

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СЕНСОРІВ

SENSORS PRODUCTION TECHNOLOGIES

PACS 68.35.BG 68.37.HK

СЕЛЕКТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ p -InP С НАНЕСЕННЫМИ НА НИХ ЦАРАПИНАМИ

Я. А. Сычикова¹, В. В. Кидалов¹, Г. А. Сукач²

¹ Бердянский государственный педагогический университет
ул. Шмидта 4, Бердянск, 71118, Украина
E-mail- yanasuchikova@mail.ru
Тел. 06153 46054

² Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарьова НАН Украины,
Проспект Науки 41, Киев, 03028, Украина

СЕЛЕКТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ p -InP С НАНЕСЕННЫМИ НА НИХ ЦАРАПИНАМИ

Я. А. Сычикова, В. В. Кидалов, Г. А. Сукач

Аннотация. В работе представлена методика получения пористых слоев на поверхности фосфида индия p -типа, которая заключается в фотоэлектрохимическом травлении кристалла. Для определения зависимости образования пор от дефектов, на исследуемые образцы наносились царапины, которые специально производились с неровными краями для исследования движения дислокаций вдоль механических дефектов. При повреждении кристалла механическим путем происходит «стекание» дислокаций и дефектов к поцарапанным участкам, что в свою очередь, инициирует рост пор во время травления.

Ключевые слова: пористый фосфид индия, дислокации, фотоэлектрохимическое травление

СЕЛЕКТИВНЕ ТРАВЛЕННЯ КРИСТАЛІВ p -InP З НАНЕСЕНІМИ НА НИХ ПОДРЯПИНАМИ

Я. О. Сичікова, В. В. Кідалов, Г. О. Сукач

Анотація. В роботі представлено методику отримання поруватих шарів на поверхні фосфиду індію p -типу, яка полягає в фотоелектрохімічному травленні кристалу. Для визначення залежності утворення пор від дефектів, на досліджувані зразки наносили подряпини, які спеціально виготовлялися з нерівними краями для дослідження руху дислокацій вздовж механічних дефектів. При пошкодженні кристалу механічним шляхом відбувається «стікання» дислокацій та дефектів до подряпаних ділянок, що в свою чергу ініціює ріст пор під час травлення.

Ключові слова: поруватий фосфід індію, дислокації, фотоелектрохімічне травлення

SELECTIVE ETCHING OF CRYSTALS *p*-InP WITH SCRATCHES PUT ON THEM*J. A. Suchikova, V. V. Kidalov, G. A. Sukach*

Abstract. The paper presents a methodology for obtaining porous layers on the surface of indium phosphide *p*-type, which is the photoelectrochemical etching of the crystal. To determine the dependence of pore formation of defects on the samples deposited scratches, which are specially made with rough edges for the study of dislocation motion along the mechanical defects. If the damage of the crystal in a mechanical way is "trickling" of dislocations and defects to the scratched areas, which in turn initiates the growth of pores during the etching.

Keywords: porous indium phosphide, dislocations, photoelectrochemical etching

Введение

Начиная с открытия видимой люминесценции пористого кремния [1,2], множество исследований сосредоточилось на формировании механизма получения пористого слоя и изучении свето-эмиссионных процессов из-за возможности его применения в оптоэлектронике. Позже было установлено, что формирование пористого слоя возможно также и на бинарных полупроводниках, таких как GaAs [3,4] или InP [5–7] методом анодного травления в галогенидных кислотах. Пористый полупроводник InP перспективен для разработки сенсоров. Было установлено, что морфология пористого слоя InP зависит от типа электролита [7]. Видимая фотолюминесценция в зеленой области спектра наблюдалась для пористого GaAs, сформированного анодным травлением в HCl или Cl-содержащих растворах [8]. С другой стороны, видимая фотолюминесценция в желтой или красной области спектра наблюдалась на пористом слое, сформированном на *n*-типе InP (100) с высоким уровнем легирования путем анодного травления в растворе плавиковой кислоты в темноте [7].

Значительно меньше работ посвящено получению пористого слоя на InP *p*-типа. Авторы работы [8] сообщают о невозможности формирования пористой структуры на полупроводниках группы A³B⁵ *p*-типа. Однако уже в работе [9] сообщается о пористых структурах *p*-InP (100), полученных электрохимическим травлением в растворах HBr и HF. Данные исследования показали, что морфология полученных структур и их оптические свойства строго зависят от галогена, присутствующего в электролите и условий травления. Структура, сформированная в растворе HF, характеризовалась наличием двух полос ФЛ: одной — в

диапазоне 630–700 нм, вероятнее всего связанной с эффектами размерного квантования, и второй — в диапазоне 530–590 нм, которая обусловлена наличием окислов на поверхности пористого материала. Тогда как спектры ФЛ образцов, обработанных в HBr, характеризовались наличием только одной полосы (520 нм), которая также объясняется наличием комплексов окислов.

Раствор на основе HCl (1 М) использовали авторы работы [10] для анодного электролитического травления *n*-InP (100) с концентрацией свободных носителей заряда $(2-5) \cdot 10^{18}$ см⁻³. Травление осуществлялось на протяжении 90 с при напряжении на электролитической ячейке 700 мВ. Авторами установлена зависимость характера формирования пор от дефектов кристалла. На экспериментальные образцы наносили «наноцарапины», после чего проводили электролитическое травление. В результате скопление пор наблюдалось вдоль царапин, тогда как в других областях образца поры не образовывались. Кроме того, установлено, что степень пористости материала зависит от силы, с которой наносились царапины — чем больше сила, тем выше степень пористости.

