

АКУСТО- И ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ДАТЧИКИ

Ирха В. И., Марколенко П. Ю., Назаренко А. А., Слободянюк И.А.

*Одесская национальная академия связи им. А.С. Попова,
65029, Украина, г. Одесса, ул. Кузнечная, 1
phys@onat.edu.ua*

АКУСТО- ТА ОПТОЕЛЕКТРОННІ ГАЗОЧУТЛИВІ ДАВАЧІ

Ирха В. И., Марколенко П. Ю., Назаренко О. А., Слободянюк И.А.

*Одеська національна академія зв'язку ім. О.С. Попова,
65029, Україна, м. Одеса, вул. Ковальська, 1
phys@onat.edu.ua*

ACOUSTOELECTRONIC AND OPTOELECTRONIC GAS-SENSITIVITY DETECTORS

Irkha V. I., Markolenko P. Yu., Nazarenko A. A., Slobodyanyuk I.A.

*O.S. Popov Odessa national academy of telecommunications,
1 Kovalska St., Odessa, Ukraine, 65029
phys@onat.edu.ua*

Аннотация. Рассматриваются возможности расширения диапазона анализируемых веществ, увеличения чувствительности и стабильности в газовых датчиках, работающих на основе акусто – и оптоэлектронных эффектов. Показано, что образование кластеров различных конфигураций на поверхности полупроводника в процессе ее обработки различными методами приводит к существенным изменениям как электронных так и адсорбционных свойств полупроводникового материала. Получено изменение характеристик пьезоэлектрических сенсоров, использующих объемные и поверхностные акустические волны в пьезокристалле (резонансная частота колебаний, скорость распространения волн) при изменении массы адсорбируемого вещества на поверхности. Такие приборы работают в диапазоне нанogramм, а их чувствительность обратно пропорциональна площади электродов. При создании волоконно-оптических датчиков основными элементами являются оптическое волокно, светоизлучающие и светоприемные устройства и оптический чувствительный элемент. Кроме того, необходимы специальные линии для связи между этими элементами или для формирования измерительной системы с датчиком.

Ключевые слова: газочувствительный датчик, акусто– и оптоэлектронные эффекты, адсорбция, коэффициент отражения (поглощения) света, кварцевый резонатор, флюоресценция.

Анотація. Розглядаються можливості розширення діапазону аналізованих речовин, збільшення чутливості та стабільності в газових давачах, що працюють на основі акусто– та оптоелектронних ефектів. Показано, що утворення кластерів різноманітних конфігурацій на поверхні напівпровідника в процесі її оброблення різноманітними методами призводить до суттєвих змін як електронних, так і адсорбційних властивостей напівпровідникового матеріалу. Отримано зміну характеристик п'єзоелектричних сенсорів, що використовують об'ємні та поверхневі акустичні хвилі в п'єзокристалі (резонансна частота коливаль, швидкість поширення хвиль) при зміні маси адсорбованої речовини на поверхні. Такі прилади працюють в діапазоні нанogramм, а їх чутливість

обернено пропорційна площі електродів. При створенні волоконно-оптичних давачів основними елементами є оптичне волокно, світловипромінювальні і світлоприймальні пристрої та оптичний чутливий елемент. Крім того, необхідні спеціальні лінії для зв'язку між цими елементами або для формування вимірювальної системи із давачем.

Ключові слова: газочутливий давач, акусто– та оптоелектронні ефекти, адсорбція, коефіцієнт відбивання (поглинання) світла, кварцевий резонатор, флюоресценція.

Abstract. The possibility of widening of range of gases, which are being analysed, the increasing of sensitivity and stability of gas detectors, which operate based on acoustoelectronic and optoelectronic effects, are being considered. The possibility of widening of range of gases, which are being analysed, the increasing of sensitivity and stability of gas detectors, which operate based on acoustoelectronic and optoelectronic effects, are being considered. Formation of clusters of various configurations on a surface of the semiconductor during its processing by various methods leads to essential modifications of electronic and adsorption properties of a semiconducting material is shown. We have obtained a modification of characteristics of the piezoelectric sensors, which are using volume and superficial ultrasonic waves in a piezocrystal (a resonance frequency of oscillations, a wave velocity) at a modification of a mass of adsorbed material on a surface. Investigated devices work in the nano-grammes range, and their sensitivity inversely proportional to area of section of electrodes. At making of the fiber-optical detectors of gas the key elements of device are an light guide, light emitter both light receiver and an optical sensing element. Additionally the special circuits are necessary for connection between these devices or for forming of the full measuring system.

