

**ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ,  
МЕДИЦИНЫ, БИОЛОГИИ**

УДК 621.317.7.087.6:546.814-31

**АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ КОМБИНИРОВАННАЯ УСТАНОВКА  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПОСТОЯННОМ  
И ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ**

© 2013 г. И. Е. Грачева, В. А. Мошников, М. Г. Аньчков

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина)  
Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. профессора Попова, 5*

Поступила в редакцию 24.04.2012 г.

После доработки 21.05.2012 г.

Описана автоматизированная комбинированная установка, позволяющая проводить измерения чувствительности наноматериалов как в постоянном, так и в переменном электрическом поле в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов. Представлено разработанное программное обеспечение для анализа газочувствительных откликов. Показана возможность увеличения чувствительности и селективности систем типа “электронный нос” из наноконпозиционных материалов на основе металлооксидов путем наложения возмущающего электрического воздействия с переменной частотой в диапазоне температур 300–400°С.

DOI: 10.7868/S0032816213020067

**ВВЕДЕНИЕ**

В современной сенсорике в качестве газочувствительных слоев широко используются слои металлооксидов, обладающих электронным типом проводимости ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и др.) [1–7]. Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров на основе металлооксидных слоев заключается в обратимом изменении электрофизических свойств при адсорбции заряженных форм кислорода и десорбции продуктов их реакций с молекулами восстанавливающих газов при рабочих температурах.

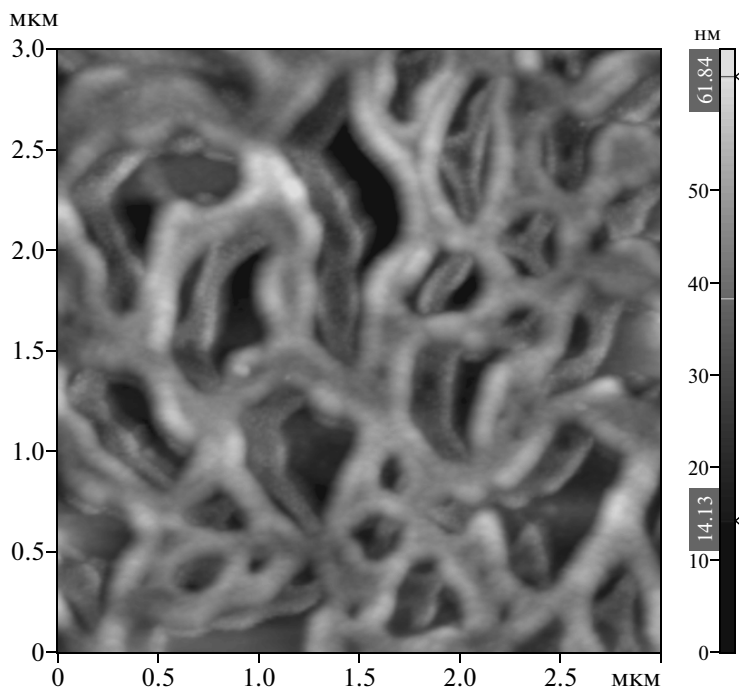
Перспективным направлением развития сенсорики на основе металлооксидов является разработка датчиков с высокой газочувствительностью к селективно детектируемому газу, например сероводороду (чувствительный элемент выполнен на медьсодержащих поверхностных фазах слоев на основе диоксида олова) [8, 9], а также датчиков, в которых анализ газа происходит по изменению аналитического отклика при импульсном тепловом воздействии [10].

В последние годы интенсивно развивается концепция мультисенсоров, обеспечивающая создание нейронных сетей типа “электронный нос” [11–13].