Интерес к изучению дефектов кристаллов и их влияния на формирование пористого слоя полупроводников возрос из-за требований, предъявляемых к чистоте и совершенству кристаллов. Любое отклонение от идеальной структуры кристалла ведет к появлению дефектности пластин. Внешние условия являются определяющим фактором, благодаря которым поверхность кристалла во время травления изменяет свою форму, морфологию, что выражается на гранях в виде штриховки, фигур травления и т.д. Таким образом, дефект — это информация о событиях, происшедших с данным кристаллом и о факторах, определяющих

поведение кристалла во время анодного травления. Изучение дефектной структуры пористых материалов является ключевым вопросом при дальнейшем их использовании. Фосфид индия серьезно рассматривается учеными как материал для изготовления сверхскоростных интегральных схем. Кроме того, он имеет перспективы в использовании в качестве сырья для различных видов сенсоров. Поэтому актуальным остается вопрос о дефектной структуре кристаллов InP, а также влияние дефектов на формирование пористого слоя.

В данной работе рассматривается методика получения пористых слоев на поверхности фосфида индия *p*-типа. Для определения зависимости образования пор от дефектов на исследуемые образцы наносились царапины, которые специально производились с неровными краями для исследования движения дислокаций вдоль механических дефектов. Новизной также является использование освещения пластин вольфрамовой лампой во время электрохимического травления *p*-InP (100).

Техника эксперимента

Для эксперимента были выбраны образцы монокристаллического *p*-InP, выращенные по методу Чохральского в лаборатории компании «Molecular Technology GmbH» (Берлин). Толщина образцов — 1 мм. Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон. Кристаллы подвергались механической и химической полировке. На обратную сторону кристалла в качестве омического контакта напыляли индий.

Ориентация поверхности выбранных пластин — (100). Образцы легировали Zn до концентрации носителей заряда $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

В качестве электролита был выбран раствор соляной кислоты (концентрация кислоты в воде 2,5 %, 3 %, 5 %, 7 %, 10 %, 15 %, 20 %). Эксперимент проводился при комнатной температуре. Были опробованы различные режимы травления:

- время от 1,5 до 35 мин,
- плотность тока от 15 до 250 мА/см²,
- режим при медленно возрастающем напряжении, скорость роста 0,5 В/мин.

Образцы освещались вольфрамовой лампой мощностью 200 Вт, освещенность пластин была равномерной со всех сторон.

Для изучения влияния дефектов на формирование пористой поверхности на образцы воздействовали механически — вручную наносили царапины с неровными «рваными» краями. Толщина царапин составляла 100 мкм. Такие обширные дефектные области использовались для наблюдения процессов порообразования внутри царапин. Таким образом, использовались две группы образцов: контрольные — с неповрежденной поверхностью и образцы с нанесенными царапинами.

Перед экспериментом образцы тщательно очищались. Процесс очистки состоял из следующих стадий:

- 1) обезжиривание в горячем (75–80°C) перекисно-аммиачном растворе;
- 2) обработка в горячей (90–100°C) концентрированной азотной кислоте (удаление ионов металлов);
- 3) промывание в дистиллированной воде;
- 4) сушка пластин с помощью центрифуги в струе очищенного сухого воздуха.

После эксперимента образцы очищались в ацетоне, изопропанол, промывались в дистиллированной воде и высушивались в потоке особо чистого водорода.

Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490.

Результаты и их обсуждение

Условия порообразования

Как уже отмечалось, весьма важным моментом для понимания природы порообразования фосфида индия является изучение влияния дефектов на процесс зарождения и развития пористой структуры на поверхности полупроводника. Царапины умышленно наносились с неровными краями: предполагалось, что именно эти «рваные» области вокруг царапин будут являться инициаторами зарождения ядер пор, к тому же этот прием должен пролить свет на понимание природы влияния механических дефектов, которые могут оказать на поверхности полупроводника случайным образом (во время хранения, эксплуатации и т.д.). Это является важным моментом, так как может послужить своеобразным критерием брака монокристаллических и пористых материалов.

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что существует минимальная концентрация электролита, при котором начинается формирование пористого слоя на p -InP, причем обязательным условием в данном случае являлось освещение вольфрамовой лампой мощностью не менее 200 Вт. Для неповрежденных образцов минимальная, пороговая концентрация электролита составила 5 % HCl в растворе дистиллированной воды. При концентрациях кислоты ниже указанного уровня образование пористого слоя вообще не наблюдалось. Подобным образом вели себя и образцы, проходившие электрохимическую обработку в растворах, содержащих HCl более 15 %. В этом случае процесс травления сопровождался альтернативными химическими процессами — образование сплошных пленок, растворение продуктов реакции и частичная полировка испытуемых образцов. Для образцов второй группы (с поцарапанной поверхностью) предел минимальной концентрации электролита оказался ниже — порядка 3 %. Однако процесс образования пор в этом случае протекал «вяло». Удалось получить лишь отдельные скопления мелких пор, локализованных внутри царапин или на их самых «острых» краях.

Для контроля скорости электрохимической реакции был выбран режим постепенного увеличения напряжения поляризации со скоростью 0,5 В/мин. На рис. 1 представлены кривые поляризации для образцов p -InP с чистой, не поцарапанной поверхностью (группа 1), и образцов с нанесенными предварительно царапинами (группа 2).

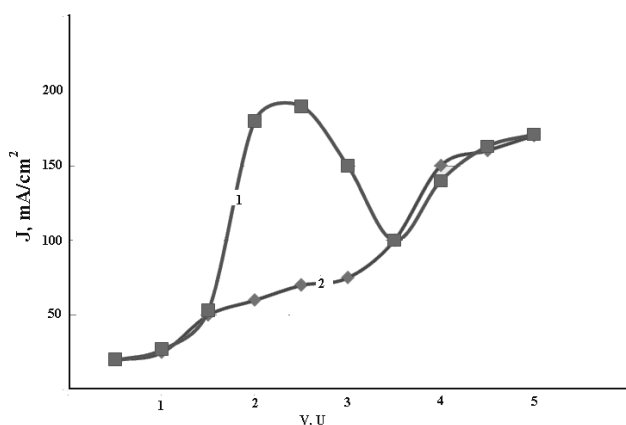


Рис. 1. Зависимость плотности тока от напряжения: кривая 1 — образец с не поцарапанной поверхностью, кривая 2 — поцарапанный образец.

