

На правах рукописи



ЛАШКОВ Андрей Витальевич

**ФОРМИРОВАНИЕ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ
МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ И ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 05.27.01 – Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы
на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Таганрог - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.»

Научный руководитель:

Сысоев Виктор Владимирович

доктор технических наук, доцент, профессор кафедры физики ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Официальные оппоненты:

Рембеза Станислав Иванович,

доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой полупроводниковой электроники и наноэлектроники ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Бедная Татьяна Алексеевна,

кандидат технических наук, доцент, заместитель директора Политехнического института (филиала) ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», г. Таганрог

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

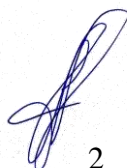
Защита состоится «20» декабря 2018 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.208.23 в Южном федеральном университете по адресу: Ростовская обл., г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, корп. Е, ауд. Е-306.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке Южного федерального университета по адресу: г Ростов-на-Дону, ул. Пушкинская, 148 и на сайте <http://hub.sfedu.ru/diss/>

Отзыв на автореферат в 2-х экз., заверенный печатью организации и оформленный согласно «Положению о порядке присуждения ученых степеней» (п. 28), с указанием ФИО (полностью) лица, представившего отзыв, почтовым адресом, наименованием организации, его должности в этой организации, телефона и адреса электронной почты, просим направлять в ЮФУ по адресу: 347922, Россия, Ростовская область, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2, корпус "Е", лаб. 112, ученому секретарю совета Д212.208.23 Исаевой А. С.

Автореферат разослан «___» _____ октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.



Исаева Алина Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из магистральных направлений современного материаловедения и микроэлектронного производства является разработка микросенсорных устройств, обеспечивающих технические аналоги органов чувств человека. В результате сейчас хорошо развиты и широко применяются микроэлектронные приборы, заменяющие или имитирующие работу всех органов чувств, кроме обоняния, что обусловлено как сложностью самого объекта – газовой фазы, имеющей, как правило, много компонент, так и сложностью требуемого оборудования. Для решения задачи детектирования состава окружающей среды в последнее время все большее значение приобретают газовые сенсоры, которые имеют малые размеры и относительно низкую себестоимость [1]. Так как в силу фундаментальных ограничений с помощью одного сенсора невозможно проводить газовый анализ подобно хроматографу или спектрометру, сенсоры объединяют в мультисенсорную линейку. В этом случае последняя выполняет функцию генерации векторных сигналов, которые после обработки методами распознавания образов позволяют распознавать газы или газовые смеси. Данный подход соответствует работе обонятельной системы млекопитающих и поэтому соответствующие мультисенсорные устройства часто называют системами искусственного обоняния.

В настоящее время основными направлениями при разработке таких систем являются поиск материалов и конструкций мультисенсорных линеек, которые должны удовлетворять требованиям современного микро- и наноэлектронного производства дешевых устройств. В связи с этим поиск новых материалов и формирование новых мультисенсорных линеек с относительно низкой стоимостью в рамках микроэлектронного производства является **актуальной научно-технической задачей**, которая определила цель и задачи диссертационной работы.

Целью диссертационной работы является разработка конструкций, технологии изготовления и исследование свойств мультисенсорных термokatалитических и хеморезистивных элементов для микроэлектронных систем искусственного обоняния, а также изучение особенностей их применения.

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка газоаналитических мультисенсорных элементов на основе дискретных термokatалитических сенсоров и их миниатюризация на единой кристаллической подложке в виде мультиэлектродного термokatалитического чипа и исследование их отклика к различным газам.

2. Разработка способа распознавания газовых смесей с помощью газоаналитических мультисенсорных элементов на основе дискретных термokatалитических сенсоров и мультиэлектродного термokatалитического чипа.

3. Разработка технологических и конструктивных основ создания га-

зового сенсора из титановой нити, подвергнутой анодированию с образованием мезопористого оксидного слоя, состоящего из нанотрубок TiO_2 , а также сенсорных элементов и мультисенсорных устройств на основе такого сенсора и исследование их отклика к различным газам.

4. Разработка способа нанесения атомарно-тонкого графена в виде нанолента на мультиэлектродный чип и исследование их электрофизических и хеморезистивных свойств в составе мультисенсорной линейки.

5. Разработка способа нанесения и исследование электрофизических и газочувствительных свойств вискеров сульфида титана для формирования мультисенсорных хеморезистивных элементов.

6. Разработка метода анализа газов с помощью импедансной спектрометрии хеморезистивных элементов.

Объектом исследования являются газоаналитические мультисенсорные линейки на основе термокаталитических и хеморезистивных сенсоров и их газочувствительные характеристики, а также импедансная спектрометрия как способ получения газоаналитического векторного сигнала.

Методы исследования. Для исследования свойств и физико-технических характеристик развитых мультисенсорных элементов применялись методы оптической и электронной микроскопии, Рамановской спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, метод ядерного магнитного резонанса, эксклюзионная хроматография, сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия, микроскопия в ИК-диапазоне. Для изготовления мультисенсорных элементов применялись методы микроэлектронного производства – катодное и магнетронное распыление, фотолитография и ультразвуковая микросварка. Для измерения электрических и газочувствительных характеристик разработанных мультисенсорных элементов использовались лабораторные газосмесительные установки на основе газопроницаемых трубок и барботирования растворов аналитов с применением прецизионных контроллеров массового расхода газа, высокоточные источники питания, многоканальные мультиметры, программируемый анализатор полупроводниковых параметров, цифровой генератор синусоидального напряжения, импедансметры, мультиплексоры и другие электроизмерительные платы.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработан способ распознавания горючих газов на основе обработки векторного сигнала линейки термокаталитических элементов с помощью методов распознавания образов.

2. Обнаружен хеморезистивный эффект в титановой нити, окисленной методом анодирования с образованием мезопористого

оксидного слоя, состоящего из радиально-ориентированных нанотрубок TiO_2 , проявляющийся при температурах выше 70°C .

3. Разработан способ нанесения атомарно-тонких нанолент графена, имеющих латерально расширенную структуру, на мультиэлектродный чип с целью формирования мультисенсорной хеморезистивной линейки.

4. Разработан способ нанесения и исследован хеморезистивный эффект в вискерах сульфида титана, в том числе при воздействии ультрафиолетового излучения.

5. Предложен метод распознавания газов в рамках импедансной спектроскопии путем обработки комплексного сопротивления хеморезистивных элементов.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Разработаны конструкции новых мультисенсорных линеек на основе дискретных термокаталитических сенсоров и сенсоров из окисленного титана, которые могут использоваться для селективного детектирования горючих газов и паров органических веществ.

2. Разработана методика изготовления и конструкция газового сенсора на основе титановой нити, окисленной анодированием с образованием мезопористого оксидного слоя, состоящего из нанотрубок TiO_2 .

3. Разработан прототип мультисенсорного чипа, содержащего четыре термокаталитических элемента, векторный сигнал которого позволяет выполнить распознавание паров органических веществ.

4. Разработан прототип хеморезистивного мультисенсорного чипа на основе самоорганизующихся нанолент графена, имеющих латерально расширенную структуру, которые позволяют увеличить хеморезистивный отклик таких элементов при детектировании паров органических веществ в сравнении с известными сенсорами на основе графена.

