

САМОТАЕВ Николай Николаевич

МЕТАЛЛООКСИДНЫЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ
ИНТЕГРАЛЬНЫХ ДАТЧИКОВ КОНЦЕНТРАЦИЙ
ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Специальность 05.13.05 - «Элементы и устройства вычислительной
техники и систем управления»

Специальность 05.27.01 - «Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Автор: 

Работа выполнена на кафедре микро- и нанoeлектроники
Московского инженерно-физического института
(Государственного Университета)
и
Институте прикладной химической физики в составе РИЦ “Курчатовский
институт”

Научные руководители:
кандидат технических наук, старший научный сотрудник, доцент
Подлепецкий Борис Иванович, МИФИ
доктор технических наук, старший научный сотрудник
Васильев Алексей Андреевич, РИЦ “Курчатовский институт”

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, «МАТИ» - Российский
государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского
Баранов Александр Михайлович

доктор технических наук, заместитель генерального директора - главный
конструктор «ОАО НИИМЭ и Микрон» Шелепин Николай Алексеевич

Ведущая организация:
Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова Российской Академии наук

Защита состоится 22 декабря 2008 г. в 17 часов 30 минут на заседании
диссертационного совета Д.212.130.02 при Московском Инженерно-
физическом Институте (Государственном Университете) по адресу: 115409,
Москва, Каширское шоссе, д.31.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Московского
Инженерно-физического Института (Государственного Университета). 115409,
Москва, Каширское шоссе, д.31.

Автореферат разослан «21» ноября 2008 г.

Отзыв на автореферат (в двух экземплярах, заверенный подписью и печатью
организации) просим отправлять по адресу: Ученый совет МИФИ (ГУ)
115409, Москва, Каширское шоссе, д.31.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д.212.130.02

д.т.н., профессор



Скоробогатов П.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ложное срабатывание газоаналитических систем, обусловленное низкой селективностью, может повлечь повышенные экономические потери. Например, в промышленности это может привести к остановке сложных технологических процессов, а в быту к ложному вызову пожарной охраны. Еще одним немаловажным экономическим фактором является то, что даже самые современные системы газового контроля рассчитаны на ручное выполнение поверочных и регулировочных операций непосредственно на месте установки газочувствительных датчиков. Все вышеперечисленные факторы ведут к непроизводительным материальным расходам и затратам рабочего времени при эксплуатации систем в целом.

В настоящее время подавляющая часть деятельности человеческой цивилизации основана на использовании водородсодержащих материалов, и перспектив изменения данной ситуации в будущем не наблюдается. Поэтому весьма актуальной остается задача контроля газообразных углеводородных веществ в окружающей среде и промышленных технологических процессах. Это предусматривает не только фиксацию уровня предельно допустимых концентраций взрывоопасных и вредных для здоровья человека газообразных веществ в воздушной атмосфере, но и анализ самого состава атмосферы с одновременным определением типа имеющихся в ней примесей.

Полупроводниковые резистивные газовые чувствительные элементы на основе металлооксидных полупроводников (диоксид олова, окиси цинка, оксид галлия) - наиболее перспективный тип первичных преобразователей для газоаналитических систем, в силу своей наименьшей стоимости из всех типов твердотельных газовых чувствительных элементов. Но при кажущейся простоте и дешевизне изготовления металлооксидных газовых чувствительных элементов (МЧЭ) их конструкция сочетает в себе многие современные достижения физико-химического материаловедения и микроэлектронной технологии, наработка которых происходила в течение многих десятилетий с момента появления первого чувствительного элемента подобного класса в 60-х годах прошлого века.

Наиболее широкое распространение из всех металлооксидных материалов в газовых чувствительных элементах получил диоксид олова, отличающийся пониженным коэффициентом диффузии ионов кислорода в объеме полупроводника, что положительно сказывается на долговременной стабильности газочувствительного слоя при эксплуатации в воздушной атмосфере.

Принцип действия МЧЭ основан на том, что обратимая хемосорбция различных газов на полупроводниковой поверхности сопровождается обратимым изменением проводимости. Газочувствительный материал обычно используется в форме спеченного нанодисперсного

порошка с удельной поверхностью $\sim 50 \text{ м}^2/\text{г}$. Нижний порог детектирования зависит от типа газа и для большинства водородсодержащих газов колеблется около 1 ppm ($10^{-4}\%$ об.), верхний порог при котором рекомендуется использовать МЧЭ, составляет 0,5 НКПР (нижний концентрационный предел распространения пламени). Для ускорения процессов хемосорбции детектируемого газа и тем самым уменьшения времени отклика до уровня нескольких секунд МЧЭ нагревают до температур порядка 400-500 °С. Причем существующие возможности управлять различными способами (температурная модуляция, фотовозбуждение, и т. д.) процессами хемосорбции, происходящими на поверхности и в объеме полупроводника, делают эти материалы особенно привлекательными для использования в качестве селективных детекторов водородсодержащих газов.

В связи с этим, исследование поведения МЧЭ обусловленных факторами внешнего воздействия, в первую очередь температуры и составом атмосферы, приводит к накоплению информации для построения все более интеллектуальных систем управления уже почти не нуждающихся в постоянном контроле со стороны оператора.

Целью диссертационной работы является повышение селективности детектирования различных водородсодержащих газов толсто пленочными резистивными МЧЭ на основе SnO_2 за счет регистрации нестационарных процессов, возникающих в их газочувствительных слоях при импульсном нагреве.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние амплитуды и профиля нагрева на характер отклика газочувствительного слоя SnO_2 , легированного различными катализаторами, при воздействии различных водородсодержащих газов.
2. Провести оптимизацию температуры и длительности импульсного нагрева для снижения потребляемой МЧЭ мощности, повышения селективности детектирования состава газовых смесей, а так же стабилизации параметров отклика МЧЭ в условиях постоянно меняющейся влажности и температуры окружающей среды.
3. Разработать методику, позволяющую при импульсном нагреве газочувствительного слоя SnO_2 идентифицировать тип водородсодержащего газа и его концентрацию приемлемую для воспроизводства в простейших системах управления, построенных на основе микроконтроллеров.
4. Разработать аппаратно-программное обеспечение для решения вышеуказанных задач.

Объектом реализации указанных исследований являются полупроводниковые толсто пленочные нанокристаллические газочувствительные слои на основе SnO_2 с легирующими добавками Pd, Pt, La_2O_3 , Rh. Толстые пленки газочувствительного материала наносились методом трафаретной печати на подложки из Al_2O_3 или $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$, полученные

различными технологическими методами (электролитно-искровым окисление алюминия, оксидирование металлического алюминия, керамика на основе Al_2O_3 , стандартная кремниевая технология).

Достоверность результатов в проведенных экспериментах подтверждается воспроизводимой методикой изготовления МЧЭ с заданными свойствами, корректностью применения методов измерения параметров МЧЭ и материалов, внутренней непротиворечивостью результатов измерений, согласованностью полученных результатов с результатами других исследователей, применением МЧЭ, полученных в результате настоящей работы, в серийных газоаналитических приборах.