Плотность тока (до критического значения напряжения) для образцов первой группы остается в пределах, не превышающих 50 mA/cm². Начиная с определенного критического значения напряжения, эта величина начинает быстро нарастать со временем. Резкое возрастание плотности тока во времени можно объяснить постепенным увеличением числа входных отверстий пор и их ветвлением под поверхностью. Спустя какое-то время ток перестает нарастать. Это может свидетельствовать о значительном замедлении процесса формирования входных отверстий пор.

Для образцов второй группы характерным является присутствие на поляризационных кривых так называемого «анодного плеча». Присутствие анодного плеча плотности тока для поцарапанного экземпляра предполагает возможность, что пористый слой выборочно сформирован на поцарапанной области во время анодной поляризации в потенциалах, значительно ниже, чем потенциалы для формирования пористого слоя на неповрежденной области [11].

На начальном этапе плотность тока поляризации для двух групп образцов растет очень медленно, их значения практически совпадают. Однако, начиная со значения напряжения 1,5 В, плотность тока поцарапанного образца начинает стремительно расти вверх до значения 180 mA/cm². При достижении напряжения 2,5 В плотность тока падает до 100 mA/cm², после чего уже не наблюдается значительного роста данной величины. Образование «анодного плеча» также логично связать с активизацией процесса образования пор. В случае травления поцарапанных образцов порообразование является более активным, что свидетельствует о значении дефектов для зарождения и развития пористой структуры. Остается до конца не ясным момент, почему после падения плотности тока, не происходит дальнейшего его роста до значений, близких к значениям для образцов первой группы. Возможно, это логично связать со следующим механизмом образования пор, согласно которому за этот процесс ответственны внутренние напряжения кристалла. При нанесении механических повреждений на поверхность, происходит перераспределение этих напряжений, и ядра пор локализируются преимущественно на поврежденных участках. При дальнейшем травлении, возможно, плотность

тока опять начала бы возрастать из-за образования пор на свободных от царапин участках.

На рис.2. представлена зависимость плотности тока от времени травления при использовании режима постоянного напряжения при значении 5 В. Для контрольной группы образцов (группа 1) наблюдается монотонное возрастание плотности тока до максимального значения 150 мА/см². Последующее время травления характеризуется медленным уменьшением плотности анодного тока.

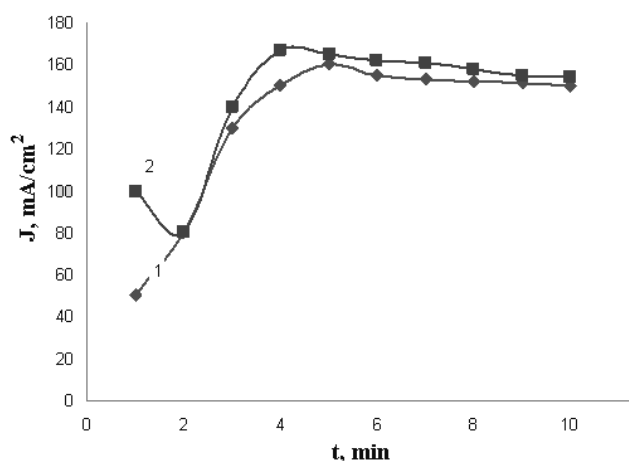


Рис. 2. Зависимость плотности тока от времени при напряжении равном 5 В.

Иначе ведут себя при аналогичных условиях травления образцы второй группы (механически поврежденные). Первоначально плотность тока установилась в пределах 100 мА/см², дальше (в течение 2-х минут) уменьшение до 80 мА/см², после чего стремительный рост до значения 170 мА/см². После достижения этого значения, поцарапанные образцы ведут себя подобно образцам первой группы — наблюдается медленное снижение плотности тока.

Морфология

На рис. 3 представлена микрофотография поцарапанных образцов после процесса фотоэлектротравления. Толщина каждой царапины составляет порядка 150 мкм, также отчетливо видны неровные края царапин с характерными пиками. Расстояние между царапинами 200 мкм.

Рис. 4 демонстрирует морфологию пористого образца *p*-InP (образцы контрольной группы), полученного в 5 % растворе соляной кислоты при плотности тока 150 мА/см², время травления 15 мин. Размер пор составляет

приблизительно 30–60 нм, а степень пористости 30 %. Поры проросли по всей поверхности слитка без выделенных мест скопления. В некоторых местах можно наблюдать массивные отверстия, размером до 200 нм. На наш взгляд подобные поры обязаны своим появлением выходу на поверхность кристалла дислокаций и микродефектов, места возникновения которых являются благоприятными для образования пор.

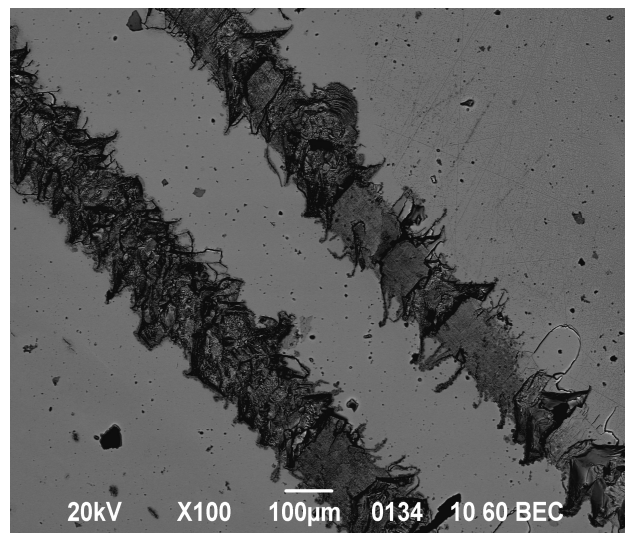


Рис. 3. Морфология пористого *p*-InP с предварительно нанесенными царапинами.

