Известия НАН Армении, Физика, т.56, №2, с.218–227 (2021)

УДК 537.311.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ К СЖИЖЕННОМУ НЕФТЯНОМУ ГАЗУ SnO_2<Nb> ПЛЕНКИ

М.С. АЛЕКСАНЯН*, А.Г. САЮНЦ, Г.А. ШАХАТУНИ,
Г.Э. ШАХНАЗАРЯН, В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: maleksanyan@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 марта 2021 г.)

Разработана технология получения полупроводникового твердого раствора $SnO_2 + Nb_2O_5$ (80 : 20 вес.%) и изготовления на его основе тонкопленочного наноразмерного резистивного сенсора. Исследованы газочувствительные характеристики сенсора к различным концентрациям сжиженного нефтяного газа. SnO_2<Nb> сенсор обнаруживает чувствительность к сжиженному нефтяному газу, начиная с рабочей температуры 250°C, при воздействии ультрафиолетового излучения. В качестве рабочей выбрана температура 250°C, при которой исследуемый сенсор показал высокие чувствительность, быстродействие и повторяемость во времени отклика к целевому газу. Структура SnO_2<Nb> в дальнейшем может быть использована в системах безопасности для обнаружения сжиженного нефтяного газа и определения его концентрации.

1. Введение

Сжиженный нефтяной газ состоит из смеси горючих углеводородов. Существует много разновидностей сжиженного нефтяного газа (СНГ). В некоторых видах СНГ основным компонентом смеси является пропан (C_3H_8), в некоторых других – бутан (C_4H_{10}). Чаще всего эта смесь содержит 60% пропана и 40% бутана, однако это соотношение может меняться в зависимости от времени года. Зимой в СНГ преобладает пропан, летом – бутан. В смеси присутствуют также небольшие количества пропилена и бутилена, а также для ароматизации добавляется этантиол. В последние десятилетия началась замена хлорфторуглеродов на СНГ, так как количество токсичных выбросов при его использовании меньше, и, следовательно, применение этого газа будет способствовать сохранению озонового слоя. Выброс углерода в атмосферу при сгорании СНГ значительно меньше, чем при сгорании других видов ископаемых энергоносителей. Так, например, при использовании СНГ в качестве топлива на тепловых электростанциях на каждый 1 кВт произведенной мощности выделяется на 19% меньше углекислого газа, чем при использовании нефти, и на 30% меньше, чем при применении угля. Так как при сгорании СНГ углерода выделяется меньше, то этот

газ меньше загрязняет окружающую среду и поэтому более широкое применение СНГ позволит снизить рост парникового эффекта [1–5].

СНГ производится путем перегонки сырой нефти или путем фильтрации бензина или влажного природного газа, чаще СНГ выделяется естественным путем из горючих ископаемых. Впервые этот газ был произведен в 1910 году, а уже в 1912 году СНГ был представлен как готовый к продаже продукт. Более 3% потребляемой в мире энергии сегодня получается с помощью этого газа. Теплотворная способность СНГ (46.1 МДж/кг) выше, чем теплотворная способность дизельного топлива (42.5 МДж/кг) и бензина (43.5 МДж/кг), но его плотность энергии меньше, чем у бензина и дизельного топлива. В последние десятилетия, наряду с применением на тепловых электростанциях, в химической промышленности, быту и других сферах, быстро растет и объем использования СНГ (под названием автогаз) в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания. Так, по состоянию на 2019 год, во всем мире 24.9 миллиона средств передвижения работали на этом газе. Более того, СНГ уже много лет используется в качестве хладагента в холодильниках и кондиционерах [6–10]. СНГ имеет более высокую теплотворную способность и по сравнению с природным газом (метаном). Часто СНГ смешивают с воздухом и получают синтетический природный газ [11].

Постоянный рост объема и сфер применения СНГ приводит к тому, что и для обеспечения безопасности, и для управления процессами все более и более востребованными становятся сенсоры СНГ. Очевидно, что для разработки сенсоров, отвечающих современным требованиям, необходимо проведение систематических исследований для установления влияния различных факторов на рабочие параметры сенсора и создания на этой основе устройств с улучшенными характеристиками [12–14].

