

С.В. Пузач, Ю.А. Поляков, Д.Г. Кабанов, С.В. Мордашов

Академия государственной противопожарной службы МЧС России, Москва, Россия

ПРИМЕНЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ И АЭРОЗОЛЕЙ

АННОТАЦИЯ

Предложен метод и инструментарий раннего обнаружения и диагностики натекания дымовых аэрозолей как признаков развития начальной стадии пожара с целью контроля задымленности воздуха в помещениях и снаружи. Разработаны и оптимизированы тонкопленочные и полупроводниковые сорбционные сенсоры на основе пленочных чувствительных элементов из оксида цинка и исследованы их электрофизические и динамические характеристики. Представлены результаты исследований чувствительности и быстродействия сенсоров.

1. ВВЕДЕНИЕ

Детектирование и оперативная диагностика раннего обнаружения малых концентраций дымовых газов и аэрозолей, в частности образующихся при термическом разложении и начальной стадии тлеющего горения токсичных материалов, а также в условиях неконтролируемого их выделения при пиролизе полимерных веществ с повышением температуры, представляет собой актуальную задачу при разработке мероприятий противопожарной безопасности и надежного экологического контроля воздушного бассейна окружающей среды.

Крупномасштабные огневые эксперименты по развитию пожара, а также результаты прогнозирования натекания дымовых газов аэрозолей в помещение, выполненные с помощью компьютерного моделирования [1], показали, что при относительно небольшой площади горения ($0.5-2\text{ м}^2$) опасные факторы пожара достигают критических значений через 1-2 минуты после начала пиролиза или тлеющего горения.

Учитывая высокую дымообразующую способность ряда материалов, доминирующим опасным фактором при этом является дым и уровень его концентрации.

Опасность дымовых газов обусловлена как его дисперсной газообразной средой (продуктами горения), так и наличием высокодисперсных аэрозольных частиц, спектр размеров которых находится в интервале от 0.01 до ~ 1 мкм.

Дым, образующийся при пожарах, опасен не только из-за высокой температуры и токсичности ряда продуктов горения, но и возможности образования взрывоопасных смесей с воздухом.

Существует широкий диапазон дымовых газов, а также высокотоксичных продуктов разложения и горения, таких как CO , CO_2 , HCl , H_2S , HCN и другие, которые могут быть использованы как пред-

вестники ранней стадии развития пожара или начала задымления среды. Эти дымовые газы могут достигать до взрывоопасных и опасных концентраций в окружающем воздухе за время, значительно меньшее времени срабатывания штатных сигнализаторов дыма.

Применение полупроводниковых металлооксидных сенсоров открывает возможности своевременного обнаружения характерных признаков задымления.

Для полупроводниковых сенсоров как электронных преобразователей характерны высокая чувствительность, малые размеры и приемлемое быстродействие.

2. РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СЕНСОРОВ НА ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

2.1. Синтез сенсоров

В последние годы для обнаружения и диагностики дымовых газов и аэрозолей возник интерес к применению интегральных химических сенсоров (хемистеров), действие которых основано на модуляции электропроводимости металлооксидной полупроводниковой пленки при взаимодействии ее с газодымной средой. Благодаря высокой удельной поверхности чувствительного элемента (ЧЭ), тонкопленочные сенсоры адсорбированного типа обнаруживают конструктивную чувствительность к дыму, при этом в зависимости от концентраций аэрозольных частиц в газозвеси проводимость сенсора изменяется в несколько раз [2, 3].

Разработанная конструкция газодымового сенсора представляла собой базовый модуль, состоящий из сапфировой подложки размером 2×0.5 мм и толщиной 200 мкм, на одной стороне которой сформирован слой оксида цинка (или диоксида олова) толщиной 400 нм, а на обратной стороне размещен пленочный нагреватель из платины, выполняющий также функцию измерения температуры и контроля ее (рис. 1). Введение легирующих добавок островкового типа на поверхность оксидной пленки повышает чувствительность сенсора к дыму вследствие появления дополнительных центров адсорбации. С этой целью были разработаны сенсоры на основе оксида цинка с катализатором на основе хлорида палладия, покрытые тонким слоем диоксида кремния. Эксперименты показали, что более высокую чувствительность имели сенсоры из ZnO с добавкой SiO_2 .

