ВОЗМУЩАЮЩЕЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ С ПЕРЕМЕННОЙ ЧАСТОТОЙ КАК НОВАЯ ПЕРСПЕКТИВА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ В СИСТЕМАХ ТИПА «ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС»

Продиагностированы сенсорные наноструктуры на основе диоксида олова, синтезированные методом гидропиролиза, с помощью спектроскопии полной проводимости в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования газов-реагентов. Показаны возможности управления адмиттансным откликом системы наносенсоров, что раскрывает новые перспективы для увеличения чувствительности и селективности мультисенсорных систем типа «электронный нос».

Ключевые слова: сенсорные наноструктуры, «электронный нос», метод спектроскопии полной проводимости.

I. Grachiova, V. Moshnikov

DISRUPTIVE ELECTRIC INFLUENCE WITH ALTERNATING FREQUENCY AS A NEW PERSPECTIVE FOR SENSITIVITY AND SELECTIVITY INCREASE IN SYSTEMS of «ELECTRON NOSE» TYPE

Sensor nanostructures based on tin dioxide synthesized by thehydropyrolysis method have been studied be means of full conductivity spectroscopy at variation of gas environment and gas-reagents detection temperature. Possibilities of admittance management of nanosensor system are described which opens new opportunities for sensitivity and selectivity increase of multisensor systems of «electron nose» type.

Key words: sensor nanostructures, «electron nose», full conductivity spectroscopy method. В последние годы мультисенсорные системы на основе наноструктур типа «электронный нос», предназначенные для обнаружения и идентификации сверхмалых количеств взрывчатых, наркотических и опасных веществ, вызывают большой интерес ученых и представляют одно из перспективных инновационных направлений в области использования нанотехнологий [4; 7; 11] в системах безопасности. В системах наносенсоров низкая селективность полупроводниковых наноструктур, являющаяся основным недостатком приборов газового контроля [5; 10; 9], превращается в неоспоримое достоинство.

Наноструктуры [6], имеющие высокую кристалличность и большую площадь поверхности, позволяют развивать несколько традиционных направлений построения «электронного носа»: системы, состоящие из элементов, выполненных на основе различных наноматериалов или на основе одного наноматериала, но с различными каталитическими добавками, и системы, в которых все чувствительные элементы созданы в едином технологическом цикле, но работают при разных значениях температуры. В данной работе были установлены новые возможности для увеличения чувствительности и селективности систем типа «электронный нос», использование возмущающего электрического воздействия с переменной частотой на систему наносенсоров при определенной рабочей температуре [1; 2; 3].

Диагностирование сенсорных наноструктур на основе диоксида олова, синтезированных методом гидропиролиза [2], который относится к нанотехнологии типа «снизу—вверх» и основан на химических реакциях гидролитического и пиролитического разложения солей металлов с последующим переносом продуктов разложения к подложке и с осаждением при высокой температуре, производилось с помощью спектроскопии адмиттанса [8] в диапазоне частот от 100 Гц до 1 МГц в условиях изменения газовой среды и температуры детектирования восстанавливающих газов-реагентов.

Для обработки экспериментальных данных адмиттанса использовался метод комплексной плоскости, на которой адмиттанс, как и любое комплексное число, представлялось в виде зависимостей реальных и мнимых компонент комплексной диэлектрической проницаемости (диаграммы Коула—Коула). Анализ компонент диэлектрической проницаемости был обусловлен физической схемой измерений, которая больше соответствует схеме адмиттанса. Рассматривались эффективные компоненты комплексной диэлектрической проницаемости (величину активной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости сопоставляли с величиной измеряемой емкости, а значения реактивной составляющей комплексной диэлектрических потерь на величину вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости).

На рис. 1 для образцов на основе диоксида олова, синтезированных методом гидропиролиза, в полулогарифмических координатах представлены частотные зависимости реальных и мнимых эффективных компонент комплексной диэлектрической проницаемости в атмосфере воздуха (рис. 1, а), в присутствии паров ацетона (рис. 1, б) и паров этанола (рис. 1, в) при температуре детектирования 360 °C. Из методических особенностей следует отметить, что на частотных зависимостях проводился учет фоновых погрешностей из экспериментальных результатов на низких частотах, где преобладающий вклад в аналитический



Рис. 1. Частотные зависимости реальных и мнимых эффективных компонент комплексной диэлектрической проницаемости для образцов на основе диоксида олова: *а* — в атмосфере воздуха, *б* — в присутствии паров ацетона и *в* — паров этанола

отклик обусловлен эффектом сквозной проводимости. На графиках зависимости активной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости наблюдались один или два релаксационных максимума, удовлетворяющие условию $\omega_1 \tau_1 = 1$ и $\omega_2 \tau_2 = 1$, где ω_i — угловая частота, а τ_i — время релаксации в точке релаксационного максимума.