Среди различных типов сенсоров, позволяющих обнаружить СНГ, наиболее предпочтительными являются полупроводниковые газовые сенсоры, которые имеют простую технологию изготовления, низкую стоимость, высокую чувствительность, селективность, химическую и временную стабильность, малые размеры, совместимость с интегральными схемами. В сенсорах этого типа используются различные металлооксидные материалы (SnO_2, In_2O_3, ZnO, Fe_2O_3, WO_3, TiO_2 и др.), однако наиболее широко используемой является двуокись олова. Благодаря высокой химической стабильности, большой запрещенной зоне, низкой стоимости и улучшенным газочувствительным характеристикам, этот материал в настоящее время широко используется даже в уже представленных на рынке газовых сенсорах [15–17].

В данной работе методом высокочастотного магнетронного распыления, используя в качестве мишени ситезированный нами твердый раствор $SnO_2 + Nb_2O_5$ (80 : 20 вес.%), изготовлен сенсор, чувствительный к СНГ. Подробно исследованы газочувствительные характеристики изготовленного SnO_2<Nb> сенсора к различным концентрациям СНГ при разных рабочих температурах.

2. Технология изготовления сенсора

Твердый раствор $SnO_2 + Nb_2O_5$ (80 : 20 вес.%) был получен нами методом твердофазового синтеза. Известно, что обычно использование чистых полупроводниковых материалов для изготовления сенсоров нецелесообразно из-за их высокого электрического сопротивления и низкой чувствительности. Поэтому, в первую очередь, была поставлена задача выбора, с одной стороны, металлооксидного материала, который мог бы служить в качестве газочувствительного элемента для обнаружения СНГ, и, с другой стороны, соответствующих электроактивных примесей, которые могли бы уменьшить сопротивление основного материала. Этот выбор был сделан нами, исходя из каталитических свойств выбранного материала по отношению к целевому газу, валентностей исходного и легирующих материалов, границ их взаимной растворимости, совместимости ионных радиусов основного металла и легирующих элементов [18].

Метод твердофазового синтеза заключается в следующем. В соответствие с предварительным расчетом состава $SnO_2 + Nb_2O_5$ (80 : 20 вес.%) взвешивались определенные количества исходных металлооксидных порошков (Alfa Aesar, 99.9%). Полученная смесь затем тщательно перемешивалась в течение порядка 15 часов, после чего подвергалась предварительной термообработке на воздухе. Начальная температура предварительного отжига была выбрана исходя из свойств составляющих смеси, и составляла 800°C (длительность процесса – 3 часа). Предварительная термообработка позволяет удалить влагу из исходных металлооксидных порошков, что способствует более однородному перемешиванию порошков (если керамическая таблетка изготавливается из сухих порошков, то вероятность возникновения механических трещин во время конечного отжига значительно уменьшается). После предварительной термообработки смесь порошков снова тщательно измельчалась и перемешивалась в агатовой ступке до полной гомогенизации. Полученная смесь прессовалась под давлением 4000 Н/см^2 в таблетку диаметром 50 мм, которая подвергалась окончательному спеканию на воздухе. Термообработка спрессованного брикета проводилась в печи с программным управлением (Nabertherm, HT 04/16). Температура и длительность отжига также выбирались, исходя из состава смеси и необходимости обеспечения протекания полной реакции до получения гомогенного керамического образца. Спекание проводилось последовательно при 800°C (в течение 3 часов), 900°C (в течение 4 часов), 1000°C (в течение 4 часов), 1100°C (в течение 8 часов) и 1200°C (в течение 6 часов). Повышение и понижение температуры осуществлялось очень медленно (100–140°C/час) во избежание возникновения в образцах механических напряжений и трещин. Спеченный образец далее подвергался механической обработке для устранения поверхностных дефектов и получения плоскопараллельной мишени с соответствующей толщиной (< 2 мм) и диаметром (40 мм) (рис.1). Изготовленная мишень очищалась в кипящем

толуоле, затем в спирте и, наконец, промывалась дистиллированной водой.

Используя ее, методом высокочастотного магнетронного распыления были нанесены тонкие газочувствительные пленки на готовые подложки [19]. Длительность процесса распыления SnO_2<Nb> пленок составляла 20 минут, мощность генератора равнялась 60 Вт, подложка была нагрета до температуры 200°C. Чувствительная пленка фактически является активной рабочей частью сенсора, чем и определяется ее значимость.