5. Разработан прототип хеморезистивного мультисенсорного чипа на основе вискеров сульфида титана, имеющего отклик к парам изопропанола и бензола при комнатной температуре.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Способ изготовления мультисенсорных линеек на основе термокаталитических элементов дискретного типа имеющих неоднородные параметры, сформированных как навесным монтажом, так и по микроэлектронной технологии на однокристалльном чипе, позволяющих селективно детектировать примеси газов-восстановителей в воздухе.

2. Способ изготовления и конструкция газового сенсора на основе титановой нити с мезопористым слоем, состоящим из нанотрубок TiO_2 , имеющего хеморезистивный отклик к парам спиртов при нагреве выше 70°C . Мультисенсорные линейки, составленные из таких сенсоров, отличающихся толщиной титана, позволяют генерировать векторный сигнал, селективный к виду спиртов.

3. Способы изготовления однокристалльных газоаналитических мультисенсорных элементов на основе самоорганизующихся нанолент графена или матричного слоя вискеров сульфида титана, которые имеют селективный хеморезистивный отклик к парам органических веществ при комнатной температуре.

4. Метод распознавания газов с помощью анализа комплексного сопротивления (импеданса) твердотельных хеморезистивных элементов путем построения их эквивалентных схем и использования емкостных и резистивных компонентов этих схем для формирования газоаналитического векторного сигнала.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием современного стандартного измерительного оборудования, воспроизводимостью и согласованностью полученных данных, калибровкой газосмесительного оборудования, а также сравнительной проверкой полученных в работе результатов с данными, известными из литературы.

Внедрение результатов работы. Предложенный в работе способ использования дискретных термокаталитических сенсоров для формирования мультисенсорных линеек апробирована в НПЦ «Газотрон-С» (г. Саратов) при изготовлении новых электроизмерительных стендов для калибровки сенсоров. Методы мультиплексного измерения электрических свойств наноматериалов и анализа импедансометрических данных использованы в производственной деятельности ООО «НИИ перспективных технологий и материалов» (г. Саратов). Исследования частично поддерживались в рамках следующих проектов: грант фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе У.М.Н.И.К., № 9553 р/14177, гранты ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 14.В37.21.1076, 14.В37.21.1219, гранты Минобрнауки РФ в рамках госзадания 8.236.2014/К, 16.1119.2017/4.6. Способы изготовления мультисенсорных линеек, способы измерения характеристик хеморезистивных и термокаталитических газовых сенсоров и развитие программно-аппаратные комплексы применяются в учебном процессе для студентов направлений подготовки по специальностям 16.03.01 – Техническая физика и 18.03.01 – Химическая технология в Физико-техническом институте Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.

Апробация результатов работы. Материалы диссертации были представлены на научно-технических конференциях: всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Инновации и актуальные проблемы техники и технологий» (Саратов, 2010), серии международных научно-технических конференций «Математические методы в технике и технологиях» - ММТТ-24 (Саратов, 2011), ММТТ-25

(Волгоград, 2012), 43-й ежегодной студенческой конференции университета Западного Кентукки (Боулинг Грин, США, 2013), серии Всероссийских конференций и школ для молодых ученых «Системы обеспечения техносферной безопасности» (Таганрог, 2014-2018), 10-го международного семинара по электроосаждаемым наноструктурам (Обервезель на Рейне, Германия, 2014), международной Сибирской конференции по управлениям и коммуникациям - SIBCON (Омск, 2015), 14-й конференции IEEE по сенсорам (Бусан, Южная Корея, 2015), II Всероссийском семинаре памяти Ю. П. Волкова «Современные проблемы биофизики, генетики, электроники и приборостроения» (Саратов, 2015), серии международных научно-технических конференций «Актуальные проблемы электронного приборостроения» (Саратов, 2016, 2018).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 33 печатных работы, из которых: 4 статьи в рецензируемых российских научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 4 статьи в зарубежных научных журналах, включенных в международные базы цитирования (Scopus, Web of Science), 19 тезисов и материалов докладов на всероссийских и международных конференциях, а также 2 патента РФ на изобретение, 2 патента РФ на полезную модель и 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав с выводами, заключения и приложения. Материал диссертации изложен на 158 страницах машинописного текста, включая 78 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 224 наименований, включающий работы автора.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, показаны научная новизна и научно-практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрено современное состояние развития систем искусственного обоняния на основе мультисенсорных линеек и методов распознавания образов. Активное развитие смартфонов и других мобильных телекоммуникационных устройств создает новые ниши для миниатюрных газоаналитических устройств, сравнимых по своим возможностям с биологическим носом. Поэтому в главе рассмотрены принципы функционирования газоаналитических устройств, симулирующих работу обонятельной системы млекопитающих, часто называемых в литературе системами вида «электронный нос». Показано, что такие устройства включают три группы компонентов: мультисенсорную линейку как первичный преобразователь, генерирующий векторный сигнал к воздействию газов, аналого-цифровой преобразователь данного векторного сигнала и программный комплекс,

построенный на основе методов распознавания образов, который формирует экспертные выводы по идентификации исследуемой газовой смеси. В главе проведен обзор методов обработки мультисенсорных векторных сигналов. Особое внимание уделено методу главных компонент (МГК) и линейно-дискриминантному анализу (ЛДА), которые показали свою эффективность и были использованы в диссертационной работе. Введено понятие селективности распознавания газов как расстояния между центрами кластеров, соответствующих газам, в искусственном фазовом пространстве.

В главе также кратко представлены физические принципы функционирования существующих сенсоров газа, таких как кондуктометрические полимерные сенсоры, кондуктометрические металлооксидные сенсоры, газочувствительные сенсоры на основе полевого транзистора, электрохимические сенсоры, сенсоры на пьезоэлектрических кристаллах, сенсорные преобразователи на основе поверхностных акустических волн, оптические сенсоры, термokatалитические сенсоры и биосенсоры, которые нашли применение в системах искусственного обоняния в составе мультисенсорных линеек. Отмечено, что одним из традиционных принципов газовых сенсоров является термokatалитический. Уступая в чувствительности и спектре регистрируемых газовых смесей полупроводниковым сенсорам и реагируя главным образом на горючий тип газов, данный вид сенсоров имеет ряд преимуществ: большой срок эксплуатации, стабильность характеристик, в том числе и при высоких концентрациях газов, наименьшее время отклика в сравнении с другими типами газовых сенсоров, низкую себестоимость. Не в меньшей степени удовлетворяют требованиям низкой стоимости, малых размеров, долговечности, стабильности и малого энергопотребления полупроводниковые датчики из оксида металла. В главе приведены сводные данные исследований различных групп, обобщающие результаты разработки сенсоров на основе хеморезистивного эффекта за последние годы, в том числе на основе новых перспективных двумерных материалов типа графена.

Тем не менее, составление мультисенсорных линеек на основе указанных элементов как первичных преобразователей для систем искусственного обоняния еще недостаточно изучено, что и предопределило, в частности, задачи исследования, результаты которых представлены в настоящей диссертационной работе.

Вторая глава посвящена возможности реализации мультисенсорной газоаналитической линейки на основе термokatалитических элементов. В результате предварительных исследований ряда коммерческих дискретных термokatалитических сенсоров для исследования был выбран сенсор производства НПЦ «Газотрон-С» (Россия) и описаны его структура, электрические и газочувствительные характеристики (**Рисунок 1**). На

основе этих сенсоров была составлена мультисенсорная линейка, состоящая из 9 сенсоров, и экспериментально исследован ее отклик к органическим парам с последующей обработкой методом ЛДА. Полученные результаты продемонстрировали принципиальную возможность успешного использования данного типа сенсоров для селективного распознавания горючих газовых смесей на примере воздействия пропана, метана и СО (Рисунок 2).

