

УДК 621.3

СТАТИЧЕСКИЕ И ШУМОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Р.В. ОГАНЕСЯН, Г.Д. ХОНДКАРЯН, М.С. АЛЕКСАНИЯН, В.М. АРАКЕЛЯН,
Б.О. СЕМЕРДЖЯН, В.М. АРУТЮНЯН*, Ф.В. ГАСПАРЯН

Ереванский государственный университет, Армения,
г. Ереван, 0025, Алека Манукяна, 1.

*e-mail: aroutiounv1@yahoo.com

(Поступила в редакцию 27 февраля 2014 г.)

Методом магнетронного распыления изготовлены тонкослойные газовые сенсоры на основе нанокompозита $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (70:20:10). Описан технологический цикл изготовления сенсоров. Исследованы низкочастотные шумы сенсоров в диапазоне частот 1–300 Гц, а также их резистивная и шумовая чувствительности при температуре рабочего тела 250°C. Исследована чувствительность изготовленных сенсоров к воздействию паров этанола и ацетона. Показано, что чувствительность, определенная шумовым методом, превосходит чувствительность, определенную резистивным методом. Сенсор проявляет заметную чувствительность к парам этанола начиная с температуры рабочего тела 150°C. Такие сенсоры могут быть использованы для обнаружения низких концентраций паров этанола. Монотонный рост чувствительности структуры при увеличении содержания паров этилового спирта и ацетона позволяет применять эти сенсоры для быстрого определения их концентрации непосредственно в воздухе.

1. Введение

Большой интерес к портативным датчикам газов вызван возможностью их широкого применения в различных устройствах. Например, датчики алкоголя могут быть использованы в медицинском оборудовании, для контроля химических процессов и качества продуктов питания, для определения уровня алкоголя в винах и степени интоксикации человека. Так как этанол является одним из самых распространенных видов алкоголя и имеет много полезных и вредных свойств, то важной проблемой является обнаружение этанола в атмосфере и измерение его концентрации в различных средах [1-3]. Ацетон является одним из наиболее распространенных летучих соединений в человеческом дыхании и может иметь важное значение для мониторинга больных с сахарным диабетом [4]. Ацетон играет также важную роль в химической промышленности для мониторинга технологических процессов.

Почти все из важнейших параметров полупроводникового резистивного датчика зависят от правильного выбора чувствительного материала. Как известно, металлоксиды очень чувствительны к составу окружающей среды, поэтому различные металлоксиды и их композиты широко используются как чувствительные материалы для таких сенсоров. Правильный выбор составляющих композит оксидов может привести не только к проявлению чувствительности к целевым газам или к ее увеличению, но и к улучшению ряда таких важных параметров сенсора, как долгосрочная стабильность, быстроедействие, селективность и т.д. Известно, что добавление в композит частиц, содержащих Ga и Sn, повышает чувствительность сенсора к восстановительным газам и пористость структуры, предотвращает возможность долгосрочного дрейфа.

Шумовая спектроскопия и диагностика – один из мощных и чувствительных инструментов изучения свойств полупроводников и приборов различного назначения, в частности, газовых сенсоров [5-8]. Явление низкочастотных (НЧ) флуктуаций электрического тока в полупроводниках и полупроводниковых приборах является предметом исследования многих ученых [9-14]. Исследования показали, что поведение и величина НЧ шума в приборах на основе наноразмерного пористого кремния существенно отличается от шума в приборах на основе кристаллического кремния [10-12]. Поскольку сенсоры на основе пористого кремния очень чувствительны к различным газам, присутствующим в окружающей среде, то уровень и частотная зависимость НЧ шумов этих сенсоров также зависят от типа и концентрации этих газов. В настоящее время полного представления о механизме чувствительности и характере НЧ шумов сенсоров различных газов пока нет. В формировании внутренних шумов, помимо поверхностных эффектов, важное значение имеют также объемные свойства самого материала.

Настоящая работа посвящена изучению статических (чувствительность, и т.п.) и динамических (НЧ шумы) свойств газовых сенсоров на основе наноразмерных пористых структур из кремния. Исследуется влияние различных газов.

