

УДК: 541.183

КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ И ПАРОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СЕНСОРНОЙ МАТРИЦЕЙ

© 2005 А.В. Шапошник*, Н.С. Демочко*, Р.Б. Угрюмов*, И.Н. Назаренко**, С.В. Рябцев***

* Воронежский государственный аграрный университет

** Воронежская государственная технологическая академия

*** Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию: 11.04.05

Определение водорода, угарного газа и метанола в воздухе проводилось системой полупроводниковых сенсоров («sensor array»). Показана возможность уверенного качественного и количественного анализа газов и паров при использовании набора сенсоров, изготовленных из различных материалов, имеющих различную рабочую температуру. На поверхность некоторых сенсоров были нанесены тонкие полимерные газоразделительные покрытия с целью повышения их селективности. Обработка результатов была проведена методом главных компонент, а также искусственной нейронной сетью.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые газовые сенсоры электро-резистивного типа имеют много достоинств, среди которых — высокая чувствительность, быстрота отклика, а также малые размеры, дешевизна и простота съема информации. Одним из главных недостатков полупроводниковых сенсоров является их недостаточная селективность. Вследствие этого применение подобных устройств ранее ограничивалось количественным анализом однокомпонентных систем или систем, которые можно было бы условно считать однокомпонентными (например, угарный газ в воздухе). Однако, в настоящее время перед сенсорикой ставятся новые задачи — сочетание качественного и количественного анализа отдельных газов или паров, а также их смесей. Это связано с практическими проблемами медицины, в частности, диагностики различных форм диабета, других нарушений обмена веществ, легочных заболеваний. Селективное детектирование газов способно решить практические проблемы криминалистики, связанные с обнаружением взрывчатых, отравляющих и наркотических веществ. Высокая избирательность полупроводниковых сенсоров требуется при их использовании в «электронных носсах», которые уже применяются для нужд пищевой промышленности и систем сертификации продовольствия и парфюмерии.

Одной из важных практических задач является определение содержания в воздухе водорода, угарного газа и метанола. Это связано с тем, что смесь водорода и угарного газа, получившая название «синтез-газ», широко используется для получения метанола. Утечки каждого из этих веществ могут привести к крайне опасным последствиям, поэтому возникает проблема простого и быстрого определения их в атмосфере. Таким образом, создание компактного, недорогого и надежного прибора, способного проводить качественное и количественное определение содержащихся в воздухе газов и паров, является актуальной практической задачей.

Металлоксидные полупроводники проявляют некоторую специфичность к хемосорбции и окислению газов-восстановителей, однако для качественного определения газов этой специфичности недостаточно. Селективность сенсоров можно повысить введением специальных добавок, подбором рабочей температуры, нанесением на газоселективную поверхность мембранных покрытий [1, 2]. В настоящей работе были применены все перечисленные методы.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ СЕНСОРОВ

В качестве подложек использовались пластины Al_2O_3 ($4 \times 4 \times 0,5$ мм), на поверхность которых методом трафаретной печати наносилась плати-

новая паста. Отжиг пластинок приводил к формированию платиновых электродов, выполненных в виде меандров. Кроме электродов, на пластинку были нанесены платиновые дорожки для использования в виде нагревательного элемента и термометра. Электроды, нагревательный элемент и термометр соединялись со стандартным корпусом с помощью платиновой проволоки.

Для получения газочувствительных слоев применялись два способа. Первый из них, исходя из терминологии коллоидной химии, можно назвать *конденсацией*, то есть процессом укрупнения мелких частиц. Взаимодействие сульфата олова (+2) со щелочью, приводившее к образованию нерастворимого основания, проводилось в присутствии специальных стабилизаторов (органическая связка на основе терпениола и этилцеллюлозы). К этой смеси могли быть добавлены растворимые соединения платины, палладия, лантана или сурьмы. Прокаливание полученной пасты на воздухе при температуре 700 °С приводило к термическому разложению гидроксида олова (+2), доокислению SnO до SnO₂ и спеканию частиц, размер которых в образовавшемся газочувствительном слое составлял 5÷50 нм [3]. В некоторых случаях проводилось дополнительное легирование после спекания пасты — раствор кислот или солей благородных металлов наносился на поверхность сенсора. После сушки в центрифуге металлы восстанавливались водородом.

Второй способ — механическое *диспергирование* порошка оксидов металлов с седиментационным отделением более мелких частиц и их последующим спеканием. Этот метод использовался для получения газочувствительных слоев на основе In₂O₃, V₂O₅, Nb₂O₅. Перед спеканием к золю могли быть добавлены растворимые соединения платины, золота или меди. В дальнейшем эти металлы восстанавливались водородом при температуре 300 °С.

