

КОМП'ЮТЕРНІ ЗАСОБИ, МЕРЕЖІ ТА СИСТЕМИ

*I.D. Voitovich, S.I. Lukash,
E.V. Panov, E.A. Genkina,
S.M. Malevany, T.S. Gluschak*

DESIGN OF THE INTELLECTUAL DEVICE "ELECTRONIC NOSE "

Influence of different doses of alloying elements, terms of receipt and treatment on sensitivity and selectivity of thin films of nanocrystalline material dioxide tin is analyzed. Possibility of manufacture of matrix semiconductor sensors for creation of device of «electronic nose» is shown.

Досліджуються та аналізуються вплив різних допантів, умов отримання та обробки на чутливість і селективність плівок нанокристалічного матеріалу діоксид олова. Показана можливість виготовлення матричних напівпровідникових датчиків для створення приладу «електронний ніс».

Исследуются и анализируются влияние разных допантов и условий получения на чувствительность и селективность пленок нанокристаллического материала диоксид олова. Показана возможность изготовления матричных полупроводниковых датчиков для создания прибора «электронный нос».

© И.Д. Войтович, С.И. Лукаш,
Э.В. Панов, Е.А. Генкина,
С.М. Малёванный, Т.С. Глушак,
2009

УДК 681.3: 591.3

И.Д. ВОЙТОВИЧ, С.И. ЛУКАШ, Э.В. ПАНОВ,
Е.А. ГЕНКИНА, С.М. МАЛЁВАННЫЙ, Т.С. ГЛУЩАК

РАЗРАБОТКА ОТЕЧЕСТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОГО ПРИБОРА «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС»

Введение. Актуальность разработки интеллектуальных приборов экологического контроля окружающей среды и технологических процессов в промышленности не вызывает сомнений. Одним из таких приборов является «электронный нос» – мультисенсорная система распознавания компонентов газовых смесей. Построенный на основе полупроводниковых сенсоров и микропроцессорной техники прибор позволяет во многих случаях заменить дорогие газовые хроматографы. На рынке Украины практически отсутствуют устройства такого направления.

В отличие от традиционных сенсорных систем, требующих высокоселективных чувствительных элементов, «электронный нос» может содержать набор низкоселективных сенсоров, а возможность реализации систем подобного типа опирается на развитые современные средства вычислительной техники и методы обработки многопараметрической информации.

Система «электронный нос» включает в себя следующие компоненты [1]:

- матрицу высокочувствительных полупроводниковых сенсоров;
- систему пробоотбора;
- аналоговый адаптер для поддержания режимов работы сенсоров в матрице и преобразования выходного сигнала сенсоров в цифровой код;
- микропроцессор для предварительной обработки сигнала сенсоров и организации

стандартного интерфейса для связи с компьютером;

- компьютер с программным обеспечением для управления устройством и распознавания.

В настоящее время нанотехнологии позволяют получить требуемые характеристики чувствительных слоев и при этом расширить набор материалов, используемых для производства сенсоров. К их числу относятся нанокomпозиционные материалы, включающие наночастицы металлов, оксидов металлов, полимеры.

Наиболее реальными практически являются полупроводниковые датчики, а единственным методом их создания остаются интегральные микроэлектронные технологии. Среди полупроводниковых датчиков предпочтительными остаются металлооксидные датчики, принцип действия которых основан на изменении проводимости широкозонных полупроводников на основе оксидов олова, цинка, титана, вольфрама, индия и иридия, легированных металлами с каталитическими свойствами (палладий, платина), при повышенной температуре в присутствии анализируемых газов.

Производство большого количества дешевых и экономичных датчиков газов может создать предпосылки для широкого экологического мониторинга окружающей среды, контроля технологических процессов и ранней медицинской диагностики. Многообещающими являются перспективы использования датчиков газов в медицине, например, при наблюдении и лечении сахарного диабета, для диагностики некоторых других болезней по составу выдыхаемого воздуха и т. п.