Рис.1. Керамическая мишень SnO_2<Nb>, полученная на основе металлооксидного SnO_2 (Alfa Aesar) порошка.

Известно, что газочувствительные параметры сенсора сильно зависят от толщины чувствительной пленки [20,21]. Толщина изготовленной нами SnO_2<Nb> пленки измерялась с помощью профилометра Alpha-Step D-100 (KLA Tencor) в четырех различных точках перехода подложка/пленка, после чего проводилось усреднение измеренных значений. Измерения показали, что толщина полученной пленки во всех точках перехода практически одинакова (что свидетельствует о ее однородности) и составляет около 60 нм (рис.2). Для данной структуры это самая оптимальная с точки зрения чувствительности толщина пленки.

Газочувствительные характеристики изготовленной пленки были исследованы с помощью системы, измеряющей характеристики газовых сенсоров [22]. В измерительной камере на расстоянии 1см от сенсора размещался дающий ультрафиолетовое (УФ) излучение светодиод (LED RC35E6-UIE-AR), который интенсивно освещал поверхность сенсора УФ лучами с длиной волны 365 нм. Газочувствительные свойства сенсора были исследованы при различных концентрациях СНГ при разных рабочих температурах. Отклик сенсора определялся из отношения $S = (R_{air} - R_{gaz})/R_{air}$, где R_{air} и R_{gaz} – сопротивления сенсора в чистом воздухе и при наличии в воздухе определенной концентрации СНГ, соответственно.

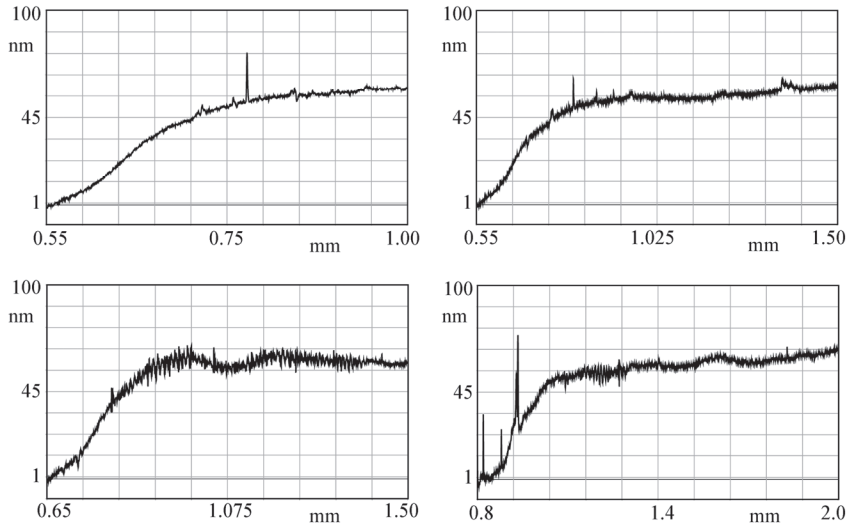

Рис.2. Результаты измерений толщины SnO_2<Nb> пленки.

3. Экспериментальные результаты

Отклик металлооксидных полупроводниковых газовых сенсоров является следствием реакций, протекающих на поверхности чувствительного слоя под действием целевого газа. В нормальных условиях на поверхности полупроводника имеет место хемосорбция молекул кислорода из воздуха, далее адсорбированные молекулы кислорода взаимодействуют со свободными (избыточными) электронами полупроводника, в результате чего молекулы поглощенного кислорода частично превращаются в ионы (O_2^-, O^-, O^{2-}). В результате этих процессов в приповерхностном тонком слое полупроводника образуется обедненная электронами зона, то есть слой пространственного заряда. Молекулы СНГ (молекулы пропана и бутана), достигая поверхности полупроводника, вступают в реакцию с ионами кислорода, в результате которой образуются свободные электроны [5,9,23]. Переход этих электронов в зону проводимости приводит к уменьшению сопротивления полупроводника. Именно это изменение сопротивления полупроводника является сигналом от целевого газа. Следует отметить, что увеличение количества ионов кислорода на поверхности полупроводника должно привести к существенному увеличению чувствительности сенсора.