Научная новизна диссертации заключается в разработке метода быстрой импульсной модуляции температуры МЧЭ для повышения его селективности, чувствительности, расширения диапазона преобразования при измерении концентраций водородсодержащих газов, как в отдельности, так и в их смеси. При этом получены следующие **научные результаты**:

1. Предложен и обоснован результатами проведенных исследований возможный физико-химический механизм формирования селективного отклика МЧЭ- SnO_2/Pd в воздушной смеси газов $CH_4/H_2/CO$.
2. Впервые экспериментально продемонстрирована неоднозначная зависимость характера нестационарных гетерогенных реакций на поверхности толстых пленок SnO_2 , легированных Pd, от способа нанесения палладиевого катализатора на носитель - материал SnO_2 .
3. Впервые продемонстрировано, что работа в режиме быстрой импульсной модуляции температуры позволяет иметь на МЧЭ- SnO_2/Pd устойчивый и обратимый отклик в диапазоне концентраций от 5×10^{-6} до 5% об. CO, что на сегодняшний день является рекордно низким порогом устойчивого детектирования CO в воздухе и самым широким динамическим диапазоном (6 порядков) для полупроводниковых МЧЭ подобного класса.
4. Показана возможность детектировать тип реагента в смеси газов $CH_4/H_2/CO$ при относительно больших концентрациях (от 1% до НКПР) по зависимости каталитической активности материала SnO_2 , легированного Pd, от температуры, а так же селективного детектирования при помощи МЧЭ CH_4 , H_2 , и паров органических водородсодержащих реагентов в диапазоне от концентраций от 10^{-4} % об. до 100% об.
5. Установлено, что при детектировании CO во влажной воздушной атмосфере МЧЭ- SnO_2/Pd работающим в режиме быстрой модуляции температуры на поверхности газочувствительного полупроводника, возникает генерация H_2 .

6. Разработана методика идентификации типа водородсодержащего газа и его концентрации с использованием импульсного нагрева газочувствительного слоя SnO_2 , которая может применяться в системах управления, построенных на основе микроконтроллеров.

Практическая значимость работы определяется следующими результатами:

1. Разработана воспроизводимая технология изготовления газочувствительного металлооксидного материала на основе SnO_2 с Pd катализатором предназначенного для работы в режиме быстрой импульсной модуляции температуры, которая позволила наладить серийный выпуск МЧЭ- SnO_2/Pd .
2. Изготовлен МЧЭ на основе SnO_2 с легирующими добавками Pd, пригодный для формирования селективного отклика на NH_3 в режиме быстрой модуляции температуры
3. Создан газовый пожарный извещатель нового типа для бытового применения на основе одиночного МЧЭ. Он позволяет селективно выявлять и измерять присутствие в воздушной среде CH_4 , H_2 , CO . На пожарный извещатель получен сертификат пожарной безопасности и сертификат соответствия.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Возможность использования одного МЧЭ вместо общепринятой практики использования нескольких МЧЭ- SnO_2/Pd , работающего в импульсном режиме, для избирательной регистрации и измерения концентраций CH_4 , H_2 и CO , как в отдельности так и их воздушной смеси.
2. Технология изготовления газочувствительного металлооксидного материала на основе SnO_2 с Pd катализатором предназначенного для работы в режиме быстрой импульсной модуляции температуры.
3. Физико-химическая модель поясняющая механизм формирования селективного отклика МЧЭ- SnO_2/Pd в воздушной смеси CH_4 , H_2 и CO .
4. Методика идентификации типа водородсодержащего газа и его концентрации с использованием импульсного нагрева газочувствительного слоя SnO_2 , которая обеспечивает согласование длительности импульса нагрева с теплоёмкостными параметрами нагревательных элементов и скоростью химико-физических переходных процессов в газочувствительном металлооксидном слое.

Личный вклад автора. Общая постановка и обоснование задач исследований, обсуждение полученных результатов, были выполнены автором совместно с научными руководителями.

Личный вклад автора заключается в разработке методик проведения экспериментальных исследований, направленных на уточнение физических основ взаимодействия МЧЭ- SnO_2/Pd с различными водородсодержащими газами и разработке

методики повышения селективной избирательности для газоаналитических систем, построенных на основе одиночных МЧЭ. Кроме того, автором были лично выполнены все эксперименты, результаты которых представлены в диссертации.

Представленные исследования, помимо кафедры микро- и нанoeлектроники МИФИ, выполнялись на базе оборудования Института молекулярной физики и института прикладной химической физики в составе РНЦ “Курчатовский Институт”, НПЦ-5 ФГУП “НПП “Дельта”, кафедры электроники, электрики и инженерной автоматики университета Rovira i Virgili (Испания, г. Таррагона, Av. Paisos Catalans, 26.), Института Общей Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись, на 7, 8 и 9 научных сессиях МИФИ (г. Москва, 2005; 2006; 2007), на международных конференциях: 11th International Meeting on Chemical Sensors, Italy, Brescia, 2006; International congress on Analytical Sciences, Moscow, Russia, 2006; 20th Eurosensors Conference Anniversary, Goteborg, Sweden 2006; VI Conferencia de Dispositivos Electronicos 2007, 2007, San Lorenzo de El Escorial, Madrid; International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN 2007), Russia, St. Petersburg, 2007; Transduser’07 & Eurosensors XXI, France, Lyon, 2007; NATO Advanced Study Institute, Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies. France, Vichy, 2007; 22th Eurosensors Conference Anniversary, Germany, Dresden, 2008.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 18 печатных работ, в том числе 7 статей (1 статья в журнале из перечня ВАК). Список печатных работ приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 131 страниц, включая 74 рисунка, 6 таблиц и 134 библиографические ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована актуальность данной работы, поставлены цели и задачи исследований, рассмотрена новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. Представлен краткий обзор структуры диссертации.

Первая глава (литературный обзор). В первой части литературного обзора дана краткая характеристика современного состояния в сфере газового анализа и места занимаемого в нем различными типами газовых чувствительных элементов. Отмечены также

недостатки газочувствительных полупроводниковых МЧЭ, выявленные при их практическом использовании.

В силу того, что для уменьшения постоянной времени отклика большинства МЧЭ необходимы повышенные рабочие температуры, во второй части первой главы дан обзор перспективных конструкций микронагревательных платформ для МЧЭ. Проведен анализ работ по созданию чипов-нагревателей с низкими удельной теплоемкостью и постоянной времени термического отклика, которые представляют наибольший практический интерес с точки зрения способности формирования при помощи резких термоударов ускоренных переходных процессов на поверхности газочувствительных металлооксидных слоев.

Скорость переходных процессов в полупроводниковом газочувствительном слое всегда коррелирует со скоростью нагрева самого слоя, поэтому методы формирования селективного отклика, предложенные в данной работе строго зависят от нагревательной платформы чувствительного элемента. Постоянная времени переходных процессов на поверхности газочувствительного материала SnO_2 , используемого в данной работе, составляет величину порядка одной секунды, поэтому с самого начала работы имело смысл наложить следующие ограничения на нагревательный элемент МЧЭ:

- Кристалл МЧЭ должен стабильно выдерживать быстрый нагрев (<1 секунды)
- Параметры нагревательного элемента должны оставаться стабильными после нескольких миллионов быстрых термоциклов
- Для обеспечения малого времени термоотклика, теплоемкость кристалла должна быть как можно ниже.

Рассмотрены существующие способы повышения селективной избирательности для газоаналитических систем, построенных на основе одиночных МЧЭ. Проведенный анализ достоинств и недостатков этих методов позволил выделить следующие пути повышения селективности МЧЭ элементов:

- Подбор рабочей температуры.
- Применение различных добавок и катализаторов в чувствительном слое.
- Различные методы формирования газочувствительного материала нужных для достижения определенного размера частиц, пористости и т.д.
- Применение фильтров и поверхностных покрытий.
- Одновременное измерение нескольких физических величин на одном МЧЭ.
- Применение нестационарных методов измерения электропроводности.

В данной диссертационной работе в качестве эффективных способов повышения селективной избирательности предлагается использовать комбинацию вышеперечисленных методов.