Для получения газочувствительных сенсоров нового поколения большой интерес представляют технологические приемы создания пористых наноконпозиционных слоев с управляемыми и воспроизводимыми размерами пор [14–16]. Газочувствительность может резко возрастать на сетчатых

структурах с геометрическими размерами ветвей, соизмеримыми с дебаевской длиной экранирования, так как в процессах адсорбции-десорбции отношение сопротивлений в присутствии и в отсутствие восстанавливающего газа становится максимальным [17]. Еще больший интерес представляет развитие технологических методик получения иерархических трехмерных сетчатых структур [18, 19] с ветвями сетей, пронизанными наноразмерными порами. При этом открываются перспективы использования в аналитическом отклике газочувствительного датчика как сигнала изменения резистивной составляющей, так и сигнала, обусловленного емкостными свойствами детектируемого газа. Таким образом, трехмерная перколяционная сетчатая структура наноконпозитивов (рис. 1) на основе металлооксидов обеспечивает принципиальную возможность повышения селективности за счет различной способности поляризации восстанавливающих газов-реагентов. Заметный вклад в емкостный сигнал может вносить газ, заполняющий макропористое пространство между ветвями структуры чувствительного элемента (некоторое подобие системы воздушных конденсаторов). В этом случае информативность аналитического отклика на переменном электрическом токе возрастает [20–22].

Ранее в [23] была описана автоматизированная установка для измерения газочувствительности сенсоров на основе полупроводниковых наноконпозитивов в постоянном электрическом поле.



**Рис. 1.** Атомно-силовое изображение трехмерной перколяционной сетчатой структуры нанокompозита на основе диоксида олова, полученной золь-гель методом (размер сканированного изображения  $3 \times 3$  мкм) [18].

Целью настоящей работы являлось создание комбинированной установки для измерения чувствительности полупроводниковых наноматериалов на основе металлооксидов как в постоянном, так и в переменном электрическом поле в условиях изменения газовой среды и температуры детек-

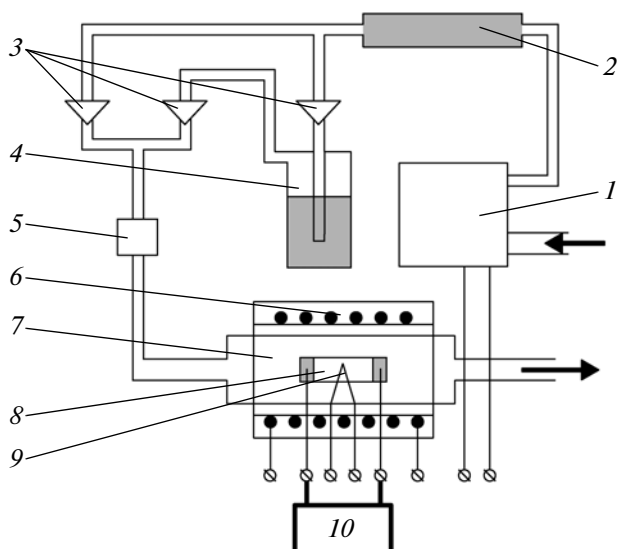
тирования газов-реагентов. Кроме того, для измерительной установки было разработано программное обеспечение для анализа газочувствительных откликов.

Модифицированная комбинированная установка (рис. 2) при сохранении всех возможностей ранее созданной [23] может использоваться для анализа чувствительных слоев на переменном токе.

## ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Комбинированная установка состоит из контрольно-измерительной системы на основе персонального компьютера и стенда для лабораторных испытаний полупроводниковых адсорбционных слоев [23]. Измеритель иммитанса E7-20 (10) – прецизионный прибор класса точности 0.1 с широким диапазоном рабочих частот (25 Гц–1 МГц) и высокой скоростью измерений (до 25 измерений/с) – используется для измерения при синусоидальном напряжении параметров объектов, предоставляемых параллельной или последовательной двухэлементной схемой замещения.

Блок-схема контрольно-измерительной системы для проведения исследований в постоянном электрическом поле, основу которой составляет микроконтроллер ATmega 8535 фирмы Atmel (тактовая частота работы 1 МГц) со встроенным 10-разрядным а.ц.п., приведена на рис. 3. Микросхема ADM202EA служит для преобразования сигналов TTL-логики (от 0 до 5 В) в сигналы



**Рис. 2.** Блок-схема лабораторного стенда. 1 – компрессор, 2 – осушитель, 3 – ротаметр, 4 – барботер, 5 – вентиль, 6 – нагреватель, 7 – термостат, 8 – испытуемый сенсорный образец, 9 – термопара, 10 – измеритель иммитанса E7-20.

