

ПРОТИВОДЕЙСТВИЕ УГРОЗАМ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

COUNTERING THREATS OF CHEMICAL AND BIOLOGICAL NATURE

Научная статья
УДК 53.087.92
doi: 10.17223/7783494/1/9

Полупроводниковые сенсоры насыщенных паров взрывчатых веществ и мультисенсорные системы на их основе

Надежда Кузьминична Максимова¹, Татьяна Дмитриевна Малиновская²,
Евгений Юрьевич Севастьянов³, Евгений Викторович Черников⁴,
Надежда Владимировна Сергейченко⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

¹ *nkmax3@yandex.ru; ORCID: 0000-0002-9365-0824*

² *malintd@yandex.ru*

³ *sese@ngs.ru*

⁴ *evvch192184@gmail.com*

⁵ *edelveisu@yandex.ru; ORCID: 0000-0001-6947-8895*

Аннотация. Разработаны физические принципы и технологические решения для создания малогабаритных сенсоров паров нитросодержащих взрывчатых веществ (ВВ). Определены необходимые нанесенные на поверхность диоксида олова катализаторы. Оптимизированы температуры и длительности циклов нагрева и охлаждения при термоциклировании для обнаружения предельно низких концентраций 20–30 ppt гексогена и 10–15 ppb тринитротолуола. Разработана и реализована мультисенсорная система для селективного детектирования паров ВВ.

Ключевые слова: тринитротолуол, гексоген, концентрация насыщенных паров, тонкие пленки, диоксид олова, катализаторы, сенсоры, мультисенсорная система

Благодарности: исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Для цитирования: Максимова Н.К., Малиновская Т.Д., Севастьянов Е.Ю., Черников Е.В., Сергейченко Н.В. Полупроводниковые сенсоры насыщенных паров взрывчатых веществ и мультисенсорные системы на их основе // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 1. С. 60–70. doi: 10.17223/7783494/1/9

Original article
doi: 10.17223/7783494/1/9

Semiconductor sensors of saturated vapors of explosives and multisensor systems based on them

Nadezhda K. Maksimova¹, Tatyana D. Malinovskaya², Evgenii Yu. Sevastyanov³,
Evgenii V. Chernikov⁴, Nadezhda V. Sergeychenko⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*

¹ *nkmax3@yandex.ru; ORCID: 0000-0002-9365-0824*

² *malintd@yandex.ru*

³ *sese@ngs.ru*

⁴ *evvch192184@gmail.com*

⁵ *edelveisu@yandex.ru; ORCID: 0000-0001-6947-8895*

Abstract. The paper presents the results of research aimed at developing physical principles and technological solutions for creating original highly sensitive sensors based on thin nanocrystalline films of tin dioxide capable to detect the trace of vapors of nitro – explosives. The sensors were fabricated by DC magnetron sputtering using several photolithography steps. To measure

the parameters of sensors under the influence of saturated vapors of explosives, an original special quartz chamber was made. The resistance R_0 and conductivity G_0 of the films were investigated in clean air, as well as under the influence of trinitrotoluene (TNT) and hexogen (RDX) vapors R_1 (G_1) depending on the operating temperature in the modes of constant and pulsed heating. It has been established that for the detection of traces of TNT and RDX, it is expedient to use doped by antimony SnO_2 : Sb films, with a deposited on the surface three-layer dispersed Au/Pt/Pd catalyst, with platinum electrodes and a heater. A significant increase in the response is observed when the sensors are operated in the experimentally found optimal thermal cycling modes. The processes responsible for the formation of the response can be represented as follows. In the presence of Pt/Pd clusters on the surface of thin nanocrystalline tin dioxide films in the heating cycle at temperatures of $T_1 = 220\text{--}240^\circ\text{C}$ (at duration $t_1 = 5$ s), dissociative adsorption of explosive molecules occurs. Nitrogen dioxide is released, which, in the presence of a catalytic Au layer, is adsorbed on the sensor surface. NO_2 , in turn, is a catalyst for the further decomposition of TNT and, in particular, RDX, contributing to an increase in the density of the negative charge and an increase in the sensor resistance. The maximum response to NO_2 is detected in the cooling cycle at temperatures $T_2 = 70\text{--}100^\circ\text{C}$ (at duration $t_2 = 3$ s). At temperatures above 340°C , the organic base of the explosive molecule reacts with oxygen atoms adsorbed on the surface of the sensor film, resulting in an increase in the sensor conductivity. These data can be used for selective detection of explosives if a chain of two identical sensors operating in different thermal cycling modes is created. A sign of the presence of explosive vapors in the atmosphere is an increase in the resistance of the sensor operating at a lower temperature and a drop in the resistance of the sensor operating at a higher temperature. When creating a prototype of a multisensor system for detecting explosive vapors, the task was to issue a signal no later than 10 sec from the moment of sampling from a container with TNT granules. It was assumed that the system continuously takes samples, and the incoming air is not specially processed in any way (i.e., it is not cleaned or dried). The logic of the multisensor is implemented in the four-channel bench control program, using an Excel-like system.

Keywords: trinitrotoluene, hexogen, saturated vapor concentration, thin films, tin dioxide, catalysts, sensors, multi-sensor system

Acknowledgments: The study was supported by the Tomsk State University Development Programme (Priority-2030).

For citation: Maksimova, N.K., Malinovskaya, T.D., Sevastyanov, E.Yu., Chernikov, E.V. & Sergeychenko, N.V. (2023) Semiconductor saturated vapors of explosives sensors and multisensor systems based on them. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeятelnosti – Life Safety / Security Technologies*. 1. pp. 60–70. doi: 10.17223/7783494/1/9 (In Russian).

Введение

С целью противодействия террористической угрозе одной из актуальных современных проблем является разработка экспресс-методов обнаружения взрывчатых веществ, позволяющих определять тип и содержание анализируемого компонента в режиме реального времени без трудоемких операций пробоотбора и пробоподготовки. В данный момент для определения состава газов наиболее широко используются газовая хроматография и оптическая спектрометрия. Эти стационарные качественные аппараты газоаналитической химии дороги и громоздки, а время анализа достаточно велико.

