

УДК 53.087;543.27.-8; 544; 621.37;681.2

СИСТЕМАТИКА, ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДАТЧИКОВ

А.А. Егоров

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Получена 11 марта 2009 г.

Представлен обзор различных типов датчиков. Дана их классификация, описаны принципы работы некоторых типов датчиков и области их применения. Особое внимание уделено электрохимическим сенсорам, термисторным сенсорам, биосенсорам и оптическим химическим сенсорам. Рассмотрены фундаментальные явления, лежащие в основе работы оптических химических сенсоров. Описан принцип функционирования интегрально-оптического химического датчика абсорбционного типа. Отмечены возможности применения интегральных оптических датчиков в микроэлектронной промышленности, химической промышленности, медицине и экологии.

Ключевые слова: химический датчик (сенсор), электрохимический сенсор, термисторный сенсор, биосенсор, оптический химический сенсор, интегрально-оптический датчик, лазерное излучение, экологические приборы, обработка данных.

1. ВВЕДЕНИЕ

Датчики (сенсоры) позволяют получать, регистрировать, обрабатывать и предавать информацию о состоянии различных систем. Это может быть информация о физическом строении, химическом составе, форме, положении и динамике исследуемой системы. Существуют различные типы датчиков. Принципы их действия базируются на определенных физических или химических явлениях и свойствах. Примерами могут быть широко известные температурные датчики, радары, эхолоты, датчики уровня радиации, датчики давления, гигрометры и др. [1-18].

Успехи в таких областях как лазерная физика, физика твердого тела, микроэлектроника, микропроцессорная техника, Интернет-технологии, материаловедение, квантовая электроника, и интегральная оптика привели к развитию нового направления в разработке датчиков – созданию химических сенсоров [4].

Одним из самых перспективных видов химических сенсоров по нашему мнению являются оптические химические сенсоры [3]. Интегрально-оптические химические датчики являются среди них очень перспективными [9-12, 17, 18]. Принцип работы интегрально-оптического химического датчика, например абсорбционного типа, основан на регистрации изменения интенсивности лазерного излучения, взаимодействующего с исследуемой газообразной (газ, пар) или жидкой средой на некоторых длинах волн, характерных для данной среды [9-12, 17, 18].

Актуальность и практическая значимость данного обзора обусловлена

возможностью обнаружения целого ряда критически важных для безопасности людей газов с помощью различных химических сенсоров. Решение этой проблемы имеет приоритетное значение для электронной промышленности, химической промышленности, нефтегазовой промышленности (добыча, транспортировка, хранение), экологии, медицины, военных технологий и др.

2. СИСТЕМАТИКА ДАТЧИКОВ

При систематизации датчиков часто рассматривают принцип их действия, который может быть обусловлен физическими или химическими явлениями и свойствами. На рис. 1 приведена обобщенная функциональная схема измерения с помощью химического датчика.

Существует множество явлений, эффектов и видов преобразования энергии, которые могут быть использованы для построения датчиков [1-21]. В Таблице приведены примеры таких явлений и эффектов (см., например, [1-4]).



Рис. 1. Функциональная схема измерения с помощью химического сенсора.

Таблица.

<i>Эффект, явление, свойство</i>	<i>Физическая сущность преобразования</i>
----------------------------------	---

Теплопроводность (тепловая энергия → изменение физических свойств)	Переход теплоты внутри физического объекта из области с более высокой в область с более низкой температурой
Тепловое излучение (тепловая энергия → инфракрасные лучи)	Оптическое излучение при повышении температуры физического объекта
Эффект Зеебека (температура → электричество)	Возникновение ЭДС в цепи с биметаллическими соединениями при разной температуре спаев
Пироэлектрический эффект (температура → электричество)	Возникновение электрических зарядов на гранях некоторых кристаллов при повышении температуры
Эффект фотопроводимости (свет → электрическое сопротивление)	Изменение электрического сопротивления полупроводника при его облучении светом
Эффект Фарадея (свет и магнетизм → свет)	Поворот плоскости поляризации линейно-поляризованного светового луча, проходящего через парамагнитное вещество
Пьезоэлектрический эффект (давление → электричество)	Возникновение разности потенциалов на гранях сегнетоэлектрика, находящегося под давлением
Эффект Доплера (звук, свет → частота)	Изменение частоты при взаимном перемещении объектов по сравнению с частотой, когда эти объекты неподвижны
Химические свойства (информация о химических связях → сигнал)	Биохимический преобразователь преобразует информацию о химических связях в физическое или химическое свойство или сигнал

Не претендуя на полноту охвата, дадим некоторую полезную классификацию сенсоров [1-21].

Энергетические свойства входных величин датчиков позволяют разделить их **по виду входных величин** на *активные* и *пассивные*. В активных датчиках входные величины имеют энергетическую природу (напряжение, сила и т. д.), в пассивных же входные величины имеют неэнергетический характер (электрические ёмкость, сопротивление и др.).

По числу воспринимаемых и преобразуемых величин можно выделить *одномерные* датчики, оперирующие с одной величиной, и *n-мерные (многомерные)*, воспринимающие несколько (*n*) входных величин. При этом многомерные сенсоры могут иметь общие элементы и поэтому быть проще совокупности одномерных датчиков, воспринимающих столько же величин.

По числу выполняемых (измерительных) функций можно выделить *однофункциональные* и *многофункциональные* датчики. Многофункциональные могут помимо основной функции (восприятие величины и формирование измерительного сигнала) выполнять ряд дополнительных функций.

Многофункциональные датчики иногда называют также *интеллектуальными*. К таким датчикам, в принципе можно отнести *аналоговые* и *цифровые* датчики с суммированием сигналов, с перестраиваемыми адаптивными режимами работы и параметрами, с аналого-цифровым преобразованием, с метрологическим обслуживанием и датчики со встроенными микропроцессорами.

К дополнительным функциям многофункциональных сенсоров можно отнести следующие:

- операции обработки данных и фильтрацию;
- коррекцию погрешностей;
- хранение сигналов;

- преобразование «поля» сигналов в изображение;
- защиту от влияния помех;
- и др.

По числу преобразований энергии и вещества датчики можно разделить на *одноступенчатые* и *многоступенчатые*.

По технологии изготовления сенсоры можно разделить на *элементные*, изготавливаемые из набора отдельных элементов, и *интегральные*, в которых все составные элементы датчика изготавливаются одновременно по интегральной технологии.

Особо выделяются биологические датчики, в которых в качестве чувствительных элементов используется рецепторная часть биологических органов чувств, ферменты и другие вещества, а также – электронная часть, формирующая измерительные сигналы.

По взаимодействию с источниками информации датчики делятся на *контактные* и *бесконтактные* (дистанционного действия).

По виду измерительных сигналов датчики делятся на *аналоговые* и *цифровые*. Для анализа работы аналоговых и цифровых датчиков должен быть использован соответствующий виду анализируемых сигналов математический аппарат.

В настоящее время существует тенденция увеличения числа и усложнения функций, выполняемых сенсорами. Особенно это характерно для интегральных датчиков, которые могут включать в свой состав дополнительные устройства. Такие датчики способны служить основой для создания измерительных систем, позволяющих осуществлять сбор, обработку, хранение и распределение информации (см., например, [2, 12]).

К современным датчикам предъявляются следующие основные требования:

- высокие качественные характеристики: чувствительность, точность, линейность, воспроизводимость показаний, скорость отклика, взаимозаменяемость, отсутствие гистерезиса и большое отношение сигнал-шум;
- высокая надежность: длительный срок службы, устойчивость к внешней среде, безотказность в работе;
- технологичность: малые габариты и масса, простота конструкции, интегральное исполнение, низкая себестоимость.

Основное внимание в дальнейшем уделим различным типам химических сенсоров. Внимание к химическим сенсорам продиктовано рядом причин, среди которых проблемы безопасности являются сейчас наиболее актуальными.

3. ХИМИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ

3.1. Некоторые этапы развития химических датчиков

К настоящему времени разработано огромное количество самых разнообразных химических датчиков. Началом истории химических датчиков можно считать конец XIX – начало XX века. В это время появился прообраз катарометра (1880 г.), который использовался для определения содержания водорода в водяном паре; двухэлектродная ячейка Кольрауша (1885 г.), металлические электроды Нернста (1888 г.) и стеклянный электрод Кремера (1906 г.). В конце XIX – начале XX вв. под сенсорами (слово «сенсор» от английского слова *sense* – чувство, ощущение) понимали портативные устройства для определения химического состава среды. Типичная конструкция сенсора включала чувствительный элемент и преобразователь [4].

В то время процедура стандартного химического анализа представляла собой многостадийный процесс, основанный на химических реакциях. Таким образом, химический анализ был тогда в полной мере «химическим». А уже в первых сенсорах использовались физические и физико-химические процессы.

Следующий этап в развитии химических сенсоров связан с появлением проточных методов анализа. В 50-х годах XX в. аналитическое приборостроение достигло такого уровня, что стало возможным создание проточных методов анализа. В 1952 г. Мартином и Джеймсом был предложен газовый хроматограф. Во всех случаях появилась острая необходимость в детекторах – приборах, которые позволили бы в автоматическом режиме определять концентрацию вещества в потоке газа или жидкости.

Следующим важным моментом в развитии сенсорного анализа можно считать предложение Бергфелда объединить чувствительную мембрану с затвором полевого транзистора. Это предложение привело к появлению ионоселективного полевого транзистора. Кроме того, появились перспективы того, что планарная технология, развитая в микроэлектронике, приведет к созданию и массовому производству дешевых сенсоров.

Миниатюрность и относительно небольшие размеры датчиков позволяет создавать их наборы в небольшом объеме. Так, на одном полупроводниковом кристалле можно разместить несколько чувствительных элементов или в небольшом объеме несколько самостоятельных сенсоров. Таким образом, появилась возможность создания «лаборатории на чипе», снабженной микропроцессором для обработки результатов анализа (см., например, [4]).

3.2. Устройство и принципы работы химических сенсоров

Химические сенсоры представляют собой датчики, в которых два типа преобразователей – химический и физический – находятся в тесном контакте между собой.

Химический преобразователь состоит из слоя чувствительного материала, который формирует селективный отклик на определяемый компонент: он способен отражать присутствие определяемого компонента и изменение его содержания.

Физический преобразователь – трансдюсер – преобразует энергию, которая возникает в ходе реакции селективного слоя с определяемым компонентом, в электрический или световой сигнал. Этот сигнал затем измеряется с помощью светочувствительного и/или электронного устройства.

Химические сенсоры могут работать на принципах химических реакций и на физических принципах. В первом случае аналитический сигнал обусловлен химическим взаимодействием определяемого компонента с чувствительным слоем, который выполняет функцию преобразователя. Во втором случае измеряется физический параметр (коэффициент поглощения или отражения света, масса, проводимость и др.).

Для повышения избирательности на входном устройстве перед химически чувствительным слоем размещаются мембраны, которые селективно пропускают частицы определяемого компонента (ионообменные, гидрофобные и другие пленки). При этом определяемое вещество диффундирует через полупроницаемую мембрану к тонкому слою селективного слоя, в котором формируется аналитический сигнал на компонент.

На основе химических сенсоров разрабатываются сенсорные анализаторы, которые представляют собой приборы для определения какого-либо вещества в заданном диапазоне его концентраций. Заметим, что к химическим сенсорам относятся также биосенсоры.

В зависимости от характера отклика (первичного сигнала), возникающего в чувствительном слое химических сенсоров, их подразделяют на следующие типы:

- электрохимические (потенциометрические, кулонометрические и др.);
- электрические (полупроводниковые на основе оксидов металлов и др.);
- магнитные (датчики Холла, магниторезистивные полупроводниковые элементы и др.);

- термометрические;
- оптические (люминесцентные, спектрофотометрические и др.);
- биосенсоры (на основе различного биологического материала: ферментов, тканей, бактерий, антигенов, рецепторов и др.);
- и др.

Остановимся кратко на работе некоторых типов электрохимических сенсоров, термисторных сенсоров, биосенсоров и интегрально-оптических химических сенсоров.

3.3. Электрохимические сенсоры

В электрохимическом сенсоре определяемый компонент реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода. Среди электрохимических сенсоров выделяют следующие:

- потенциометрические,
- амперометрические,
- кондуктометрические,
- кулонометрические.

Потенциометрические сенсоры основаны на ионоселективных электродах, которые дают селективный отклик на присутствие определяемых ионов или молекул веществ в растворах. Аналитическим сигналом в них является потенциал, который образуется на поверхности твердого материала, помещенного в раствор, содержащий ионы, которые могут обмениваться с поверхностью. Величина потенциала связана с количеством ионов в растворе. Измерить поверхностный потенциал непосредственно невозможно, однако его можно измерить, используя соответствующую электрохимическую ячейку. В этом и заключается суть потенциометрического метода.

Следует отметить, что для измерения потенциала ячейки необходим нулевой ток. Практически, такое условие недостижимо, поскольку сам процесс измерения потенциала предполагает наличие небольшого тока. Но поскольку сила тока здесь находится в микроамперном диапазоне, то она незначительно искажает равновесный потенциал на поверхности. Таким образом, предположение о том, что потенциал измеряется по существу в условиях нулевого тока, достаточно корректно.

Существуют различные виды ионоселективных электродов. Их классификация основана на различии селективных химических реакций, приводящих к образованию межфазного потенциала. Специфическое распознавание потенциометрическим химическим сенсором достигается благодаря химической реакции на поверхности сенсора. Таким образом, поверхность электрода должна содержать реагент, который химически и обратимо взаимодействует с аналитом. Это достигается благодаря использованию ионоселективных мембран, которые представляют собой поверхность сенсора. В потенциометрических сенсорах используются четыре типа мембран:

- *Стеклянные мембраны.* Такие мембраны селективны по отношению к таким ионам, как H^+ , Na^+ и NH_4^+ .
- *Мембраны из плохо растворимых неорганических солей.* К мембранам этого типа относятся монокристаллические органической соли, например LaF_3 , или диски из спрессованного порошка неорганической соли или смеси солей, например, $Ag_2S/AgCl$. Эти мембраны селективны по отношению к таким ионам, как F^- , S^{2-} и Cl^- .
- *Полимерные мембраны с иммобилизованным ионофором.* В этих мембранах ионоселективные комплексообразующие соединения или ионообменники иммобилизованы в полимерной матрице, например, в поливинилхлоридной.
- *Мембраны с иммобилизованными в геле или химически связанными с гелем ферментами.* В мембранах этого типа используются высокоспецифичные реакции, катализируемые ферментами. Фермент содержится внутри матрицы или химически

прививается на твердой поверхности.

Благодаря достижениям в области микроэлектроники были разработаны ионоселективные полевые транзисторы. Они представляет собой видоизмененный полевой транзистор с изолированным затвором.

Основная часть ионоселективного полевого транзистора – это полупроводник *p*-типа, в котором есть два участка, которые представляют собой полупроводники *n*-типа, называемые, соответственно, истоком и стоком (рис. 2). На поверхность полупроводника наносится металлооксидный изолятор, на который затем вместо металла затвора полевого транзистора наносят ионоселективную мембрану. Сила тока, проходящего между истоком и стоком, определяется входным напряжением.

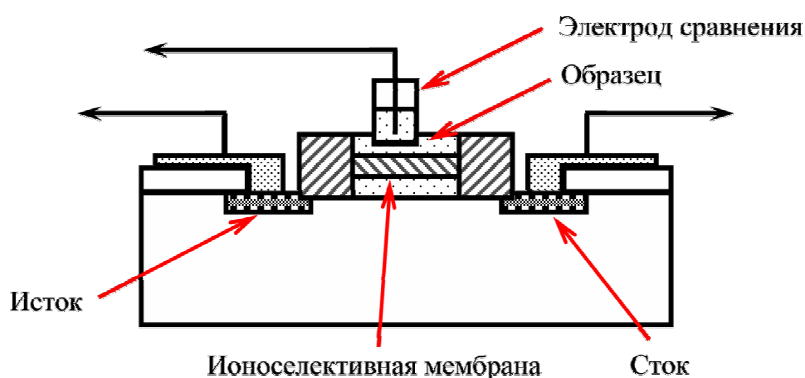


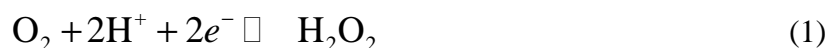
Рис. 2. Ионоселективный полевой транзистор.

