

УДК 541.182.183.546.134 551.510

## Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде

Л. А. Обвинцева

*ЛЮДМИЛА АЛЕКСЕЕВНА ОБВИНЦЕВА — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории химической кинетики Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова. Область научных интересов: полупроводниковые химические сенсоры, химия атмосферы.*

*105064 Москва, Воронцово Поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, тел. (495)735-65-57, (495)916-17-19, факс (495)916-60-25, E-mail obvint@yandex.ru*

### Введение

Исследования влияния адсорбции газов на электрофизические характеристики полупроводников, начатые в 40-х годах прошлого столетия в связи с развитием полупроводниковой техники, поставили и обратную задачу — детектировать газовые примеси по изменению электрофизических характеристик полупроводника. Однако, в отличие от быстрого внедрения полупроводниковых приборов во все области науки и техники, путь полупроводниковых сенсоров от лабораторных разработок до датчика серийных газоанализаторов оказался несопоставимо длинным. Значительные успехи были достигнуты в работах под руководством И.А. Мясникова (НИФХИ им. Л.Я. Карпова) по изучению элементарных физико-химических процессов, протекающих на поверхности полупроводниковых оксидов металлов, и использованию полупроводниковых сенсоров в качестве высокочувствительных датчиков в физико-химических исследованиях. Результаты большинства этих работ обобщены в [1]. В этих исследованиях использовались сенсоры уникальных конструкций, изготовленные в лабораторных условиях в единичных экземплярах. Параллельно и преимущественно за рубежом развивалось прикладное направление — создание полупроводниковых сенсоров для анализа газовых примесей в воздушных средах и разработка промышленной технологии их серийного изготовления [2—7]. Результатом этих работ стал промышленный выпуск некоторых типов сенсоров. Основными производителями металлооксидных полупроводниковых сенсоров являются английская фирма «City Technology» и японская фирма «Figaro Inc».

Важнейшая проблема полупроводниковых сенсоров — низкая селективность. Однако их достоинства — высокая чувствительность, быстрдействие, миниатюрность, небольшая стоимость при массовом производстве — делают эти сенсоры очень привлекательными для

использования в качестве датчиков газоаналитических приборов. Что же касается селективности полупроводниковых сенсоров, то с целью ее повышения ведутся активные изыскания, и применительно ко многим задачам газового анализа способы решения этой проблемы найдены [4, 8].

Перспективными областями применения приборов на базе полупроводниковых сенсоров являются определение в атмосфере, в том числе продолжительный мониторинг, химически активных малых газовых примесей на станциях наблюдения фонового состава атмосферы (в отсутствие антропогенных выбросов) и контроль качества воздуха в районах размещения промышленных предприятий и в жилых зонах. В последние годы все более широкое распространение получают мобильные станции контроля качества атмосферного воздуха, для оснащения которых необходимы недорогие портативные газоанализаторы.

В представленном обзоре ставится задача проанализировать уровень разработок полупроводниковых сенсоров для измерения содержания химически активных газовых примесей  $O_3$ ,  $NO_x$ ,  $Cl_2$ ,  $ClO_2$ ,  $HCl$  в воздушных средах. Увеличение содержания указанных примесей в атмосферном воздухе вызвано прямыми газовыми выбросами автотранспорта ( $NO_x$ ), ТЭЦ ( $NO_x$ ,  $HCl$ ), предприятий химической промышленности, микроэлектроники, цветной металлургии ( $Cl_2$ ,  $HCl$ ), отбеливающих производств, очистных сооружений, станций водоподготовки ( $O_3$ ,  $Cl_2$ ,  $ClO_2$ ) и фотокаталитическими реакциями в смоге (суточные циклы  $O_3$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ).

### Основы функционирования полупроводникового сенсора

Принцип действия полупроводниковых химических сенсоров основан на изменении электрофизических свойств чувствительного слоя полупроводникового

образца при изменении состава анализируемой газовой среды. Данный обзор посвящен полупроводниковым металлооксидным сенсорам резистивного типа. Свойством резистивного полупроводникового сенсора, зависящим от концентрации газовой примеси, является электропроводность чувствительного слоя, в качестве которого используется поликристаллическая пленка полупроводниковых оксидов металла. Выходным аналитическим сигналом резистивного сенсора служит либо величина сопротивления чувствительного слоя, либо аналоговый сигнал по напряжению. В зависимости от типа детектируемой примеси (доноры или акцепторы электронов) и типа проводимости полупроводника (*n*- или *p*-тип) сопротивление чувствительного слоя сенсора увеличивается или уменьшается. При адсорбции акцепторных частиц ( $O_2$ ) на поверхности полупроводника с проводимостью *n*-типа ( $ZnO$ ) сопротивление чувствительного слоя увеличивается (акцепторный сигнал), а при адсорбции донорных частиц ( $H_2$ ) — уменьшается (донорный сигнал); для полупроводников с *p*-типом проводимости ( $NiO$ ) — зависимость обратная.

Полупроводниковый сенсор представляет собой небольшую изолирующую подложку ( $3 \times 3$  мм<sup>2</sup> или меньше), на которой расположены измерительные электроды и нагреватель. Нагреватель необходим, поскольку процессы, протекающие на поверхности полупроводника при хемосорбции газов, зависят от температуры. Поверх измерительных электродов наносится чувствительный слой. Разработаны различные конструкции сенсоров: чувствительный слой и нагреватель сенсора могут находиться на одной или на разных сторонах подложки, например, как показано на рис. 1 [9]. В качестве материала нагревателя и измерительных электродов предпочтительно использовать платину или золото, для работы с неагрессивными газами применяют и другие металлы, а также сплав NiCr [7].

Характеристики сенсора определяются материалом чувствительного слоя — химическим составом и кристаллической структурой, а также зависят от свойств всех составляющих элементов сенсора — материала подложки, материала и геометрии нагревателя и измерительных электродов, конструкции сенсора.