Во второй главе рассмотрена технология изготовления исследованных в работе толстопленочных МЧЭ на основе SnO_2 .

МЧЭ были изготовлены по толстопленочной технологии, методом трафаретной печати. С одной стороны подложки из Al_2O_3 (толщина 0.1мм) наносился платиновый нагреватель, а с другой тем же составом контактные площадки для чувствительного слоя. Затем в нагреватель и контактные площадки вставлялись выводы из платиновой проволоки диаметром 20 мкм. Далее полученная конструкция запекалась при температурах порядка 800 °С. На конечном этапе через трафарет наносилась паста с газочувствительным слоем SnO_2 с различными легирующими добавками и запекалась в воздушной атмосфере при температурах 600-750 °С.

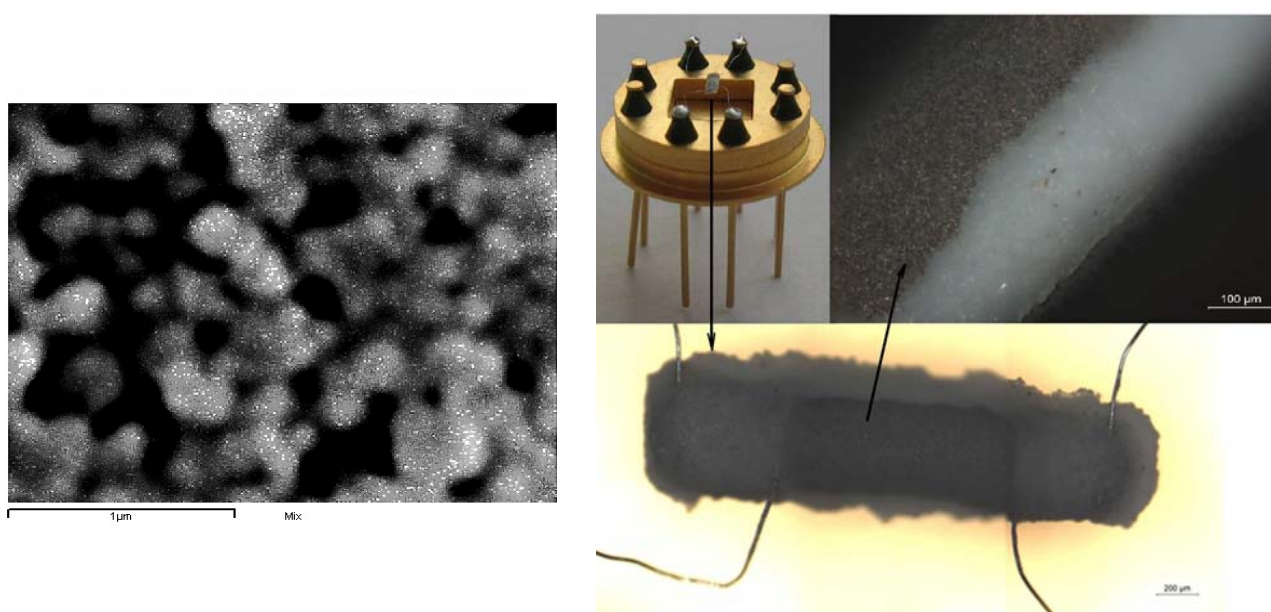


Рис.1. СЭМ фотография распределения Pd на поверхности частиц SnO_2 . Темные пятна – Sn, белые точки – Pd. Масштаб шкалы – 1 мкм. Сбоку представлен кристалл толстопленочного МЧЭ закрепленного в корпусе ТО-8. Диаметр корпуса ~ 11 мм, размер чипа ~ 2.0мм × 0.5мм × 0.1 мм.

Пасты SnO_2 , легированные Pd, наиболее широко использованные в данной работе, были получены следующим методами. В первом методе порошок олова прокаливался в воздушной атмосфере печи при повышенных температурах для получения SnO_2 , затем диспергировался в воде, затем PdCl_2 , растворенный в воде, восстанавливался формиатом натрия, и, наконец, полученный порошок SnO_2 с кластерами Pd тщательно отмывался от оставшихся ионов натрия и хлора. Второй метод нанесения палладиевого катализатора на порошок SnO_2 заключался в пропитке раствором PdCl_2 и последующем термическом разложении хлорида палладия при отжиге порошка.

Для полученных пленок диоксида олова во всех случаях наблюдались линейные вольт-амперные характеристики. Следовательно, электропроводность определялась

наличием в толстых пленках бесконечных цепочек нанокристаллитов с высотами межзеренных потенциальных барьеров ниже kT . В дальнейшем спектроскопические исследования, проведенные при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), подтвердили, что размер зерна нанокристаллического порошка SnO_2 значительно меньше дебаевской длины.

На рис.1 приведена фотография чувствительного слоя газочувствительного элемента на основе SnO_2 , легированного Pd. Этот подтип толстой пленки наиболее широко исследовался в дальнейшей работе. На рис.1 также изображен внешний вид чипа МЧЭ, уже смонтированного в корпус.

В одном из экспериментов на поверхность готовых МЧЭ в качестве фильтра наносилось газопроницаемое стекло. Но ввиду низкой селективности данного фильтра, в дальнейшем данный эксперимент продолжения не получил, а в качестве фильтра для подавления влияния ароматических и непредельных углеводородов использовался активированный уголь (гранулированный или в виде ткани).

Третья глава посвящена исследованиям воздействия на МЧЭ различных типов газов и температурных режимов эксплуатации.

Поскольку двумя основными причинами отказов газоаналитических систем на основе полупроводниковых чувствительных элементов являются нестабильность характеристик чувствительного полупроводникового слоя и неправильные условия эксплуатации, то дальнейшие исследования были направлены на выявление причин нестабильности работы полупроводникового слоя при нормальных и аномальных условиях функционирования.

В первой части третьей главы представлены методики исследования электрических и газочувствительных параметров МЧЭ, приведено описание разработанного электронного измерительного устройства, позволяющего производить температурную стабилизацию платинового нагревательного элемента МЧЭ методом широтно-импульсной модуляции напряжения.

Обычно для повышения селективности и стабильности чувствительных элементов подобного класса выбирают один из следующих способов: -

- синтез новых полупроводниковых материалов, чувствительных исключительно к целевому газу,
- применение различных фильтров.

При этом в обоих случаях не уделяют внимания температурному режиму эксплуатации МЧЭ и используют режим постоянного нагрева, что приводит к повышенному энергопотреблению. Хотя данная работа не исключает возможность синтеза уникального

газочувствительного материала, все же основной упор делался на повышение эксплуатационных параметров за счет импульсного режима нагрева МЧЭ.

Для повышения селективности МЧЭ использован метод быстрой температурной модуляции, идея которого состоит в том, что при быстром нагреве чувствительного элемента удается разделить во времени процессы, протекающие в электронной подсистеме полупроводникового слоя и сравнительно медленные химические процессы, протекающие на каталитически активной поверхности интегрированного различным способом в него катализатора.

С целью улучшения эксплуатационных характеристик МЧЭ на основе SnO_2 (снижения потребляемой мощности, повышения селективности детектирования газов) в ходе экспериментов были изучены характеристики различных газочувствительных слоев в режиме термоциклирования с различными температурами и длительностями циклов нагрева и охлаждения. На основе анализа слоев SnO_2 , легированных различными материалами (Pd, Pt, Rh, La_2O_3), как наиболее перспективный был отобран слой SnO_2 легированный 3% (по массовой доле) палладия, хотя он и обладал самыми длительными переходными процессами при термоциклировании (порядка секунды после установления стационарной температуры).

