**Получение информационных параметров для распознавания газов по температурным зависимостям отклика на примере полупроводниковых тонких плёнок 50%In2O3–50%Ga2O3**

**Введение**

В последние годы для решения задачи распознавания газов активно разрабатываются газоанализаторы типа электронный нос (Electronic nose) [1]. Такие системы используются в топливной и пищевой промышленности, в медицине и в сфере безопасности [1–3]. В качестве первичных преобразователей в таких системах могут использоваться различные газовые сенсоры, такие как электрохимические, колориметрические, полупроводниковые резистивные, биологические и многие другие [4]. Особый интерес у исследователей вызывают полупроводниковые сенсоры на основе оксидных тонких плёнок [4–6]. Принцип их работы основан на зависимости поверхностного сопротивления плёнок от концентрации воздействующего газа. Сенсоры на основе данных материалов имеют множество достоинств, таких как простота и надёжность конструкции, низкие затраты на изготовление, долговременная стабильность характеристик, широкий перечень детектируемых газов. Однако, известный недостаток полупроводниковых сенсоров заключается в невозможности распознавания газов с помощью отдельного датчика данного вида [4]. В связи с этим, для идентификации газов активно разрабатываются газоанализаторы, содержащие массив полупроводниковых сенсоров, различающихся по тем или иным параметрам. В этом случае при одном и то же входном воздействии каждый сенсор массива даёт различный выходной сигнал. Распознавание газов посредством таких систем возможно путём анализа совокупности выходных сигналов сенсоров. При этом совокупность выходных сигналов рассматривается в качестве образа, отвечающего данному входному воздействию. Идентификация входных воздействий в этом подходе аналогична распознаванию визуальных образов искусственным интеллектом [6].

Однако, количество информации, которую приходится обрабатывать такой системе велико, так как газовый отклик полупроводниковых сенсоров одновременно зависит от типа воздействующего газа, его концентрации, материала сенсора и его рабочей температуры. Это затрудняет анализ первичных данных, так как возникает необходимость хранить и анализировать большие объёмы информации, как для разных газов, так и для разных концентраций. Для решения указанной проблемы может быть использован подход, позволяющий извлечь из большого массива первичных данных небольшое количество вторичных параметров, несущих существенную информацию о типе воздействующего газа и не зависящих от других его характеристик [4, 5]. Поиск таких параметров облегчается при рассмотрении полуфеноменологических формул, построенных на основе известных теоретических представлений о температурных и концентрационных зависимостях газового отклика [7–10]. Для получения искомых зависимостей проведено следующее исследование.

**Эксперимент**

Тонкие плёнки In2O3–Ga2O3 получены при помощи импульсного лазерного напыления из порошковых мишеней с последующим высокотемпературным отжигом. Толщина плёнок составляла 0.2 мкм. Исследование газочувствительных свойств плёнок проводилось при помощи установки, обеспечивающей термостатирование плёнок и газостатическую атмосферу. Описание методики и режимов напыления представлено в [10].

Проведенное ранее исследование зависимости свойств таких плёнок от состава показало, что плёнки 50%In2O3–50%Ga2O3 обладают наибольшими значениями газового отклика, наименьшими рабочими температурами и наибольшим быстродействием [11]. Далее представлены результаты только для этих плёнок. Исследовались газовые составы: этанол, ацетон, аммиак, смесь пропан-бутан в естественном воздухе. Влажность воздуха поддерживалась равной 50%, давление – 105 Па. Диапазон температур составлял 350...700 °С, диапазон концентраций исследуемых газов – 1...70 ppm. Для определения величины газового отклика сопротивления использовали значения *S0* в статическом режиме

 *S0 = (R0– Rg) / Rg*, (1)

где *R*0 и *R*g – сопротивление плёнки в воздухе и в воздухе с примесью газа, соответственно.

**Результаты и обсуждение**

На первом этапе исследования получены температурные зависимости газового отклика сопротивления *S0 = f*(*T*) при неизменной концентрации *C0* = 25 ppm исследуемого газа в воздухе. На рисунке 1 продемонстрирован типичный ход таких графиков для случая ацетона. Вид данных зависимостей может быть определён как колоколообразный с двумя склонами, описываемыми экспоненциальными функциями [10]. В случае отклика на другие исследуемые газы эти графики аналогичны. Исходя из известных теоретических представлений, низкотемпературный и высокотемпературный участки данных зависимостей могут быть аппроксимированы полуфеноменологическими формулами вида

 *S*0 = *АS LT* · exp( –*ES LT* / *kB* · *T*),

 *S*0 = *АS HT*  · exp( –*ES HT* / *kB* · *T*), (2)

где *ES* – энергии активации отклика, *АS* – предэкспоненциальные множители, индексы *LT* и *HT* указывают на низкотемпературный и высокотемпературный диапазоны, соответственно, *kB* – постоянная Больцмана, *T* – абсолютная температура поверхности плёнки. Также на рисунке 1 представлены значения коэффициента корреляции *r*–Пирсона.



Рисунок 1. Температурная зависимость газового отклика для 25 ppm ацетона в воздухе

Путём аппроксимации экспериментальных данных возможно определение параметров *ES LT, ES HT; AS LT, AS HT*. Выявлено, что при варьировании концентрации исследуемого газа *С0* параметры *ES LT* и *ES HT* не меняют своего значения. Также для них исключена зависимость от *T*, что видно из формул (2). Значит, *ES LT* и *ES HT* являются кандидатами на роль информационных параметров, подходящих для идентификации исследуемого газа. Значения *ES LT* и *ES HT* для всех исследованных газов даны в таблице 1. При рассмотрении же двух других параметров *AS LT* и *AS HT*, обнаружено, что они зависят от концентрации *C0* и не подходят для распознавания типа анализируемого газа.