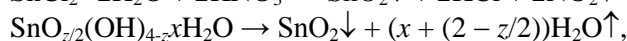
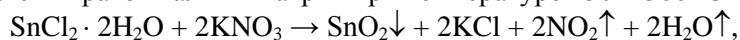
Одним из наиболее перспективных материалов является полупроводник n -типа SnO_2 . Несмотря на огромное количество работ по электрофизическим свойствам плёнок SnO_2 в разных газовых сенсорах, механизм газовой чувствительности сенсоров на основе кристаллических плёнок SnO_2 всё ещё не выяснен. Например, известно [2, 3], что в воздухе на зёрнах нагретой поверхности поликристаллических плёнок хемосорбируется кислород из воздуха. На поверхности SnO_2 образуются ионы O_2^- или O^- с локализацией на них электронов зоны проводимости кристаллов SnO_2 . Изменяется электропроводность поверхности поликристаллической плёнки SnO_2 , а при контакте с аналитом (анализируемым газом) на поверхности полупроводника протекает гетерогенно-каталитическая реакция окисления (восстановления). При этом изменяется степень заполнения поверхности SnO_2 кислородом. Чем больше концентрация аналита, тем большее количество кислорода пойдёт на его окисление, тем меньше стационарная степень заполнения поверхности кислородом, тем выше электропроводность плёнки SnO_2 . Параллельно действует другой механизм электропроводности. Он основан на образовании энергетического барьера на границе между кристаллами SnO_2 , потому что сенсорным элементом является поликристаллическая плёнка SnO_2 .

В работах [3 – 8] был изучен механизм чувствительности поликристаллических плёнок SnO_2 , полученных по разработанной авторами методике: синтез в солевых расплавах допированных нанокристаллических порошков SnO_2 и из-

готовление на диэлектрических подложках чувствительных элементов газового сенсора по технологии толстых плёнок. Обоснован выбор критериев получения плёнок для конкретных сенсоров. Сформулирован принцип подбора материала сенсора на SnO_2 , чувствительного к этанолу и диметилкетону.

Цель данной работы – разработка и исследование сенсоров для аналитической системы «электронный нос» на основе синтезированного материала SnO_2 , создание стабильного во времени, чувствительного и селективного слоя в виде поликристаллических плёнок для газовых сенсоров на этанол и диметилкетон.

Методика эксперимента. Допированный диоксид олова синтезировали в расплаве нитратов калия и натрия при температуре 450 – 500 °С по схемам:



где $z \approx 2$.

В качестве прекурсоров использовали соли Sn, прекурсоры допантов – соли некоторых *s*- и *d*-металлов марки ХЧ. Ионный состав прекурсора выбирался с учетом оптимальной температуры термического разложения и необходимости формирования на поверхности кристалла слоёв с требуемым фазовым составом, составом структурных дефектов и ионных группировок. Синтезированные порошки нанокристаллов $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ выделены из реакционной среды, промыты и высушены в вакууме.

Для правильного выбора условий синтеза использовали данные дериватографии о взаимодействии прекурсоров с нитратным расплавом. Для идентификации фазового состава, морфологии, структуры, дефектности, концентрации поверхностных группировок и удельной поверхности порошков использовали следующие методы: РФА, ТЭМ, СЭМ, ЯМР-, ЭПР-, ИК-спектроскопии и метод низкотемпературной адсорбции азота по БЭТ. Полученные порошки $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ были среднего размера (по данным РФА, уширение рентгеновских рефлексов, формула Шеррера) от 5 до 20 нм в зависимости от типа и концентрации допанта и представляли из себя агломераты размерами до 200 нм (данные ТЭМ, СЭМ); средняя удельная поверхность порошков составляла 200 м²/г (данные БЭТ).

Плёнки на диэлектрической подложке (Al_2O_3) диаметром 4 мм получали методами седиментационного осаждения, трафаретной печати или растекания из коллоидных растворов по следующей методике: на обезжиренную поверхность подложки наносилась суспензия из 90 % нанопорошка в растворе PVDF в 1-метил-2-пиролидоне. Плёнку высушивали при 60 °С в течение 3 часов. Далее плёночный сенсорный элемент подвергали термообработке в вакууме (400 °С, 3 часа). На противоположные концы образца наносили плёночные серебряные контактные площадки из серебряной пасты с последующей термообработкой (600 °С, 2 часа).