После формирования газочувствительного слоя на поверхность некоторых сенсоров были нанесены термостойкие покрытия, выполняющие функции газоразделительных мембран. Для этого использовались растворы нескольких полимеров:

1) полиамидкислоты (ПАК), являющейся сополимером 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (при нагревании ПАК дегидратируется, превращаясь в полиимид),

2) блочного сополимера на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и полисульфона (ПСН),

3) перфторированного полимера с катионобменными свойствами МФ-4СК, отечественный аналог известного полимера NAFION.

Сушка сенсоров в центрифуге с последующим нагреванием до температуры 200—250 °С приводила к формированию тонких однородных покрытий толщиной 100—300 нм. Толщина покрытия оценивалась оптическими методами с использованием «свидетеля» — полированной кремниевой пластинки, которая помещалась в центрифугу после нанесения раствора полимера. Толщину покрытия можно было варьировать за счет изменения концентрации раствора полимера.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Эксперименты проводились на специально разработанной автоматизированной установке на основе персонального компьютера, связанного с цифровым измерителем через интерфейс. Эта установка позволяла с помощью мультиметра регистрировать и записывать в виде файлов значения электрических сопротивлений (или электропроводностей) 8 сенсоров одновременно. После фиксации исходного значения электропроводности сенсора (G_0) к воздуху добавлялись пары определяемого вещества, после чего компьютер автоматически фиксировал конечное значение электропроводности (G_i). Сигнал сенсора S_i к определяемому веществу i определялся как относительное изменение электропроводности сенсора:

$$S_i = \frac{G_i - G_0}{G_0}. \quad (1)$$

Исследования проводились в проточном режиме в ячейке, содержащей 8 сенсоров. Температура поверхности каждого из них фиксировалась специальным устройством.

Для создания сенсорной системы были опробованы три десятка сенсоров, отличающихся между собой способом нанесения, составом газочувствительных слоев, и, кроме того, составом и толщиной газоразделительных покрытий (среди прочих, были испытаны и тонкослойные сенсоры, полученные магнетронным напылением). После испытаний были отобраны следующие 8 сенсоров, обладающие некоторой специфичностью к водороду или к метанолу или достаточно высокой чувствительностью. Шесть датчиков были приготовлены методом конденсации:

1) SnO₂ без добавок, без мембранного покрытия,

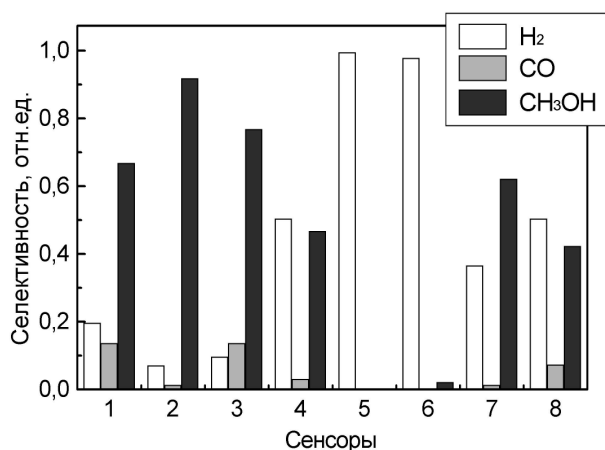


Рис. 1. Селективных выбранных сенсоров по отношению к водороду, угарному газу и метанолу (пояснения в тексте)

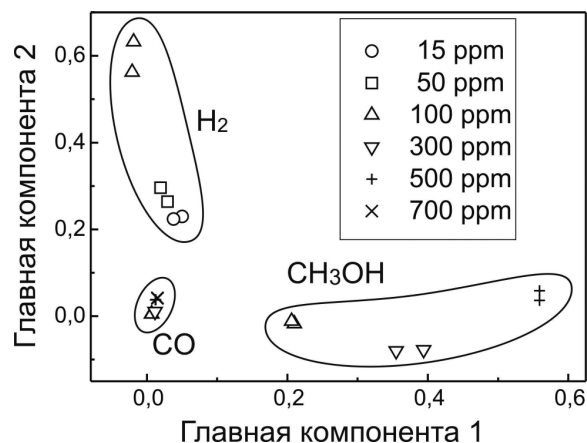


Рис. 2. Анализ главных компонент определения водорода, угарного газа и метанола

2) SnO₂ с добавками сурьмы (2%), лантана (1%), без мембранного покрытия,

3) SnO₂ с добавками золота (3%), меди (0,5%), без мембранного покрытия,

4) SnO₂ с добавкой Pd (3%), с мембранным покрытием ПАК толщиной ~100 нм,

5) SnO₂ с добавкой Pd (3%), с мембранным покрытием ПДМС-ПСН толщиной ~200 нм,

6) SnO₂ с добавкой Pd (3%), с мембранным покрытием МФ-4СК толщиной ~100 нм.

