

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. А.НАВОИ**

На правах рукописи

УДК 543.27.632.44

Тургунов Даврон Элбекович

**Разработка многокомпонентного автоматического
анализатора для определения оксида углерода,
кислорода и паров бензина**

**Диссертация на получение академической степени магистра химии
Специальность 5A140501 – Химия**

Научный руководитель: проф. Абдурахмонов Э.

Работа обсуждена на заседании Аналитической химии и допущена к защите.
Протокол №11 от 12 июня 2014 г.

Зав.кафедрой: доц. Э.А. Рузиев. _____

Самарканд 2014

ОГЛОВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение..... | 7 |
| Глава 1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ – ГЕЛЬ ПРОЦЕССА (литературный обзор)..... | 12 |
| 1. Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров, их основные характеристики, достоинства и недостатки..... | 12 |
| 1.1. Конструкция полупроводниковых газовых сенсоров..... | 16 |
| 1.2. Химические процессы на поверхности полупроводниковых газовых сенсоров..... | 19 |
| 2. Полупроводниковые газовые сенсоры их быстродействия, чувствитель- ность и селективность..... | 24 |
| 2. 1. Исследование быстродействия и чувствительности полупроводнико- вых газовых сенсоров..... | 24 |
| 2.1.1.Быстродействия полупроводниковых газовых сенсоров..... | 24 |
| 2.1.2.Чувствительность полупроводниковых газовых сенсоров. | 26 |
| 2.2.Селективность и стабильность полупроводниковых газовых senso- ров..... | 30 |
| 2.2.1.Влияние природы газочувствительного слоя на селективность полу- проводниковых газовых сенсоров. | 31 |
| 2.2.2.Мультисенсорные системы. | 34 |
| 2.2.3.Использование мембранных покрытий для повышения селективно- сти полупроводниковых газовых сенсоров..... | 37 |
| 2.2.4. Нестационарный температурный режим полупроводниковых газо- вых сенсоров..... | 38 |
| 2.2.5.Определение запахов полупроводниковыми сенсорами. | 40 |
| Экспериментальная часть. | |

| | |
|---|----|
| 1. Исследование кинетики процесса созревания пленкообразующего раствора кондуктометрическим и спектрофотометрическим методом..... | 42 |
| 1.1. Газочувствительные оксидные материалы..... | 42 |
| 1.2. Изучение процесса гелеобразования кондуктометрическим методом | 42 |
| 1.3. Изучение процесса гелеобразования спектрофотометрическим методом..... | 47 |
| 2. Описание технологического оборудования | 52 |
| 2.1. Центрифуги..... | 52 |
| 2.2. термостаты и высокотемпературные лабораторные печи..... | 53 |
| 2.3 Оборудование разделения и отмывки подложек..... | 54 |
| 2.4 Оборудование химической очистки поверхности подложек..... | 60 |
| 2.5 Установка и схема измерений..... | 65 |
| 3. Инструкция получения композиционных газочувствительных материалов..... | 66 |
| 3.1 Общие указания..... | 66 |
| 3.2. Подготовка композиции..... | 66 |
| 3.3. Приготовление золя ТЭОС..... | 70 |
| 3.4. Приготовление раствора хлорида цинка..... | 71 |
| 3.5. Подготовка поверхности подложек..... | 71 |
| 3.6. Нанесение пленок на подложку..... | 72 |
| 3.7. Термическая обработка пленок..... | 73 |
| 3.8. Требования безопасности..... | 74 |
| 4. принцип работы и конструкция сенсора..... | 74 |
| 4.1. Механизм работы газового сенсора..... | 75 |
| 4.2 Конструкция сенсора на основе остеклованного платинового спирала. | 79 |
| 4.3. Конструкции сенсоров газов с инертной подложкой..... | 80 |
| 4.4. Конструкция подвешенного толсто пленочного чувствительного элемен- | |