Key words: gas – sensitivity detector, aconstoclectronic and optoelectronic effects, adsorption, index of refraction (absorption) of light, quartz resonator, fluorescence.

В настоящее время опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию физико-химических процессов на поверхности полупроводниковых твердых тел. Влияние адсорбции газа на электронные параметры полупроводников изучалось отечественными и зарубежными исследователями [1, 2]. В последние годы интерес специалистов смещается в область исследования физических свойств наноразмерных кластерных структур полупроводников. Однако исследования физических механизмов процесса адсорбции молекул различных газов на поверхности полупроводниковых материалов сохраняет свою актуальность и необходимость для дальнейшего развития полупроводниковой электроники и микроэлектроники. Остаются неясными вопросы: почему одни полупроводниковые материалы обладают хорошей адсорбционной чувствительностью к одним газам в определенном диапазоне их концентраций, а другие соединения практически не изменяют свои физические характеристики при контакте с газом? При соблюдении каких условий можно наблюдать высокую чувствительность к компонентам газовой атмосферы, и при каких концентрациях можно пренебрегать влиянием других газов, присутствующих в газовой смеси? Какая физическая природа газовой чувствительности? При создании полупроводниковых микроэлектронных сенсоров газов требуются значительные объемы экспериментальных исследований. А для оптимизации этих процессов необходимо моделирование адсорбционной чувствительности полупроводников к различным газам, теоретическое ее описание зависимости от многочисленных параметров системы полупроводник – газ. Ведь перебрать все возможные комбинации материалов, легирующих добавок, газов экспериментально практически невозможно. Образование макро-, микро- и наноразмерных кластеров различных конфигураций на поверхности полупроводника в процессе ее обработки различными методами приводит к существенным изменениям как электронных, так и адсорбционных свойств полупроводникового материала. А это, в свою

очередь, расширяет спектр их применения. В литературе практически отсутствуют данные об акусто- и оптоэлектронных газочувствительных датчиках и решение данной задачи в ней не описано.

Цель данной статьи – определение возможности расширения диапазона анализируемых веществ и увеличения чувствительности в газовых датчиках, работающих на основе акусто- и оптоэлектронных эффектов и их стабильности.

Пьезоэлектрические сенсоры, использующие объемные и поверхностные акустические волны (ПАВ) в пьезокристалле, изменяют свои характеристики (резонансная частота колебаний, скорость распространения ПАВ) при изменении массы адсорбируемого вещества на поверхности.

Датчики, использующие ПАВ, представляют собой пластину из пьезоэлектрического материала (например, кварца), на которой имеются две группы гребенчатых электродов – излучателей и приемников акустических сигналов. Состояние поверхности, в частности, адсорбция тех или иных молекул газа оказывает влияние на процесс распространения волн, что приводит к изменению времени прохождения ПАВ или частоты генерации в соответствии с составом окружающей среды. Созданы датчики этанола, SO_2 , H_2 с чувствительностью порядка 10^{-4} %. Предложен также вариант создания датчика на основе слоя пористого пьезоэлектрического материала ZnO на подложке из кремния, предназначенного для анализа органических веществ.

Необходимо отметить, что, поскольку пьезокварц является абсолютно неселективным, для обеспечения избирательной адсорбции молекул газа на поверхность кварца наносится адсорбирующий слой. Так, чувствительность и избирательность по отношению к водороду достигается нанесением на поверхность пленки палладия, по отношению к диоксиду азота – пленки фталоцианинов, по отношению к сероводороду – активированного слоя оксида вольфрама WO_3 [3].