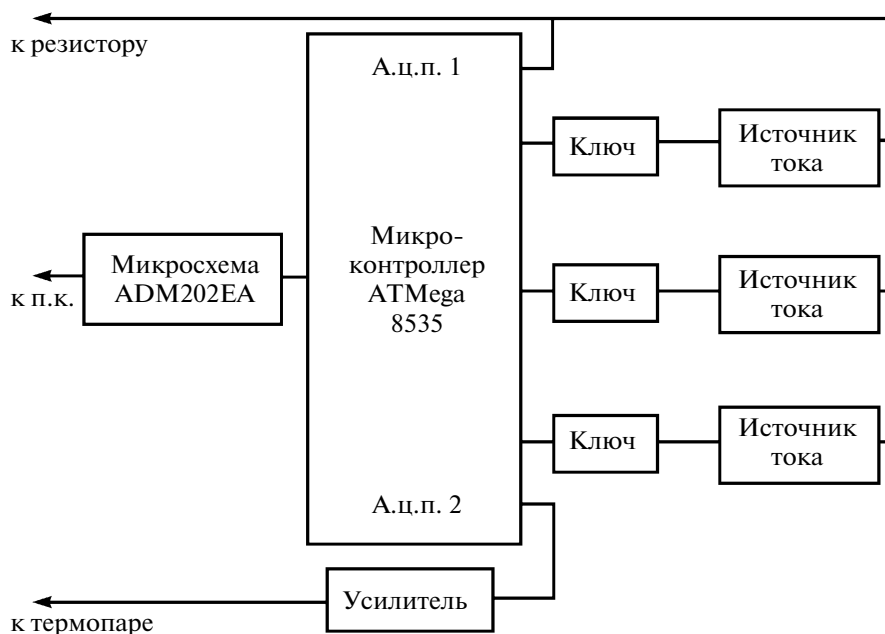


Рис. 3. Блок-схема контрольно-измерительной системы.

RS232 протокола (от  $-9$  до  $+9$  В). Операционный усилитель OP07CP используется для усиления сигнала, снимаемого с термопары 9 (см. рис. 2). Электронные ключи построены на биполярных транзисторах. В качестве источников тока применяются микросхемы LM334.

Система команд взаимодействия микроконтроллера с персональным компьютером (п.к.) приведена в таблице. Взаимодействие микроконтроллера и п.к. происходит по протоколу RS232 через COM-порт. Символьная скорость передачи 2400 бод обеспечивает высокий уровень помехозащищенности (с учетом выбранной тактовой частоты микроконтроллера).

При получении сигнала  $a$ ,  $b$  или  $c$  (см. таблицу) микроконтроллер “замыкает” соответствующий электронный ключ, подключая один из источников тока к измеряемому сопротивлению. Измеренное с помощью встроенного а.ц.п. падение

напряжение передается в п.к. Следует отметить, что сопротивление выключенного источника тока на несколько порядков превышает измеряемые сопротивления, поэтому соединение всех трех источников в одной точке не влияет на работу каждого из них в отдельности. Встроенный а.ц.п., тактовая частота которого составляет 31 кГц, обеспечивает измерение напряжения от 0 до 5 В. Соответственно источники тока отрегулированы таким образом, чтобы создавать падение напряжения 5 В на резисторах с номиналом 100 кОм, 1 МОм и 5 МОм. Зная номер источника и значения, возвращаемые а.ц.п., можно судить о величине измеряемого сопротивления. При получении сигнала  $t$  измеряется напряжение на термопаре, усиленное операционным усилителем.

Для уменьшения погрешности измерений сопротивления используются дополнительные фильтрующие конденсаторы и экранированные провода.