Исследуемый раствор с погруженным в него электродом сравнения контактирует с ионоселективной мембраной, что приводит к возникновению на поверхности мембраны потенциала, который является входным потенциалом, контролирующим силу тока между стоком и истоком. Сила тока зависит от мембранного потенциала, который, таким образом, зависит от активности определяемых ионов в исследуемом растворе. Такие устройства чрезвычайно малы ($< 1 \text{ мм}^2$) и широко используются для определения разнообразных веществ.

Вольтамперометрия. Данный метод заключается в измерении силы тока в электрохимической ячейке как функции приложенного потенциала.

Многие вещества окисляются или восстанавливаются при определенном потенциале, который характерен именно для данного вещества. Если потенциал зафиксирован на величине, соответствующей окислению или восстановлению определяемого вещества, то сила тока прямо связана с его концентрацией. На этом принципе основано действие амперометрических электрохимических сенсоров.

Например, для измерения концентрации растворенного в воде кислорода используют кислородный амперометрический датчик. В данном датчике есть золотой или платиновый катод, отделенный от серебряного анода пластиковой оболочкой. Газопроницаемая мембрана, которая располагается на внешней стороне нижней поверхности электрода, пропускает внутрь молекулы небольшого размера. При погружении датчика в исследуемый образец воды молекулы кислорода диффундируют в тонкую пленку электролита, контактирующую с электродами. На катоде поддерживают потенциал -800 мВ относительно серебряного анода, и молекулярный кислород восстанавливается в соответствии с уравнением:



Проходящий через ячейку ток измеряют и по его величине определяют концентрацию растворенного кислорода. Такой датчик необходимо калибровать, используя стандартные растворы с известной концентрацией растворенного кислорода.

Селективность амперометрических химических сенсоров определяется главным образом природой материала поверхности электрода, а, следовательно, и величиной потенциала, при котором происходят электрохимические реакции с участием анализируемого компонента.

Для повышения селективности отклика поверхность химических сенсоров модифицируют с помощью специальных соединений, которые осуществляют перенос электронов между электродом и определяемым компонентом. Операция закрепления модификатора-переносчика на поверхности химического сенсора называется иммобилизацией. При этом модификатор перестает быть подвижным, не вымывается анализируемым раствором и может работать в потоке жидкости. Модификация электродов для химических сенсоров удлиняет срок их службы.

Чувствительность амперометрических электрохимических сенсоров, как правило, выше потенциометрических.

Кондуктометрические сенсоры. Их действие основано на измерении электропроводности растворов. Такие электрохимические сенсоры используют, в частности, для определения концентрации CO_2 в воздухе. В этом случае измеряется электропроводность водного раствора угольной кислоты, в котором, как правило, в результате ее диссоциации образуются ионы H^+ в количествах, зависящих от парциального давления CO_2 в воздухе. Различие в электропроводности между «холостым» раствором (без CO_2) и анализируемым (с CO_2) фиксируется как аналитический сигнал.

Кулонометрические сенсоры. В основе работы этого типа электрохимических сенсоров лежит зависимость тока, протекающего через электрохимическую ячейку при контролируемом расходе анализируемого газа подающего на катод, от концентрации кислорода (при условии практически полной откачки кислорода из потока). Они менее известны, однако в ряде случаев точность измерения ими выше других видов электрохимических химических сенсоров.

В заключение данного параграфа следует отметить, что разработано несколько типов потенциометрических и амперометрических сенсоров аммиака на основе микроорганизмов [21]. Типичный аммиачный микробный сенсор состоит из иммобилизованных бактерий, газопроницаемой тефлоновой мембраны и кислородного электрода. Зависимость между уменьшением тока и концентрацией аммиака линейна вплоть до концентрации 42 мг/л. Нижняя граница определяемых концентраций составляла 0,1 мг/л. Чувствительность микробного сенсора была примерно равна чувствительности стеклянного электрода. Сенсор не реагировал на летучие соединения, такие как уксусная кислота, этанол и амины, или нелетучие питательные вещества, такие как глюкоза, аминокислоты и ионы металлов. Выходной ток сенсора был стабилен в течение более 10 дней при проведении 200 анализов.

3.4. Термисторные сенсоры

Термистор представляет собой устройство для измерения изменений температуры. В основе его действия лежит явление уменьшения электрического сопротивления (приблизительно 4-7%/°C) оксидов металлов (BaO/CaO, оксид переходного металла), сплавленных при высокой температуре.

Термисторы полезны для измерения температур с точностью $\pm 0.005^\circ\text{C}$. Они могут

быть разного размера и формы, но для сенсора наиболее удобен термистор в виде шарика, покрытого стеклянным защитным слоем.

Сопротивление и температуру обычно измеряют с помощью мостика Уинстона, служащего для измерения сопротивления.

Высокая чувствительность к малым изменениям температуры, которой отличаются термисторы, может быть использована для определения малых количеств теплоты, которые выделяются в ходе химической реакции. Именно так термисторы используются в микрокалориметрии, когда химические реакции изучаются в объемной фазе раствора. В применении к сенсорам требуется селективность по отношению к определяемому веществу, что достигается в результате проведения химической реакции на поверхности термистора или вблизи от нее.

Существует два основных подхода к использованию термисторов в калориметрических сенсорах. В соответствии с одним термистор помещают в ячейку детектора для измерения температурных изменений, после того как раствор аналита пропускают через слой иммобилизованного фермента. Хотя такую детекторную систему и можно приспособить для определения нескольких аналитов, для этого нужны значительные количества фермента. Второй подход заключается в иммобилизации фермента непосредственно на поверхности термистора. В этом случае сенсор может быть миниатюрным и его можно поместить в проточную аналитическую систему. Рассмотрим для примера два типа термисторных химических сенсоров.

Каталитические газовые сенсоры

Каталитические газовые сенсоры широко используются для определения горючих газов (метана, этана, пропана, угарного газа и водорода) и паров (бензина, органических растворителей) в воздухе.

Принцип их действия заключается в контролируемом сжигании горючего газа в воздухе и измерении количества выделяющегося при этом тепла. В целях ускорить получение отклика используют катализаторы. Таким образом, для каталитического газового сенсора нужны нагреватель для поддержания температуры, достаточной для сжигания газа, катализатор окислительного процесса и устройство для измерения теплоты сгорания. Обычно в качестве нагревателя используют спираль из проволоки, а зависимость сопротивления этой проволоки от температуры используют для измерения выделяющегося тепла [2, 4].

В первом каталитическом газовом сенсоре применялась платиновая спираль, которую нагревали, пропуская через нее ток, до температуры горения газа на поверхности платины. Выделение тепла приводило к нагреванию спирали и, следовательно, к увеличению ее сопротивления. По изменению температуры определялось количество сгоревшего газа.

Как катализатор, платина проигрывает другим металлам, таким как палладий и родий: при использовании платины нужны гораздо более высокие температуры (1000°C), что приводит к существенной потере платины и уменьшению толщины проволоки.

Потребность в других формах каталитических газовых сенсоров привела к созданию пеллисторов. Пеллистор представляет собой газовый сенсор, основанный на том же принципе, что и предыдущий, то есть в нем тоже использована платиновая спираль в качестве нагревающего элемента и резистивный термометр в качестве температурного датчика. Отличие заключается в том, что в качестве катализатора в этом случае используют палладий в виде тонкоизмельченного порошка, что позволяет увеличить площадь поверхности и существенно повысить эффективность катализатора. Таким образом, катализатор окисления в этом сенсоре гораздо эффективнее [4]. Это позволяет применять сенсор при температурах около 500°C , то есть для определения углеводородов типа метана.