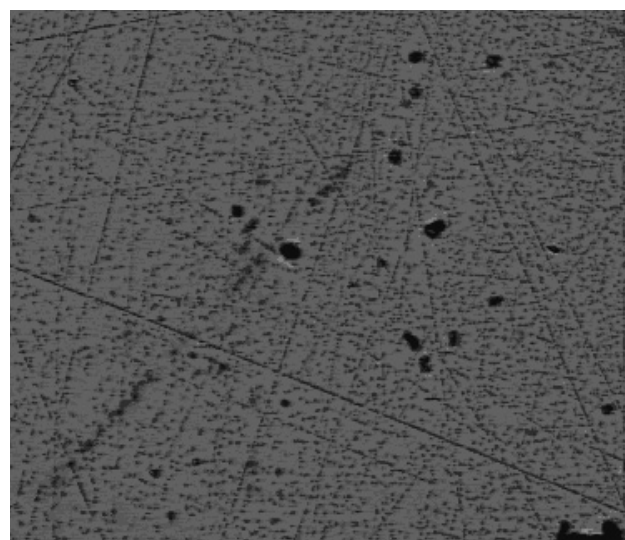


Рис. 4. Морфология пористого *p*-InP, полученного в 5 % растворе соляной кислоты при плотности тока 150 мА/см², время травления 15 мин, дополнительный режим — освещение вольфрамовой лампы.

На рис. 5 представлен фрагмент морфологии поцарапанного образца *p*-InP после электрохимической обработки в электролите, со-

держателем 5 % HCl. На рисунке видны поры, проросшие внутри царапины, которая является областью, наиболее «богатой» дефектами. Видно, что поры очень плотно упакованы, размер их составляет от единиц до сотен нанометров. Такой разбег пор по диаметру может свидетельствовать подтверждением факта первостепенного влияния дефектов на процесс порообразования во время селективного травления кристалла. Ядрами пор могут служить точечные дефекты, дислокации, ростовые дефекты, микротрещины и неровности поверхности полупроводника. Это приводит к образованию пор различного диаметра (в зависимости от типа дефекта, ответственного за образование данного ядра поры). Конфигурация пористого слоя демонстрирует некоторую регулярность и направленность ямок травления. Известно, что для кристаллов группы A^3B^5 характерным является анизотропное прорастание пор на поверхности кристалла вдоль направлений $\langle 111 \rangle_A$ и $\langle 111 \rangle_B$ [12]. По-видимому, дефекты (ростовые или созданные механическим путем) организуются на поверхности кристалла по этим же направлениям, что и определяет направление роста пор.

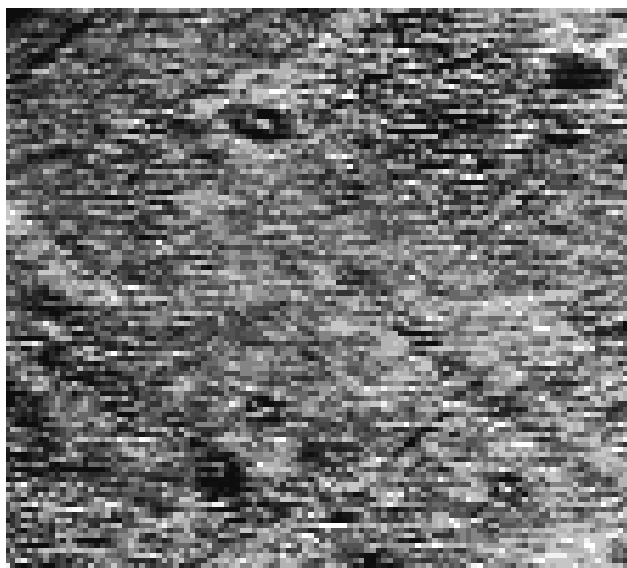


Рис.5. Морфология *por-InP* *p*-типа, демонстрирует поры внутри царапины.

Таким образом, затравками для пор служат дислокации, которые являются источниками упругих механических напряжений, порождая вокруг себя упругие деформации. Упругие взаимодействия исходных дислокаций с точечными дефектами приводят к повышению концентрации остаточных дефектов вблизи оси

дислокации и образованию облака Коттрелла. Известно, что дислокации существенно влияют на механические свойства кристаллов благодаря нарушению регулярности кристаллической решетки в ядре дислокации. Такая ситуация приводит к уменьшению внутренней энергии кристалла, а следовательно, и ослаблению химической стойкости вещества в ядре дислокации и вблизи его, при этом некоторые реагенты создают ямки травления (в нашем случае удачным реагентом является раствор соляной кислоты). При травлении монокристаллов *n-InP* вдоль кристаллографической оси [111] наблюдалась тенденция к группированию пор в симметричные скопления около зародышевых пор, которые возникли раньше и связаны с выходом на (111) поверхность дислокаций и микро- и нанотрещин [11–13]. В нашем случае четкая локализация пор наблюдается вокруг краев царапин, которые можно в грубом приближении являются мезотрещинами (рис. 6).

