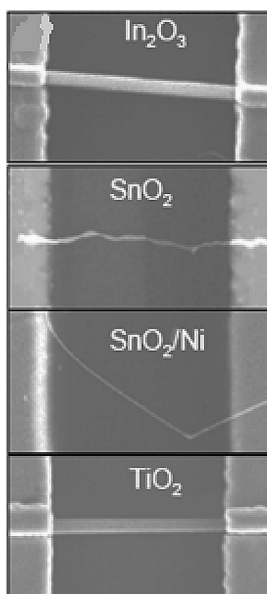


Рис. 11.23. Микрофотографии исследованных оксидных нановолокон на подложке из SiO_2/Si

Установлено, что различия отклика S оксидных нановолокон к газам, определяемого как относительное изменение проводимости, описываются в первом приближении соотношением между попереч-

ным диаметром нановолокна D и длиной области пространственного заряда W , индуцированной в приповерхностном слое нановолокна, согласно уравнению

$$S \approx 4W/D.$$

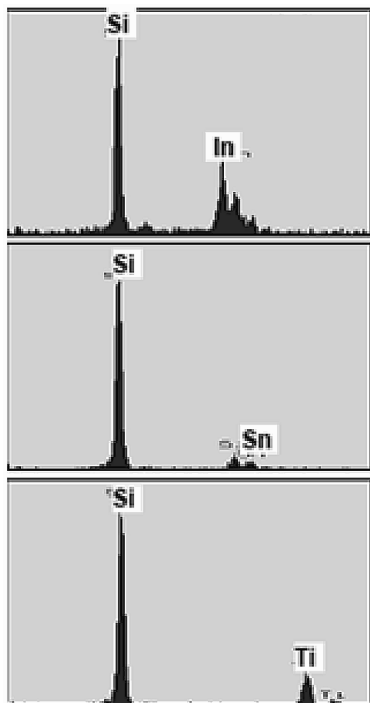


Рис. 11.24. Композиционный анализ нановолокон, выполненный с помощью дифракции электронов

Наиболее простым способом использования оксидных нановолокон в газовых сенсорах и мультисенсорных системах является формирование их слоев в рамках технологий, развитых для изготовления тонких пленок. С целью исследования возможности применения нановолоконных монослоев в составе однокристалльных мультисенсорных микросистем были исследованы два подхода, схематически представленные на рис. 11.25. Методы формирования отличались, главным образом, очередностью осаждения полосковых электродов из Pt толщиной около 1 мкм до или после нанесения матричного монослоя нановолокон SnO_2 . Отмечено, что при нанесении нановолокон поверх электродов зачастую образуется барьер Шоттки.

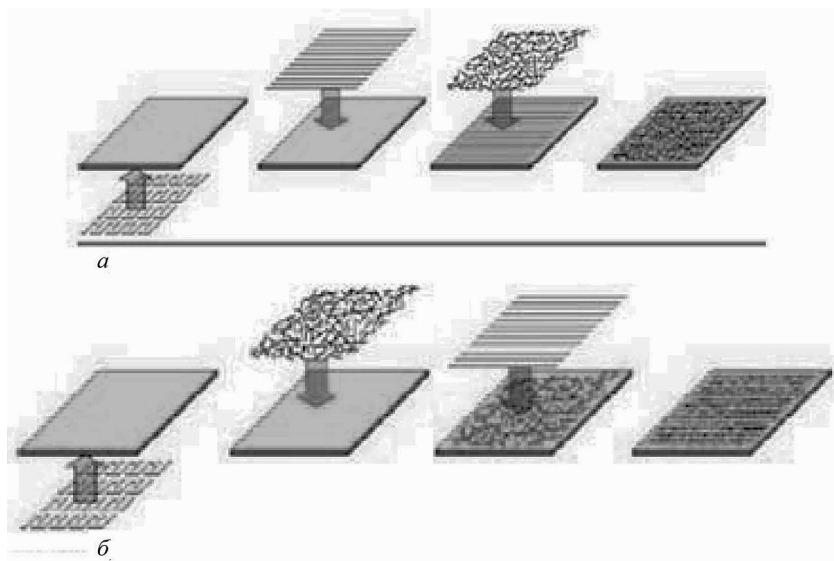


Рис. 11.25. Схема формирования мультисенсорного чипа на основе матрицы нановолокон SnO₂:

а — нанесение нановолокон поверх полосковых электродов; *б* — нанесение полосковых электродов поверх нановолокон

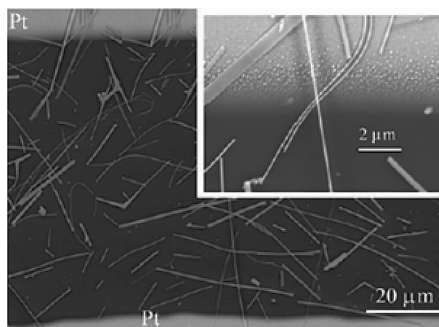


Рис. 11.26. Микрофотография поверхности сенсорного сегмента между двумя электродами из Pt площадью 120 × 85 мкм

Морфология поверхности сенсорных сегментов была изучена с помощью сканирующей (рис. 11.26) и атомно-силовой микроскопии. Нановолокна имели поперечные диаметры в диапазоне 50–500 нм и длину от нескольких до сотен микрон.

Общие физико-химические процессы взаимодействия поверхности оксидных нановолокон, имеющих поперечные геометрические размеры в диапазоне 100–1000 нм, с газами, по-видимому, не имеют фундаментальных отличий от процессов на поверхности макрокрис-

таллов или поликристаллических слоев. Однако вклад морфологии матрицы из нановолоконного слоя в механизм преобразования сигнала является существенным. Токоперенос по цепочкам нановолокон имеет перколяционный характер, при котором проводимость между двумя соседними электродами определяется наличием «дорожек» проводимости через контактирующие монокристаллические нановолокна (рис. 11.27).

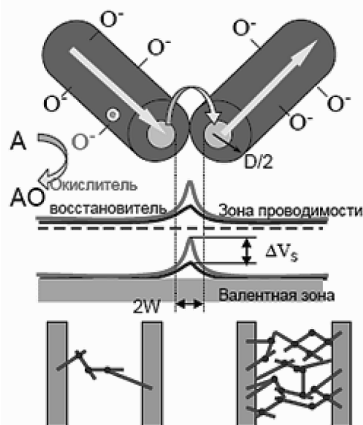


Рис. 11.27. Рецепторная функция и функция преобразования перколяционной цепи оксидных нановолокон. В среде окислителя воздействие газа-восстановителя ведет к уменьшению величины барьеров в контактах между нановолокнами и увеличению поперечного сечения проводящих каналов в объеме нановолокон. Увеличение плотности матрицы нановолокон ведет к увеличению относительного вклада узлов (контактов) по отношению к прямым частям перколяционной дорожки

Электронный транспорт через такую перколяционную цепочку может быть рассчитан численными методами. Тем не менее основные особенности газочувствительности таких матриц могут быть объяснены качественно, учитывая вклад в газовый отклик от контактов между нановолокнами («узлов»):

$$R_0/R \approx \exp(e\Delta V_S/kT),$$

где R_0 и R — сопротивления сенсора на воздухе (кислороде) и при воздействии газа-восстановителя; T — рабочая температура; e — элементарный заряд; k — постоянная Больцмана и обеднения «прямого» нановолокна.

$$R_0/R \approx \exp(e\Delta V_S/kT) = D^2[D - 2\lambda_D(eV_S/kT)^{1/2}]^{-2},$$

где D — диаметр нановолокна; λ_D — длина Дебая; ΔW — изменение длины области пространственного заряда в приповерхностном слое нановолокна вследствие адсорбции газов.