| | |
|---|-----|
| та..... | 82 |
| 4.5.Основные схемы включения сенсора..... | 83 |
| 5.селективность..... | 85 |
| 5.1. Регулирование электропроводности газочувствительных пленок на основе ZnO..... | 85 |
| 5.2.Селективность полупроводниковых сенсоров..... | 87 |
| 5.2.1.Выбор значения рабочей температуры. | 90 |
| 5.2.2.Использование фильтров и поверхностных покрытий..... | 91 |
| 5.2.3.Отжиг и использование многослойных датчиков..... | 91 |
| 5.2.4.Химическое модифицирование полупроводниковых оксидов..... | 92 |
| 6. Разработка двухкомпонентных автоматических газоанализаторов для определения оксида углерода и углеводородов..... | 99 |
| 6.1. Проверка диапазона измерений и определение основной погрешности газоанализатора по каналам СО и паров бензина..... | 104 |
| 7. Разработка автоматического газоанализатора для определения кислорода..... | 109 |
| 7.1.Метрологические характеристики газоанализатора кислорода «ПГ-О ₂ »..... | 113 |
| Выводы..... | 127 |
| Список литературы..... | 129 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Полупроводниковые сенсоры все чаще используют для решения проблема, связанные с необходимостью создания относительно недорогих, компактных, простых в обращении приборов, предназначенных для определения компонентов газовых сред.

Область применения полупроводниковых сенсоров охватывает множество технологических и экологических задач, где необходим постоянный контроль в газовой среде. Селективные полупроводниковые сенсоры способны решить практические проблемы экологии: контроль состава атмосферного воздуха и технологических газообразных выбросов; медицины: диагностики различных форм нарушений обмена веществ легочных заболеваний; криминалистики: связанные с обнаружением взрывчатых, отравляющих и наркотических веществ; пищевой промышленности и систем сертификации товаров: в качестве «электронных носов» для распознавание запахов.

В настоящее время для применения в качестве первичных элементов полупроводниковых сенсоров широко исследуются возможности различных металлооксидов n-типа электропроводности. Одним из наиболее перспективных материалов является оксид цинка, диоксид олова, оксид железа и др. Уникальность этих материалов при использовании в качестве чувствительных элементов полупроводниковых сенсоров вызвана рядом их фундаментальных физических и химических свойств (электропроводность оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности в широком интервале температур, что обусловлено наличием свободных электронов в зоне проводимости, поверхностных кислородных вакансий, а также активного хемосорбированного кислорода).

Наиболее дешевым, экономичным и удобным методом, обеспечивающим получение заданной структуры нанокompозитов, является золь-гель метод, широко применяемый для получения гелей на основе ТЭОС (диоксида кремния).

В области исследований процессов формирования газочувствительных элементов на основе тонких пленок смешанного состава недостаточно изучен-

ными остается целый ряд вопросов, например, механизм физико-химических процессов, протекающих при формировании тонкопленочных слоев золь-гель методом; влияние технологических режимов формирования пленок на их структуру, а, следовательно, и на их электрофизические и газочувствительные свойства; причины возникновения различных структур тонких пленок, откуда следует проблема воспроизводимости характеристик сенсорных элементов на их основе.

Золь-гель метод потенциально способен обеспечить смешение компонентов на молекулярном уровне, создавать структуры с регулируемой пористостью и с управляемой геометрией газочувствительной фазы, иммобилизованной внутри неорганического полимера.

Таким образом, исследование связанное и изучением закономерности процессов формирования по золь-гель технологии газочувствительных тонких пленок и разработка на их основе высокочувствительных, селективных сенсоров и автоматических газоанализаторов представляется современной и актуальной. В работе к повышению селективности полупроводниковых сенсоров применены следующие подходы:

-нанесение на поверхность чувствительного слоя тонких газообразных покрытий;

-использование нестационарных температурных режимов;

-использование чувствительных элементов обладающих различной активностью компонентом смеси газов;

Целью работы явилось исследование процессов формирования тонких пленок по золь-гель технологии, создание на их основе сенсорных структур с повышенной газочувствительностью к O_2 , CO и паров бензина.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Развитие методики золь-гель технологии для получения селективных газочувствительных нанокомпозитов на основе оксидов металлов.

2. Получения газочувствительных слоев и нанесения на их поверхность термостойких полимерных газоразделительных покрытий.

3. Разработка моделей газочувствительности слоев и создание макетных образцов анализаторов взрывоопасных газов.

4. Определить оптимальные условия, сочетающие долговременную стабильность и достаточно высокой чувствительностью полученных сенсоров.