Стенд для тестирования чувствительных элементов показан на рис. 1.

Сенсорный элемент закрепляли в камере, в которой газовый состав и температуру можно было изменять и контролировать. Ток в цепи чувствительного

элемента измеряли при заданных температуре и концентрации паров этанола или диметилкетона в камере.

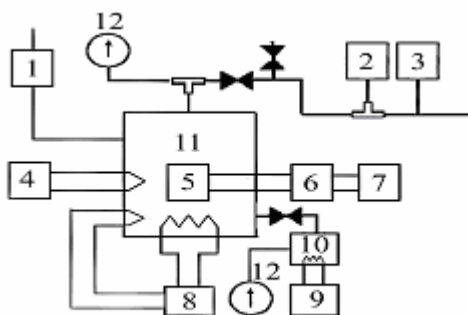


РИС. 1. Блок-схема стенда для тестирования чувствительных элементов: 1 – осушитель воздуха; 2 – форвакуумный насос; 3 – вакуумметр термопарный; 4 – цифровой милливольтметр; 5 – образец; 6 – преобразователь сопротивления; 7 – самопишущий потенциометр; 8 – терморегулятор; 9 – источник тока нагревателя; 10 – ёмкость для анализта; 11 – герметичный корпус держателя образца; 12 – манометр

Экспериментальные данные и их обсуждение. Изучение физико-химических свойств синтезированных порошков $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ позволило сформулировать ряд приёмов изменения в процессе синтеза и термообработки электрических свойств поверхности этих кристаллов. В предыдущих работах [6, 7] авторами установлено, что допирование SnO_2 в процессе синтеза оксидами некоторых металлов приводит к изменению размеров кристалла SnO_2 , возможно за счет образования твёрдого раствора допанта в SnO_2 . При этом изменяется не только размер кристалла, но и параметры кристаллической решётки, что видно на рис. 2 и 3, а также в табл. 1 и 2.

Заметно, что при введении в SnO_2 допанта Bi происходит уширение рефлекса, т. е. уменьшение размера частицы SnO_2 , которое прогрессирует с увеличением концентрации допанта. При этом уменьшаются также параметры кристаллической решётки SnO_2 , (см. табл. 2). Образование твёрдого раствора SnO_2 с допантом приводит, как показали наши исследования (данные РФА), к существенному изменению состава и структуры поверхности кристалла SnO_2 .

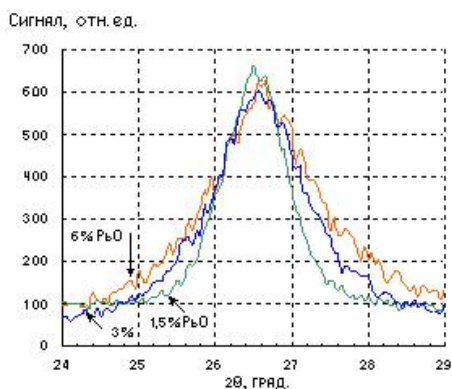


РИС. 2. Данные РФА, профиль рефлекса SnO_2 (110, касситерит), концентрация PbO: 1,5; 3 и 6 мол. %

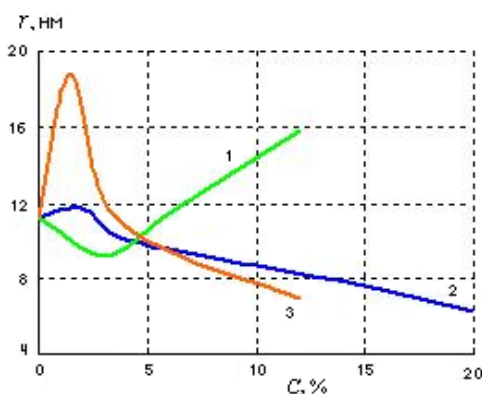


РИС. 3. Влияние концентрации допанта (1 – NiO; 2 – Bi_2O_3 ; 3 – PbO) на размер частиц SnO_2