На рис. 2-4 приведены экспериментальные диаграммы Коула—Коула в атмосфере воздуха (рис. 2), в присутствии паров ацетона (рис. 3) и паров этано-



ла (рис. 4) при температуре детектирования 360 °С для образцов, частотные зависимости активной и реактивной составляющих комплексной диэлектрической проницаемости которых были представлены выше. Как видно из зависимостей, изображенных на рис. 4–6, в низкочастотной области в присутствии газа-восстановителя наблюдается дополнительная релаксация. При этом необходимо отметить, что изменение сопротивления на постоянном токе отвечало





Рис. 5. Изменение сопротивления образца на основе диоксида олова на постоянном токе в присутствии восстанавливающего газа-реагента

классическому характеру (рис. 5). Значение сопротивления нанокомпозитов уменьшалось при воздействии как паров этанола, так и паров ацетона.

Для более детального изучения установленных закономерностей была разработана специальная программа в среде LabVIEW, обеспечивающая расчет значений параметров сегментов в низкочастотной и высокочастотной областях. Результаты моделирования показали, что в атмосфере воздуха в диапазоне температур от 300 до 400 °С наблюдается не одна, а две полуокружности, центры которых достаточно близко расположены друг к другу (рис. 6, тем-



Рис. 6. Результаты моделирования в среде LabVIEW (в атмосфере воздуха)

пература детектирования 310 °C). При детектировании восстанавливающих паров ацетона (рис. 7, температура детектирования 310 °C) и паров этанола (рис. 8, температура детектирования 400 °C) в диапазоне температур от 300 до 400 °C центры двух полуокружностей расходятся и смещаются в более низкочастотную область.



Рис. 7. Результаты моделирования в среде LabVIEW (в присутствии восстанавливающих паров ацетона)



Рис. 8. Результаты моделирования в среде LabVIEW (в присутствии восстанавливающих паров этанола)

Существует оптимальный температурный диапазон процесса детектирования, выше и ниже которого степень заполнения поверхности для определенной системы адсорбат — адсорбент уменьшается.

Анализ серии экспериментальных диаграмм с помощью программного обеспечения при пяти различных температурах в атмосфере воздуха, в присутствии восстанавливающих паров ацетона и этанола показал, что в диапазоне температур от 300 до 400 °C наибольшее изменение значений величин элементов сегментов в низкочастотной и высокочастотной областях в присутствии паров ацетона наблюдается при температуре 310 °C, а в присутствии паров этанола — при температуре 400 °C.

На рис. 9 приведены экспериментальные диаграммы Коула—Коула в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетона при температуре 310 °C. Рис. 10 иллюстрирует экспериментальные диаграммы Коула—Коула в атмосфере воздуха и в присутствии паров этанола при температуре 400 °C.

Обнаружено, что при детектировании паров ацетона при температуре 310 °C абсолютная величина ординаты (IV четверть тригонометрического круга) центра окружности в более высокочастотной области возрастает в 6,67 раз (рис. 9), а абсолютная величина ординаты центра окружности в более низкочастотной области изменяется в 0,78 раз (рис. 9). При детектировании паров этанола при температуре 400 °C абсолютная величина ординаты (IV четверть тригонометрического круга) центра окружности в высокочастотной области увеличивается в 31,95 раза (рис. 10), а абсолютная величина ординаты центра окружности в низкочастотной области изменяется в 0,35 раза (рис. 10).



Рис. 9. Экспериментальные диаграммы Коула—Коула в атмосфере воздуха и в присутствии паров ацетона при температуре 310 °C



Рис. 10. Экспериментальные диаграммы Коула—Коула в атмосфере воздуха и в присутствии паров этанола при температуре 400 °C

Выявлено, что значение величины стрелы (высоты) сегмента, расположенного в более высокочастотной области, возрастает в присутствии паров ацетона при температуре 310 °C в 1,43 раза (рис. 9), а в присутствии паров этанола при температуре 400 °C — в 1,26 раза (рис. 10). Значение величины стрелы (высоты) сегмента, расположенного в более низкочастотной области, возрастает в присутствии паров ацетона при температуре 310 °C в 2,28 раза (рис. 9), а в присутствии паров этанола при температуре 400 °C — в 1,63 раза (рис. 10). Также при детектировании газов-реагентов изменяются значения величин таких элементов сегментов в низкочастотной и высокочастотной областях, как радиус полуокружности, расстояние между центрами двух полуокружностей, угол между радиусом, проведенным из центра полуокружности, и осью абсцисс (рис. 9, рис. 10).