Схема пеллистора представлена на рис. 3. Платиновая спираль в этом сенсоре заключена в огнеупорный шарик размером около 1 мм. Поверхность шарика покрыта слоем тонкодисперсного палладия в матрице из оксида тория [4].

Электроника для измерительных систем может действовать в режиме обратной связи. В этом случае ток для нагревания платиновой проволоки уменьшают в целях компенсировать рост температуры, вызванный горением. При этом сила тока является измеряемым параметром, связанным с изменением температуры, вызванным горением газа, и, следовательно, с количеством газа.

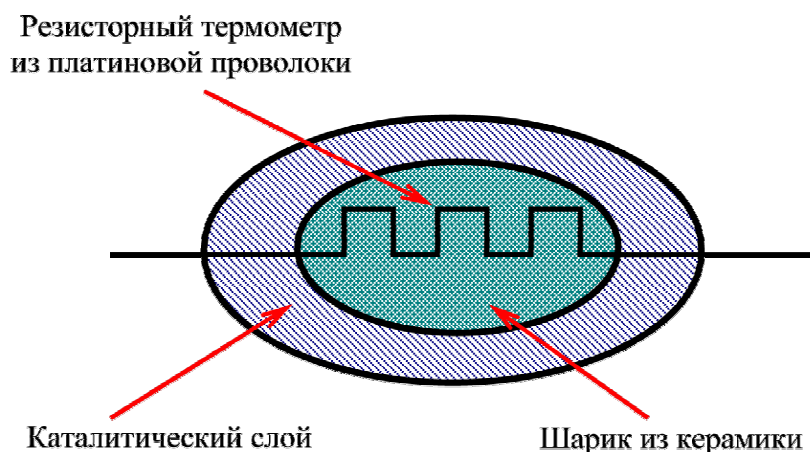


Рис. 3. Схема пеллистора.

Проблемой использования газовых сенсоров является то, что они подвержены отравляющему действию других газов, что ведет к потере селективности сенсоров. Для решения этой проблемы разрабатываются пеллисторы и сенсорные системы с более низкой восприимчивостью по отношению к отравляющим сенсоры веществам.

Наилучшим выходом оказалась конструкция пеллистора, в которой платиновую спираль окружает пористый алюминиевый шарик, содержащий большое количество тонко измельченного катализатора. В этом случае доступная площадь поверхности катализатора существенно повышается, но зато падает механическая прочность пеллистора по сравнению с предыдущей конструкцией.

Вся аппаратура, относящаяся к газовым термисторным сенсорам, достаточно проста и портативна, поэтому обычно используют прибор карманного размера. Для газовых сенсоров характерен относительно быстрый отклик: результат можно получить уже через 20 секунд [4].

Сенсор по теплопроводности

Действие этого типа сенсоров, в отличие от термисторных и каталитических, не связано с химическими реакциями, протекающими на поверхности сенсора. В основе их действия – измерение теплопроводности газов.

Одним из элементов данного типа сенсоров является металлическая нить, сделанная из вольфрама, сплава вольфрам/рутений или никель/железо. Нить нагревают до температуры около 250°C. Тепло ее рассеивается в окружающей среде, при этом на этот процесс влияет теплопроводность газа. Теплопроводность газов изменяется в очень широких пределах, и температура проволоки будет изменяться в соответствии с природой и концентрацией газа. Изменение температуры нити можно зафиксировать по изменению ее сопротивления, так же, как и для других калориметрических сенсоров [2, 4].

Уже многие годы такие сенсоры успешно используют в качестве детекторов газовой

хроматографии и в качестве газовых сенсоров в промышленности.

Сенсоры по теплопроводности используются в случаях, когда ожидаемая концентрация газа относительно высока. Поскольку их действие не зависит от протекания химической реакции, их можно использовать в среде инертных газов, например, для мониторинга содержания горючих газов в сосудах, после того как они были заполнены азотом. Еще их можно использовать для определения самих инертных газов, таких, как азот, гелий, аргон и двуокись углерода. Таким образом, у сенсоров теплопроводности своя собственная область применения, отличающаяся от области применения каталитических газовых сенсоров, но вместе с тем дополняющая ее.

3.5. Биосенсоры

Биосенсор – это устройство, включающее биологический чувствительный элемент, тесно связанный с преобразователем либо интегрированный с ним [21]. Биосенсор служит для формирования цифрового электрического сигнала, пропорционального концентрации определенного химического соединения или ряда соединений. Эта связь двух противоположных дисциплин позволила объединить специфичность и чувствительность биологических систем с вычислительной мощностью компьютера. Бурно развивающаяся в последние годы биосенсорная техника уже сейчас предлагает новые эффективные средства, которые предсказывают радикальное изменение нашего подхода к классическому химическому анализу.

Современная концепция биосенсора в значительной степени связана с идеями Лиланда Кларка-младшего и соавторов, развитыми в 1962 г. Авторы предположили, что если бы ферменты можно было иммобилизовать на электрохимических датчиках, то такие «ферментные электроды» расширили бы диапазон аналитических возможностей базового датчика. Последовавшая затем активная работа постепенно раздвинула горизонты данной области. Ее нынешнее состояние в какой-то степени характеризуют перечисленные ниже потенциальные чувствительные элементы и преобразователи, которые можно использовать при конструировании биосенсоров [2, 4, 21]:

Биологические компоненты	Преобразователи
Целые организмы	Потенциометрические
Ткани	Амперометрические
Клетки	Кондуктометрические
Органеллы	Импедиметрические
Мембраны	Оптические
Ферменты	Калориметрические
Компоненты ферментов	Акустические
Рецепторы	Механические
Антитела	Химические («молекулярная электроника»)
Нуклеиновые кислоты	
Органические молекулы	

В реальных же сенсорах пока используют не все возможные комбинации этих элементов. Развитие биосенсоров обусловлено усилиями исследователей в нескольких направлениях. В основу описанных к настоящему времени конфигураций биосенсоров положено принципиально новое объединение хорошо известных ранее и не связанных друг с другом подходов [21]. В будущем для удовлетворения специфических требований, по-видимому, большее внимание будут уделять инженерной проработке как всего прибора в целом, так и его компонентов. При этом могут потребоваться новые биохимические реакции и усовершенствование известных реакций, например, с помощью генной инженерии и химических методов. Биосенсоры будут проектировать вместе с

подходящим детектором, а не привязывать к случайным результатам предыдущих работ.

Итак, под термином *биосенсор* понимают устройство, в котором чувствительный слой содержит биологический материал: ферменты, ткани, бактерии, дрожжи, антигены/антитела, липосомы, органеллы, рецепторы, ДНК. Этот слой непосредственно реагирует на присутствие определяемого компонента и генерирует сигнал, зависящий от концентрации этого компонента.

Конструктивно биосенсор аналогичен остальным видам химических сенсоров и состоит из двух преобразователей (биохимического и физического) находящихся в тесном контакте друг с другом. При этом биохимический преобразователь, или биотрансдюсер, выполняет функцию биологического элемента распознавания, преобразуя определяемый компонент, а точнее, информацию о химических связях в физическое или химическое свойство или сигнал, а физический преобразователь позволяет зарегистрировать этот сигнал. Наличие в устройстве биоматериала с уникальными свойствами позволяет с высокой селективностью определять нужные соединения в сложной по составу смеси, не прибегая к дополнительным операциям, связанным с использованием других реагентов.

В качестве трансдюсеров могут быть использованы любые из упомянутых в данной статье: электрохимические, спектроскопические, термические, пьезоэлектрические, на поверхностных акустических волнах и интегрально-оптические.

Действие биосенсоров основано на важнейших химических реакциях живых организмов: реакции антитело/антиген, фермент/субстрат, рецептор/гормон. Такие реакции используются для получения высоко селективных и чувствительных биосенсоров на конкретные определяемые вещества. Для иллюстрации высокоселективных реакций, протекающих между биологическими молекулами, предложен механизм, получивший название «ключ-замок».

Для объяснения принципа действия биосенсоров часто используют схему, представленную на рис. 4. Эта схема достаточно универсальна и применима к любым типам сенсоров, в которых реагент обладает сродством к индивидуальному веществу. Для иллюстрации высокоселективных реакций, протекающих между биологическими молекулами, предложен механизм, получивший название «ключ замок».

