

ANNA POHL, ROBERT BJORKLUND, ANITA LLOYD SPETZ, ERIK HOLMGREN, RUNE BERGLIND



FOI är en huvudsakligen uppdragsfinansierad myndighet under Försvarsdepartementet. Kärnverksamheten är forskning, metod- och teknikutveckling till nytta för försvar och säkerhet. Organisationen har cirka 1000 anställda varav ungefär 800 är forskare. Detta gör organisationen till Sveriges största forskningsinstitut. FOI ger kunderna tillgång till ledande expertis inom ett stort antal tillämpningsområden såsom säkerhetspolitiska studier och analyser inom försvar och säkerhet, bedömning av olika typer av hot, system för ledning och hantering av kriser, skydd mot och hantering av farliga ämnen, IT-säkerhet och nya sensorers möjligheter.

Anna Pohl, Robert Bjorklund¹, Anita Lloyd Spetz¹,
Erik Holmgren, Rune Berglind

Slutrapport: Sprängmedelsdetektion mha kiselkarbidtransistorer

¹ IFM Linköping University, 581 83 LINKÖPING

Titel	Slutrapport: Sprängmedelsdetektion mha kiselkarbidtransistorer
Title	Final report: Detection of explosives by means of silicon carbide transistors
Rapportnr/Report no	FOI-R--2905--SE
Rapporttyp Report Type	Teknisk rapport
Sidor/Pages	15 p
Månad/Month	December
Utgivningsår/Year	2009
ISSN	
Kund/Customer	Försvarsmakten
Projektnr/Project no	E3102
Godkänd av/Approved by	

FOI, Totalförsvarets Forskningsinstitut
Avdelningen för Informationssystem
Box 1165
581 11 Linköping

FOI, Swedish Defence Research Agency
Information Systems
Box 1165
SE-581 11 Linköping

Sammanfattning

Projektet är en strategisk forskningskärna och ett samarbete med Professor Anita Lloyd Spetz grupp vid Linköpings Universitet. I projektet studerar om man kan använda en sensor som består av en transistor av kiselkarbid (SiC) för att detektera sprängmedel. Sensorn har utvecklats tillsammans med bland annat bilindustrin (VOLVO) för att detektera ämnen i dieselavgaser. Den har nyligen kommersialiserats av SenSiC AB, ett spin off företag från Prof Lloyd Spetz grupp.

Eftersom leveransen av sensorer blev försenad gjordes en del av mätningarna med konkurrentens (FIS Inc.) sensorer (metalloxid sensorer).

Sensorn testades på DNT (dinitrotoluen) som är en biprodukt till TNT (trotyl)

Slutsatserna är följande:

Sensorn reagerar på DNT

Känsligheten för sensorn är ca ppb (part per billion) vilket innebär att en hundnos är ca en miljon gånger känsligare. Metoden lämpar sig därför inte för att använda för minletning direkt i fält, däremot kan man tänka sig en tillämpning i slutna utrymmen tex containrar eller bilar.

Metoden visar på selektivitet, men ytterligare arbete behövs innan man kan betrakta metoden som selektiv.

Nyckelord: sprängämnen, detektion, sensor, kiselkarbid, SiC

Summary

The project which is a collaboration with Professor Anita Lloyd Spetz' group at Linköping University investigates if it is possible to use a sensor that consists of a transistor of silicon carbide (SiC) to detect explosives. The sensor was developed together with the car industry (VOLVO) to detect diesel exhausts. It was recently commercialized by SenSiC AB, a spin off company from the group of Prof Lloyd Spetz.

Since the delivery of the sensors was partly delayed some of the measurements were made on the competitors (FIS Inc.) sensors (metal oxide sensors).

The sensor was tested on DNT (dinitrotoluene) which is a byproduct to TNT (trityl).

The conclusions are the following:

The sensor detects DNT

The sensitivity is approximately ppb (part per billion) which means that a dog's nose is approximately one million more sensitive. The method is therefore not suitable for mine detection, however one could imagine an application for closed volumes for example containers or cars.