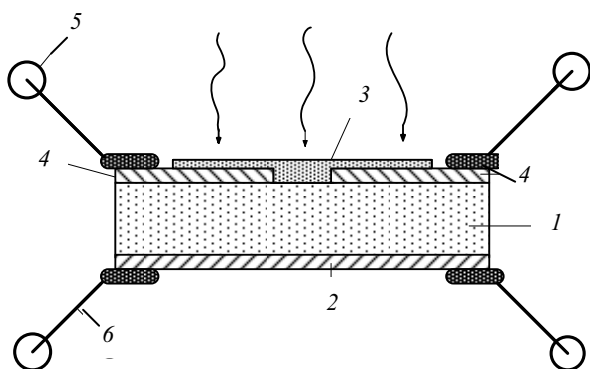


Рис. 1. Конструкция металлооксидного полупроводникового сенсора: 1 – подложка из сапфира; 2 - тонкопленочный нагреватель; 3 – газочувствительный слой; 4 – тонкопленочные электроды; 5 – жесткие выводы; 6 – проволоочные выводы

2.2. Оптимизация сенсоров

Установлено, что существенное влияние на электрофизические характеристики сенсоров оказывают такие параметры технологического процесса, как скорость нанесения пленки, режим термообработки тонкослойных композиций и материал легирующей добавки. Исследовалась зависимость чувствительности интегральных сенсоров от скорости роста пленки. Различные скорости достигались изменением расстояния подложки от мишени [4].

Как показали исследования, электропроводимость σ непосредственным образом зависит от кристаллической структуры пленки. На рис. 2 представлена зависимость относительной проводимости пленки сенсора от скорости роста ее при напылении. Бóльшей чувствительностью обладали пленки при высоких скоростях роста ($K > 2$ нм/с). Этому способствовала высокая температура подложки. Была оптимизирована скорость роста пленки до 3-4 нм/с, в результате чего были получены стабильные во времени мелкозернистые композиции (размер зерна 10-15 нм) с высокой дефектностью межзеренных границ. Электронно-микроскопические исследования микрорельефа поверхности металлооксидных пленок показали, что шероховатость поверхности не превышала 20 нм.

Известно, что с уменьшением толщины пленки возникает размерный эффект, т.е. резкое уменьшение проводимости тонких пленок [5]. Прямыми измерениями для пленок из оксида цинка было установлено, что при толщинах $d < 200$ нм наблюдается резкое падение проводимости пленки за счет рассеивания электронов и дырок на внешних поверхностях пленки, а также на границах ее кристаллитов. На рис. 3 представлены результаты прямых измерений относительной проводимости пленки ZnO от толщины. В этой связи за оптимальный размер была выбрана толщина 400 нм. Эксперименты показали, что при $d > 500$ нм чувствительность

сенсора к дымовым газам падает, что объясняется увеличением диффузной длины.

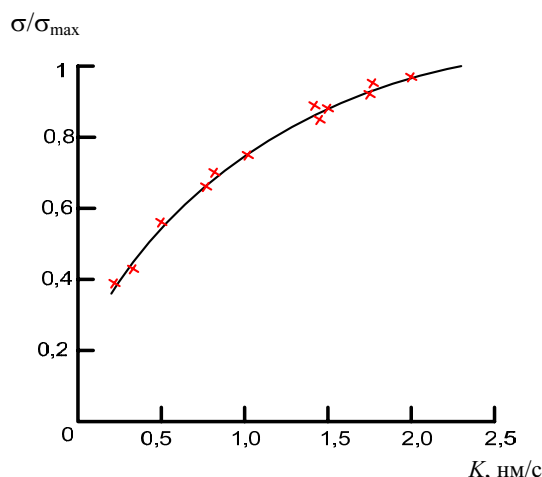


Рис. 2. Зависимость относительной проводимости пленки сенсора от скорости напыления при $T = \text{const}$ (σ - проводимость пленки ZnO; σ_{max} - проводимость пленки при $K = 2.5$)

