



УДК 541.183

Определение оптимальных температурных режимов работы полупроводниковых сенсоров

Шапошник А.В., Звягин А.А.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Васильев А.А.

РНИЦ Курчатовский институт, Москва

Рябцев С.В., Шапошник Д.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Назаренко И.Н.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Буслов В.А.

ФГУП "НИИЭТ", Воронеж

Аннотация

Использование нестационарных температурных режимов позволило снизить пределы обнаружения примерно на порядок, повысить чувствительность, селективность и стабильность полупроводниковых сенсоров

Введение

Химические сенсоры позволяют определять содержащиеся в воздухе газы и пары, что нашло применение в создании анализаторов, сигнализаторов и «электронных носов». Например, полупроводниковые сенсоры успешно используют для детектирования водорода, угарного газа, метана, оксидов азота, сероводорода, паров этанола и ацетона. Однако существуют практические задачи, которые пока не могут быть решены ввиду недостаточной чувствительности имеющихся химических сенсоров, предел обнаружения которых составляет примерно $1 \div 10$ ppm (то есть $10^{-6} \div 10^{-5}$ объемных долей). Некоторые актуальные задачи медицинской диагностики, криминалистики, экологии требуют создания безреагентных экспрессных методов мониторинга, имеющих пределы обнаружения менее 1 ppm.

Несмотря на непрерывный поиск новых материалов, которые могли бы использоваться в химических сенсорах, существенного увеличения чувствительности в последние годы достигнуть не удается. Нельзя исключить предположение о том, что ресурсы материаловедения в значительной степени исчерпались, и дальнейшее снижение предела обнаружения может быть достигнуто за счет усовершенствования методик анализа. Например, хорошие результаты продемонстрировало применение преконцентраторов – специальных устройств, сорбирующих аналиты, и позволяющих в некоторые моменты времени создавать их концентрацию, превышающую предел обнаружения.

У полупроводниковых газовых сенсоров предел обнаружения может быть снижен за счет подбора оптимальных температурных режимов. Как правило, рабочая температура полупроводниковых сенсоров стационарна и составляет примерно 300 °С. Увеличение рабочей температуры позволило бы повысить каталитическую активность газочувствительного слоя, снижение рабочей температуры может увеличить адсорбцию аналита. Чередование высокой и низкой температур способно в некоторые моменты времени совместить высокую каталитическую активность полупроводникового сенсора с большой величиной адсорбционного слоя аналита на газочувствительном слое, и, тем самым, увеличить отклик.

Нестационарный температурный режим позволяет выявить индивидуальные особенности детектируемого газа. Эти особенности могут определяться кинетикой его адсорбции, кинетикой химического взаимодействия газа с находящимся на поверхности сенсора кислородом, а также кинетикой десорбции газа или продуктов взаимодействия его с кислородом. Таким образом, предоставляется возможность не только количественного, но и качественного определения аналита.

Важным достоинством нестационарного температурного режима является возможность увеличения стабильности, связанная с предотвращением «засыпания» сенсора. Эффект «засыпания», то есть уменьшения чувствительности, наблюдается при длительном нахождении сенсора в стационарных условиях. Термомодуляция способна «разбудить» датчик, поддерживая его чувствительность на достаточно высоком уровне.

Эксперимент

Получение газочувствительных слоев

Для получения газочувствительных слоев исходный раствор сульфата олова (II) подвергался окислению и гидролизу в контролируемых условиях. Эти условия (концентрация, рН и температура раствора) позволяют получать образующуюся оловянную кислоту непосредственно в виде мелкодисперсного порошка. Полученный порошок осаждался в центрифуге, тщательно промывался дистиллированной водой, высушивался и прокаливался. Анализ размера частиц диоксида олова (20 нм) был проведен адсорбционным методом (ВЕТ), а также с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Для нанесения катализатора (палладия) полученный порошок диоксида олова вновь смешивался с водой. К полученной суспензии добавлялось необходимое количество раствора хлорида палладия, который затем восстанавливался формиатом натрия при температуре 60 °С. При этом частицы порошка диоксида олова служили центрами зародышеобразования кластеров палладия. Анализ электронных

микрофотографий показал, что кластеры палладия равномерно покрывают частицы диоксида олова, их размер равен приблизительно 2 - 5 нм.

Порошок диоксида олова, покрытый палладиевым катализатором, промывался несколько раз дистиллированной водой до исчезновения следов хлорид-анионов, фильтровался и сушился. Из порошка приготавливалась толсто пленочная паста (для этого порошок перетирался в агатовой ступке с раствором этилцеллюлозы в терпинеоле). Паста наносилась на диэлектрическую подложку с платиновыми электродами, сушилась при 150⁰С и отжигалась при температуре около 720⁰С [1].

Методика измерений

Эксперименты проводились в проточном режиме с помощью специально разработанной установки, соединенной с компьютером. Установка включала выполненную из политетрафторэтилена газовую камеру с сенсором, систему забора воздуха, а также электронные блоки, управляющие температурой сенсора и регистрирующие его электрическое сопротивление. Программное обеспечение позволяло выводить на монитор в режиме *on line* значения электрического сопротивления сенсора, записывать эти значения в виде файлов и обрабатывать.