5. Установить характеристики полупроводниковых сенсоров к O_2 , CO и паров бензина

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Предложен состав газочувствительного материала, предназначенного для селективного определения концентрации O_2 , CO и паров бензина в режиме непрерывного нагрева сенсора, и исследованы эксплуатационные характеристики этих полупроводниковых приборов.

2. Предложена модель управления механизмом формирования нанокompозитов в системе SiO_2 -MeO. Согласно модели при совместном протекании золь-гель процессов в растворах, содержащих тетраэтоксисилан (ТЭОС) и хлориды цинка и меди удастся создавать нано- и микрокомпозиты, состоящие из зерен ZnO (или CuO) в матрице SiO_2 .

3. Предложена методика повышения селективности полупроводниковых сенсоров путем использования селективных катализаторов.

4. В работе были впервые созданы сенсоры на основе золь-гель технологии с предельно низким энергопотреблением - около 25 мВт при непрерывном нагреве до $450^\circ C$.

5. В результате оптимизации состава, структуры и методов получения газочувствительных материалов и на основе результатов исследования физико-химические процессы, ограничивающих быстродействие газовых сенсоров, впервые были изготовлены датчики концентрации O_2 , CO и паров бензина с предельно коротким временем отклика – 5-8с.

6. Получены макеты сенсоров сетчатой структуры на основе оксида цинка с высокой газочувствительностью в отсутствие каталитических добавок.

7. Впервые получены полупроводниковые сенсоры горючих и токсич-

ных газов с газоразделительными полимерными покрытиями. Определены их сенсорные свойства по отношению к широкому кругу газов и паров.

Практическая значимость исследования заключается: Экспериментальным путем найдены режимы формирования сетчатых структур с управляемой геометрией ячеек сетки и образующихся ветвей полупроводниковых резистивных каналов.

Повышение селективности полупроводниковых сенсоров с помощью нанесения на их поверхность каталитических покрытий позволяет уверенно проводить качественное и количественное определение газов и паров. Селективные полупроводниковые сенсоры могут применяться для решения широкого круга задач.

На основе выполненной работы были изготовлены селективные сенсоры CH_4 , CO и паров бензина.

Результаты работы были использованы при выполнении гранта, финансируемого ГКНТ РУз № ИДТ-12-07 (Разработка физико-химических основ и технологии синтеза гибридных органо-неорганических газочувствительных наноматериалов для химических сенсоров нового поколения).

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментального исследования влияния технологических параметров получения по золь-гель технологии сенсорных элементов на структуру тонкопленочного материала состава $\text{SiO}_x:\text{MeO}$

2. Методика проектирования технологических маршрутов получения тонких пленок состава $\text{SiO}_x:\text{ZnO}$ (или CuO) с заданной структурой для создания сенсорных элементов на их основе.

3. Конструкция тонкопленочных сенсоров с предельно низкой потребляемой мощностью, позволяющей использовать их в карманных и автономных приборах.

4. Результаты влияния напряжения источника питания, температуры, давления, влажности газовой среды и др. факторов на метрологические и

технические характеристики разработанных селективных полупроводниковых сенсоров O₂, CO и паров бензина.

Научная новизна. Разработан селективный метод полупроводникового определения кислорода, оксида углерода и углеводородов.

Результаты установления закономерностей окисления CO и паров бензина в присутствии различных по природе каталитических систем и установление состава катализаторов чувствительного элемента селективных сенсоров позволяют отдельно определять CO и углеводороды в газовых смесях.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Разработаны высокоселективные сенсоры и на их основе созданы автоматические газоанализаторы, обеспечивающие определение O₂, CO и паров бензина в широком диапазоне их концентраций. Разработанные сенсоры отличаются надежностью работы в экстремальных условиях (при изменении давления, температуры и др. факторов).

Осуществлен выбор технического обеспечения аналитических возможностей сенсоров и разработан газоанализатор O₂, CO и паров бензина, отвечающий требованиям ГОСТ 51832-01.

Апробация работы. Результаты исследований, включенные в диссертацию, докладывались на международных и региональных конференциях, в том числе:

-Республиканской студенческой научно-практической конференции молодежи узбекистана. 10 декабрь, 2013 год, ташкент

-За X международна научна практична конференция «найновите научни постижения - 2014» 17-25 март 2014 година. София «Бял ГРАД-БГ» ООД;

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликовано 3 работа.