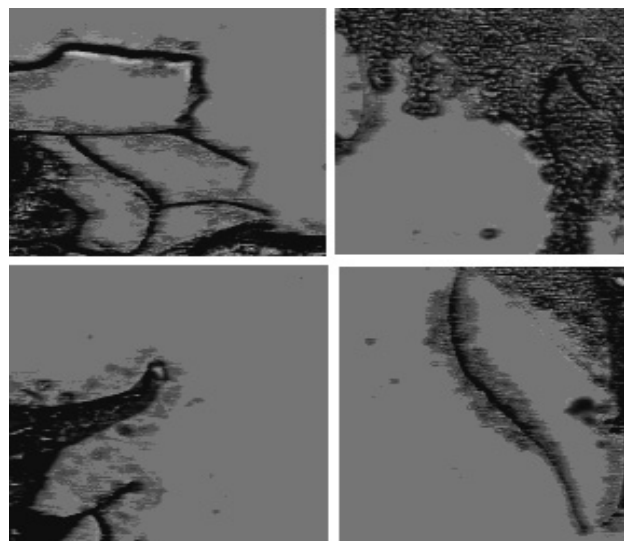


Рис. 6. Локализация пор вокруг краев царапин.

При использовании электролитов, содержащих анионы одного сорта, выделенными направлениями распространения (мультипликации) пор всегда являются поверхности (111) В, формирование пор в плоскости которых, является энергетически более выгодным. В то же время, интенсивность ветвления пор под поверхностью повышается, что приводит к быстрому нарастанию их и увеличению глубины пористого слоя.

Химическая активность плоскости $P\{111\}$ должна быть выше, чем плоскости атомов $In\{111\}$, в связи с тем, что на плоскости $P\{111\}$

атом фосфора имеет два свободных электрона, в то время, как у атома индия на плоскости $\{111\}$ нет никаких свободных электронов. На степень травления может влиять не только уровень легирования, но также и анодная поляризация. Таким образом, скорость анодного травления на плоскости $P\{111\}$ намного выше, чем на плоскости $In\{111\}$.

Место выхода дислокации на поверхность кристалла служит центром реакции растворения. Выделяющееся тепло (теплота растворения) благоприятствует существенному ускорению растворения поверхности именно в этой области. Автокаталитическое развитие процесса растворения усиливает преимущественный характер травления в области выхода дислокаций. Все это приводит к образованию на поверхности кристалла так называемых «ямок травления». На рис.7 приведен фрагмент морфологии образца внутри царапины, на котором отчетливо видны протяженные дислокации, вышедшие на поверхность кристалла. Области вокруг них густо заселены порами различного диаметра. В местах, где концентрация дислокаций ниже плотность пор не такая высокая (светлые участки на изображении). Однако очевидным остается факт, что вся поверхность кристалла внутри царапины является пористой с высокой концентрацией пор.

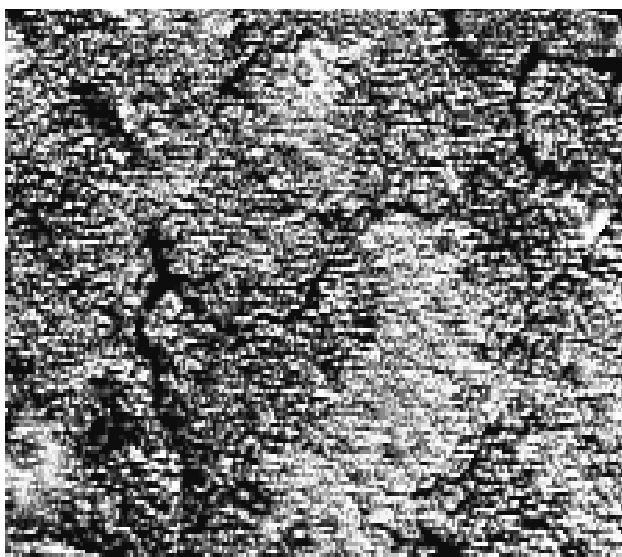


Рис. 7. Протяженные дислокации, вышедшие на поверхность кристалла внутри царапины.

В ряде случаев имеет место электрохимическое действие примесных атомов кристалла на процессы растворения в области выхода дис-

локации на поверхность, так как локализация примеси часто осуществляется в области линии дислокации. Симметрия и периодичность ансамбля пор повторяет симметрию и периодичность дефектной структуры фосфида индия, возникающей в приповерхностном слое полупроводника.

Рис. 6 демонстрирует поры, образовавшиеся вокруг микроцарапины. Это свидетельствует о том, что уже образовавшиеся поры служат местами зарождения для новых пор. По-видимому, вокруг каждой поры образуется область концентрации напряжений, что может служить толчком для образования новой вблизи данной и так дальше. Другими словами, происходит цепная реакция, в результате чего пористая структура локализуется в определенных областях. Так происходит до того момента, пока концентраторы напряжений не релаксируют тем или иным образом, что приводит к частичному или полному прекращению порообразования вокруг дефектной области образца.

К тому же наблюдается четкая граница между местом скопления пор и свободными от пор участками образцов. Планарная граница раздела «электролит — монокристалл» обеспечивает возникновение систем случайных пор, организуемых около механических царапин.

Если говорить о зарождении начальных пор, то необходимо отметить следующий момент. Самыми первыми образуются поры на «пике» царапины. Это естественно, поскольку максимум концентрации напряжений при образовании микротрещины наблюдается именно в её вершине. Эта концентрация достаточно велика для зарождения и распространения дефектов структуры непосредственно от распространяющейся микротрещины. При травлении данные дефекты становятся зародышами пор. Характерным для этого процесса является также то, что остальная область кристалла остается свободной от пор, что можно объяснить фактом стекания дислокаций к местам механического деформирования, вследствие чего остальная поверхность обедняется дислокациями, необходимыми для зарождения пор.