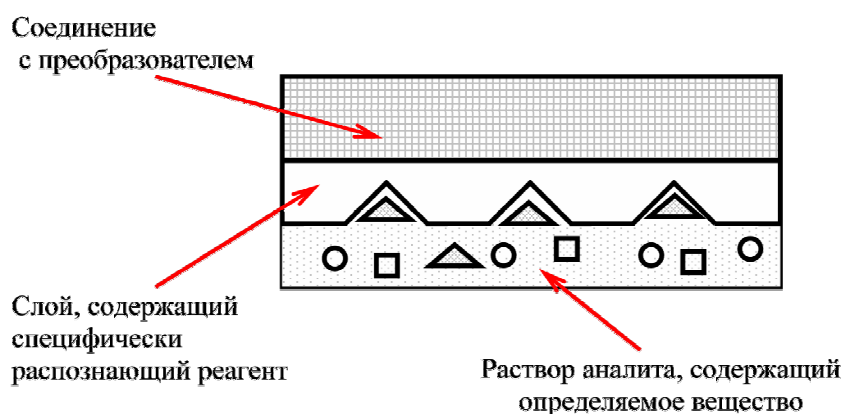


Рис. 4. Биосенсор.

В биосенсорах узнающим реагентом обычно является макромолекула, иммобилизованная внутри мембраны, либо химически связанная с поверхностью, которая контактирует с раствором определяемого вещества. Между реагентом и определяемым веществом проходит специфическая химическая реакция. Это может быть либо прямое взаимодействие реагента с определяемым веществом, как в случае реакции антиген/антитело, либо каталитическое взаимодействие иммобилизованного фермента с

определяемым веществом с образованием легко определяемого продукта.

Большой интерес, например, представляют биосенсоры на основе иммобилизованных на мембране микроорганизмов, служащих элементом так называемого микробного сенсора [21]. В частности, амперометрический сенсор на аммиак на основе иммобилизованных нитрифицирующих бактерий и кислородного электрода Кларка используется при решении вопросов охраны окружающей среды.

Следует отметить, что в последнее время стал активно развиваться и применяться лишеноиндикационный мониторинг состояния воздушной среды [15]. Методы лишеноиндикации основаны на индивидуальной реакции различных видов лишайников к действию загрязнителей атмосферы. Растянутая во времени ответная реакция данных организмов-биоиндикаторов даже на микродозы загрязнителей, проявляющаяся в морфологических изменениях, смене видового состава и невысокая собственная изменчивость обуславливают их широкое использование в качестве биоиндикаторов состояния воздуха. Результаты лишеноиндикационных исследований дают интегральную оценку степени загрязненности воздуха за длительный промежуток времени и могут служить хорошим дополнением к санитарно-гигиенической оценке условий среды обитания. Лишайники очень чувствительны к химическим загрязнениям и могут быть хорошими индикаторами состояния окружающей среды как сами по себе, так и в качестве некоторого чувствительного элемента биосенсоров.

Если принять во внимание все разнообразие ферментов, присутствующих и действующих в живых организмах и являющихся потенциальными биологическими преобразователями, то существующее сегодня число конструкций биосенсоров может быть увеличено в десятки и даже сотни раз. Основные трудности связаны с градуировкой биосенсоров и надежностью их показаний. Для улучшения последнего показателя, в частности, может быть использована мультисенсорная система, состоящая из ряда биочипов.

В целом метрологические характеристики биосенсоров вполне приемлемы. Относительное стандартное отклонение определяемой концентрации не хуже 10-12%, при этом нижняя граница определяемых содержаний достигает 10^{-10} - 10^{-15} моль/л. Некоторые биосенсоры работают по принципу «да-нет», что приемлемо, в случае определения присутствия ультра малых количеств высокотоксичных веществ в объектах окружающей среды. Если определяемые компоненты находятся в сложной смеси или матрице, или близки по своим свойствам, то при анализе используются хроматографические методы разделения.

Отметим, что биосенсоры широко используются не только в химии, но также в биотехнологии, медицине и экологии. Перспективно их применение в электронной промышленности и системах безопасности, например, на транспорте (в первую очередь – на авиатранспорте), в угольной промышленности и др. Многочисленные аварии, катастрофы и теракты последних лет настоятельно требуют ускоренного внедрения перспективных научных разработок в критически важных областях жизни.

3.6. Оптические химические сенсоры

Оптические химические сенсоры являются одной из важнейших категорий химических сенсоров. В зависимости от типа оптических сенсоров их действие основано на следующих принципах [3-6, 9-12, 14, 16, 17]:

- поглощения света (абсорбция);
- отражения первичного (падающего) светового потока;
- люминесценции.

При этом используются зависимости оптических свойств сред (коэффициентов преломления, отражения и др.) от концентраций определяемых веществ.

Рассмотрим фундаментальные явления, лежащие в основе действия оптических химических сенсоров.

Абсорбция. Способность вещества *поглощать* оптическое излучение зависит от строения атомов (молекул), а также от агрегатного состояния вещества, его концентрации, толщины слоя, длины волны и других факторов.

Основные законы поглощения оптического излучения, на которых основано применение эффекта абсорбции для исследования и анализа вещества – закон Бугера-Ламберта и закон Бера [11, 12, 14, 16].

Согласно первому закону, если среда однородна и ее слой толщиной l перпендикулярен монохроматическому световому потоку с интенсивностью I_0 , то интенсивность I прошедшего света определяется по формуле:

$$I = I_0 \exp(-\alpha_{\text{ногл}} l). \quad (2)$$

В формуле (2) $\alpha_{\text{ногл}}$ – коэффициент поглощения, который для данного вещества зависит от длины волны λ падающего монохроматического излучения. В тех случаях, когда нельзя пренебречь рассеянием света, необходимо учитывать его вклад в суммарное ослабление α_{Σ} интенсивности прошедшего через среду света: $\alpha_{\Sigma} = \alpha_{\text{ногл}} + \alpha_{\text{расс}}$.

По закону Бера каждая молекула (или атом) поглощает одинаковую часть падающего излучения, поэтому поглощение пропорционально числу частиц поглощающего вещества N :

$$\alpha_{\text{ногл}} = \sigma N, \quad (3)$$

где N – концентрация определяемого вещества; σ – сечение поглощения определяемого вещества на данной длине волны падающего излучения λ .

Если оба закона выполняются, то справедлив объединенный закон Бугера-Ламберта-Бэра:

$$I = I_0 \exp(-l\sigma N). \quad (4)$$

В случае изменения концентрации N исследуемого вещества вдоль пути распространения светового излучения, в расчетах используется закон Бугера-Ламберта-Бэра в интегральной форме [18]:

$$P = P_0 \exp\left[-\int_0^L \sigma N(z) dz\right], \quad (5)$$

где P и P_0 – мощность светового излучения на выходе сенсорной ячейки в присутствии и отсутствии исследуемого вещества, соответственно; L – толщина слоя исследуемой среды (соответствует, например, длине сенсорной ячейки); $N(z)$ – распределение концентрации определяемого вещества вдоль оси z (вдоль которой распространяется лазерное излучение).

Отражение. При падении потока света на границу раздела двух сред часть его излучения отражается обратно. При этом характер отражения зависит от свойств сред и размеров неровностей на границе раздела этих сред. Интенсивность отраженного света

определяется электронным строением атомов, молекул и ионов в поверхностном слое вещества, процессами поглощения и многократного рассеяния в нем, а также зависит от длины волны падающего света, т.к. σ в (2)-(5) может зависеть от λ . Это позволяет использовать эффект отражения для исследования состава и строения поверхностных слоев твердого тела и мутных сред, а также идентифицировать адсорбированные соединения.

Для исследования тонких пленок используется метод нарушенного полного внутреннего отражения, основанного на отражении, например, ИК-излучения на границе двух сред, находящихся в оптическом контакте (на расстоянии порядка действия молекулярных сил). В этом случае вещество поглощает свет характеристических длин волн и отражает в остальной части спектра.