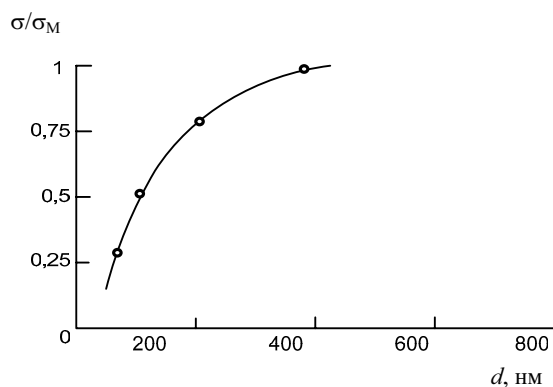


Рис. 3. Зависимость относительной проводимости пленки сенсора от ее толщины (σ - проводимость пленки ZnO; σ_M - проводимость пленки массива ZnO)

Выбор сапфира в виде материала подложки диктовался требованием наименьшей объемной теплоемкости и высоким значением коэффициента температуропроводности. Оценка и прямые опыты показали, что сенсоры из сапфира и пленки оксида при включении нагревателя имели наименьшее из всех сочетаний материалов подложки и пленки время температурного «выравнивания» по толщине. Малый градиент температуры между нагревателем и оксидной пленкой был обусловлен малой толщиной пластинки из сапфира, высокой теплопроводностью его, геометрической близостью нагревателя и ЧЭ, а также малыми потерями тепла через выводы и в окружающую среду. По оценкам и экспериментам было определено время выхода сенсора на рабочий температурный режим. Оно составляло 11-12 с [6]. Следует отметить, что время готовности керамического сенсора составляло десятки минут. В результате были оптимизированы технологический процесс, конструкция сенсора и его размеры [7].

3. СЕНСОРНАЯ ДИАГНОСТИКА ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ИНТЕГРАЛЬНЫМИ СОРБЦИОННЫМИ СЕНСОРАМИ

3.1. Экспериментальный стенд и интерпретация результатов измерений

Разработанные сенсоры на основе оксида цинка с добавкой диоксида кремния были испытаны на ступенчатое воздействие дымовой дисперсной среды в специальной камере. При этом преследовались две цели: оценить быстродействие сенсора и исследовать чувствительность его при детектировании малых концентраций дымовых аэрозолей, в частности при воздействии дыма 5%-ной оптической плотности.

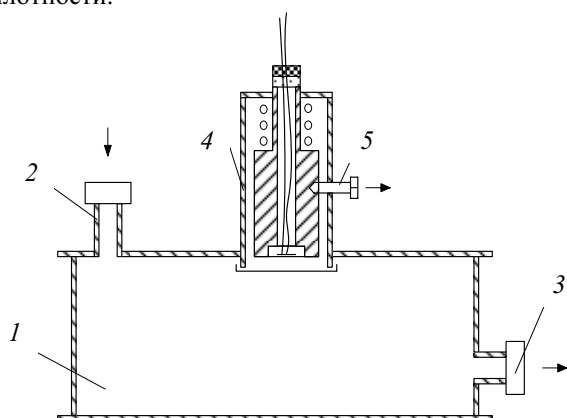


Рис. 4. Схема стенда: 1 – испытательная камера; 2 – патрубок подачи дыма или газа; 3 – патрубок продувки; 4 – механизм крепления и подачи сенсора в камеру; 5 – фиксатор

Стенд представлял собой испытательную герметичную камеру, через входной патрубок в которую подавалась смесь воздуха с дымом, образовавшимся при сгорании древесины. Выходной патрубок служил для продувки камеры с целью получения равномерной концентрации дыма. Концентрация контролировалась специальным дымомером, представляющим собой отводной сосуд с источником излучения и фотоприемником, расположенными на фиксированной оптической длине. Сенсор с помощью узла перемещения и пружинного спускового механизма при удалении фиксатора быстро вводился в камеру (рис. 4). Таким образом, реализуется ступенчатое воздействие дыма на сенсор. Для записи показаний отклика сенсора применялся светолучевой осциллограф Н-145. Концентрация дыма в воздухе варьировалась в пределах от 3 до 15 % по оптической плотности. При этом, в зависимости от концентрации дымовых газов, проводимость сенсора изменяется в несколько раз. Чувствительность сенсоров оценивалась по стандартной методике, как отношение σ/σ_0 , где σ_0 – проводимость оксидной пленки на воздухе, σ – ее проводимость при воздействии дымового газа.

