

УДК 621.382

Е.Ю. СЕВАСТЬЯНОВ², Н.К. МАКСИМОВА², А.И. ПОТЕКАЕВ^{1,2}, Е.В. ЧЕРНИКОВ², Н.В. СЕРГЕЙЧЕНКО²

СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ СО И ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ЦИКЛОВ НАГРЕВА И ОХЛАЖДЕНИЯ*

Анализ временных зависимостей проводимости сенсоров СО на основе тонких нанокристаллических пленок диоксида олова в обычном четырехэлектродном и планарном трехэлектродном исполнении в режиме термоциклирования показал, что использование сенсоров Pt/Pd/SnO₂:Sb в планарном исполнении в режиме термоциклирования с длительным циклом охлаждения обеспечивает возможность детектирования продуктов тления при существенном снижении потребляемой энергии.

Ключевые слова: сенсоры, диоксид олова, монооксид углерода, режим термоциклирования, энергопотребление.

Введение

Разработка высокочувствительных и быстродействующих сенсоров для детектирования молекул газов (СО, Н₂, С_хН_у), выделяющихся при тлении различных материалов, является очень актуальной задачей. Создаваемые на базе этих сенсоров миниатюрные газовые пожарные извещатели представляют особый интерес для обеспечения надежной пожарной безопасности. Эффективность химических извещателей оценивается по их способности детектировать угарный газ СО на уровне 20–80 ppm. Резистивные полупроводниковые сенсоры на основе тонких нанокристаллических пленок диоксида олова с нанесенными на поверхность дисперсными слоями палладия и платины стали основой удовлетворяющих этому требованию извещателей [1]. Недостатком этих сенсоров является высокая рабочая температура 300–400 °С. Дальнейшие исследования [2–4] показали, что использование режима термоциклирования при нагреве в течение 2 с и охлаждении в течение 5 с способствует существенному повышению отклика сенсоров Pt/Pd/SnO₂:Sb на низкие концентрации СО. Результаты изучения характеристик сенсоров в условиях огневых испытаний при тлении тестовых материалов свидетельствуют о перспективности режима термоциклирования для повышения отклика на продукты пиролиза. Анализ формы профилей проводимость – время (ППВ) обеспечивает возможность селективного распознавания тления древесины (целлюлозы) и полихлорвиниловой (ПВХ) изоляции.

Цель данной работы – исследование в зависимости от температуры и длительности циклов нагрева и охлаждения свойств сенсоров Pt/Pd/SnO₂:Sb с различной геометрией: традиционных четырехэлектродных и трехэлектродных в планарном исполнении для снижения энергопотребления.

Методика эксперимента

Изучались сенсоры на основе пленок Pt/Pd/SnO₂:Sb из двух серий (i) и (ii), различающихся геометрией. Для образцов из серии (i) чувствительный слой с площадью 0.3×0.3 мм² с платиновыми электродами расположен на одной стороне подложки, а нагреватель – на другой (рис. 1). В случае сенсоров из серии (ii) нагреватель и контакт к чувствительному слою формировались путем напыления платины на одной стороне подложки (рис. 2) с последующей фотолитографической гравировкой. Затем на поверхность с платиновыми нагревателями и контактными площадками наносился фоторезист, в котором вскрывались окна для формирования чувствительного элемента с площадью 0.4×0.4 мм². Применялась аналогичная [5, 6] технология изготовления пленок диоксида олова, легированных сурьмой, с использованием магнетронного распыления мишени из сплава Sn+Sb и последующей взрывной фотолитографии.

* Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (задание № 3.9661.2017/8.9).