The method indicates selectivity but further testing and development is needed before one can consider the method as selective.

Key words: explosives, detection, sensor, silicon carbide, SiC

Innehållsförteckning

Inledning	7
Sensorn	7
Ångtryck	8
Mätningar vid Linköpings Universitet	8
Selektivitet och NOx-sensorer	9
Känslighet	10
Sammanfattning	14
Referenser:	15

Inledning

Huvudsyftet med arbetet var att undersöka huruvida det var möjligt att använda en sensor, byggd på en transistor i kiselkarbid (SiC), för detektion av sprängämnen. Sensorn har utvecklats av Professor Anita Lloyd Spetz grupp vid Linköpings Universitet. Utvecklingen av sensorn har under en längre tid skett i samarbete med VOLVO och NIBE (tillverkar värmepannor) och sensorn är känslig för kolväten.

Sprängämnet TNT (trotyl) och framförallt dess biprodukt DNT (som är den substans som hundar anses reagera på), är i grunden ett kolväte. Det ansågs därför inte osannolikt att sensorerna skulle fungera för detektion av DNT.

Arbetet har kantats av en del svårigheter. I samma veva som arbetet inleddes skedde en omdirigering av sensortillverkningen. Från att man tillverkat enskilda sensorer för hand hade ett företag, SenSiC, bildats där man skulle tillverka större serier av transistorer. Arbetet lades ut på Chalmers, men blev försenat detta gjorde att det var nödvändigt att påbörja mätningarna på kiselkarbidkondensatorer i stället för kiselkarbidtransistorer. Detta innebar inte någon större förändring eftersom kondensatorerna var en föregångare till transistorerna. De ger högre brusnivåer men annars är det ingen större skillnad.

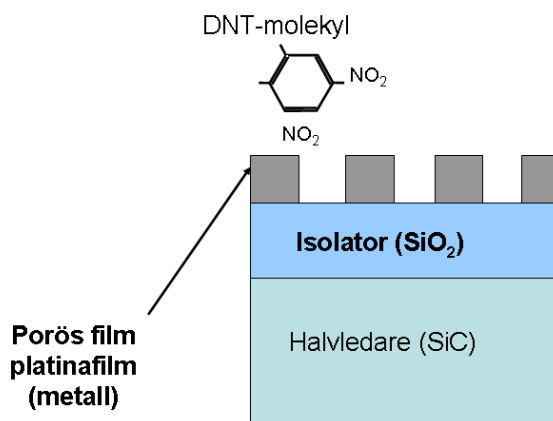
De tre frågor projektet skulle ge svar på var följande:

- 1) Reagerar sensorn på DNT
- 2) Hur känslig är sensorn
- 3) Går det att göra sensorn selektiv för DNT så att man minskar risken för falsklarm?

För mer detaljerad information hänvisas till två memon [1,2].

Sensorn

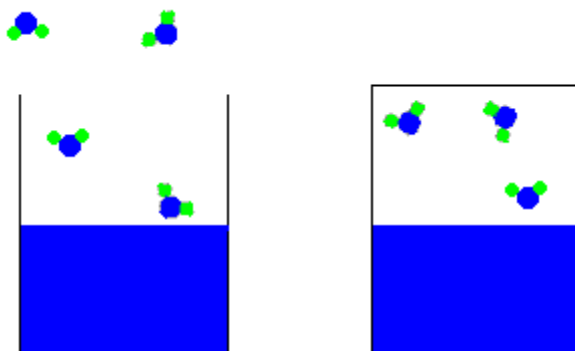
Själva sensorn består av en kiselkarbid(SiC)transistor som är belagd med en katalytisk metall tex porös platina (figur 1). Molekyler som detekteras laddar upp transistorn och strömmen genom transistorn ändras.