Нами изготовлен и исследован резистивный тонкопленочный газовый сенсор на основе нанокompозита $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2(70:20:10)$. Исследованы чувствительность сенсора к воздействию паров этанола и ацетона. Исследован также шумовой спектр при отсутствии и наличии разных концентраций паров этанола и ацетона.

2. Методика эксперимента

Керамическая мишень $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$, используемая в процессе магнетронного распыления, была изготовлена на основе смеси из порошков In_2O_3 , Ga_2O_3 , $\text{SnO}_2(70:20:10)$ и подвергнута предварительному термическому отжигу при температуре 900°C в течение 5 часов. Далее для полной гомогенизации смесь тщательно перемешивалась в агатовой ступке. К механической смеси $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ было добавлено 3 массовых процента порошка полипропилен-

на, служащего в качестве связующего вещества. Далее из полученного порошка были спрессованы таблетки диаметром 40 мм и высотой 3 мм при температуре 160°C. Дальнейшее термическое спекание спрессованных таблеток проводилось в следующем порядке:

Режим	Длительность
Подъем 20°C – 950°C	6 ч
Выдержка при 950°C	2 ч
Подъем 950°C – 1360°C	6 ч
Выдержка при 1360°C	15 ч
Снижение 1360°C – 40°C	11 ч

Полученные таблетки были использованы как мишень для ВЧ магнетронного распыления тонких пленок на поликоровой подложке. Выбранные параметры процесса магнетронного распыления следующие: мощность генератора – 60 Вт, длительность процесса – 2 минуты, расстояние от мишени до подложки – 7 см, температура подложки – 200°C. Далее на изготовленную структуру поликор/ $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ методом ионноплазменного распыления осаждались каталитические частицы палладия и золотые гребенчатые омические контакты. Время распыления частиц палладия составляло 2 секунды, а омические контакты были осажжены в течение 1 часа. Далее, для удаления возможных механических напряжений и стабилизации параметров сенсор был подвергнут термическому отжигу в воздухе в течение 2 часов при температуре 350°C.

С помощью специальной измерительной системы исследовалась чувствительность (отношение R_E/R_G , где R_E – сопротивление структуры в воздухе, R_G – сопротивление структуры при наличии газа в воздухе) изготовленного сенсора к парам спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Образец помещался в герметическую камеру, в которую может подаваться определенная концентрация газа (от 100 до 10000 ppm). Для получения определенной концентрации паров спирта и ацетона в камеру помещается соответствующее количество жидкого спирта или ацетона. Установленный в камере нагреватель позволяет повысить температуру рабочего тела (РТ) сенсора до 350°C. Изменение сопротивления сенсора в зависимости от температуры РТ и концентрации воздействующего газа измерялось с помощью специальной компьютерной программы, написанной А. Адамяном в среде BorlandDelphi 6.0 [15]. Все измерения проводились при приложении к сенсору постоянного напряжения 1 В.

Измерение шумов выполнялось методом прямой фильтрации в диапазоне частот от 1 до 300 Гц при температуре рабочего тела (РТ) 250°C. НЧ шумы измерялись в режиме постоянного тока, то есть измерялись флуктуации напряжения. Значения тока были взяты из значений линейной области вольтамперной характеристики образца. Измерительная установка описана на рис.1. Она состо-

ит из источника питания с низким уровнем собственных шумов (9 В, источник постоянного напряжения), который обеспечивает постоянный ток через