На рис. 5 представлены результаты изменения проводимости сенсоров пленочного и керамического типа. Видно, что сенсор на основе пленки ZnO с

легирующей добавкой SiO₂ имеет более высокие метрологические характеристики перед керамическим, как по чувствительности, так и по быстродействию.

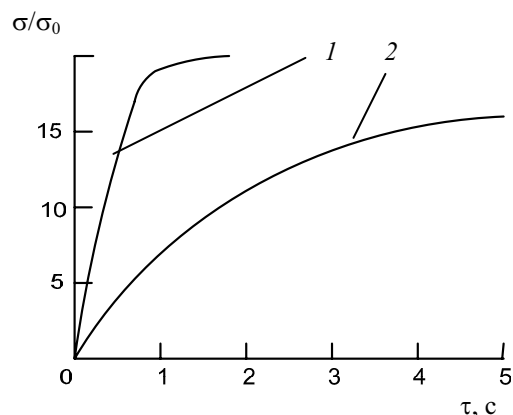


Рис. 5. Зависимость относительной проводимости пленки от времени при ступенчатом воздействии дыма с оптической плотностью 5 %: 1 – тонкопленочный сенсор; 2 – керамический датчик

3.2. Диагностика дымовых газов и аэрозолей в режиме натекания и обсуждение результатов

Диагностика динамики натекания смеси дыма с воздухом с помощью сенсоров на основе оксида цинка проводилась на стенде, представляющем собой дымовую камеру циркуляционного типа, оснащенном необходимым измерительным комплексом. В нижней части камеры расположен генератор дыма.

Для сравнительной оценки времени срабатывания тонкопленочного сенсора и серийно выпускаемых сигнализаторов в камеру устанавливались дымовые извещатели ДИП-2 и РИД-2М. Сравнение проводилось также с керамическим сенсором.

Поступление продуктов сгорания в камеру осуществлялось вентилятором, а относительная оптическая плотность среды измерялась фотоэлементом. Временной ход сигналов сенсоров прописывался с помощью светолучевого осциллографа.

В генератор дыма помещались и подвергались термическому разложению такие материалы, как древесина, поливинилхлоридная изоляция, хлопчатобумажная ткань, резина. Запись сигналов проводилась с момента начала тлеющего горения.

Результаты диагностики натекания (рис. 6) показали, что тонкопленочные сенсоры на основе ZnO гораздо раньше обнаруживают появление дымовых газов и уже после буквально считанных секунд, способны уверенно регистрировать факт появления высокотоксичных продуктов горения.

Следует также отметить, что к моменту срабатывания ДИП-2 (~30 с после начала термического разложения горючих веществ) и РИД-2М (~40 с) проводимость тонкопленочного сенсора на основе оксида цинка изменяется в ~5 раз при индикации дымовых аэрозолей резины и более чем в 10 раз при детектировании их от древесины.

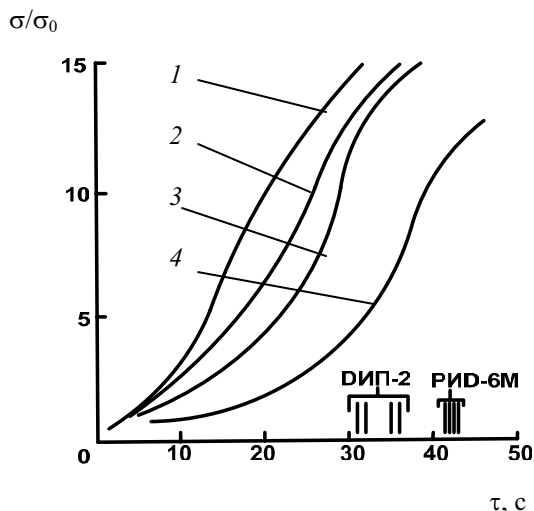


Рис. 6. Зависимость относительного сопротивления сенсоров от времени с начала тлеющего горения: 1 – древесина; 2 – ПХВ-изоляция; 3 – ХБ ткань; 4 – резина; отмечены моменты срабатывания ДИП-2 и РИД-6М