Два датчика были приготовлены методом диспергирования:

7) In₂O₃ без добавок, без мембранного покрытия,

8) V₂O₅ (20%), Nb₂O₅ (77%), Pt (3%), без мембранного покрытия.

Для датчиков с мембранным покрытием устанавливалась температура 200 °С, максимально приближенная к обычной рабочей температуре сенсора (250—300 °С), но недостаточно высокая для деструкции полимера. Температура поверхности остальных сенсоров (250—300 °С) выбиралась, исходя из компромисса между максимальной селективностью к одному из определяемых веществ и максимальной чувствительностью.

Селективность сенсора s_i к одному из трех веществ: водороду, угарному газу или метанолу, определялась в результате нормировки откликов S_i (S_{H_2} — отклик на водород, S_{CO} — отклик на угарный газ, S_{CH_3OH} — отклик на метанол):

$$s_i = \frac{S_i}{S_{H_2} + S_{CO} + S_{CH_3OH}}. \quad (2)$$

На диаграмме (рис. 1) показаны селективности s_i восьми сенсоров к водороду (белые столбцы), к угарному газу (серые) и к метанолу (черные). Отклики определялись при концентрации газа или пара 100 ppm. Как следует из диаграммы, наибольшей селективностью обладают сенсоры с полимерными мембранными покрытиями.

Результаты анализа, проведенного с помощью мультисенсорной системы, можно отождествить с точками многомерного (в данном случае — восьмимерного) пространства. Подобные результаты неудобны для осмысления, кроме того, невозможна их непосредственная визуализация. Сжатие информации в подобных случаях нередко производится методом главных компонент, целью которого является такое уменьшение размерности пространства, при котором расстояния между точками существенно не меняются. На рис. 2 показаны первые две главные компоненты результатов определения водорода, угарного газа и метанола системой из 8 полупроводниковых сенсоров. Как следует из рисунка, набор сенсоров можно эффективно использовать для селективного детектирования газов и паров.

Для практических задач качественного и количественного определения газов больше подходит менее наглядный, но более удобный метод обработки экспериментальных данных с использованием искусственных нейронных сетей (ИНС). Конкретная реализация ИНС требует создания так называемого перцептрона — системы связи между искусственными нейронами. Число нейронов во входном слое соответствует количеству

Таблица 1

№	Фактическая концентрация, ppm			Концентрация по анализу, ppm		
	H ₂	CO	CH ₃ OH	H ₂	CO	CH ₃ OH
1	300 (–800)	0 (–8000)	0 (–8000)	274 (–1423)	0 (–10389)	0 (–9461)
2	0 (–8000)	300 (–800)	0 (–8000)	0 (–8818)	295 (–915)	0 (–9287)
3	0 (–8000)	0 (–8000)	300 (–800)	0 (–10725)	0 (–8987)	296 (–907)

независимых источников информации, например, количеству сенсоров в мультисенсорной системе. В данной работе число входных нейронов было равно 8, так как использовались 8 сенсоров. Число внутренних слоев перцептрона и количество нейронов в каждом слое подбирается эмпирически, например, в данной работе использовался перцептрон с тремя внутренними слоями по 9 нейронов в слое. Нейроны соседних слоев были соединены по принципу «каждый с каждым» (рис. 3). Количество нейронов в выходном слое определяется поставленной задачей. В данном случае одновременно анализировались три газа, поэтому выходной слой состоял из 3 нейронов. Как правило, при работе с ИНС вначале составляется обучающий файл, затем следует процедура обучения. При обучении ИНС на входные нейроны направляются специальным образом нормированные отклики сенсоров, а на

выходные нейроны — нормированные концентрации паров.