В чувствительном слое резистивного полупроводникового сенсора при воздействии газовой примеси протекает совокупность взаимосвязанных процессов: элект-

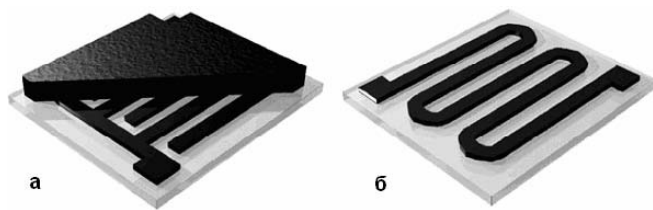


Рис. 1 Конструкция сенсора, используемого в работе [9]:

а — измерительные электроды и чувствительный слой (вид сверху), б — нагреватель (вид снизу)

ронные процессы, поверхностная и объемная диффузия адсорбированных частиц, перенос носителей заряда между зернами поликристаллических образцов. Соответственно описание отклика полупроводникового газового сенсора проводят на основе теорий, устанавливающих взаимосвязь между молекулярными и электронными процессами на поверхности полупроводника, преимущественно по электронной теории хемосорбции [10—12]. В моделях, описывающих сигнал сенсора, функционирующего в воздушной среде, учитывают присутствие на поверхности сенсора адсорбированного кислорода [2, 12]. Процесс переноса заряда между зернами кристаллитов рассчитывают в рамках теории перколяции, модели поверхностных ловушек и барьерной проводимости [1—3, 12—15]; для описания диффузии в чувствительном слое используют подходы, развитые в гетерогенном катализе. Диффузию адсорбированных частиц и перенос заряда между кристаллитами рассматривают в связи с кристаллической структурой и морфологией чувствительного слоя [2, 3, 12—16].

Несмотря на интенсивные исследования, разработка в настоящее время сенсоров с заданными характеристиками в целом не представляется возможной; решены только отдельные вопросы относительно связи между условиями приготовления сенсоров и их характеристиками [12, 15, 16]. Проблема создания сенсоров ставит задачи моделирования сигнала сенсора в зависимости от параметров чувствительного слоя и получения в контролируемых условиях чувствительных слоев с требуемыми параметрами.

#### Особенности детектирования микроконцентраций $O_3$ , $NO_x$ , $Cl_2$ , $ClO_2$ , $HCl$ в воздухе металлооксидными полупроводниковыми сенсорами

Наибольшее число публикаций в области полупроводниковых сенсоров, особенно появившихся в последние годы, посвящено сенсорам озона (см., например, [2—4, 12, 15—20]), много — диоксиду азота [20—22], значительно меньше — сенсорам монооксида азота [21—22] и хлора [8, 23—26], единичные — сенсорам диоксида хлора [8, 24, 25, 27] и хлористого водорода [28, 29]. Отметим, что большинство исследовательских работ по сенсорам оксидов азота выполнены при относительно больших концентрациях  $NO_x$  (порядка ppm) с целью изучения возможностей анализа выхлопных газов автотранспорта.

Интерес к сенсорам озона несомненно вызван их востребованностью, однако немаловажным является и то, что озон вызывает большой по величине и полностью обратимый сигнал полупроводниковых сенсоров, который можно надежно измерить с высокой точностью, а также налаженное промышленное производство генераторов озона хорошего качества, что позволяет достаточно быстро организовать эксперимент.

В качестве чувствительных слоев для детектирования микроконцентраций  $O_3$ ,  $NO_x$ ,  $Cl_2$ ,  $ClO_2$ ,  $HCl$  полупроводниковыми сенсорами используют преимущественно оксиды  $In_2O_3$  [4—6, 8, 18—20, 24—29],  $WO_3$  [2, 3,

9, 12, 15—17, 21, 23], ZnO [18, 19, 24, 28, 29], SnO<sub>2</sub> [4, 22], как чистые, так и с различными добавками.

Характер сигнала металлоксидных сенсоров с проводимостью *n*-типа, обусловленного микроконцентрациями O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, как правило, акцепторный: их появление в газовой фазе приводит к увеличению сопротивления сенсора. В качестве примера на рис. 2 приведены кинетические кривые сигналов сенсоров на основе WO<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных концентрациях озона [9, 15, 18]. Для всех сенсоров характерна полная обратимость сигнала. Сигналы сенсоров, вызванные воздействием NO<sub>2</sub>, NO, ClO<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>, качественно подобны сигналу от O<sub>3</sub>, но меньше по величине [20—27].

Сигнал сенсора (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ZnO) в присутствии HCl имеет характерные особенности: в зависимости от

влажности воздуха и рабочей температуры сенсора он может быть как акцепторным, так и донорным, что проявляется либо в уменьшении, либо в увеличении сопротивления чувствительного слоя [28, 29]. Объяснение дано в предположении, что донорный характер сигнала обусловлен адсорбцией хлористого водорода, причиной акцепторного сигнала может быть появление хлора на поверхности сенсора в результате окисления хлористого водорода кислородом. С целью определения условий, в которых может произойти такое окисление, были проведены расчеты степени превращения HCl в условиях термодинамического равновесия реакции окисления HCl кислородом воздуха при различных температуре и влажности. Согласно расчетам, в сухом воздухе при комнатной и более низких температурах преобладает образование хлора, который и вызывает возрастание сопротивления сенсора, а при увеличении содержания воды и при повышении рабочей температуры сенсора степень превращения HCl в Cl<sub>2</sub> сильно уменьшается [29]. Таким образом, при использовании полупроводниковых сенсоров для определения HCl в воздухе требуется синхронный контроль влажности воздуха и соответствующая обработка сигнала [28, 29].

Примечательна специфика сигнала сенсора на диоксид хлора. При нагревании анализируемой среды, содержащей ClO<sub>2</sub>, сигнал сенсора уменьшается или полностью исчезает, а в случае УФ-воздействия наблюдается характерное немонокотное изменение сигнала. Эти эффекты объясняются способностью ClO<sub>2</sub> легко разлагаться при слабом нагреве и УФ-облучении. В работах [8, 24] рассмотрены возможности их использования для повышения чувствительности сенсора к ClO<sub>2</sub> и селективного детектирования Cl<sub>2</sub> и ClO<sub>2</sub>.

Рабочая температура сенсора выбирается оптимальной, обеспечивающей приемлемую величину сигнала и быстродействие сенсора. Например, для чувствительного слоя In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> температура, при которой достигается максимальная чувствительность, составляет 240, 350, 300 °C при детектировании O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, соответственно [18, 25]. В случае HCl максимальная чувствительность по акцепторному сигналу наблюдается при 200 °C и ниже, по донорному сигналу — около 400 °C. Тем не менее рабочая температура детектирования HCl по акцепторному сигналу выбирается в интервале 350—400 °C в силу медленной генерации сигнала при более низких температурах [28, 29].