Решение задачи возможно при использовании сенсорных систем, созданных с применением микро- и нанотехнологий, которые позволяют получать миниатюрные, надежные и относительно дешевые датчики и системы. Однако в литературе отсутствуют данные о создании полупроводниковых газовых сенсоров, которые могут быть использованы для детектирования паров нитросодержащих взрывчатых веществ, отличающихся низкими значениями давления насыщенных паров. Согласно приведенным в работе [1] данным, при комнатной температуре давления $P_V = (1\text{--}1,5) \times 10^{-2}$, 2×10^{-5} ppm для тринитротолуола (ТНТ) и гексогена (ГГ). Принцип действия полупроводниковых сенсоров заключается в следующем [2]. В атмосфере на поверхности тонких пленок SnO_2 , WO_3 и других металлооксидов происходит хемо-

сорбция кислорода. Молекула кислорода захватывает электрон из зоны проводимости полупроводника и заряжается отрицательно. В приповерхностной области образуется область объемного заряда шириной d_0 , обедненная электронами, проводимость G полупроводниковой пленки снижается. Молекулярная форма кислорода O_2^- преобладает при низких температурах <473 К. В области более высоких температур кислород адсорбируется в форме O^- . При адсорбции всех восстановительных газов происходит их окисление предварительно хемосорбированным атомарным кислородом, удаление которого с поверхности сопровождается снижением сопротивления R полупроводника. При адсорбции молекулы окислительного газа (например, диоксида азота) происходит захват электрона, плотность отрицательного заряда растет, наблюдается дополнительное увеличение R . В эксперименте для каждого газа наблюдаются особенности, обусловленные спецификой реакций, протекающих на поверхности реального полупроводника и определяющих эксплуатационные параметры сенсоров.

При детектировании сложных молекул, к которым относятся ВВ, необходимо обеспечить их разложение до более простых составляющих, которые способны взаимодействовать с поверхностью и влиять на плотность заряда и проводимость полупроводников. Согласно экспериментальным данным [3, 4] и квантовомеханическим расчетам [5], в присут-

ствии Pt катализаторов наиболее возможными продуктами окисления нитросодержащих веществ являются NO_2 и с меньшей вероятностью NO . Диссоциация нитроцеллюлозы в присутствии NiO приводит к генерации NO_2 [6]. При полном окислении (горении) имеет место образование NO_2 , CO_2 и H_2O . В работах [8–13] рассматриваются механизмы термического разложения нитросоединений разного состава с принципиальной возможностью образования трех оксидов азота: NO_2 , NO , N_2O . В [12] показано, что при термическом разложении ВВ типа ТНТ происходят реакции, способствующие разрыву связи $\text{C}-\text{NO}_2$ с выделением прежде всего NO_2 .

Литературные данные и результаты наших исследований [2] свидетельствуют о том, что в воздушной атмосфере чувствительность полупроводниковых сенсоров к NO на один-два порядка ниже, чем к NO_2 , поскольку молекулы NO сначала доокисляются до NO_2 и только потом адсорбируются на поверхности. Молекулы N_2O являются инертными, и возможность их хемосорбции на поверхности полупроводников в известной нам литературе не рассматривается. В случае сверхнизких концентраций ВВ при давлении насыщенных паров наши сенсоры способны детектировать только NO_2 .

Необходимо обеспечить условия, при которых на поверхности нагретого до рабочей температуры сенсора будет происходить выделение диоксида азота. Молекулы NO_2 являются окислителями и способствуют увеличению сопротивления сенсоров, в то время как прочие составляющие продуктов диссоциации ВВ (например, толуол) будут восстановителями и приведут к снижению R .

В настоящей работе выполнены исследования, направленные на создание оригинальных миниатюрных сенсоров насыщенных паров взрывчатых веществ на основе тонких пленок диоксида олова, полученных с использованием сочетания методов магнетронного напыления и микроэлектронной технологии. Изучены характеристики датчиков в зависимости от типа катализаторов на поверхности полупроводника, рабочей температуры в режимах постоянного и импульсного нагрева. Определены принципы, позволившие разработать мультисенсорную систему для детектирования паров ВВ с повышенной селективностью при устойчивости по отношению к парам воды.

Материалы и методы

В результате анализа литературных данных [3–13] и выполненных нами ранее экспериментальных исследований [2] определены типы металлооксидных пленок, их состав и толщина, типы примесей в объеме полупроводника и нанесенных на поверх-

ность катализаторов, которые могут быть использованы для создания сенсоров паров ВВ. Толщины всех пленок составляют около 100 нм. Предполагаемый механизм сенсibilизации пленки видится в поиске катализаторов диссоциации молекулы ВВ с выделением нитрогрупп (NO_2) и катализаторов, обеспечивающих чувствительность к продуктам реакции разложения: нитрогруппам или органическому остову молекулы. При этом обеспечение чувствительности к нитрогруппам представляется более предпочтительным, чем к органическому остову молекулы, так как, во-первых, мог бы использоваться опыт, полученный в ходе разработки сенсоров диоксида азота [2], во-вторых, чувствительность сенсоров к диоксиду азота является наиболее высокой из всего спектра исследуемых нами газов. В-третьих, отклик на пары ВВ был бы обратным по отношению к восстановительной составляющей (с ростом концентрации NO_2 проводимость сенсора падает), что послужило бы дополнительным фактором повышения селективности. Исходя из высказанных соображений, основное внимание было уделено исследованию характеристик пленок диоксида олова с нанесенными на поверхность дисперсными катализаторами Pt/Pd , которые будут способствовать диссоциации ТНТ и ГГ [3–5]. Третьим сверхтонким слоем напыляли Au , являющийся активным катализатором детектирования NO_2 . Ранее [2] было показано, что в случае пленок Pt/Pd/SnO_2 : Sb отклик на диоксид азота отсутствует и появляется только после нанесения третьего дисперсного слоя Au .

Пленки SnO_2 , легированные примесью сурьмы, были получены в магнетроне А-500 (Edwards) распылением на постоянном токе в кислородно-аргонной плазме мишени из сплава $\text{Sn}+0,5$ ат. % Sb . Примесь сурьмы создает в диоксиде олова донорные центры и способствует снижению сопротивления пленок до значений 1–10 МОм в рабочем режиме, что необходимо при разработке сенсоров с низким уровнем шумов. В качестве подложки использовали пластины сапфира толщиной 150 мкм. Детальное описание технологии напыления пленок и изготовления сенсоров, собранных в корпуса ТО-8, приведено в работах [2, 14–16]. На одной подложке диаметром 30 мм получали до 500 сенсоров размером $0,7 \times 0,7$ мм (с площадью чувствительного слоя $0,3 \times 0,3$ мм²) с воспроизводимыми характеристиками. Схематические изображения чувствительного элемента и фотографии образцов сенсоров показаны на рис. 1, 2.