Рассмотрена возможность формирования мультисенсорных микронаносистем путем сегментирования индивидуальных мезонановолокон SnO_2 (рис. 11.28) нанозэлектродами с помощью фокусирующего ионного пучка (рис. 11.29). В результате модуляции геометрических размеров нановолокон SnO_2 и нанесения поверхностной примеси — неперколяционных кластеров каталитического металла продольные электрофизические свойства нановолокон дифференцируются.

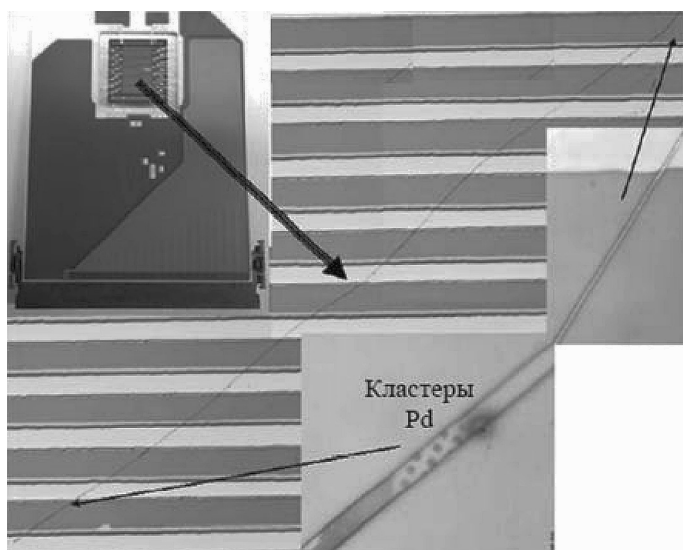


Рис. 11.28. Оптическое изображение мультисенсорного чипа на основе сегментированного мезонановолокна SnO_2 ; фотография участка в широкой части нановолокна с нанесенными кластерами Pd, фотография участка в узкой (нелегированной) части нановолокна (в одном масштабе)

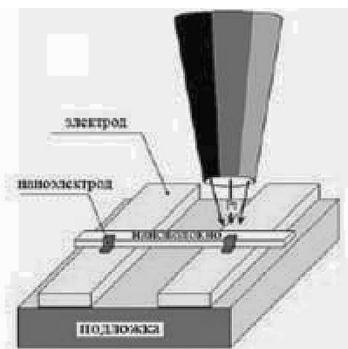


Рис. 11.29. Схема формирования наноконтактов из Pt поверх нановолокна SnO_2 с помощью фокусирующего ионного пучка

Искусственные вариации электрофизических свойств позволяют варьировать газочувствительность локальных участков мезонановолокна. Показано, что совокупный отклик сегментов индивидуального мезонановолокна SnO_2 с варьируемыми свойствами к различным газам-восстановителям (например, CO , H_2 , ацетону, изопропанолу) различается, что позволяет осуществить селективную идентификацию газов.

Продемонстрирована возможность селективного определения сложных ароматов с помощью развитых прототипов мультисенсорных микро-наносистем (рис. 11.30).

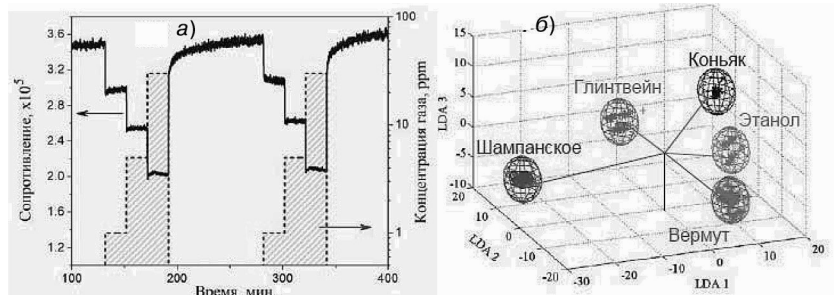


Рис. 11.30. Обработка мультисенсорного отклика сегментов мезонановолокна SnO_2 к воздействию сложных ароматов — паров алкогольных напитков; доверительная вероятность 0,99, выборка сигналов 1000

11.6. «ЭЛЕКТРОННЫЙ ЯЗЫК»

Идея «электронного языка» — массив неселективных химических сенсоров. Для анализа растворов мы используем в основном потенциометрические химические сенсоры, хотя возможно использование сенсоров и других типов. Потенциометрические сенсоры, традиционно называемые ионоселективными электродами, представляют собой наиболее широкий, хорошо известный и тщательно исследованный класс химических сенсоров. Однако многие из известных ранее сенсоров имеют недостаточную селективность в сложных, многокомпонентных растворах, что сильно ограничивает их применение в аналитических целях.

Разработано большое число новых мембранных материалов, проявляющих воспроизводимую чувствительность к нескольким компонентам жидкости одновременно. Идея электронного языка заключается в разработке и использовании для анализа сенсоров, обладающих перекрестной чувствительностью, т.е. чувствительностью к как можно большему числу компонентов раствора.

На основе наших знаний и опыта мы можем изготавливать и применять уникальные сенсоры, чувствительные к неорганическим и органическим компонентам ионной и неионной природы, к группам

химически подобных веществ и т.д. Эти сенсоры отличаются большим временем жизни, химической устойчивостью и хорошо воспроизводимым откликом.

На рис. 11.31 показано различие между селективными и неселективными (перекрестно-чувствительными) сенсорами при многокомпонентном анализе. При помощи селективных сенсоров (левый столбец) можно определить только несколько компонентов смеси. С другой стороны, при помощи неселективных сенсоров (правый столбец), объединенных в один массив, можно получить множество различных откликов, комбинация которых полно и адекватно описывает многокомпонентную смесь.

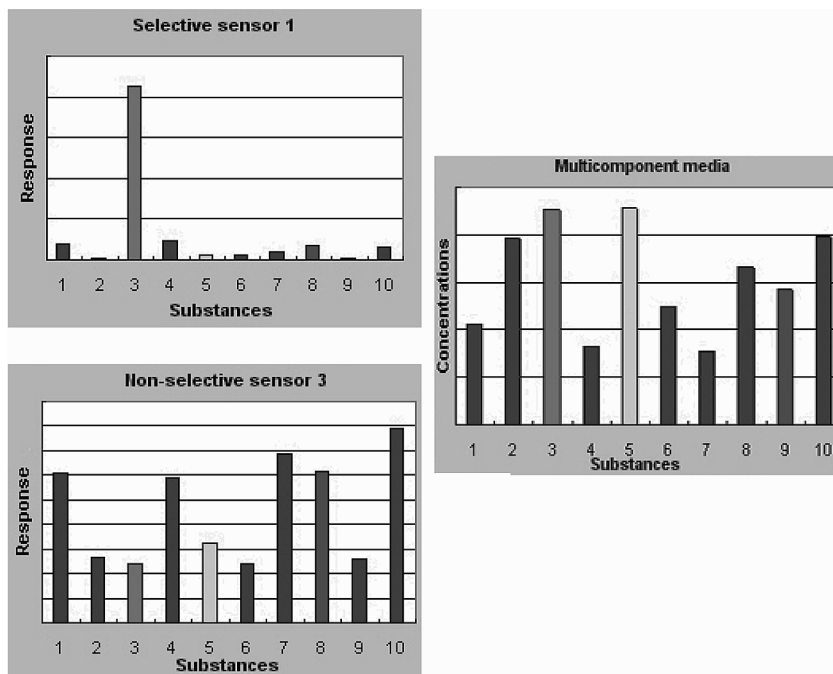


Рис. 11.31. Многокомпонентный анализ с помощью селективных и неселективных (перекрестно-чувствительных) сенсоров

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное производство, химия, энергетика и транспорт связаны с выделением целой гаммы газов, оказывающих различное влияние не только на человека, но и на технологические процессы изготовления приборов микроэлектроники. Одна из острых проблем, стоящих в настоящее время перед мировым сообществом, — борьба с терроризмом. Значительная часть террористических актов совершается с использованием взрывных устройств, т.е. задача по разработке новых методов обнаружения взрывчатых веществ (ВВ) особенно актуальна. Поэтому в последние годы активно разрабатываются приборы, способные обнаруживать взрывчатые вещества по наличию их паров в воздухе.