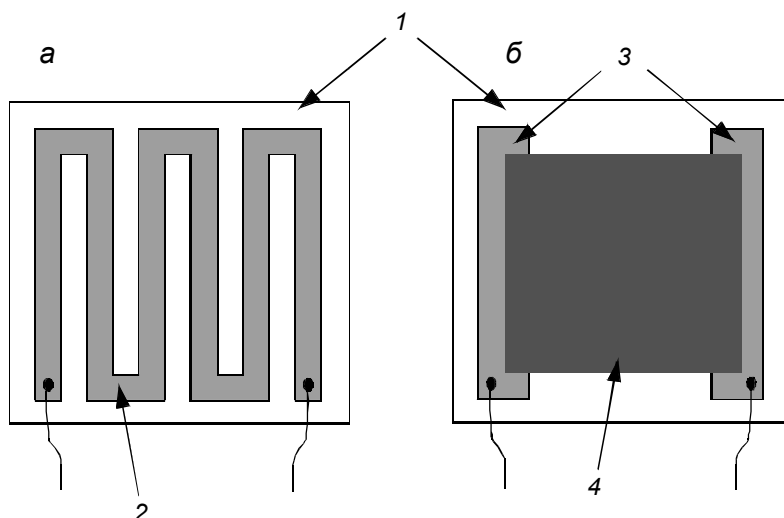


Рис. 1. Схематическое изображение сенсора из серии (i) со стороны нагревателя (а) и полупроводникового слоя SnO_2 (б): 1 – подложка; 2 – платиновый нагреватель; 3 – платиновые электроды; 4 – чувствительный элемент

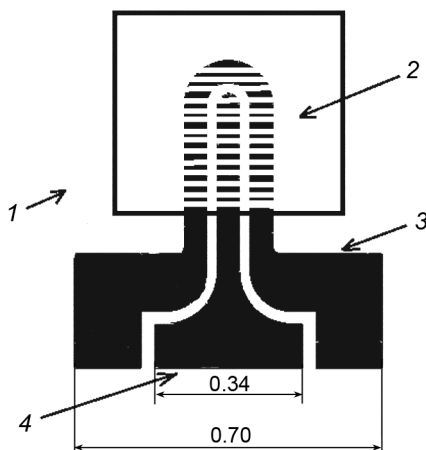


Рис. 2. Схематическое изображение сенсора с тремя электродами из серии (ii): 1 – подложка; 2 – чувствительный элемент; 3 – платиновый нагреватель; 4 – электрод к чувствительному элементу

Измерялись временные зависимости проводимости сенсоров $G_0(t)$ и $G(t)$ в чистом воздухе и при воздействии газов (CO и продуктов тления целлюлозы) соответственно. Измерения осуществлялись с помощью специально разработанного стенда, который позволяет легко перестраивать и стабилизировать рабочую температуру образца, измерять относительную влажность в камере, обеспечивать работу сенсоров в режимах постоянного нагрева и термоциклирования. За адсорбционный отклик принималось отношение $G(T)/G_0(T)$, за время отклика t_t – время установления $0.9 G_{\text{ст}}$, где $G_{\text{ст}}$ – стационарное значение проводимости.

Для измерений характеристик при воздействии CO четыре сенсора одновременно помещали в кварцевую камеру объемом 1 л, методика эксперимента была аналогичной [6, 7]. Объем камеры, в которой проводили огневые испытания, составлял 150 л. Измерялась зависимость проводимости сенсоров от времени с использованием аспирационного (при включении вентилятора в камере) режима испытаний. Расчеты показали, что используемая масса тестового вещества 0.52 г/л целлюлозы составляет около 0.3 от массы соответствующего материала, предусмотренной ГОСТ Р 50898-96 [8]. Тестовое вещество размещали внутри спирали, через которую пропускали ток. Величину тока выбирали таким образом, чтобы шел процесс тления, но не горения материалов. Длительность пропускания тока составляла 20–30 с, за это время происходил полный пиролиз обеих проб с выделением дыма. Измерения проводились на прошедших испытания в течение 8–10 сут образцах, поскольку этот срок достаточен для стабилизации параметров сенсоров CO [6, 9].

Результаты и их обсуждение

Предварительные расчеты показали, что для снижения энергопотребления на 3 порядка величины необходимо при термоциклировании выбрать определенное соотношение между длительностями циклов нагрева и охлаждения. С этой целью были проведены исследования ППВ сенсоров CO в режиме с циклом нагрева в течение $t_2 = 2$ с и охлаждения в течение $t_1 = 30$ мин при подаче 100 ppm CO. Измерения проводили 5 раз при подаче CO в измерительную камеру, каждый раз в разное время после начала цикла охлаждения $t_n = 5, 10, 15, 20$ и 25 мин. Прокачку камеры чистым воздухом осуществляли через 5 мин после подачи CO. Как показано в [4, 6], в цикле охлаждения преобладает адсорбция и доокисление молекул CO до CO₂ с участием предварительно хемосорбированных в цикле нагрева ионов кислорода в атомарной форме O⁻, проводимость (и отклик) достигают максимального значения $G_{CO}/G_0 = 40\text{--}50$ в конце 5-й секунды цикла при длительности $t_1 = 5$ с. В случае обычных четырехэлектродных сенсоров из серии (i) при увеличении длительности цикла охлаждения до 30 мин в чистом воздухе наблюдается рост проводимости в этом цикле в течение первых 500–600 с. Он обусловлен увеличением плотности ионов O₂⁻ и снижением плотности атомарного кислорода на поверхности диоксида олова. После введения в камеру 100 ppm CO наблюдается кратковременный (в течение ~ 5 мин) незначительный рост, а затем спад проводимости, значения отклика существенно снижаются, и тем заметнее, чем ближе к концу цикла охлаждения вводится CO (таблица).