В результате исследований i газовых систем j сенсорами создавался многомерный массив данных $S_{i,j}$. Эти данные подвергались нормировке для удобства работы с искусственной нейронной сетью, конкретная реализация которой требовала ввода информации, представленной числами от –16000 до 16000, причем информация обрабатывалась тем достовернее, чем эти числа были ближе к 0. Нормировки для каждого сенсора отличались, потому что использовались максимальные значения отклика для каждого сенсора $S_{max,j}$:

$$X_{i,j} = \frac{24000S_{i,j}}{S_{max,j}} - 8000. \quad (3)$$

Таким образом, нормированные величины откликов сенсоров $X_{i,j}$ находились в числовом диа-

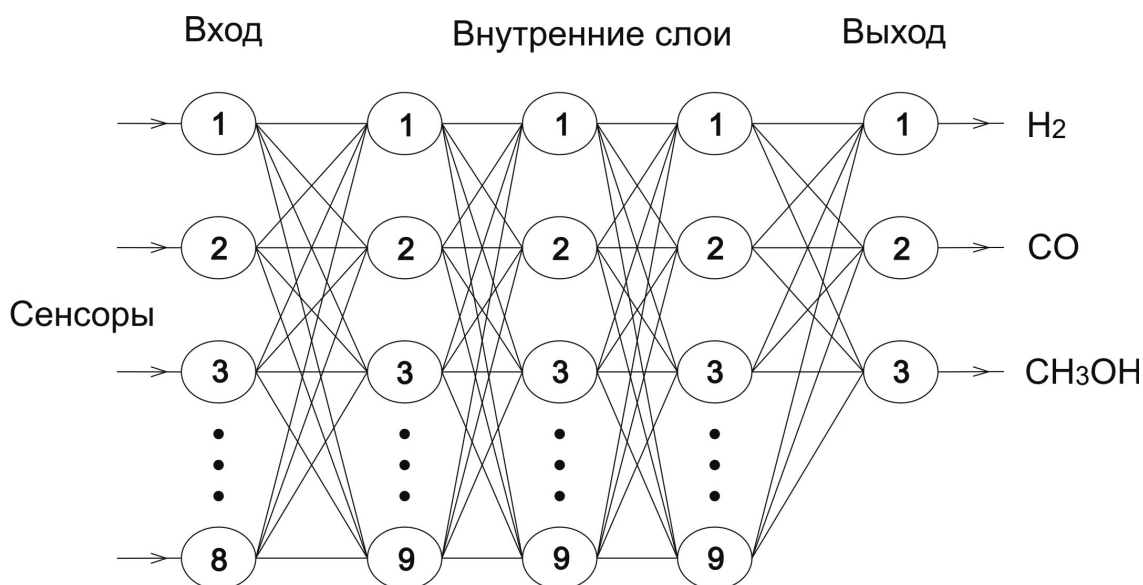


Рис. 3. Строение перцептрона при обработке результатов анализа искусственной нейронной сетью

пазоне от –8000 до 16000. По такому же принципу нормировались концентрации газов. В данной работе при составлении обучающего файла, нулевой концентрации приписывалось число –9000. После обучения ИНС была способна решать задачи качественного и количественного определения исследуемых паров, при этом нулевой концентрации газа соответствовали любые числа менее –8000. Типичные ответы на некоторые из задач приведены в табл. 1. В скобках указываются нормированные значения концентрации.

Относительная погрешность селективного определения концентрации в среднем составляла 11 %. Погрешность уменьшалась, если перед нейронной сетью не ставилась задача «узнавания» исследуемого объекта, то есть проводился только количественный анализ. После длительного перерыва сенсоры несколько изменяли свои характеристики, но и в этом случае относительная погрешность анализа не превышала 20 %.

ВЫВОДЫ

Показана принципиальная возможность селективного определения водорода, угарного газа и метанола системой полупроводниковых сенсоров. Было выявлено влияние легирующих добавок на предпочтительное детектирование водорода или метанола. В частности, подтверждена активность добавок сурьмы и лантана для детектирования

метанола. Важным результатом работы является вывод о значительном повышении селективности сенсоров в результате нанесения на их поверхность полимерных газоразделительных покрытий.

Авторы выражают благодарность компьютерной фирме «CAMO ASA», разработавшей программу «The Unscrambler», демонстрационная версия которой была использована в этой работе для обработки результатов методом главных компонент. Авторы благодарят И.В. Заенцева (root@ngs.intercon.ru), предоставившего разработанную им программу «Neural», представляющую собой простую и эффективную реализацию искусственных нейронных сетей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ изготовления полупроводникового чувствительного элемента / С.В. Рябцев, А.В. Шапошник // Патент России № 2096775. 1997.
2. П.В. Яковлев, А.В. Шапошник, В.С. Воищев, В.В. Котов, С.В. Рябцев. Определение газов полупроводниковыми сенсорами с полимерными покрытиями // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 3. С. 326—329.
3. В.В. Малышев, А.В. Писляков. Быстродействие полупроводниковых металлоксидных толстопленочных сенсоров и их чувствительность к различным газам в воздушной газовой среде // Сенсор. 2001. № 1. С. 2—15.