Измеряли сопротивление R_0 и проводимость G_0 пленок в чистом воздухе, а также эти параметры при воздействии паров ТНТ и ГГ R_1 (G_1) в зависимости от рабочей температуры в режимах постоянного и

импульсного нагрева. Описание методики измерения, а также принципы действия тонкопленочных газовых сенсоров детально представлены в работах [2, 14–17]. За адсорбционный отклик на ВВ принимали отношение G_0/G_1 , за время отклика – t_r – время

установления $0,9 G_{ст}$, где $G_{ст}$ – стационарное значение проводимости. Для измерения характеристик сенсоров при воздействии насыщенных паров ВВ была изготовлена оригинальная специальная кварцевая камера, представленная на рис. 3.

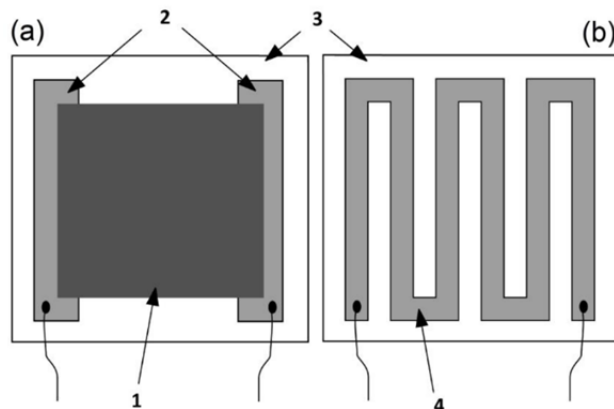


Рис. 1. Схематическое изображение малогабаритного чувствительного элемента: 1 – чувствительный элемент; 2 – платиновые электроды; 3 – подложка; 4 – нагреватель

Fig. 1. Schematic representation of the sensitive element from the side of (a) semiconductor SnO_2 layer and (b) heater: 1 – sensitive element; 2 – Pt electrodes; 3 – sapphire substrate; 4 – heater

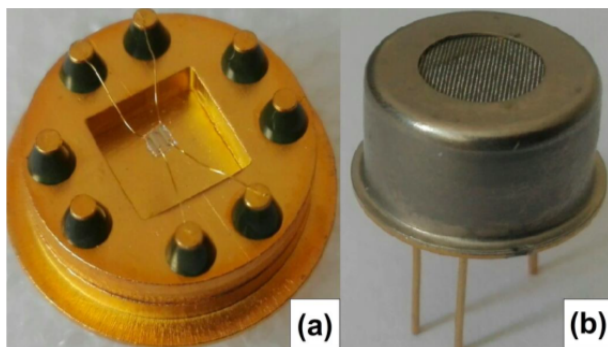


Рис. 2. Фото полупроводникового сенсора в корпусе (a) и сенсора с защитным колпачком (b)

Fig. 2. Photos of (a) sensor assembled into TO-8 corps and (b) sensor with a protective cap



Рис. 3. Устройство для прокачки воздуха, очищенного с помощью цеолитового фильтра через измерительную камеру (a) и измерительная камера (b)

Fig. 3. Device for pumping air purified with a zeolite filter through the measuring chamber (a), and the measuring chamber (b)

С помощью подвижного притертого кварцевого затвора с отверстием камера разделена на две части. В верхней части камеры размещен один образец, на дно нижней части насыпается целевое вещество. В зависимости от положения затвора нижняя часть камеры либо изолировалась от верхней части, либо соединялась с верхней частью через отверстие в затворе. Перед началом измерения обе части камеры продувались чистым сухим воздухом, затем затвор закрывался, а измерительная камера герметизировалась, т.е. патрубки измерительной камеры, через которые осуществлялся продув, перекрывались. В измерительной камере во время измерения отсутствовали искусственно созданные потоки воздуха – доступ молекул вещества к сенсору происходил диффузно. Как правило, после этих операций сопротивление сенсоров снижалось, по-видимому, за счет адсорбции на поверхности пленок молекул, десорбирующихся с поверхности камеры. Это могут быть молекулы воды, а также других загрязняющих атмосферу частиц, которые обычно играют роль восстановителей. Сопротивление сенсоров достигает постоянного значения в течение 15–20 мин. Предполагали, что за это время в нижней части камеры устанавливалось давление насыщенных паров целевых веществ. Затем затвор передвигали в положение, соответствующее доступу паров целевого вещества к поверхности сенсора. Через 25–30 с сопротивление сенсора начинало изменяться под влиянием адсорбции паров ВВ. После завершения измерений обе части камеры прокачивали чистым осушенным воздухом. В качестве целевых веществ использовали порошок с вкраплениями более крупных частиц тринитротолуола и мелкокристаллический гексоген.

Результаты и обсуждение

Характеристики сенсоров, предназначенных для детектирования ВВ

На основе предварительного исследования температурных зависимостей отклика на ВВ в режимах постоянного и импульсного нагрева сделан вывод о необходимости использования режима термоциклирования. С целью оптимизации режима импульсного нагрева были выполнены исследования влияния температуры и длительности циклов нагрева и охлаждения на значения отклика сенсоров. На рис. 4 представлены типичные профили проводимость–время (ППВ, СТР) в течение одного термоцикла сенсоров в чистом воздухе и при воздействии гексогена.

В первые 0,4 с цикла нагрева происходит рост проводимости в чистом воздухе (рис. 4, кривая 1), причем имеет место переходной процесс, связанный, прежде всего, с инерционностью нагрева чувствительного элемента, находящегося на другой стороне подложки. Затем устанавливается постоянное значение G , соответствующее температуре 240 °С. После снижения температуры в цикле охлаждения проводимость уменьшается в течение 1,9 с и вновь устанавливается практически постоянное значение G , соответствующее температуре 100 °С. В присутствии гексогена проводимость снижается в течение всего термоцикла. Резкого изменения формы ППВ под действием ГГ не происходит, поскольку сенсор работает при достаточно низких температурах и при воздействии сверхнизких концентраций вещества.