Совершенствование методов контроля состояния окружающей среды в последние годы стимулирует разработку и применение датчиков, позволяющих оперативно определять такие важные параметры, как температура, давление, влажность и концентрация веществ. Датчик представляет собою совокупность преобразователей, воспринимающих одну или несколько измеряемых величин и преобразующих их в измерительные сигналы. Чувствительным элементом датчиков является сенсорный элемент.

Для контроля содержания токсичных газов (оксида углерода, азота, аммиака, углеводородов) могут быть использованы металлооксидные системы, наибольшее распространение среди которых получили допированные оксиды олова.

Варьирование типа и концентрации добавок, а также режима термоотжига позволяет добиться селективности материала к тому или иному газообразному веществу. Пленки состава Sn—Zn—O (температура синтеза 800 °C) обладают чувствительностью к NO₂, в то время как смешанные оксиды SnO₂—ZnO, спеченные при 500 °C, имели более высокую чувствительность к углеводородам, например C₄H₁₀. Допирование SnO₂ оксидом титана и отжиг при 900 °C для образования сложного оксида TiSnO₄ вызывают чувствительность материала к водороду. Легирование никелем приводит к детектированию CO, CH₄, C₂H₅OH и H₂S.

Чувствительность сенсоров может быть увеличена с повышением его удельной поверхности, т.е. с уменьшением размера гранул вещества.

Повышению удельной поверхности SnO₂-сенсоров способствует образование мезопористой структуры при введении сурьмы в их состав. С целью снижения температурных и временных режимов синтеза и получения ультрадисперсных и пленочных материалов сенсо-

ров целесообразно использовать растворные технологии для их приготовления. Методы получения пленок из растворов отличаются простотой, и в то же время происходят процессы самоорганизации и структурообразования, которые в настоящее время использует нанотехнология.

Новые сенсоры на основе нанопроволок SnO_2 , а также полых сфер SnO_2 проявляют высокую чувствительность к газам, работают при комнатной температуре и быстро восстанавливают свои свойства.

Дополнительные сведения о сенсорах, актюаторах и их конструировании можно получить из рекомендуемой литературы [69–73]. Журнал *Sensors and Actuators B* на своем сайте www.sensorportal.com/HTML/Journal_V/htm приводит перечень статей всех номеров журнала, их краткое содержание и основные результаты.

Имеются компьютерные программы для проектирования сенсоров, например программы фирмы *Sandia*, приведенные на сайте www.mems/sandia.gov/samples/tools/html, и программы фирмы *Tanner Research*, приведенные на сайте www.tanner.com.

В течение последних нескольких лет интерес к развитию технологий «электронного носа» носит экспоненциальный характер. Можно обоснованно прогнозировать, что в самом ближайшем будущем мы окажемся свидетелями появления на рынке целого семейства устройств мультисенсорного типа, интегрированных в портативные приборы специального назначения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Химические газовые сенсоры

1. *Михеева Е.А.* Сенсорные сложноксидных системы / Е.А. Михеева, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов // Неорганические материалы. — 2005. — Т. 41. — № 4. — С. 442.
2. *Чибирова Ф.Х.* Структурные дефекты и газосенсорные свойства некоторых полупроводниковых оксидов металлов / Ф.Х. Чибирова, Э.Е. Гутман // Журнал физической химии. — 2000. — Т. 74. — № 9. — С. 1555–1561.
3. *Komiyama H.* Novel gas detection method by metal — insulator conglomerate / H. Komiyama, A. Hayashi, H. Inoue // Jap. J. Applied Physics. — 1985. — 24. — № 4. — P. 269–271.
4. *Кукуев В.И.* Особенности электропроводности сенсорных слоев диоксида олова, легированных медью / В.И. Кукуев, Е.С. Рембеза // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2002. — 4. № 2. — С. 117–121.
5. *Максимова Н.К.* Структура, состав и свойства газочувствительных пленок SnO₂, легированных платиной и скандием / Н.К. Максимова, Ю.Г. Катаев, Е.В. Черников // Журнал физической химии. — 1997. — Т. 71. — № 8. — С. 1492–1496.
6. *Gaudi M.* Роль Pt-агрегатов в тонких пленках Pt/SnO₂, используемых в качестве газовых сенсоров / M. Gaudi, J.L. Hazemann // J. Electrochem. Soc. — 2000. — Vol. 147. — № 8. — P. 3131–3138.
7. *Малышев В.В.* Датчики и системы. Селективный газовый сенсор метана / В.В. Малышев, А.В. Писляков. — 2000. — № 8. — С. 46–49.
8. *Румянцева М.Н.* Легирующие примеси в нанокристаллическом диоксиде олова / М.Н. Румянцева, О.В. Сафонова, М.Н. Булова, Л.И. Рябова, А.М. Гаськов // Известия РАН. Серия химическая. — 2003. — Т. 52. — № 6. — С. 1151–1171.
9. *Румянцева М.Н.* Сенсорные свойства поликристаллических пленок SnO₂, легированных никелем / М.Н. Румянцева, Л.И. Рябова // Неорганические материалы. — 1999. — Т. 35. — № 1. — С. 68–74, 170.
10. *Иконникова Л.Ф.* Изучение адсорбционной способности металлооксидных газочувствительных материалов / Л.Ф. Иконникова, О.П. Климентенко // Журнал периодической химии. — 1999. — Т. 72. — Вып. 7. — С. 1097–1100.
11. *Воищев В.С.* Заряженная адсорбция газов на полупроводниковых сенсорах / В. С. Воищев, В. В. Котов, С. В. Рябцев, А. В. Шапошник, П.В. Яковлев // Теория и практика сорбционных процессов. — 2000. — № 26. — С. 157–159.

12. *Ивановская М.В.* Применение модифицированных полупроводниковых In_2O_3 - SnO_2 -сенсоров для определения содержания паров этанола в выдыхаемом воздухе / М.В. Ивановская, П.А. Богданов, В.В. Романовская, Д.Р. Орлик // Журнал периодической химии. — 1999. — Т. 72. — Вып. 8. — С. 1325–1328.
13. *Kanazawa E.* Semiconductor gas sensor using SrO-modified SnCb for the detection of N_2O in air / E. Kanazawa, G. Sakai, K. Shimanoe, Y. Kanmura, Y. Teraoka // Electrochemical and Solid-State Letters. — 2000. — Vol. 3. — № 12, — P. 572–574.
14. *Mather G.G.* Detection mechanism of TiO_2 -based ceramic H_2 sensors / G. G. Mather, F. M. B. Marques, J. R. Frade // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19. — № 6–7. — P. 887–891.
15. *Чибирова Ф.Х.* Влияние кислородного фона на усиление сенсорного отклика в системе (O_3 - γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$) / Ф.Х. Чибирова, Э.Е. Гутман / Всероссийская конференция с международным участием «СЕНСОР-2000. Сенсоры и микросистемы». Санкт-Петербург, 21–23 июня, 2000: тезисы докладов. — СПб., 2000. — С. 221.
16. *Канамори М.* Тонкопленочный газовый сенсор из пленки SnO_2 , синтезированный золь-гель-методом / М. Канамори // Chemistry Letters. — 1994. — № 11. — С. 2035–2038.
17. *Бутурлин А.И.* Газочувствительные датчики на основе металлоокисных полупроводников / А.И. Бутурлин // Зарубежная электронная техника. — 1983. — № 10. — С. 3–39.
18. *Баран А.С.* Полупроводниковый газовый сенсор на основе In_2O_3 - Ga_2O_3 / А.С. Баран, А.И. Ратько, С.В. Баран / Всероссийская конференция с международным участием «СЕНСОР-2000. Сенсоры и микросистемы». Санкт-Петербург, 21–23 июня, 2000: тезисы докладов. — СПб., 2000. — С. 182.