Вопрос о постоянной времени сенсоров (быстродействии) при детектировании химически активных газов (O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub>), разлагающихся даже на поверхности инертных материалов, остается пока открытым. Сложность вызывает создание «ступеньки» концентрации и доставка ее к сенсору. В то же время для менее активных газов H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, для которых эта методическая задача решена, постоянную времени оценивают в одну или несколько секунд [30]. Значение постоянной времени, измеряемое в эксперименте, определяется процессами в адсорбционном слое, диффузией газовых молекул по толщине чувствительного слоя и скоростью замены

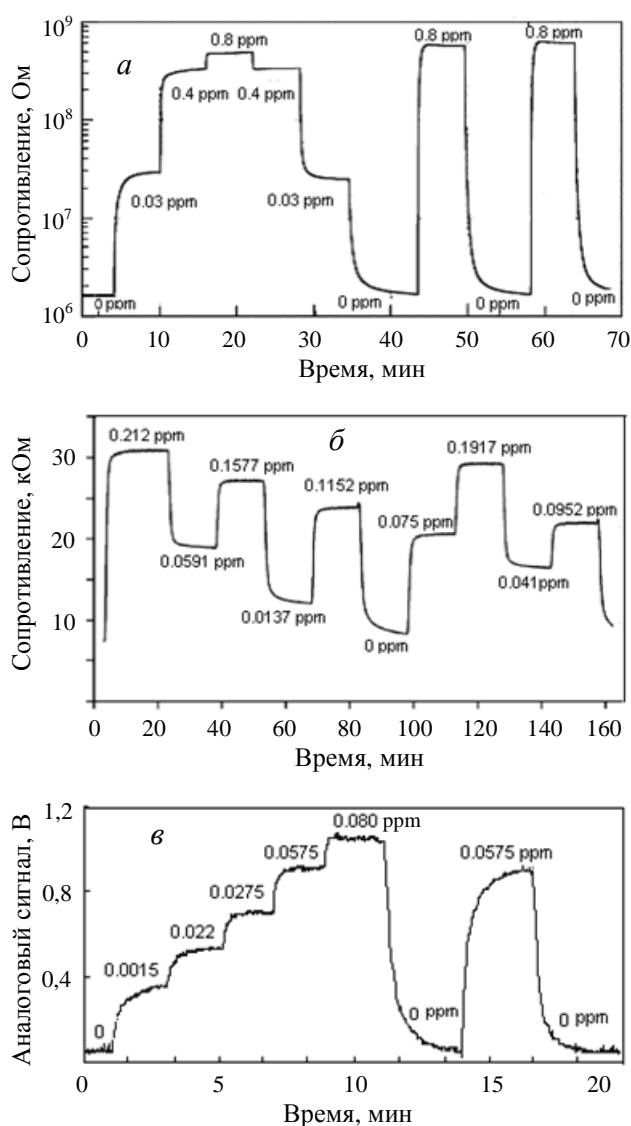


Рис. 2. Сигнал полупроводниковых сенсоров при переменной концентрации озона в воздухе:

Сенсоры: а — WO<sub>3</sub>, 250 °C (рабочая температура) [15]; б — WO<sub>3</sub>, 530 °C [9]; в — In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3%), 240 °C [18]

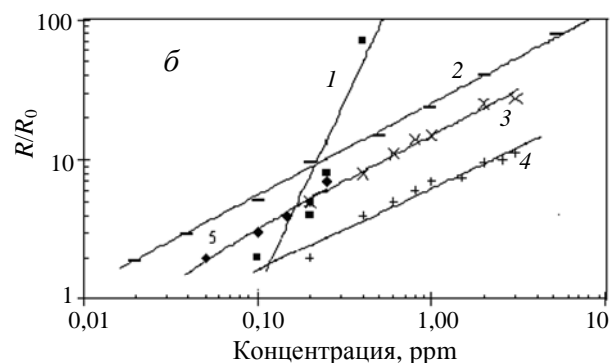
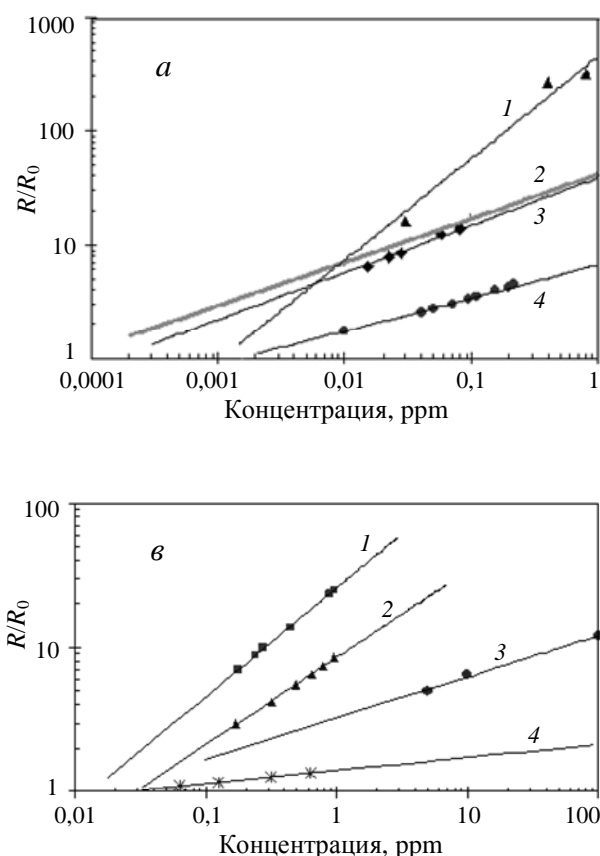


Рис. 3. Зависимость стационарного сигнала полупроводниковых сенсоров от содержания в воздухе озона (а), диоксида азота (б) и  $ClO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$  (в).

Сенсоры а: 1 —  $WO_3$ , 250 °С (рабочая температура) [15]; 2 —  $In_2O_3:Fe(3\%)$ , 420 °С [5, 6]; 3 —  $In_2O_3, Fe_2O_3(3\%)$ , 240 °С [18]; 4 —  $WO_3$ , 530 °С [9].