Отклик изготовленного SnO_2<Nb> сенсора был исследован при разных концентрациях СНГ при различных рабочих температурах под УФ освещением и без него. Известно, что воздействие УФ излучения на активную поверхность сенсора приводит к повышению его чувствительности и быстродействия [16]. Перед тем, как исследовать чувствительность изготовленного сенсора к СНГ, было проведено измерение изменения сопротивления сенсора под воздействием УФ излучения с интенсивностью 2 МВт/см^2 при рабочей температуре 250°С (рис.3). Сопротивление пленки под действием УФ лучей уменьшается примерно в 3.2 раза практически мгновенно, а восстановление сопротивления после

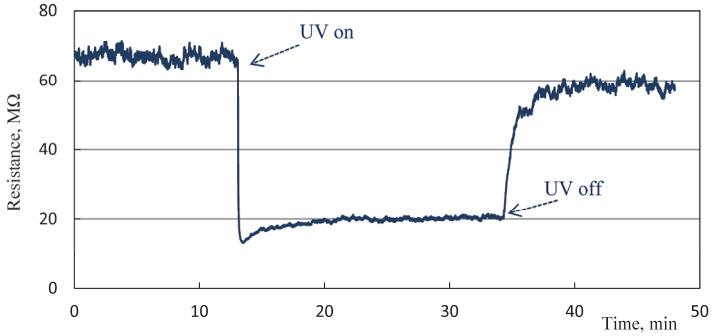

Рис.3. Изменение сопротивления SnO_2<Nb> пленки под действием УФ лучей при рабочей температуре 250°C.

прекращения действия УФ излучения происходит с небольшой задержкой. Очевидно, что после выключения УФ освещения требуется некоторое определенное время для рекомбинации генерированных под действием УФ излучения электрон-дырочных пар.

Исследовался отклик SnO_2<Nb> сенсора на воздействие СНГ с концентрацией 10000 ppm при рабочих температурах 200°C и 250°C при освещении УФ лучами (рис.4). Отклик и быстродействие SnO_2<Nb> сенсора выше при рабочей температуре 250°C. Повышение рабочей температуры сенсора с 200°C до 250°C приводит к увеличению его отклика с 16% до примерно 26%.

Заметим, что при рабочих температурах ниже 200°C исследуемый сенсор практически не проявляет чувствительности к СНГ даже при воздействии УФ излучения. Чувствительность сенсора к СНГ при рабочей температуре 300°C ниже, чем при 250°C. Как видно из рис.5, отклик сенсора к 15000 ppm СНГ при 300°C составляет примерно 15% при отсутствии воздействия УФ лучей, но увеличивается примерно до 22% под влиянием УФ излучения. Принимая во внимание все вышесказанное, в качестве оптимальной рабочей температуры сенсора была выбрана температура 250°C, при которой сенсор имеет относительно высокий отклик, достаточное быстродействие и низкое энергопотребление по сравнению с потребляемой при 300°C мощностью.

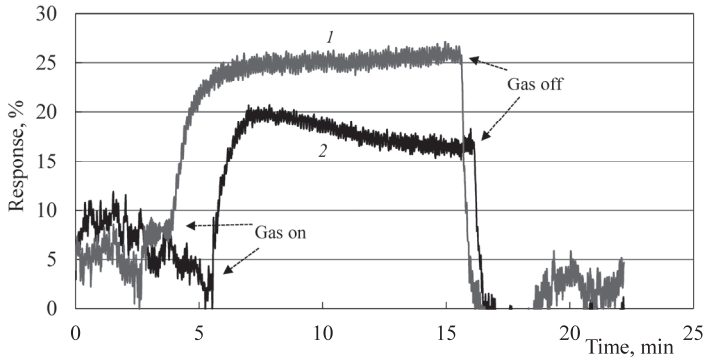

Рис.4. Отклик SnO_2<Nb> сенсора к 10000 ppm СНГ при рабочих температурах 250°C (*1*) и 200°C (*2*) под действием УФ лучей.