Глава 1. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЗОЛЬ – ГЕЛЬ ПРОЦЕССА (литературный обзор). 1. Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров, их основные характеристики, достоинства и недостатки

В настоящей разделе рассмотрены принцип действия полупроводниковых сенсоров их основные характеристики достоинства и недостатки. Проанализированы факторы, влияющие на газочувствительные характеристики пленочных структур.

Первым и необходимым этапом процесса мониторинга газа полупроводниковом сенсором является адсорбция кислорода на поверхности газочувствительной пленки. Обратимая хемосорбция активных газов на поверхности полупроводниковых оксидов может сопровождаться обратимыми изменениями проводимости. Эти изменения обусловлены, прежде всего, изменениями концентрации электронов в зоне проводимости [1-4]

При этом электроны из объема полупроводника переходят к находящемуся на поверхности кислороду, что приводит к искривлению энергетических зон в приповерхностной области.

Кислород, адсорбированный на поверхности зерен, вызывает появление области обедненного заряда, и, одновременно, уменьшение или полное перекрытие «перешейков» между зернами, которые являются каналами для передвижения электронов проводимости (рис. 1.).

При высокой концентрации свободных носителей заряда значительная модуляция ширины межзеренных соединений невозможна, тот же эффект получим и при больших размерах зерен. При малых же размерах зерен и невысоких концентрациях свободных носителей заряда, а также при малых толщинах слоя модуляция проводимости может охватывать весь материал.

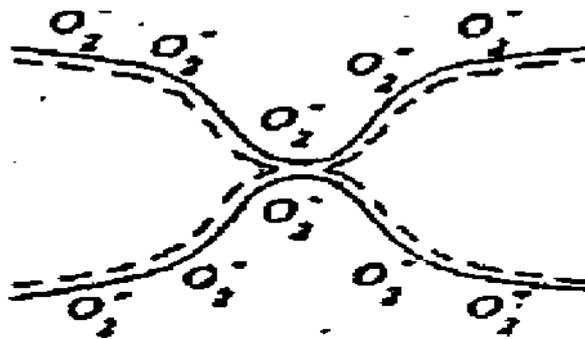


Рис. 1. Перекрытие или исчезновение «перешейков» между зёрнами в структуре полупроводниковой пленки за счет образования обедненных поверхностных слоев.

Сущностью процесса детектирования восстанавливающих газов является взаимодействие определяемого компонента с кислородом, адсорбированным на поверхности. При адсорбции анализируемого газа, проводимость приповерхностной области изменяется, - происходит обратный переход захваченных атомами кислорода электронов в объем полупроводника при уходе с поверхности продуктов реакции в нейтральном виде. Таким образом, различие проводимостей полупроводникового резистивного слоя в отсутствии и при наличии газа-реагента в окружающей атмосфере несет информацию о концентрации контролируемого компонента [1].

Для того процесс протекал на поверхности полупроводникового слоя достаточно быстро, обеспечивая быстроедействие на уровне нескольких секунд, сенсор должен быть разогрет до определенной температур. Нагревателем служит резистивный слой, выполненный из инертных материалов (Pt, RuO₂, Au и др.) и электрически изолированный от полупроводникового слоя [5].

Основными характеристиками адсорбционно-полупроводниковых газовых датчиков являются:

-чувствительность и селективность сенсора к детектируемому газу, определяемая по относительным значениям сопротивления или проводимости чувствительного элемента;

- температурная зависимость чувствительности;
- время отклика сенсора;
- время восстановления сенсора.

Среди недостатков таких газовых датчиков можно назвать следующие[6-8]:

- низкая селективность;
- зависимость газочувствительности от температуры;
- Высокие времена отклика и восстановления.

