

03;05;06;11;12

Распознавание паров ацетона и аммиака с помощью набора однотипных тонкопленочных датчиков

© В.В. Кисин, В.В. Сысоев, С.А. Ворошилов

Саратовский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 5 марта 1999 г.

Показана возможность распознавания газовой смеси с помощью набора тонкопленочных полупроводниковых датчиков с варьируемыми внутренними параметрами. Установлено, что мультисенсорная система, сформированная из набора датчиков, полученных в одном технологическом процессе, но имеющих разброс параметров активного слоя, позволяет отличить присутствие в воздухе примеси аммиака от присутствия примеси паров ацетона.

Принято считать, что слабая селективность полупроводниковых газочувствительных материалов ограничивает возможность их применения в устройствах распознавания и анализа газов. Поэтому разработано большое количество методов улучшения селективности газочувствительных полупроводниковых слоев: циклическое изменение рабочей температуры, легирование различными примесями, формирование фильтров на поверхности и др. [1]. Вместе с тем довольно редко удается добиться чувствительности полупроводника только к одному газу. Как правило, можно говорить об "относительной" селективности — сенсор дает отклик на воздействие целого ряда газов, но абсолютные величины откликов на эти газы значительно отличаются друг от друга. Так как некоторые газы вызывают увеличение проводимости газочувствительных слоев, а другие — ее уменьшение, то задача распознавания газов разного типа не является сложной. В случае газов одного типа проблема представляется на первый взгляд неразрешимой, так как с помощью одного датчика не удастся выяснить, чем вызвано изменение проводимости слоя — видом газа или его количеством (концентрацией).

Несмотря на это, она может быть решена, так как, даже не являясь абсолютно селективными, полупроводниковые структуры удовлетво-

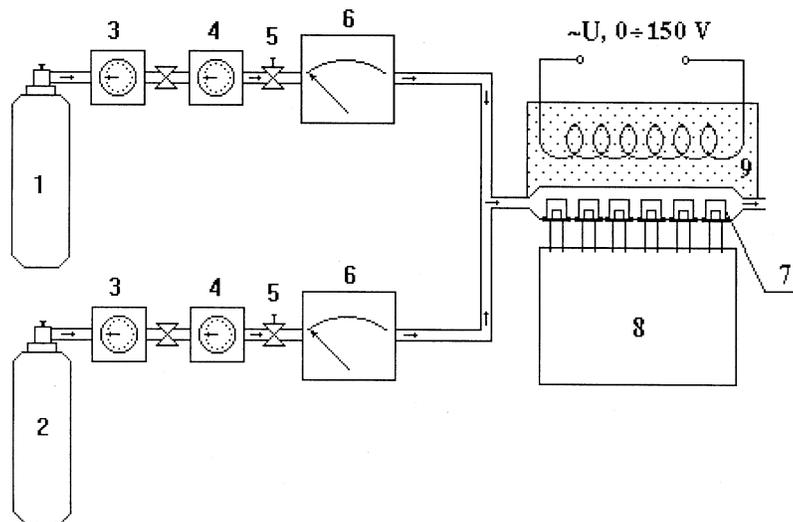


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки исследования отклика мультисенсорной системы: 1, 2 — баллоны с газовой смесью и воздухом, 3, 4 — редукторы высокого и низкого давлений, 5 — натекатель, 6 — расходомер, 7 — датчик, 8 — блок измерительный, 9 — термостат.

ют требованиям, предъявляемым к датчикам мультисенсорных систем распознавания запахов. Такие системы различают разные газы по аналогии с обонятельной системой млекопитающих и поэтому их называют системами типа "электронный нос" [2,3]. В последнее время наметилась тенденция к построению мультисенсорных систем на основе сенсоров, приготовленных по единой технологии [4], так как на их основе, в принципе, возможно создание относительно дешевых интегральных систем распознавания запахов, в которых сенсоры и схемы обработки сигналов могут быть сформированы на одной подложке.