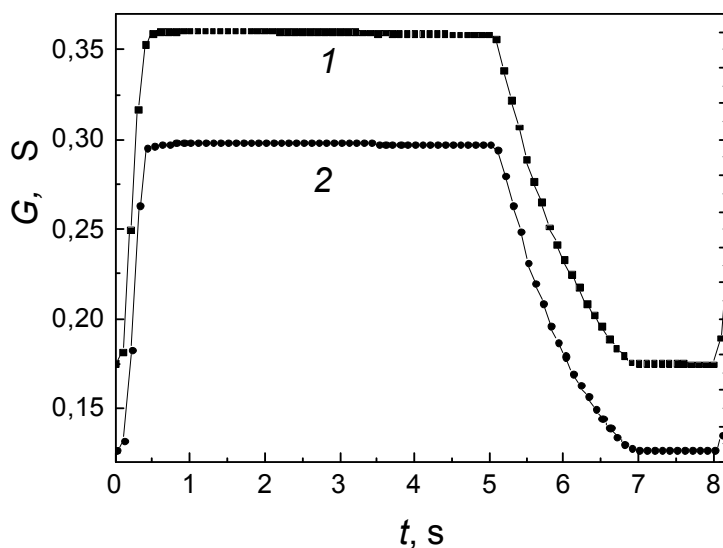


Рис. 4. Профили проводимость – время в одном цикле нагрева и охлаждения для сенсора Au/Pt/Pd/SnO₂: Sb в режиме термоциклирования: $T_1 = 240$ °С ($t_1 = 5$ с), $T_2 = 100$ °С ($t_2 = 3$ с) в чистом воздухе (кривая 1) и при воздействии гексогена (кривая 2)

Fig. 4. Conductivity – time profiles in one heating and cooling cycle for an Au/Pt/Pd/SnO₂: Sb sensor in thermal cycling mode: $T_1 = 240$ °С ($t_1 = 5$ s), $T_2 = 100$ °С ($t_2 = 3$ s) in pure air (1) and with feeding RDX (2)

Анализ экспериментальных данных показал, что более высокий отклик на воздействие целевых веществ наблюдается в конце цикла охлаждения $G_0/G_1(T_2)$.

Зависимости откликов от времени после подачи пробы при различных режимах термоциклирования представлены на рис. 5 при воздействии ТНТ, на рис. 6 – при воздействии ГГ.

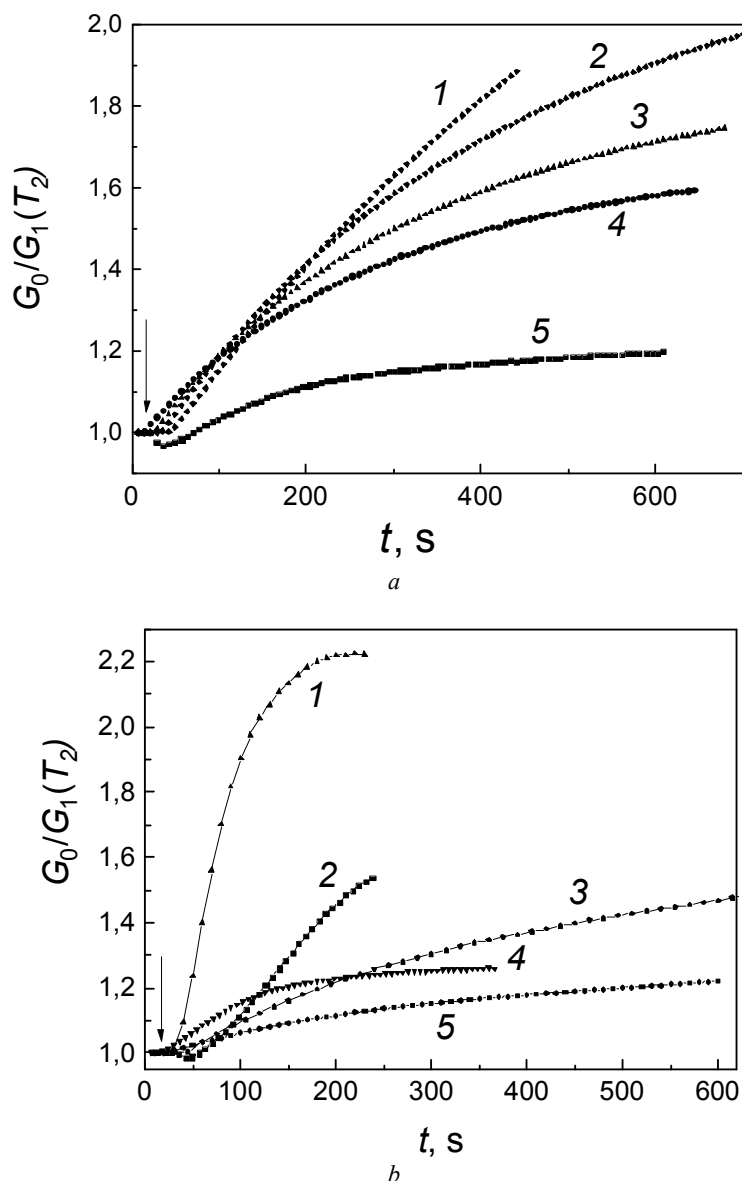


Рис. 5. Временные зависимости отклика сенсора $G_0/G_1(T_2)$ на ТНТ при различных температурах в цикле нагрева (а) и длительностях циклов нагрева t_1 и охлаждения t_2 (б).

а: $t_1 = 2$ с, $T_2 = 100$ °C ($t_2 = 5$ с).

Температура в цикле нагрева T_1 , °C: 220 (1, 2); 240 (3); 250 (4); 300 (5).

б: $T_1 = 240$ °C, $T_2 = 100$ °C.

Длительности цикла нагрева t_1 , с: 5 (1); 2 (2); 10 (3); 3 (4); 3 (5).

Длительности цикла охлаждения t_2 , с: 3 (1); 5 (2); 5 (3); 3 (4); 7 (5)

Fig. 5. Time dependences of the response $G_0/G_1(T_2)$ to TNT at different temperatures in the heating cycle (a) and durations of heating cycles t_1 and cooling t_2 (b).

a: $t_1 = 2$ s, $T_2 = 100$ °C ($t_2 = 5$ s).

The temperatures in the heating cycle T_1 , °C: 220 (1, 2); 240 (3); 250 (4); 300 (5).

b: $T_1 = 240$ °C, $T_2 = 100$ °C

The durations of heating cycles t_1 , s: 5 (1); 2 (2); 10 (3); 3 (4); 3 (5).