Система команд взаимодействия компьютера и микроконтроллера

Команда от компьютера	Расшифровка команды	Ответ микроконтроллера
$a$	Включить первый источник тока и измерить напряжение на резисторе	2 байта, характеризующие значение сопротивления
$b$	Включить второй источник тока и измерить напряжение на резисторе	2 байта, характеризующие значение сопротивления
$c$	Включить третий источник тока и измерить напряжение на резисторе	2 байта, характеризующие значение сопротивления
$t$	Измерить напряжение на термопаре	2 байта, характеризующие значение температуры

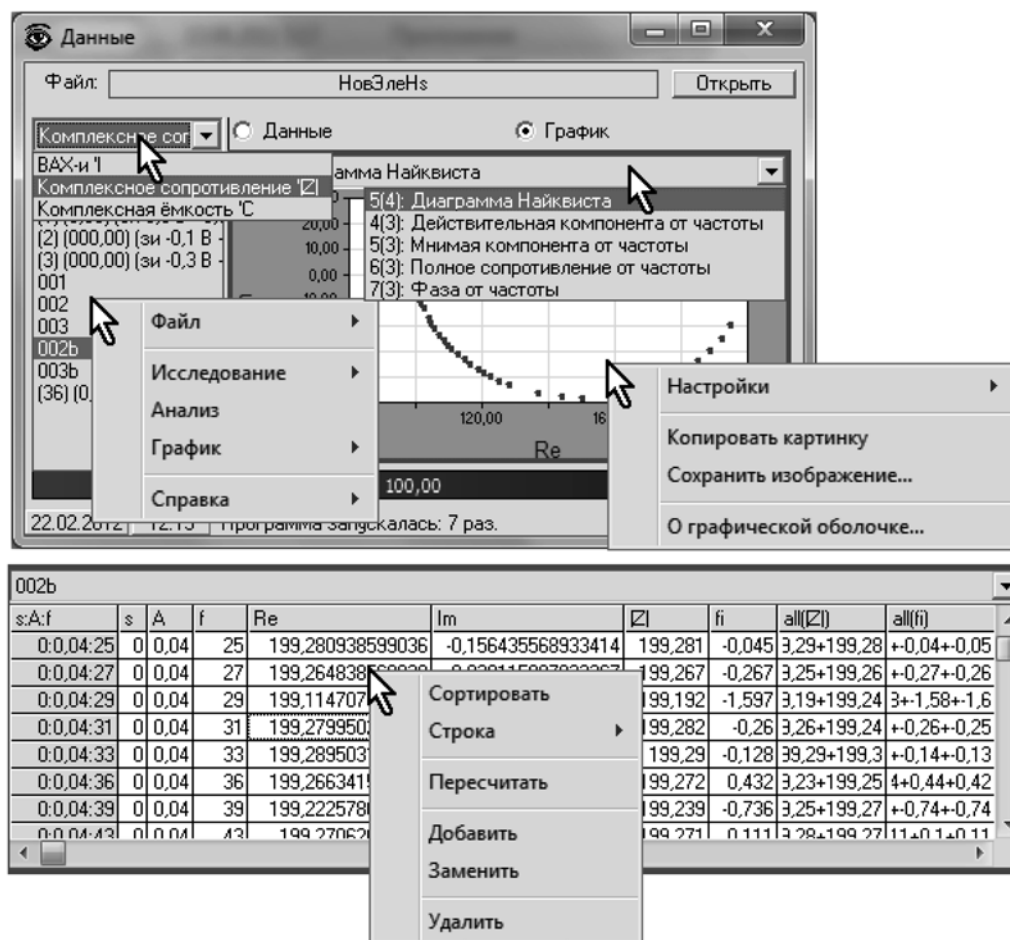


Рис. 4. Интерфейс разработанной программы для э.в.м.

Измерение газочувствительности происходит в несколько этапов: нагрев сенсорного пленочного нанокompозита в фиксированном потоке атмосферного воздуха до требуемой температуры, измерение сопротивления активного слоя при данной температуре и импульсная подача исследуемого газа или пара до момента стабилизации сопротивления активного слоя в этой среде. Результаты измерений записываются в файл в формате, пригодном для экспорта в программы статистической и математической обработки.