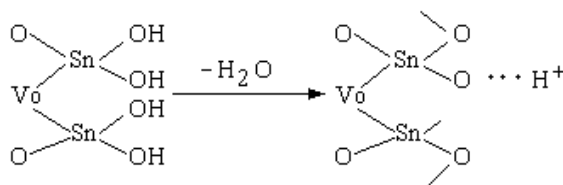
ТАБЛИЦА 1. Влияние содержания висмута на размер кристаллов нанопорошка SnO₂+Bi₂O₃

Содержание Bi, мол. %	Средний размер кристаллов, нм
0	11,25
2	11,74
4	10,06
10	8,70
15	7,62
20	6,25

ТАБЛИЦА 2. Изменение параметров решетки кристалла SnO₂

Чистый SnO ₂	Образец с содержанием 20 % Bi, мол. %
a = 4,738 Å	a = 4,7445 ± 0,0008 Å
c = 3,188 Å	c = 3,2365 ± 0,0014 Å

Причиной этому являются процессы, которые протекают на поверхности кристалла SnO₂:



Их можно условно представить такими схемами:

- гетеровалентное замещение Sn⁴⁺ на Bi³⁺ в катионной тетрагональной подрешетке SnO₂ с образованием твёрдого раствора и кислородной вакансии SnO₂ + xBiO_{1,5} → Sn_{1-x}Bi_xO_{2-x/2} + x/2V_{x/2}O₂;

- скачок электрона, как механизм формирования суперкислотного центра.

Эти схемы подтверждены данными ЭПР и ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, образование твёрдого раствора допанта со SnO₂ приводит к формированию на поверхности двух дефектов разной природы: формирование кислородных вакансий V и суперкислотного центра. Эти дефекты очень чувствительны к адсорбции газовой молекулы (кислорода и аналита). Эти эффекты использованы нами для увеличения селективности сенсорного материала на основе SnO₂+ M_xO_y к диметилкетону.

Преимуществом использования нанодispersного порошка для изготовления сенсорного материала является возможность формирования высокой активной пористости в материале и увеличение тем самым количества адсорбированного газа, т. е. чувствительности сенсора.

Механизм электропроводности σ поликристаллических плёнок из нанодispersного допированного SnO₂ изучали по температурным σ(T) и концентрационным σ(C) зависимостям.

Электропроводность плёнок на основе синтезированного нанодispersного SnO₂ существенно зависит от условий его синтеза в расплавах, типа допанта и условий термообработки продукта синтеза. Для выявления данного влияния изучена температурная зависимость электропроводности, для которой парамет-

рами были тип допанта, размер r кристаллов SnO_2 и условия термообработки. Энергия активации электропроводности (E_a) для порошков SnO_2 при разных значениях вышеуказанных трёх параметров были определены по данным экспериментальных графиков $\sigma(T)$. Результаты приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3. Значения энергии активации электропроводности в зависимости от r , типа допанта, условий термообработки

№	Плѐнка: №, состав, допант, %	Размер частиц, нм	Значение E_a , эВ
1	45, $\text{SnO}_2 + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ воздух*	14,0	0,62
2	45, $\text{SnO}_2 + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ вакуум*	14,0	0,90
3	46, $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Bi}_2\text{O}_3$	11,7	0,50
4	50, $\text{SnO}_2 + 10\% \text{MoO}_3$	20,0	0,19
5	64, $\text{SnO}_2 + 5\% \text{PbO}$ (350 °C)*	19,0	0,66
6	67, $\text{SnO}_2 + 5\% \text{PbO}$ (120 °C)*	12,0	0,33
7	80, $\text{SnO}_2 + 8\% \text{CuO}$	6,2	0,16

Примечание:

* – указаны различия в условиях термообработки; для чистого SnO_2 $E_a = 0,9$ эВ.

При средних размерах r получены значения энергии активации, которые согласуются с теоретическими величинами межкристаллитного потенциала.