б: 1 —  $In_2O_3$ , 84 °С [22]; 2 —  $WO_3$ , 200 °С [21]; 3 —  $In_2O_3$ , 250 °С [20]; 4 —  $MoO_3:In_2O_3$ , 250 °С [20], 5 —  $SnO_2$ , 120 °С [22].

в: 1, 2 —  $In_2O_3:Fe_2O_3(3\%)$ ; 3 —  $In_2O_3:Fe$ ; 4 —  $ZnO$ ; рабочая температура: 250 °С (1), 350 °С (2), 420 °С (3), 400 °С (4); определяемые вещества:  $ClO_2$  (1) [25];  $Cl_2$  (2) [25];  $Cl_2$  (3) [6];  $HCl$  (4) [28].  $R/R_0$  — относительный аналитический сигнал

газовой среды вблизи сенсора. Для повышения быстродействия сенсора необходимо свести к минимуму влияние последних двух факторов. При экологическом мониторинге и контроле промышленных выбросов обычно измеряются средние значения концентраций газовых примесей с частотой не более 10 с или даже нескольких минут. Для таких измерений вполне приемлема постоянная времени сенсора в десятки секунд или несколько минут. В случае измерения фоновых концентраций газовых примесей в атмосфере в динамическом режиме с частотой «опроса» менее секунды постоянная времени сенсора должна быть не больше одной или нескольких секунд.

Зависимость сигнала полупроводникового сенсора от содержания детектируемой примеси, как правило, нелинейная, ее аппроксимируют полиномами или степенной функцией вида:

$$R/R_0 = K \cdot C^x, \text{ для } C > 1$$

где  $R$  — стационарный уровень сигнала сенсора в присутствии детектируемой примеси;  $R_0$  — сигнал сенсора в отсутствие примеси;  $C$  — содержание газовой примеси в воздухе, ppm;  $K$ ,  $(\text{ppm})^{-x}$  и  $x$  (безразмерная величина) — постоянные, зависящие от природы газа и природы чувствительного слоя сенсора.

На рис. 3 приведены обработанные по уравнению (1) зависимости сигналов полупроводниковых сенсоров от концентрации озона, диоксида азота, хлора,  $HCl$  и  $ClO_2$ ,

полученные разными авторами (зависимости для озона построены по данным рис. 2. Параметры  $x$  и  $K$  уравнения (1) приведены в табл. 1).

Зависимости, подобные представленным на рис. 3, позволяют сопоставить чувствительность (величину сигнала) различных сенсоров в широком диапазоне концентраций газовых примесей, провести экстраполяцию в область низких значений концентраций и оценить возможности измерения сенсорами пороговых концентраций  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $ClO_2$ ,  $HCl$  в воздухе. В табл. 2 для всех рассматриваемых газовых примесей приведены значения концентраций  $C_{\text{мин}}$ , при которых отношение сигнал/шум сенсора равно 2, а также величины сигналов  $R/R_0$  при  $C_{\text{мин}}$ , предельно допустимых концентрациях газовых примесей в воздухе рабочей зоны ( $ПДК_{p,з.}$ ) и при среднесуточных концентрациях ( $ПДК_{c,c.}$ ) [31—33]. (Выборка сделана для нескольких сенсоров.)

Анализ представленных данных показывает следующее. Параметры  $x$  и  $K$  в выражении концентрационной зависимости сигнала, полученные по данным разных авторов для сенсоров одного химического состава и для одного и того же газа, сильно различаются. Такое различие связано с зависимостью параметров чувствительного слоя сенсора от способа его приготовления. Наибольшую чувствительность в широком интервале концентраций полупроводниковые сенсоры различного химического состава проявляют к озону. Высокая чувствительность к озону наиболее выражена при низких

Таблица 1

Параметры уравнения зависимости сигнала сенсора от содержания в воздухе O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl.

Расчет по данным зависимостей на рис. 3

Рис.	Номер кривой	Газ	Сенсор	K, ppm-x	x	Литература
3а	1	O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	444,8	0,89	[15]
	2		In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Fe	41,1	0,385	[5, 6]
	3		In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3%)	37,5	0,41	[18]
	4		WO <sub>3</sub>	6,7	0,30	[9]
3б	1	NO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1319	2,6	[22]
	2		WO <sub>3</sub>	23,7	0,65	[21]
	3		MoO <sub>3</sub> :In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,62	0,71	[20]
	4		In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,26	0,76	[20]
	5		SnO <sub>2</sub>	18,0	0,75	[22]
3в	1	ClO <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3%)	25,9	0,75	[25]
	2	Cl <sub>2</sub>	То же	8,5	0,60	[25]
	3	Cl <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Fe	3,3	0,29	[6]
	4	HCl	ZnO	1,4	0,09	[28]

Таблица 2

Минимальные концентрации O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> и HCl, определяемые полупроводниковыми сенсорами, и величины сигналов (R/R<sub>0</sub>) при критических концентрациях

Газ	Номер кривой на рис.3	C <sub>мин</sub> , ppb (сигнал/шум = 2)	R/R <sub>0</sub> =2 при C <sub>мин</sub>	R/R <sub>0</sub> при ПДК <sub>р.з.</sub>	R/R <sub>0</sub> при ПДК <sub>с.с.</sub>	Литература
O <sub>3</sub>	3	0,35	0,85	11,0	7	[18]
	2	Нет данных	0,40	12	8	[5,6]
NO <sub>2</sub>	2	Нет данных	20	24	8,5	[21]
	3	—“—	50	12	5	[20]
	5	—“—	50	13	5	[22]
ClO <sub>2</sub>	1	17	32	2,0	—	[25]
Cl <sub>2</sub>	2	38	90	4,3	Не измеряет	[25]
	3	Нет данных	190	2,1	Не измеряет	[6]
HCl	4	50	30000	1,27	1,16	[28]

(0,1 ppm) и меньших концентрациях. При 0,1 ppm чувствительность к O<sub>3</sub> приблизительно на порядок выше, чем к NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> и Cl<sub>2</sub>. При концентрациях 1 ppm и более чувствительности сенсоров к озону, диоксиду азота и диоксиду хлора становятся сопоставимыми, что видно на примере сенсоров на основе In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наименьшую чувствительность In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- и ZnO-сенсоры проявляют к HCl. Полупроводниковые сенсоры могут регистрировать газовые примеси O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HCl на уровне ПДК<sub>р.з.</sub> а в случае O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HCl — на уровне ПДК<sub>с.с.</sub> и ниже.