Целью настоящей работы являлось выяснение возможности распознавания газов одного типа с помощью мультисенсорной системы, составленной из набора тонкопленочных газочувствительных резисторов, полученных в одном технологическом процессе, но имеющих некоторый разброс параметров.

Коэффициент корреляции между откликами мультисенсорной системы к трем примесям газов в воздухе

Газ	Этанол, ppm			Ацетон, ppm			Аммиак, ppm		
	1100	5040	10200	960	5930	9680	100	860	6900
Этанол	0.99	1	1	1	0.99	0.98	-0.36	-0.31	-0.43
Ацетон	0.96	0.99	0.98	0.98	1	1	-0.24	-0.21	-0.32
Аммиак	-0.44	-0.34	-0.39	-0.43	-0.26	-0.24	0.99	0.95	1

Тонкие полупроводниковые пленки оксида олова осаждались методом магнетронного распыления на поликорковую подложку размерами 15×15 mm, снабженную металлизацией, конфигурация которой позволяла после разделения пластины на части получить из нее до 100 чипов трехэлектродных резистивных газовых сенсоров с топологией, описанной в работе [5]. Зависимости чувствительности активного слоя датчиков к тому или иному газу от параметров пленки (толщины и уровня легирования) имели ярко выраженные максимумы [6]. Поэтому чувствительность пленок оптимизировалась по отношению к парам ацетона путем подбора условий осаждения по методике, описанной в работах [7,8]. Газочувствительность при этом определялась как кратность изменения проводимости слоя в тестовой среде по отношению к проводимости в "чистом" воздухе (смесь 79% N_2 и 21% O_2).

Функциональная схема измерительной установки представлена на рис. 1. Для получения идентичных условий работы всех сенсоров в системе датчики помещались в массивный медный термостат. Рабочая температура (около $400^\circ C$) контролировалась термопарой хромель-алюмель и поддерживалась с точностью $\pm 2\%$. Изучался отклик системы на воздействие трех газов — пары этанола, ацетона и аммиак — в широком диапазоне их концентраций (10^2 – 10^4 ppm). Смеси газов с воздухом приготавливались смешиванием искусственного воздуха и насыщенных паров газов в различных пропорциях. Величина расхода газов позволяла получать достаточно малые времена срабатывания датчиков в измерительной камере. Типичное время срабатывания, определяемой по уровню 0.9 от максимальной величины сигнала, не превышало 3 минут.

Сенсоры, активный слой которых был сформирован в одном технологическом процессе, имели разброс газочувствительности. Для форми-

рования мультисенсорной системы были отобраны шесть датчиков из одной партии, чувствительности которых различались наиболее сильно. Если без какой-либо существенной обработки представить сигналы сенсоров, составляющих систему, в виде лепестковой диаграммы (рис. 2), то видно, что невозможно различить отклик системы на воздействие паров ацетона и этанола. Напротив, отклик системы на воздействие аммиака имеет совсем другой характер и легко отличим от отклика системы на ацетон или этанол. Обработка отклика мультисенсорной системы на воздействие газов методом корреляционного анализа по методике, описанной в [9], показывает, что отклики мультисенсорной