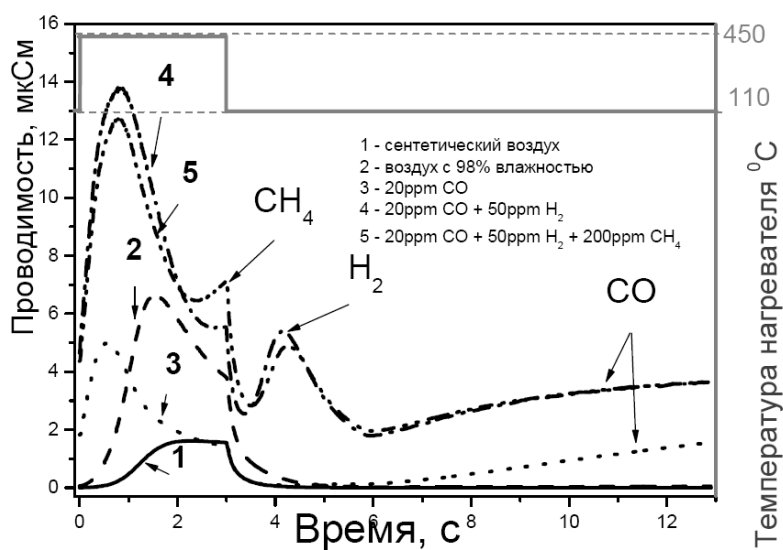


Рис.2. Отклик SnO_2/Pd на различные концентрации газов CH_4 , H_2 и CO . Профиль нагрева представлен серой линией.

Для слоя SnO_2/Pd , исходя из длительности переходных процессов в газочувствительном материале, был подобран режим термоциклирования, оптимальный с точки зрения селективности измерений низких концентраций газов (1 – 100 ppm). Длительность цикла составляет 14 секунд, из которых 4 секунды уходило на нагрев чувствительного элемента до $450\text{ }^\circ\text{C}$, а последующие 10 секунд – на охлаждение до $110\text{ }^\circ\text{C}$. При этом удалось добиться селективного распознавания таких газов как CH_4 , H_2 и CO , как по

отдельности, так и в смеси. На рис.2 представлен набор откликов МЧЭ SnO₂/Pd на различные газовые смеси метана, водорода и монооксида углерода с воздухом. Их анализ показывает, что на представленных зависимостях присутствуют разнесенные по времени (порядка нескольких секунд) значительные всплески проводимости, по которым можно определить тип газа, присутствующего, в смеси и его концентрацию (об этом свидетельствует наложение конечных участков кривых 4 и 5).

Диапазон селективной чувствительности, при данном типе термоциклирования составил для H₂ и CO от 1 ppm до ~1000ppm, CH₄ 100ppm до 40000 ppm (НКПР), хотя в одном из экспериментов было выполнено измерение концентрации CO на уровне 50ppb. Но вышеописанный режим пригоден только для малых концентраций CO.

Далее рассмотрены вопросы термокаталитического авторазогрева МЧЭ при работе в воздушной среде с повышенным содержанием горючих газов (при суммарных концентрациях выше НКПР). Этот разогрев ведет к спеканию наночастиц газочувствительного слоя, что влечет за собой деградацию газовой чувствительности МЧЭ, уровень которой зависит от развитости поверхности полупроводника.

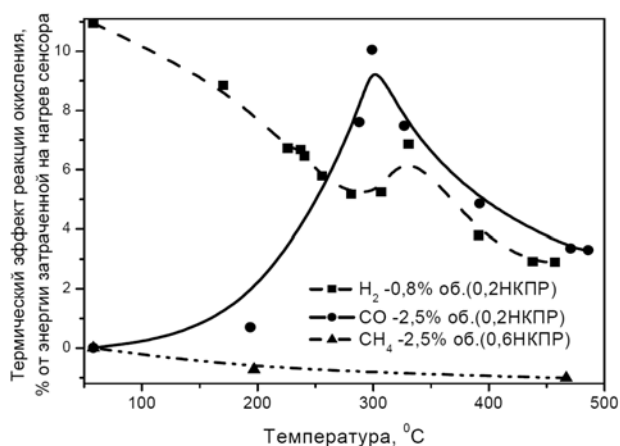


Рис.3. Термический эффект окисления H₂, CO, и CH₄ в воздушной среде на SnO₂/Pd как функция температуры.

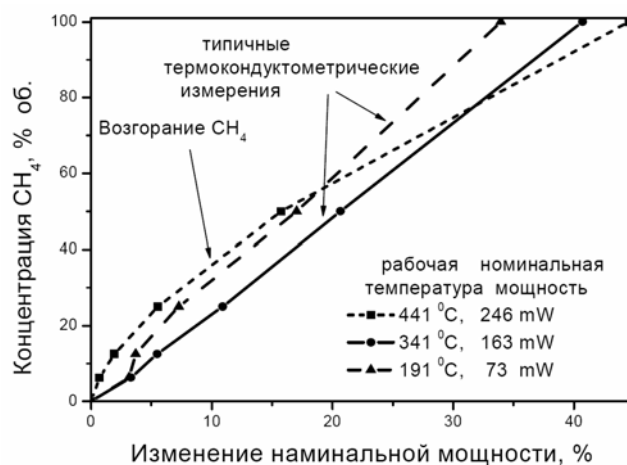


Рис.4. Термокондуктометрические измерения, выполненные при различных рабочих температурах.

В качестве целевого горючего компонента газовой смеси был выбран метан. Выбор объясняется необходимостью соблюдения безопасности эксперимента и необходимостью уточнения процессов отклика полупроводникового слоя на повышенные концентрации горючих газов при недостатке кислорода. Безопасность связана с высокой температурой горения метана на поверхности каталитически активного элемента из SnO₂/Pd, (350-450 °C), что выгодно отличает его, например, от водорода, где температура горения составляет 150-200 °C. Так как теплопроводность газовой смеси обладает аддитивным свойством и

однозначно зависит от концентрации газовых компонентов, то измерения, выполненные для одного газа, можно экстраполировать на любой другой газ.

Представленные на рис.4 результаты термокондуктометрических измерений газовой смеси метана с воздухом в диапазоне концентраций метана от 0 до 100% об., свидетельствуют о том, что в диапазоне концентраций от 5 до 60 % об. метана в воздухе при температурах выше 350 °С происходит возгорание газовой смеси внутри корпуса МЧЭ, о чем свидетельствует относительное падение номинальной потребляемой мощности, не свойственное более низким рабочим температурам МЧЭ. Причем воспламенившись однажды смесь продолжает гореть до того момента, пока из атмосферы не исчезнет основной окислитель - газообразный кислород.

Анализа зависимостей (рис.4) показывает, что для измерения концентрации горючих газов выше НКПР применим метод термокондуктометрических измерений. Это позволяет детектировать взрывоопасные концентрации горючих газов при пониженных температурах еще до стадии высокотемпературного нагрева МЧЭ, тем самым предотвращая автокатализ и его негативные последствия.

Были проведены термокондуктометрические измерения для H_2 , CH_4 , CO на уровне концентраций ниже НКПР, результаты которых позволили расширить диапазон селективного измерения H_2 и CO до относительно высоких концентраций (от 1% до НКПР) не доступных для детектируемых МЧЭ серийно выпускаемых в настоящее время.