Люминесценция. Это явление представляет собой свечение вещества, возникающее после поглощения им энергии возбуждения, и является избыточным излучением по сравнению с тепловым излучением тела при данной температуре.

Фотолюминесценция, источником которой является свет, имеет наибольшее значение для определения состава среды. Фотолюминесценцию характеризуют спектрами поглощения и люминесценции, поляризацией, энергетическим выходом (отношение энергии, излучаемой веществом в виде люминесценции к поглощенной энергии), квантовым выходом (отношение числа излученных квантов к числу поглощенных) и кинетикой.

Наиболее широко применяют анализ, основанный на фотолюминесценции возбуждаемой УФ-излучением, источником которого служат ртутно-кварцевые и ксеноновые лампы, а также – лазеры. Регистрация люминесценции производится визуально и фотоэлектрическим способом (с помощью спектрофотометра). Характеристики фотолюминесценции позволяют сделать выводы о присутствии в исследуемых образцах определенных веществ и их концентрации. Количественный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции от количества люминесцирующего вещества.

Чаще всего оптические химические сенсоры классифицируются в зависимости от типа принципов их действия: датчик поглощения, датчик отражения, датчик люминесценции, комбинированный датчик и др.

Строение оптических химических сенсоров. В оптических химических сенсорах работающих на физических принципах аналитический сигнал обусловлен не химическим взаимодействием определяемого компонента с чувствительным слоем, который выполняет функцию преобразователя, а измеряемым физическим параметром: интенсивностью поглощения, отражения или люминесценции света и т.д.

Оптоволоконный сенсор обычно выполнена из кварцевого стекла, пластика или стекла и окружен оптическим изолятором – оболочкой, имеющей более низкий показатель преломления, чем сердцевина. Пластиковые и стеклянные волокна гораздо дешевле, чем волокна из кварцевого стекла, однако область применения кварцевых волокон существенно шире: они могут быть использованы в ультрафиолетовой области спектра, там, где остальные материалы поглощают излучение.

Используют как одиночные оптические волокна, так и пучки из многих оптических волокон. 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.

Интегрально-оптический сенсор. Интегрально-оптические химические датчики по-

нашему мнению являются наиболее перспективными среди оптических химических сенсоров [9-12, 17, 18, 19]. Принцип работы интегрально-оптических химических датчиков абсорбционного типа основан на регистрации изменения интенсивности лазерного излучения волноводной моды, распространяющейся через исследуемую газообразную или жидкую среду (находящуюся рядом с датчиком), на длинах волн, характерных для данного вещества.

На рис. 5 схематически показан поперечный разрез простого трехслойного интегрально-оптического тонкопленочного волноводного химического сенсора. Он образован тремя средами: воздухом 1, пленкой 2 и подложкой 3 с показателями преломления сред n_1 , n_2 и n_3 соответственно. Для обеспечения направляющих свойств показатели преломления n_i сред волновода выбираются из условия: $n_2 > n_3 > n_1$.

В оптико-лучевом приближении лазерное излучение, введенное в регулярный волновод, распространяется вдоль волновода в виде плоских волн,двигающихся по зигзагообразному пути и испытывающих полное внутреннее отражение на границах волновода [9-12, 14, 16-19]. Оптическая энергия моды не ослабевает в результате интерференции волн отраженных на границах волновода, если полное изменение фазы в вертикальном направлении кратно 2π . В этом случае говорят, что выполнено резонансное условие. Напряженность поля волноводной моды в волноводном слое 2 имеет синусоидальное распределение, а в средах 1 и 3 экспоненциальное. Обычно используются локализованные ТЕ-моды, поле которых экспоненциально затухает в воздухе и подложке по мере удаления от волноводного слоя 2.

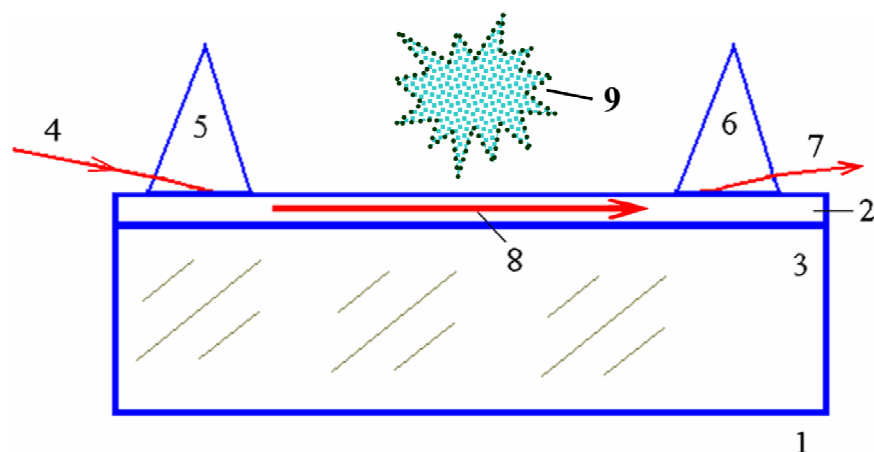


Рис. 5. Интегрально-оптический волноводный химический сенсор.

Оптическая волноводная сенсорная ячейка образована средами 1–3: 1 – покровный слой (воздух), 2 – волноводный слой (пленка); 3 – подложка; 4, 7 – вводимое и выводимое излучение лазера; 5, 6 – призмы ввода и вывода лазерного излучения; 8 – направляемая волноводная мода; 9 – исследуемая среда.

Если рядом с волноводом в воздухе (на границе раздела сред 1-2) появится газ 9 (или другая исследуемая среда, например, пар, жидкость), у которого есть характерная линия поглощения, совпадающая с длиной волны лазерного излучения, то будет наблюдаться затухание мощности волноводной моды. Именно этот эффект и лежит в основе работы интегрально-оптического химического датчика абсорбционного типа.

Волноводный слой 2 может изготавливаться из полистирола, желатины и ряда других оптически прозрачных материалов. Например, слой из Ta_2O_5 наносится на подложку с помощью катодного распыления. Интегрально-оптический датчик может быть создан на основе диффузного волновода, изготовленного легированием PbO_2 в

стеклянную подложку. Толщина пленки (волноводного слоя 2), как правило, сравнима с длиной волны монохроматического света λ и в видимом диапазоне обычно не превышает 1-5 микрон.

Подложка 3 волновода обычно представляла собой пластинку толщиной несколько миллиметров, например, сделанную из стекла с высокой чистотой обработки поверхности (среднеквадратичная величина шероховатости поверхности менее 100 \AA). Длина сенсорной ячейки интегрально-оптического химического датчика определяется расстоянием между вводом и выводом излучения через призмьные устройства связи и может варьироваться от нескольких миллиметров до метров [9-12]. Для ввода и вывода лазерного излучения используются призмы с показателем преломления большим, чем у сред 1-3 образующих волновод.

На рис. 6 приведена схема интеллектуальной цифровой измерительной системы, использованной для проверки детекторных способностей интегрально-оптического химического датчика на основе диффузного волновода, изготовленного легированием PbO_2 в стеклянную подложку [12, 17, 18]. В качестве источника когерентного излучения использовался гелий-неоновый лазер 1 с длиной волны $\lambda = 632.8 \text{ нм}$, совпадающей с одной из полос поглощения аммиака. Лазерный луч разделяется полупрозрачным зеркалом 2 на опорный и сенсорный лучи. Сенсорный луч вводится в интегрально-оптическую волноводную сенсорную ячейку 3 через вводную призму под углом, который соответствует резонансному возбуждению TE_0 -моды.