Экспериментально установленные зависимости сигнала сенсора от содержания детектируемой примеси являются градуировочными характеристиками сенсора.

Для надежного количественного определения примеси по сигналу сенсора необходимым условием является стабильность градуировки, т.е. постоянство параметров  $x$  и  $K$  в процессе работы сенсора. Коэффициент пропорциональности  $K$  характеризует чувствительность сенсора в случае, когда измеряемая концентрация равна единице. В силу нелинейного характера зависимости сигнала сенсора от концентрации детектируемого вещества он мало информативен. Гораздо больший интерес представляет показатель степени  $x$  при величине  $C$ , который характеризует градуировочную зависимость во всем измеряемом диапазоне концентраций. При его постоянстве в процессе эксплуатации сенсора последующий

контроль градуировочной характеристики сенсора достаточно проводить по одной концентрации детектируемой примеси.

Показатель степени  $x$  при величине  $C$  содержит информацию о механизме взаимодействия адсорбированных молекул с чувствительным слоем сенсора. Для условия чистой поверхности чувствительного слоя сенсора в вакууме показатель степени имеет максимальное значение 0,5. Это теоретическое значение было получено при описании изменения электропроводности ZnO в результате адсорбции кислорода при низких давлениях ( $p_{O_2} < 1$  торр) в предположении о недиссоциативной адсорбции на ZnO с образованием поверхностного соединения  $Zn^+O_2^-$  и локализацией на нем электрона зоны проводимости [1, 11, 34]. Позже в рамках этого подхода были получены экспериментальные значения  $x$  для адсорбции хлора при низких давлениях ( $p_{Cl_2} < 10^{-2}$  торр) на поверхности ряда оксидов в предположении диссоциативной адсорбции на ZnO и NiO и недиссоциативной на TiO<sub>2</sub> [35, 36]. В аналогичных условиях проведения эксперимента были определены значения  $x$  и для адсорбции кислорода на этих же образцах, которые совпали с литературными данными.

В общем случае — функционирование в воздушной среде сенсоров с различными чувствительными слоями, различные детектируемые газовые примеси — показатель степени  $x$  при величине  $C$  принимает самые разные значения, в том числе больше 0,5 и даже  $> 1$ . Это демонстрируют приведенные примеры зависимостей сигналов сенсоров от концентрации детектируемых примесей на рис. 3 и рассчитанные по ним значения показателя степени  $x$  (см. табл. 1). Такой разброс значений параметра  $x$  может быть объяснен присутствием на поверхности чувствительного слоя сенсора кислорода воздуха.

Присутствие адсорбированного кислорода на поверхности чувствительного слоя учитывают при рассмотрении механизма формирования отклика сенсора на детектируемую газовую примесь в воздухе [2, 12]. Так, в работе [12] проведено моделирование отклика WO<sub>3</sub>-сенсора на озон (0,8 ppm) в предположении диссоциативной и недиссоциативной адсорбции кислорода воздуха в зависимости от температуры чувствительного слоя. Результаты моделирования и экспериментальные данные приведены на рис. 4. Как видно, результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными для случая недиссоциативной адсорбции при температурах ниже 240 °C и для случая диссоциативной адсорбции кислорода при более высоких температурах. Отметим, что установленные в [12] интервалы температур для диссоциативной и недиссоциативной адсорбции кислорода качественно соответствуют известным данным по адсорбции кислорода на полупроводниковых оксидах металлов: недиссоциативной — при низких и умеренных температурах, диссоциативной — при повышенных температурах [1, 11, 34].

В обобщении этого раздела отметим следующее. Полупроводниковые сенсоры обладают более высокой

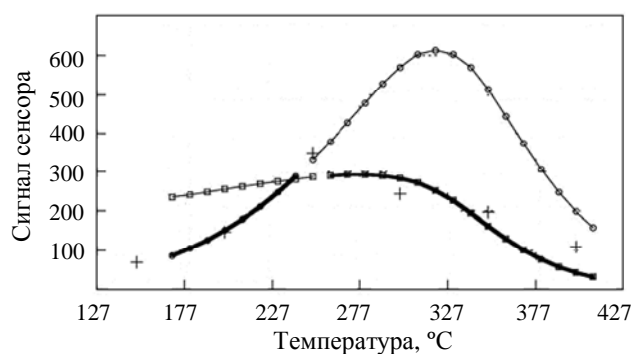


Рис. 4. Результаты моделирования отклика WO<sub>3</sub>-сенсора на озон (0,8 ppm) при недиссоциативной и диссоциативной адсорбции фонового кислорода при разных температурах чувствительного слоя сенсора (сравнение с экспериментальными данными) [12]:

○ — расчет, недиссоциативная адсорбция; □ — расчет, диссоциативная адсорбция; + — эксперимент

чувствительностью к озону, чем к другим рассмотренным газовым примесям в широком интервале их концентраций. Специфика влияния ClO<sub>2</sub> на сигнал сенсора проявляется при внешнем воздействии (температура, УФ-облучение) на анализируемый воздух. Хлористый водород ведет себя как акцептор или донор электронов в зависимости от рабочей температуры сенсора и влажности воздуха. Указанные особенности могут быть использованы для селективного определения рассматриваемых газовых примесей полупроводниковыми сенсорами. В целом чувствительность полупроводниковых сенсоров достаточно для регистрации пороговых концентраций O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> и HCl в воздухе рабочей и частично жилой зон. Возможность использования газоанализаторов на основе полупроводниковых сенсоров для контроля состояния воздушной среды будет определяться их избирательностью. В первую очередь для выявления такой возможности необходимы исследования перекрестной чувствительности. Из рассматриваемых здесь газовых примесей перекрестную чувствительность изучали для O<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> [4, 20]. На основании более высокой чувствительности сенсоров к озону, чем к NO<sub>2</sub>, и различных температур максимумов чувствительности сенсоров, могут быть выбраны приемлемые условия для детектирования озона, при которых влияние сопоставимых концентраций NO<sub>2</sub> невелико [4].