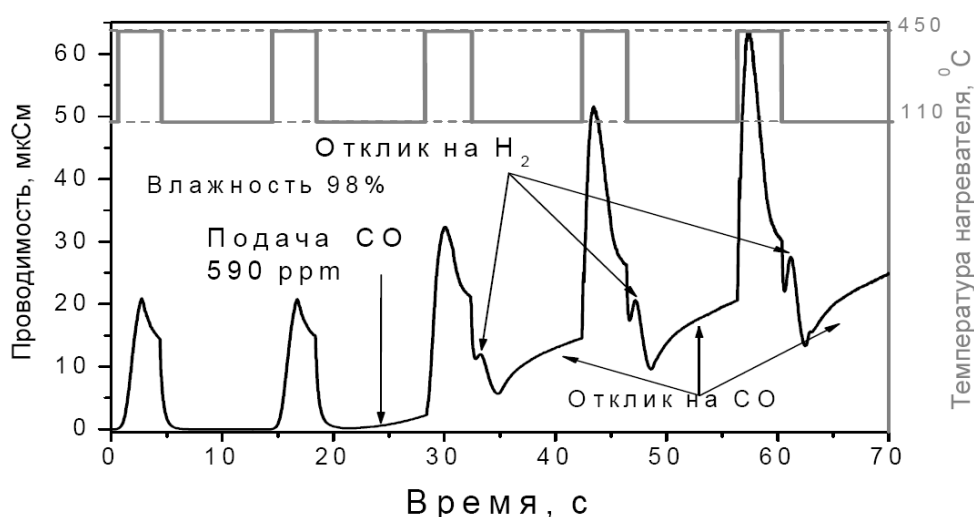
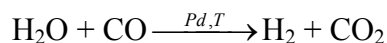


Рис.5. Формирование H_2 при детектировании CO в влажном воздухе на SnO_2/Pd

Зависимости, представленных на рис. 4, свидетельствуют, что термическим эффектом обладают только реакции окисления H_2 , CO на воздухе, а реакция окисления CH_4 на воздухе во всем диапазоне рабочих температур остается с отрицательным термическим эффектом – что согласуется с физическими свойствами газа CH_4 (отрицательная теплопроводность по

отношению к воздуху). Полученные результаты также согласуются с положениями, изложенными в четвертой главе, где описывается предложенный физико-химический механизм формирования селективного отклика. Всплеск максимумов проводимости и максимум тепловыделения при реакции окисления H_2 , CO на воздухе совпадают и находятся в диапазоне 275-350 °С.

Одним из практических аспектов, лимитирующих применение МЧЭ, является их относительно высокая чувствительность к влажности. Из анализа представленных на рис.2 зависимостей следует, что в чистом воздухе при работе в режиме быстрой импульсной модуляции температуры высокая влажность не дает отклика, характерного для H_2 , CH_4 , CO . То же самое наблюдается и при детектировании смеси H_2 , CH_4 во влажной среде, а для CO , что при его добавлении во влажную атмосферу (рис.5), уже начиная с первого же цикла измерений происходит генерация водорода по схеме:



Оценка результатов эксперимента (рис.7) показала, что при 98% влажности воздуха добавление 50-60 ppm CO ведет к генерации 1 ppm H_2 на газочувствительной поверхности полупроводника.

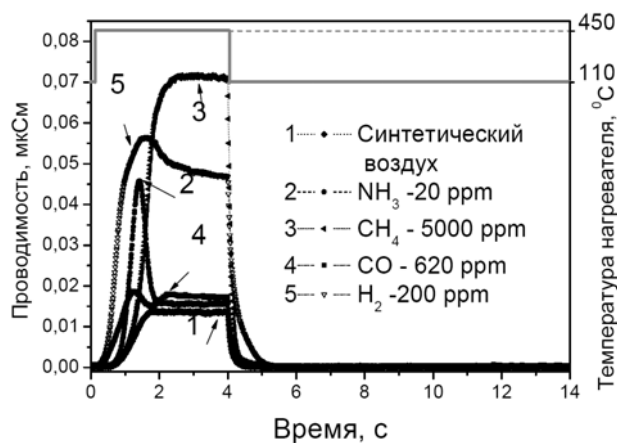


Рис.6. Отклик модифицированного SnO_2/Pd к различным газам.

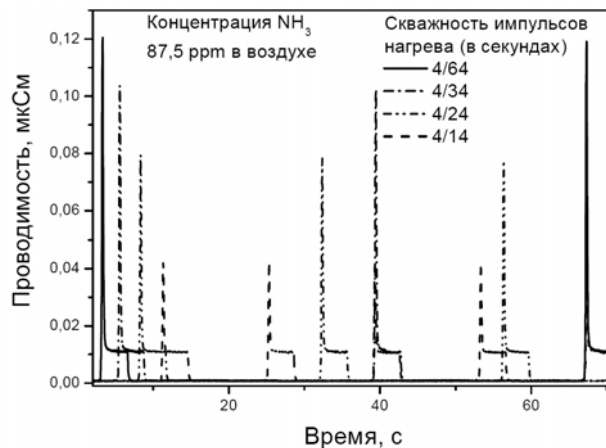


Рис.7. Зависимость отклика модифицированного SnO_2/Pd на постоянную концентрацию аммиака от скважности температурных импульсов.

Разработан новый модифицированный газочувствительный слой на основе SnO_2 легированный Pd , отличающийся повышенной чувствительностью и селективностью к аммиаку и пониженной чувствительностью к CH_4 , H_2 и CO .

МЧЭ эксплуатировался в прежнем режиме 14 - секундного циклического нагрева, где первые 4 секунды составляли нагрев до 450 °С, а последующие 10 секунд - охлаждение до

110 °С. Из представленных на рис.6 зависимостей отклика МЧЭ следует, что на стадии нагрева до 450 °С воздействие на чувствительный элемент различных типов газов формирует набор специфических максимумов проводимости, причем для различных газов форма и температура максимумом различны. Наиболее отчетливый максимум по соотношению концентрации газа к приращению проводимости выражен для NH₃. Экспериментальные данные показали, что порог чувствительности элемента к NH₃ равен примерно 5 ppm, а к мешающему компоненту – водороду - свыше 100 ppm.

Высокая селективность, продемонстрированная в экспериментах, является не единственным существенным преимуществом предложенного в диссертации режима работы МЧЭ. Найдено решение проблемы долговременной стабильности МЧЭ-SnO₂/Pd. При включении обычного промышленного МЧЭ аммиака, работающего в режиме поддержания постоянной температуры, каждый раз требуется проходить долгую процедуру термостабилизации отклика чувствительного слоя в течение 1-7 дней. В результате МЧЭ и система управления в целом при подобном режиме работы не функционируют и, более того, если в процессе термостабилизации отклика появится мешающий или целевой газ (в нашем случае аммиак), то базовая линия отклика будет установлена некорректно. В нашем случае, после обработки данных, первого термоцикла система управления распознает тип газа, присутствующего в воздушной атмосфере, а после 10 температурных импульсов (2-3 минуты работы), когда катализатор и его носитель (SnO₂) полностью окислится, МЧЭ показывает устойчиво воспроизводимый сигнал на воздействие одной и той же концентрации газа. Последующие небольшие флуктуации базовой линии отклика могут не приниматься во внимание, потому что они связаны с рекристаллизацией SnO₂, который не принимает значительного участия в формировании полезного сигнала. Этот результат был подтвержден экспериментально, когда МЧЭ аммиака после одного года хранения был включен и показал результаты полностью идентичные первоначальным.