С помощью предложенной автоматизированной установки и разработанной программы для э.в.м. (рис. 4) [24] проводилось исследование образцов при наложении возмущающего электрического воздействия с переменной частотой в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов. Программа, написанная на языке Microsoft Visual Basic, позволяет осуществлять:

– выбор частотного диапазона измерений с заданным количеством рабочих точек;

– выбор уровня измерительного сигнала и величины напряжения смещения;

– работу с табличными данными, предусматривающую возможность редактирования и дополнения экспериментальных точек;

– удаление аномальных точек на графиках, соответствующих выбросам из общего набора данных и связанных с ошибочными измерениями, и обеспечение повторного измерения в заданных точках;

– обработку полученных экспериментальных данных как в табличном, так и в графическом исполнении в виде построения частотных зависимостей вещественной и мнимой составляющих комплексного сопротивления, модуля комплексного сопротивления, емкости и тангенса угла диэлектрических потерь, вещественной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, диаграмм Найквиста и диаграмм Коула-Коула;

– сопоставление годографов импеданса (графики зависимости мнимой от вещественной ком-

поненты комплексного сопротивления (координаты Найквиста)) и эквивалентных схем различных RC-цепей;

– сохранение данных в текстовом формате для последующей обработки в Microsoft Office Excel, а графиков рассчитанных и построенных функций – в формате изображений \*.bmp или \*.jpg.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Рис. 5 иллюстрирует кинетику адсорбционного отклика сопротивления образца на основе диоксида олова, полученного гидропиролитическим методом, при периодическом воздействии 1000 ppm паров ацетона.

Описанная установка за счет практически одновременного измерения температуры и сопротивления сенсора, а также непрерывного считывания показаний позволяет качественно улучшить процесс измерения газочувствительности и существенно уменьшить время, затрачиваемое обычно на цикл измерения с одним образцом.

На рис. 6 для образца на основе диоксида олова в полупрологарифмических координатах представлены типичные частотные зависимости реальных  $ReZ$  и мнимых  $ImZ$  компонент комплексного сопротивления в присутствии паров ацетона при температуре детектирования  $300^{\circ}C$ . На графике частотной зависимости реактивной составляющей комплексного сопротивления  $ImZ$  наблюдается один релаксационный максимум, удовлетворяющий условию  $\omega\tau = 1$ , где  $\omega$  – угловая частота,  $\tau$  – время релаксации поляризации.

На рис. 7 приведены диаграммы Найквиста в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетона при температуре детектирования  $300^{\circ}C$ .

Анализ экспериментальных результатов, полученных с помощью созданной комбинированной установки, а также теоретических модельных представлений позволил сделать вывод о том, что в условиях изменения газовой среды можно управлять адмиттансным откликом образцов из наноконпозиционных материалов на основе металлооксидов, полученных золь-гель методом и методом гидропиролитического синтеза [20]. Такое управление достигается путем наложения на образцы возмущающего электрического воздействия с переменной частотой в диапазоне температур  $300-400^{\circ}C$ . Возможность управлять адмиттансным откликом раскрывает новые перспективы для увеличения чувствительности и селективности мультисенсорных систем типа “электронный нос”, низкая селективность полупроводниковых наноструктур которых, являющаяся основным недостатком приборов газового контроля, превращается в неоспоримое достоинство.

Необходимо отметить, что использование наноструктур с высокой кристаллическостью и боль-

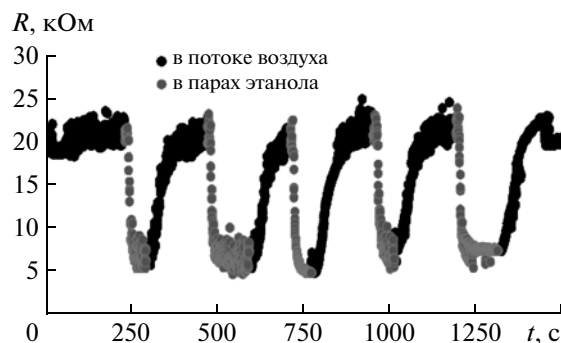


Рис. 5. Кинетика адсорбционного отклика сопротивления образца на основе диоксида олова при периодическом воздействии 1000 ppm паров ацетона.

