

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ СЕНСОРОВ С КОМПОНЕНТАМИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

С.А. Ключков<sup>1,2</sup>, А.А. Моргунов<sup>1,2</sup>, С. О. Травин<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий;

<sup>2</sup> Московский государственный институт электроники и математики

E-mail: gosu\_morgan@mail.ru

During the research, the experimental equipment for studying the processes of interaction of metal oxides' surfaces with the gas fluxs was constructed. Besides, the software for collecting and processing of the experimental data was developed. It was concluded that during the research of cinetic and thermodynamic parameters of interaction of metal-oxide sensors with the gas mixes' components the stepped mode of temperature change of the gas-sensing layer was most informative.

Представленная в докладе работа ориентирована на определение индивидуальных кинетических и термодинамических характеристик взаимодействия газочувствительных слоев, наиболее исследованных и распространенных в настоящее время газовых полупроводниковых сенсоров с компонентами газовых смесей.

В этой связи первичной целью настоящей работы стало проведение анализа опубликованных работ по проблематике повышения чувствительности и селективности газовых полупроводниковых сенсоров. При этом было установлено, что в большей части работ исследуются структура и свойства газочувствительных слоев на основе диоксида олова ( $\text{SnO}_2$ ). Этот широкозонный (3.56 Эв при 0°С) полупроводник наиболее изучен, отличается высокой химической устойчивостью, весьма технологичен и, как известно, его электропроводность оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности как раз в той области температур (300-800 К), при которой на поверхности оксида наблюдаются окислительно-восстановительные реакции.

В целях улучшения сенсорных свойств (чувствительность, селективность, долговременная стабильность) газовых сенсоров используется несколько подходов: поиск материалов и легирующих добавок для чувствительного слоя сенсора, построение мультисенсорных систем на основе матриц сенсоров с различными параметрами каждого элемента, использование динамических режимов работы нагрева и охлаждения активного элемента сенсора.

Анализируя результаты исследований по  $\text{SnO}_2$  - сенсорам, можно сделать вывод, что на сегодня наиболее распространенным и эффективным методом повышения селективности одиночных сенсоров является использование катализаторов и поверхностных добавок, которые в ряде случаев также позволяют снизить температуру максимальной чувствительности сенсора. В качестве легирующих примесей в диоксиде олова опробовано большое количество металлов и их оксидов. Эти примеси обычно подразделяют на две группы: каталитические (Pt, Pd, Ru, Rh) и электроактивные (In, Sb, Cu, Ni, Mn).

Наиболее активно изучаются каталитические примеси.

В последнее время одной из основных тенденций повышения селективности газовых сенсоров стали попытки создания матриц из нескольких десятков сенсоров, имеющих различные физические свойства и (или) параметры чувствительного слоя. Однако нахождение по отклику такой мультисенсорной системы, каких-либо компонент исследуемой газовой среды, является значительно более сложной задачей, чем для систем, основанных на одном селективном сенсоре. Собственно именно это обстоятельство пока не позволило мультисенсорным системам найти сколь-нибудь значимого практического применения.

Вместе с тем, некоторые исследователи сходятся во мнении, что отклик любых сенсоров на основе  $\text{SnO}_2$  в режимах, когда проявляются переходные процессы, несут гораздо больше информации о составе и концентрации газовой смеси, чем отклики в квазистационарном температурном режиме. Это обусловлено тем, что циклическое изменение температуры чувствительного слоя сенсора и вызывает адекватные изменения характеристических времен реакций поверхностной адсорбции-десорбции. Уникальность изменения характеристических времен реакций для каждого газа в зависимости от температуры чувствительного слоя сенсора позволяет производить селекцию газов при помощи одного сенсора на основе анализа динамических характеристик изменения его сопротивления. Меняя характер изменения температуры во времени можно изменять селективность сенсора к тому или иному газу. Однако в обширном потоке публикуемой информации вплоть до настоящего времени практически отсутствуют сведения о кинетике и механизме взаимодействия анализируемых компонентов с развитой в процессе напыления или в результате применения иной технологии поверхностью газочувствительных слоев сенсора. В то же время взаимосвязь структуры и отклика чувствительного слоя в зависимости от его температуры на соответствующий компонент газовой смеси, включая, присутствующие в ней молекулы летучих веществ, является настолько очевидной, что не хватает лишь «ключевой» идеи к достижению цели – исследовать не все возможные разновидности своеобразия получаемых слоев, а лишь изменение кинетических характеристик их взаимодействия с отдельными газами и молекулами летучих веществ.