Figur 1. Sensorn består av en transistor av kiselkarbid. På ytan finns ett isolerande skikt SiO_2 . Ytan är belagd med poröst platina.

Ångtryck

För att kunna mäta med en gassensor måste det finnas fria molekyler i luften dvs det fasta materialet måste ha ett visst ångtryck (figur 2). I en försluten behållare blir ångtrycket högre. TNT (trotyl) har ett väldigt lågt ångtryck men en biprodukt DNT har ett högre ångtryck. DNT har ångtryck på ca 50 ppm vid rumstemperatur. Hur känsliga sensorerna är var inte känt utan var en av uppgifterna som skulle studeras i detta arbete.

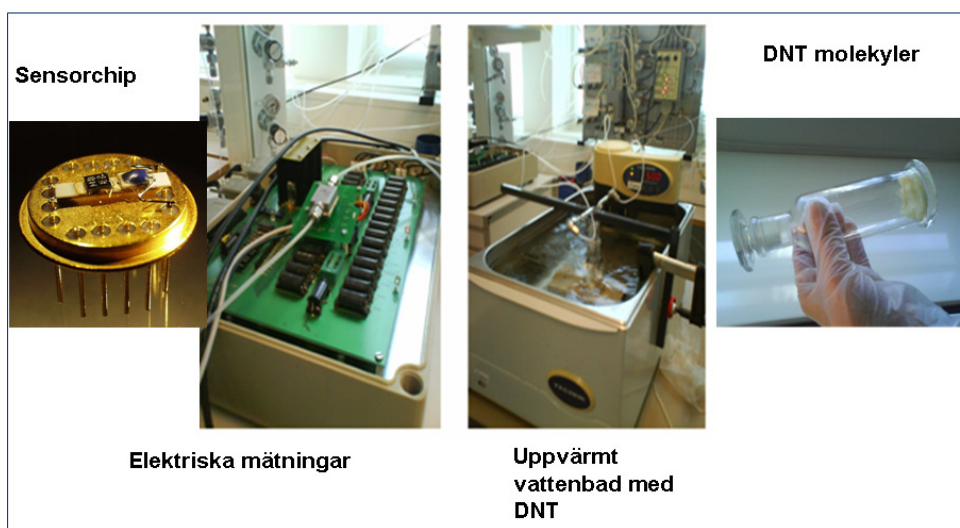


Figur 2. De fria gasmolekylerna kallas ”head space”. I en sluten behållare blir ångtrycket högre.