Приборы, чувствительные к массе адсорбируемого газа, работают в диапазоне нанограмм. Чувствительность прибора обратно пропорциональна площади электродов. Недостатком таких датчиков является необходимость регенерации датчика, которую желательно проводить после каждого измерения.

На основе кварцевого резонатора с нанесенной на его поверхности пленкой адсорбента разработаны индикаторы влажности «ИВА-1», «ИВА-2», индикатор микровлажности и концентрации кислорода «ОКА-1» [4], где диапазон измерения объемного содержания кислорода в водороде составляет $10^{-4} \dots 10^{-1}$ %.

Основными элементами волоконно-оптического датчика являются оптическое волокно, светоизлучающие (источник света) и светоприемные устройства, оптический чувствительный элемент. Кроме того, необходимы специальные линии для связи между этими элементами или для формирования измерительной системы с датчиком. Далее, для практического внедрения волоконно-оптических датчиков необходимы элементы системной техники, которые в совокупности с вышеуказанными элементами и линией связи образуют измерительную систему [5]. На рис. 1 представлена структурная схема такого газового датчика. Свет, излучаемый газом или светодиодом, поступает в сосуд с измеряемым газом через многомодовое оптическое волокно. Из проходящих через газ световых волн будут поглощаться только те, которые входят в спектр поглощения этого газа. Таким образом, подавая (также с помощью многомодового оптического волокна) выходящий из сосуда с газом свет на световой детектор, можно определить род газа и измерить его концентрацию.

Подобные газовые датчики можно использовать для дистанционного наблюдения за степенью загрязнения атмосферы (газами N_2O_2 , NH_3 , CH_4 и др.) и за концентрацией горючих газов (CH_4 , C_3H_8 и др.). Например, реализована система наблюдения за концентрацией газа CH_4 на расстоянии более 20 км [5]. Для повышения точности измерения можно применить метод двух длин волн.

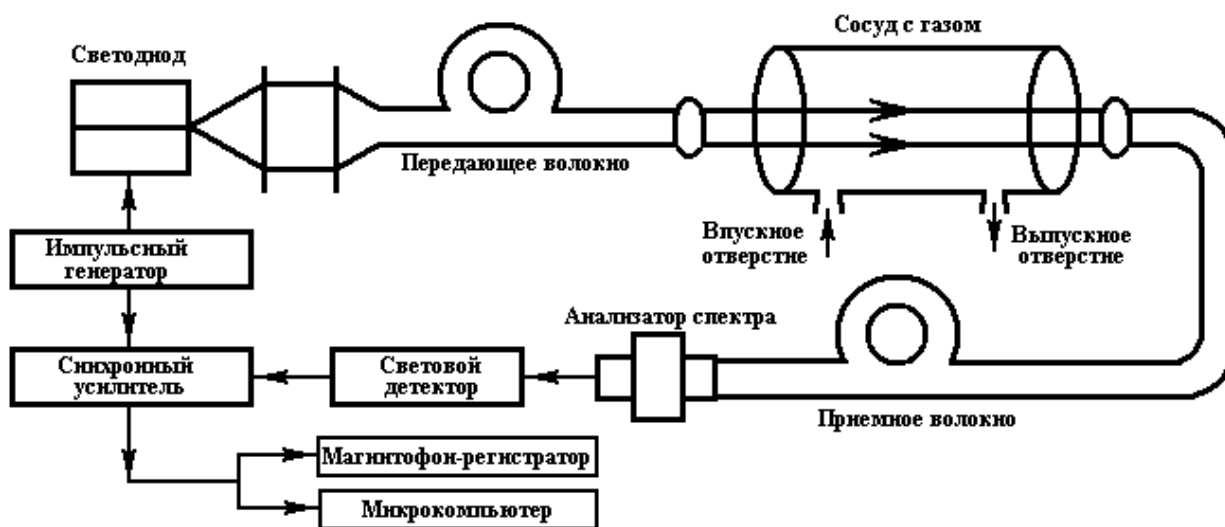


Рисунок 1 – Структурная схема волоконно-оптического датчика

Волоконно-оптические датчики широко используются в медицине, например, для измерения насыщенности крови кислородом при лечении и исследованиях болезней систем кровообращения и дыхания. На основе таких датчиков можно измерить концентрацию кристаллического вещества, введенного в кровь (например, зеленого индоцианина) или такие параметры, как pH , pO_2 , pCO_2 и т.п.