Таблица 1

**Информационные параметры, не зависящие от концентрации
воздействующего газа *С0* и температуры сенсора *T***

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Тип газа | *ES LT, эВ* | *ES HT, эВ* | *AS LT0* | *AS HT0* | *m* |
| Этанол | -0.805 | 1.067 | 16.15 | -18.16 | 0.491 |
| Ацетон | -0.898 | 0.921 | 16.18 | -18.94 |
| Аммиак | -0.743 | 0.129 | 2.19 | -8.73 |
| Пропан-бутан | -0.589 | 0.812 | 3.21 | -9.38 |

Наблюдаемые отличия в полученных значениях *ES LT* и *ES HT* могут быть объяснены в терминах процессов активации адсорбции и десорбции, что обсуждается подробно в [10]. В соответствии с известными теоретическими представлениями, возрастание модуля *ES LT* соответствует увеличению разности энергий адсорбции горючего газа и адсорбции кислорода. Возрастание же *ES HT* объясняется увеличением разности энергий десорбции горючего газа и десорбции продуктов его окисления [10]. Данные в таблице 1 показывают, что наибольшие и наименьшие значения *ES LT* и *ES HT* принимают для разных газов, что указыват на их взаимную неколлинеарность. Информационные параметры, обладающие свойством неколлинеарности, могут быть использованы для дальнего увеличения избирательности газоанализаторов, путём применения алгоритмов многофакторного идентификационного анализа.

На следующем этапе исследования получены концентрационные зависимости газового отклика сопротивления *S0 = f(C0)*. На рисунке 2 представлен характерный график для случая ацетона в воздухе при *T* = 530 °С. При варьировании типа газа *GT* и температуры сенсора *T*, вид этих зависимостей остаётся аналогичным. Многочисленные исследования указывают на то, что данные графики описываются степенными формулами [10]

 $S\_{0} = b · C\_{0}^{m}$. (3)



Рисунок 2. Концентрационная зависимость газового отклика сопротивления для случая ацетона в воздухе при *T* = 530 °С

По результатам аппроксимации экспериментальных зависимостей формулами (3) получены численные значения констант *m* и *b*. Показано, что константа *b* зависит от *GT* и *T*, что делает её неудобной для распознавания типа анализируемого газа. При исследовании зависимости показателя степени *m* обнаружено, что его значение является неизменным при варьировании любых исследуемых переменных, включая и *GT*. По этой причине *m* не может быть использован для идентификации *GT*.

Следует отметить, что приблизительное равенство константы *m* величине 0.5 подтверждено многими исследователями для ряда полупроводниковых материалов и для большого спектра горючих газов. На сегодняшний день нет единого мнения по поводу фундаментальных причин этой закономерности. Больше информации по данному вопросу может быть получено в [10].

Таким образом, исследование концентрационных зависимостей *S0 = f(C0)* не позволило непосредственно получить новые информационные параметры. Однако, с учётом выявленной степенной зависимости *S0* от *C0* формула (2) может быть преобразована к виду

 *S*0 = *АS LT0* · $C\_{0}^{m}$ · exp( –*ES LT* / *kB* *·* *T*),

 *S*0 = *АS HT0* · $C\_{0}^{m}$ · exp( –*ES HT* / *kB* *·* *T*). (4)

В отличии от формул (2) в формулах (4) для параметров *AS LT0* и *AS HT0* исключена зависимость от *T* и *С0*. Это означает, что они подходят для использования в качестве информационных параметров, позволяющих идентифицировать воздействующий газ. Численные значения *AS LT0* и *AS HT0* даны в таблице 1.

Заключительный этап исследования был направлен на подтверждение неколлинеарности полученной группы информационных параметров *ES LT*, *ES HT*, *AS LT0*, *AS HT0* и группы варьируемых характеристик *T* и *С0*. Диапазон рассчитанных коэффициентов корреляции *r*-Пирсона между указанными группами параметров составил –0.098…0.109, что указывает на отсутствие зависимости или очень слабую корреляцию.

В противоположность этому, по данным, представленным в таблице 1, можно видеть, что значения любого из предложенных информационных параметров *ES LT*, *ES HT*, *AS LT0* и *AS HT0* сильно зависят от типа анализируемого газа *GT*. Суммируя всё вышеизложенное, можно заключить, что любой из четырёх исследуемых информационных параметров подходит для идентификации газа, воздействующего в данный момент на сенсор. Дальнейшее исследование может быть направлено на сравнительную характеристику этих параметров и определение того, какие из них дают наибольший вклад в избирательность газоанализаторов. Данная задача может быть решена средствами регрессионного анализа [12].

**Заключение**

С использованием известных теоретических положений исследованы температурные и концентрационные зависимости газового отклика сопротивления. Результаты получены для полупроводниковых тонких плёнок 50%In2O3–50%Ga2O3 при воздействии одного из ряда горючих газов: этанол, ацетон, аммиак, смесь пропан-бутан. Путём обработки этих зависимостей при помощи построенных полуэмпирических формул выделены четыре информационных параметра, не зависящие от рабочей температуры сенсора и концентрации анализируемого газа. Значения данных величин являются характерными для различных воздействующих газов, поэтому они могут быть использованы в качестве предикторов в газоанализаторах типа электронного носа. Их применение позволит уменьшить количество обрабатываемых первичных данных, уменьшить стоимость и увеличить скорость работы газоанализаторов.