2. Электрохимические сенсоры

19. Gas sensor: Заявка 1041381 ЕПВ, МПК⁷ G 01 N 27/407. NGK Spark Plug Co. Ltd. / Matsubara Hideki, Matsui Noboru, Hayakawa Nobuhiro. № 00302792.7; Заявл. 03.04.2000; Опубл. 04.10.2000.
20. *Исаев Л.* Газоанализаторы для контроля атмосферного воздуха и промышленных выбросов / Л. Исаев, В. Челибанов // Электроника: наука, технология, бизнес. — 2008. — № 1. — С. 34–36.
21. Oxygen concentration detecting apparatus: Пат. 6009866 США, МПК⁷ F 02 D 41/22. Nippondenso Co., Ltd. / Sagisaka Yasuo, Yamashita Yukihiro. № 08/988358; Заявл. 10.12.1997; Опубл. 04.03.2000; Приор. 31.03.1995, № 7–76338 (Япония); НПК 123/681.
22. *Воищев В.С.* Заряженная адсорбция газов на полупроводниковых сенсорах / В.С. Воищев, В.В. Котов, С.В. Рябцев, А.В. Шапошник, П.В. Яковлев // Теория и практика сорбционных процессов. — 2000. — № 26. — С. 157–159.

23. *Мальшев В.В.* Селективный газовый сенсор метана / В.В. Мальшев, А.В. Писляков // Датчики и системы. — 2000. — № 8. — С. 46–49.
24. *Игнатьева Н.* Датчики газа фирмы «Figaro» / Н. Игнатьева // Электроника: наука, технология, бизнес. — 2005. — С. 34–37.
25. *Bae J.W.* Characterization of yttria-stabilized zirconia thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering for a combustion control oxygen sensor. / J. W. Bae, J. Y. Park, S. W. Hwang, G. Y. Yeom, K. D. Kim, Y. A. Cho, J. S. Jeon, D. Choi // J. Electrochem. Soc. — 2000. — Vol. 147. — № 6. — P. 2380–2384.
26. *Imanaka N.* Carbon dioxide gas sensing with the combination of divalent magnesium ion and oxide ion conducting solid electrolytes / N. Imanaka, T. Yamamoto, G. Adachi // Chemistry Letters. — 2000. — № 7. — P. 834–835.
27. *Васильев А.А.* Датчики противопожарные / А.А. Васильев, И.М. Олихов // Электроника: наука, технология, бизнес. — 2005. — С. 24–26.
28. *Орлик Д.Р.* Свойства полупроводниковых сенсоров на основе пленок диоксида олова / Д.Р. Орлик // Журнал аналитической химии. — 1998. — № 11. — С. 1173–1177.

3. Характеристики газового сенсора

29. *Акимов А.Б.* Зонная структура поверхностного слоя полупроводника / А.Б. Акимов // Физика и техника полупроводников. — 1999. — № 2. — С. 500–520.
30. *Румянцева М.Н.* Взаимодействие поверхности полупроводникового оксида с газом-восстановителем / М.Н. Румянцева // Неорганические материалы. — 1999. — №1. — С. 68–74.
31. *Рембеза Т.В.* Толстопленочный резистивный сенсор на основе диоксида олова / Т.В. Рембеза // Физика и техника полупроводников. — 2001. — № 7. — С. 301–310.

4. Микроэлектронные датчики

32. *Аш Ж.* Датчики измерительных систем / Ж. Аш, П. Андре, Ж. Бофрон и др.; Пер. с фр. Н.В. Васильченко, С.Л. Вишневецкий, А.Н. Вишняков. — М.: Мир, 1992. — 480 с.
33. *Банников С.Ю.* Микроэлектронные средства для измерения физиологических параметров // Электронные измерительные устройства и системы. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — С. 40–46.
34. *Ваганов В.И.* Интегральные тензопреобразователи / В.И. Ваганов. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 136 с.
35. *Макаров Е.А.* Анализ тензочувствительного элемента на *p*-канальных МДП-транзисторах. / Е.А. Макаров, В.А. Мельниченко // Физические основы полупроводниковой тензометрии. — Новосибирск: НЭТИ, 1982. — С. 54–62.

36. *Гаськов А.М.* Сенсорные анализаторы / А.М. Гаськов // Неорганические материалы. — 2000. — № 3. — С. 369–378.

5. Микроконструирование датчиков

37. *Акимов А.Б.* Зонная структура поверхностного слоя полупроводника / А.Б. Акимов // Физика и техника полупроводников. — 1999. — № 2. — С. 500–520.
38. *Румянцева М.Н.* Взаимодействие поверхности полупроводникового оксида с газом-восстановителем / М.Н. Румянцева // Неорганические материалы. — 1999. — №1. — С. 68–74.
39. *Козлов А.Г.* Оптимизация конструкции и режима питания термокаталитического газового сенсора. / А.Г. Козлов / Всероссийская конференция с международным участием «СЕНСОР-2000. Сенсоры и микросистемы». Санкт-Петербург, 21–23 июня, 2000; тезисы докладов — СПб., 2000 — С. 119.
40. *Ваганов В.И.* Основные тенденции развития нового научно-технического направления сенсоэлектроники / В.И. Ваганов // Приборы и системы управления. — 1987. — № 7. — С. 43–51.
41. *Чернова В.Н.* Технология производства радиоэлектронной аппаратуры / В.Н. Чернова. — М.: Энергия, 1980. — 464 с.

6. Магнитометрические датчики

42. *Хамракулов Т.К.* Автоматическое определение аммиака в газовых средах термодаталитическим методом / Т.К. Хамракулов, Е.Ю. Демичук // Заводская лаборатория диагностики материала. — 1999. — Т. 65. — № 10. — С. 23–25.
43. *Афанасьев Ю.В.* Феррозондовые приборы / Ю.В. Афанасьев. — Л.: Энергоатомиздат, 1986. — 188 с.
44. *Гитарц Я.И.* Требования к приемникам, измеряющим компоненты магнитного поля в методах ЗСБЗ / Я.И. Гитарц, Б.И. Рабинович // Геофизическая аппаратура. — 1979. — Вып. 69. — С. 133–145.
45. *Бабицкий А.Н.* Тонкопленочный магнитометр для импульсной электро-разведки / А.Н. Бабицкий, Е.П. Блинников, А.Г. Владимиров, Я.И. Гитарц, В.В. Поляков, Г.И. Фролов // Геофизическая аппаратура. — 1991. — Вып. 94. — С. 21–29.
46. Новый *GMR*-сенсор // *Galvanotechnik*. — 2000. — Vol. 91. — № 4. — С. 1081–1082.
47. *Хилажев Е.Б.* Разработка и исследование информационных измерительных комплексов АСУД: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. — Новосибирск: Электротехн. инст., 2005. — 42 с.
48. *Stange G.* Новый способ измерения расхода электрических непроявляющих жидкостей / G. Stange // *Techn. Hess.* — 1999. — Vol. 66. — № 2. — С. 50–53.

49. *Ferreira H.A.* Flow velocity measurement in microchannels using magneto-resistive chips / H.A. Ferreira, D.L. Graham, P.Parracho, V. Soares, P.P. Freitas // IEEE Transactions on Magnetics. — 2004. — Vol. 40. — № 4. — P. 2652–2654.
50. Remote magneto-elastic analyze, viscosity and temperature sensing apparatus and associated methods of sensing : Пат. 6397661 США, МПК⁷ G 01N 9/10. Univ. of Kentucky Research Foundation / C. Grimes, P. Stoyanov. — N 09/223689; Заявл. 30.12.1998; Оpubл. 04.06.2002; НПК 73/24.06
51. Устройство для бесконтактного измерения толщины: Пат.19616248. Германия / W. Hansmann. — 1997.
52. *Logan T.M.* Применение сверхпроводящего датчика ЯМР высокого разрешения для определения структуры природных объектов / T.M. Logan // Magnetic Resonance in Chemistry. — 1999. — Vol. 37. — № 10. — P. 762–765.
53. *Трошин А.В.* Перспективы применения композиционных магнито-электрических структур при разработке современных датчиков / А.В. Трошин, С.В. Трошин // Вестник Северо-Кавказского ГТУ. — 2006. — № 2. — С. 6–8.
54. *Bonfim A.* Magnetoelectric effect in antiferromagnetic crystals / A. Bonfim, G.A. Gehring // Advances in Physics. — 1980. — Vol. 29. — № 4. — P. 731–769.