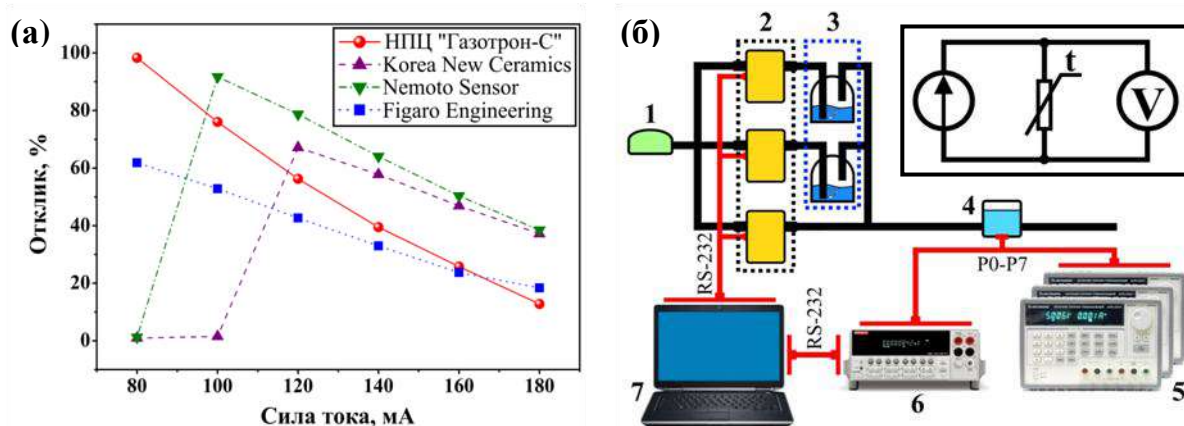


Рисунок 1 – Зависимость отклика термокаталитических сенсоров от силы тока при воздействии паров ацетона (а), 300 кррт. Экспериментальная установка для исследования газочувствительных характеристик линейки сенсоров (б): 1 – насос; 2 – регуляторы потока; 3 – склянки Дрекселя; 4 – газовая камера; 5 – источники питания; 6 – цифровой мультиметр; 7 – персональный компьютер. Врезка: электрическая схема включения сенсора в измерительную цепь

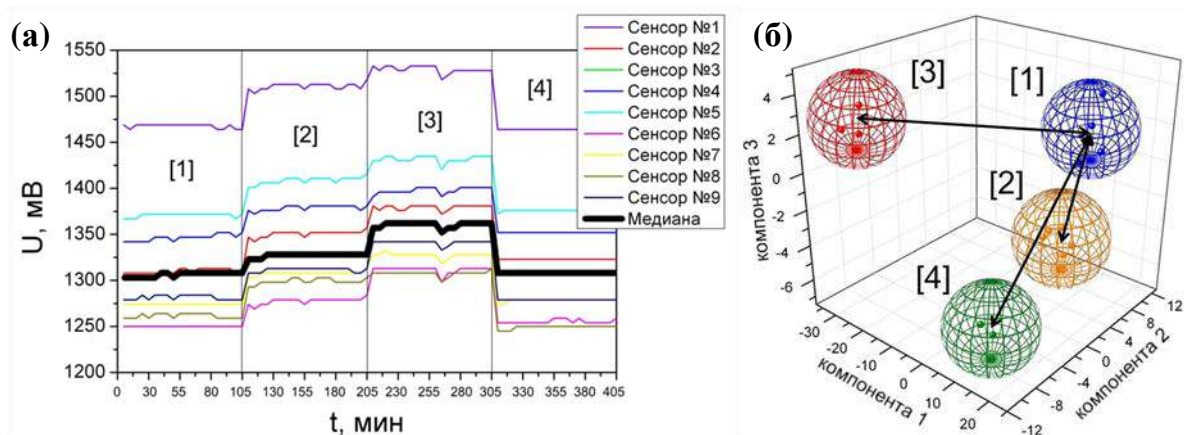


Рисунок 2 – Изменение величин сигналов линейки термокаталитических сенсоров (а) и результат обработки ЛДА векторных сигналов этих сенсоров (б) к воздействию искусственного воздуха (1), метана, концентрация в смеси с воздухом 6900 ррт (2), пропана - 4300 ррт (3), оксида углерода - 61,5 ррт (4)

Применение неравномерных условий работы (неодинакового нагрева) позволяет добиться более существенного различия между векторными сигналами мультисенсорной линейки, полученными к различным газовым смесям, и, следовательно, получить более селективный отклик.

С целью миниатюризации было апробировано исполнение мульти-

сенсорной линейки на основе термокаталитических элементов на единой подложке (чипе) путем нанесения каталитического материала на меандровые тонкопленочные дорожки, 1 мкм толщиной, из Pt (Рисунок 3а-г). Показано, что векторный сигнал, полученный даже от четырех сенсорных элементов, расположенных на чипе, позволяет селективно различать органические пары (Рисунок 3г). При этом габаритные размеры такого чипа существенно меньше габаритов линейки, состоящей из дискретных сенсоров, и основной задачей для дальнейшей оптимизации мультисенсорных термокаталитических элементов является снижение теплоотвода, например путем применения микронагревательных подложек.

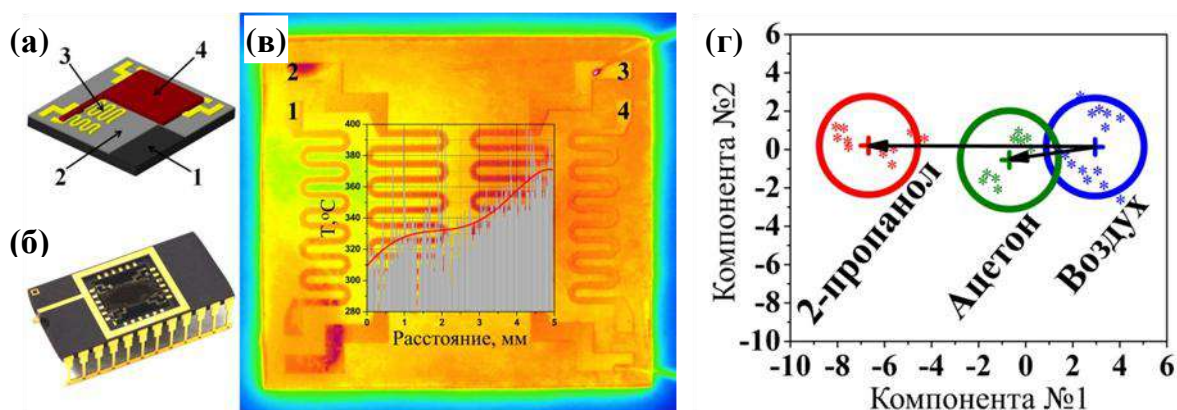


Рисунок 3 – Термокаталитический мультисенсорный чип: а) структурная схема: 1 - кремниевая подложка; 2 - диэлектрический слой из оксида кремния; 3 - платиновые электроды-нагреватели; 4 - керамический поликристаллический слой Al_2O_3 , пропитанный катализаторами $PdCl_2$, H_2PtCl_6 ; б) фотография чипа; в) ИК-фотография чипа под градиентным нагревом, на врезке показано изменение температуры нагрева на участке длиной ~5 мм; г) обработка векторных сигналов мультисенсорного термокаталитического чипа к воздуху, смеси ацетон/воздух (концентрация 350 Кррт), смеси изопропанол/воздух (концентрация 70 Кррт) с помощью ЛДА

В третьей главе рассмотрено формирование сенсора на основе титановой нити, толщиной около 100 мкм, окисленной в рамках анодирования с образованием мезопористого поверхностного слоя, состоящего из радиально-ориентированных нанотрубок TiO_2 с внутренним диаметром до 100 нм (Рисунок 4). Толщина титановой нити и характеристики сенсора определяются, в первую очередь, временем анодирования (до 28 ч.). При применении такой нити аналогично известным термокаталитическим сенсорам рабочая температура определяется величиной приложенного рабочего тока, в то время как каталитические свойства - оксидным мезопористым слоем.