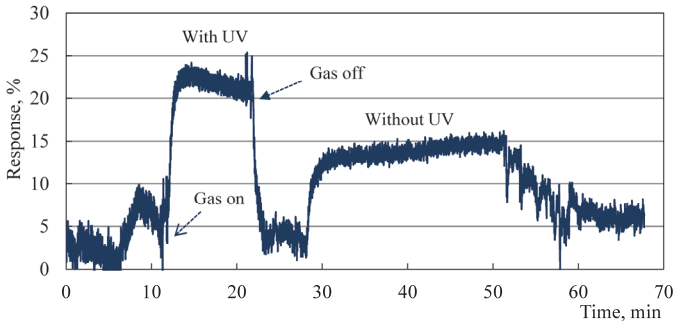

Рис.5. Отклик SnO_2<Nb> сенсора к 15000 ppm СНГ при рабочей температуре 300°C под действием УФ лучей и без них.

Были проведены исследования отклика изготовленного SnO_2<Nb> сенсора к различным концентрациям СНГ при рабочей температуре 250°C под действием УФ лучей (рис.6). Исследуемый SnO_2<Nb> сенсор проявил чувствительность к СНГ, начиная с 5000 ppm. Зависимость отклика сенсора от концентрации целевого газа почти линейная (рис.7). Отклик SnO_2<Nb> сенсора довольно высок (~15%) даже при концентрации 5000 ppm СНГ, а при наличии в окружающем воздухе 30000 ppm СНГ отклик сенсора превышает 45%. Времена отклика и восстановления SnO_2<Nb> сенсора практически одинаковы (порядка нескольких секунд) при рабочей температуре 250°C. Этот результат является весьма многообещающим, так как в большинстве случаев время восстановления резистивного сенсора больше времени отклика и для быстрого и полного восстановления сенсора иногда даже используется дополнительный температурный импульс.

Резистивные сенсоры, используемые в системах безопасности, должны не только обнаруживать взрывоопасные газы, но также определять их концентрацию и иметь возможность вовремя подавать сигнал тревоги. С этой точки зрения линейная зависимость отклика сенсора от концентрации воздействующего газа позволяет точно рассчитать концентрацию СНГ в окружающем воздухе и отобразить это значение на дисплее.

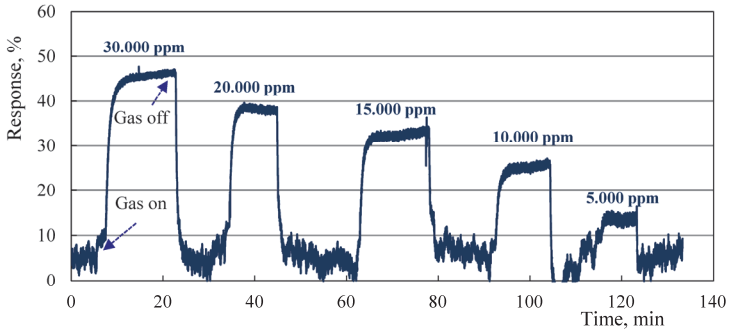

Рис.6. Отклик SnO_2<Nb> сенсора к различным концентрациям СНГ при рабочей температуре 250°C.

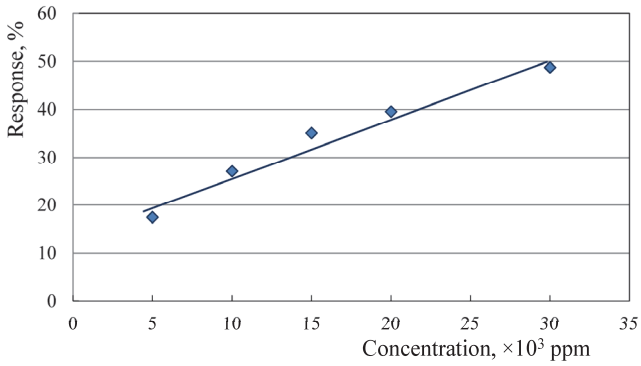

Рис.7. Зависимость отклика SnO_2<Nb> сенсора от концентрации СНГ при рабочей температуре 250°C.

С точки зрения стабильности и возможности длительного использования важное значение имеет повторяемость отклика сенсора с течением времени. На рис.8 представлены результаты исследований отклика SnO_2<Nb> сенсора к воздействию 10000 ppm СНГ при рабочей температуре 250°C под действием УФ лучей. Как видно, наблюдается достаточная повторяемость отклика сенсора, отклонение отклика от начального значения не превышает 10% в четвертом цикле исследований.