Преимуществом работы в режиме импульсной модуляции температуры является возможность использования эффекта предконцентрации, состоящего в возможности измерения более низкой концентрации анализируемого газа за счет увеличения времени анализа. Из рис.8 видно, что только первые две секунды после начала нагрева несут важную информацию о концентрации аммиака. Амплитуда отклика МЧЭ при постоянной концентрации аммиака зависит от скважности температурных импульсов (см. рис.7) и возрастает с увеличением времени охлаждения чувствительного элемента. Зависимость между амплитудой отклика и длительностью низкотемпературного участка термоцикла линейна.

В четвертой главе на основе анализа установленных экспериментально закономерностей предложена физико-химическая модель формирования селективного отклика толстопленочного слоя SnO_2/Pd к H_2 , CH_4 , CO в воздушной смеси при воздействии на него импульсов температуры. Проведено ее сравнение с классическими моделями, принятыми для чувствительных элементов на основе SnO_2 .

Для объяснения результатов, полученных в экспериментах, и уточнения модели использовались следующие факты: кислород адсорбируется на поверхности SnO_2 в виде ионов O^- (80 - 150 $^\circ\text{C}$), O^- (150 - 260 $^\circ\text{C}$), O^{2-} (300 - 500 $^\circ\text{C}$), проведенные спектроскопические исследования выявили, что размер зерна нанокристаллического порошка SnO_2 составляет 10-20 нм, что значительно меньше дебаевской длины (см. рис.1), так же известно, что Pd легко окисляется начиная с температуры в 230 $^\circ\text{C}$.

Для подтверждения предложенной в работе модели и выявления разницы в поведении адсорбированного на поверхности SnO_2 и Pd кислорода, использовались два типа МЧЭ $\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ и SnO_2/Pd . При одинаковой скорости нагрева (порядка 500 $^\circ\text{C}/\text{c}$), адсорбция кислорода на поверхности $\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ и SnO_2/Pd имеет разный характер. Рис. 8 демонстрирует, что зависимость проводимости чувствительного элемента SnO_2/Pd от температуры нагрева характеризуется двумя локальными максимумами проводимости газочувствительного слоя.

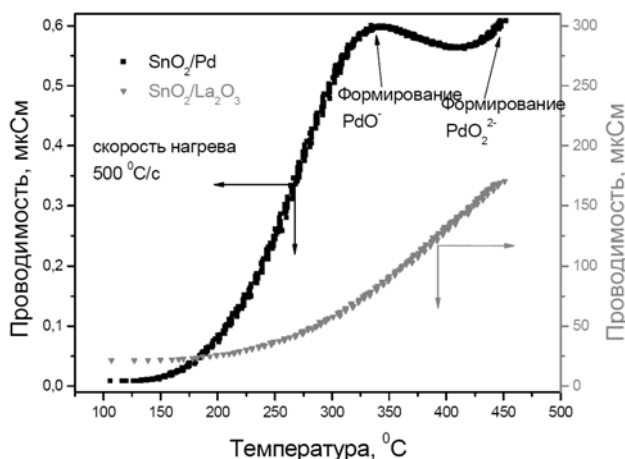


Рис.8. Характер взаимодействия образцов чувствительных слоев на основе $\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ и Pd с адсорбированным кислородом из воздушной атмосферы.

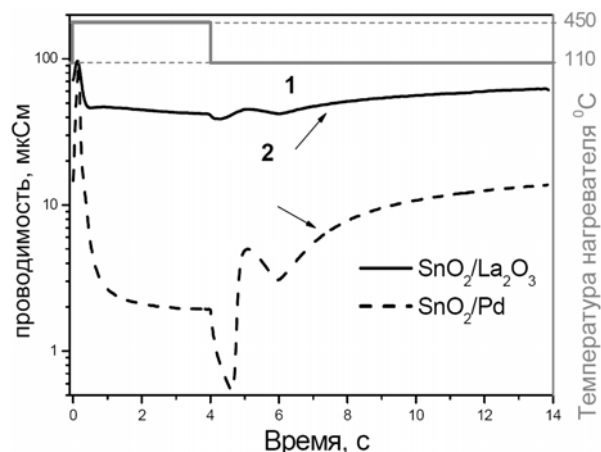
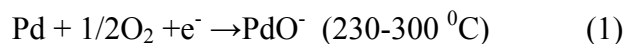


Рис.9. Отклик МЧЭ SnO_2/Pd и La_2O_3 на 1,5% об. CO в воздухе.

Локальный минимум при 400 $^\circ\text{C}$, находящийся между двумя участками формирования ионизированных форм оксида палладия, объясняется обеднением электронами зоны проводимости диоксида олова под воздействием температуры. Подобные локальные экстремумы не наблюдаются для чувствительных элементов $\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$. Конечно, две формы оксида палладия могут сосуществовать на поверхности диоксида олова, хотя

агломераты этих оксидов качественно различаются даже на цвет. Для монооксида палладия характерен черный, а диоксида палладия коричневый цвет вещества:

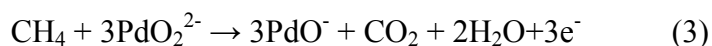


Последующее охлаждение до температуры 110⁰С сохраняет палладий в форме оксида. Окислительная способность этих оксидов при низких температурах различна, поэтому реакции (1, 2) важны для селективного детектирования газов не только на стадии нагрева, но также на низкотемпературной стадии термоциклирования.

Все вышеуказанные изменения проводимости обратимы и повторяются при каждом цикле нагрева. Это подтверждается тем, что при низкой температуре даже в чистом воздухе наблюдается дрейф проводимости.

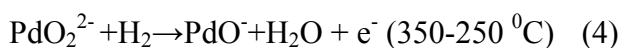
По общепринятым классическим моделям проводимость наночастиц SnO₂ зависит от концентрации кислорода на поверхности: как только кислорода становится меньше, проводимость возрастает. В нашем случае существует два возможных типа ионов кислорода: ионы, адсорбированные на поверхности и находящиеся в составе решетки SnO₂ и кислород «замороженный» при относительно низкой температуре (110⁰С) на поверхности палладиевого катализатора. Как показали проведенные с чувствительными элементами SnO₂/La₂O₃ эксперименты, процессы, связанные с переформированием поверхности SnO₂, очень быстрые, переход в стационарные состояния занимает миллисекунды, а при использовании палладиевого катализатора дрейф проводимости продолжается в течение нескольких секунд. Увеличение длительности процесса обусловлено обратным преобразованием PdO₂/PdO в PdO/Pd и удалением кислорода с поверхности. При пониженных температурах энергия связи адсорбированного кислорода с поверхностью катализатора в этом процессе остается прежней, а величина температуры недостаточна для образования какой-либо из форм оксида палладия.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что реакция с CH₄ начинается при 350⁰С. Для обоих образцов она ведет к увеличению проводимости в высокотемпературной части термоциклирования. Это связано с уменьшением концентрации поверхностных O²⁻ ионов, вызывающих уменьшение проводимости за счет обеднения зоны проводимости SnO₂ электронами в диапазоне температур 350-450⁰С. Начиная с концентрации CH₄ ~ 100 ppm, количество ионов, реагирующих с метаном, превышает число ионов, формирующихся за счет адсорбции, следовательно эффективное число электронов в зоне проводимости возрастает, что ведет к быстрому возрастанию проводимости чувствительного слоя в области температур 350-450⁰С. Реакция метана с адсорбированным кислородом идет по схеме:



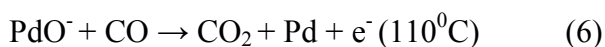
После окончания процесса нагрева в присутствии CH_4 наблюдается короткая задержка в уменьшении проводимости. Эта задержка зависит от концентрации метана. Имеет место реакция (2), ведущая к дальнейшему уменьшению проводимости и важная для последующего детектирования CO и H_2 .