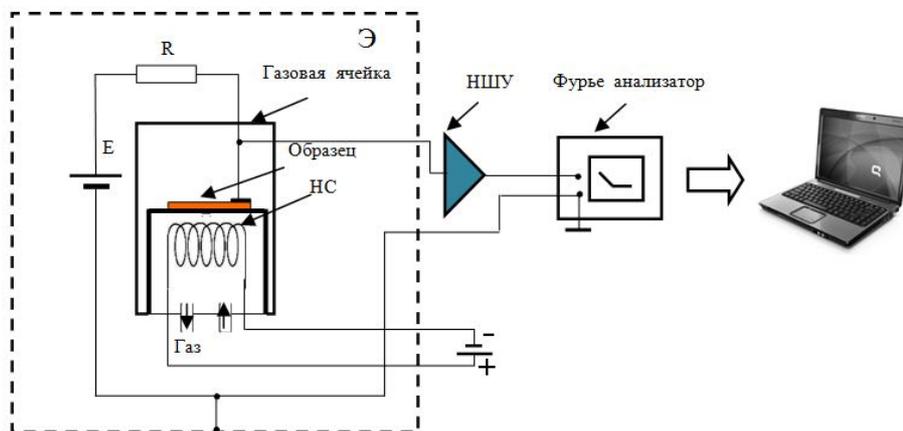


Рис.1. Экспериментальная установка для измерения шума.
 Э – Экранированный ящик, НШУ – Низкошумящий усилитель,
 Е – Источник постоянного тока, НС – нагревательная система.

образец, газовой камеры, изготовленной из специального термостекла, в которой установлен обогреватель. Обогреватель питается от источника постоянного тока, находящегося вне измерительной установки. Образец прикреплен к обогревателю прижимным методом. Система размещена в изолированном от внешнего электромагнитного влияния пермаллоевом ящике. Измерительная часть состоит из усилителя (Model-5184 Preamplifier) и работающего с операционной системой Windows 7 спектрального анализатора Фурье (Handyscope 3, TiePieEngineering). Данные, полученные от спектрального анализатора, передаются в компьютер и обрабатываются при помощи программы LabView. Измерения проводились как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере воздуха с различными газами при разных концентрациях.

3. Результаты и обсуждение

Известно, что чувствительность резистивных датчиков к воздействию газов вызвана химическими реакциями, происходящими между молекулами исследуемого газа и ионами кислорода, адсорбированными на поверхности чувствительного материала. Механизм чувствительности $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ нанокompозитного тонкого слоя к парам ацетона можно описать следующим образом: вначале кислород из воздуха адсорбируется на поверхности оксида (физсорбция), далее образуется более прочная связь между поглотителем и поглощенным веществом при перекрытии электронных оболочек атомов адсорбента и адсорбата (хемосорбция). При низких температурах поверхностные реакции протекают слишком медленно, чтобы быть полезными. С увеличением темпера-

туры пленки количество хемосорбированного вещества увеличивается и при этом хемосорбция кислорода формирует ионные разновидности, такие как O^{2-} , O_2^- и O^- , которые захватывают электроны из зоны проводимости полупроводника. Последние десорбируются с поверхности при температурах 80°C, 130°C и 500°C, соответственно. Таким образом, в интервале использованных температур только наиболее устойчивые O^- ионы будут входить в реакцию с ацетоном.

Когда сенсор подвергается воздействию восстановительных газов, например, этанола, молекулы газа вступают в реакцию с адсорбированным O^- и, образуя CO_2 и H_2O , освобождают захваченные электроны обратно в зону проводимости полупроводника. Это приводит к увеличению концентрации носителей заряда в образце и уменьшению сопротивления сенсора.

Результаты измерений чувствительности сенсора к парам спирта при разных температурах РТ датчика представлены на рис. 2.

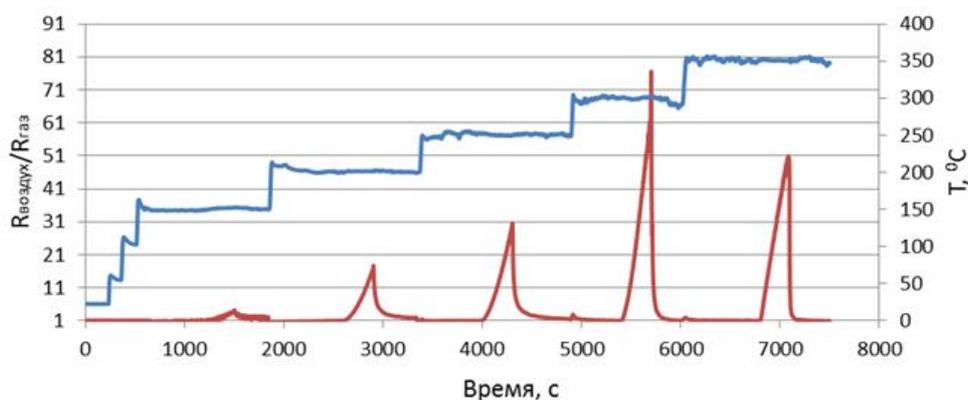


Рис.2. Зависимость чувствительности к парам спирта от температуры рабочего тела. Концентрация воздействующего газа 5000 ppm.