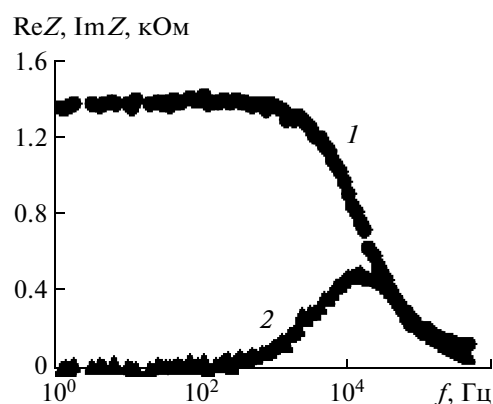


Рис. 6. Частотные зависимости реальных (1) и мнимых (2) компонент комплексного сопротивления в присутствии паров ацетона при температуре детектирования  $300^{\circ}C$ .

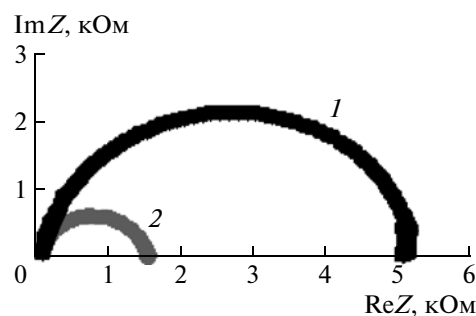


Рис. 7. Диаграммы Найквиста в атмосфере воздуха (1) и в присутствии паров ацетона (2) при температуре детектирования  $300^{\circ}C$ .

шой площадью поверхности в настоящее время позволяет развивать несколько традиционных направлений построения систем типа “электронный нос”. Это системы, состоящие из элементов, выполненных на основе различных наноматериалов или одного наноматериала, но с различными

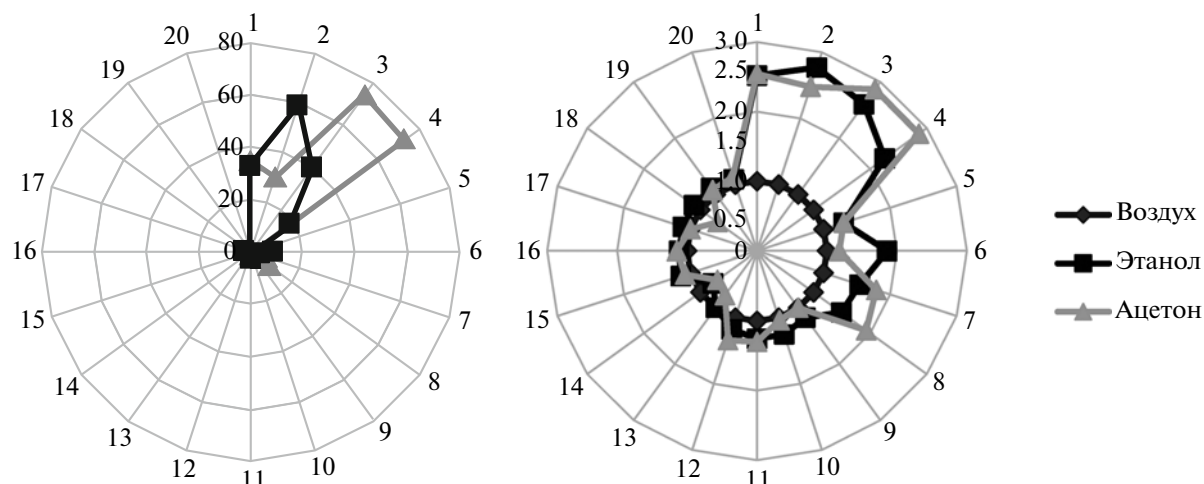


Рис. 8. Лепестковые диаграммы.

каталитическими добавками, а также системы, в которых все чувствительные элементы созданы в едином технологическом цикле, но работают при разных значениях температуры.