Обнаружено, что при невысоких значениях рабочего тока сопротивление таких сенсоров увеличивается вследствие протекания термокаталитического или калориметрического эффектов, а при более высоких значениях тока - уменьшается из-за уменьшения сопротивления

оксида вследствие хеморезистивного эффекта. При этом рабочая температура проявления хеморезистивного эффекта находится в диапазоне 60-70 °С согласно данным ИК-микроскопии.

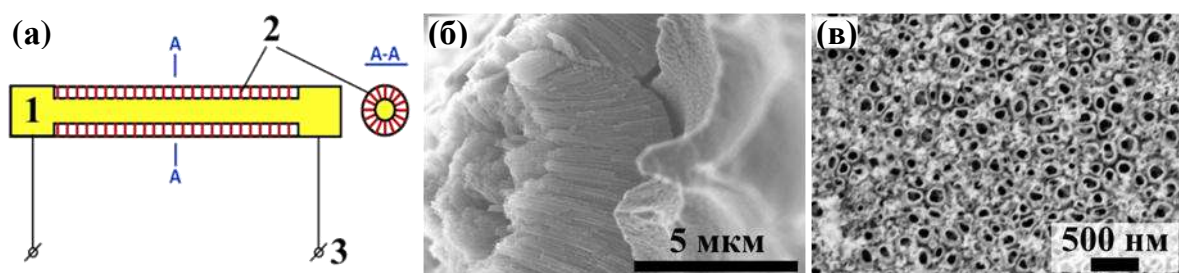


Рисунок 4 – Схематическое изображение (а) и электронные фотографии поверхности анодированной нити Ti: вид сбоку (б) и сверху (v) на нанотрубки TiO₂. 1 – нить Ti; 2 – слой TiO₂; 3 – измерительные электроды

На основе Ti нити был развит ряд сенсорных устройств, из которых наиболее эффективным является применение моста Уинстона. Для примера на [Рисунке 5а](#) показано изменение разности потенциалов в диагонали моста, в котором плечами использованы два сенсора с различной толщиной титановой нити, анодированных в течении 10 ч. и 20 ч., при воздействии изопропанола, концентрация 20 кррт. Рабочий ток через оба сенсора составлял 170 мА.

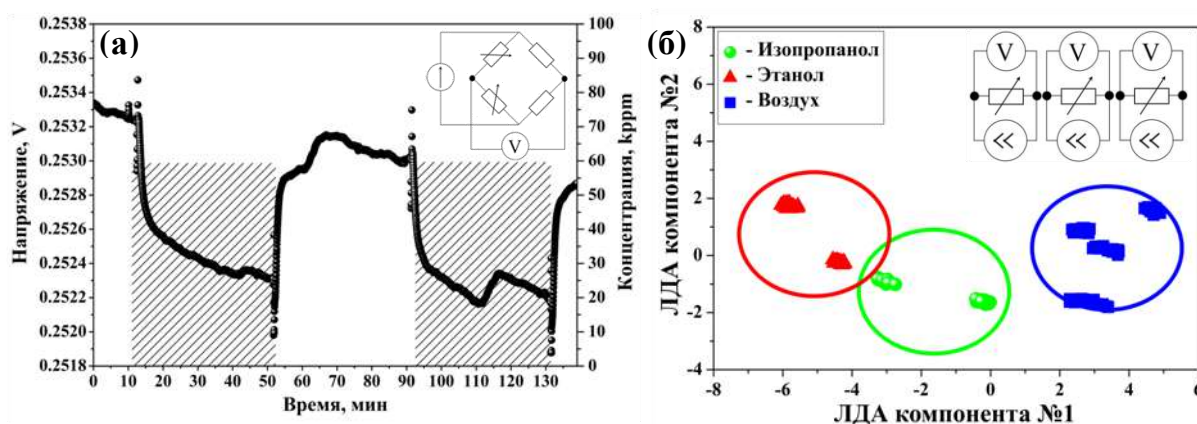


Рисунок 5 – Характеристики газовых сенсоров из окисленной титановой нити: (а) изменение разности потенциалов в диагонали моста, включающего два сенсора, при воздействии паров изопропанола концентрацией 20 кррт; (б) обработка векторных сигналов мультисенсорной линейки из 3-х сенсоров с различной толщиной титана к воздуху (1), смеси ацетон/воздух (2), смеси изопропанола/воздух (3) с помощью ЛДА; концентрация аналитов 60 кррт

Составление мультисенсорных линеек из таких сенсоров, с разной толщиной титана после анодирования нити, например, в течении 10, 20 и 25 ч., позволило селективно отличить воздействие паров этанола и изопропанола после обработки векторного сигнала методом ЛДА ([Рисунок 5б](#)).

В четвертой главе приведены результаты исследования латерально расширенных графеновых нанолент (рГНЛ), которые рассматриваются в

качестве перспективных материалов для функциональной микро- и наноэлектроники. Качественная оценка процесса синтеза материала осуществлялась характеризацией промежуточных углеродных структур, используемых для изготовления рГНЛ, с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и эксклюзионной хроматографии. Развитые в процессе синтеза рГНЛ были исследованы при помощи Рамановской спектроскопии. Для охарактеризации структуры рГНЛ была использована сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) в условиях высокого вакуума (Рисунок 6а-б). Средняя высота рГНЛ составила 0,25 нм, а профили высоты продемонстрировали ширину рГНЛ, равную 2,4 нм. С помощью сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) показано, что ширина запрещенной зоны образцов рГНЛ составляла около $\sim 2,64$ эВ, а из оптических измерений $\sim 1,5$ эВ.