Дислокации, дефекты

В процессе царапания образцов в них могут быть введены точечные дефекты (дефекты Шоттки или Френкеля) или дислокации. Избыточная энергия решетки единицы дислока-

ции на порядок выше, чем вакансии. Дислокации, введенные царапиной, могут продвигать анодное травление поцарапанной области в более низкие потенциалы. Они взаимодействуют с примесями, и скорость дислокации увеличивается с увеличением уровня легирования для полупроводников как *n*- так и *p*-типа [11].

Энергия, необходимая для образования дислокации, в расчете на одно межатомное расстояние составляет порядка 6 эВ/атом. Это очень большая величина, намного превосходящая энергию теплового движения атомов. Поэтому дислокация не может зародиться в результате теплового движения, для этого нужны неравновесные процессы, например деформация кристалла. В данной работе мы вводим дислокации путем нанесения царапин. Для образования вакансии необходимо удалить атом на поверхность кристалла, эта энергия в среднем составляет 1 эВ.

Введение дислокаций путем нанесения царапины может способствовать селективному анодному травлению поцарапанной области при более низких значениях напряжения поляризации. Скольжение дислокаций происходит под действием механических напряжений в направлении [110]. Дислокации, которые скользят по плоскости {111}, приводят к перераспределению механических напряжений.

С другой стороны, увеличение плотности тока после некоторого периода индукции для не поцарапанных образцов свидетельствует об образовании ядер пор (ямок травления), что подтверждается результатами, полученными с помощью сканирующей электронной микроскопии. Кроме того, увеличение плотности тока для поцарапанных образцов после достижения минимального значения связано с образованием ядер пор на неповрежденной площади поверхности образца. Повышение плотности тока для поцарапанных образцов не проявляется в течение последующих минут травления. Механизм этого явления пока что еще до конца не ясен. Инициирование ямок травления для контрольного образца может быть связано с остаточным напряжением, произведенным во время подготовки образца к травлению (шлифовка, очищение) и напылением омического контакта. Дислокации, легко скользящие вдоль {111} плоскостей, из-за царапины могут быть перераспределены, при этом происходит частичное высвобождение остаточного напря-

жения, которое продлило в данном случае период индукции на поцарапанном экземпляре.

Выводы

В данной работе продемонстрировано, что травление InP *p*-типа в растворах соляной кислоты может быть успешно осуществлено при дополнительном освещении вольфрамовой лампой, таким образом, разработана методика получения пористого InP *p*-типа.

Для обнаружения влияние дефектов на процесс порообразования, на образцы наносились царапины, в результате чего был сделан вывод, что дефекты являются инициаторами образования ядер пор. Механизм образования пор на поврежденных участках поверхности может быть описан с точки зрения внутренних напряжений кристалла, образующихся во время его роста. При повреждении кристалла механическим путем происходит «стекание» дислокаций и дефектов к поцарапанным участкам, что в свою очередь иницирует рост пор во время травления. Поры имеют места преимущественного скопления — пики, острия царапин — избыточное напряжение локализуется в этих областях — во время травления кристалла происходит процесс, аналогичный пробоем конденсатора. Участки, близлежащие к пористой структуре вокруг царапин вообще не имеют пор — недостаток дефектов (или внутренних напряжений). Такой подход позволяет пролить свет на общий процесс порообразования кристаллов, который существенным образом зависит от дефектной структуры материала.

Эксперимент с царапинами позволил показать роль дефектов для формирования пористого слоя. Это позволит выявить некоторые критерии брака при получении материалов, что важно с точки зрения их практического применения, так как может существенным образом влиять на оптические и электрофизические свойства структур, полученных на их основе.

Список литературы

1. Unagami T., Formation mechanism of porous silicon layers by anodization in HF solutions // J. Electrochem. Soc. — 1980. — V.127. — P. 476–483.
2. Зимин С. П., Классификация электрических свойств пористого кремния // ФТП. — 2000. — Т.34, N3. — С. 359–363.

3. Langa S., Carstensen J., Christophersen M., Foll H., Tiginyanu I. M., Observation of crossing pores in anodically etched n-GaAs // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — V.78, N8. — P. 1074–1076.
4. Schmuki P., Lockwood D. J., Labbe H. J., Fraser J. W., Visible photoluminescence from porous GaAs. // *Appl. Phys. Lett.* — 1996. — V. 69, N11. — P.1620–1622.
5. Spiecker E., Rudel M., Jager W., Leisner M., Foll H., Morphology, interface polarity and branching of electrochemically etched pores in InP // *Phys. Stat. Sol. (a)*. — 2005. — V. 202, N15. — P. 2950–2962.
6. Hasegawa H., Sato T., Electrochemical processes for formation, processing and gate control of III–V semiconductor nanostructures // *Electrochim. Acta.* — 2005. — V.50, N15. — P. 3015–3027.
7. Langa S., Frey S., Carstensen J., Foll H., Tiginyanu I. M., Hermann M., Bottgerd G., Waveguide Structures Based on Porous Indium Phosphide // *Electrochem. Solid-State Lett.*— 2005. — V.8, N2, — P.30–32.
8. Улин В. П., Конников С. Г., Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах $A^{III}B^V$ // *ФТП*. — 2007. — Т.41, № 7. — С.854–867.
9. Schlierf U., Lockwood D. J., Grahamb M. J., Schmuki P., Structural and optical properties of p-InP(1 0 0) anodized in halogenic acids // *Electrochimica Acta.* — 2004. — V.49. — P. 1743–1749.
10. Hueppe M., Schlierf U., Gassiloud R., Michler J., Schmuki P., Elektrochemical structuring of mechanically activated n-InP (100) surfaces // *Phys. Stat. Sol. (c)*. — 2005. — V.2, N9. — P. 3359–3364.
11. Masahiro Seo, Tadafumi Yamaya. Selective formation of porous layer on n-type InP by anodic etching combined with scratching // *Electrochimica Acta.* — 2005. — V. 51. — P. 787–794.
12. Langa S., Carstensen J., Christophersen M., Steen K., Frey S., Tiginyanu I. M., and Foll H.. Uniform and Nonuniform Nucleation of Pores during the Anodization of Si, Ge, and III-V Semiconductors.// *Journal of The Electrochemical Society.* — 2005. — V.152, N 8. — P. 525-C531.
13. Taketomo Sato, Toshiyuki Fujino and Hideki Hasegawa. Self-Assembled Formation of Uniform InP Nanopore Arrays by Electrochemical Anodization in HCl based Electrolyte // *Applied Surface Science.* — 2006. — V. 252. — P.5457–5461.

СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

УДК 536.5(03)

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В. Г. Мельник¹, М. П. Рубанчук¹, В. А. Романов², Я. И. Лепих³

¹Институт электродинамики НАН Украины
Украина, просп. Победы, 56, г. Киев-57, 03680
т. +38(044)-454–25–11, E-mail: melnik@ied.org.ua

² Институт кибернетики имени В. М. Глушкова НАН Украины

³Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

В. Г. Мельник, М. П. Рубанчук, В. А. Романов, Я. И. Лепих

Аннотация. Рассмотрены особенности построения термобиосенсорной системы для измерения малых тепловых эффектов химических реакций. Приведены ее структурная схема, диаграммы откликов на исследуемые тепловые эффекты, характеристики преобразования.

Ключевые слова: Измерительная система, термобиосенсор, калориметр, калибровка

МЕТРОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИСОКОЧУТЛИВОЇ ІНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЇ КАЛОРИМЕТРИЧНОЇ СИСТЕМИ

В. Г. Мельник, М. П. Рубанчук, В. О. Романов, Я. І. Лепих

Анотація. Розглянуті особливості побудови термобіосенсорної системи для вимірювання малих теплових ефектів хімічних реакцій. Наведені її склад, структурна схема, діаграми відгуків на досліджувані теплові ефекти, характеристики перетворення.

Ключові слова: Вимірювальна система, термобіосенсор, калориметр, калібровка

METROLOGICAL STUDY OF THE INTELLECTUAL HIGH-SENSITIVITY CALORIMETER SYSTEM

V. G. Melnik, M. P. Rubanchuk, V. A. Romanov, Ya. I. Lepikh

Abstract. The features of construction of the termobiosensor system for measuring small thermal effects of chemical reactions are discussed. The block diagram of the system, the diagrams of responses to the thermal effects, which are studied, the characteristics of transformation are shown.

Keywords: Measurement, system, termobiosensor, calorimeter, calibrating

Введение

Измерение малых тепловых эффектов химических реакций является актуальной задачей при многих научных исследованиях, в частности, для разработки термобиосенсорных систем. Перспективным путем для решения этой проблемы может быть регистрация теплового потока из реактора на массивный элемент конструкции с большой теплоемкостью и стабильной температурой [1]. Особеннос-

тью такой измерительной системы является сложный, динамический характер отклика на исследуемое выделение тепла, что требует применения интеллектуальных средств преобразования результатов измерений и калибровки характеристики преобразования. Ниже будут рассмотрены основные принципы действия динамической калориметрической системы, особенности ее функции преобразования и специфические погрешности, а также возможные способы калибровки.

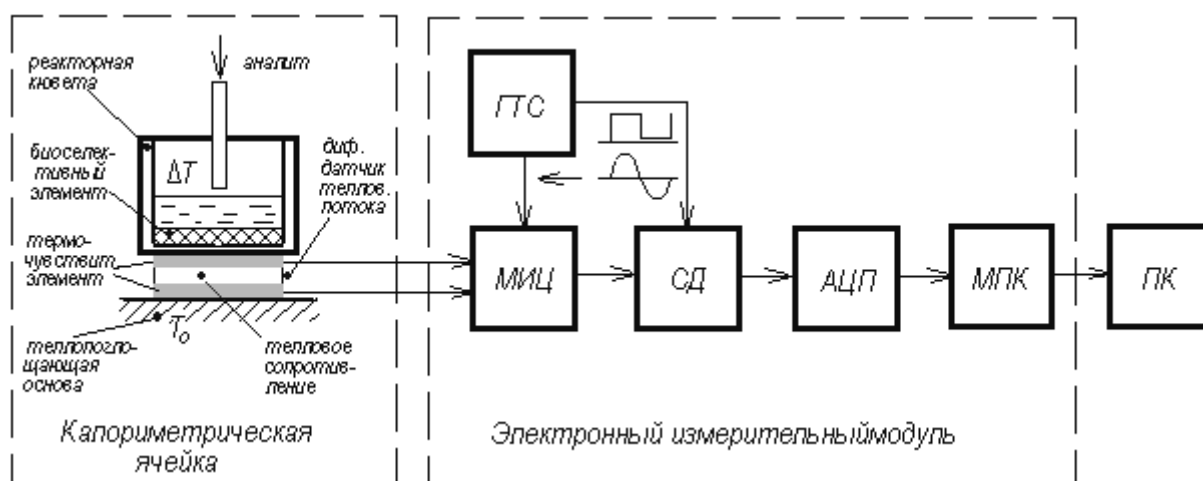


Рис. 1. Структура термобиосенсорной системы

Принцип работы и описание термобиосенсорной измерительной системы

В разработанной термобиосенсорной системе [2, 3] (рис. 1) преобразование теплового эффекта в электрический сигнал производится с помощью миниатюрного дифференциального датчика градиента температуры в виде двух термометров сопротивления, изготовленных с применением тонкопленочной технологии [1, 4]. Выходным параметром датчика является разница электрических сопротивлений двух чувствительных элементов. Эта разница определяется электронным измерительным модулем, который реализован на основе моста переменного тока (МИЦ), что обеспечивает очень высокую чувствительность и стабильность прибора. Для устранения влияния контактных потенциалов, дрейфов параметров электронных узлов измерительной цепи и ряда других помех, питание мостовой цепи производится переменным напряжением от генератора тестового сигнала (ГТС). На выходе мостовой цепи измерительный сигнал выпрямляется синхронным детек-