Во время измерений концентрация воздействующего газа (паров этанола) составляла 5000 ppm. Как видно из рисунка, изменения в сопротивлении под влиянием паров этанола наблюдались начиная с температуры РТ 150°C (в 4 раза). Максимальная чувствительность сенсора (76), была зафиксирована при температуре РТ 300°C.

Уменьшение чувствительности сенсора при температурах РТ выше 300°C можно объяснить тем, что вероятно при этих температурах скорость десорбции воздействующего газа превышает скорость его адсорбции. Несмотря на то, что наибольшая чувствительность сенсора достигается при температуре 300°C, дальнейшие исследования воздействия низких концентраций проводились при температуре РТ 250°C, поскольку потребляемая мощность сенсора меньше и долгосрочная стабильность его параметров выше при сравнительно низких температурах РТ. Наблюдаемый при 250°C отклик вполне достаточен для его регистрации. Отметим также, что изготовленный нами сенсор обладает хорошими селективными свойствами: чувствительность к воздействиям изобутана и метана была пренебрежительно малой.

Результаты измерений чувствительности изготовленного нами сенсора при различных концентрациях паров этанола и ацетона в атмосфере воздуха представлены на рис.3 и 4, соответственно. Температура РТ составляла 250°C.

Монотонный рост чувствительности датчика с увеличением концентрации паров этанола и ацетона также позволяет с высокой точностью определять концентрацию воздействующего газа. В табл.1 приведены численные значения времен отклика и восстановления сенсора при воздействии различных концентраций паров этанола и ацетона в атмосфере воздуха.

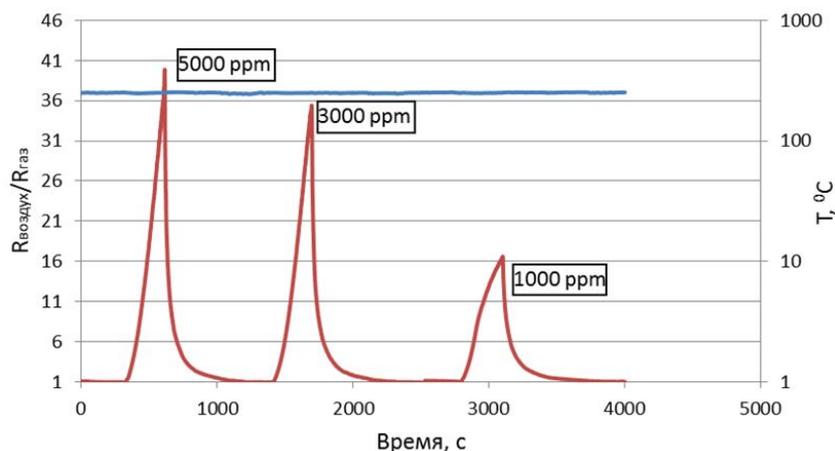


Рис.3. Зависимость чувствительности сенсора со структурой поликор/ $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (70:20:10) от концентрации паров спирта в атмосфере воздуха. Температура рабочего тела 250°C.

Большие времена отклика в случае паров спирта и ацетона связаны с тем, что, как уже было указано, для получения их соответствующих концентраций в камеру помещается строго определенное количество жидкого спирта или ацетона, для полного испарения которого требуется некоторое время. Время