Собственно практическая реализация намерения исследовать изменение кинетических характеристик взаимодействия активных слоев с отдельными газами и молекулами летучих веществ в зависимости характера циклического изменения температуры является второй целью настоящей работы. Проведенные предварительные исследования показывают, что получаемые даже с использованием одного сенсора неизотермические кинетические кривые не могут быть описаны классической схемой состоящих из квазиравновесных (или квазистационарных) стадий. В то же время есть веские экспериментальные основания считать все происходящие процессы обратимыми. В этой связи авторы настоящего доклада полагают, что научной предпосылкой для развития может являться именно кинетический анализ

сложноорганизованных систем с распределенными параметрами, их индивидуализация и количественная идентификация. На текущий момент подобное направление исследований еще не заявлено ни одной из ведущих мировых научных школ.

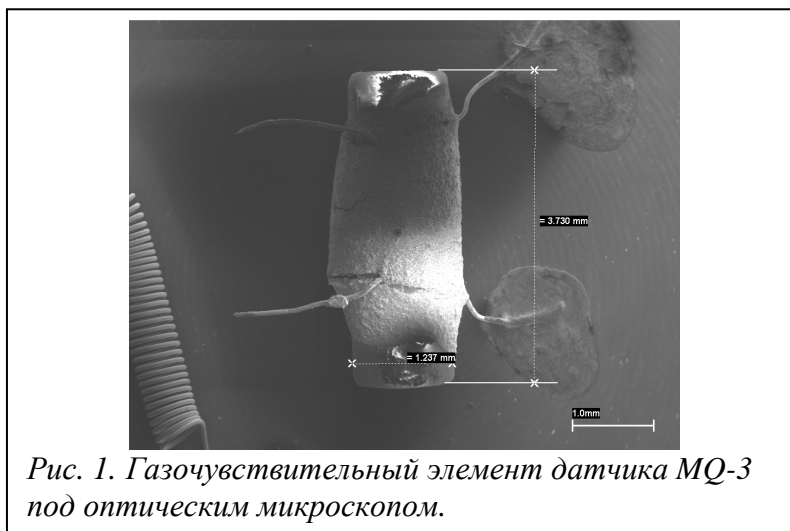
В рамках настоящей работы был получен ряд важных для исследуемой области результатов: разработано экспериментальное оборудование, подготовлено программное обеспечение для сбора и обработки экспериментальных данных.

Авторы настоящего доклада сочли целесообразным остановить свой выбор на датчиках MQ-3 названной компании. Рекомендованным предназначением таких датчиков является выявление присутствия в атмосфере паров алкоголя в концентрациях более 0,4 мг/л. Датчики этой серии имеют следующие основные технические характеристики:

- напряжение нагревателя:  $5,0 \pm 0,1$  В;
- сопротивление нагревателя: 33 Ом;
- потребляемая мощность: 750 - 800 мВт;
- максимальное сопротивление керамического слоя: 1 - 8 МОм
- рабочее напряжение: 3 - 15 В пост. напряжения;
- сопротивление нагрузки 200 кОм;
- время отклика: менее 10 секунд;
- относительная чувствительность:  $\leq 0,6$ ;
- диапазон рабочих температур:  $-10 - +50^{\circ}\text{C}$ .

Конструктивно датчики этого типа имеют сварной цилиндрический корпус из алюминиевого сплава, который состоит из массивного основания с шестью токоизолированными ножками (диаметр - 0,8 мм, длина – 6,5 мм) и защитного колпачка (диаметром - 16 мм). Общая высота корпуса - 9 мм. Основание и колпачок имеют отверстия с мелкоячеистой сеткой. Отверстие в колпачке имеет диаметр 10 мм, а основания – 3 мм. Такая конструкция позволяет не только обеспечить эффективный газовый обмен с внешней средой внутренней полости датчика, где размещен цилиндрический полый керамический газочувствительный элемент с нагревателем, но и позволяет непосредственно встраивать датчик в каналы принудительного забора проб газоанализаторов.