Это означает, что в этих условиях при оптимальном значении r из двух возможных механизмов проводимости поликристаллической плѐнки $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ (в объѐме полупроводника или на границе зѐрен оксида олова) определяющей является проводимость через границу зѐрен. При таком механизме электропроводность олова очень чувствительна к структуре и составу поверхностного слоя кристалла диоксида.

Было также показано [7], что с уменьшением размера кристалла $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ уменьшается электронная составляющая электропроводности и увеличивается вклад ионной составляющей. Последняя увеличивается из-за увеличения концентрации координированных поверхностью молекул воды (данные ЭПР- и ИК-спектроскопия), которые провоцируют протонную проводимость. Такое изменение соотношения электронной и ионной проводимости ухудшает чувствительность сенсора на материале $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ к определяемому газу. Одновременно с уменьшением размера кристаллов $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ увеличивается площадь контактов между ними. Это приводит к перераспределению вкладов поверхностной σ_s и объемной σ_v в общую электропроводность и к увеличению пористости плѐнки.

Другим следствием уменьшения размера кристалла $\text{SnO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ является существенное изменение структуры и состава его поверхности.

Рассматривая температурные зависимости электросопротивления $R(T)$ полукристаллических плёнок SnO_2 допированных образцов (рис. 4), обращает на себя внимание полупроводниковый характер зависимости $R(T)$ в диапазоне $T \leq 373$ К: значение R линейно падает с ростом T . Наиболее близка к теоретической зависимость $R(T)$ для образца $\text{Sn}_{0,95}\text{Pb}_{0,05}\text{O}_2$. Этот образец (рис. 4, в) в отличие от остальных образцов (рис. 4, а, б, г) дополнительно был подвержен температурной обработке в вакууме при 623 К. Известно [5 – 7], что поверхность кристалла SnO_2 в атмосфере воздуха плотно покрыта адсорбированными ОН-группами. Таким образом, термообработка приводит к десорбции с поверхности диоксида олова данных групп. Эта технологическая операция должна способствовать увеличению плотности свободных адсорбционных мест и увеличению количества адсорбированного на поверхности SnO_2 кислорода, т. е. увеличению сенсорной чувствительности к определяемому аналиту. Максимум при 454 К на графиках $R(T)$ для образца с Мо (рис. 4, б) подобен полученному ранее для Sb и обусловлен перестройкой молекул воды на поверхности оксида. Отмечается также существенное увеличение сопротивления образца с Pb (приблизительно в 50 раз) после восстановительной термообработки (сравните рис. 4, в и г).