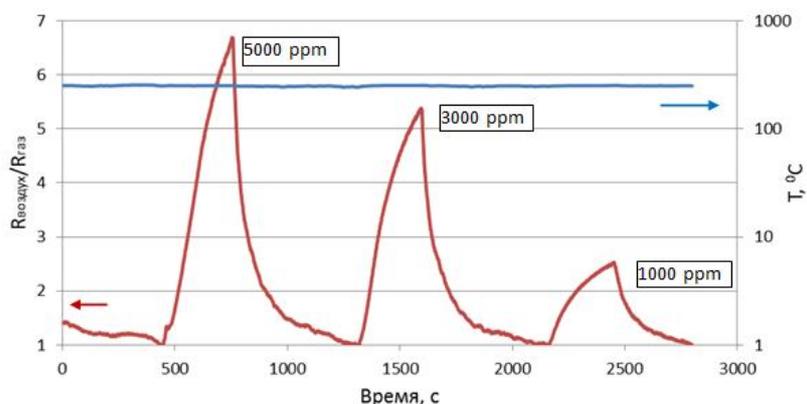


Рис.4. Зависимость чувствительности сенсора со структурой поликор/ $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (70:20:10) от концентрации паров ацетона в атмосфере воздуха. Температура рабочего тела 250°C.

отклика сенсора, рассчитанное с момента помещения в камеру жидкого спирта (и ацетона, соответственно) до момента достижения 90% максимальной чувствительности, включает в себя время, необходимое для полного испарения спирта и ацетона, соответственно.

На рис.5 приведены измеренные частотные зависимости спектральной плотности (СП) напряжения шумов. Измерения проведены в диапазоне частот от 1 Гц до 300 Гц при 250⁰С. Шумы на образце измерялись при прохождении через него постоянного прямого тока (режим генератора тока). Спектры приведены в двойном логарифмическом масштабе. Из рис.5 видно, что шумовые спектры в разных газовых средах в области низких частот количественно отличаются и имеют различный наклон.

Табл.1. Численные значения времен отклика и восстановления сенсора при воздействии разных концентраций паров этанола и ацетона в атмосфере воздуха.

Тип воздействующего газа	Концентрация воздействующего газа/ppm	Время отклика (в минутах)	Время восстановления (в минутах)
Пары этанола	5000	4,4	2,3
	3000	4,2	2,6
	1000	4	5,41
Пары ацетона	5000	4,1	5,6
	3000	3,5	3,95
	1000	3,2	4,53

Измеренный шум в отличие от данных [8] не имеет чистого $1/f$ спектра и, вероятно, связан со случайными флуктуациями потенциальных барьеров на границах раздела полупроводник – газ.

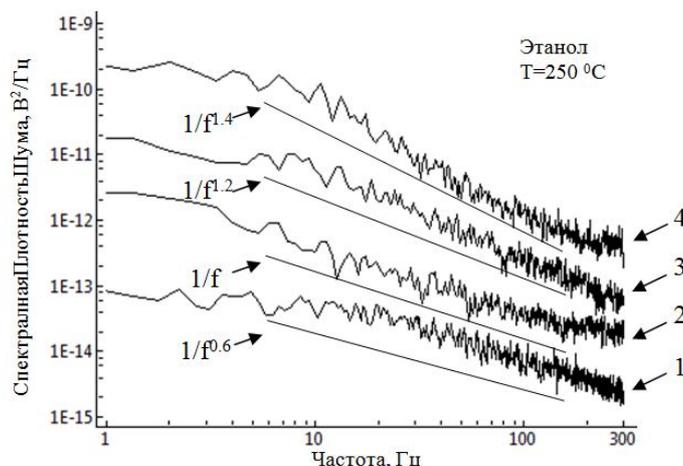


Рис.5. Шумовой спектр флуктуаций сигнала испытуемого образца при различных концентрациях паров алкоголя в атмосфере. 1 – воздух, 2 – воздух + 0,1% этанол, 3 – воздух + 0,3% этанол, 4 – воздух + 0,5% этанол.