Сам чувствительный элемент датчика состоит из керамической микротрубки (возможно с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и сформированного на ней керамического слоя диоксида олова (см. рис.1). Внутри микротрубки вставлен нагревательный элемент, который выполнен из нихромовой проволоки диаметром – 0,06 мм и имеет 32 витка с наружным диаметром – 0,65 мм (Приложение № 2). Максимальная толщина газочувствительного керамического слоя составляет – 0,35 мм.



На начальной стадии экспериментальных исследований отклика сенсора на газовые компоненты использовалась стеклянная емкость объемом 0,5 литра с герметичной крышкой. В центральную часть крышки герметично вмонтирован фторопластовый диск (толщина 2 мм) с герметичными токоподводами к датчику, который вставляется в них со стороны внутренней полости емкости. Внутренняя полость сообщается с атмосферой через две иглы от стандартного медицинского шприца: одна – для дозированной подачи газовых или легколетучих компонент, другая – для устранения избыточного давления. Принудительное перемешивание среды внутри емкости обеспечивается эксцентрично закрепленным на жесткой оси вертикальным фторопластовым флажком, который приводится во вращательное движение при прецессирующем движении емкости с малыми амплитудами в руке экспериментатора.

Для задания линейной либо иной зависимости тока нагревателя от времени, в целях реализации требуемой при проведении эксперимента температурной программы, а также для визуализации отклика чувствительного слоя датчика на мониторе ПЭВМ (см. рис.2) с возможностью последующего сохранения дискретно изменяемых значений сопротивления/проводимости этого слоя, в файлах данных, использовался модуль ЦАП/АЦП общего назначения E14-140D фирмы ЗАО «Л-Кард» (внесен в Госреестр средств измерений).

Подача тока на нагревательный элемент датчика осуществлялась от отдельного регулируемого стабилизированного выпрямителя через усилитель мощности (эмиттерный повторитель на транзисторе КТ837Д с входным сопротивлением  $> 50 \text{ Ком}$  и выходным -  $< 10 \text{ Ом}$ ), который управляется ЦАП модуля E14-140D. Задание линейной и любой другой зависимости тока нагревателя от времени обеспечивается программными средствами.