The durations of cooling cycles t_2 , s: 3 (1); 5 (2); 5 (3); 3 (4); 7 (5)

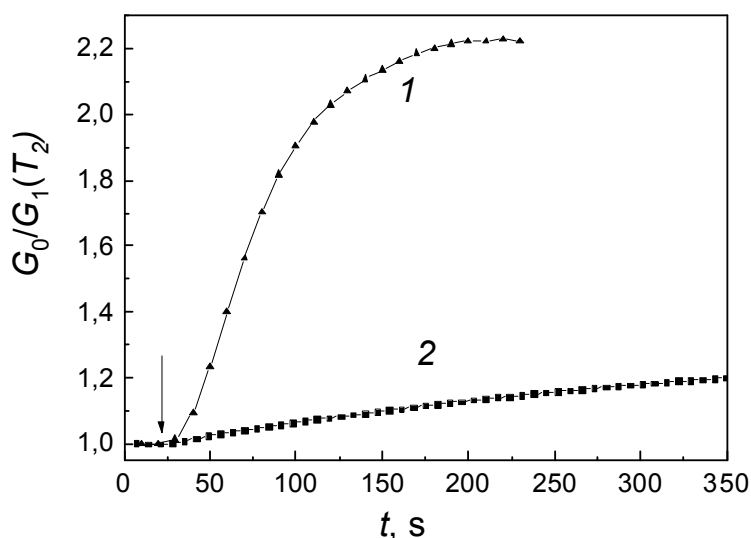


Рис. 6. Временные зависимости отклика $G_0/G_1(T_2)$ сенсора на гексоген при температурах $T_1 = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от длительностей циклов нагрева и охлаждения: $t_1 = 5\text{ с}$, $t_2 = 3\text{ с}$ (1); $t_1 = 2\text{ с}$, $t_2 = 5\text{ с}$ (2)

Fig. 6. Time dependences of the response $G_0/G_1(T_2)$ to RDX at temperatures $T_1 = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in relation to the durations of heating and cooling cycles: $t_1 = 5\text{ s}$, $t_2 = 3\text{ s}$ (1); $t_1 = 2\text{ s}$, $t_2 = 5\text{ s}$ (2)

Доступ паров ВВ к сенсору обычно открыт после 35 с от начала записи данных (показано стрелкой). Можно видеть, что отклик фиксируется примерно через 25–30 с после начала доступа паров ВВ в верхнюю часть камеры, в которой размещен сенсор. По-видимому, это время, необходимое для диффузии молекул к поверхности сенсора. Проводимость сенсора снижается, сопротивление растет, что соответствует действию окислителя. Изменение температуры в цикле охлаждения в диапазоне $T_2 = 70\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ при длительности $t_2 = 5\text{ с}$ не оказывает существенного влияния на значения $G_0/G_1(T_2)$. Наиболее важную роль играют температура и длительности цикла нагрева. Максимальные значения отклика на ТНТ и ГГ наблюдаются при $T_1 = 220\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5, а, 1–3), повышение температуры T_1 до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует резкому снижению отклика (рис. 5, а, 5).

В табл. 1 приведены зависимости отклика на ТНТ и ГГ от соотношения длительностей циклов t_1 и t_2 . Очевидно, что существуют оптимальные значения $t_1 = 5\text{ с}$ и $t_2 = 3\text{ с}$, при которых имеет место резкое увеличение $G_0/G_1(T_2)$. Интересно, что в оптимальном режиме термоциклирования наблюдаются более быстрый рост отклика и выход сигнала на насыщение в течение около 200 с после доступа к сенсору паров ВВ (рис. 5, б; рис. 6, кривые 1).

Процессы, ответственные за формирование отклика, можно представить следующим образом.

В цикле нагрева происходит диссоциативная адсорбция молекул ВВ на поверхности тонких нанокристаллических пленок диоксида олова. В присутствии дисперсных катализаторов Pt/Pd имеет место выделение диоксида азота, который адсорбируется на поверхности диоксида олова и способствует повышению плотности отрицательного заряда и росту сопротивления сенсора.

Таблица 1

Значения отклика в конце цикла охлаждения на тринитротолуол и гексоген при различных длительностях циклов нагрева t_1 и охлаждения t_2 . Температуры циклов нагрева $T_1 = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ и охлаждения $T_2 = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. $G_0/G_1(T_2)$ оценивались после начала действия паров вещества через 140 и 110 с для ТНТ и ГГ соответственно

t_1	t_2	$G_0/G_1(T_2)$	
		ТНТ	ГГ
2	5	1,25	1,15
5	3	2,12	1,97
5	7	1,17	1,12
7	5	1,20	1,15
3	5	1,27	1,21
3	3	1,21	1,15

Максимальный отклик детектируется в цикле охлаждения, что соответствует полученным ранее [2] данным, согласно которым максимальные значения отклика на NO_2 наблюдаются при температурах 170–190 °С, причем важную роль играет наличие золота в каталитическом слое. Рост отклика по мере увеличения времени воздействия паров ВВ, возможно, обусловлен инерционностью заполнения центров адсорбции и разложения молекул ВВ, а также адсорбции NO_2 при сверхнизких давлениях насыщенных паров целевых веществ. Кроме того, как известно из литературных данных [12], диоксид азота также является катализатором разложения молекул ВВ, содержащих азот. Совокупность перечисленных эффектов обеспечивает высокие пороги чувствительности (на уровне 20 ppt в случае гексогена и 10–15 ppb в случае тринитротолуола) при использовании режима термоциклирования. В случае ГГ целесообразно использовать повышенную до $T_2 = 100$ °С температуру в цикле охлаждения. Отклики сенсоров уверенно фиксируются через 1–1,5 мин после по-

ступления паров к поверхности полупроводника и через 5 мин составляют 2,12 и 1,97 для ТНТ и ГГ.

Особый интерес представляют результаты исследования отклика сенсоров на воздействие ВВ при высоких температурах 350–370 °С в цикле нагрева (рис. 7, 2). Видно, что в этих условиях через 20–40 с после доступа вещества к сенсору сопротивление снижается и только через 45–50 с сопротивление незначительно растет, однако значения $G_0/G_1(T_2)$ остаются более низкими, чем при $T_1 < 300$ °С (рис. 7, 1). Высокие температуры способствуют преимущественной десорбции молекул NO_2 с поверхности диоксида олова, и формируется отклик на восстановительные составляющие паров ВВ. Эти данные могут быть использованы для селективного обнаружения взрывчатых веществ, если создать цепочку из двух одинаковых сенсоров, работающих в разных режимах термоциклирования. Разные знаки отклика двух сенсоров будут однозначно свидетельствовать о появлении в воздухе паров ТНТ или ГГ.