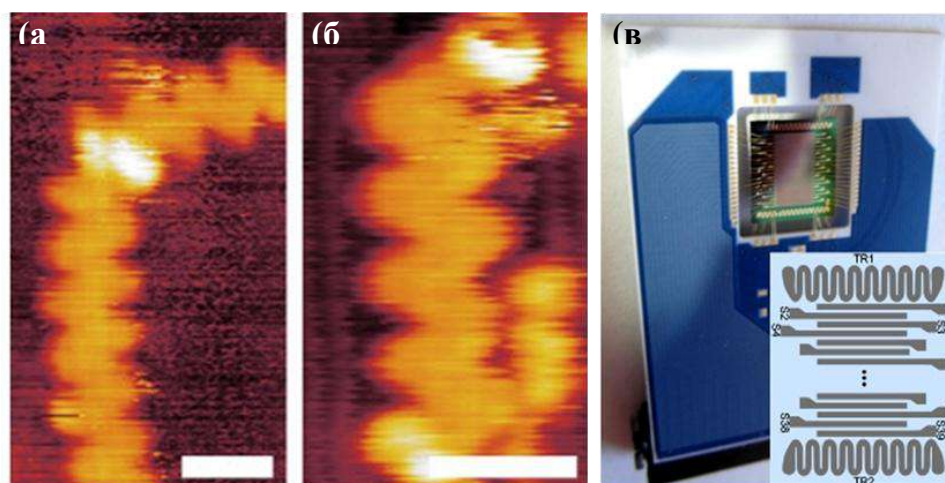


Рисунок 6 – СТМ-изображения рГНЛ (а-б). Отрезки для масштабирования - 3 нм. Фотография мультиэлектродного 50-штырькового керамического чипа (в). На врезке схема кремниевой подложки чипа с 39 Pt электродами и 2 терморезисторами

В ходе работы была развита методика по нанесению этого материала в виде атомарно-тонкого пленочного слоя на мультиэлектродный чип с целью изучения хеморезистивного эффекта, заключающаяся в вытягивании слоя из раствора (Рисунок 7). В качестве чипа была использована кремниевая подложка из окисленного кремния размером 9×10 мм², оборудованная измерительными 39 Pt электродами с межэлектродным зазором ~ 70 мкм и двумя Pt терморезисторами, а также нагревателями на обратной стороне (Рисунок 6в). Осажденная на поверхность чипа пленка рГНЛ образовывала токопроводящие переходы между измерительными электродами.

На Рисунке 8 показано типичное изменение сопротивления одного сенсорного элемента мультиэлектродного чипа с рГНЛ при воздействии паров метанола и изопропанола, концентрацией 500 ppm в среде азота, при

комнатной температуре и нагреве до 100 °С, и обработка полученного векторного сигнала всей мультисенсорной линейки чипа с помощью ЛДА.

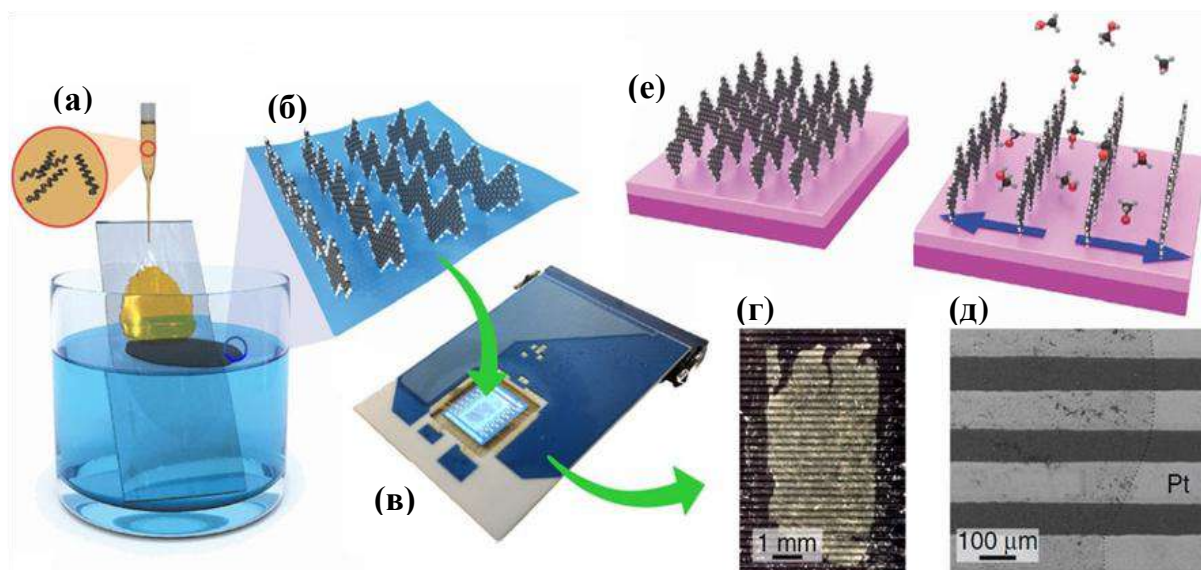


Рисунок 7 – Методика изготовления мультисенсорного чипа на основе рГНЛ: межфазная самосборка углеродных нанолент (а); схема самосборки нанолент на поверхности воды (б); мультиэлектродный чип с пленкой рГНЛ (в); фотография активной области чипа (г); СЭМ-изображение фрагмента пленки рГНЛ на мультиэлектродной структуре (д); схема возможной интеркаляции молекул спирта, которая может способствовать уменьшению проводимости пленки рГНЛ (е)

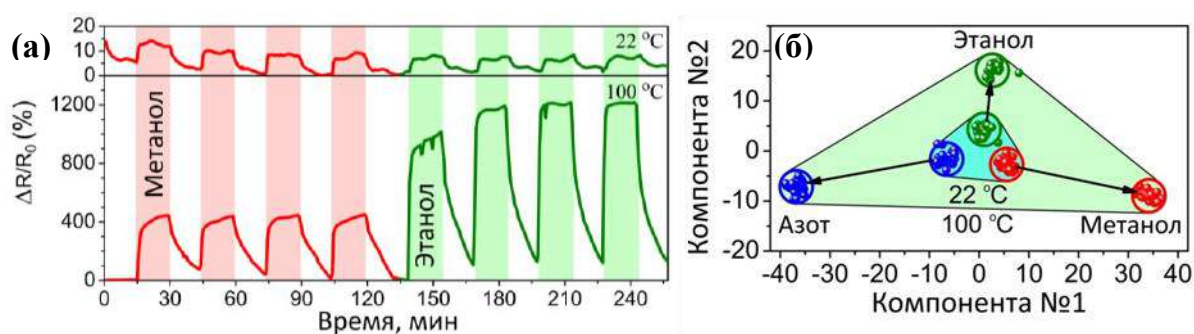


Рисунок 8 – Газочувствительные характеристики мультисенсорного чипа на основе рГНЛ: (а) – изменение сопротивления при воздействии двух спиртов, концентрация 500 ррт в среде азота; (б) обработка векторного сигнала чипа, работающего при комнатной температуре и 100 °С, с помощью ЛДА

Увеличение температуры нагрева чипа до 100 °С вело к увеличению величины сенсорного сигнала и селективности мультисенсорной линейки. Полученные данные существенно превышают результаты, достигнутые ранее для сенсоров на основе графена.

В пятой главе описано применение вискеро́в сульфи́да титана, синтезированных при высоких температурах в ампулах, для формирования прототипа газоаналитического мультисенсорного устройства хеморезистивного типа. Вискеры имели длину 100-200 мкм, ширину несколько

микрометров, толщину – в субмикронном диапазоне (Рисунок 9а). Апробирована методика нанесения матричного слоя вискеро́в на поверхность мультисенсорного чипа, заключающаяся в i) формировании суспензии вискеро́в в растворе, ii) ультразвуковом диспергировании, iii) нанесении суспензии капельным методом на поверхность мультieleктродного чипа. На Рисунке 9б показана поверхность чипа с нанесенным слоем вискеро́в.