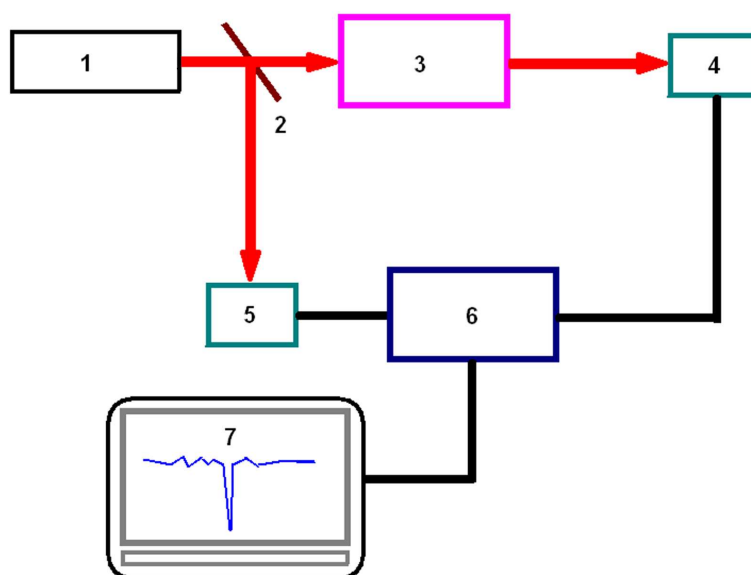


Рис. 6. Схема интеллектуальной цифровой измерительной системы с интегрально-оптическим химическим сенсором.

Введенное в волновод излучение распространяется по волноводу (рис. 5), частично проникая в воздух, и в присутствии аммиака на выходе выводной призмы наблюдается уменьшение интенсивности сигнала, регистрируемого сенсорным фотоприемником 4. Сигнал опорного луча регистрировался вторым фотоприемником 5. В качестве фотоприемников были использованы кремниевые фотодиоды ФД-256. Эти фотодиоды предназначены для применения в качестве приемника оптического излучения в диапазоне примерно от 0,4 мкм до 1,1 мкм. Режим работы фотодиодов, как правило, фотодиодный (с внешним источником смещения). При низком отношении сигнал/шум предпочтительнее

применять фотоэлектронные умножители. Сигналы с фотоприемников поступали на электронную схему сравнения 6. После аналого-цифрового преобразования сигнал регистрировался и обрабатывался компьютером 7. Для регистрации результатов экспериментов в цифровом виде может использоваться, например, виртуальная лаборатория типа «PC-LAB», возможности которой можно расширить последующей математической обработкой данных экспериментов [18, 19].

Для ввода и вывода лазерного излучения в волноводный сенсор могут использоваться как призмы, так и дифракционные решетки. Можно использовать и торцевой ввод лазерного излучения. Выбор конкретного типа волновода и способов ввода и вывода лазерного излучения в интегрально-оптический волновод определяется конструкцией сенсора, типом исследуемого вещества, а также – предъявляемыми к датчику технологическими требованиями.

Подчеркнем, что особенности работы различных интегрально-оптических сенсоров в видимом диапазоне длин волн изучены пока достаточно слабо. Нет, например, достоверных данных о взаимодействии молекул аммиака, как с поверхностью конкретного сенсора, так и с приповерхностным слоем сенсора в поле лазерного излучения волноводной моды. Хотя уже в первых работах по интегрально-оптическим датчикам отмечались возможности сложного взаимодействия детектируемого вещества и сенсора (см., например, [8, 9]). Так возможны следующие явления: изменение диэлектрической проницаемости приповерхностного слоя в момент действия детектируемого вещества (эффект может быть обратимым и необратимым), нелинейный процесс взаимодействия поля волноводной моды с детектируемым веществом, усиление детектируемого эффекта с помощью дополнительного (химико-трансдьюсерного) слоя, который содержит иммобилизованные молекулы вещества, избирательно и обратимо реагирующего на присутствие исследуемого вещества. Таким слоем может быть сам волноводный слой интегрального оптического датчика. Бесспорно, комплексное исследование всех этих явлений требует междисциплинарного подхода и достаточно трудоемких и дорогостоящих экспериментов.

Для проверки детекторных способностей интегрально-оптического химического датчика использовался газообразный аммиак.¹ Следует подчеркнуть, что проблемы производства, транспортировки, реализации и хранения аммиака на всех стадиях требуют применения высокоточных быстродействующих датчиков аммиака. В микроэлектронной промышленности аммиак образуется, например, при следующих технологических процессах: оксидирование, нанесение слоев кремния, формирование контактов и фотолитография. В частности, при фотолитографии контроль концентрации содержания в воздухе аммиака является актуальным направлением по уменьшению молекулярных загрязнителей воздуха. Важно также заметить, что аммиак является взрыво- и пожароопасным газом.

При тестировании экспериментальной установки концентрация в воздухе газообразного² аммиака составляла в среднем не более 200 ppm (примерно³ 140 мг/м³).⁴

¹ Аммиак – бесцветный газ с резким характерным запахом, почти в два раза легче воздуха, хорошо растворяется в воде.

² Как известно, понятия газа и пара почти полностью эквивалентны (см., например [20], С. 527). При исследовании, например, динамики фазовых переходов, явления критической опалесценции и др., по-видимому, потребуются уточнение состояния, в котором находится газообразный (пар, газ) аммиак. Описанный здесь эксперимент этого не требовал.

³ $1 \text{ мкг/м}^3 = (1 \text{ млн}^{-1} \cdot \mu / b) \cdot 10^3$, где μ – молекулярный вес газообразного вещества, коэффициент b для температуры 25 °С и давления 760 мм рт.ст. равен 24.5.

⁴ Данная величина превышает предельно допустимую концентрацию данного вещества (для Российской Федерации) как в воздухе населенных мест (0.2 мг/м³), так и в рабочей зоне (20 мг/м³).

Зарегистрированная в экспериментах минимальная концентрация аммиака была оценена на уровне 5 ppm при величине сигнал/шум не ниже 15. В расчетах использовалась оценка эффективного значения сечения σ поглощения аммиака, полученная из данных экспериментов по волноводной методике измерения в диапазоне длин волн $\approx 500\text{--}750$ нм [9-11].

Для примера на рис. 7 приведен один из полученных для экспериментальных условий измерения графиков зависимости коэффициента затухания волновода, обусловленный наличием газообразного аммиака α .

Эта зависимость характеризует минимальную чувствительность рассматриваемого интегрально-оптического датчика в зависимости от длины сенсорной ячейки L (т.е. полагается, что L равняется определенному z). Цифрой 1 на рис. 7 обозначен регистрируемый коэффициент затухания волноводной моды при наличии аддитивного случайного шума (с уровнем P_n), который рассчитывался на компьютере по известной формуле:

$$\alpha_{\min}(z) = \ln[(P_0 + P_n)P_{\min}^{-1}] \cdot z^{-1}. \quad (6)$$

В выражении (6) P_{\min} – уровень сигнала, при котором отношение сигнал/шум в среднем (от реализации к реализации случайного шума) не ниже 20.

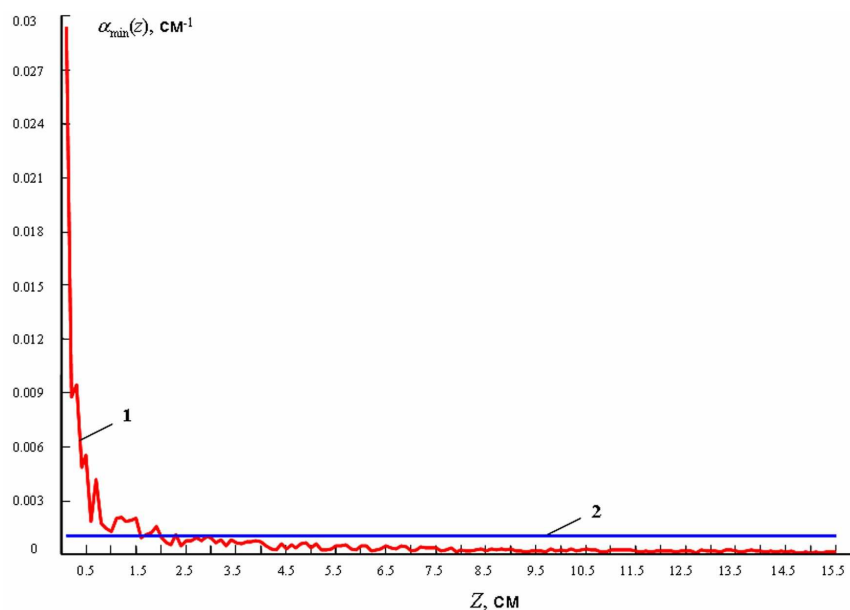


Рис. 7. Зависимость минимальной чувствительности интегрально-оптического датчика в зависимости от длины сенсорной ячейки. Цифрой 2 на рис. 7 обозначен уровень, соответствующий концентрации газообразного аммиака в воздухе 0.1 ppm.