Основными же достоинствами адсорбционно-полупроводниковых газовых датчиков являются:

- высокая чувствительность (для водорода - от 0,000001%);
- быстроедействие;
- дешевизна;

-сочетание используемых в таких датчиках физико-химических принципов детектирования сигналов с современными микроэлектронными технологиями, а значит низкая стоимость изделий при массовом производстве и высокие технические и энергосберегающие характеристики [9]. В качестве чувствительных полупроводниковых слоев первичных чувствительных элементов в аналитических системах на основе сенсорных устройств используются металлооксидные полупроводниковые соединения, такие как SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , Fe_2O_3 и др. Из перечисленных материалов диоксид олова является наиболее широко используемым материалом для создания сенсорных систем контроля различных газовых сред. Широкозонный полупроводник n-типа-диоксид олова характеризуется уникальному сочетанию свойств: низкое удельное сопротивление, высокая оптическая прозрачность благодаря большой ширине запрещенной зоны, высокая адсорбционная способность, обусловленная наличием свободных электронов в зоне проводимости, поверхностных и объемных кислородных вакансий, возможность получения высокоразвитой поверхности [10]. Причем, путем совмещения диоксида олова с другими химическими элементами могут быть получены сенсоры, чувствительные к большинству газов, например система $\text{SnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ показала высокую чув-14

ствительность к CO и H₂ [9], SnO₂ легированный Pt - к этанолу [10], композиты с малым содержанием кристаллизованного α-Fe₂O₃ и твердые растворы со Sn(IV)-α-Fe₂O₃ продемонстрировали максимальную чувствительность к этанолу [11] и т.д.

Оксиды металлов в зависимости от конструктивных особенностей контролирующего устройства может использоваться как в виде массивных образцов, так и в виде тонких слоев [12-15]. В настоящее время предпочтение отдается использованию тонких слоев оксидов металлов, получаемых на различных подложках-субстратах, в виду их чувствительности, определяющейся в большей степени поверхностью, а также отличающихся быстродействием, малыми габаритами и низким энергопотреблением [16].

Для создания тонких полупроводниковых слоев нанометрового размера используется метод молекулярного наслаивания, который основан на подготовке поверхности подложки с помощью одного вещества для осаждения второго. Синтез осуществляется в проточно-вакуумной установке путем попеременной обработки подложки парами галогенида и H₂O с последующим удалением избытка газообразного реагента и продуктов реакции до остаточного давления не выше 1 Па [17]. Недостатком данной технологии является то, что степень структурного совершенства осаждаемой пленки сильно зависит от технологических параметров и условий проведения процесса.

В качестве альтернативы традиционным методам применяется золь-гель метод, весьма упростивший технологию получения наноструктурированных композитов на основе оксидов металлов.

Существенным достоинством данной методики является возможность достижения высокой однородности синтезируемых материалов. Все исходные вещества находятся в жидкой фазе, их смешивание реализуется на молекулярном уровне, благодаря чему и достигается высокая степень однородности. Таким образом, можно обеспечить высокое качество материалов по чистоте, составу и однородности структуры и создать высокоразвитую поверхность газочувствительного

слоя. Еще одним достоинством метода является возможность достаточно простого управления параметрами создаваемых покрытий как непосредственным изменением соотношения компонентов в растворе, так и изменением параметров технологического процесса, например, температуры отжига, времени отжига. Технология также позволяет производить совмещение нанокристаллитов оксидов с рентгеноаморфной матрицей неорганической сетки диоксида кремния, полученной из гидролизованного тетраоксисилана ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), и, следовательно, получать наноструктурированные композиты, структура и свойства которых не меняются в диапазоне рабочих температур датчиков, в отличие от многих нанодисперсных материалов.

Под понятием золь-гель технология подразумевается совокупность процессов приготовления неорганических материалов, общими признаками которых являются гомогенизация исходных составляющих в виде раствора - золя, а затем перевод его в гель [18-20].

Золь-гель технология включает в себя следующие этапы:

-получение золя, то есть формирование в активной среде крайне мелкодисперсных частиц наносимого материала, причем их размеры составляют единицы нанометров;

- нанесение полученного раствора-золя на поверхность подложки;

-даление растворителя.

В результате на поверхности подложки остается тонкая пленка вещества, обладающая особыми свойствами.