О создании подобных газоанализаторов промышленных выбросов указывается и в работе [6].

Если на пути распространения оптического излучения через световод размещать реагент, изменяющий свой цвет при взаимодействии с детектируемыми газами или электролитом, то оптический детектор в волоконно-оптической линии связи зафиксирует изменение светового потока в зависимости от концентрации состава анализируемой среды. Такие датчики называются еще оптродами. К их недостаткам необходимо отнести защиту от внешнего света (затемнение) и частую замену хромоформных реагентов. В миниатюрных недисперсионных инфракрасных датчиках газов в последнее время в качестве источника ИК-излучения стали применять нагретый полупроводник. В качестве реагента в настоящее время используют органические материалы, причем их состав подбирают таким образом, чтобы изменения окраски реагента соответствовало проникновению определенного газа в его объема. Таким образом добиваются избирательности волоконно-оптических датчиков к исследуемым газам.

Указанные датчики характеризуются довольно большой обнаружительной способностью и быстродействием. К недостаткам можно отнести сильную зависимость органического реагента от влажности исследуемой газовой среды. В качестве реагента для детектирования аммиака в [7] используют органические вещества на основе фталевой кислоты с желатиновым наполнителем. Перспективным, на наш взгляд, является и использование в качестве реагента для обнаружения водорода электрохромного триоксида вольфрама WO_3 , обладающего свойствами изменять свою окраску (синеть) при проникновении в него водорода.

Простейший оптоэлектронный датчик имеет малые размеры, так как может состоять из источника излучения (светодиода), фотоприемника и реагента (модулятора света). Действие таких датчиков основано на изменении интенсивности проходящего через модулятор (реагент) света от светодиода к фотоприемнику, либо отраженного от модулятора света под действием определенной физической величины. При этом происходит изменение коэффициента поглощения (отражения) света в реагенте, что приводит к изменению тока

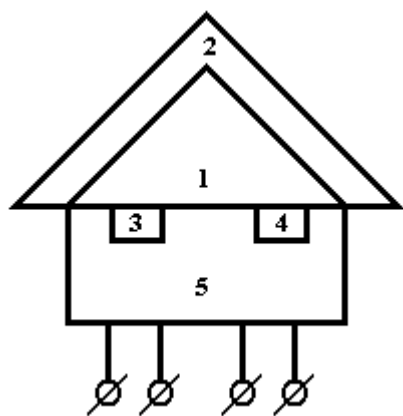


Рисунок 2 – Структура оптоэлектронного датчика:
 1 – равнобедренная прямоугольная призма из оптически прозрачного материала; 2 – слой реагента; 3 – светодиод; 4 – фотоприемник; 5 – корпус для фотоприемника и светодиода

фотоприемника, который и является функцией концентрации определенного газа. На рис. 2 приведена структура такого оптоэлектронного датчика.

Оптические свойства полупроводников при адсорбции газов характеризуются изменением комплексного показателя преломления, действительная и мнимая части которого определяют, в частности, долю отраженного от пленки полупроводника светового потока и долю потока, поглощенного в такой пленке. Соответственно, для нахождения коэффициента поглощения света в полупроводнике и показателя преломления обычно проводят измерения интенсивности, света, прошедшего через полупроводник и отраженного от него. Как правило, такие измерения проводятся в некотором спектральном интервале с целью нахождения тех или иных особых точек спектра (край собственного поглощения, красная граница примесного поглощения и т.д.).

Причина изменения коэффициента поглощения (отражения) света реагентом при помещении оптоэлектронного датчика в газовую среду состоит в следующем. Между детектируемым газом и поверхностью реагента могут существовать короткодействующие силы. Расположение атомов на поверхности

твердого тела образует нечто вроде шахматной доски, задающих концентрацию возможных центров адсорбции. Атомы газа, сталкиваясь с поверхностью, могут либо отскочить обратно в газовую среду, либо занять один из этих центров путем образования поверхностной химической связи.