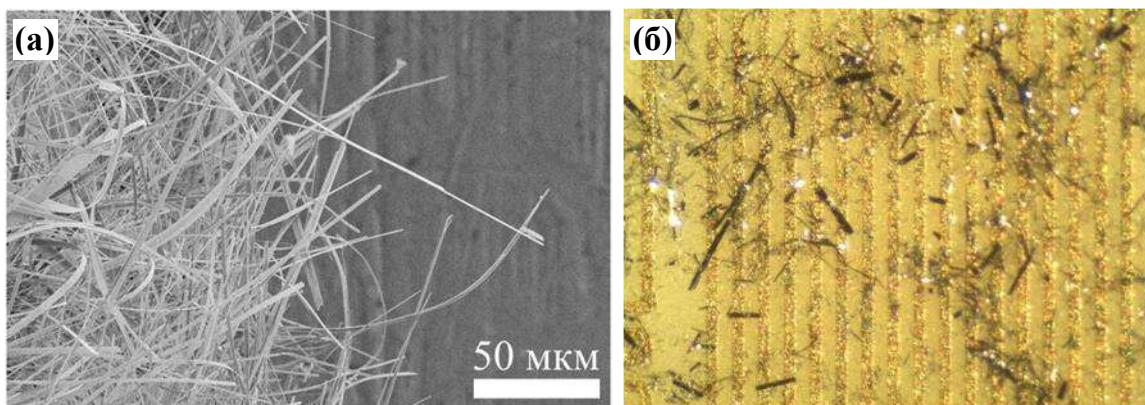


Рисунок 9 – Вискеро́ы TiS_3 , полученные методом высокотемпературного синтеза: а) фотография свежесинтезированных вискеро́в; б) матричный слой вискеро́в на поверхности мультieleктродного чипа

Измерения хеморезистивных характеристик таких сенсоров были проведены при температурах от комнатной до 100 °С. Дополнительно была использована активация сенсорных элементов УФ-излучением ($\lambda=365$ нм), позволившая существенно увеличить амплитуду хеморезистивного отклика при комнатной температуре. Для примера на Рисунке 10 показано увеличение сопротивления сенсоров при воздействии органических паров (бензол, изопропанол, 100 ppm) в смеси с сухим воздухом, в условиях УФ-активации. Различия в отклике сенсоров мультисенсорной линейки позволяют генерировать векторный сигнал, который оказывается селективным к виду газовой смеси (Рисунок 11).

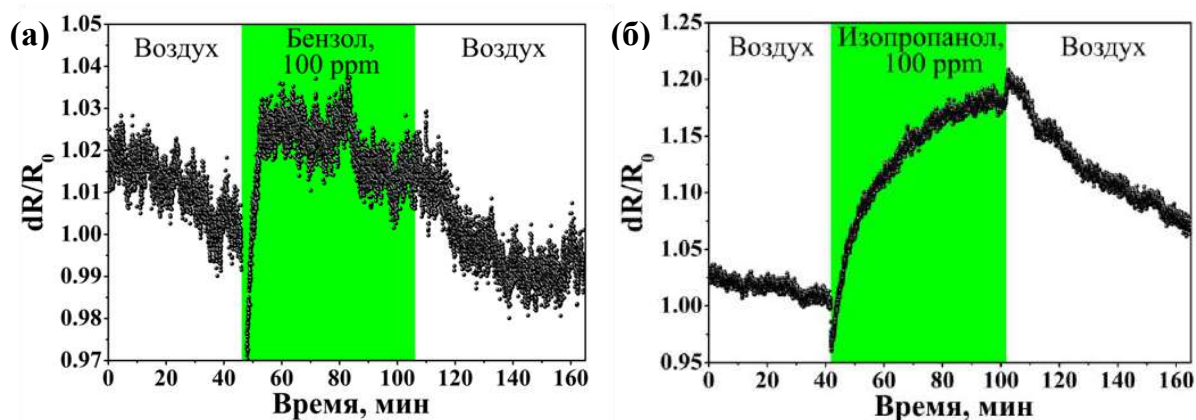


Рисунок 10 – Изменение сопротивления отдельного хеморезистивного элемента на основе вискеро́в TiS_3 при воздействии паров бензола (а), 100 ppm, изопропанола (б), 100 ppm, при комнатной температуре и дополнительной активации с помощью УФ-излучения, $\lambda=0,365$ мкм

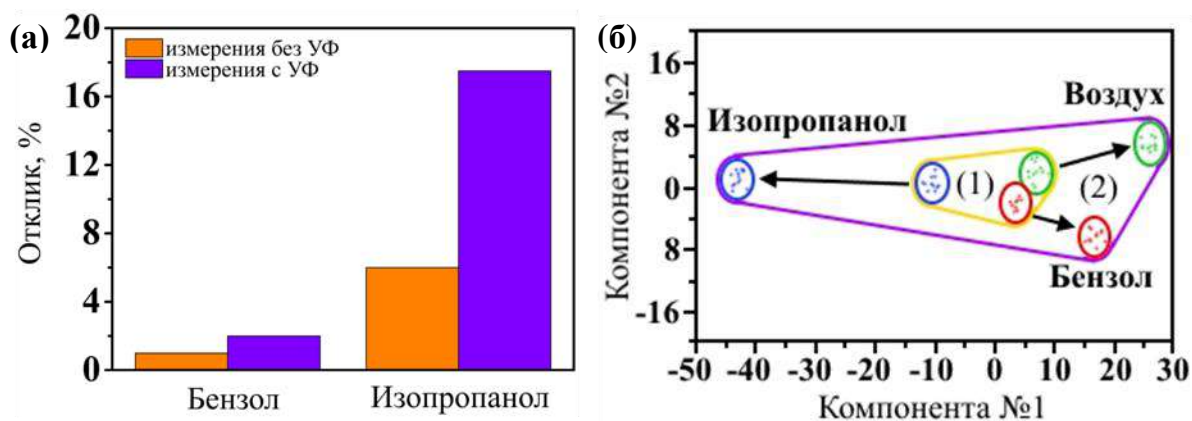


Рисунок 11 – Отклик сенсорного элемента на основе вискероов TiS_3 при комнатной температуре без и с дополнительной активацией УФ-излучением к парам бензола и изопропанола, концентрацией 100 ppm (а). Обработка векторного отклика мультисенсорной линейки чипа на основе вискероов TiS_3 , работающей при комнатной температуре без (1) и с дополнительной активацией УФ-излучением (2), к тестовым парам (б)

В шестой главе рассмотрена методика использования импедансной спектроскопии для измерения комплексного сопротивления хеморезистивных элементов с целью его обработки методами распознавания образов. Использовались различные хеморезистивные материалы, в том числе поликристаллический слой титаната калия. Для примера на Рисунке 12 приведены импедансные характеристики ряда хеморезистивных элементов мультieleктродного чипа, описанного в Главе 3, на основе этого материала.

На основе исследования комплексного сопротивления была составлена эквивалентная электрическая схема хеморезистивного элемента, рассчитываемая из импеданса: $Z = (1/R_1 + j\omega C)^{-1} + (1/R_2 + A^{-1}(j\omega)^n)^{-1}$, где C соответствует «геометрической» емкости между электродами, ограничивающими хеморезистивный элемент, R_1 – омическому сопротивлению этого элемента. В случае наличия значительной зарядки сенсорного сегмента чипа, что часто наблюдается в хеморезистивных оксидах, в его эквивалентную схему включают дополнительную параллельную цепь, содержащую сопротивление R_2 и элемент постоянной фазы CPE , импеданс которого описывается как: $Z = A^{-1}(j\omega)^{-n}$, где A - параметр, физический смысл которого связан с показателем степени или $CPE-T$; n – показатель степени или $CPE-P$.