К настоящему времени для решения прикладных задач детектирования рассматриваемых здесь примесей разработаны полупроводниковые сенсоры озона. Наряду с изучением их характеристик рассматриваются методические вопросы измерения в случае использования сенсора в качестве чувствительного элемента газоизмерительного прибора, например контроль нулевой линии [37], периодичность калибровки [17] и др. Параллельно ведется разработка приборов — полупроводниковых сенсорных газоанализаторов [9, 7—19, 38].

### Натурные испытания сенсорных газоанализаторов

Газоанализаторы на основе полупроводниковых сенсоров представляются весьма перспективными приборами для измерений в открытой атмосфере. Для обеспечения такой практики ведутся работы в двух направлениях: создание аппаратуры для полетных (кратковременных) измерений и для длительного мониторинга в приземной атмосфере.

Размещение миниатюрных быстродействующих сенсоров на различных носителях (зонды, ракеты, самолеты) открывает большие возможности для исследования газового состава средних и верхних слоев атмосферы. Работы, начатые в 70-е годы прошлого столетия, успешно продемонстрировали реальность такой практики анализа. В результате совместной работы сотрудников НИФХИ им. Л.Я. Карпова и Института прикладной геохимии (А.И. Лившиц, Э.Е. Гутман, И.А. Мясников) были созданы методики измерения концентрации атомарного кислорода в верхней атмосфере Земли с помощью полупроводниковых сенсоров и соответствующая аппаратура. Задача селективного детектирования атомов кислорода в присутствии атомов водорода была решена с помощью ZnO-сенсора, полученного легированием пленок ZnO атомами Zn (центры адсорбции акцепторных частиц) [1, 39]. Натурные испытания проведены в 1979 году вблизи г. Волгограда [1, 40]. Сенсорный анализатор атомарного кислорода был установлен на метеорологической ракете МР12. На рис. 5 приведены результаты измерений вертикального профиля содержания атомов O в атмосфере Земли полупроводниковым сенсором в сопоставлении с данными, полученными другими методами и модельными расчетами. Как видно из рис. 5, результат измерений полупроводниковым сенсором хорошо коррелирует с результатами других методов (масс-спектрометрические измерения, с помощью резонансного спектрометра, метод серебряных пленок, основанный на регистрации изменения сопротивления тонких серебряных пленок под влиянием активных акцепторных частиц (атомов кислорода, озона) [41]) и модельными расчетами.

Первый результат по измерению атмосферного озона полупроводниковым сенсором синхронно с адсорбционным УФ-спектрометром приведен в работе Такада в 1989 году [5]. Измерения, выполненные в течение полусуток, показали, что между изменением сопротивления полупроводникового  $\text{In}_2\text{O}_3$ -сенсора и концентрацией озона в атмосфере имеет место явная корреляция.

В Центре исследования атмосферы Кембриджского университета разработан и испытан газоанализатор для измерения распределения озона по высоте в земной атмосфере [9]. В качестве датчика озона был использован полупроводниковый сенсор с чувствительным слоем  $\text{WO}_3$  [2], выпускаемый в настоящее время фирмой «City Technology». На рис. 6 приведены результаты измерений озона полупроводниковым сенсором и стандартным прибором (электрохимическая ячейка), размещенными в озонозоне; испытания были проведены в мае 1999 года

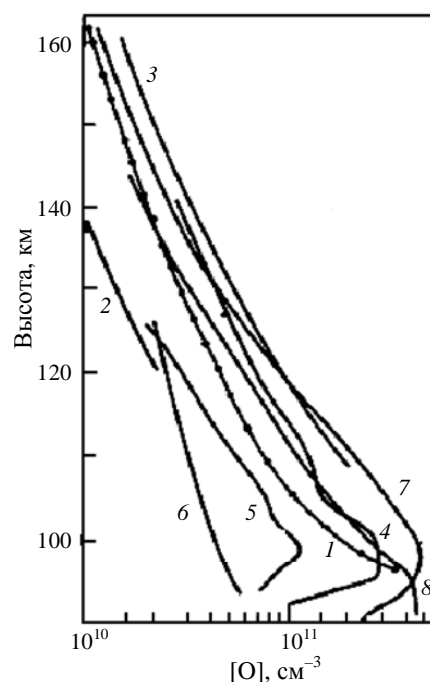


Рис. 5. Распределение концентрации атомарного кислорода в верхних слоях атмосферы:

1 — результат измерений полупроводниковым сенсором 27 декабря 1979 г. (вблизи Волгограда); 2, 3 — данные масс-спектрометрических измерений; 4, 5 — данные резонансного спектрометра; 6 — данные метода серебряных пленок; 7, 8 — модельные расчеты [1, 40]

вблизи г. Аберистуит (Англия). Наблюдаемая корреляция показаний приборов на уровне 25% считается приемлемой для такого рода измерений и авторы весьма оптимистично оценивают полученные результаты [9].

Другая разработка этой же научной группы — прибор для мониторинга содержания приземного озона также на базе  $\text{WO}_3$ -сенсора [17]. Натурные испытания этого прибора проводили синхронно с измерениями адсорбционным УФ-спектрометром. Было выполнено несколько серий измерений в течение 30 дней в различных промышленных центрах Англии. Сопоставление результатов расчета концентрации озона по градуировочной характеристике, определенной до и после натуральных измерений, показало, что для первых дней измерений лучшие результаты получены по предварительной градуировочной характеристике сенсора, для последних дней — по последующей градуировке. Авторы придают большое значение анализу стабильности градуировочной характеристики сенсора и рекомендуют проверять ее раз в неделю.