Эксперименты показали различие во взаимодействии H_2 с обоими образцами МЧЭ. Взаимодействие H_2 с $\text{SnO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ имеет адсорбционный характер и ведет только к увеличению проводимости во всех температурных диапазонах без образования областей локальных экстремумов. Напротив, для образца SnO_2/Pd образуются область локального экстремума проводимости, совпадающая с локальным максимумом каталитической активности. Присутствие PdO_2^{2-} , и, следовательно, максимум в низкотемпературной части кривой очень важен для детектирования H_2 , которое обусловлено взаимодействием с адсорбированным кислородом, идущим по схеме:



После возрастания проводимости, пик которой обозначен на рис. 2 как " H_2 ", реакция (4) прекращается, так как реакция (2) невозможна ниже 250°C . Однако, оставшийся оксид палладия расходуется в реакции с CO , которая ведет к дрейфу пика проводимости чувствительного элемента обозначенному на рис. 2, как " CO ".

Зависимости, представленные на рис. 9, показывают, что взаимодействие обоих образцов с CO в принципе одинаково. Однако более высокая концентрация ионов кислорода на поверхности образца SnO_2/Pd (объясняющая факт более низкой проводимости этого образца по сравнению с чистым SnO_2) и необратимость реакции (1) ниже 230°C ведет к сдвигу равновесия в сторону CO . Это позволяет детектировать более низкие концентрации CO . Обычно реакция CO на поверхности SnO_2/Pd происходит в два этапа. Первый имеет место в области температуры $230 \text{ } ^\circ\text{C}$ с PdO_2^{2-} и сопровождается большим тепловыделением (см рис.4), второй наступает при более низких температурах и только с частицами PdO^- :



Если в газовой воздушной смеси присутствует водород, реакция (5) может отсутствовать, но это не мешает детектированию CO по схеме (6).

В рассмотренном процессе формирования отклика существенную роль играет технология нанесения катализатора, и это отчетливо проявляется при работе МЧЭ в режиме импульсной модуляции температуры. На рис.10 приведен отклик чувствительных элементов с одинаковой концентрацией палладиевого катализатора, но с разным режимом термической обработки на стадии изготовления МЧЭ-SnO₂/Pd, на одновременное присутствие водорода и монооксида углерода в воздухе. Если в атмосфере присутствуют только водород или только монооксид углерода, то поведение обоих чувствительных элементов при одном и том же режиме импульсной модуляции температуры идентично и схоже с графиками, приведенными на рис.2. Эти результаты хорошо согласуются с работами других специалистов в данной области, в частности с различными спектроскопическими исследованиями, демонстрирующими, что различные методы осаждения палладиевого катализатора создают различные типы поверхностных состояний, что, в свою очередь, полностью меняет путь химической реакции на поверхности полупроводника.

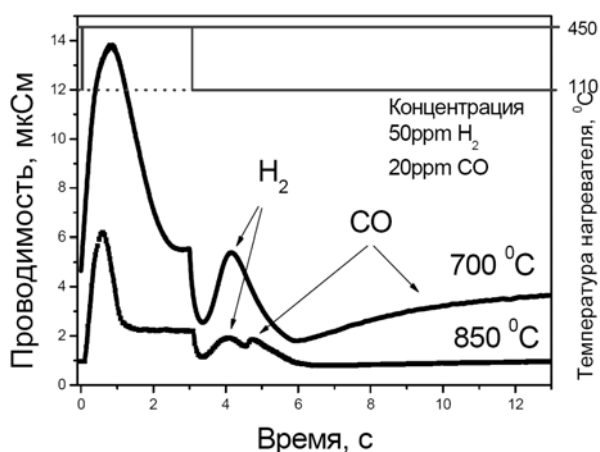
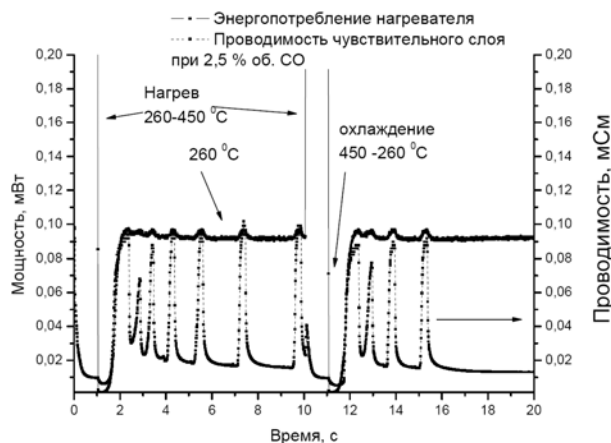


Рис.10 Отклик МЧЭ-SnO₂/Pd на одновременное воздействие H₂ и CO.



на Рис.11. Автоколебания, возникающие в полупроводниковом слое вследствие кризиса теплообмена.

В последнем разделе главы рассмотрен вопрос о природе автоколебательных процессов возникающих в полупроводниках слоях, легированных палладиевым катализатором. На рис. 11. представлены графики измерения потребляемой мощности МЧЭ-SnO₂/Pd и отклика его газочувствительного слоя на концентрацию CO в воздухе в режиме поддержания постоянной температуры. Используемая в данном эксперименте аналоговая схема с отрицательной обратной связью для поддержания температуры нагревателя чувствительного элемента исключает возникновение случайных температурных флуктуаций.

Из анализа зависимостей, представленных на рис.11, следует, что при температуре 260 °C в полупроводниковом слое возникают колебания проводимости. Относительно большая постоянная времени этих процессов по сравнению с временем жизни носителей,

характерным для полупроводниковых структур, свидетельствует о химической природе взаимодействия с катализатором. При резком росте проводимости одновременно происходит резкий рост потребляемой мощности (при постоянной температуре), что свидетельствует об остановке реакции CO с PdO_2^{2-} (для которой характерен высокий термический эффект – описанный в экспериментах третьей главы), а последующее падение проводимости свидетельствует о восстановлении (окислении) катализатора до состояния, характерного для начала процесса.

Согласно общепринятым представлениями процесс «зажигания» катализатора связан с тем, что при увеличении температуры выше некоторого предела наступает момент, когда тепло, выделяющееся в экзотермической реакции, не может быть рассеяно. Это приводит к дальнейшему неконтролируемому росту температуры, и резкому увеличению скорости реакции, которая в свою очередь приводит либо к исчерпанию катализатора (при постоянной концентрации реагентов), либо к исчерпанию газов реагентов (при ограниченном количестве реагентов). В нашем случае лимитирующим фактором является количество ионов кислорода при различных температурах, присутствующих на поверхности кластеров палладия, что и определяет природу автоколебательного процесса.

ВЫВОДЫ

Основные научные и практические результаты диссертации заключаются в следующем:

1. Предложена методика выбора параметров режима быстрой модуляции температуры и скорости физико-химических переходных процессов на каталитически активной поверхности Pd катализатора интегрированного в слой SnO_2 , которая позволяет значительно разнести во времени отклик чувствительного элемента к таким газам как CH_4 , H_2 , CO. Благодаря этому системы управления, построенные на основе микроконтроллеров, при обработке сигнала по соответствующему алгоритму селективно могут выделять соответствующие компоненты газов, как по отдельности, так и в их смеси.
2. В качестве альтернативного способа снижения влияния влажности на параметры МЧЭ- SnO_2/Pd (селективность, чувствительность) предложено использовать режим быстрой температурной модуляции, позволяющий значительно повысить селективность и точность измерения концентраций таких газов как CH_4 , H_2 , CO.