Все эти величины зависят от концентрации и подвижности свободных носителей заряда в газочувствительном полупроводниковом материале, что влияет на соответствующий спектр импеданса и изменение его компонент.

На Рисунке 12в приведено распределение параметров импеданса одного элемента при воздействии разных газовых сред, позволяющее даже визуально отличить их. Причем размерность векторного мультисенсорного

сигнала можно существенно «расширить», используя такое распределение для ряда сенсорных элементов, например, трех, что приводит к генерированию 15-мерного сигнала. Для обработки таких сигналов в работе был использован МГК, с помощью которого было показано, что кластеры векторных сигналов такой «мультисенсорной системы», соответствующих разным газам, существенно различаются, что позволяет идентифицировать вид газовой смеси.

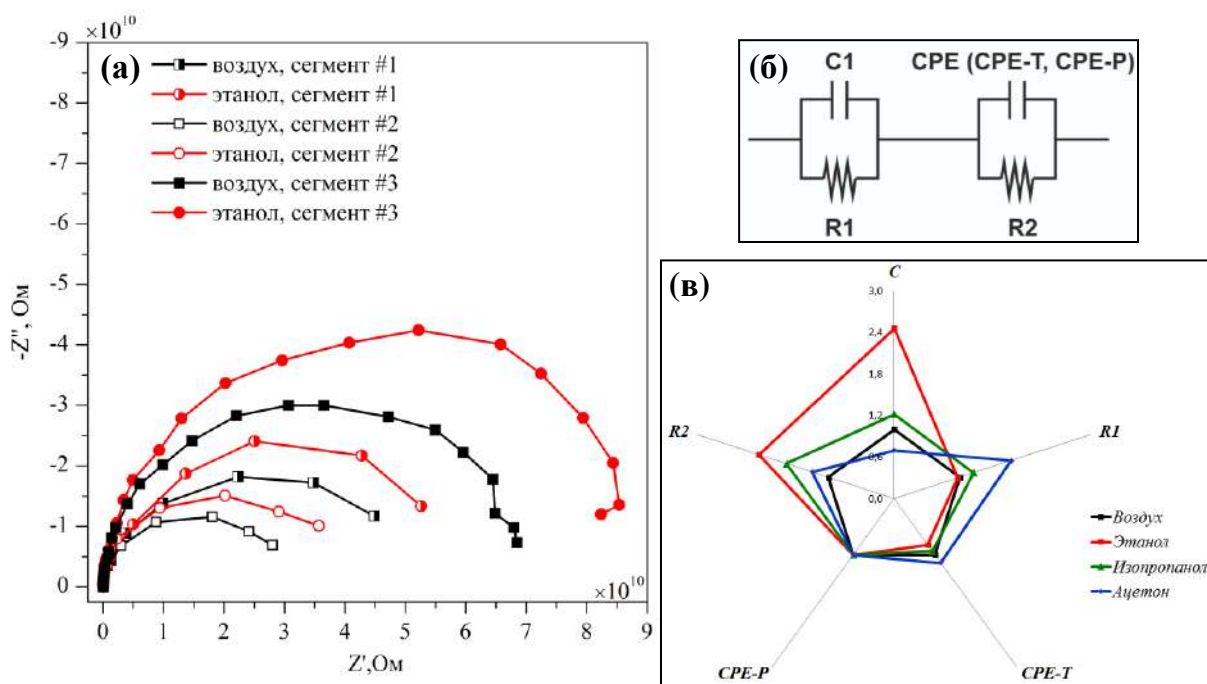


Рисунок 12 – Импедансные характеристики сенсорных элементов мультисенсорного чипа на основе поликристаллического слоя титаната калия: а) диаграмма Коула-Коула импеданса трех сенсорных элементов при воздействии чистого воздуха и смеси воздух/этанол, концентрация 1000 ppm; приложенное напряжение 0,2 В; б) эквивалентная электрическая схема, рассчитанная из спектра импеданса; в) распределение величин элементов эквивалентной электрической цепи одного сенсорного сегмента чипа, полученное при воздействии воздуха и трех тестовых газовых сред - этанола, изопропанола, ацетона, концентрация 1000 ppm в воздухе

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы. В целом, выполнен комплекс исследований по изучению формирования новых мультисенсорных линеек на основе термokatалитических элементов и хеморезистивных элементов из различных материалов и разработке методик по их применению к анализу газов. Из основных результатов можно выделить следующие.

1. Показано, что формирование мультисенсорных линеек из термokatалитических элементов как дискретного типа, так и на одном кристалле, позволяет изготавливать газоаналитические первичные преобразователи, сигнал которых содержит информацию о виде газовой смеси.

2. Предложен новый газовый сенсор, изготовленный на основе титановой нити, окисленной методом анодирования с образованием мезопористого оксидного слоя, состоящего из радиально-ориентированных нанотрубок TiO_2 , имеющий хеморезистивный отклик к парам спиртов. Составленные из таких сенсоров мультисенсорные линейки позволяют различить вид спиртов.

3. Сформированы газоаналитические мультисенсорные элементы на основе атомарно-тонкой пленки самоорганизующихся нанолент графена и матричного слоя вискеро-сульфида титана, которые имеют селективный хеморезистивный отклик при комнатной температуре.

4. Все рассмотренные в работе мультисенсорные линейки, основанные на различных типах сенсорных элементов, являются пригодными для применения в составе газоаналитических систем, в частности для селективного обнаружения паров различных спиртов. При этом различием между ними является величина коэффициента газочувствительности, определяемая как отношение газового отклика к концентрации газа: для термокаталитического сенсора она составляет 0,8 %/кppm, для элементов термокаталитического чипа – 0,03 %/кppm, для сенсоров на основе анодированной титановой нити – 0,006 %/кppm, для хеморезистивных элементов на основе графеновых нанолент вискеро-сульфида титана – 2172 %/кppm и 175 %/кppm, соответственно. Селективность, определяемая как среднее евклидово расстояние между центрами кластеров в ЛДА-пространстве, выше для мультисенсорных линеек на основе дискретных термокаталитических сенсоров (2743 ед.), сопоставимо для рГНЛ и сульфида титана (52,2 ед. и 47,8 ед., соответственно) и для термокаталитического чипа и линейки анодированных нитей (6,5 ед. и 4,9 ед., соответственно).

5. Развита методика распознавания газов с помощью анализа комплексного сопротивления (импеданса) твердотельных хеморезистивных элементов, которая может быть применена для расширения возможности применения мультисенсорных линеек.

Список используемых источников

1. Мясников, И. А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И. А. Мясников, В. Я. Сухарев, Л. Ю. Куприянов, С. А. Завьялов – М.: Наука, 1991. – 327 с.

2. Burgués, J. Low power operation of temperature-modulated metal oxide semiconductor gas sensors / J. Burgués, S. Marco // Sensors. – 2018. – V. 18. – № 2. – P. 339.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в центральных изданиях, включенных в перечень периодических изданий ВАК Минобрнауки РФ:

1. **Лашков А. В., Доброхотов В. В., Сысоев В. В.** Термокаталитический мультисенсорный чип // Известия ЮФУ.