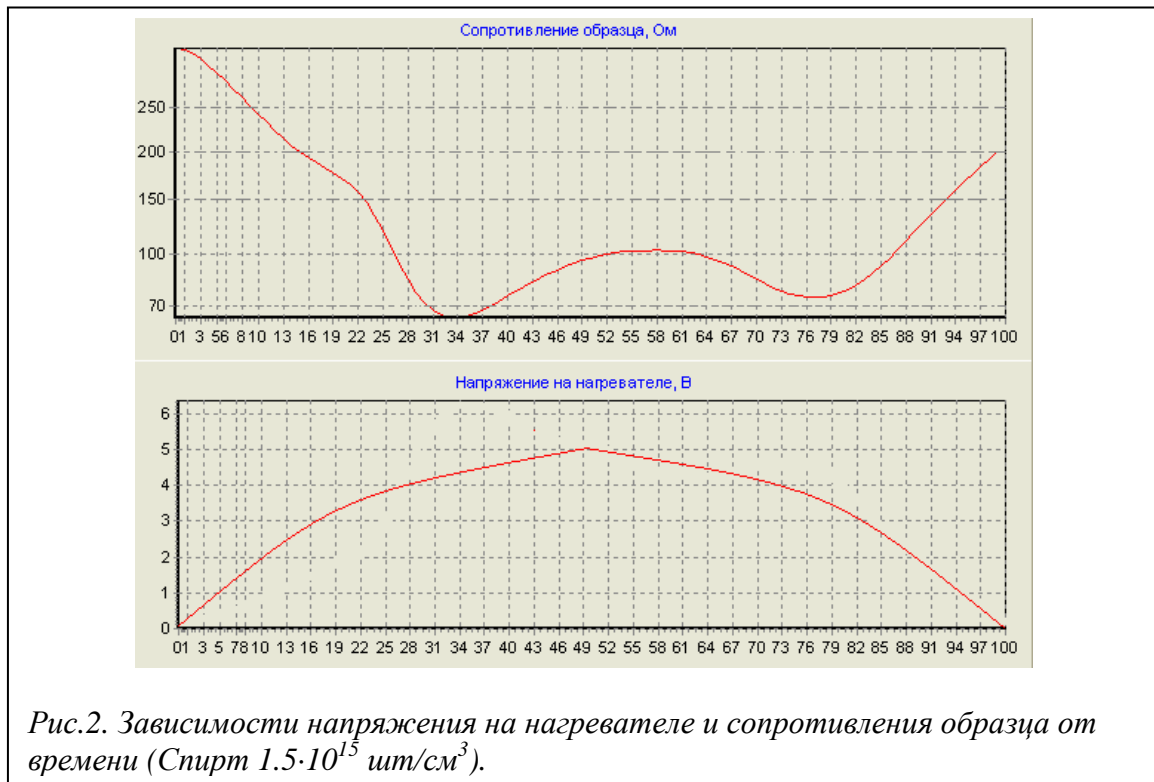


Рис.2. Зависимости напряжения на нагревателе и сопротивления образца от времени (Спирт  $1.5 \cdot 10^{15}$  шт/см<sup>3</sup>).

Был сделан вывод, что наиболее физически значимый интерес представляют ступенчатые режимы изменения температуры газочувствительного слоя, как при его нагреве, так и при его последующем охлаждении до равновесной с окружающей средой. Большая информативность таких режимов, прежде всего, обеспечивается однозначностью фиксации характерных времен на термограмме изменения сопротивления активного слоя.

Для начального цикла таких измерений была выбрана трехступенчатая форма подачи напряжений на нагреватель с длительностью каждой ступени в 60 секунд. Как видно из термограммы (см. рис.3) исследуемая сложноорганизованная система после температурного воздействия в 120 секунд приходит в равновесное с окружающей средой состояние фактически через такой же интервал времени.