1. 1. Конструкция полупроводниковых газовых сенсоров

В конструкциях полупроводниковых сенсоров, геометрии чувствительного элемента и условиях работы должны быть найдены такие, которые наиболее благоприятны только для одного из различных вкладов в общую проводимость для определенного сенсорного материала. Типичные геометрии контактов схематически представлены на рис. 2 [21, 22]. Классические полупроводнико-

вые сенсоры состоят из спеченной керамики с внутренним нагревателем и двумя внешними выводами (рис. 2 а.). Другие двуточечные геометрии (рис. 2 б) особенно пригодна для тонкопленочных сенсоров, так как дает большую контактную площадь и небольшое расстояние между контактами, понижает общее сопротивление и время ответа пленки по сравнению с другими двухточечными устройствами.

Влияние сопротивления у металлических контактов может быть уменьшено в четырехточечной схеме (рис. 2 в.). Два контакта используют для тока I и два контакта для измерения потенциала. Контакты могут быть нанесены на четыре угла по площади в так называемой схеме Ван-дер-Пау [23] или по поперечным линиям путем использования двух внешних электродов в качестве токовых, а внутренних как электродов для измерения потенциала. На рис. 2 г приведены трехточечная схема подключения контактов сенсора. Другой пример трехточечной схемы с микроконтактом (рис.2.д.). Если положение микроконтакта можно изменять, то предоставляется возможность анализа распределения потенциала поперек сенсорного слоя. С такой информацией вклады от контактов и оксида могут быть разделены. Полная проводимость в поликристаллических образцах содержит вклады от индивидуальных кристаллитов, границ зерен, изолирующих частей и контактов. В дополнение, распределение тока в одном зерне определяется формой зерна, контактами со всеми окружающими зернами и распределениями тока во всех других зернах.

Рис. 2. Типичные геометрии контактов, используемые для исследования сенсоров, которые можно применять при газочувствительных свойствах тонких пленок. Для сравнения также показан "классический" сенсор Tagushi (вверху) [21, 22].

В поликристаллических образцах в зависимости от размеров зерен и толщины слоя, механизм детектирования может протекать различными путями. Для описания физической сущности используют несколько моделей [1].

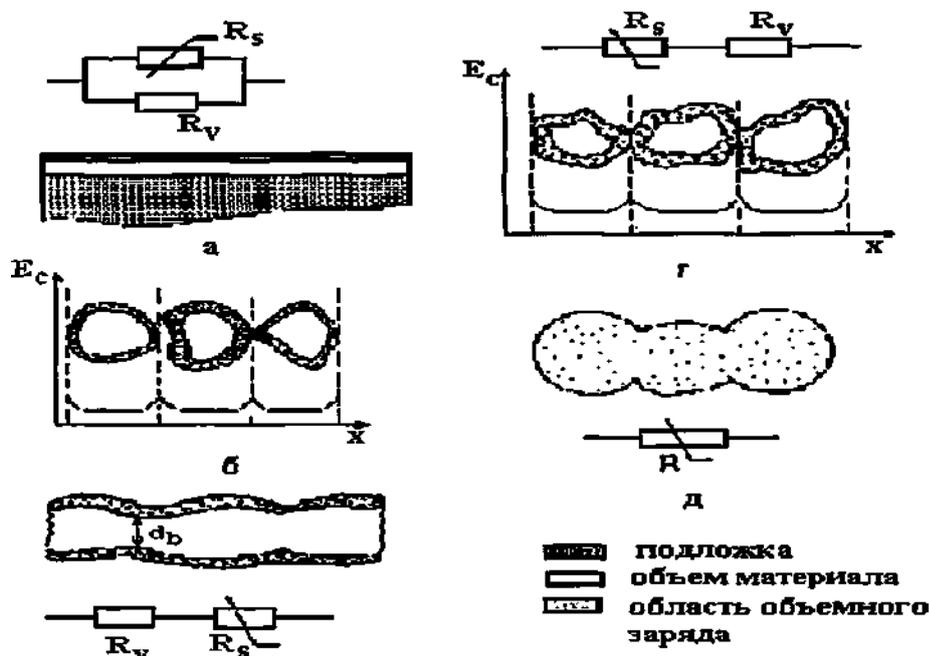


Рис. 3 Модели зернистого строения поликристаллических образцов.