Была измерена также чувствительность исследуемого SnO_2<Nb> сенсора к метану. Сенсор проявил небольшую чувствительность к высоким концентрациям этого газа, что свидетельствует о достаточной селективности SnO_2<Nb> сенсора.

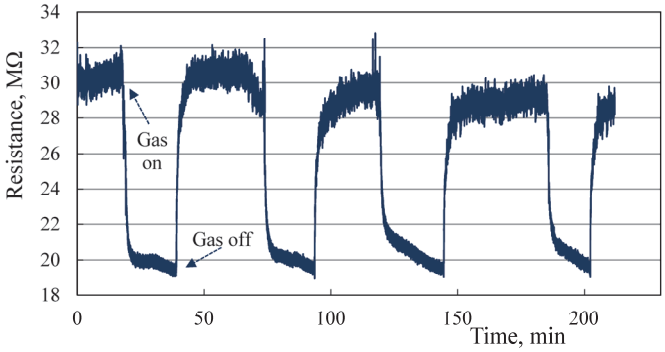

Рис.8. Повторяемость отклика SnO_2<Nb> сенсора под действием 10000 ppm СНГ при рабочей температуре 250°C.

4. Заключение

Методом твердофазной реакции была успешно синтезирована полупроводниковая мишень $SnO_2 + Nb_2O_5$ (80 : 20 вес.%). Методом высокочастотного магнетронного распыления была получена тонкая газочувствительная SnO_2<Nb> пленка. Толщина SnO_2<Nb> пленки в разных точках перехода подложка/пленка

была практически одинакова (свидетельство однородности пленки) и составляла около 60 нм. Отклик SnO_2<Nb> сенсора к разным концентрациям СНГ составлял от 15% до 45% при рабочей температуре 250°C. Времена отклика и восстановления исследуемого сенсора равны нескольким секундам. Линейная зависимость от концентрации целевого газа и повторяемость отклика позволят использовать SnO_2<Nb> сенсор в работающих системах.

Работа выполнена в рамках программы «Faculty Research Funding Program» (2020), реализуемой Enterprise Incubator Foundation (EIF) при поддержке PMI Science.

ЛИТЕРАТУРА

1. **V. Munusami, K. Arutselvan, S. Vadivel.** Diamond & Related Materials, **111**, 108167 (2021).
2. **K.V. Gurava, U.M. Patil, S.W. Shin, S.M. Pawar, J.H. Kimb, C.D. Lokhandea.** Journal of Alloys and Compounds, **525**, 1 (2012).
3. **A.K. Jaiswal, S. Singh, A. Singh, R.R. Yadav, P. Tandon, B.C. Yadav.** Materials Chemistry and Physics, **154**, 16 (2015).
4. **M.S. Reddy, B.G. Rani, S. Kailasa, N. Jayarambabu, P. Munindra, N. Kundana, K.V. Rao.** Materials Science & Engineering B, **262**, 114757 (2020).
5. **M.S. Aleksanyan, V.M. Arakelyan, V.M. Aroutiounian, A.Z. Adamyan, G.E. Shahnazaryan.** J. Contemp. Phys., **45**, 291 (2010).
6. **L. Qian, Y. Gongbing, W. Kang, W. Xitao.** Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, **129**, 805 (2020).
7. **G. Solletia, P. Jeevankumar, N. Jayarambabu, A. Saineetha, K.K. Sadasivunic, S. Bykkam, K.V. Rao.** Materials Science & Engineering B, **255**, 114515 (2020).
8. **S.G. Onkara, F.C. Raghuwanshi, D.R. Patil, T. Krishnakumar.** Materials Today: Proceedings, **23**, 190 (2020).
9. **M.S. Aleksanyan, V.M. Arakelyan, V.M. Aroutiounian, G.E. Shahnazaryan.** J. Contemp. Phys., **46**, 86 (2011).
10. **G. Picasso, M.R. Kou, O. Vargasmachuca, J. Rojas, C. Zavala, A. Lopez, S. Irusta.** Microporous and Mesoporous Materials, **185**, 79 (2014).
11. **S. Samira, B. Akila, B. Siham, M. Hassiba, C. Sandra, B. Juliette.** Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, **128**, 831 (2019).
12. **A. Bhaduri, S. Singh, R.K. Tripathi, U. Kumar, K.B. Thapa, B.C. Yadav.** Sensors & Actuators B, **327**, 128840 (2021).
13. **D.S. Dhawale, D.P. Dubal, A.M. More, T.P. Gujar, C.D. Lokhande.** Sensors and Actuators B, **147**, 488 (2010).
14. **D. Haridasa, A. Chowdhuri, K. Sreenivas, V. Gupta.** Sensors and Actuators B, **153**, 152 (2011).
15. **D. Patil, V. Patil, P. Patil.** Sensors and Actuators B, **152**, 299 (2011).
16. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shahnazaryan.** J. Contemp. Phys., **55**, 205 (2020).
17. **P.P. Sahay, R.K. Nath.** Sensors and Actuators B, **133**, 222 (2008).