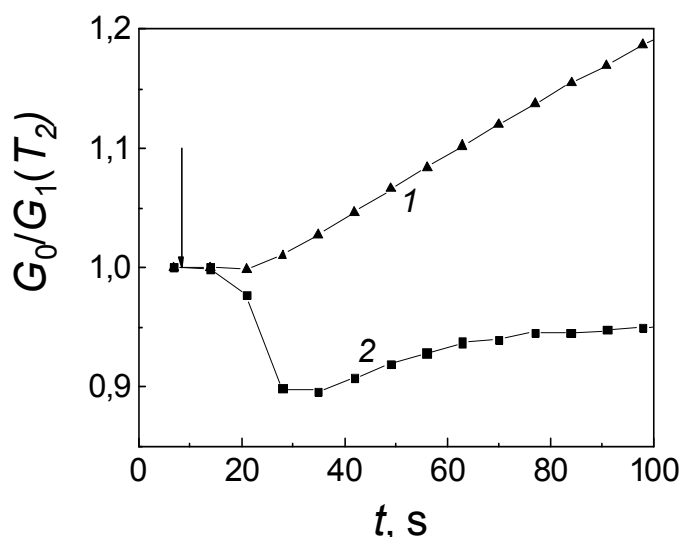


Рис. 7. Временные зависимости отклика $G_0/G_1(T_2)$ на ТНТ при различных температурах в цикле нагрева T_1 , °С: 240 (1), 350 (2). Режимы термоциклирования: T_1 ($t_1 = 2$ с), $T_2 = 100$ °С ($t_2 = 5$ с)

Fig. 7. Time dependences of the response $G_0/G_1(T_2)$ to TNT at different temperatures in heating cycle T_1 , °С: 240 (1), 350 (2)

Применение сенсоров ВВ в мультисенсорной системе

С целью демонстрации возможности использования полупроводниковых сенсоров в мультисенсорных системах детектирования паров ВВ был создан прототип такой системы. Ставилась задача обнаружения паров тринитротолуола в воздухе, при этом результат анализа система должна выдавать не позже 10 с от момента забора пробы из емкости с гранулами тринитротолуола. При этом предполагалось, что система ведет отбор проб непрерывно, а забира-

емый воздух никак специально не обрабатывается (т.е. не очищается и не сушится). Прототип системы должен быть сигнализатором, т.е. выдавать сигнал «Да», если в емкости для проб находится тринитротолуол, и «Нет» в других случаях. Такие требования привели к необходимости пересмотреть режим работы сенсоров. Так как для детектирования паров ВВ необходимо хотя бы 2–3 термоцикла, то при длительности температурного цикла 5–10 с было бы невозможным получить быстрый ответ. Отклик в таком режиме несколько ниже, чем в режимах с

применением термоциклирования. Тем не менее такой режим имеет ряд преимуществ, важных с точки зрения практического решения поставленной задачи: увеличивается быстродействие, уменьшается влияние температуры и теплопроводности воздуха, сигнал, получаемый с периодичностью 10 Гц, можно подвергнуть фильтрации, что позволит снизить соотношение сигнал/шум.

Интересно отметить, что отклик при более высоких температурах становится меньше 1, т.е. меняет знак, что согласуется с данными в режиме термоциклирования. Сенсор реагирует на пары ВВ при повышенных рабочих температурах 250–270 °С, как на восстановитель (сопротивление снижается), а при низких температурах 190–210 °С – как на окислитель (сопротивление растет). Важно, что в реальных условиях, когда возможно изменение влажности ат-

мосферы RH , сопротивление изученных сенсоров при увеличении RH во всем диапазоне рабочих температур снижается, поскольку пары воды являются восстановителем [2], т.е. значение $G_0/G_1 < 1$. Таким образом, прототип мультисенсорной системы, селективно реагирующей на пары ВВ в условиях меняющейся влажности, можно реализовать на двух однотипных сенсорах, работающих при различных температурах. Алгоритм работы такой мультисенсорной системы представлен в табл. 2, где dG_{S1}/dt и dG_{S2}/dt являются производными проводимости по времени для сенсоров, работающих при низких 190–210 °С (S_1) и высоких 250–270 °С (S_2) температурах. Их регистрация позволяет обнаруживать динамическое изменение параметров среды, δ_1 и δ_2 – пороговые константы, близкие к 0, предназначенные для снижения вероятности ложных срабатываний.

Таблица 2

Интерпретация изменения проводимости сенсоров мультисенсорной системы, состоящей из двух сенсоров: S_1 (рабочая температура 190–210 °С) и S_2 (рабочая температура 250–270 °С)

dG_{S1}/dt	dG_{S2}/dt	Сигнал	Комментарий
$> \delta_1$	$> \delta_2$	«Нет»	Влажность растет
$> \delta_1$	$< \delta_2$	«Нет»	Восстановление после паров ВВ
$< \delta_1$	$> \delta_2$	«Да»	Пары ВВ обнаружены
$< \delta_1$	$< \delta_2$	«Нет»	Влажность падает

Прототип мультисенсорной системы был реализован на базе 4-канального измерительного стенда. Логика работы реализована в программе управления стендом с помощью Excel-подобной системы [17]. Алгоритм в данном случае выбирался из принципа простоты и реализуемости в программе управления стендом. Возможно также применение и других методов обработки информации, например, линеаризации с применением псевдообратных матриц, искусственных нейронных сетей, статистических методов и т.п.

Заключение

Исследования показали, что для создания малогабаритных сенсоров, предназначенных для детектирования сверхнизких концентраций насыщенных паров ТНТ и ГГ, целесообразно использовать тонкие пленки диоксида олова, легированные сурьмой, с нанесенным на поверхность трехслойным дисперсным катализатором $Au/Pt/Pd/SnO_2$: Sb, с платиновыми электродами и нагревателем. Сенсоры получали методом магнетронного напыления на постоянном токе с применением нескольких операций фотолитографии.