В нашей стране работа по изучению возможности применения полупроводниковых сенсоров для измерения содержания озона в приземном слое атмосферы проводится совместно сотрудниками ИФА РАН им. А.М. Обухова и НИФХИ им. Л.Я. Карпова. С февраля 2002 года на станции наблюдения состава атмосферы

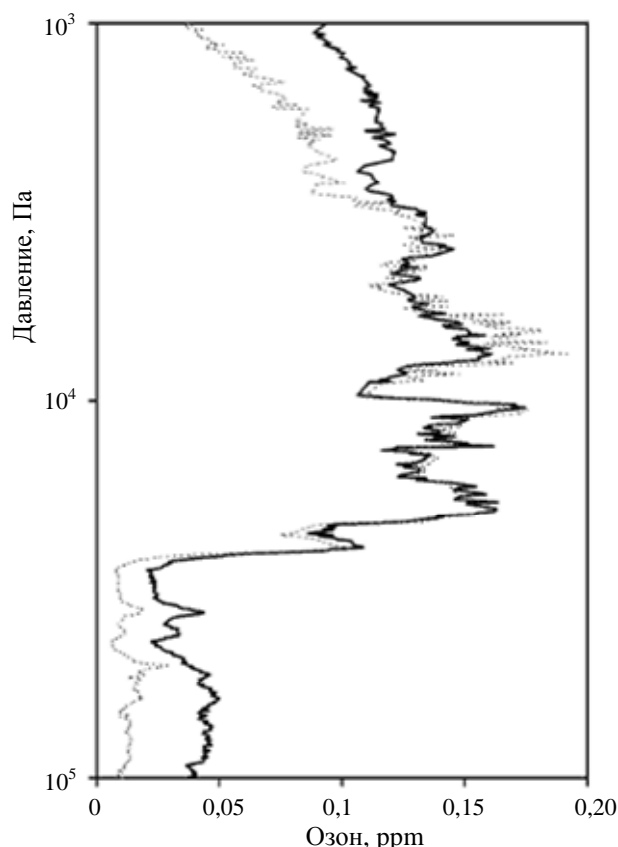


Рис. 6. Распределение концентрации озона в атмосфере, зарегистрированное  $\text{WO}_3$ -сенсором (запуск озонозонда вблизи г. Аберистута (Англия) 14 мая 1999 г.) [9]:

сплошная кривая — показания электрохимического газоанализатора, пунктир — полупроводникового сенсора

Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, расположенной на территории метеообсерватории МГУ, и в экспедиционных условиях было выполнено несколько серий измерений содержания приземного озона с помощью макетных образцов сенсорного газоанализатора. Основная задача этих исследований на данном этапе — разработка аппаратуры и методик измерений. На базе разработанных в НИФХИ им. Л.Я. Карпова полупроводниковых сенсоров озона в ИФА им. А.М. Обухова и НИФХИ им. Л.Я. Карпова создан новый прибор для измерения озона — полупроводниковый озонметр [40].

Отдельные результаты испытаний предыдущих макетов прибора опубликованы в работах [18, 19]. Измерения тестируемыми приборами проводили синхронно с оптическим газоанализатором DASIBI 1008-АН (фирма «Dasibi», США, газоанализаторы этой фирмы широко используются на станциях международной озонметрической сети). Из сопоставления результатов измерений (рис. 7) следует, что сигнал полупроводникового озонметра повторяет временные колебания концентраций озона, зафиксированные прибором DASIBI 1008-АН. Второе заключение — более высокая чувствительность и временное разрешение полупроводникового сенсора,

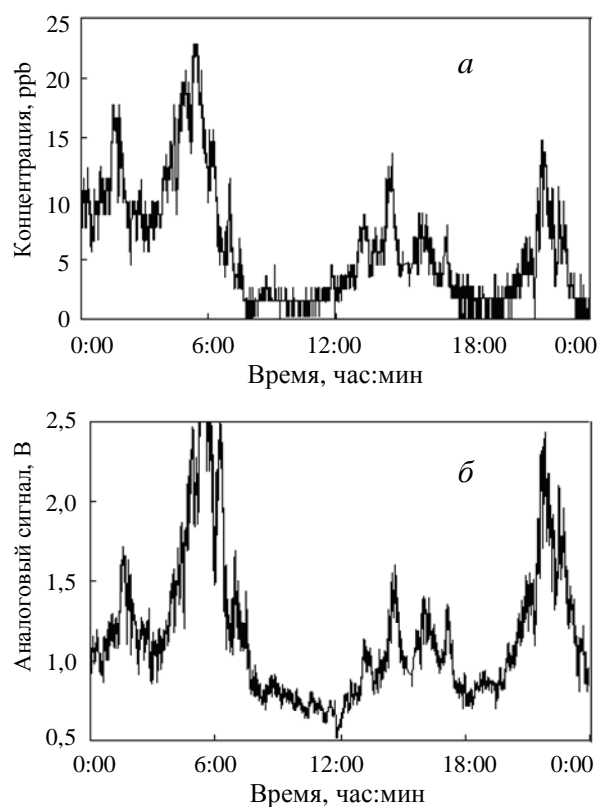


Рис. 7. Суточные показания газоанализатора DASIBI 1008 АН (а) и полупроводникового озонметра (б) содержания озона в приземном слое атмосферы [18, 19]

чем у оптического газоанализатора. Так, рис. 7а показывает дискретную картину концентрационного спектра озона, ограниченного величиной 1,5 ppb, в то время как полупроводниковый озонметр дает непрерывный переменный сигнал и в этом интервале концентраций (см. рис. 7б).

Одна из проблем, касающаяся функционирования сенсорных анализаторов в открытой атмосфере, связана с влиянием на их характеристики метеорологических параметров, в первую очередь температуры и влажности воздуха. В работе [28] показано слабое влияние влаги на сигнал полупроводникового сенсора на основе оксида цинка. Этот вопрос требует более детального изучения. В целом можно заключить о перспективности использования сенсорных газоанализаторов для изучения газового состава атмосферы и контроля качества воздуха.

### Заключение

Современное состояние химико-аналитического контроля воздушной среды характеризуется несоответствием перспектив, которые открываются с внедрением в практику анализа полупроводниковых химических сенсоров, тем ограниченным возможностям, которые могут быть реализованы в настоящее время. И все же интенсивные исследования в области сенсорного анализа позволяют надеяться на то, что в будущем полупро-



водниковые химические сенсоры займут достойное место в газовом анализе.

