

Б.Р. Ціж^{1,3}, М.І. Чохань¹, О.І. Аксіментьєва², Ю.Р. Портак¹¹Львівський національний університет ветеринарної медицини
і біотехнологій імені С.З. Гжицького,²Львівський національний університет імені Івана Франка,³Університет Казимира Великого, м. Бидгощ (Польща),

НАПІВПРОВІДНИКОВІ РЕЗИСТИВНІ СЕНСОРИ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ЯКОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

О Ціж Б.Р., Чохань М.І., Аксіментьєва О.І., Портак Ю.Р., 2008

B.R. Tsizh, M.I. Chokhan, O.I. Aksimentyeva, Yu.R. Portak

SEMICONDUCTOR RESISTIVE SENSORS TO MONITORING OF THE FOOD PRODUCTS QUALITY

О Tsizh B.R., Chokhan M.I., Aksimentyeva O.I., Portak Yu.R., 2008

Для моніторингу якості харчових продуктів під час їх зберігання і переробки запропоновано використання сенсорних матеріалів на основі органічних напівпровідників, зокрема пентацену, фталоціаніну кобальту та кобальт хлориду, а також органічного барвника – метилового червоного). Встановлена їх чутливість до дії газів різної природи, а саме: аміаку та етанолу, виділення яких може відбуватись при зберіганні харчових продуктів

For monitoring of the food products quality during their preservation and processon an application of the sensor materials based on organic semiconductors such as pentacene, phthalocyanines of cobalt and cobalt chloride also as organic dye – methyl red have been proposed. It is shown their sensitivity to action of the gas by different nature, namely – ammonium and ethanol, evaporated during the preservation of the food production.

Вступ

Напівпровідникові сенсори є найперспективнішими для визначення якості харчових продуктів, оскільки вони чутливі до газів, які виділяються з продуктів у разі їх неналежного зберігання (NH_3 , H_2 , H_2S , NO_x та ін.), мають мінімальні розміри, просту конструкцію, споживають мало потужності, виготовляються за груповою мікроелектронною технологією, що забезпечує їхню порівняно низьку вартість та сумісність з електронними приладами для подальшої обробки сигналів. До недоліків таких сенсорів необхідно зарахувати їхню невисоку стабільність та селективність, а також підвищену робочу температуру чутливого елемента. Деяких з цих обмежень можна уникнути або зменшити їх вплив за допомогою нових технологічних рішень.

Більшість відомих газових сенсорів, принцип дії яких ґрунтується на об'ємних ефектах, працюють за підвищених температур. Тому перспективнішими є сенсори, що працюють на поверхневих ефектах, зокрема, тонкоплівкові, які мають значно нижчі робочі температури, зокрема, на основі оксидів: SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 , перовскітів (BaSnO_3 , LaFeO_3 , SrTiO_3) та інших матеріалів [1, 2]. Однак і такі сенсори вимагають спеціальної системи підігрівання для забезпечення робочих температур на рівні 300–500 °С. Водночас існує великий клас органічних напівпровідникових матеріалів, які можуть змінювати опір на декілька порядків за кімнатних та навіть понижених температур, за яких і зберігаються більшість продуктів харчування. Це передовсім, це молекулярні кристали пентацену, фталоціанінів, деяких органічних барвників [3, 4]. Однак даних про зміну їхнього опору під дією полярних газів отримано недостатньо.

Метою цієї роботи стало дослідження сенсорних властивостей тонких плівок пентацену (Pn), фталоціананів кобальту (CoPc) та кобальт хлориду (CoClPc), а також органічного барвника – метилового червоного (Met) до дії газів різної природи, а саме – аміаку та етанолу.

Методика експерименту

Тонкі плівки органічних напівпровідників – пентацену, метилового червоного, фталоціананів кобальту і хлориду кобальту отримували методом термовакуумного напилення за тиску $(3-7) \times 10^{-3}$ Па, температури $T = 403-463$ К, швидкості напилення $0,5-1,0$ нм/с. Контроль швидкості напилення і товщини плівок здійснювали за допомогою іонізаційного давача КСТ-1. Давач градували за результатами вимірювання товщини на мікроскопі МІІ-4. Плівки отримували на скляних підкладках з електропровідним шаром SnO_2 , нанесеним за певним шаблоном. Площа плівки становила 1 см^2 . Вимірювання опору виконували за чотиризондовим методом з використанням тераметра Е6-13А з діапазоном опорів $10^4 - 10^{14}$ Ом при $T=293$ К. Температурну залежність питомого опору вивчали в умовах динамічної зміни температури у спеціально сконструйованій комірці згідно з [5]. Досліджували сенсорні властивості плівок органічних напівпровідників з використанням герметичної камери, з'єднаної з водяним манометром та вентилям для подавання індикаторного газу, куди поміщали зразок з металічними контактами. Зміну опору фіксували після досягнення його стаціонарного значення (через $60-120$ с).