тором (СД), а потом преобразуется в цифровую форму аналого-цифровым преобразователем (АЦП). Далее результат преобразования обрабатывается с помощью микропроцессорного контроллера измерительного модуля (МПК) и передается в регистрирующее устройство, в качестве которого используется персональный компьютер, способный реализовывать интеллектуальные методы обработки полученных данных. Разрешающая способность при измерении температуры составляет $0,0001\text{ }^{\circ}\text{C}$. Такая разрешающая способность позволяет регистрировать выделение приблизительно 1 мДж тепловой энергии в $0,1\text{ г}$ анализита. Калориметрическая ячейка представляет собой трехступенчатый пассивный термостат, в середине которого установлено реакторное устройство. Оно состоит из цилиндрической кюветы, в которую помещают анализирующий реагент и микрошприц с исследуемым веществом. Если температура в реакторе отличается от температуры теплопоглощающей основы ячейки, между ними возникает тепловой поток, основная часть которого, благодаря хорошей тепло-

изоляции реактора, концентрируется в узком теплопроводном канале, в котором установлен датчик теплового потока. Величина теплового потока пропорциональна разнице температур (ΔT) между дном реакторной кюветы и основой. Суммарная энергия теплового потока за время протекания биохимической реакции пропорциональна выделившейся энергии. Эта энергия распределяется в массивной основе и вызывает лишь небольшое приращение ее температуры. Поэтому, можно считать, что тепловой поток через переключку определяется тепловым потенциалом реактора (ΔT) и тепловым сопротивлением переключки. Тепловой поток создает разницу температур между чувствительными элементами дифференциального датчика. Близкое расположение термосенсоров в теплопроводящей переключке, обеспечивает крайне малое влияние на их разностный сигнал изменения внешних тепловых полей и других помех. Также взаимно компенсируется с высокой точностью влияние саморазогрева сенсоров. Температура массивного корпуса калориметра считается постоянной и равной температуре окружающей среды. За ходом процесса выравнивания теплового поля (его время 10–30 минут) можно судить по изменениям теплового потока, которые выводятся в графической форме на экран компьютера [5, 6].

Результаты испытаний

Для оценки метрологических возможностей калориметрического прибора был проведен комплекс его экспериментальных исследований по определению функции преобразования изменений температуры аналита в результате химической реакции.

Важное значение имеют исследования откликов системы на механическое воздействие и при смешивании взаимно-нейтральных компонентов, которые позволяют определить величину аддитивной составляющей погрешности измерения параметров процессов тепловыделения, которая связана с нарушением стабильности теплового поля в реакторной ячейке при смешивании жидких компонентов химической реакции. Временные диаграммы откликов на нажатие пустого шприца показаны на рис. 2. При этом отсутствует перемещение масс жидкостей и можно выделить составляющую отклика, связанную с механическим воздействием.

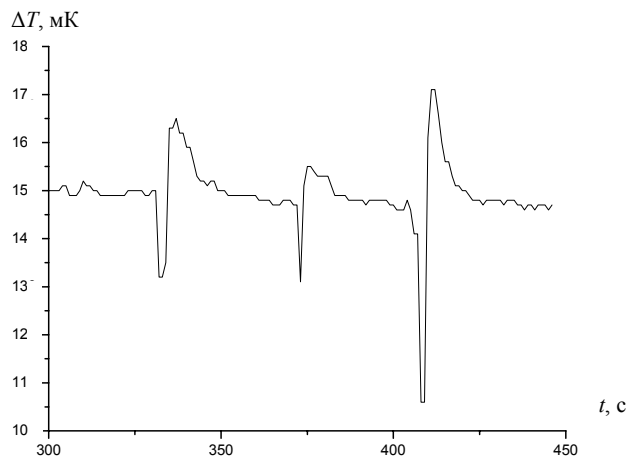


Рис. 2. Временные диаграммы откликов на нажатие пустого шприца

Из диаграмм видно, что само по себе механическое воздействие на шприц приводит лишь к возникновению помех во время смешивания (длительностью до 20 с), но не изменяет выходной сигнал датчика после их прекращения.

Далее определяли отклики на процесс смешивания нейтральных компонентов. Для экспериментов в кювету помещали от 100 до 200 мкл жидкости, а в микрошприц — от 10 до 20 мкл, затем шприц помещали в калориметр. После стабилизации теплового потока через дифференциальный датчик калориметра производилось смешивание компонентов нажатием на шток шприца. При этом отмечают кратковременные скачки отсчетов изменения температуры ΔT , связанные с воздействием на шток, длительность которых не превышает 5с. В результате смешивания компонентов, температура изменяется в пределах 1–3 мК, после чего происходит процесс выравнивания теплового поля в реакторной кювете.

О величине случайных изменений формы отклика можно судить по наложению временных диаграмм, которые приведены на рис. 3а (ΔT выражено в десятых долях милликельвина).

Анализ полученных диаграмм показывает, что изменения выходного сигнала датчика после смешивания компонентов имеют апериодический колебательный характер. При этом отклики, полученные в большом числе экспериментов и с разными образцами, калориметров имеют близкую характерную форму, представленную на рис.3б.

Характерными параметрами такого отклика являются: максимальные изменения температуры непосредственно после смешивания ком-