Модель тонкого сплошного слоя (рис. 3 а) предполагает, что чувствительный слой является сплошным, причем толщина этого слоя сопоставима с длиной экранирования Дебая (L_D). Эквивалентная электрическая схема такого сенсора представляет собой параллельно включенные сопротивления. Сопротивление, соответствующее объему слоя (R_y), предполагается постоянным. Сопротивление приповерхностной области (R_s) зависит от концентрации газа из-за поверхностного заряда. Чувствительность такого сенсора тем выше, чем больше сопротивление объема материала (R_y), увеличение которого может быть достигнуто путем уменьшения толщины слоя (h) и увеличения собственного сопротивления материала. Значения h не должны превышать L_D . Например, для SnO_2 L_D изменяется в

пределах 0,5...200 нм в зависимости от свойств материала и температуры.

Согласно второй модели, материал сенсора состоит из отдельных зерен, находящихся между собой в механическом контакте (рис. 3 б).

Плотность туннельного тока определяется концентрацией электронов (n) вблизи барьера и зависит от величины поверхностного заряда. Изменение n при уходе атомов кислорода с поверхности под воздействием восстанавливающего газа осуществляет изменение общего сопротивления сенсора. Указанная модель справедлива для сенсоров, полученных по толсто пленочной технологиям.

Для при высоких температурах, отдельные зерна материала взаимодействуют между собой, образуя континуум, пронизанный пораами. Для описания газочувствительных свойств сенсоров, изготавливаемых по тонкопленочной или керамической технологиям в зависимости от соотношения размеров зерен (диаметра зерна D) или области их контакта (диаметра мостика d_b) и L_D можно использовать модели:

Модель открытых мостиков ($L_D < d_b$ рис. 3 в). Размеры области объемного заряда меньше диаметра контакта между зернами.

Модель закрытых мостиков ($d_b < L_D < D$, рис. 3 г). В этой модели размеры области объемного заряда меньше диаметра зерна, но больше диаметра мостика между зернами.

Модель полной модуляции сопротивления объема зерна ($L_D > D$, рис. 3 д). Согласно этой модели область объемного заряда перекрывает весь объем зерна.

В реальных сенсорах, по-видимому, отдельные участки материала ведут себя в соответствии с той или иной моделью, что определяется свойствами материала, его зернистостью и адсорбционной способностью на данном участке.

1.2. Химические процессы на поверхности полупроводниковых газовых сенсоров

Как правило, оксиды высших валентностей (TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , SnO_2) склонны к частичному восстановлению, что приводит к появлению в решетке

вакансий кислорода и полупроводимости n-типа. Оксиды низших степеней окисления (NiO, MnO, CoO) склонны к частичному окислению, появлению сверх стехиометрического избытка кислорода, образованию акцепторных уровней и полупроводимости p-типа. Некоторые оксиды (Cr_2O_3 , ZrO_2) могут иметь p- и p-полупроводимость в зависимости от способа получения и присутствия добавок [23, 24].

Адсорбция молекул сильных окислителей (F_2 , Cl_2 , O_3 , O_2 , NO_x и др.), уменьшает электропроводность оксидов n-типа и увеличивает работу выхода электрона. Адсорбция этих веществ на оксидных полупроводниках p-типа влияет на их электропроводность противоположным образом. Что же касается молекулы восстановителей (H_2 , CO и других), то их адсорбция сопровождается увеличением электропроводности и уменьшением работы выхода полупроводникового адсорбента n-типа и противоположным действием в случае p-типа [25].

Как правило, практические задачи аналитической химии связаны с определением частиц не в вакууме, а в воздухе. Поэтому необходимо учитывать, что поверхность полупроводникового сенсора содержит в этих условиях значительное количество хемосорбированного кислорода [25].

Можно говорить о разных формах хемосорбированного кислорода. При температуре 80-150 °C молекула восстанавливается до молекулярного аниона O_2^- . При температуре 150-260 °C дальнейшее восстановление приводит к появлению анионов кислорода O^- , а при температуре 260-460 °C - анионов O^{2-} . Таким образом, более вероятным является химическое взаимодействие молекул-восстановителей (CO, H_2 , CH_4) с хемосорбированным кислородом, чем их независимая адсорбция на поверхности полупроводника. На поверхности полупроводниковых сенсоров, легированных металлами (Pt, Pd и др.) взаимодействие адсорбата с поверхностью может протекать по двум различным механизмам(рис. 4).