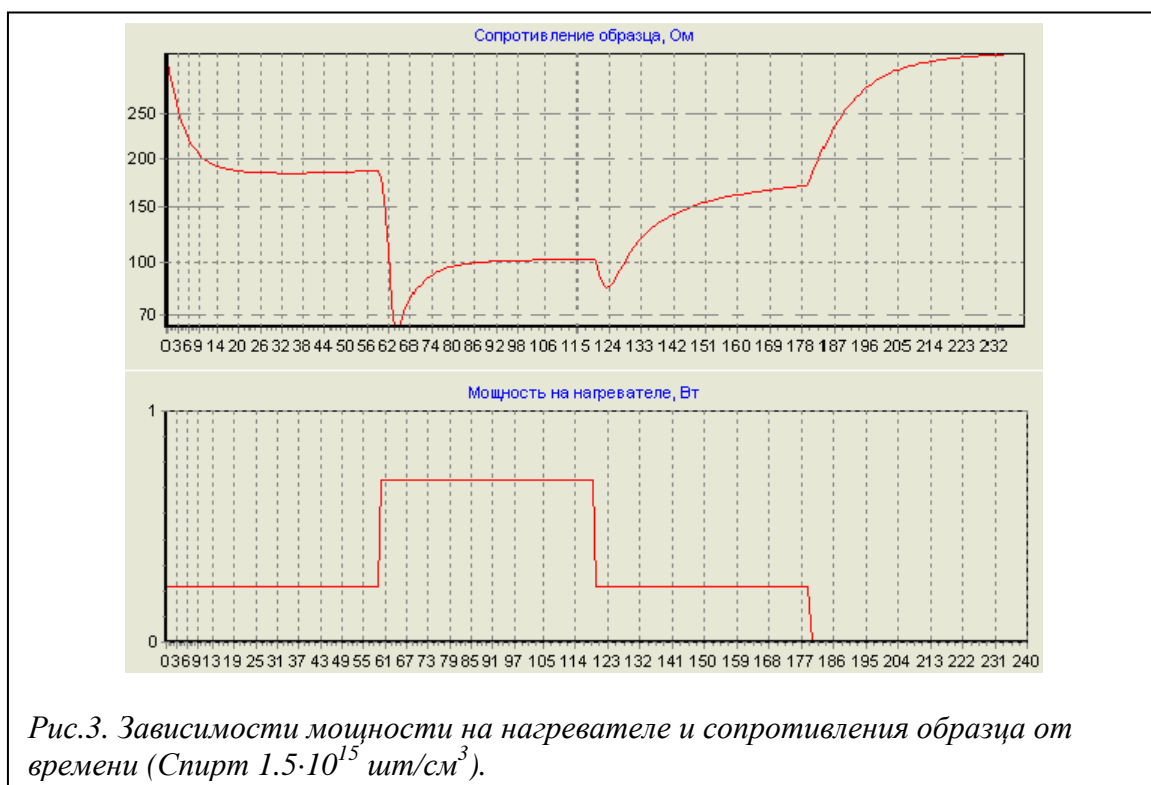


Рис.3. Зависимости мощности на нагревателе и сопротивления образца от времени (Спирт  $1.5 \cdot 10^{15}$  шт/см<sup>3</sup>).

Проведенные предварительные исследования показывают, что получаемые даже с использованием одного сенсора неизотермические кинетические кривые не могут быть описаны классической схемой состоящих из квазиравновесных (или квазистационарных) стадий. В то же время есть веские экспериментальные основания считать все происходящие процессы обратимыми. В этой связи авторы настоящего отчета полагают, что научной предпосылкой для надежного распознавания газов и компонент летучих веществ может являться именно кинетический анализ сложноорганизованных систем с распределенными параметрами, их индивидуализация и количественная идентификация. На текущий момент это направление исследований еще не заявлено ни одной из ведущих мировых научных школ.

1. А.Ф.Иоффе Физика полупроводников /Академия наук СССР. - 2-е изд., испр. и доп. - М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1957. - 491 с.: ил. - Библиогр.: с. 486-487.
2. Ф.Ф.Волькенштейн Электронная теория катализа в полупроводниках. М., 1960.
3. R.S.Morrison. Sensor and Actuators, 12, 425 (1987).
4. И.А.Мясников, В.Я.Сухарев, Куприянов Л.Ю. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
5. S.Nakata, K.Takemura, K.Neya. Non-linear dynamic responses of a semiconductor gas sensor: Evaluation of kinetic parameters and competition effect on the sensor response. – Sensors and actuators. B (chemical) 76 (2001), Ph. 436-441.
6. С.В.Рябцев, А.В.Юкиш, С.И.Ханго, Ю.А.Юраков, А.В.Шапошник, Э.П.Домашевская. Кинетика резистивного отклика тонких пленок SnO<sub>2</sub> в газовой среде. //Физика и техника полупроводников, 2008, том 42, вып. 4, с. 491-495
7. М.В.Бестаев, Д.Ц.Димитров, А.Ю.Ильин, В.А. Мошников, Ф.Трэгер, Ф.Штиц Исследование структуры поверхности слоев диоксида олова для газовых сенсоров атомно-силовой микроскопией. //Физика и техника полупроводников, 1998, том 32, № 6, с. 656-658

8. Ю.А.Юраков, С.В.Рябцев, О.А.Чувенкова, С.Б.Куцев, С.В.Канныкин. Размерные эффекты в нанослоях оксидов олова. //Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. VI Международная конференция. Кисловодск - Ставрополь: СевКавГТУ, 2006. 510 с.
9. С.И.Рембеза, Е.С.Рембеза, Т.В.Свистова, О.И.Борсякова. Физические свойства пленок SnO<sub>2</sub>, обработанных некогерентным импульсным излучением. //Физика и техника полупроводников, 2006, том 40, вып. 1., с. 57-60.
10. В.В.Коробочкин, Е.А.Ханова. Исследование состава и параметров пористой структуры продукта окисления металлического олова, полученного электролизом с помощью переменного тока. //Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 4. с. 101-104
11. О.В.Анисимов, Н.К.Максимова, Е.Ю.Севастьянов, Е.В.Черников. Характеристики тонких пленок Pt/SnO<sub>2</sub>:Sb в режиме импульсного нагрева при воздействии ряда восстановительных газов. //Материалы девятой конференции «Арсенид галлия и полупроводниковые соединения группы III-V». Томск. 2006. с. 557-560.