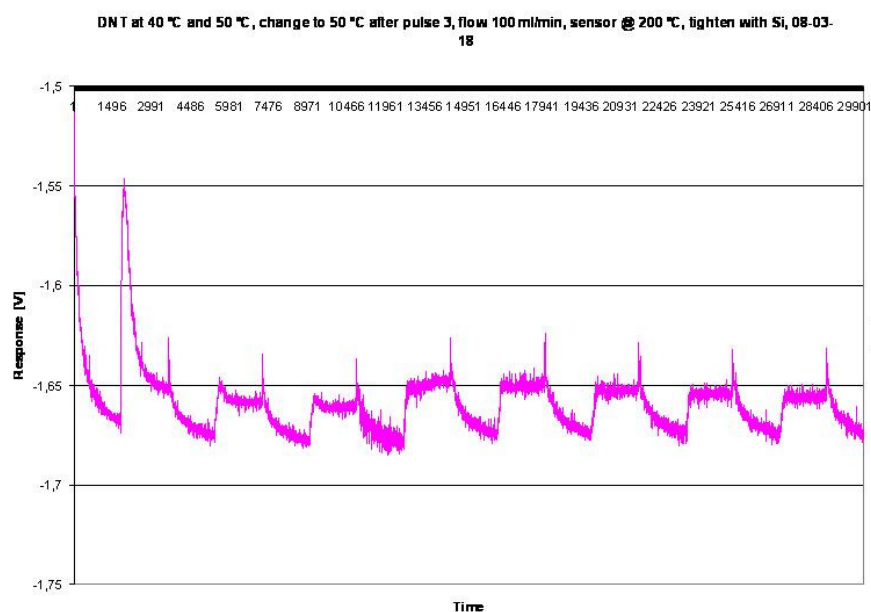
Mätningar vid Linköpings Universitet

Mätningarna gjordes i ett laboratorium på Linköpings Universitet (se figur 3). DNT placeras i en glasflaska, glasflaskan placeras sedan i ett vattenbad för att värma provet och på så vis öka ångtrycket. Genom en plastslang blåser man en luftström genom provet som tar med sig molekyler till sensorn som är placerad i elektronikenheten. Till vänster i bilden finns en hållare där 4 stycken sensorer är monterade på en värmare (keramiksubstrat med platinatråd inuti). På samma hållare finns ett Pt100-element som används för att styra sensorns temperatur.

Arbetet påbörjades våren 2008 och ganska snart detekterades något som förmodligen var DNT. Signalen visas i figur 4. Figuren visar skillnaden i spänning som mäts upp med bärgasen (luft) som innehåller DNT och bara bärgasen som referens. Skillnaden är ca 25 mV.



Figur 3. Mätutrustning: fr.v. flaska med DNT, vattenbad, elektronik, hållare med sensorer



Figur 4. Mätning där toppen på kurvan visar detektion av DNT och dalen är en referens

Selektivitet och NOx-sensorer

Det är viktigt att man har en metod som är selektiv. Ett exempel på detta var incidenten som hände på Oskarshamns kärnkraftverk 2008 där en byggnadsarbetare fastnade i en säkerhetskontroll misstänkt för att föra in

sprängämnen. Larmet visade sig vara falskt och man kan tänka sig hur mycket en insats kostade både i pengar och i form av mänskligt lidande.

Man kan använda en array av sensorer och utläsa ett specifikt mönster som är unikt för den substans man vill detektera. De parametrar man kan variera på kisekarbidsensorerna är ytskikt och temperatur (sensorns arbetstemperatur är 200-600 C).

DNT sönderfaller vid en temperatur av 240 C och då avges nitrösa gaser NO och NO₂.

I Professor Lloyd Spetz forskargrupp har en guldbelagd sensor utvecklats som har ökad känslighet för nitrösa gaser, NO_x [3].

Ett sätt att öka selektiviteten är att använda en array som även innehåller NO_x-sensorer för temperaturer kring 240 C för att se om man kan detektera den sönderdelning som äger rum.

Försök att detektera NO_x gjordes under våren 2008 dock utan större framgång. En masspektrometer användes då för att kontrollera mätningarna men ej heller där syntes någon NO_x.

Efter diverse försök och litteraturstudier konstaterades det att DNT har en tendens att fastna på det mesta. Det går därför inte att använda plast eller metalledningar utan det enda som fungerar är glas.

Känslighet

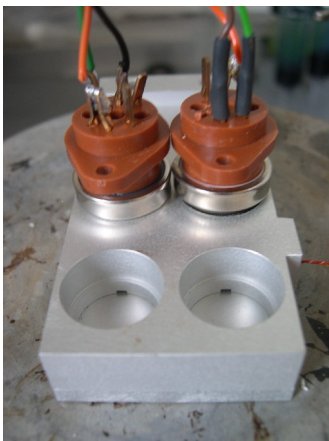
En viktig fråga är sensorernas känslighet. Ett mått på denna är hur låga koncentrationer man kan mäta. Ett vanligt mått att mäta koncentration är part per million (ppm) dvs det går en DNT-molekyl på miljonen andra molekyler. På samma sätt finns det part per billion (ppb), part per trillion (ppt) och part per quadrillion (ppq) (se tabell 1). Efter samtal med Erik Holmgren analytisk kemist (FOI Grindsjön), konstaterades det att om man ska kunna hitta molekyler i gasfas ovanför ett objekt innehållande TNT nedgrävt i jord, måste man först pumpa luft genom ett filter för att sedan skölja ur detta filter med ett organiskt lösningsmedel. Därefter analyseras det använda lösningsmedlet med GC-MS (Gaskromatografi, Masspektroskopi). Denna typ av utrustning har en känslighet av ca 100 fg/analys, dvs 100 fg applicerat i analysutrustningen, vilket är extremt känsligt. Det är dock inte en utrustning man tar med sig i fält då den är både för tung, för stor och för dyr. Man kan miniaturisera en masspektrometer men man förlorar då i känslighet. Dessutom är det en ganska tidskrävande process att pumpa luft genom ett filter.