Для выбора оптимального температурного режима использовались:

- 1) стационарные условия (300 °С),
- 2) «ступенька» - резкое увеличение температуры с резким спадом,
- 3) «пила» - плавное увеличение температуры с плавным спадом (рис. 1).

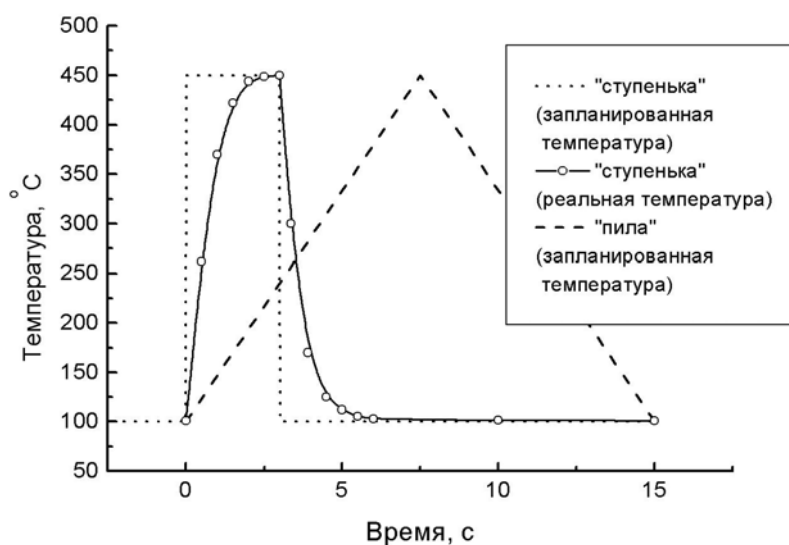


Рис. 1. Типы нестационарных температурных режимов

Для задания температурного режима и регистрации полученных данных использовалась специальная компьютерная программа [2,3]. Некоторое время (2-4 минуты) требовалось для установления стабильных результатов.

Реальное изменение температуры заметно отличалось от планируемого. Это связано в первую очередь с тем, что нагревательный элемент (который также выполняет функции термометра) и газочувствительный слой сенсора находятся по разные стороны диэлектрической подложки. Для измерения температуры газочувствительного слоя (рис. 1) использовался программно-аппаратный комплекс, состоящий из инфракрасной камеры ThermaCAM SC3000 (фирма FLIR systems, США) и программного обеспечения ThermaCAM Researcher (фирма FLIR systems, США).

Был определен характер изменения электропроводности сенсора SnO₂-Pd в парах ацетона различных концентраций в режиме «ступенька» (рис. 2) и в режиме «пила» (рис. 3). Отклик определялся как относительная разность электропроводности в заданном моменте времени (при минимальной температуре сенсора).

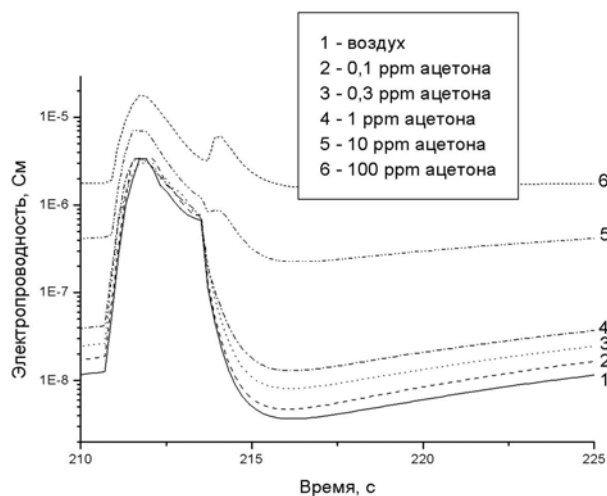


Рис. 2. Зависимость электропроводности от времени в температурном режиме «ступенька» (450 °C – 100 °C)

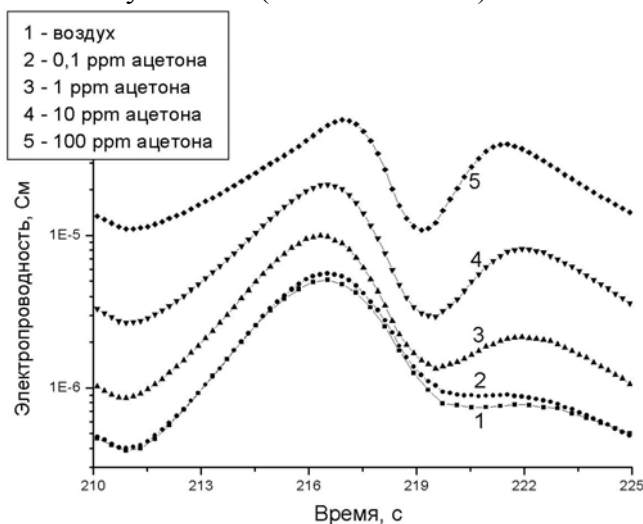


Рис. 3. Зависимость электропроводности от времени в температурном режиме «пила» (100 °C - 450 °C - 100 °C)

Как показано на рисунке 4, при определении паров ацетона наибольшие величины откликов получались при ступенчатом изменении температуры. Аналогичные результаты были получены при определении водорода, этанола и озона. Однако «ступеньки» могут отличаться по своей максимальной и минимальной температуре. В связи с этим было рассмотрено несколько возможных режимов, среди которых:

- 1) нагрев до 350 °C, охлаждение до 100 °C,
- 2) нагрев до 450 °C, охлаждение до 100 °C,
- 3) нагрев до 450 °C, охлаждение до 20 °C.