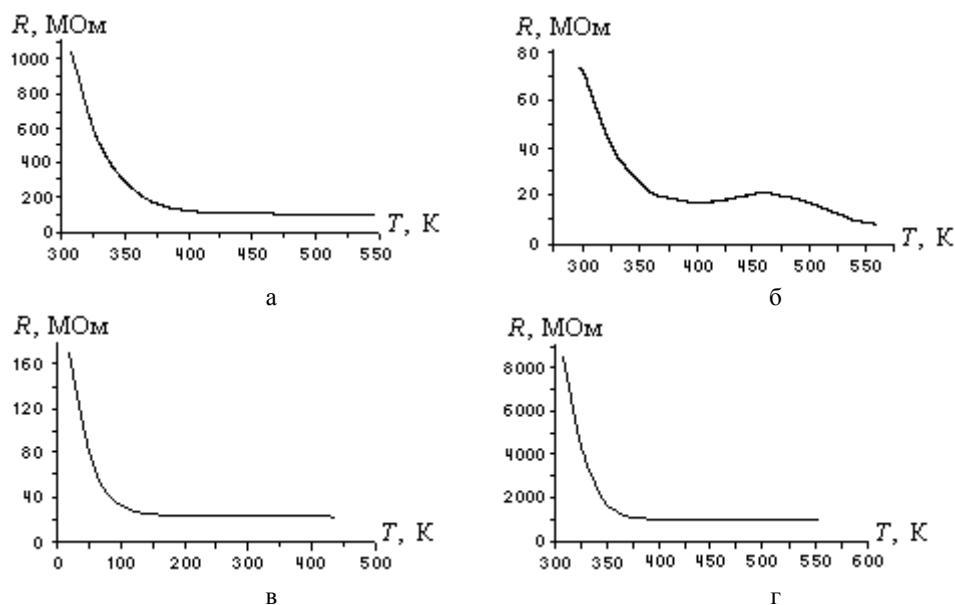


РИС. 4. Температурные зависимости электросопротивления плёночных образцов:
 а – $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Bi}_2\text{O}_3$; б – $\text{SnO}_2 + 10\% \text{MoO}_3$; в – $\text{SnO}_2 + 5\% \text{PbO}$ (термообработка порошка 673 К); г – $\text{SnO}_2 + 5\% \text{PbO}$ (сушка порошка после синтеза при 393 К)

Скорость адсорбции кислорода на сенсорном материале из допированного SnO₂ [6 – 8] определяет как чувствительность сенсора, так и его динамические характеристики, т. е. время отклика на изменение концентрации анализита.

Это видно на рис. 5 для сенсорного материала с Vi и Pb: стационарное состояние тока восстанавливается быстро. Для образца с Mo стационарные значения тока плохо восстанавливаются во времени, что свидетельствует о медленном и необратимом процессе адсорбции кислорода. Результаты тестирования плёнок SnO₂ + 2 % Bi₂O₃ и SnO₂ + 5 % PbO в парах этанола показаны на рис. 6.

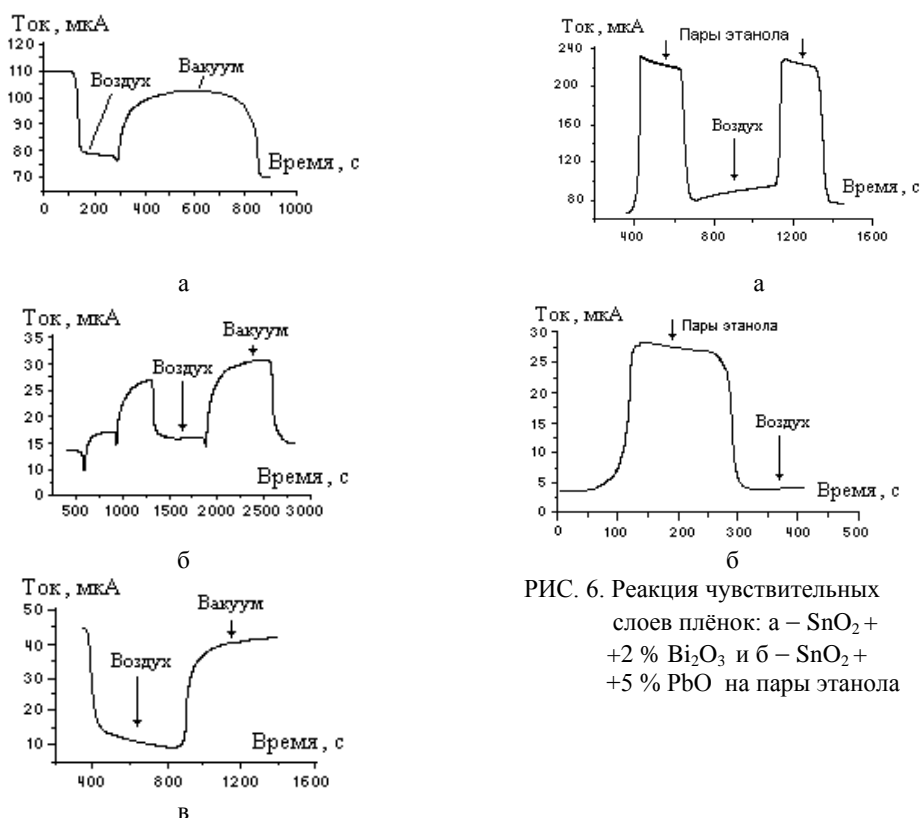


РИС. 6. Реакция чувствительных слоев плёнок: а – SnO₂ + 2 % Bi₂O₃ и б – SnO₂ + 5 % PbO на пары этанола