En hund är ännu känsligare än en masspektrometer den kan troligtvis detektera ppq.

Tabell 1: Olika koncentrationer som behövs för en mätning		
ppm	10^6	
ppb	10^9	SiC
ppt	10^{12}	
ppq	10^{15}	Hundnos, Masspektrometer nästan(10^{14})

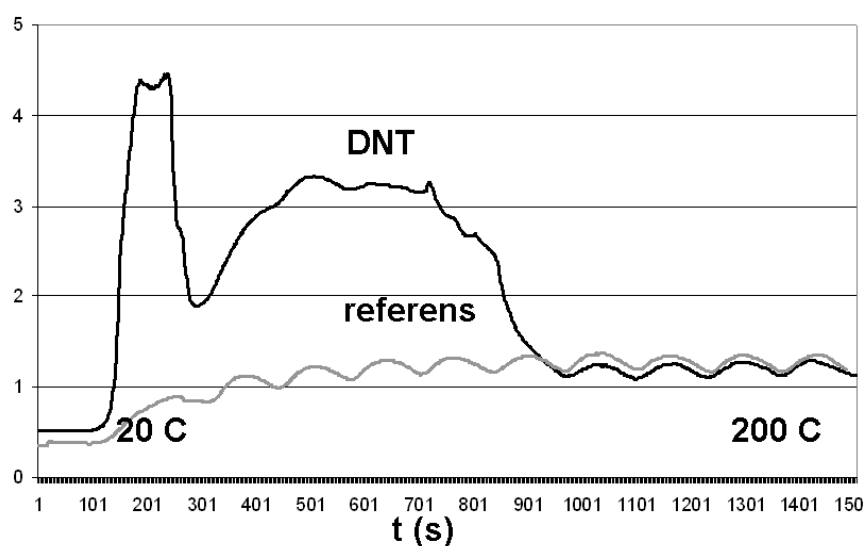
Med indikation av tidigare arbete med SiC-transistorer var en kvalificerad gissning att sensorn skulle kunna mäta med ppm-noggrannhet. Efter mätningar på nyproducerade transistorer från Chalmers kunde dock konstateras att vissa sensorer kan mäta ppb-noggrannhet. Alla dessa sensorer har samma metallisering. En ny batch transistorer är nu under processning på ACREO där gatematerialet kommer att kunna varieras. ACREO har dock inte levererat transistorerna i tid så därför inköptes konkurrenten FIS Inc:s sensorer från ELMA. FIS-sensorn är utvecklad i Japan och bygger på ett keramiksubstrat av tenndioxid som också är ett halvledarmaterial. Den används t.ex. i hushåll för att varna för läckage av farliga gaser tex metan och CO.

Efter fadäsen med plastslangarna byggdes en prototyp där DNT upphettas i en begränsad volym (kavitet) och sedan kommer gasmolekylerna direkt i kontakt med sensorn ST-51 som sitter i locket (figur 5).



Figur 5: Prototyp som består av en kammare där provet upphettas och gasmolekylerna kommer i direktkontakt med sensorn som sitter i locket

Figur 6 visar resultatet av en mätning där ena kaviteten fyllts med DNT och den andra kaviteten var tom.