Результати і обговорення

Оскільки органічні напівпровідники характеризуються низькою енергією кристалічної ґратки [3, 5], електронна структура окремих молекул під час утворення кристала істотно не змінюється. У властивостях кристалів майже повністю зберігаються індивідуальні особливості молекул у поєднанні з новими властивостями, зумовленими їх колективною взаємодією. Це визначає головні особливості оптичних і електрофізичних властивостей органічних напівпровідників. Як правило, молекулярні органічні напівпровідники мають високі значення темного питомого опору, вимірюваного за кімнатної температури ($\rho = 10^{14} - 10^{10}$ Ом·см). Для досліджуваних напівпровідників значення ρ також виявились доволі високими і становили від $6 \cdot 10^9$ до $2 \cdot 10^{12}$ Ом·см (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри електропровідності органічних напівпровідників в інтервалі температур 273–420 К

Напівпровідник	Опір плівки при $T = 293$ К, Ом	Енергія активації E , еВ
Пентацен	$1,2 \cdot 10^{11}$	$1,51 \pm 0,05$
Фталоціанін кобальту	$7,4 \cdot 10^9$	$1,60 \pm 0,08$
Фталоціанін кобальт хлорид	$3,4 \cdot 10^{11}$	$1,86 \pm 0,10$
Метилловий червоний	$1,8 \cdot 10^{12}$	$1,82 \pm 0,10$

Одержано, що з підвищенням температури опір Pn, CoPc, CoClPc і Met зменшується (рис. 1), що характерно для органічних напівпровідників [5]. Температурна залежність ρ в інтервалі температур 293–423 К добре описується експоненціальним рівнянням

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{-E}{2kT}\right) \quad (1)$$

В цьому рівнянні ρ_0 – стала, E – енергія активації транспорту заряду. Такий температурний хід опору підтверджує правомірність застосування для опису процесів перенесення заряду зонної теорії [6].

Розрахунок ефективної енергії активації транспорту заряду виконували на основі активаційного рівняння (1), за допомогою подання температурної залежності опору в координатах $\ln \rho - 1/T$ (рис. 1). Одержано, що розрахована для вимірів за відсутності індикаторних газів величина $E = 1,5-1,86$ еВ (табл. 1), що добре корелює з даними [5], отриманими для пентацену, похідних фталоціананів та інших молекулярних напівпровідників.

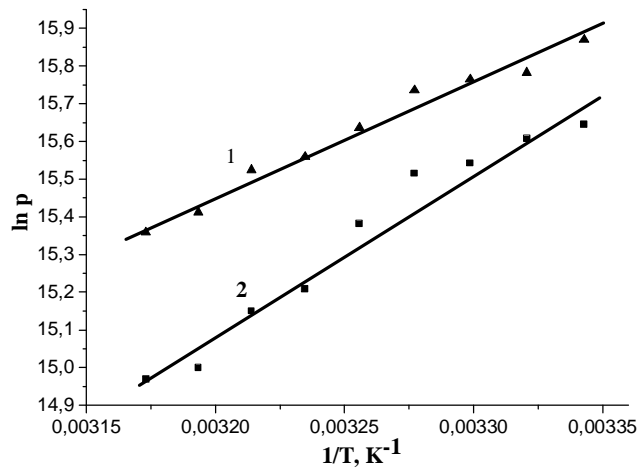


Рис. 1. Температурна залежність логарифму питомого опору фталоціаніну кобальту (1), фталоціанін кобальт хлориду (2)

При поміщенні сенсора в газове середовище до його поверхні адсорбуються газові частинки (NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Під час адсорбції можуть брати участь вільні носії заряду або носії, локалізовані на дефектах. Газові сенсори резистивного типу, що ґрунтуються на явищі хемосорбції, можуть працювати за одним з двох можливих механізмів – за рахунок зміни хімічного складу напівпровідника порівняно з його стехіометричним складом [1] або за рахунок зміни поверхневого заряду плівки, що відбувається у випадку плівок органічних напівпровідників [3]. Внаслідок переходу електрона (дірки) на рівень частинки, що адсорбується, відбувається зарядження поверхні при хемосорбції, тобто частинка з газової фази адсорбується у вигляді від'ємного або додатного іона, знак заряду залежить від співвідношення роботи виходу електрона з цього напівпровідника та енергією спорідненості до електрона (енергії іонізації) частинки, що адсорбується [7]. Одержано, що під дією малих парціальних тисків аміаку (P_{NH_3}) від 1 до 40 Па або етанолу (P_{Et}) від 0,1 до 300 Па спостерігається істотне зменшення опору, що характерне для напівпровідників *p*-типу при адсорбції донорних газів [3, 7].

Чутливість сенсорних плівок (S), визначена як ($S = R_0/R$), де R – опір плівки в середовищі індикаторного газу, R_0 – початковий опір плівки, залежить від природи органічного напівпровідника (табл. 2) та індикаторного газу. Наприклад, плівки CoPc чутливі вже при тиску 0,5–1 Па, тоді як для CoClPc зміна опору починається при досягненні парціального тиску аміаку 40 Па (рис. 2, 3).