18. **G. Korotcenkov.** Materials Science and Engineering B, **139**, 1 (2007).
19. **M. Aleksanyan, A. Sayunts, H. Zakaryan, V. Aroutiounian, V. Arakelyan, G. Shakhnazaryan.** International Journal on Advances in Systems and Measurements, **13**, 312 (2020).
20. **R.L. Wilson, C.E. Simion, C.S. Blackman, C.J. Carmalt, A. Stanoiu, F.D. Maggio, J.A. Covington.** Sensors, **18**, 735 (2018).
21. **X. Du, S.M. George.** Sensors & Actuators B, **135**, 152 (2008).
22. **Z. Adamyan, A. Sayunts, V. Aroutiounian, E. Khachaturyan, M. Vrnata, P. Fitl, J. Vlcek.** J. Sensors Sens. Syst., **7**, 31 (2018).
23. **J.K. Srivastava, P. Pandey, V.N. Mishra, R. Dwivedi.** Solid State Sciences, **11**, 1602 (2009).

SnO_2<Nb> ԹԱՂԱՆԹԻ ԳԱԶԱԶԳԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՀԵՂՈՒԿԱՑՎԱԾՔ ՆԱՎԹԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Մ.Ս. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Ա.Գ. ՍԱՅՈՒՆՑ, Գ.Հ. ՇԱՀԽԱԹՈՒՆԻ,
Գ.Է. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Մշակվել է տեխնոլոգիա $SnO_2 + Nb_2O_5$ (80 : 20 կշռ.%) կիսահաղորդչային պինդ լուծույթի և դրա հիման վրա բարակթաղանթային, նանոչափային ռեզիստիվ սենսորի պատրաստման համար: Հետազոտվել են սենսորի զգայունության բնութագրերը հեղուկացված նավթային գազի տարբեր կոնցենտրացիաների նկատմամբ: Սենսորը այս գազի նկատմամբ զգայունություն է ցուցաբերել սկսած 250°C ջերմաստիճանից՝ ուլտրամանուշակագույն ճառագայթների առկայությամբ: Որպես աշխատանքային ջերմաստիճան ընտրվել է 250°C-ը, այս ջերմաստիճանում սենսորը ցուցաբերել է բավարար զգայունություն, բարձր արագագործություն և ժամանակի ընթացքում արձագանքման կրկնելիություն: SnO_2<Nb> կառուցվածքը կարող է ապագայում օգտագործվել հեղուկացված նավթային գազ հայտնաբերող և դրա կոնցենտրացիաները չափող անվտանգային համակարգերում:

STUDY OF GAS SENSITIVITY OF SnO_2<Nb> FILM IN LIQUEFIED PETROLEUM GAS

M.S. ALEKSANYAN, A.G. SAYUNTS, G.H. SHAHKHATUNI,
G.E. SHAHNAZARYAN, V.M. AROUTIOUNIAN

A technology has been developed for the production of $SnO_2 + Nb_2O_5$ (80 : 20 wt.%) semiconductor solid solution and the thin-film, nanoscaled resistive sensor based on it. The gas sensitivity characteristics of the sensor to different concentrations of liquefied petroleum gas (LPG) were investigated. The SnO_2<Nb> sensor showed sensitive to this gas from temperatures up to 250°C in the presence of ultraviolet irradiation. The 250°C was chosen as the operating temperature and at this temperature the sensor showed sufficient sensitivity, high speed and repeatability of response over time. In the future the SnO_2<Nb> structure can be used in security systems that detect LPG and measure its concentrations.