Как видно из рис. 7 для достижения уровня чувствительности 0.1 ppm длина сенсорной ячейки должна быть не меньше 4 см.

Для дальнейшего повышения чувствительности интегрально-оптического химического датчика могут быть использованы следующие способы [6, 9-12, 14, 17, 18-19]:

- – увеличение длины сенсорной ячейки (например, использование подложки в виде цилиндрического стержня, брэгговских отражателей, резонаторов и др.);

- – оптимизация параметров волноводной системы;
- – увеличение отношения сигнал/шум;
- – интеграция элементов датчика на единой подложке, включая источник излучения, сенсорную ячейку и фотоприемник;
- – и ряд других.

Для увеличения доли мощности волноводной моды в регистрируемой среде следует использовать пленки с большим значением показателя преломления или использовать тонкий слой на поверхности волновода с оптимизированными параметрами.

Отношение сигнал/шум может быть увеличено, во-первых, путем оптимизации параметров электронной схемы сравнения и, во-вторых, уменьшением потерь в волноводной системе из-за рассеяния лазерного излучения, в частности, путем использования подложки с малой шероховатостью поверхности. При достижении предельных характеристик интегрально-оптического сенсора эта проблема будет дополнительно исследована.

Компьютерное моделирование с использованием модели турбулентной диффузии газообразного аммиака в воздухе показало, что величина минимальной концентрации, которая может быть измерена с помощью датчика рассмотренного типа, составляет примерно 0.1 ppm при эффективности ввода лазерного излучения (видимого диапазона) в волноводную сенсорную ячейку около 40%, длине сенсорной ячейки не менее 4 см и величине сигнал/шум около 20.

4. ВЫВОДЫ

- Существует огромное разнообразие конструкций датчиков.
- Сенсорные технологии играют, и будут играть в будущем важнейшую роль в различных областях жизни.
- Датчики используются практически во всех отраслях науки и промышленности.
- Интегральные оптические датчики очень перспективны, например, для использования в инфокоммуникационных технологиях: простая конструкция, интегральность исполнения, высокая точность, малые размеры и масса, высокая устойчивость к условиям окружающей среды, длительный срок службы, возможность интеграции с существующими оптоволоконными сетями и др.
- По различным оценкам, объем продаж на мировом рынке датчиков сегодня составляет около 150 млн. евро, и годовой прирост равен приблизительно 15% [21].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующий в последние годы и все возрастающий интерес к разработке и использованию оптических химических сенсоров связан со следующими их наиболее важными преимуществами:

- высокая чувствительность;
- высокая скорость отклика;
- возможность бесконтактного обнаружения;
- высокая помехозащищенность;
- нечувствительны к электромагнитным полям (не оптической частоты);
- нечувствительны к радиационным полям;
- способность передавать аналитический сигнал без искажения на большие расстояния (например, по оптоволокну);
- удобство мультиплексирования сигналов;
- высокая плотность передачи данных;

- стойкость к вредным воздействиям окружающей среды;
- удобство применения интегральной технологии.

Основными недостатками оптических химических сенсоров являются: достаточно высокая, хотя и селективная чувствительность к световым помехам, а также определенная подверженность влиянию температуры (в случае использования полупроводников при изготовлении сенсора).

Установлено, что при использовании высоко устойчивой миниатюрной электронной схемы сравнения на основе прецизионных операционных усилителей и компьютерной регистрации и обработке данных измерений интегрально-оптический химический сенсор демонстрирует хорошие метрологические характеристики.

Датчики на основе интегрально-оптических волноводов могут найти применение, например, в системах контроля качества воздуха. По нашему мнению есть хорошая перспектива использования датчиков этого типа для исследования также веществ, растворенных в жидкостях, например, в биомедицинских, физико-химических и экологических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виглеб Г. **Датчики**. – М.: Мир, 1989.
2. Како Н., Яманэ Я. **Датчики и микро-ЭВМ**. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отделение, 1986.
3. Шмидт Д., Шварц А. **Оптоэлектронные сенсорные системы**. – М.: Мир, 1991.
4. Каттралл Роберт В. **Химические сенсоры**. – М.: Научный мир, 2000.
5. Граттан К.Т.В. Волоконно-оптические датчики и измерительные системы // *Датчики и системы*, 2001, № 3, С. 46-50.
6. Whitenett G., Stewart G., Atherton K., Culshaw B., and Johnstone W. Optical fibre instrumentation for environmental monitoring applications // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2003, V. 5, pp. S140-S145.
7. Posani K.T., Tripathi V., Annamalai S., Weisse-Bernstein N.R., and Krishnaa S. Nanoscale quantum dot infrared sensors with photonic crystal cavity // *Appl. Phys. Lett.*, 2006, V. 88, pp. 151104-1–151104-3.
8. Lambeck P.V. Integrated opto-chemical sensors // *Sensors and Actuators*, 1992, V. 8, pp. 103-116.
9. Wiesmann R., Muller L., Klein R., Neyer A. Low cost polymer-optical ammonia sensor // *ECIO'95, Proceedings of 7th European Conference on Integrated Optics*, April 3-6, 1995, Delft, The Netherlands, pp. 453-456.
10. Чехлова Т.К., Тимакин А.Г., Попов К.А. Волноводные датчики концентраций веществ в газовых смесях и жидкостях // *Приборы и техника эксперимента*, 2002, Т. 45, С. 145-148.
11. Egorov A.A., Egorov M.A., Tsareva Yu.I., and Chekhlova T.K. Study of the integrated-optical concentration sensor for gaseous substances // *Laser Physics*, 2007, V. 17, pp. 50-53.
12. Egorov A.A., Egorov M.A., Smoliakov R.B., Chekhlova T.K., Timakin A.G. Integrated-optical low-loss PbO₂ diffusion waveguide sensitive chemical sensor // *Journal of Radio Electronics*, 2007, No. 5.
13. Алейников А.Ф., Цапенко М.П. О классификации датчиков // *Датчики и системы*, 2000, № 5, С. 2-3.
14. Хансперджер Р. **Интегральная оптика: Теория и технология**. – М.: Мир, 1985.
15. Кулябина Е.Ю., Сидоренко М.В. Лихеноиндикационный мониторинг качества

- воздушной среды нижегородской области // *Известия Самарского научного центра РАН. Биология и Экология*, 2002, 4, С. 216-222.
16. Демтрёдер В. **Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента.** – М.: Наука, 1985.
 17. Егоров А.А., Егоров М.А., Чехлова Т.К., Тимакин А.Г. Исследование компьютеризированного интегрально-оптического датчика концентрации газообразных веществ // *Квантовая электроника*, 2008, Т. 38, С. 787-790.
 18. Egorov A.A., Egorov M.A., Chekhlova T.K., Timakin A.G. Low-loss inexpensive integrated-optical waveguides as a sensitive gas sensor // *ICO Topical Meeting on Optoinformatics/Information Photonics* 2008. September 15-18, 2008. St. Petersburg. Russia. St. Petersburg: ИТМО. pp. 208-211.
 19. Егоров А.А., Егоров М.А., Чехлова Т.К., Тимакин А.Г. Новый тип химических сенсоров – интегрально-оптические датчики // *Экология и промышленность России*. 2008. № 4 (апрель). С. 16-17.
 20. **Физическая энциклопедия** / Гл. ред. Прохоров А.М. – М.: Большая Российская энциклопедия, Т. 3, 1992.
 21. Карубе И., Тёрнер Э., Уилсон Дж. **Биосенсоры.** М.: Мир, 1992.
 22. Прогноз развития датчиков. Отчет исследования ожидаемого развития датчиков до 2015 г. / Дания. Центр сенсорной технологии // *Датчики и системы*. 2003. № 11. С. 59-62.