Технические науки. – № 9. – 2014. – С. 195-201.

2. **Лашков А. В.**, Анашкин Ан. Ал., Анашкин Ал. Ан., Мусатов В. Ю., Сысоев В. В. Оценка возможности применения термokatалитических сенсоров для формирования газоаналитических мультисенсорных систем // Датчики и системы. – 2013. – № 5. – С. 38-42.

3. **Лашков А. В.** О влиянии неравномерного нагрева линейки термokatалитических датчиков на распознавание газовых смесей // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2013. – № 1 (69). – С. 39-43.

4. Мащенко А. А., **Лашков А. В.**, Мусатов В. Ю., Сысоев В. В. Разработка нейрочипов на ПЛИС для обработки сигналов мультисенсорных систем для идентификации газов // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2010. – № 4(51). – Вып. 3. – С. 164-167.

В периодических изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus:

5. Varezhnikov A. S., Fedorov F. S., Burmistrov I. N., Plugin I. A., Sommer M., **Lashkov A. V.**, Gorokhovskiy A. V., Nasibulin A. G., Kuznetsov D. V., Gorshenkov M. V., Sysoev V. V. The room-temperature chemiresistive properties of potassium titanate whiskers versus organic vapors // Nanomaterials. – 2017. – V. 7. – 455 (11 pp.).

6. Pour M. M., **Lashkov A.**, Radocea A., Liu X., Sun T., Lipatov A., Korlacki R. A., Shekhirev M., Aluru N. R., Lyding J. W., Sysoev V., Sinitskii A. Laterally extended atomically precise graphene nanoribbons with improved electrical conductivity for efficient gas sensing // Nature Communications. – 2017. – V. 8. – 820 (9 pp.).

7. Fedorov F., Vasilkov M., **Lashkov A.**, Varezhnikov A., Fuchs D., Kübel Ch., Bruns M., Sommer M., Sysoev V. Toward new gas-analytical multisensor chips based on titanium oxide nanotube array // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – 9732 (9 pp.).

8. Fedorov F., Podgainov D., Varezhnikov A., **Lashkov A.**, Gorshenkov M., Burmistrov I., Sommer M., Sysoev V. The potentiodynamic bottom-up growth of the tin oxide nanostructured layer for gas-analytical multisensor array chips // Sensors. – 2017. – V. 17. – 1908 (12 pp.).

В сборниках трудов международных конференций, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science и Scopus:

9. Васильков М. Ю., Федоров Ф. С., **Лашков А. В.**, Варезников А. С., Соломатин М. А., Сысоев В. В. Применение нанотубулярного диоксида титана для газовых сенсоров // Материалы XII Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения (АПЭП 2016)», 22-23 сентября 2016 г., Саратов, Саратов. госуд. техн. ун-т. Изд-во: ООО «Амирит». Т. 2. С. 104-106.

10. Fedorov F. S., Podgainov D. V., Varezhnikov A. S.,

Lashkov A. V., Dykin V. S., Toimil-Molares M. E., Sysoev V. V. The gas multisensor chip fabricated by direct electrochemical deposition of tin oxide // Proceedings of IEEE Sensors 2015 conference, November 1-4 2015, Busan, South Korea. P. 910-913.

11. Burmistrov I. N., Varezchnikov A. S., Musatov V. Yu., **Lashkov A. V.**, Gorokhovskiy A. V., Sysoev V. V. Room temperature gas sensing with potassium titanate nanowires // Proceedings of IEEE Sensors 2015 conference, November 1-4 2015, Busan, South Korea. P. 1593-1596.

12. **Lashkov A. V.**, Dobrokhotoy V. V., Sysoev V. V. The gas-analytical multisensor chip based on monolithic catalyst elements // Proceedings of 2015 International Siberian conference on Control and Communications (SIBCON), 21-23 мая 2015 г., Омск. Секция 2. Доклад 8-33 (4 pp).

Патенты:

13. Патент 2641017 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/407. Способ изготовления мультиэлектродного газоаналитического чипа на основе мембраны нанотрубок диоксида титана / Федоров Ф. С., Васильков М. Ю., Сысоев В. В., **Лашков А. В.**, Варежников А. С.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю. А. - №2016123295; заявл. 10.06.2016 г.; опубл. 15.01.2018, Бюл. № 2. – 18 с.

14. Патент 2625543 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/407. Мультисенсорный газоаналитический чип на основе титаната калия и способ его изготовления / Сысоев В. В., Бурмистров И. Н., Варежников А. С., Мусатов В. Ю., **Лашков А. В.**, Гороховский А. В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю. А. - № 2015157210; заявл. 29.12.2015; опубл. 14.07.2017, Бюл. № 20. - 15 с.

15. Патент 152059 Российская Федерация, МПК G 06 F 19/00, G 05 D 21/00, G 06 N 3/02, G 01 N 27/407. Устройство для экспресс-контроля состава газовой среды / Мащенко А. А., Мусатов В. Ю., Сысоев В. В., Варежников А. С., **Лашков А. В.**; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю. А. - № 2013120449/08; заявл. 30.04.2013; опубл. 27.04.2015, Бюл. № 12. - 5 с.

16. Патент 148987 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/00. Устройство для определения состава газовой среды / Мащенко А. А., Мусатов В. Ю., Сысоев В. В., Варежников А. С., **Лашков А. В.**; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю. А. - №2014100130/28; заявл. 09.01.2014; опубл. 20.12.2014, Бюл. № 35. - 5 с.

Свидетельства о регистрации программного обеспечения для ЭВМ:

17. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015611598, Российская Федерация. Интерфейс для многоканальной измерительной системы / **А. В. Лашков**, В. В. Сысоев; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю. А. - №2014662550; заявл. 04.12.14; опубл. 20.02.15, Реестр программ для ЭВМ. - 1 с.

18. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011617857, Российская Федерация. Обработка потока данных (по протоколу RS-232), генерируемых мультисенсорной системой при воздействии газов / Варежников А. С., Сысоев В. В., Мусатов В. Ю., Машенко А. А., **Лашков А. В.**; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВПО СГТУ имени Гагарина Ю.А. - № 2011616092; заявл. 11.08.2011, опубл. 07.10.11, Реестр программ для ЭВМ. - 1 с.

Личный вклад автора. В работах [1-3, 12] вклад автора заключается в изготовлении термokatалитического чипа и исследовании электрических и газочувствительных свойств термokatалитических элементов, в анализе и обработке данных методами распознавания образов; в работах [5, 7-11, 13, 14] - автор исследовал газочувствительные свойства структур на основе оксида титана в различных температурных режимах работы; в работе [6] - автором был обнаружен хеморезистивный эффект при исследовании сенсорных характеристик латерально расширенных графеновых нанолент; в работах [4, 15-17] - автором изготовлены прототипы газоаналитических устройств и программный комплекс к ним; в работе [18] - разработан программный комплекс для измерения электрических характеристик мультисенсорных устройств.

Подписано в печать

Бум. офсет.

Тираж

экз.

Усл. печ. л. 1,0

Заказ

Формат 60×84 1/16

Уч.- изд. л. 1,0

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.

410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Отпечатано в Издательстве СГТУ 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Тел.: 24-95-70; 99-87-39, e-mail: izdat@sstu.ru