

УДК 537.312
PACS 73.20.Dx, 85.42.+m

БАГАТОЕЛЕМЕНТНІ СЕНСОРНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

Л. Монастирський, Р. Яремик,
І. Оленич, П. Парандій

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: monastyr@electronics.wups.lviv.ua*

Вивчено вплив адсорбції водневомісних газів на електричну провідність і високочастотну ємність сенсорних структур на основі поруватого кремнію. Для оцінки сенсорних властивостей розраховано адсорбційну чутливість резистивних і ємнісних сенсорів. Створено систему електронного підсилення сигналу та визначення індивідуальних імпедансних параметрів матриці сенсорів на основі поруватого кремнію. Для ідентифікації газу використано перехресні залежності характеристик сенсорів, які виявляють найвищу чутливість до цього газу.

Ключові слова: поруватий кремній, адсорбція, адсорбційна чутливість, матричні сенсори, імпеданс.

Інтелектуальні сенсорні системи мають перспективу застосування у всіх галузях людської діяльності і здатні фундаментально змінити як характер різних видів виробництва, так і систему контролю в галузі охорони здоров'я та моніторингу довкілля. Ефективна робота інтелектуальних систем можлива лише за умови подачі високоякісної первинної інформації. Це потребує створення сучасних датчиків на основі застосування нових фізико-хімічних ефектів та широкого використання інформаційних технологій. Водночас, власне нові мікро- та наноелектронні розробки і сучасні можливості інформаційних систем зможуть забезпечити вищезначені вимоги.

У сучасній мікро- і наноелектроніці значну увагу приділено розробці систем безперервного контролю хімічного складу оточуючого середовища протягом тривалого часу та контролю появи непередбачуваного забруднення. Такі системи охоплюють напівпровідникові датчики та пристрій обробки сигналу. Матеріали з розвиненою поверхнею, такі як поруватий кремній (ПК), є надзвичайно перспективними саме в галузі сенсорної електроніки [1–3]. Вивчення впливу адсорбції молекул газового середовища на властивості низькорозмірного матеріалу дозволить розширити межі застосування ПК як елементів матриці для газових сенсорів з селективністю до визначених газів. Формування експериментальних зразків

ПК відбувалось методом анодизації кремнію в електроліті на основі плавикової кислоти в режимі стабілізації струму [4], густина якого становила від 30 мА/см². Тривалість процесу анодизації становила 20 хв. Після електрохімічної обробки робочу поверхню ПК промивали дистильованою водою.

Дослідження адсорбційних процесів у структурах ПК проводилось у вакуумному кріостаті, газове середовище якого можна було змінювати за допомогою приладу п'єзострикційного натікання газів СНА-2, що забезпечував контрольований напуск в діапазоні тисків $2 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ атм. з точністю 15 %. Концентрація водяної пари в повітрі визначалась датчиком вологості ННН-4000-004 виробництва "Honeywell". Вимірювання електронних параметрів досліджуваних структур здійснювалось цифровим L, C, R вимірювачем Е7-12 на частоті 1 МГц. Схему установки для дослідження високочастотної ємності і провідності сенсорних структур ПК зображено на рис. 1.

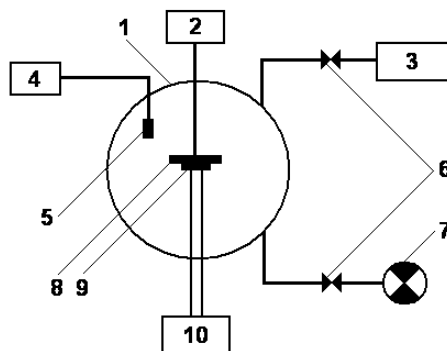


Рис. 1. Схема експериментальної установки для дослідження сенсорних структур на основі ПК: 1 — вакуумний кріостат; 2 — система контролю температури; 3 — система напуску газів СНА-2; 4 — система контролю відносної вологості; 5 — датчик вологості ННН-4000-004 "Honeywell"; 6 — вакуумні клапани; 7 — форвакуумний насос; 8 — нагрівник сенсора; 9 — сенсор на основі ПК; 10 — вимірювач L, C, R цифровий Е 7-12

Дослідження високочастотної (1 МГц) провідності та ємності ПК виявили значну залежність останніх від умов оточуючої атмосфери. У випадку збільшення парціального тиску газів спостерігалось монотонне зростання електричної провідності та ємності зразків. Для оцінки сенсорних властивостей структур ПК було розраховано адсорбційну чутливість за співвідношенням [5]:

$$\gamma_G = \frac{1}{G} \frac{\Delta G}{\Delta p},$$

де $\Delta G/G$ — відносна зміна провідності або ємності структури; Δp — зміна парціального тиску газів.