Существенное повышение отклика наблюдается при работе сенсоров в найденных экспериментально оптимальных режимах термоциклирования. В присутствии дисперсных катализаторов Pt/Pd в цикле нагрева при $T_1 = 220–240$ °С ($t_1 = 5$ с) происходит

диссоциативная адсорбция молекул ВВ на поверхности тонких нанокристаллических пленок диоксида олова. Наблюдается рост сопротивления сенсоров, свидетельствующий о повышении плотности отрицательного заряда. Следовательно, имеет место выделение диоксида азота, который при наличии каталитического слоя Au адсорбируется на поверхности сенсора. NO_2 , в свою очередь, является катализатором дальнейшего разложения ТНТ и в особенности ГГ, способствуя увеличению отклика. Максимальный отклик на NO_2 детектируется в цикле охлаждения при температурах $T_2 = 70–100$ °С ($t_2 = 3$ с).

При температуре выше 340 °С органическая основа молекулы (возможно, толуол) вступает в реакцию с атомами кислорода, адсорбированными на поверхности сенсорной пленки, что приводит к росту проводимости сенсора. Таким образом, признаком наличия паров ВВ в атмосфере является рост сопротивления сенсора, работающего при более низкой температуре, и падение сопротивления сенсора, работающего при более высокой температуре. Установленные закономерности положены в основу разработанной мультисенсорной системы для детектирования насыщенных паров 20–30 ppt гексогена и 10–15 ppb тринитротолуола с временем отклика 3–5 с и с повышенной селективностью при устойчивости по отношению к парам воды.

Список источников

1. Moore D.S. Recent Advances in Trace Explosives Detection Instrumentation // *Sensing and Imaging International Journal*. 2007. № 8. P. 9–38. DOI: 10.1007/s11220-007-0029-8
2. Максимова Н.К., Севастьянов Е.Ю., Сергейченко Н.В., Черников Е.В. Полупроводниковые тонкопленочные газовые сенсоры. Томск : Изд-во НТЛ, 2016. 164 с.
3. Content W.C., Trogler S., Sailor M.J. Detection of nitrobenzene, DNT and TNT vapors by quenching of porous silicon photoluminescence // *Chemistry—A European Journal*. 2000. V. 6(12). P. 2205–2213. DOI: 10.1002/1521-3765(20000616)6:12<2205::aid-chem2205>3.0.co;2-a
4. Taha Y.M., Odame-Ankrah Ch., Osthoff H. Real-time vapor detection of nitroaromatic explosives by catalytic thermal dissociation blue diode laser cavity ring-down spectroscopy // *Chemical Physics Letters*. 2013. V. 582. P. 15–20. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.07.040
5. Lenz A., Pohl A., Ojamae L., Persson P. Computational study of the catalytic effect of platinum on the decomposition of DNT // *International Journal of Quantum Chemistry*. 2012. V. 112. P. 1852–1858. DOI: 10.1002/qua.23164
6. Wei W., Cui B., Jiang X., Lu L. The catalytic effect of NiO on thermal decomposition of nitrocellulose // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010. V. 102. P. 863–866. DOI: 10.1007/s10973-010-0695-y
7. Shu Yu., Yin M., Xiong Yi., Du J. Molecular Dynamics Simulation on Thermal Decomposition Mechanism of 4-Amino-3,5-Dinitro Pyrazole // *Theory and Practice of Energetic Materials : Proceedings of the International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics (Kunming, China, Sept. 22–25, 2009)*. V. 8. Science Press, 2009. P. 531–536.
8. Amrousse R., Fujisato K., Habu H., Bachar A. Catalytic decomposition of ammonium dinitramide (ADN) as high energetic material over CuO-based catalysts // *Catalysis Science and Technology*. 2013. V. 3. P. 2614–2619. DOI: 10.1039/c3cy00214d
9. Lobbecke S., Keicher T., Pfeil A. The New Energetic Material Ammonium Dinitramide and Its Thermal Decomposition. // *Solid State Ionics*. 1997. V. 101–103 (Pt. 2). P. 945–951. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00215-4
10. Brill T.B., James K.J. Report. 1993. (Order No. AD-A279600). P. 144.
11. Brill T.B., James K.J. Thermal decomposition of energetic materials 62. Reconciliation of the kinetics and mechanisms of TNT on the time scale from microseconds to hours // *Journal of Physical Chemistry*. 1993. V. 97. P. 8759–8763. DOI: 10.1021/j100136a018
12. Furman D., Kosloff R., Dubnikova F., Zybin S.V., Goddard W.A., Rom N., Hirshberg B., Zeiri Y. Decomposition of Condensed Phase Energetic Materials: Interplay between Uni- and Bimolecular Mechanisms // *Journal of the American Chemical Society*. 2014. V. 136. P. 4192–4200. DOI: 10.1021/ja410020f
13. Irikura K.K. Aminoxyl (Nitroxyl) Radicals in the Early Decomposition of the Nitramine RDX // *The Journal of Physical Chemistry. A*. 2013. V. 117. P. 2233–2241. DOI: 10.1021/jp310247z
14. Гаман В.И., Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К., Алмаев А.В., Сергейченко Н.В. Характеристики полупроводниковых резистивных сенсоров водорода при работе в режиме термоциклирования // *Известия вузов. Физика*. 2013. Т. 56, № 12. С. 96–102.
15. Maksimova N.K., Almaev A.V., Sevastyanov E.Y., Potekhaev A.I., Chernikov E.V., Sergeychenko N.V., Korusenko P.M., Nesov S.N. Effect of Additives Ag and Rare Earth Elements Y and Sc on the Properties of Hydrogen Sensors Based on Thin SnO₂ Films during Long Term Testing // *Coatings*. 2019. V. 9. P. 423. DOI: 10.3390/coatings9070423
16. Maksimova N.K., Sevastyanov E.Y., Chernikov E.V., Korusenko P.M., Nesov S.N., Kim S.V., Biryukov A.A., Sergeychenko N.V., Davletkildeev N.A., Sokolov D.V. Sensors based on tin dioxide thin films for the detection of pre-explosive hydrogen concentrations. // *Sensors and Actuators: B*. 2021. V. 341. P. 130020. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130020
17. Севастьянов Е.Ю., Максимова Н.К. Программа управления четырехканальным измерительным стендом для полупроводниковых газовых сенсоров. Патент России. № 2019614627. 09.04.2019 г.