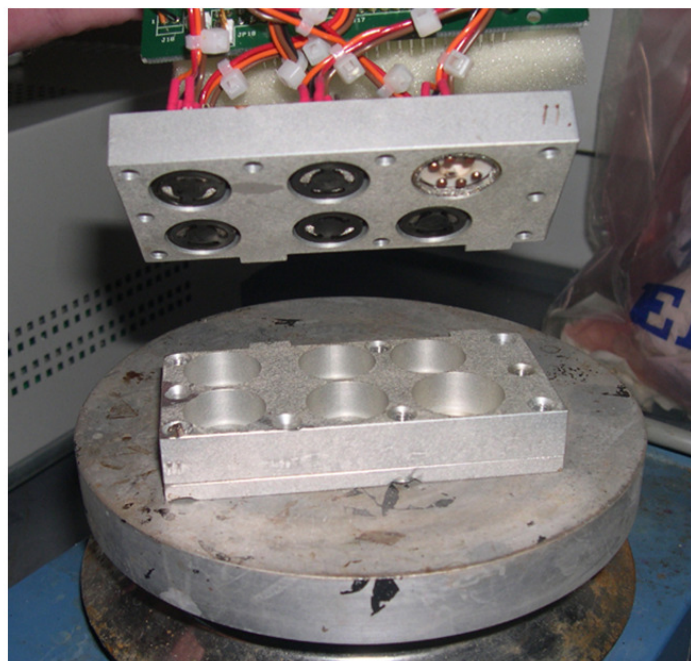


Figur 6. Mätning på DNT med en ST-51 sensor.

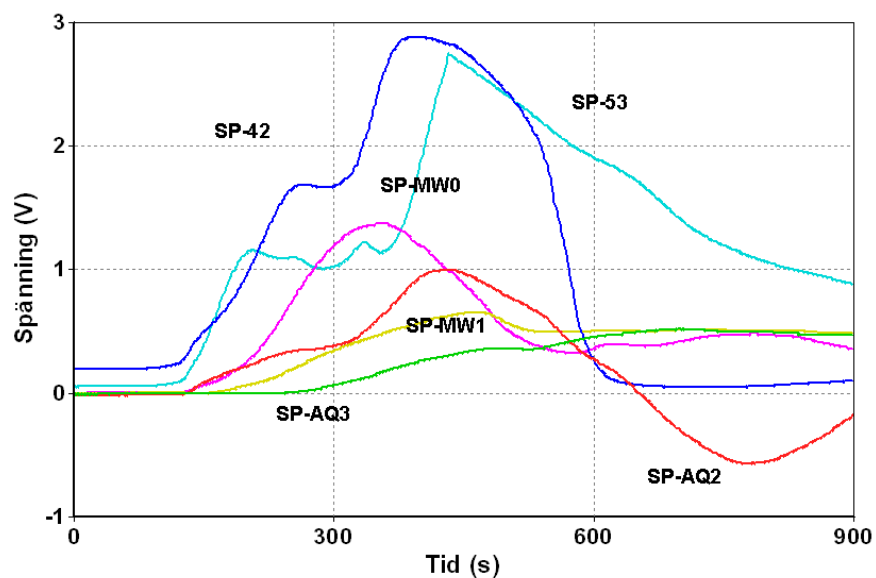
Efter detta lyckade resultat införskaffades 6 stycken FIS:sensorer med lite olika funktion (se tabell 2) för att se om man kan åstadkomma selektivitet.

Mätutrustningen visas i figur 7. I denna första mätning används 6 olika kaviteter, sensorerna är dock så små att de utan problem kan användas i samma kavitet. Kaviteten upphettas från 20 till 200 grader C. Mätningen återupprepades och var någorlunda reproducerbar. Resultatet av mätningarna på DNT illustreras i figur 8.

Tabell 2: Olika typer av FIS-sensorer	
SP-53	mätning av ammoniak
SP-MW0	övervakning i köket
SP-MW1	övervakning i köket
SP-42	mätning av freon
SP-AQ2	övervakning av inomhusluft
SP-AQ3	övervakning av inomhusluft



Figur 7: Mätutrustning med 6 olika sensorer.