РИС. 5. Динамика изменения электропроводности плёнок при замене состава газовой среды при температуре нагрева образца: а – SnO₂ + 2 % Bi₂O₃ (527 K); б – SnO₂ + 10 % MoO₃ (557 K); в – SnO₂ + 5 % PbO (558 K)

Образцы имели хорошую воспроизводимость и достаточно быстрый отклик. Проведенные длительные в течение месяца измерения показали удовлетворительную стабильность характеристик образцов во времени.

Таким образом, конструкция блока сенсоров гибридного исполнения может содержать основную подложку, на которой изготовлен нагреватель, и располо-

женные на ней чувствительные элементы с различными допантами. Это обеспечивает формирование полного информационного сигнала как совокупности сигналов от каждого датчика.

Дальнейшая обработка сигналов с помощью программного обеспечения и разработанной экспертной программы позволит определить газ и его концентрацию.

Заключение. Газовые датчики – основа аналитического прибора «электронный нос». Синтез и допирование в солевых расплавах сенсорного материала на основе нано-SnO₂ позволяет направленно изменять такие его параметры: форму и размер зерна, концентрацию свободных носителей тока, элементный и фазовый состав, стехиометрию и строение поверхности нанокристалла для обеспечения изменения чувствительности и селективности датчиков. Показано, что изменение кристаллической структуры влияет на сенсорные характеристики плёнок SnO₂.

Параметры образцов стабильны во времени, имеют высокую чувствительность сенсорного материала к кислороду, парам простых спиртов и кетонов. При серийном изготовлении датчиков вполне возможно их применение в аналитической системе.

1. Лукаш С.И., Войтович И.Д., Алерс Х. Особенности работы матричных полупроводниковых сенсоров в системе „Электронный нос”. Ч. I // Комп’ютерні засоби, мережі та системи. – 2007. – № 6. – С. 81 – 88.
2. Киселёв В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. – М.: Наука, 1970. – 399 с.
3. Генкина Е.А., Малёванный С.М., Панов Э.В. Синтез в нитратных расплавах нанокристаллических фаз диоксида олова, плёнки на их основе, свойства полученных плёнок // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69. – № 3. – С. 11– 13.
4. Панов Э.В., Генкина Е.А., Глушак Т.С. Электропроводность плёнок нанокристаллического диоксида олова: влияние условий синтеза, температуры, газовой среды // Вестник Харьковского национального ун-та.– 2005.– № 648, серия химия, в. 12(35).– С. 184 – 187.
5. Генкина Е.А., Малёванный С.М., Панов Э.В. Электрические и сенсорные свойства нанокристаллических фаз диоксида олова, допированных Fe, Mo, Bi, Pb. Влияние условий синтеза, температуры, состава газовой атмосферы // Химия, физика и технология поверхности. Межведомственный сборник – 2007. – Т. 13. – С. 152 – 159.
6. Генкина Е.А., Панов Э.В., Малёванный С.М., Смаглий А.В. Сенсорные характеристики (на примере низкомолекулярных спиртов и кетонов) нанокристаллического диоксида олова, допированного сурьмой и висмутом // «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии». – 2007. – Т. 4. – Вып. 4. – С. 853 – 859.
7. Панов Э.В., Генкина Е.А. Электропроводность и сенсорные свойства допированных диоксидов олова // Науковий вісник Черновецького гос. ун-ту. – 2008. – Вип. 399. – С. 34 – 38.
8. Волков С.В., Малёванный С.М., Панов Э.В. Электродные наноматериалы на основе оксидов олова и марганца: синтез в солевых расплавах, структура, свойства, применение // Материалы 1 междунар. конф. «Наноструктурные материалы: Беларусь, Россия, Украина», 22 – 25 апреля 2008. – Минск: Белорусь, 2008. – С. 225 – 227.

Получено 31.07.2009