В данной работе для увеличения чувствительности и селективности систем типа “электронный нос” было использовано возмущающее электрическое воздействие с переменной частотой на образец с иерархической структурой пор при определенной рабочей температуре. Для этого в созданной программе была реализована функция построения лепестковых диаграмм, принцип отображения которых сводился к нормированию рассчитанных значений газочувствительности по снятым экспериментальным данным в атмосфере воздуха и в среде восстанавливающих газов-реагентов. В качестве иллюстрации на рис. 8 приведены лепестковые диаграммы, показывающие различие чувствительности при разных условиях детектирования. Отдельному лучу на лепестковой диаграмме соответствует определенная рабочая частота из диапазона от 100 Гц до 1 МГц и температура детектирования. В дальнейшем планируется модернизация программного обеспечения с целью определения состава газовой среды путем сопоставления построенной лепестковой диаграммы в условиях детектирования газа с уже известными диаграммами из базы данных в памяти компьютера.

Описанная в работе комбинированная установка представляет интерес для диагностики пористых объектов, к которым в настоящее время появляется интерес в связи с развитием изоляционных слоев микро- и нанoeлектроники [25].

Работа проводилась в рамках реализации ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. при выпол-

нении государственного контракта П1249 от 07.06.2010.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gopel W.* // Sensors and Actuators. 1989. V. 16. P. 167.
2. *Мясников И.А., Сухарев В.Я., Курпьянов Л.Ю., Завьялов С.А.* Полупроводниковые сенсоры для физико-химических исследований. М.: Наука, 1991.
3. *Xianghong Liu, Jun Zhang, Taili Yang et al.* // Powder Technology. 2012. V. 217. P. 238.
4. *Yu-Feng Sun, Shao-Bo Liu, Fan-Li Meng et al.* // Sensors. 2012. V. 12 (3). P. 2610.
5. *Petrov V.V., Plugotarencо N.K., Nazarova T.N. et al.* // Sensor electronics and microsystem technologies. 2004. № 1. P. 78.
6. *Рембеза С.И., Кошелева Н.Н., Рембеза Е.С. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. Вып. 5. С. 612.
7. *Коробочкин В.В., Балмашнов М.А., Горлушко Д.А. и др.* // Вестник науки Сибири. 2012. Т. 2. № 1. С. 45.
8. *Акимов Б.А., Албул А.В., Гаськов А.М. и др.* // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31. № 4. С. 400.
9. *Morrison R.S.* // Sensor and Actuators. 1987. V. 12. P. 425.
10. *Сенькин А.Е., Селезнев Б.И., Максимов А.И., Мошников В.А.* // Вестник новгородского государственного университета. 2004. № 26. С. 161.
11. *Rock F., Barsan N., Weimar U.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 705.
12. *Сысоев В.В., Мусатов В.Ю., Силаев А.В. и др.* // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2007. № 1(21). Вып. 1. С. 80.
13. *Sysoev V.V., Goschnick J., Schneider T. et al.* // Nano Letters. 2007. V. 7. Iss. 10. P. 3182.

14. *Gracheva I.E., Moshnikov V.A., Karpova S.S., Maraeva E.V.* // Journal of Physics: Conference Series. 2011. V. 291. № 1. P. 012017.
15. *Мошников В.А., Грачева И.Е., Аньчков М.Г.* // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 5. С. 672.
16. *Мошников В.А., Грачева И.Е., Пронин И.А.* // Нанотехника. № 2. 2011. С. 46.
17. *Максимов А.И.* // Автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2005. 16 с.
18. *Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V. et al.* // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356. № 37–40. P. 2020.
19. *Мошников В.А., Грачева И.Е.* // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2009. № S30. С. 92.
20. *Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Lenshin A.S. et al.* // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358. № 3. С. 590.
21. *Грачева И.Е., Мошников В.А.* // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2009. № 79. С. 100.
22. *Грачева И.Е., Мошников В.А., Осипов Ю.В.* // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета. 2008. № 6. С. 19.
23. *Грачева И.Е., Максимов А.И., Мошников В.А., Плех М.Е.* // ПТЭ. 2008. № 3. С. 143.
24. *Аньчков М.Г., Грачева И.Е., Мошников В.А.* // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010615471. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ: 27 августа 2010 г.
25. *Васильев В.А., Серегин Д.С., Воротилов К.А.* // Материалы V Международной научно-технической конференции INTERMATIC-2007. М.: МИРЭА, 2007. Ч. 3. С. 7.