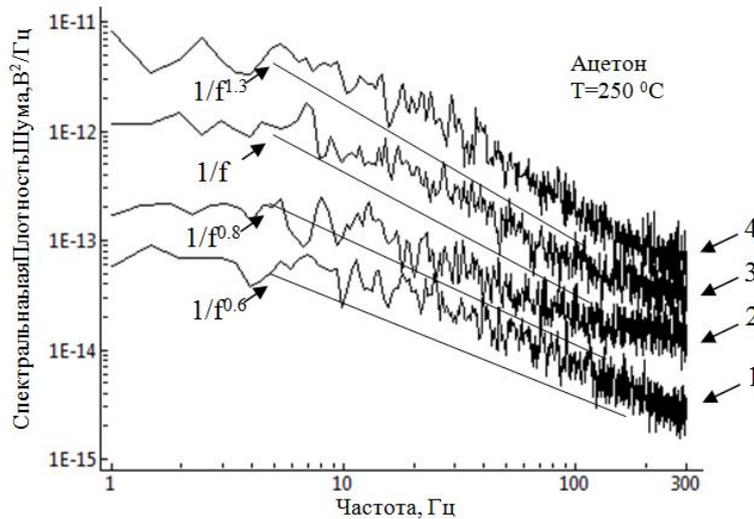


Рис.6. Шумовой спектр флуктуаций сигнала испытуемого образца при различных концентрациях паров ацетона. 1– воздух, 2 – воздух + 0,1% ацетон, 3 – воздух + 0,3% ацетон, 4 – воздух + 0,5% ацетон.

Спектральную плотность (СП) измеренного НЧ шума можно описать суммой лоренцианов, имеющих многорелаксационные распределенные времена $\tau^{-\alpha}$, где $0 < \alpha < 2 (\alpha \neq 1)$ [16]. Соответствующая СП имеет вид $S_V \propto f^\gamma$, где $\gamma \equiv -2 + \alpha$, f – частота.

Как видно из рис.5 и 6, когда в атмосферу газовой камеры вводятся пары газов с более высокими концентрациями, то величина СП шумов растет, одновременно растет наклон зависимости кривой. Показатель степени γ в воздухе составляет 0.6. С добавлением паров алкоголя она растет и принимает значения $\gamma = 1$ (воздух + 0,1% этанол), $\gamma = 1.2$ (воздух + 0,3% этанол), $\gamma = 1.4$ (воздух + 0.5% этанол). Из рис.6 следует, что поведение шумов в среде паров ацетона в общих чертах повторяется, хотя темп изменения уровня шумов замедляется, а значение показателя степени γ уже следующее: $\gamma = 0.8$ (воздух + 0.1% ацетон), $\gamma = 1$ (воздух + 0.3% ацетон), $\gamma = 1.3$ (воздух + 0.5% ацетон).

Проведен эксперимент по измерению газовой чувствительности сенсора резистивным и шумовым методами. В шумовом методе расчет производится по изменению СП шумов при помещении образца из воздуха в среду воздух + испытуемый газ.

В шумовом методе чувствительность сенсора G_N оценивалась следующим образом [14]:

$$G_N = \frac{S_V(f)_{ig}}{S_V(f)_{Air}},$$

где $S_V(f)_{Air}$ и $S_V(f)_{ig}$ – СП напряжения шумов сенсора в воздухе и в среде воздух + испытуемый газ, соответственно.