3. Предложена и обоснована физико-химическая модель механизма формирования селективного отклика резистивного полупроводникового МЧЭ-SnO₂/Pd в воздушной смеси CH₄, H₂, CO в режиме быстрой температурной модуляции.
4. Показано, что импульсная модуляция температуры МЧЭ-SnO₂/Pd, позволяет снизить порог детектирования CO до рекордно низкой концентрации - 50 ppb, как правило, недостижимой при общепринятых термостационарных режимах работы.
5. Совмещение метода термокондуктометрического измерения и метода импульсной модуляции температуры при измерении концентраций CH₄, H₂, и паров органических водородсодержащих реагентов МЧЭ-SnO₂/Pd позволяет расширить диапазон преобразования от 10⁻⁴ % об. до 100% об., а так же предотвратить в МЧЭ-SnO₂/Pd паразитный эффект автокаталитического разогрева.
6. Получен чувствительный элемент на основе SnO₂ с легирующими добавками Pd, обладающий высокоселективным откликом на аммиак при работе в режиме быстрой импульсной модуляции температуры.
7. На основе результатов проведенных исследований создан серийный газовый пожарный извещатель нового типа для бытового применения на основе одиночного МЧЭ. Он позволяет селективно выявлять и измерять присутствие в воздушной среде CH₄, H₂, CO. На пожарный извещатель получен сертификат пожарной безопасности и сертификат соответствия, налажен его серийный выпуск.

Основные положения диссертации представлены в следующих работах:

1. Самотаев Н.Н., Подлепецкий Б.И., Васильев А.А. Интегральные полупроводниковые газочувствительные сенсоры с низкой потребляемой мощностью. // Датчики и системы, №4, 2006, с. 52-59
2. Самотаев Н.Н., Подлепецкий Б.И. Исследование воздействия паров спирта на полупроводниковый металлооксидный сенсор. // Научная сессия МИФИ-2006: Тез. докл. – М., 2006, - т.1, с. 101-102.
3. Самотаев Н.Н., Подлепецкий Б.И. Деградация характеристик полупроводникового металлооксидного сенсора под кратковременным воздействием сероводорода. // Научная сессия МИФИ-2006: Тез. докл. – М., 2006, - т.1, с. 103-104.
4. N.N. Samotaev, A.A. Vasiliev, R.B. Pavelko, V. Guarnieri, L. Lorenzelli, V.G. Sevastianov, A.V. Sokolov, X. Vilanova. Micromachined Thermocatalytic Gas Sensor with Improved Selectivity Based on Pd/Pt Doped YSZ Material. // Proceedings of Int. Symposium of Chemical Sensors, Brache, Italy, July 2006 pp.40-41.

5. Самотаев Н.Н., Соколов А.В., Лукьянченко А.А., Безопасность подземных гаражей и паркингов. // Мир и Безопасность, №1, 2006 г. с. 18-22.
6. N.N.Samotaev, A.A.Vasiliev, B.I.Podlepetsky, A.V.Sokolov, A.V.Pisliakov. The Mechanism of the Formation of Selective Response of Semiconductor Gas Sensor in Mixture of CH₄/H₂/CO with Air. // Proceedings, Eurosensors XX Conference Anniversary, Sweden, Goteborg, Sep. 17-20, 2006, v.2 p.302-303.
7. Самотаев Н.Н., Соколов А.В., Лукьянченко А.А., Щербакова К.Ю., Манченков И.Б.. Механизмы распространения газов.// Системы Безопасности, №11 2006, с. 39-42.
8. Самотаев Н.Н., Соколов А.В., Лукьянченко А.А., Газоанализаторы для подземных гаражей. // Каталог Системы Безопасности, №1 2006, с.60-64.
9. Самотаев Н.Н., Подлепецкий Б.И., Васильев А.А. Раннее обнаружение пожара при помощи полупроводникового металлооксидного сенсора. // Научная сессия МИФИ-2007. Тез. докл. – М., 2007, - т.1, с. 83-84.
10. N.N.Samotaev, A.A.Vasiliev, B.I.Podlepetsky, A.V.Sokolov, A.V.Pisliakov. The Mechanism of the Formation of Selective Response of Semiconductor Gas Sensor in Mixture of CH₄/H₂/CO with Air. // Sensors & Actuators: B (Chemical), - 2007. - v. 127, i. 1. - p. 242-247
11. N.N. Samotaev R.G. Pavelko, A.A. Vasiliev, X. Vilanova, A.V. Sokolov, V.G. Sevastianov, V. Guarnieri L. Lorenzelli, , B. Podlepetski. Sensing YSZ Nano-Material for Thermocatalytic Micromachined Gas Sensor with Improved Selectivity. // Proceedings, VI Conferencia de Dispositivos Electronicos 2007 (6. CDE), San Lorenzo de El Escorial, Madrid, Spain, 31 Jan. – 2 Feb., 2007, p. 4-9
12. N.N.Samotaev, A.V.Sokolov, A.A.Vasiliev, R.G.Pavelko, A.V.Pisliakov, S.Y.Gogish-Klushin, O.S.Gogish-Klushina, D.Yu.Kharitonov. A Novel Approach to the Electronic Nose Concept: The Analysis of Metal Oxide Sensors Response at Fast Temperature Modulation. // Proceedings, International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN 2007), St. Petersburg, Russia,, 3-5 may 2007, p.29-30.
13. A.A.Vasiliev, R.G.Pavelko, S.Yu.Gogish-Klushin, D.Yu.Kharitonov, O.S.Gogish-Klushina, A.V.Sokolov, N.N.Samotaev. Alumina MEMS Platform for Impulse Semiconductor and IR Optic Gas Sensors. // Proceedings, Transducer'07 & Eurosensors XXI, France, Lyon, 10-14 June 2007, p.2035-2037.
14. N.N.Samotaev, A.A.Vasiliev, A.V.Sokolov, B.I.Podlepetsky. The Analysis of Catalytic Activity of Pd-SnO₂ Gas Sensing material in Oxidation Reaction. // Proceedings, NATO Advanced Study Institute, Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies. Vichy, France, 16-27 Sep. 2007. p.114.

15. A.A.Vasiliev, R.G.Pavelko, S.Yu.Gogish-Klushin, D.Yu.Kharitonov, O.S.Gogish-Klushina, A.V.Sokolov, N.N.Samotaev. Alumina MEMS Platform for Impulse Semiconductor and IR Optic Gas Sensors. // *Sensors & Actuators: B (Chemical)*, 2008 v.132, i.1, p. 216-223.
16. A.Vasiliev, V.Guarnieri, M.Zen, L.Lorenzelli, S.Gogish-Klushin, D.Kyaritonov, A.Sokolov, N.Samotaev, R.Pavelko. Sensors Based on Technology "Nano-on-micro" for Wireless Instruments Preventing Ecological and Industrial Catastrophes. // *Proceedings, NATO Advanced Study Institute, Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies*. Vichy, France, 16-27 Sep. 2007. p.59-60.
17. Лукьянченко А.А, Самотаев Н.Н., Соколов А.В., Васильев А.А., Федоров А.В. Водород против пожара. Преимущество работы газовых пожарных извещателей на основе полупроводниковых сенсоров по сравнению с электрохимическими сенсорами. // *Каталог Системы Безопасности*, №1, 2007, с.52-54.
18. N.Samotaev, A.Vasiliev, B.Podlepetsky, A.Sokolov, A.Pisliakov, R.Pavelko. Metal Oxide Sensor Operating at Pulse Heating: Improved Selectivity to Ammonia.// *Proceedings, Eurosensors XXII Conference Anniversary, Germany, Dresden, 7-10 Sep. 2008*, p.375.