Процесс адсорбции приводит к понижению свободной энергии любой замкнутой системы, содержащей только свободную поверхность и атомы или молекулы в газовой среде. При этом происходит уменьшение поверхностного натяжения, которым сопровождается адсорбция. При достаточно высоких температурах и давлениях поверхностное натяжение некоторых материалов может стать отрицательным. Это значит, что поверхность нестабильна и может произойти ее реконструкция. В принципе реконструкция поверхности может происходить и при положительных значениях поверхностного натяжения. При этом будет осуществляться изменение коэффициента поглощения (отражения) света от реагента в зависимости от концентрации газа. Реконструкция поверхности в большинстве случаев приводит именно к уничтожению или значительному сокращению числа оборванных связей, характеризующихся высокой энергией. Следовательно, наиболее естественное взаимодействие между реагентом и газовой атмосферой будет заключаться в насыщении оборванных связей путем образования локальной химической связи на поверхности. Однако может существовать и другая возможность, обусловленная слабыми экранирующими свойствами реагента. Возможно образование ионной связи, при которой происходит перенос заряда между атомом (молекулой) адсорбата и объемом реагента, что, в свою очередь, тоже приведет к изменению интенсивности проходящего через реагент света. Авторами [8, 9] в качестве газочувствительного элемента (модулятора) в оптоэлектронном датчике газа использовался кристалл карбида кремния, поверхность которого адсорбирует аммиак и при этом происходит изменение коэффициента поглощения света в ИК-области спектра. По величине тока фотоприемника можно судить о концентрации анализируемого газа. Для увеличения чувствительности оптоэлектронного датчика аммиака [7] на кристалл карбида кремния наносился реагент из органического вещества, хорошо пропускающий свет. Такие датчики работают при комнатной температуре.

Разработан датчик, в котором флуоресценция чувствительного элемента зависит от содержания кислорода в газовом потоке. В качестве чувствительного элемента в нем используется пленка из флуоресцентного материала толщиной 0,3...0,8 мкм, нанесенная на подложку. При этом для получения эффекта флуоресценции используется возбуждающее излучение 0,2...0,65 мкм через газовый поток, содержащий кислород.

Создан датчик кислорода, в котором интенсивность термолюминесценции зависит от концентрации кислорода в среде, в качестве газочувствительного элемента используется полимерная пленка, находящаяся в контакте с газом и одновременно под действием ультрафиолетового излучения, датчик постепенно нагревается от 70 до 130°C, термолюминесценция указывает на наличие кислорода в газе. Известен способ определения наличия кислорода в окружающей среде с помощью люминесцентного материала, в котором кислород оказывает тушащее действие на интенсивность и длительность свечения люминесценции.

Можно также использовать эффект изменения коэффициента отражения прозрачных пленок PdO при адсорбции водорода [2]. При контакте с водородом пленка восстанавливается до Pd, который является отражателем. Такой газовый датчик работает при комнатной температуре.

Использование современной интегральной технологии в процессе создания газочувствительных элементов открывает перспективы для создания на одной подложке не только комплекса различных датчиков, но и промежуточных усилителей и микропроцессора, осуществлявшего комплексную обработку информации, поступающей на вход микроминиатюрного многоканального газоанализатора. Не исключается и введение в систему отдельных блоков из полупроводниковых датчиков, работающих на других физических и физико-химических принципах.

Структурная схема такого датчика для контроля токсичных и горючих газов модели ST 210 фирмы General Monitors Corp. приведены на рис. 3. Чувствительный элемент 1 состоит из тонкопленочного полупроводникового датчика 2 с нагревателем 3. Термистор 4 осуществляет контроль температуры и подключен к входу интегральной схемы 5, задачей которой является поддержание требуемой рабочей температуры датчика 2. Выходы элемента 1 через устройство контроля работоспособности датчика 15, АЦП 14 включены на вход микропроцессорного устройства 9, к которому также подключены детектор падения напряжения 7 и переключатель напряжения 6. Один выход устройства 9 через усилители подается на вход цифровых индикаторов 10, другой – через АЦП 11 на вход усилителя нормированного выходного сигнала 12. Два остальных выхода устройства 9 подаются на входы запоминающего устройства 8 и переключателя режима «Автоматическая самокалибровка», что позволяет сравнивать поступившую информацию с данными, имеющимися в памяти запоминающего устройства.