\* \* \*

Статья подготовлена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра, грант № 3288.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А., Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М: Наука. 1991, с. 327. Пер.: Handbook of sensors and actuators 4. Semiconductor Sensors in Physical-Chemical Investigations. Ed. L.Yu. Kupriyanov. Elsevier. Amsterdam—Lausanna—New York—Oxford—Shannon—Tokio, 1996, 400 с.
2. Williams D.E. Sensors and Actuators B, 1999, v. 57, p. 1—16.
3. Williams D.E., Pratt K. F.E. Ibid., 2000, v. 70, p. 214—221.
4. Sauter D., Weimar U., Noetzel G., Mitrovics J., Göpel W. Ibid., 2000, v. 69, p. 1—9.
5. Takada T. In: Chemical Sensor Technology. V. 2. Ed. T. Sei-yama. Tokyo: Koudansha, Amsterdam: Elsevier, 1989, p. 59—70.
6. Takada Tadashi, Tanjou Hiromasa, Saito Tatsuo, Harada Kenji. Sensors and Actuators B, 1995, v. 25, № 1—3, p. 548—551.
7. Рембеза С.И., Просвирин Д.В., Викин О.Г., Викин Г.А., Буслев В.А., Куликов Д.Ю. Сенсор, 2004, № 1, с. 20—28.
8. Обвинцева Л.А., Губанова Д.П. Ж. аналит. химии, 2004, № 8, т. 59, с. 876.
9. Hansford G. M., Freshwater R. A., Bosch R. A., Cox R. A., Jones R. L., Pratt K. F.E., Williams D. E. J. Environ. Monit., 2005, v. 7, p. 158—162.
10. Волькенштейн Ф.Ф. Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987, с. 431.
11. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: Издательство, 1962, ч. 1, 415 с.
12. Guerin J., Aguir K., Bendahan M. Sensors and Actuators B, 2006, v. 119, p. 327—334.
13. Sukharev V.Ya. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1993, v. 89, p. 559—572.
14. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Успехи химии, 2004, т. 73, № 10, с. 1019—1038.
15. Bendahan M., Guerin J., Boulmani R., Aguir K. Sensors and Actuators B, 2007, v. 124, p. 24—29.
16. Boulmani R., Bendahan M., Lambert-Mauriat C., Gillet M., Aguir K. Ibid., 2007, v. 125, p. 622—627.
17. Utembe, Hansford G.M., Sanderson M.G., Freshwater R.A., Pratt K.F.E., Williams D.E., Cox R.A., Jones R.L. Ibid., 2006, v. 114, p. 507—512.
18. Обвинцева Л.А., Чибирова Ф.Х., Аветисов А.К., Еланский Н.Ф., Скороход А.И., Шумский Р.Ф. Оптика атмосферы и океана, 2005, т. 18, № 11, с. 1007—1010.
19. Obvintseva L.A., Avetisov A.K., Chibirova F.Kh., Belikov I.B., Elansky N.F., Shumsky R.A. Semiconductor ozonemeter for measurements of ozone concentration and fluctuations in atmosphere. Nonequilibrium processes. v. 2. Plasma, Aerosols and Atmospheric Phenomena. Eds G.D. Roy, S.M. Frolov, A.M. Starik. Moscow: Torus Press, 2005, p. 328—336.
20. Gurlo A., Barsan N., Ivanovskaya M., Weimar U., Göpel W. Sensors and Actuators B, 1998, v. 47, p. 92—99. 22.
21. Tamaki Jun, Hayashi A., Yamamoto Y., Matsuoka M. Ibid., 2003, v. 95, № 1—3, p.111—115.
22. Starke T.K.H., Cary S.V. Coles, Ferkel H. Ibid., 2002, p. 239—245.
23. Bender F., Kim C., Mlsna T. Vetelino J.F. Ibid., v. 77, № 1—2, p. 281—286.
24. Обвинцева Л.А., Гутман Э.Е., Губанова Д.П. Оптика атмосферы и океана, 1998, т. 11, № 1, с. 86—90.
25. Обвинцева Л.А., Губанова Д.П. Ж. аналит. химии, 2004, т. 59, № 8, с. 871—875.
26. Tamaki Jun, Chizuko Naruo, Yoshifumi Yamamoto, Masao Matsuoka. Sensors and Actuators B, v. 83, № 1—3, p. 190—194.
27. Aoki T., Oguro H. Bunseki Kagaku, 1990, v. 39, p. 631—635.
28. Обвинцева Л.А., Оксенгойт Е.А., Кучаев В.Д., Аветисов А.К., Чибирова Ф.Х., Дмитриева М.П. Ж. аналит. химии, 2008, т. 63, № 3, с. 308—313.
29. Обвинцева Л.А., Кучаев В.Д., Аветисов А.К., Чибирова Ф.Х., Оксенгойт-Грузман Е.А., Дмитриева М.П., Курилкина С.В. Физика аэродисперсных систем, 2007, т. 43, с. 90—99.
30. Малышев В.В., Писляков А.В. Сенсор, 2001, № 1, с. 1—15.
31. Гигиенические нормативы (ГН) 2.2.5.1313-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Минздрав России, Москва, 2003.
32. Гигиенические нормативы (ГН) 2.1.6.695-98 (с изм. 1999, 2000) Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Минздрав России, Москва, 1998.
33. Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1988.
34. Мясников И.А. Ж. физ. химии, 1957, т. 31, № 8, с. 1721—1732.
35. Обвинцева Л.А., Гутман Э.Е., Бакиш Ю.М., Мясников И.А., Гельбштейн А.И. Там же, 1984, т. 58, № 3, с. 683—687.
36. Гутман Э.Е., Бакиш Ю.М., Обвинцева Л.А., Королев А.Н., Мясников И.А., Гельбштейн А.И. Там же, 1985, т. 59, № 5, с. 1296—1298.
37. Обвинцева Л.А., Жерников К.В., Шепелев А.Д., Беликов И.Б., Шумский Р.А., Кучаев В.Л. Сб. тр. 6-х Петряновских чтений. М. 2007 (в печати).
38. Беликов И.Б., Жерников К.В., Обвинцева Л.А., Шумский Р.А. Приборы и техника эксперимента, 2008, в печати.
39. Лившиц А.И., Мясников И.А., Гутман Э.Е. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, № 11, с. 2953—2955.
40. Лившиц А.И., Гутман Э.Е., Мясников И.А. Космические исследования, 1981, т. 19, т. 3, с. 415—420.
41. Токтомышев С.Ж., Орозолиев М.Д. Там же, 1980, № 5, с. 807—809.