7. Пьезоэлектрические датчики

55. *Гесь И.А.* Структура, состав и газовая чувствительность тонких пленок нитрида титана. / И.А. Гесь / Всероссийская конференция с международным участием «СЕНСОП-2000. Сенсоры и микросистемы». Санкт-Петербург, 21–23 июня, 2000: тезисы докладов. — СПб., 2000. — С. 219.
56. *Шульга А.А.* Цеолитсодержащие чувствительные покрытия для газовых химических сенсоров на поверхностных акустических волнах / А.А. Шульга, Б.К. Зуев // Журнал аналитической химии. — 1999. — Т. 54. — № 5. — С. 513–518.
57. *Анисимкин И.В.* Газовые сенсоры на поверхностных акустических волнах: новые аналитические возможности / И.В. Анисимкин, В.И. Анисимкин, Э. Верона, Ю.В. Гуллев, В. Земляков / Всероссийская конференция с международным участием «СЕНСОП-2000. Сенсоры и микросистемы». Санкт-Петербург, 21–23 июня, 2000: тезисы докладов. — СПб., 2000. — С. 50.
58. *Земляков В.Е.* Газовый датчик с перестраиваемой селективностью на основе ПАВ-волновода / В.Е. Земляков, Р.Г. Крышталь, А.В. Медведь, В.В. Шемет / Всероссийская конференция с международным участием «СЕНСОП-2000. Сенсоры и микросистемы», Санкт-Петербург, 21–23 июня, 2000 : тезисы докладов. — СПб., 2000. — С. 192.

59. *Колешко В.М.* Высокоэффективные ПАВ-резонаторы на монокристаллическом кварце / В.М. Колешко, Ю.В. Мешков, С.Н. Кондрачев // Электронная техника. Сер. 5. Радиодетали и радиокомпоненты. — 1986. — Вып. 3 (64). — С. 45.
60. *Колешко В.Н.* Стабильные высокочастотные генераторы на быстродействующих логических элементах с резонаторами на поверхностных акустических волнах / В.Н. Колешко, Ю.В. Мешков, Э.И. Лозовский // Приборы и техника эксперимента. — 1988. — № 3. — С. 119.

8. Оптические сенсоры

61. *Егоров А.А.* Применение интегрально-оптических датчиков для контроля опасных газообразных веществ / А.А. Егоров, М.А. Егоров, Т.К. Чехлова, А.Г. Тимакин // Датчики и системы. — 2008. — № 1. — С. 25–30.
62. *Bencic S.* Lifetimes of fiber-optic sensor arrays for chemical warfare detection Conference on Chemical and Biological Point Sensors for Homeland Defence / S. Bencic, D. Walt // Providence, R. I., 29–30 Oct., 2003; R. Proceedings of SPIE. — 2004. — P. 83–88.
63. *Ballato J.* Технология воздействия на ширину запрещенной зоны на уровне микроструктуры и ее применение / J. Ballato // Glass and Opt. Mater. Div. — 20th Century Fall. Meet. Ohio. — 1999. — С. 18.

9. Технологии

64. *Патрушева Т.Н.* Сенсор на основе оксида олова, полученный из растворов экстрактов / Т.Н. Патрушева, Ф.М. Моторин, А.И. Холькин, С.А. Виноградов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2006. — № 1 — С. 39–45.
65. *Gupta S.* Synthesis of SnO₂/Pd composite films by PVD route for a liquid petroleum gas sensor / S. Gupta, R.K. Roy, M. Pal Chowdhury, A.K. Pal // Vacuum. — 2004. P. 111–119.

10. Наноразмерные сенсоры

66. *Yu Tan.* Fast-response and high sensitivity gas sensors based on SnO₂ hollow spheres / Yu Tan, Chengchao Li, Yong Wang, Jianfeng Tang, Xicheng Ouyang // Thin Solid Films. — 2008. Vol. 516. — № 21. — P. 7840–7843.
67. *Young-Jin Choi.* Novel fabrication of an SnO₂ nanowire gas sensor with high sensitivity / Young-Jin Choi, In-Sung Hwang, Jae-Gwan Park, Kyoung Jin Choi, Jae-Hwan Park and Jong-Heun Lee // Nanotechnology. — 2008. — Vol. 19. — № 9. — P. 095508.
68. *Сысоев В.В.* Мультисенсорные системы распознавания газов на основе металлооксидных тонких пленок и наноструктур: Автореф. дис. ... д-ра. техн. наук. — Саратов, 2009. — 39 с.
69. *Сысоев В.В.* Текстурированные пленки оксида олова для микросистем распознавания газов / В.В. Сысоев, Н.И. Кучеренко, В.В. Ки-

син // Письма в Журнал технической физики. — 2004. — Т. 30. — Вып. 18. — С. 14–20.

70. *Сысоев В.В.* Моделирование процесса низкотемпературного получения газочувствительных пленок оксида олова / В.В. Кисин, С.А. Ворошилов, В.В. Сысоев, В.В. Симаков // Журнал технической физики. — 1999. — Т. 69. — № 4. — С. 112–113.

Заключение

71. *Лучинин В.В.* Нанотехнология: физика, процессы, диагностика и приборы / В.В. Лучинин, Ю.М. Таиров — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 552 с.
72. *Каттрал Р.В.* Химические сенсоры / Р.В. Каттрал — М.: Научный мир, 2000. — 44 с.
73. *Allen J.J.* Microelectromechanical system / J.J. Allen // CRC. Progress. — 2005. — 124 p.
74. *Эггинс Б.* Химические и биологические сенсоры / Б. Эггинс. — М.: Техносфера, 2005. — 336 с.
75. *Лысенко И.Г.* Проектирование сенсорных и актюаторных элементов микросистемной техники / И.Г. Лысенко. — Таганрог: ТГРУ, 2005. — 223 с.
76. Journal «Sensors and Actuators» B: Chemical: электрон. журн. — 2010. — Vol. 147, № 2. — URL: www.sensorsportal.com/HTML/Journal-B.htm

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Активные датчики	106
Акустооптический сенсор	196
Биосенсоры пьезоэлектрические	199
Волоконно-оптические сенсоры	220
Газовые сенсоры	15
Комбинированные датчики	111
Линейка сенсоров	125
Магнитные сенсоры	5, 160
Магнитооптический датчик	174
Металлооксидные сенсоры	15–60
Микроконструирование датчиков	138–150
Микрополосковый датчик	160
Микроэлектронные датчики	96
Мониторинг охраняемых периметров	215
Нанотехнология в сенсорике	231
Оптические сенсоры	5, 204
Оптроды	208
Пассивные датчики	107
Проектирование микроэлектронных преобразователей	153
Пьезоэлектрические сенсоры	5, 181
Селективность	95
Сенсоры на полевых транзисторах	65
Сенсоры температуры	219,223
Тензакомпоненты	117
Ультразвуковые сенсоры	200
Феррозонды	156
Химические сенсоры	15–60
Чувствительность	81, 86
Экстракционно-пиролитический синтез	232
«Электронный нос»	121
«Электронный язык»	125
Электропроводность	67
Электрохимические сенсоры	61