Типові графіки залежностей електричної провідності та ємності від парціального тиску водню, метану та повітря за відносної вологості 60 % і розраховані залежності чутливості резистивних і ємнісних сенсорів зображені на рис. 2. Експериментальні дослідження виявили, що резистивні сенсори, які базуються на зміні провідності, володіють більшою на порядок адсорбційною чутливістю, ніж ємнісні. Однак, селективність ємнісних сенсорів для незначних концентрацій водню та метану більша. На практиці важко виготовити сенсор, який реагував би саме на один із аналізованих газів у суміші. Задача ідентифікації типу газу одним сенсором характеризується неоднозначними розв'язками. У разі використання матричних сенсорів на основі ПК вибір конкретного сенсора може здійснюватися реагуванням відповідного сенсора на аналізований газ.

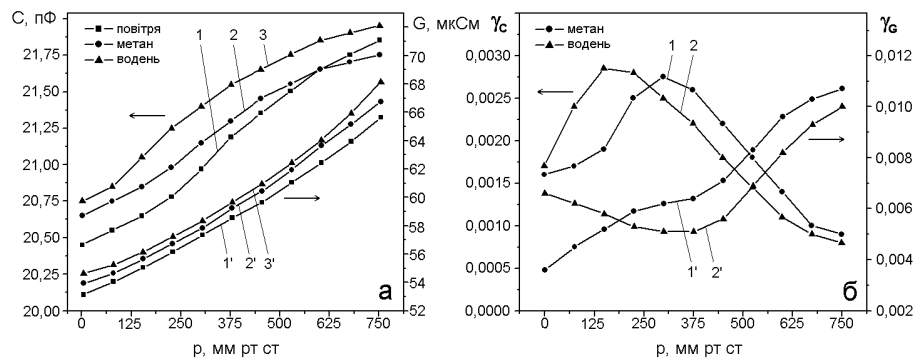


Рис. 2. Залежність високочастотної ємності (1, 2, 3) і провідності (1', 2', 3') структури ПК/p-Si (а) та адсорбційної чутливості ємнісних (1, 2) і резистивних (1', 2') сенсорів (б) від парціального тиску газів

Сенсорні елементи на основі ПК характеризуються низкою специфічних рис, які ускладнюють проектування аналізаторів газу з даним типом датчиків. Найголовніші з них, це схильність до дрейфу базової лінії, а також до незворотного інгібування за рахунок летких з'єднань деяких органічних речовин у складі багатокомпонентних сумішей газів. Головною ж проблемою є отримання надійних критеріїв для визначення індивідуальної селективної чутливості сенсора до окремих компонент газу. До методів аналізу газових сумішей належить обробка результатів, які надходять одразу від двох або більше сенсорів, так званих матричних сенсорів. Такі сенсори мають інтегральне виконання, об'єднуючись із логічними схемами обробки даних. Тобто, використання непрямих методів вимірювання із застосуванням декількох сенсорних перетворювачів дає можливим контроль інформації як про склад, так і про концентрацію окремих компонент в багатокомпонентних сумішах, наявності тих чи інших речовин у навколишньому середовищі [6].

Вимоги, що висуваються до приладу: універсальність (можливість визначати концентрації різних хімічних речовин без заміни чутливих елементів і налаштування приладу на ці речовини); необхідність обробки результатів вимірювання на місці; можливість роботи автономно; малі габарити; низьке енергоспоживання.

Найоптимальнішим вирішенням цієї проблеми є застосування мультисенсорної матриці на основі ПК, яка складається з первинних приймачів, кожен з яких з силу відмінних технологічних процесів виготовлення характеризується індивідуальним профілем характеристики перетворення. Селективність окремих сенсорів до вимірюваних компонент газу не має визначального значення, важливо, щоб сенсори характеризувались суттєвою перехресною чутливістю. Аналіз багатовимірних даних лінійки паралельно працюючих сенсорів дозволяє ідентифікувати окремо взятий газ на основі вимірювання сукупного відклику сенсорної матриці. Результуюча картина відгуків всіх сенсорів є досить складною, і може бути використана для ідентифікації тільки з використанням сучасних обчислювальних та інформаційних технологій.