Рядом фирм разработаны микрогазоанализаторы для автомобилей и для измерения горючих газов. Такие датчики имеют встроенный микропроцессор, точно-матричный жидкокристаллический детектор и встроенное малогабаритное печатающее устройство.

Таким образом, необходимо отметить, что использование акусто- и оптоэлектронных свойств в полупроводниковых чувствительных элементах газовых датчиков позволяет расширить диапазон анализируемых веществ, сделать их менее энергоемкими, минимизировать размеры и легко состыковывать с последующими электронными устройствами для обработки сигнала. Для разработки указанных типов датчиков, чувствительных к различным газам, а также для их использования необходимо иметь четкие представления о протекающих в них физико-химических процессах при воздействии на них определенного газа.

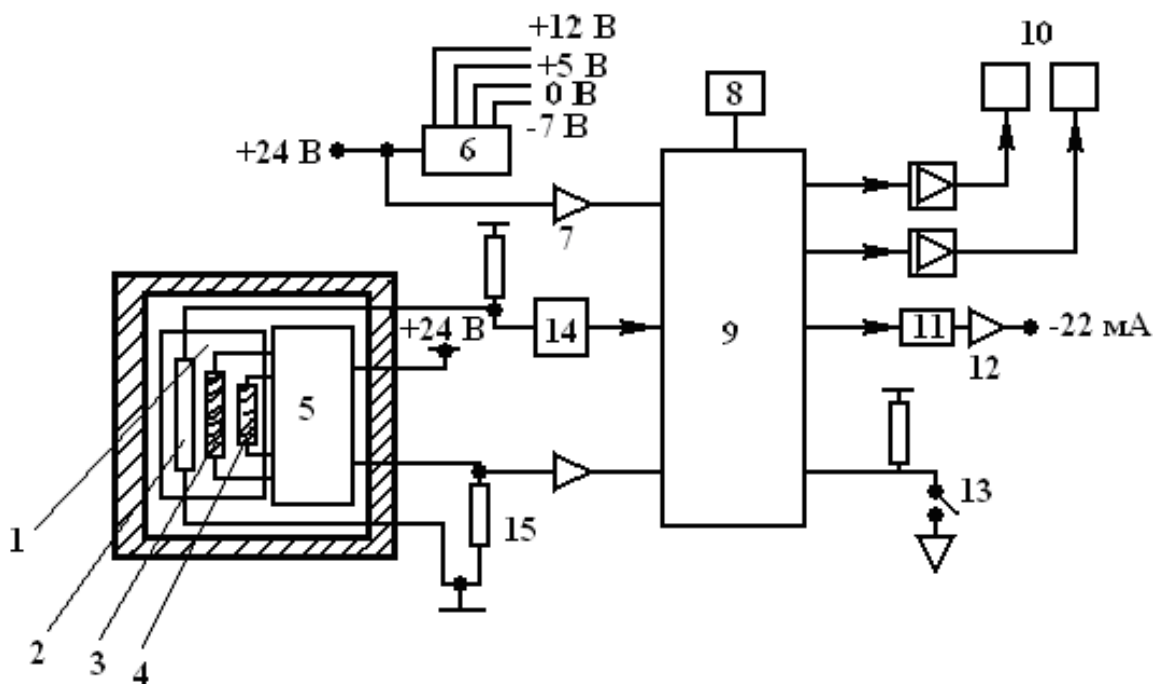


Рисунок 3 – Структурная схема интегрального газового датчика

В заключение можно сказать следующее: в работе представлены материалы о возможности расширения диапазона анализируемых веществ, увеличения чувствительности и стабильности в газочувствительных датчиках, работающих на основе акусто- и оптоэлектронных эффектов. Показаны возможности выбора материала и его параметры при создании газочувствительных датчиков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Вашпанов Ю.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников / Ю.А. Вашпанов, В.А. Смынтына. – Одеса: Астропринт, 2005. – 216 с.
2. Ирха В.И. Полупроводниковые газовые сенсоры / Ирха В.И. – Одеса, 1996. – 92 с.
3. Евдокимов А.В. Микроэлектронные датчики химического состава газов / А.В. Евдокимов, М.Н. Муршудли, В.И. Подлепецкий // Зарубежная электронная техника. –1988. – № 2 (321). – С. 3-39.
4. Бутурлин А.И. Индикатор микровлажности и концентрации кислорода в водороде / А.И. Бутурлин, А.Я. Дикевич, С.А. Крутоверцев // Электронная промышленность. –1982. – Вып. 2. – С. 62-63.
5. Окоси Т. Волоконно-оптические датчики / Окоси Т., Окомото К., Оцу М. – Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 256 с.
6. Ирха В.И. Германиевый ИК модулятор света для многокомпонентных газоанализаторов промышленных выбросов/ В.И. Ирха, И.М. Викулин, Ю.Н.Максименко //Методы и приборы газового анализа: сб. научн. тр. ВНИИАП. – К., 1990. – С. 33-37.