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие виды сенсоров вы знаете?
2. Каков принцип действия химических сенсоров?
3. Назовите особенности легированных металлооксидных сенсоров.
4. Перечислите конструкции оксидных газовых сенсоров.
5. Каков принцип работы электрохимических сенсоров?
6. Почему сенсоры на полевых транзисторах относят к электрохимическим?
7. Каковы характеристики газового сенсора?
8. Как влияет микроструктура материала на характеристики сенсора?
9. От чего зависит селективность сенсоров?
10. Какие датчики относят к активным, а какие — к пассивным?
11. На чем основана работа тензокомпонентов?
12. Каковы перспективы использования «электронного носа»?
13. Из чего состоит линейка сенсоров для «электронного носа»?
14. Как осуществляется обработка сигналов и распознавание образов?
15. В чем особенности «электронного языка»?
16. Приведите классификацию структур сенсоров.
17. Каковы соединения микроконструкции с корпусом?
18. Какие методы микроконструирования вы знаете?
19. Назовите особенности проектирования микроэлектронных сенсоров.
20. В чем состоит назначение и каков состав феррозондов?
21. В чем состоит принцип действия феррозондов?
22. Опишите магнитооптический датчик утечек метана.
23. Опишите магнитные датчики для измерения толщины и расхода.
24. Что такое оптрод?
25. В чем особенности интегрально-оптических датчиков?
26. Каков принцип действия ВОДТ — датчика температуры?
27. Опишите оксидные сенсоры температуры.
28. Как производят *Screen-printed*-сенсоры?
29. Каковы газочувствительные свойства наночастиц палладия?
30. В чем заключается экстракционно-пиролитическая технология?
31. Какими методами изготавливают нанопроволоки оксида олова?
32. Как получают микросферы оксида олова?

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВИДЫ СЕНСОРОВ.....	5
2. ХИМИЧЕСКИЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ	19
2.1. Металлооксидные сенсоры	22
2.2. Химические сенсоры на основе оксида олова	27
2.3. Химические сенсоры на основе оксида титана	51
2.4. Химические сенсоры на основе оксида индия	52
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ.....	54
3.1. Электрохимические сенсоры на основе ZrO_2	63
3.2. Новые электродные материалы электрохимических сенсоров.....	65
3.3. Электрохимические сенсоры на полевых транзисторах	67
4. ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОВОГО СЕНСОРА.....	70
4.1. Температурная зависимость электропроводности газового сенсора.....	71
4.2. Микроструктура сенсорных пленок	78
4.3. Чувствительность и быстродействие газового сенсора	82
4.4. Экспериментальная установка для исследования быстродействия и газочувствительности оксидных сенсоров	88
4.5. Селективность сенсоров	93
5. МИКРОЭЛЕКТРОННЫЕ ДАТЧИКИ	97
5.1. Активные и пассивные датчики	105
5.2. Полупроводниковые твердотельные датчики.....	115
5.3. Мультисенсорные системы	118
6. МИКРОКОНСТРУИРОВАНИЕ ДАТЧИКОВ.....	134
6.1. Классификация структур сенсоров.....	138
6.2. Соединение микроконструкции с корпусом	141
6.3. Метод микроконструирования.....	146
6.4. Особенности проектирования микроэлектронных датчиков для биомедицинских применений	147
7. МАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ.....	150
7.1. Магнитооптический датчик утечек метана.....	151
7.2. Феррозонды.....	156
7.3. Магнитные датчики для измерения толщины и расхода	159
7.4. Композиционные магнитоэлектрические датчики магнитного поля.....	160
8. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ.....	168
8.1. Химические сенсоры на поверхностных акустических волнах	173
8.2. Многофункциональные микроэлектронные преобразователи на ПАВ	177
8.3. Акустооптический сенсор для систем типа «электронный нос»	181
8.4. Пьезоэлектрические биосенсоры.....	183
8.5. Ультразвуковые сенсоры.....	184

9. ОПТИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ.....	187
9.1. Интегрально-оптический датчик для контроля опасных газообразных веществ	190
9.2. Мониторинг охраняемых периметров и угловых перемещений	196
9.3. Сенсоры температуры.....	200
10. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ СЕНСОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	205
10.1. Нанотехнология в сенсорике	206
10.2. Экстракционно-пиролитический метод получения сенсорных материалов	209
10.3. Газочувствительные свойства наночастиц палладия.....	217
11. НАНОРАЗМЕРНЫЕ СЕНСОРЫ	220
11.1. Нанопроволоки металлооксидов как сенсоры газов.....	220
11.2. Новое изготовление SnO ₂ -нанопроволочного газового датчика с высокой чувствительностью	225
11.3. Сенсор на основе опаловых матриц.....	230
11.4. Формирование однокристалльных мультисенсорных микросистем на основе газочувствительной пленки SnO ₂	237
11.5. Однокристалльные мультисенсорные системы на основе оксидных нановолокон.....	240
11.6. «Электронный язык»	246
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	248
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	250
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	257
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ.....	258

КНИГИ



ИНФРА-М

ПОЧТОЙ

ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М» осуществляет рассылку книг по почте на территории Российской Федерации.

Информацию о наличии книг можно получить, воспользовавшись прайс-листом Научно-издательского центра ИНФРА-М, который можно бесплатно заказать и получить по почте. Также информацию о книгах можно посмотреть на сайте <http://www.infra-m.ru> в разделах «Прайс-лист» и «Иллюстрированный каталог».

Для оформления заказа необходимо прислать заявку, где следует указать:

- для организаций:

название, полный почтовый адрес, банковские реквизиты (ИНН/КПП), номера телефона, факса, контактное лицо (получателя), наименование книг, их количество;

- для частных лиц:

Ф.И.О., полный почтовый адрес, номер телефона для связи, наименование книг, их количество.

При заполнении заявки необходимо указывать код книги что значительно ускорит оформление Вашего заказа.

Заказ оформляется по оптовым ценам, указанным в прайс-листе. На основании заявки Вам будет выставлен счет на имеющуюся в наличии литературу с учетом почтовых расходов (при сумме заказа свыше 5000 рублей, предоставляются скидки).

Произвести оплату вы можете:

по безналичному расчету:

перечислите сумму на расчетный счет ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М»;

за наличный расчет:

в отделении Сбербанка: по квитанции-извещению на сумму счета, где получатель платежа - ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М».

В течение 5 рабочих дней с момента зачисления денежных средств на расчетный счет заказ будет подобран и отправлен по указанному в заявке адресу с сопроводительными документами (счет-фактура, накладная).

Заявку можно прислать по факсу, электронной почте или по адресу:

127282, г. Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1

Телефон: (495) 363-4260 (доб.: 246, 248)

Факс: (495) 363-4260 (доб. 232)

E-mail: podpiska@infra-m.ru; poster3@infra-m.ru

НАУЧНО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ИНФРА-М



Электронно-
Библиотечная
Система
znanium.com

представляет

серию учебников:

«Менеджмент в высшей школе»



Управление высшим учебным заведением:

Учебник / Под ред. С.Д. Резника
и В.М. Филиппова

Код – 0115000.01.01



Управление факультетом:

Учебник / Под ред. С.Д. Резника

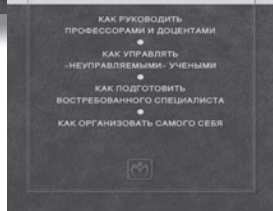
Код – 091400.01.01



Управление кафедрой:

Учебник / С.Д. Резник

Код – 053300.05.01



**Еженедельник
ректора**
(электронная
версия)

Уникальная серия книг предназначена для всех, кто интересуется проблемами внутривузовского управления



Преподаватель вуза: технологии и организация деятельности:

Учебное пособие / Под ред. С.Д. Резника.

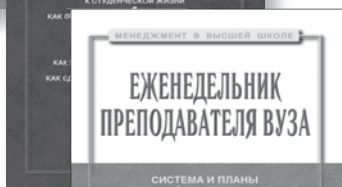
Код – 113800.01.01



Студент вуза: технологии и организация обучения:

Учебное пособие / Под ред. С.Д. Резника.