Зависимости откликов G_{CO}/G_0 двух сенсоров (1) и (2) из серий (i), (ii) от времени введения в камеру 100 ppm CO после начала цикла охлаждения длительностью $t_1 = 30$ мин

t_n , МИН	G_{CO}/G_0			
	(i) – 1	(i) – 2	(ii) – 1	(ii) – 2
5	1.08	1.13	2.14	1.53
10	1.06	1.10	1.95	1.72
15	1.04	1.07	1.54	1.44
20	1.03	1.05	1.38	1.29
25	1.03	1.04	1.35	1.27

При использовании трехэлектродных сенсоров из серии (ii) после нагрева в течение 2 с нагрев отключали и сенсоры охлаждались естественным путем до комнатной температуры (рис. 3, кривые 1). Временные зависимости проводимости измерялись только в цикле охлаждения. После введения CO в измерительную камеру наблюдается заметный рост проводимости, причем значение G_{CO} не снижается до конца цикла (рис. 3, кривые 2). Отклик G_{CO}/G_0 снижается при $t_n > 15$ мин, однако остается достаточно высоким вплоть до $t_n = 25$ мин (таблица)

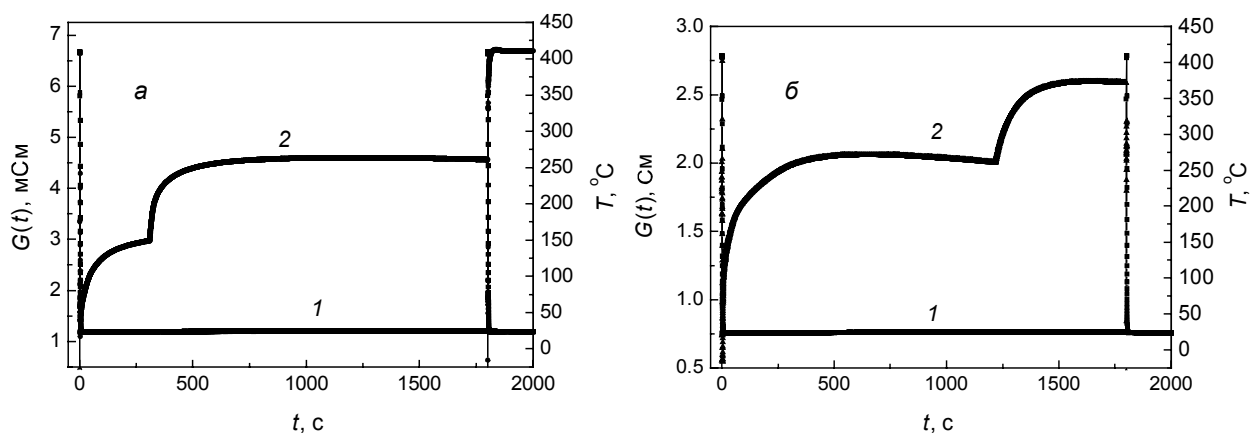


Рис. 3. Временные зависимости температуры (кр. 1) и проводимости (кр. 2) сенсоров из серии (ii) при подаче 100 ppm CO через 5 мин (а) и 20 мин (б) после начала цикла охлаждения в режиме нагрева до 410 °С в течение 2 с и охлаждения до 30 °С в течение 30 мин

Далее были изучены характеристики трехэлектродных сенсоров при тлении целлюлозы в режимах термоциклирования при различных длительностях циклов охлаждения. Время нагрева со-

ставляло 2 с. В случае $t_1 = 5$ с в конце цикла охлаждения отклик $G_{II}/G_0 = 25-30$. При длительном охлаждении $t_1 = 30$ с имеет место резкое снижение отклика сенсоров на воздействие тления целлюлозы. Однако эти значения $G_{II}/G_0 = 1.95-2.1$ практически в 2 раза выше, чем при воздействии СО и не зависят от момента начала процесса тления целлюлозы (рис. 4).