Для интерпретации полученных экспериментальных данных была использована специальная программа, написанная в среде LabVIEW и позволяющая анализировать годографы импеданса различных эквивалентных схем образцов. Сопоставление результатов анализа годографов импеданса (графиков зависимостей реальных Z' и мнимых Z'' компонент комплексного сопротивления) эквивалентных схем различных RC-цепочек в среде LabVIEW представлено на рис. 11, *a* (эквивалентная схема в виде одной параллельной RC-цепочки) и на рис. 11, *б* (эквивалентная схема в виде двух последовательно соединенных параллельных RC-цепочек).

Эти цепочки можно характеризовать сопротивлением и емкостью объема отдельных зерен поликристаллического образца, а также сопротивлением и емкостью границ зерен, связанных с адсорбцией кислорода на поверхности металлооксидного нанокомпозита в атмосфере воздуха, с уходом электронов из приповерхностных областей металлооксидов и с образованием потенциального барьера на границе двух зерен. Дуга полуокружности, находящаяся в более низкочастотной области, предположительно характеризует свойства межзеренного граничного слоя, а другая, находящаяся в более высокочастотной области, — объемные свойства зерен. Молекулы газа-реагента взаимодействуют с отрицательно заряженными молекулами кислорода, в результате реакции электроны от кислорода переходят в приповерхностную область нанокомпозита. Дуги окружности характеризуют разные типы релаксаторов. Проанализированные особенности экспериментальных диаграмм позволяют углубить анализ поверхностных явлений в процессе адсорбции-десорбции.



Рис. 11. Годографы импеданса: *а* — RC-цепочки и *б* — двух последовательно соединенных параллельных RC-цепочек

* * *

Анализ экспериментальных результатов и теоретических модельных представлений позволяет сделать вывод о том, что в условиях изменения газовой среды можно управлять адмиттансным откликом путем наложения на систему наносенсоров возмущающего воздействия с переменной частотой в диапа-

зоне температур от 300 до 400 °C, что раскрывает новые перспективы для увеличения чувствительности и селективности мультисенсорных систем типа «электронный нос».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грачева И. Е., Морозова М. Н., Мошников В. А. Возможности исследования адсорбционных процессов методом спектроскопии полной проводимости // 63-я научнотехническая конференция, посвящённая Дню радио, апрель 2008 г. // Труды конференции. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2008. С. 232–233.

2. Грачева И. Е., Мошников В. А. Анализ процессов на поверхности газочувствительных наноструктур методом спектроскопии полной проводимости // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Серия «Физика твердого тела и электроника». 2008. Вып. 6. С. 19–24.

3. Грачева И. Е., Мошников В. А., Карпова С. С., Морозова М. Н. Спектроскопия адмиттанса газочувствительных наноструктурированных слоев на основе металлооксидов // Физика диэлектриков (диэлектрики — 2008): Материалы XI Международной конференции. Санкт-Петербург, 3–7 июня 2008 г. — СПб: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2008. С. 224–227.

4. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2005.

5. Давыдов С. Ю., Мошников В. А., Томаев В. В. Адсорбционные процессы в поликристаллических полупроводниковых сенсорах. — СПб.: СПбГЭТУ, 1998.

6. *Максимов А. И., Мошников В. А., Таиров Ю. М., Шилова О. А.* Основы золь-гель технологии нанокомпозитов. — 2-е изд. — СПб.: ООО «Техномедиа», Изд-во «Элмор», 2008. — 225 с.

7. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Пер. с англ. — М.: Мир, 2002.

8. Томаев В. В., Мирошкин В. П., Гарькин Л. Н., Тихонов П. А. Диэлектрические свойства и фазовый переход в композитном материале PbSe+PbSeO₃ // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 6. С. 1117–1127.

9. Madou M. J., Morison S. R. Chemical sensing with solid state devices. London: Academic Press, 1991.

10. Semiconductor sensors in physico-chemical studies / Ed. L. Yu. Kupriyanov. Amsterdam: Elsevier, 1996.

11. Springer HandBook of Nanotechnology / Ed. B. Bhushan. Heidelberg — Berlin: Springer, 2004.