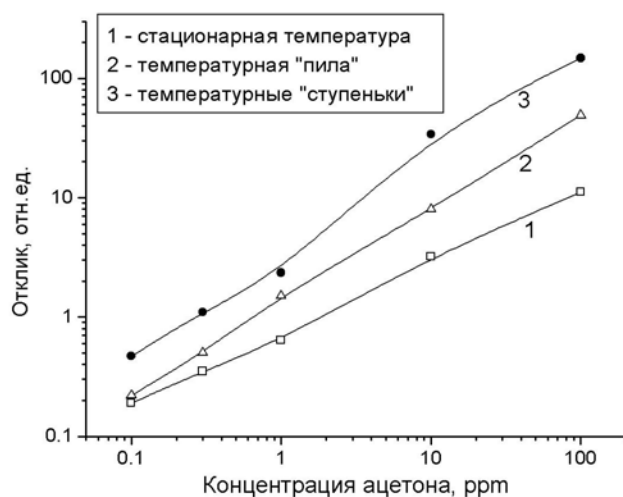


Рис. 4. Отклики сенсора SnO₂-Pd при различных ипах температурных режимов

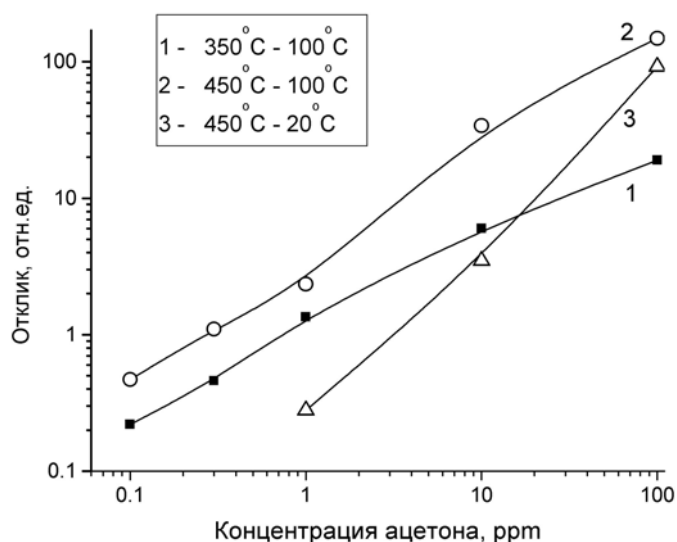


Рис. 5. Отклики сенсора SnO₂-Pd при различных типах режима «ступенька»

Во всех трех случаях длительность нагрева составляла 3 секунды, длительность охлаждения – 12 секунд.

Как следует из рисунка, наибольшие отклики при определении ацетона получаются при использовании режима (2).

Выводы

Были определены оптимальные температурные режимы сенсора SnO₂-Pd. Показано, что использование ступенчатого режима с резким нагреванием до 450 °C (3 секунды) и резким охлаждением до 100 °C (12 секунд) способно значительно повысить чувствительность и снизить предел обнаружения ацетона по сравнению с использованием стационарного температурного режима.

Список литературы

1. Быстродействие полупроводниковых металлоксидных толстопленочных сенсоров и их чувствительность к различным газам в воздушной газовой среде / В.В.Малышев, А.В.Писляков // Сенсор. - 2001. - №1. – С. 2-15.
2. Кирнов Д.А. Термосканирование полупроводниковых сенсоров: выбор режима / Д.А. Кирнов, А.В. Шапошник, С.В. Рябцев, А.В. Юкиш, А.А. Васильев // Сенсор. - 2004. № 4. - С. 16-20.
3. Шапошник А.В. Распознавание запахов чая при термосканировании полупроводникового сенсора / А.В. Шапошник, Н.С. Демочко, Р.Б. Угрюмов, С.В. Рябцев, А.В. Калач, И.Н. Назаренко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. - Т. 5, № 4. – С. 561-567.

Optimal temperature regimes of semiconductor sensors determination

Shaposhnik A. Zvyagin A.
Voronezh State Agrarian University,
Vasiliev A.
RRC Kurchatov Institute,
Ryabtsev S., Shaposhnik D.
Voronezh State University,
Nazarenko I.
Voronezh State Technological Academy
Buslov V.
SRIET, Voronezh

Non-stationary temperature regimes of semiconductor sensor application leads to decreasing of the threshold of detectability by a factor of 5-10, to increasing of sensitivity, selectivity and stability.

Ключевые слова: полупроводниковые сенсоры, «электронный нос», предел обнаружения, чувствительность, температурный режим