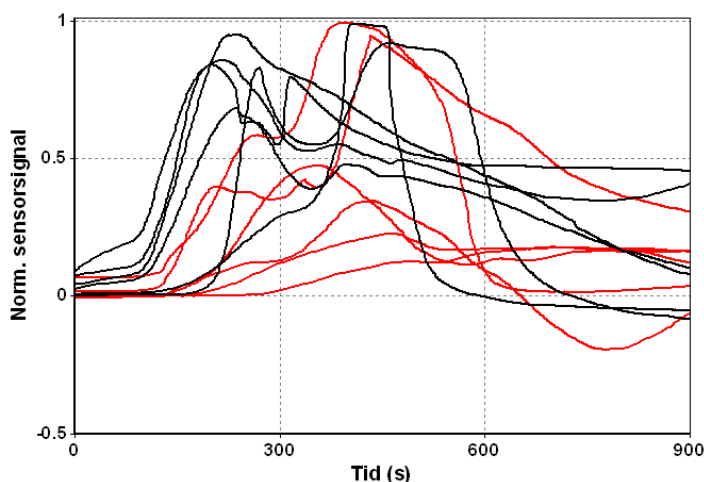


Figur 8: Mätning på DNT med utrustningen som visar i figur 7.

Slutligen gjordes en mätning med de sex sensorerna på etylenglykol (kylarvätska, en vätska som man kan tänka sig stöta på i fält) för att se om signalerna skiljer sig åt för de två olika ämnena. I figur 9 visas mätningar från

både DNT (rött) och etylenglykol (svart). Man ser tydligt att de två olika signalerna skiljer sig åt.

DNT Etylenglykol



Figur 9: Mätningar på DNT (röda kurvor) och etylenglykol (svarta kurvor).

Sammanfattning

Kiselkarbidtransistorn kan inte, som den ser ut idag, ersätta hunden. Det skiljer en faktor på en miljon (10^6) dvs hunden är ca en miljon gånger känsligare än sensorn. En lösning skulle kunna vara att koncentrera upp provet innan. Detta anses dock som alltför besvärligt och tidskrävande för att det ska fungera i fält.

Dock skulle man kunna tänka sig en tillämpning i en sluten volym, som till exempel en bil eller en container.

Metoden uppvisar idag till viss del selektivitet. Ytterligare arbete krävs dock för att få metoden helt selektiv.

Arbetet med sensorn har presenterats i samband med Nanoteknikkursen vid Försvarshögskolan i september 2008 och vid konferensen "Soldier Survivability and Personal Protection" i London december 2009. Försvarsmakten har finansierat projektet i form av en "Strategisk forskningskärna" 2008-2009 med beloppet 800+700 kSEK men det beviljades ej fortsättning 2010 pga besparingskäl.

Referenser:

- 1) Anna Pohl, Anita Lloyd Spetz, Rune Berglind, *Sprängämnesdetektion mha kiselkarbidtransitorer*, FOI Memo 2502, Augusti 2008
- 2) Anna Pohl, Anita Lloyd Spetz, Robert Bjorklund, *Sprängämnesdetektion mha kiselkarbidtransitorer*, FOI Memo 2502, Augusti 2008
- 3) K. Buchholt, E. Ieva, L.Torsi, N. Cioffi, L. Colaianni, F.Söderlind, P-O. Käll, A.Lloyd Spetz, Electrochemically synthesized Pd- and Au-nanoparticles as sensing layers in NO_x-sensitive Field Effect Devices, in Series: Lecture Notes in Electrical Engineering, vol. 20, Smart Sensors and Sensing Technology, S.C.Mukhopadhyay, G.S. Gupta (eds), Springer, Berlin Heidelberg, Germany, pp.63-75, 2008. ISBN: 978-3-540-79589-6