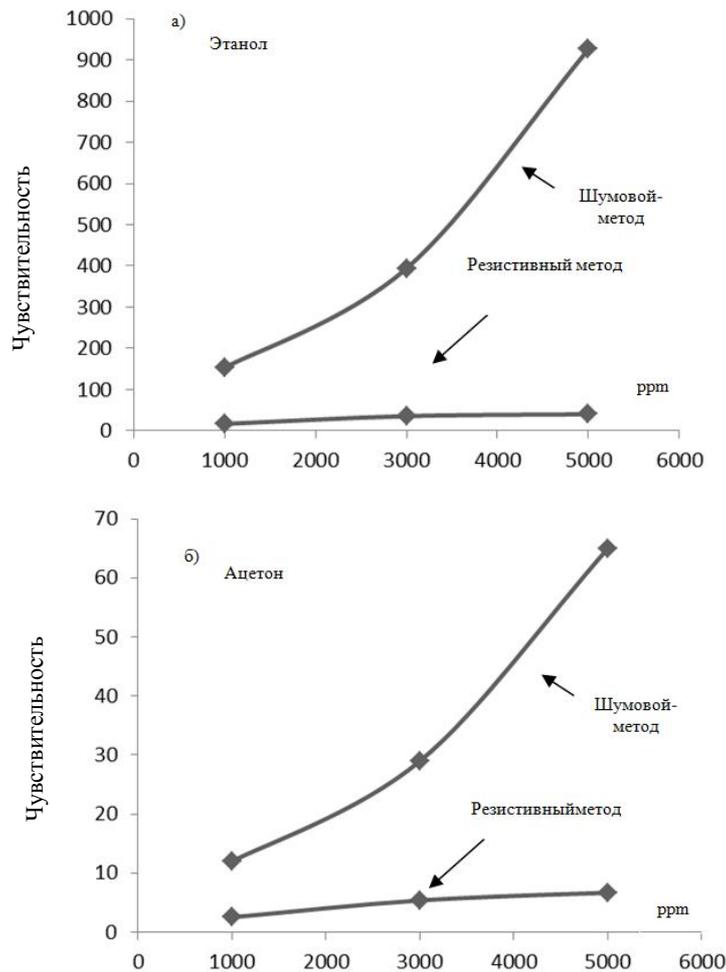


Рис.7. Зависимости чувствительности к газу, зарегистрированные шумовым и резистивным методами, для паров этанола (а) и ацетона (б).

Сравнение зарегистрированных газовых чувствительностей показало, что шумовой метод на порядок лучше, чем резистивный. Отметим также, что и на низких частотах (10 Гц) чувствительность сенсора хотя и незначительно, но больше, чем на более высоких частотах. Преимущество шумового метода отчетливее проявляется при высоких концентрациях паров исследуемого газа (см. рис.6 и 7).

4. Заключение

Методом магнетронного распыления изготовлен резистивный тонко-слойный сенсор на основе нанокompозитной структуры $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ (70:20:10). Измерена газовая чувствительность изготовленного сенсора при раз-

личных температурах РТ и различных концентрациях воздействующих газов (пары этанола и ацетона). Установлено, что разработанный нами сенсор проявляет заметную чувствительность к парам этанола уже при температуре РТ 150°С. Сравнительный анализ чувствительностей сенсоров к различным концентрациям этилового спирта и ацетона показал, что сенсор обладает значительно большей чувствительностью к парам этанола. Установлено, что газовая чувствительность разработанного нами сенсора к воздействиям таких газов как изобутан и метан пренебрежимо мала, что делает сенсор селективным. Исходя из линейной зависимости чувствительности к парам этанола и ацетона (в случае резистивного метода), сенсор также можно использовать для определения концентраций упомянутых газов. Показано, что шумовая диагностика не только позволяет наиболее чувствительно определять концентрации паров газов, но и может характеризовать изменение энергетического распределения поверхностных состояний.

Работа выполнена в рамках программы 13-1С075 тематического финансирования Государственного комитета по науке РА.