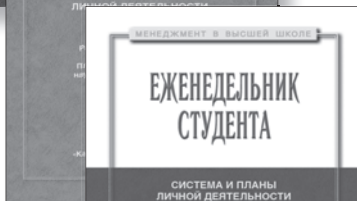
Код – 108300.01.01



Еженедельник преподавателя:

Составитель С.Д. Резник

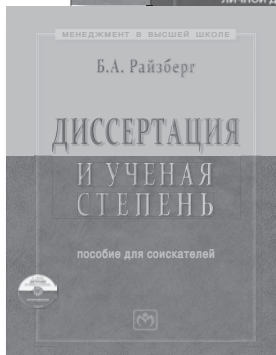
Код – 120750.01.01



Еженедельник студента:

Составитель С.Д. Резник

Код – 120700.01.01



Диссертация и ученая степень:

Пособие для соискателей / Б.А. Райзберг

Код – 026850.01.01

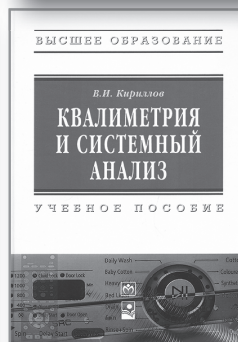
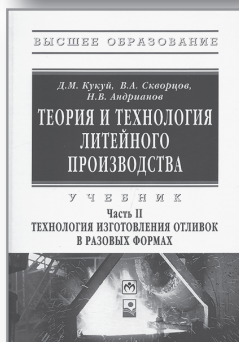
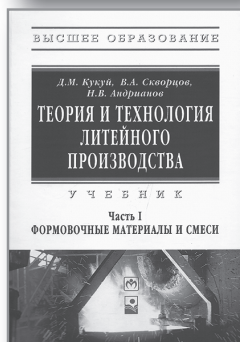
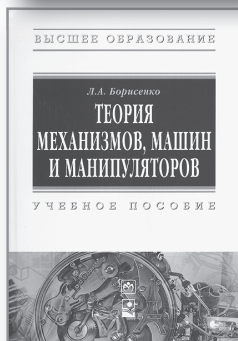
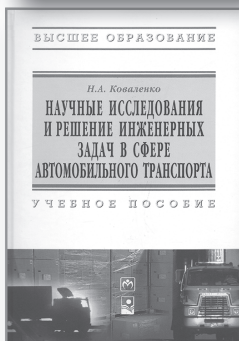
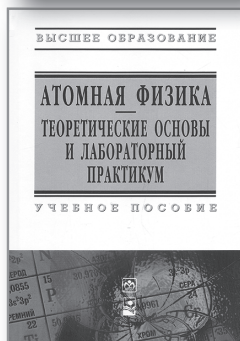
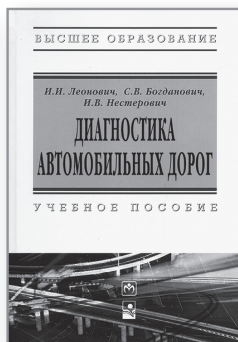
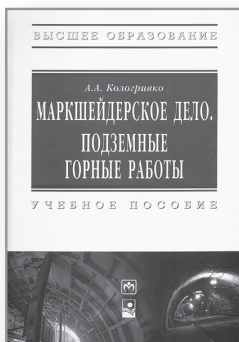
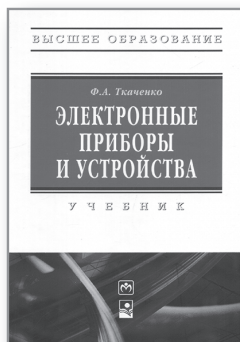


«Новое знание»

Научно-издательский центр
ИНФРА-М



ПРЕДСТАВЛЯЮТ



Подробности на сайте www.infra-m.ru

Заказывайте книги через проект «Мегабиблиотека России»
Тел.: (495) 363-42-60 доб. 378 e-mail: tunyakina_r@infra-m.ru

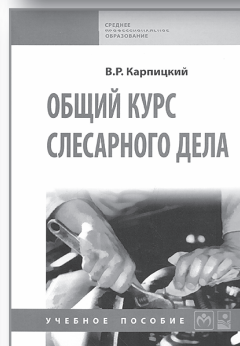
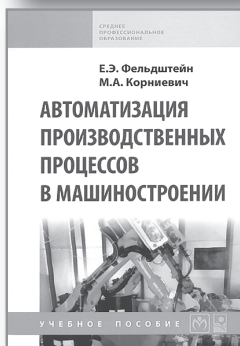
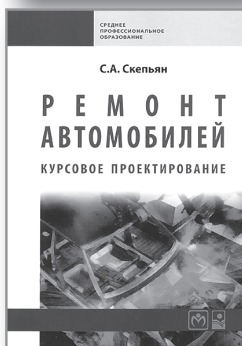
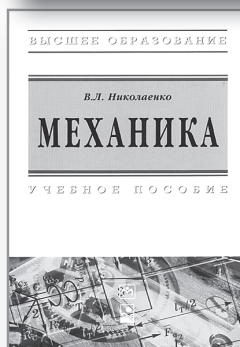
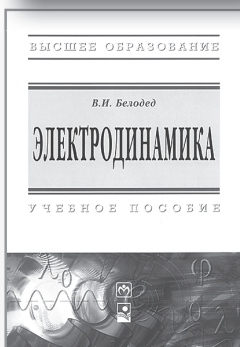
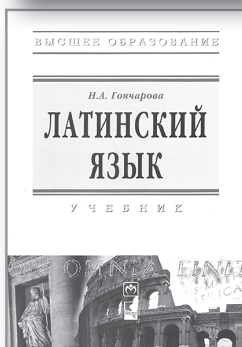
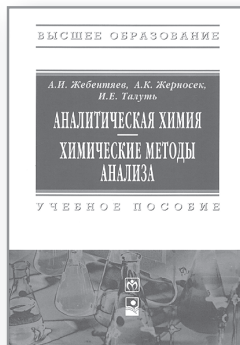
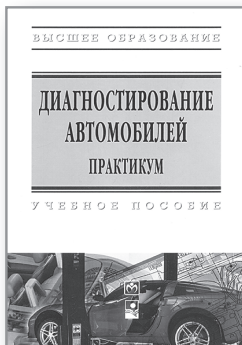


Новое знание

Научно-издательский центр
ИНФРА-М



ПРЕДСТАВЛЯЮТ



Подробности на сайте www.infra-m.ru

Заказывайте книги через проект «Мегабиблиотека России»
Тел.: (495) 363-42-60 доб. 378 e-mail: tunyakina_r@infra-m.ru



ПЕЧАТЬ ПО ТРЕБОВАНИЮ (Book-on-demand) ДЛЯ АВТОРОВ

Хотите издать и продавать научную монографию, роман, детскую книгу или книгу любого другого жанра?

Добро пожаловать в компанию, которая поможет Вам опубликовать свои произведения!

Мы поможем осуществить Вашу мечту и сделать книгу доступной покупателям книжных магазинов и любому пользователю Интернета!

РИОР предоставляет Вам, уважаемые авторы, возможность издания книги с учетом Ваших потребностей любым тиражом, начиная с одного экземпляра!

Наши специалисты помогут Вам выпустить в свет и начать продавать Вашу книгу и готовы провести Вас по всему книгоиздательскому процессу.

Назовем лишь некоторые преимущества издания книги по технологии «печать по требованию»:

- больше не нужно печатать огромные тиражи, — печатайте столько, сколько нужно;
- возможность самостоятельно установить цену книги;
- Вашей книге присваивается международный книжный номер ISBN, что дает возможность свободно продавать книгу;
- мы обеспечиваем розничную и оптовую продажу;
- продажа Вашей книги через Интернет (это огромная аудитория!).

С чего начать?

Мы предлагаем весь спектр издательских услуг – от простого размещения электронной версии Вашей книги на сайте нашего интернет-магазина (с возможностью ее напечатать при поступлении заказа в любом количестве) вплоть до редактирования Вашего текстового оригинала, полной подготовки оригинал-макета и маркетинговых услуг.