Для отримання інформаційних сигналів використовується метод вимірювання повного комплексного опору $Z^* = Z' + iZ''$ (імпедансу) кожного елемента матриці. Тут Z' і Z'' — активна (дійсна) та реактивна (уявна) складові вектора імпедансу, які дозволяють визначати і аналізувати як діелектричні, так і електропровідні параметри. Метод забезпечує високу чутливість і враховує кінетику електрохімічних процесів, властивості поверхні та об'єму сенсора. У ході досліджень визначено, що найбільш інформативними параметрами сенсора є значення кута зсуву фази φ між струмом і напругою, а також годограф імпедансу, побудований в координатах Z', Z'' . Крім того, модуль імпедансу $|Z|$ характеризується значною залежністю від частоти на якій виконувались вимірювання. Перехід від одночастотних імпедансних вимірів до реєстрації імпедансного спектру сигналу відклику сенсора, дав змогу встановити функціональні залежності імпедансного спектра та індивідуальної парціальної чутливості даного сенсора до окремих компонент газу. Ці залежності, по суті, є аналогами перетворювальних характеристик сенсора газу. Використовуючи кілька первинних датчиків, які характеризуються найбільшою перехресною чутливістю до заданого типу газу, можна визначати концентрацію газу в повітрі чи у багатокомпонентних сумішах.

Функціональна схема вимірювально-обчислювальної системи аналізатора концентрації газу зображена на рис. 3.

Генератор AD9833 методом прямого цифрового синтезу формує послідовності сигналів збудження, які подаються на один із сенсорів матриці. Сигнал відклику, який знімається з даного сенсора, кодується аналого-цифровим перетворювачем AD7266 і опрацьовується процесором PIC18F2620 по алгоритму дискретного перетворення Фур'є. Унаслідок опрацювання виділяється справжня і уявна складові імпедансу сенсора на різних частотах сигналу збудження. Результати вимірювання за комунікаційним каналом MAX232A передаються у персональний комп'ютер для подальшого опрацювання і графічної візуалізації. Замість персонального комп'ютера можуть бути підключені інші пристрої відображення даних (рідкокристалічні дисплеї, звукові індикатори тощо). Використовуючи

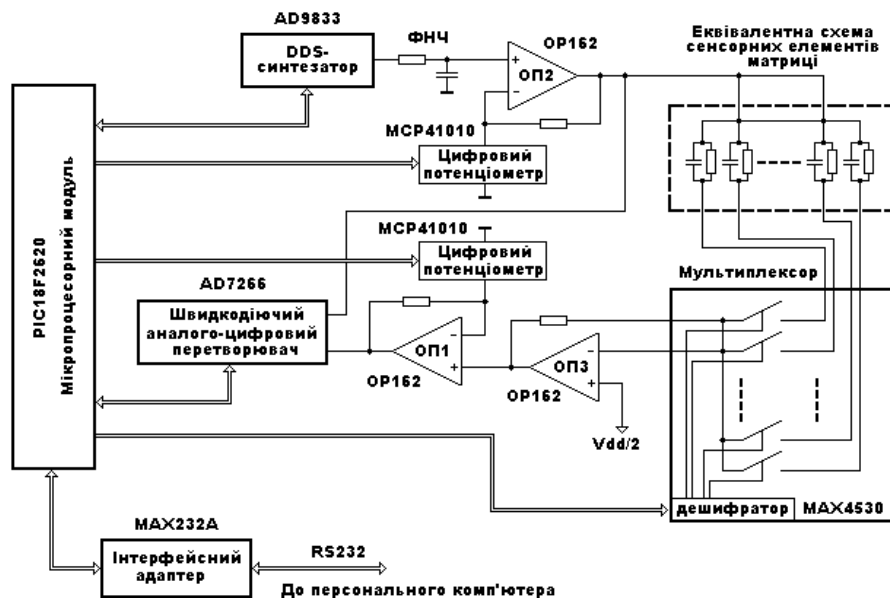


Рис. 3. Функціональна схема автоматизованої системи дослідження імпедансних параметрів сенсорних елементів на основі ПК

розроблену електронну систему та матрицю з п'яти первинних сенсорних елементів були проведені експерименти з дослідження індивідуальних імпедансних параметрів кожного сенсора: зміни модуля комплексного електричного імпедансу від частоти, вплив на імпедансні характеристики сенсорів різних концентрацій газу пропану та диму. На рис. 4 показано залежності відклику двох сенсорів на дію пропану і диму.

Для збільшення чутливості і достовірності чисельними методами обчислено різницю модулів імпедансу кожного сенсора і результат представлено по осі ординат. Результируючий сигнал отриманий від двох сенсорів, може використовуватись як ідентифікуюча ознака в задачі аналізу типу газу та його концентрації.

У процесі досліджень виявлено, що сенсорні елементи отримані в технологічних процесах з керованими параметрами, характеризуються суттєвим розкидом перетворювальних характеристик в системі координат "повний імпеданс-частота". Крім того, при дії на матрицю різними концентраціями заданих газових сумішей, спостерігається кореляційна залежність індивідуального імпедансного спектру сенсора з концентрацією даного типу газу. Для ідентифікації типу газу можуть бути використані перехресні залежності характеристик тих сенсорів, які проявляють найбільшу чутливість.