ЛИТЕРАТУРА

1. **J. Xu, J. Han, Y. Zhang, Y. Sun, B. Xie.** Sensors and Actuators B: Chemical, **132**, 334 (2008).
2. **Y. Zhang, X. He, J. Li, Z. Miao, F. Huang.** Sensors and Actuators B: Chemical, **132**, 67 (2008).
3. **N.A. Beckers, M.T. Taschuk, M.J. Brett.** Sensors and Actuators B: Chemical, **176**, 1096 (2013).
4. **Chia-Chi Wang, Yu-ChingWeng, Tse-Chuan Chou.** Z. Naturforsch., **61b**, 560 (2006).
5. **V.M. Aroutiounian.** Semiconductor gas sensors, WP, 2013, pp. 408-430.
6. **V.M. Aroutiounian, Z.H. Mkhitarian, A.A. Shatveryan, F.V. Gasparyan, M.Zh. Ghulinyan, L. Pavesi, L.B. Kish, C.-G. Granqvist.** IEEE Sensors J., **8**, 786 (2008).
7. **Z.H. Mkhitarian, A.A. Shatveryan, V.M. Aroutiounian, F.V. Gasparyan.** J. of Contemporary Phys., **43**, 131 (2008).
8. **M. Kotarski, J. Smulko.** Metrol. Meas. Syst., **16**, 457 (2009).
9. **V. Aroutiounian, Z. Mkhitarian, A. Adamian, C.G. Granqvist, L. Kish.** Proc. of the Eurosensors XXIII Conf.Procedia Chemistry, **1**, 216 (2009).
10. **Z.H. Mkhitarian, F.V. Gasparyan, A.V. Surmalyan.** Sensors and Transducers, **104**, 58 (2009).
11. **Z.H. Mkhitarian, F.V. Gasparyan, A.V. Surmalyan.** Proc. 20-th Int.Conf. onNoise and Fluctuations, ICNF 2009, Pisa, Italy, 14-19 June 2009, p.137.
12. **J. Ederth, J.M. Smulko, L.B. Kish, P. Heszler, C.G. Granqvist.** Sensors and Actuators, **113**, 310 (2006).
13. **З.О. Мхитарян, А.А. Шатверян, В.М. Арутюнян, Ф.В. Гаспарян.** Изв. НАН Армении, Физика, **43**, 204 (2008).
14. **J. Ederth, J.M. Smulko, L.B. Kish, P. Heszler, C.G. Granqvist.** Sensors and Actuators B: Chemical, **113**, 310 (2006).
15. **A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian, A.H. Arakelyan, K.J. Touryan, J.A. Turner.** Int. Journal of Hydrogen Energy, **32**, 4101 (2007).
16. **S. Watanabe.** Journal of the Korean Physical Society, **46**, 646 (2005).

ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՅՈՒՆ ԳԱԶԱՅԻՆ ՏՎԻՉՆԵՐԻ
ՍՏՍՏԻԿ ԵՎ ԱՂՄԿԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ

Ռ.Վ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Հ.Դ. ԽՈՆԴԿԱՐՅԱՆ, Մ.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Վ.Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ,
Բ.Օ. ՍԵՄԵՐՅԱՆ, Ֆ.Վ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Բարձրհաճախային մագնետրոնային փոշեցրման եղանակով $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (70:20:10) նանոկոմպոզիտի հիման վրա պատրաստված են բարակթաղանթային գազային սենսորներ: Նկարագրված է սենսորների պատրաստման տեխնոլոգիական եղանակը: Աշխատանքային մարմնի 250°C ջերմաստիճանում հետազոտվել են սենսորների ռեզիստիվ և աղմկային զգայնությունները, ինչպես նաև դրանց ցածրհաճախային աղմուկները հաճախությունների 1–300 Հց տիրույթում: Հետազոտվել են պատրաստված սենսորների զգայնությունները էթանոլի և ացետոնի գոլորշիների նկատմամբ: Ցույց է տրված, որ աղմկային եղանակով չափված զգայնության արժեքները գերազանցում են ռեզիստիվ եղանակով որոշված արժեքները: Սենսորները էթանոլի գոլորշիների նկատմամբ էական զգայնություն են ցուցաբերել սկսած աշխատանքային մարմնի 150°C ջերմաստիճանից: Այսպիսի սենսորները կարող են օգտագործվել էթանոլի ցածր կոնցենտրացիաների հայտնաբերման համար:

STATIC AND NOISE CHARACTERISTICS
OF NANOCOMPOSITE GAS SENSORS

R.V. HOVHANNISYAN, H.D. KHONDKARYAN, M.S. ALEKSANYAN, V.M. ARAKELYAN,
B.O. SEMERJYAN, F.V. GASPARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN

Thin film gas sensors made of nanocomposite $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ (70:20:10) have been manufactured by high-frequency magnetron sputtering method. The technological cycle of sensors manufacturing processes is described. Sensitivity of the prepared sensors at the temperature of working body 250°C and low frequency noises within the 1–300 Hz range were investigated. The response of sensors to vapors of ethanol and acetone was investigated using resistive and noise methods. It is shown that the sensitivity measured by the noise method exceeds the sensitivity measured by the resistive method. Sensors show appreciable sensitivity to the ethanol vapors already at working body temperature 150°C . Sensors can be used for the detection of low concentrations of ethanol vapors. The monotonous increase in the sensitivity of these sensors with increase in the ethanol and acetone vapors content allows to apply nanosensor also for a fast determination of gases concentration in air.