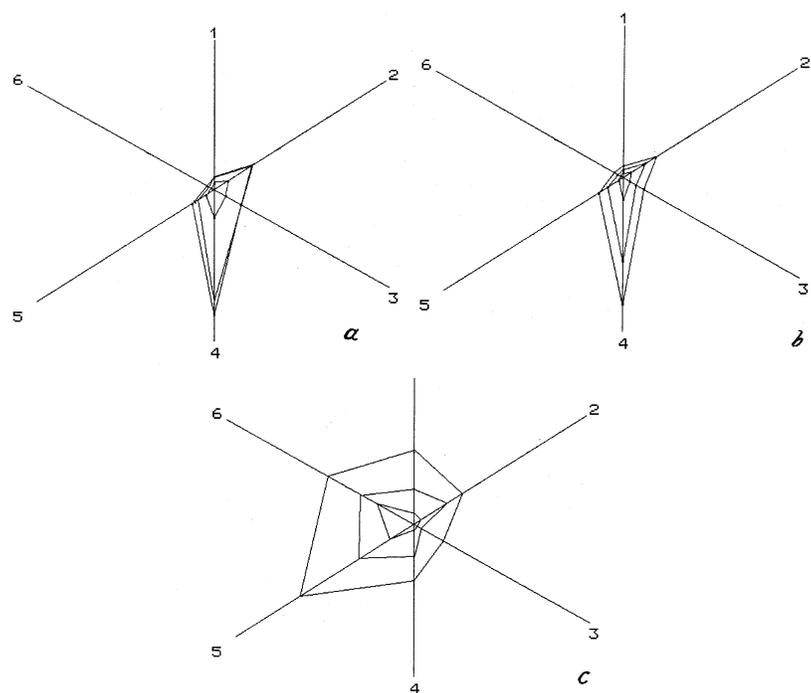


Рис. 2. Нормированные сигналы датчиков, составляющих мультисенсорную систему, к трем концентрациям примесей: этанола (*a*), ацетона (*b*), и аммиака (*c*) в воздухе. Нормировка проведена на величину максимального отклика одного из датчиков системы.

системы к парам этанола и ацетона являются хорошо коррелированными (см. таблицу). Отклик системы на воздействие аммиака плохо коррелирует с откликом системы на воздействие паров этанола и ацетона, поэтому их можно уверенно различать.

По-видимому, этанол и ацетон взаимодействуют с поверхностью оксида олова примерно одинаково, что может быть связано с тем, что при диссоциации и окислении они образуют ряд похожих радикалов, поэтому их трудно различить. Напротив, физические и химические процессы, сопровождающие взаимодействие поверхности оксида олова с аммиаком существенно отличаются от процессов, протекающих при взаимодействии поверхности с этанолом или ацетоном. Поэтому набор датчиков со слабо варьруемым "внутренним параметром" активного слоя распознает указанные газы вследствие специфической для каждого газа зависимости газочувствительности свойств от параметров пленки.

Таким образом, различие свойств сенсоров, приготовленных даже в одном технологическом процессе, позволяет проводить распознавание некоторых газов несмотря на то, что они вызывают изменение проводимости в одинаковую сторону, например отличать ацетон от аммиака. После того как вид газа установлен, легко найти его количество, так как концентрационная зависимость чувствительности датчиков для каждого газа обычно известна.

Список литературы

- [1] Мясоедов Б.Ф., Давыдов А.В. // Ж. анал. химии. 1990. Т. 45. С. 1259–1278.
- [2] Persaud K., Dodd G. // Nature. 1982. V. 299. P. 352–355.
- [3] Gardner J.W., Bartlett P.N. // Sens. Actuat. B. 1996. V. 33. P. 60–67.
- [4] Lundstrom I., Erlandsson R., Frykman U. // и др. Nature. 1991. V. 352. P. 47–50.
- [5] Кисин В.В., Ворошилов С.А., Сысоев В.В., Симаков В.В. // ПТЭ. 1995. № 5. С. 178–181.
- [6] Ворошилов С.А. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Саратов: СГУ, 1998. 18 с.
- [7] Кисин В.В., Ворошилов С.А., Сысоев В.В., Симаков В.В. // ЖТФ. 199. Т. 69. № 4. С. 112–113.
- [8] Кисин В.В., Елистратов В.А., Гурьев Б.М. // ПТЭ. 1993. № 5. С. 244–245.
- [9] Muller R. Multisensor signal processing // Sensors: a comprehensive survey, Vol. 1, Fundamentals and general aspects, W. Gopel, J. Hesse, J.N. Zemel. Weinheim: VCH, 1989. P. 313–330.