Отже, на основі вимірювання імпедансних параметрів структур ПК та використання інформаційних технологій запропоновано інтелектуальну сенсорну систему ідентифікації та визначення концентрації газу в суміші.

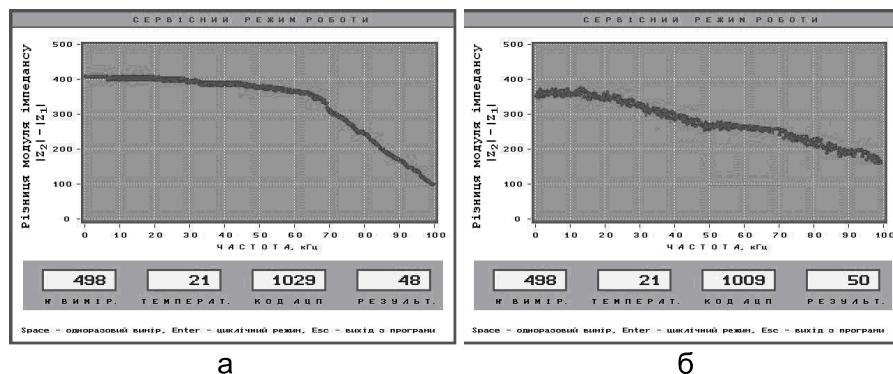


Рис. 4. Графічні залежності різниці модулів імпедансу двох сенсорів ПК/p-Si від частоти при дії на них пропану (а) та диму (б)

1. *Rittersma Z. M.* A monitoring instrument with capacitive porous silicon humidity sensors / Z. M. Rittersma // *Smart Mater. Struct.* – 2000. – Vol. 9. – P. 351–356.
2. *Baratto C.* Multiparametric Porous Silicon Sensors / C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri et al. // *Sensors.* – 2002. – Vol. 2. – P. 121–126.
3. *Горбанюк Т. І.* Адсорбція воднемістких молекул в багатопористих структурах з плівками пористого кремнію та паладію / Т. І. Горбанюк, А. А. Євтух, В. Г. Литовченко та ін. // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 60–66.
4. *Monastyrskii L. S.* Composition and properties of thin films on porous silicon surface / L. S. Monastyrskii, T. I. Lesiv, I. B. Olenych // *Thin Solid Films.* – 1999. – Vol. 343–344. – P. 335–337.
5. *Вашпанов Ю. А.* Адсорбционная чувствительность полупроводников / Ю. А. Вашпанов, В. А. Смынтына. – Одесса : Астропринт, 2005. – 216 с.
6. *Шмырева А. Н.* Фотоэлектрические свойства нанопористого кремния и оптоэлектронные сенсоры на его основе / А. Н. Шмырева, Н. Н. Мельниченко // *Электроника и связь. Тематический выпуск “Электроника и нанотехнологии”.* – 2010. – № 1(54). – С. 17–24.

MULTIELEMENT SENSORY SYSTEMS BASED ON POROUS SILICON

L. Monastyrskii, R. Yaremyk, I. Olenych, P. Parandii

*Ivan Franko National University of Lviv
Dragomanov str., 50, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: monastyr@electronics.wups.lviv.ua*

We study the influence of adsorption of hydrogen-containing gases on the electrical conductivity and high-frequency capacitance of sensor structures based on porous silicon. For estimation of sensor properties of the structures, the adsorption sensitivity of resistor-based and capacitance sensors is calculated. A system is elaborated aimed at electronic signal amplification and identification of individual impedance parameters of the matrix sensors based on the porous silicon. In order to identify a gas, we use cross-dependences of the sensor characteristics, which reveal the highest sensitivity to the given gas.

Key words: porous silicon, adsorption, adsorption sensitivity, matrix sensor, impedance.

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ СЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Л. Монастырский, Р. Яремьк,
И. Оленич, П. Парандий

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина
e-mail: monastyr@electronics.wups.lviv.ua*

Изучено влияние адсорбции водородосодержащих газов на электрическую проводимость и высокочастотную емкость сенсорных структур на основе пористого кремния. Для оценки сенсорных свойств рассчитана адсорбционная чувствительность резистивных и емкостных сенсоров. Создана система электронного усиления сигнала и определения индивидуальных импедансных параметров матрицы сенсоров на основе пористого кремния. Для идентификации газа использованы перекрестные зависимости характеристик сенсоров, которые проявляют наивысшую чувствительность к данному газу.

Ключевые слова: пористый кремний, адсорбция, адсорбционная чувствительность, матричные сенсоры, импеданс.

Статтю отримано: 30.03.2011
Прийнято до друку: 14.07.2011