Экспериментальное опробование сенсоров в дымовой камере показало, что через 10-15 с от начала тлеющего горения твердых горючих и полимерных материалов система сигнализации уверенно обнаруживает наличие дыма малой концентрации (менее 3-5 % по оптической плотности).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результаты разработки чувствительных интегральных металлооксидных сенсоров дают основание утверждать, что применение их для диагностики дымовых газов и аэрозолей при натекании в замкнутый объем имеет перспективы в задачах раннего обнаружения начальной стадии пожара.

2. При оптимизации технологического процесса отмечено существенное влияние на электрофизические параметры оксидных сенсоров пленочного типа скорости роста пленок, температурного режима и, как результат, кристаллической структуры синтезируемой композиции.

3. Разработанный экспериментальный стенд для оценки быстродействия сенсоров способен обеспечивать ступенчатое воздействие дымовой среды на преобразователь информации. При этом надежно определяется дымочувствительность сенсоров.

4. Диагностика дымовых газов в режиме натекания показала надежность обнаружения признаков возгорания химическими сенсорами.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ZnO – оксид цинка;
 SiO₂ – диоксид кремния;
 ЧЭ – чувствительный элемент;
 σ – электропроводимость пленки в атмосфере дыма, См;
 K – скорость роста пленки при напылении, нм/с;
 T – температура, К;
 d – толщина ЧЭ, нм;
 РИД-6М – радиоизотопный дымовой извещатель;
 ДИП-2 – дымовой извещатель пожарный.
 Индексы:
 0 – величина, относящаяся к параметру в чистом воздухе;
 М – величина, относящаяся к параметру массивного вещества (материала);
 max – величина, относящаяся к параметру, характеризующему стационарное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пузач С.В. Математическое моделирование газодинамики и тепломассобмена при решении задач пожаро-взрывоопасности. М.: Академия ГПС МЧС России, 2003. 153 с.
2. Baresel B., Yjellert W., Sasholz W. Influence of catalytic activity on semiconducting metal oxide sensors // Sensors and Actuators. 1984. № 6. P. 35-50.
3. Химический сенсор на основе оксида цинка для обнаружения аэрозолей / А.И. Бутурлин, В.А. Заикин, А.Е. Иванов и др. // Тр. 3-го Научно-технического семинара по электронным датчикам. Ужгород: 1989. Вып. 1 (300). С. 98-99.
4. Кабанов Д.Г., Поляков Ю.А. Разработка и оптимизация газочувствительных датчиков на основе металлооксидных пленок // Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления: Тр. 7-й Всерос. научной конф. М.: МГИЭМ, 1995. С. 423-425.
5. Абросимов В.М. Исследование кинетических коэффициентов в пленках висмута, выращенных на полимерных подложках: Дис.... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1972. 341 с.
6. Кабанов Д.Г., Ландышев Н.В., Поляков Ю.А. Исследование характеристик газодымового пожарного извещателя раннего обнаружения загорания // Пожарная безопасность-96: Тр. Научно-практической конф. М.: МИПБ, 1996. С. 67-69.
7. Пузач С.В., Поляков Ю.А. О возможности разработки системы сверхраннего обнаружения пожара // Системы безопасности: Тр. 7-й Междунар. конф. М.: МИПБ, 1998. С. 202-204.
8. Бутурлин А.П., Кабанов Д.Г., Поляков Ю.А. Перспективы применения газочувствительных металлооксидных датчиков для обнаружения возгораний на ранней стадии // Проблемы горения и тушения пожаров на рубеже веков: Тр. 15-й Всерос. научно-практической конф. М.: ВНИИ ПО, 1999. Ч. 1. С. 44-46.