References

1. Moore, D.S. (2007) Recent Advances in Trace Explosives Detection Instrumentation. *Sensing and Imaging International Journal*. 8. pp. 9–38. DOI: 10.1007/s11220-007-0029-8
2. Maksimova, N.K., Sevastyanov, E.Yu., Sergeychenko, N.V. & Chernikov, E.V. (2016) *Semiconductor thin-film gas sensors*. Tomsk: NTL Publishing House.
3. Content, W.C., Trogler, S. & Sailor, M.J. (2000) Detection of nitrobenzene, DNT and TNT vapors by quenching of porous silicon photoluminescence. *Chemistry—A European Journal*. 6. 12. pp. 2205–2213. DOI: 10.1002/1521-3765(20000616)6:12<2205::aid-chem2205>3.0.co;2-a
4. Taha, Y.M., Odame-Ankrah, Ch. & Osthoff, H. (2013) Real-time vapor detection of nitroaromatic explosives by catalytic thermal dissociation blue diode laser cavity ring-down spectroscopy. *Chemical Physics Letters*. 582. pp. 15–20. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.07.040
5. Lenz, A., Pohl, A., Ojamae, L. & Persson, P. (2012) Computational study of the catalytic effect of platinum on the decomposition of DNT. *International Journal of Quantum Chemistry*. 112. pp. 1852–1858. DOI: 10.1002/qua.23164
6. Wei, W., Cui, B., Jiang, X. & Lu, L. (2010) The catalytic effect of NiO on thermal decomposition of nitrocellulose. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 102. pp. 863–866. DOI: 10.1007/s10973-010-0695-y
7. Shu, Yu., Yin, M., Xiong, Yi. & Du, J. (2009) Molecular Dynamics Simulation on Thermal Decomposition Mechanism of 4-Amino-3,5-Dinitro Pyrazole. In: *Theory and Practice of Energetic Materials : Proceedings of the International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics (Kunming, China, Sept. 22-25, 2009)*. 8. Science Press.
8. Amrousse, R., Fujisato, K., Habu, H. & Bachar, A. (2013) Catalytic decomposition of ammonium dinitramide (ADN) as high energetic material over CuO-based catalysts. *Catalysis Science and Technology*. 3. pp. 2614–2619. DOI: 10.1039/c3cy00214d
9. Lobbecke, S., Keicher, T. & Pfeil, A. (1997) The New Energetic Material Ammonium Dinitramide and Its Thermal Decomposition. *Solid State Ionics*. 101-103(2). pp. 945–951. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00215-4
10. Brill, T.B. & James, K.J. (1993) Report. (Order No. AD-A279600).

11. Brill, T.B. & James, K.J. (1993) Thermal decomposition of energetic materials 62. Reconciliation of the kinetics and mechanisms of TNT on the time scale from microseconds to hours. *Journal of Physical Chemistry*. 97. pp. 8759–8763. DOI: 10.1021/j100136a018
12. Furman, D., Kosloff, R., Dubnikova, F., Zybin, S.V., Goddard, W.A., Rom, N., Hirshberg, B. & Zeiri, Y. (2014) Decomposition of Condensed Phase Energetic Materials: Interplay between Uni- and Bimolecular Mechanisms. *Journal of the American Chemical Society*. 136. pp. 4192–4200. DOI: 10.1021/ja410020f
13. Irikura, K.K. (2013) Aminoxyl (Nitroxyl) Radicals in the Early Decomposition of the Nitramine RDX. *The Journal of Physical Chemistry. A*. 117. pp. 2233–2241. DOI: 10.1021/jp310247z
14. Gaman, V.I., Sevast'yanov, E.Yu., Maksimova, N.K., Almaev, A.V. & Sergeichenko, N.V. (2014) Characteristics of the semiconductor resistive hydrogen sensors in the thermo-cyclic operation mode. *Russian Physics Journal*. 5(12). pp. 1427–1434. DOI: 10.1007/s11182-014-0195-9
15. Maksimova, N.K., Almaev, A.V., Sevastyanov, E.Y., Potekaev, A.I., Chernikov, E.V., Sergeychenko, N.V., Korusenko, P.M. & Nesov, S.N. (2019) Effect of Additives Ag and Rare Earth Elements Y and Sc on the Properties of Hydrogen Sensors Based on Thin SnO₂ Films during Long Term Testing. *Coatings*. 9. pp. 423. DOI: 10.3390/coatings9070423
16. Maksimova, N.K., Sevastyanov, E.Y., Chernikov, E.V., Korusenko, P.M., Nesov, S.N., Kim, S.V., Biryukov, A.A., Sergeychenko, N.V., Davletkildev, N.A. & Sokolov, D.V. (2021) Sensors based on tin dioxide thin films for the detection of pre-explosive hydrogen concentrations. *Sensors and Actuators: B*. 341. pp. 130020. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130020
17. Sevastyanov, E.Yu. & Maksimova, N.K. (2019) Control program for a four-channel measuring stand for semiconductor gas sensors. Patent of Russia. No. 2019614627. 09.04.2019.

Информация об авторах:

Максимова Надежда Кузьминична – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: nkmax3@yandex.ru; ORCID: 0000-0002-9365-0824

Малиновская Татьяна Дмитриевна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией оптических материалов и покрытий СФТИ Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: malintd@yandex.ru

Севастьянов Евгений Юрьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры полупроводниковой электроники Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: sese@ngs.ru

Черников Евгений Викторович – ведущий технолог Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: evvch192184@gmail.com

Сергейченко Надежда Владимировна – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Национального исследовательского Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: edelveisu@yandex.ru; ORCID: 0000-0001-6947-8895

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Maksimova Nadezda K., Cand.Sc. (Physics and Mathematics), senior researcher, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: nkmax3@yandex.ru; ORCID: 0000-0002-9365-0824.

Malinovskaya Tatyana D., Dr.Sc. (Chemistry), professor, Head of the Laboratory, Siberian Physical-Technical Institute, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: malintd@yandex.ru

Sevastyanov Evgenii Yu., Cand.Sc. (Engineering), associate professor, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: sese@ngs.ru

Chernikov Evgenii V., leading technologist, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: evvch192184@gmail.com

Sergeychenko Nadezhda V., Cand.Sc. (Physics and Mathematics), researcher, National Research Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: edelveisu@yandex.ru; ORCID: 0000-0001-6947-8895.

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 30.11.2022; одобрена после рецензирования 16.12.2022; принята к публикации 23.01.2023

The article was submitted 30.11.2022; approved after reviewing 16.12.2022; accepted for publication 23.01.2023