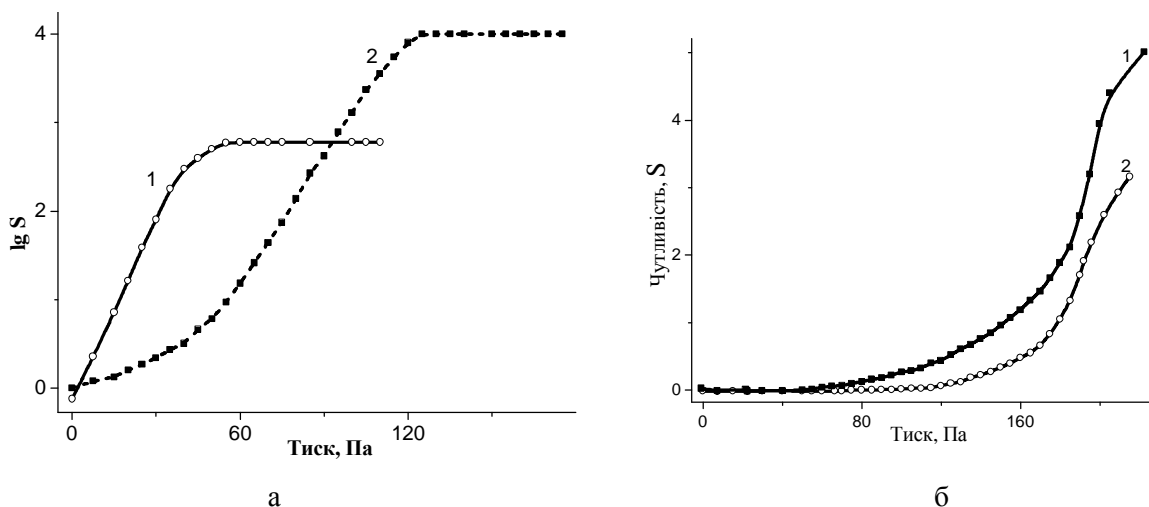


Рис. 2. Зміна логарифму чутливості плівок CoPc (1) та Pn (2) від парціального тиску аміаку (а) та (б) чутливості плівки CoPc (1) та Pn (2) від парціального тиску етанолу при $T = 293 \text{ K}$

Сенсорні властивості плівок органічних напівпровідників

Органічний напівпровідник	Газ	Поріг чутливості, Па	Межа чутливості, Па	Чутливість, $S = R_0/R$
Пентацен	Аміак	0,05	125	10000
CoPc	Аміак	0,01	60	750
CoClPc	Аміак	45	125	70000
Метилловий червоний	Аміак	15	100	10^5
Пентацен	етанол	55	> 210	5
CoPc	етанол	75	> 300	16
CoClPc	етанол	20	190	10^4

Як очевидно з наведених даних, найвища чутливість поверхневого опору органічних напівпровідників до дії донорного газу виявляється до аміаку, тоді як для парів етанолу ця чутливість значно нижча. Враховуючи, що для плівок пентацену, фталоціанін кобальт хлориду та метилового червоного зміна опору відбувається найбільшою мірою (у 10^4 – 10^5 разів), а поріг чутливості є найнижчим, ці матеріали можна рекомендувати для створення чутливих елементів резистивних газових сенсорів, зокрема, для моніторингу свіжості харчових продуктів.

Висновки

1. Напівпровідникові сенсори на основі органічних напівпровідників перспективні для визначення якості харчових продуктів завдяки чутливості до низьких концентрацій газів, які виділяються з продуктів у разі їх неналежного зберігання (NH_3 , H_2 , H_2S , NO_2 та ін.)

2. Вивчено вплив газів (аміаку, етанолу) на резистивні властивості органічних напівпровідників пентацену, фталоціаніну кобальту, фталоціанін кобальт хлориду і метилового червоного. Показана можливість застосування плівок пентацену та фталоціанін кобальт хлориду для індикації свіжості продуктів харчування за тиском аміаку.

1. Paraguay F., Miki-Yoshida M., Morales J., Solis J., Estrada L.W. // *Thin Solid Films*. – 2000. – № 1–2. – С. 137–140. 2. Чохань М.І, Ціж Б.Р., Лазоренко В.Й, Аксіментьєва О.І. // *ВЕЖПТ*. – 2007. – 6/4 (30). – С. 49–51. 3. Ціж Б.Р. Дис. ...д-ра тех. Наук. – Львів, 1998. 4. Ціж Б.Р., Портак Ю.Р., Федущин Я.І., Максисько О.Р. // *Наук. вісн. ЛНВА*. – 2000. – № 3–4. – С. 195–198. 5. Инокути Х., Акамату Х. // *Электропроводность органических полупроводников*. – М., 1963. 6. Смит Р. *Полупроводники*. – М., 1982. 7. Vernat-Rossi V., Garcia C., Talon R., Denoyer C. and Berdague J.L. // *Sensors and Actuators*. – 1996. – В. 37. – Р. 43–48.