7. А.с. СССР №1809670А1 МКИ G 01 N 21/01. Оптоэлектронный датчик для определения аммиака в окружающей среде/ И.М. Викулин, В.И. Ирха, Ю.Н.Максименко. – №4532535, заявлено 25.06.1990, опубл. 10.10.1992.
8. Ирха В.И. Оптоэлектронный датчик аммиака/В.И. Ирха, Е.А. Васильковская // Микроэлектронные датчики в машиностроении: тез. докл. Всесоюзной конф., 20-22 нояб. 1990. – Ульяновск, 1990. – С.93.
9. А.с. СССР №1618123 МКИ G 01 N 27/02. Оптоэлектронный датчик / В.И. Ирха, И.М. Викулин, В.М.Баранов. – №4492323, заявлено 29. 08. 1988, опубл. 01.09.1990.

REFERENCES:

1. Vashpanov Yu. A., Smyntyna V. A.. Adsorption sensitivgt of semiconductors/ Yu. A .Vashpanov, V. A. Smyntyna. – Odessa.: Astroprint, 2005. – 216 p.
2. Irkha V.I. Semiconductors gas sensors. – Odessa, 1996. – 92 p.
3. A.I. Evdokimov, M.N. Murshudly, V.I. Podlepetzky. Microelectronic detectors of chemical gas composition //Foreing electronic technics. – 198/ - N2(321). – P.3-39.
4. A.I. Buturlin. A.Ya. Dikevich, S.A. Krutovertsev. The indicator of microhumidity and concentration of oxigen in hydrogen //Electronic industry. – 1982. – Is. 2. – P. 62-63.
5. T. Okose, K. Okomoto, M. Otsu. Fiber –optical detectors //L.: Energy – Atom – Publisher. Is. 1990. – 256 p.
6. V.I. Irkha, I.M. Vikulin, Yu. N. Maksimenko. Germanium IR – modulator of light for the manycomponent gas detectors of industrial emissions //Methods and devices of gas analis: Articles of scientific reports of VNIIP. – K., 1990. – P. 33-37.
7. A.s. of USSR N1809670A1 MKI G01N21/01. Optoelectronic detector for indentification of ammonium in inviromonts / I.M. Vikulin, V.I. Irkha, Yu. N. Maksimenko. – N4532535, Announce 25.06.1990. Publ. 10.10.1992.
8. V.I. Irkha. E.a.Vasilkovskaja. Optoelectronic detector of ammonium/Microelectronic detectors in mashine building. Thesis of reports in National conf., 20-22 November 1990. – Uljanovsk. – 1990. – P. 93.
9. A.s. of USSR N1618123 MKI G 01 N 27/02. Optoelectronic detector / V.I. Irkha, I.M. Vikulin, V.M. Baranov. – N4492323, Announce 29.08.1988. Publ. 01.09.1990.