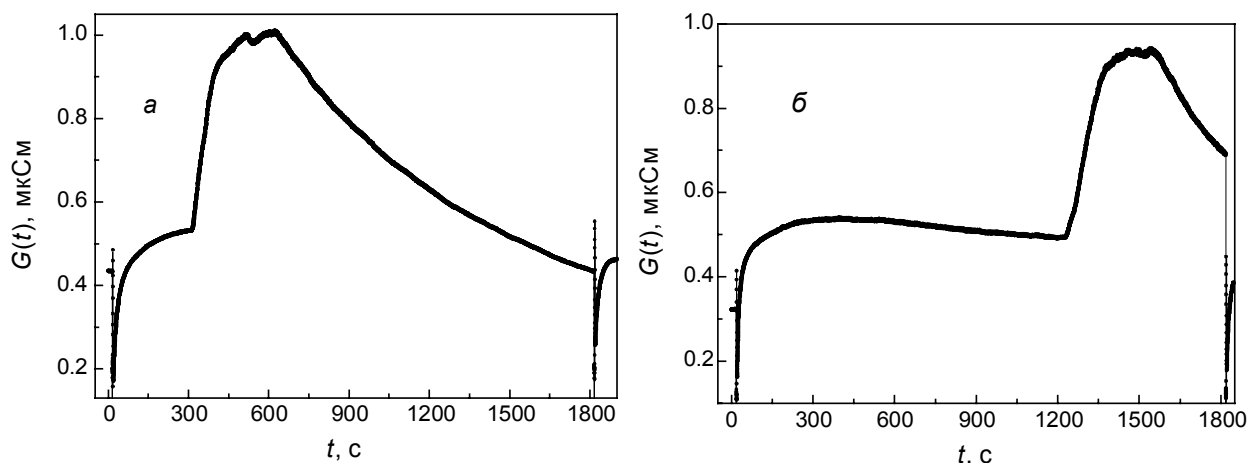


Рис. 4. Временные зависимости проводимости сенсоров из серии (ii) в процессе огневых испытаний. Тление целлюлозы осуществляли через 5 мин (а) и 20 мин (б) после начала цикла охлаждения длительностью 30 мин

Интересно, что заметный отклик сенсоров из серии (ii) на воздействие продуктов тления целлюлозы наблюдается при дальнейшем увеличении длительности цикла охлаждения до 60 мин.

Установлено, что использование сенсоров Pt/Pd/SnO₂:Sb в планарном исполнении в режиме термоциклирования с длительным циклом охлаждения $t_1 = 30$ мин и более обеспечивает возможность детектирования продуктов тления при существенном снижении потребляемой энергии. На их основе возможно создание низкотемпературных пожарных извещателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амельчугов С.П., Горностаев Р.В., Анисимов О.В. и др. // Пожарная безопасность. – 2007. – № 4. – С. 45–49.
2. Anisimov O.V., Maksimova N.K., Sevastyanov E.Y., and Sergeychenko N.V. // IEEE International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON-2007), Tomsk, Russia, 27–28 march, 2009. Proc. of Conference. – Tomsk: The Tomsk IEEE Chapter & Student Branch, 2007. – P. 203–206.
3. Сергейченко Н.В., Анисимов О.В., Максимова Н.К. // Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-15), Кемерово – Томск, 26 марта – 2 апреля 2009 г.: материалы конф. – Кемерово: АСФ России, 2009. – С. 160–161.
4. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Сергейченко Н.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 9/2. – С. 298–301.
5. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Новиков В.А. и др. // ФТП. – 2012. – Т. 46. – № 6. – С. 820–828.
6. Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Сергейченко Н.В., Черников Е.В. Полупроводниковые тонкопленочные газовые сенсоры. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 164 с.
7. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Черников Е.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 8. – С. 66–72.
8. ГОСТ Р 50898-96. Извещатели пожарные. Огневые испытания. Госстандарт России. – М., 1997. – 17 с.
9. Потехаев А.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 12. – С. 172–174.

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 06.02.17.

² Сибирский физико-технический институт им. акад. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета, г. Томск, Россия

Севастьянов Евгений Юрьевич, к.т.н., зав. лабораторией, e-mail: sese@ngs.ru;

Максимова Надежда Кузьминична, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., e-mail: nkmax3@yandex.ru;

Потехаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, профессор НИ ТГУ, директор СФТИ ТГУ, e-mail: kanc@spti.tsu.ru;

Черников Евгений Викторович, ведущ. технолог, e-mail: ewch192184@gmail.com.

Сергейченко Надежда Владимировна, мл. науч. сотр., e-mail: Edelveisu@yandex.ru.