Мы готовы помочь определить, что Вам нужно и что из этого следует выбрать, подробно рассказать о каналах распределения Вашей книги и ответить на все «денежные» вопросы: о Вашем гонораре, о скидках и т.д.

Ознакомьтесь с более подробным обзором всех наших услуг, и, быть может, уже сегодня Вы захотите напечатать Вашу книгу!

www.rior.ru

Телефон: (495) 363•92•15



ПЕЧАТЬ ПО ТРЕБОВАНИЮ (Book-on-demand) ДЛЯ ИЗДАТЕЛЕЙ

*Мы предоставляем Вам, уважаемые издатели,
возможность оперативного (от трех дней) выпуска книги
ограниченным тиражом от одного экземпляра!*

Преимущества издателей, воспользовавшихся нашими услугами

Расширение ассортимента:

- авторские и монографические издания любым тиражом;
- «воскрешение» снятых с продажи изданий;
- еще большее повышение спроса на топовые издания;
- возможность «нащупать» рынок для книг авторов-«новичков»;
- 100-процентное освещение названий в онлайн-каталоге;
- выпуск издания альтернативного формата;
- выпуск изданий на иностранных языках.

Увеличение потенциального спроса:

- помещение пометки «в наличии» ко всем книгам в Вашем прайс-листе;
- увеличение жизненного цикла книги на неопределенный срок;
- выпуск большего количества наименований книг с меньшим риском.

Снижение расходов и увеличение прибыли:

- снижение риска возвратов и мелких заказов;
- снижение накладных расходов (на доставку и логистику);
- снижение расходов на производство и поставки;
- минимальные расходы на создание макета и печать.

*Свяжитесь с нашими специалистами,
чтобы получить более подробную информацию
или начать сотрудничать с нами*

www.rior.ru

Телефон: (495) 363•92•15

znanium.com

ZNANIUM.COM — это библиотека, которая всегда рядом,
все знания в одно касание!

Научно-издательский центр ИНФРА-М представляет Электронно-библиотечную систему (ЭБС) **ZNANIUM.COM** — единое электронное пространство для образования и науки в вузах и библиотеках, для преподавателей и студентов по всей России и за ее пределами.

Более 9000 произведений — в основной коллекции, а также **свыше 2000** произведений в дополнительных коллекциях от ведущих издателей России с ежедневным пополнением.

Наша ЭБС — это комфортный доступ 24 часа в режиме **on-line** к широкому спектру научной и учебной литературы.

ZNANIUM полностью соответствует всем нормативным требованиям, предъявляемым к ЭБС.

Для работы в системе **ZNANIUM** достаточно иметь доступ в Интернет на электронном устройстве, а также любой установленный на нем браузер: **Chrome, Mozilla Firefox, Opera, Яндекс, Safari.**



Простой и доступный в освоении функционал без необходимости установки каких-либо дополнительных программ

Только самые необходимые сервисы и функции для повседневной учебной и научной деятельности, которые не требуют большого времени на освоение:

- электронные закладки
- виртуальная книжная полка читателя
- комфортная навигация в книге и поиск по различным параметрам
- сервис копирования
- составление рекомендательных списков литературы преподавателями для студентов своего вуза
- простое администрирование и широкий спектр статистики для библиотек любого уровня

Наша ЭБС позволяет проводить гибкую интеграцию с информационными системами вуза: выгрузка метаданных в формате **RUSMARC**, создание единой точки входа на портале вуза. Мы предлагаем вузам создание локальных коллекций их собственной учебной литературы на нашей платформе без дополнительных финансовых и временных затрат.

Стоимость подписки зависит:

- от количества подключаемых пользователей
- состава коллекций, на которые приобретается подписка

Более подробно с информацией по ЭБС можно ознакомиться в разделах нашего ресурса www.znaniium.com

Мы приветствуем всех авторов, издателей и вузы, желающих разместить свою литературу на нашей платформе. Мы готовы обсудить с вами возможные направления сотрудничества.

КОНТАКТНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**Заключение договора, продление подписки,
перезаключение договора ЭБС**

тел.: (495) 363-42-60 (доб. 228, 230, 392)

e-mail: znaniium@znaniium.com, basebook@infra-m.ru

Техническая поддержка ЭБС

тел.: (495) 363-42-60 (доб. 293, 509, 510)

e-mail: ebs_support@infra-m.ru

Уважаемые читатели!

Вы задумывались о том,
чтобы пользоваться учебной и научной литературой
без лишних хлопот?

Свобода выбора и пространства?

Иметь доступ к большому числу книг,
не загружая при этом свой дом литературой,
которая может понадобиться вам только
в определенный период времени.

Актуальность?

Получать большинство новинок
по мере их выхода в печать?
Это возможно!

Получить все по приемлемой цене?

ЭБС ZNANIUM.COM

Доступ к коллекции из 9000 наименований
по 15 копеек за книгу!

Найди дешевле!

КОНТАКТНАЯ ИНФОРМАЦИЯ:

**Заключение договора, продление подписки,
перезаключение договора ЭБС**

тел.: (495) 363-42-60 (доб. 228, 230, 392)

e-mail: znanium@znanium.com, basebook@infra-m.ru

Техническая поддержка ЭБС

тел.: (495) 363-42-60 (доб. 293, 509, 510)

e-mail: ebs_support@infra-m.ru

Уважаемые авторы!

**Вы хотите издать
свою монографию или статью?**

— • —

**Вы не хотите тратить
свои деньги?**

— • —

**Вы ищете авторитетное издательство,
чтобы получить хороший результат?**

— • —

Мы издаем за свой счет!

— • —

**Просто зарегистрируйтесь
на naukaru.ru
и подайте заявку на издание**



Книги Научно-издательского центра ИНФРА-М:

В МОСКВЕ

БУКВА

ул. Марксистская, 9
тел.: (495) 670-52-17,
670-52-19

Московский дом книги на Арбате (сеть магазинов)

ул. Новый Арбат, 8
тел.: (495) 789-35-91

Библио-Глобус

ул. Мясницкая, д. 6/3, стр. 1
тел.: (495) 621-53-36, 621-73-96

Молодая гвардия

ул. Большая Полянка, 28
тел.: (495) 780-33-70, (499) 238-50-01;
ул. Братиславская, 26М
тел.: (495) 346-99-00

Медведково

Заревый пр-д, 12
тел.: (499) 476-16-90, (495) 656-92-97

ТДК «Москва»

ул. Тверская, д. 8, стр. 1
тел.: (495) 629-64-83, 797-87-71

В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ

Дом книги

Невский пр-т, д. 28, литера А
тел.: 8 (812) 448-83-55

Буквоед

Парк культуры и чтения «Буквоед»
Невский пр-т, 46;
Лиговский пр-т, 10 (гостиница «Октябрьская»)
тел.: 8 (812) 601-06-01

В РЕГИОНАХ

Библиомаркет

г. Вологда, Советский пр-т, 12
тел.: 8 (8172) 75-74-24

ИП Мухина Ирина Вячеславовна

г. Омск, ул. Интернациональная, 43
тел.: 8 (3812) 20-18-21

КМ «Библиомаркет»

г. Вологда, ул. Мира, 22
тел.: 8 (8172) 72-22-99

ГЛОБУС

г. Мурманск, Театральный б-р, 8
тел.: 8 (8152) 47-34-50

Знание

г. Новочеркасск, ул. Московская, 56
тел.: 8 (8635) 22-50-21

Ростовкнига

г. Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 41
тел.: 8 (8632) 40-80-40

ИНТЕРНЕТ-магазины

<http://www.ozon.ru> <http://www.colibri.ru> <http://www.neobook.ru>
<http://www.urait-book.ru> <http://www.bookler.ru> <http://www.bolero.ru>
<http://www.setbook.ru> <http://www.chaconne.ru>