

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ ПЛЕНОЧНОГО ТИПА ПРИ РАБОТЕ В РЕЖИМЕ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ

С.Ю. Гогийш-Клушин, О.С. Гогийш-Клушина, А.В. Ельчанин, Д.Ю. Харитонов

РНЦ Курчатовский Институт
123182, Москва, пл. Курчатова, д. 1
Тел. (499) 196-70-31; e-mail: alecs@nfi.kiae.ru

Заключение совета рецензентов: 20.06.10 Заключение совета экспертов: 30.06.10 Принято к публикации: 10.07.10

В статье приведены результаты исследований полупроводниковых датчиков, предназначенных для измерения концентрации горючих газов в воздухе, при работе в различных режимах энергосбережения. Для этого пленочные измерительные элементы, изготовленные по TAF-технологии, тестировались при различных параметрах нагрева/остывания, начиная с режимов импульсного нагрева, вплоть до режима непрерывного поддержания постоянной температуры измерительного слоя. Целью данной работы являлось определение величин поправочных коэффициентов ($K_{1/0}$), которые могут применяться при сопоставлении величин концентраций измеряемого газа при различных вариантах энергосберегающих режимов. В нашем случае мы определяли $K_{1/0}$, которые позволяют привести значения изменения относительного сопротивления (R/R_0) чувствительного слоя, полученные при различных частотах и скважностях нагрева, к аналогичным значениям, полученным в режиме постоянного нагрева. В ряде случаев импульсного нагрева наблюдался эффект уменьшения времени восстановления величины нулевого значения отклика сенсора после скачкообразного изменения концентрации измеряемого газа. Авторы считают, что данное явление связано с изменением механизма отвода продуктов реакции из пористой части газочувствительного слоя, связанного с его периодическим нагревом/остыванием.

Ключевые слова: полупроводниковые газовые датчики, газовые и физические сенсоры, поликристаллические мембраны, импульсный режим.

PECULIARITIES OF BEHAVIOR OF FILM-TYPE SEMICONDUCTOR GAS PROBES AT THEIR OPERATION IN POWER-SAVING MODE

S.Yu. Gogish-Klushin, O.S. Gogish-Klushina, A.V. Elchanin, D.Yu. Kharitonov

RRC "Kurchatov Institute"
1 Kurchatov sq., Moscow, 123182, Russia
Phone (499) 196-70-31; e-mail: alecs@nfi.kiae.ru

Referred: 20.06.10 Expertise: 30.06.10 Accepted: 10.07.10

The paper presents investigation results of semiconductor probes intended for flammable gases concentration measurements in the air at their operation in different power-saving modes. For this purpose the film measurement elements, prepared with a TAF-technology, were tested at different heating/cooling parameters, starting from the regimes of pulsed heating up to continuous maintenance of constant temperature of a measurement layer. Goal of this work was determination of correction coefficients values ($K_{1/0}$) that could be used at comparison of concentrations values of the measured gas at different variants of power-savings regimes. In our case we determined $K_{1/0}$ that allow reducing the values of a relative resistance change (R/R_0) of a sensitive layer, obtained at different frequencies and heating porosity, to similar values, obtained in the regime of permanent heating. In some cases of the pulsed heating we observed an effect of time shortening of the sensor zero response value recovery after spasmodic concentration change of the measured gas. The authors suppose that this phenomenon is associated with change of reaction products withdrawal mechanism from a porous section of the gas-sensitive layer, associated with its periodic heating/cooling.

Keywords: semiconductor gas probes, gas and physical sensors, polycrystal membranes, pulsed regime.

Введение

В настоящее время в различных отраслях народного хозяйства возникает все большая потребность в дешевых и экономичных газовых датчиках. В каче-

стве таких чувствительных элементов наиболее перспективными являются химические газовые датчики, которые подразделяются на полупроводниковые и термокаталитические сенсоры. Наибольший интерес представляют полупроводниковые сенсоры, которые

обладают высокой чувствительностью к детектируемому газу, относительно низкой стоимостью и возможностью работать во всем диапазоне до взрывных концентраций детектируемого газа.

Приборы, изготовленные на основе полупроводниковых чувствительных элементов, могут быть использованы:

- в газовой промышленности – для обнаружения утечек горючих газов при обеспечении безопасности (стационарные и переносные приборы);

- в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности – для обнаружения утечек взрывоопасных газов и паров при добыче и транспортировке нефти и нефтепродуктов;

- в ЖКХ – для обеспечения безопасности в жилом секторе, где используется природный или сжиженный газ;

- в МЧС – в качестве датчиков пожарной сигнализации – для сверхраннего обнаружения очагов возгорания;

- в горнодобывающей и угольной промышленности – индивидуальные и стационарные газоанализаторы на метан, CO;

- в организациях обслуживающих подземные коммуникации, – переносные датчики состояния атмосферы (CO₂, CO, метан и т.д.).

- в водородной энергетике – для создания систем водородной безопасности с использованием, в том числе, беспроводных систем.

В большинстве описанных выше случаев к газовому сенсору предъявляются все более жесткие требования по снижению энергопотребления. Основным потребителем энергии в измерительной части газоаналитических приборов является чувствительный элемент, т.к. чувствительный слой необходимо нагревать до высоких температур, в отдельных случаях до 450 °С. В предлагаемой работе представлены некоторые особенности новых полупроводниковых датчиков, изготовленных на основе тонких поликристаллических мембран из оксида алюминия. Их основным преимуществом является низкое энергопотребление, например, сенсор для детектирования метана (T детектирования ~ 450 °С) потребляет не более 65 мВт при постоянном нагреве.

Однако при правильно организованной системе детектирования величина энергопотребления может быть уменьшена в десятки раз. Это связано с особенностями состояния атмосферы помещений, в которых проводятся мероприятия по обеспечению газовой безопасности. В большинстве случаев, за исключением, пожалуй, систем водородной безопасности, концентрация детектируемого газа в исследуемом объеме изменяется достаточно медленно и составляет доли процентов в минуту. При этом достижение взрывоопасных концентраций достигается за десятки и более минут. Поэтому представляется целесообразным, чтобы датчик основное время находился в холодном состоянии, при котором энергопотребление минимально и определяется только затратами электроэнергии на

питание систем управления. Периодически чувствительный элемент включается и измеряет параметры окружающей среды. Если детектируемый газ не обнаружен, то питание чувствительного элемента отключается до следующего сеанса детектирования. При этом интегральное потребление мощности чувствительного элемента может быть снижено пропорционально отношению времени нагрева чувствительного элемента до высоких температур к паузе между ними.

Если исходить только из энергопотребления чувствительного элемента, то все выше описанное абсолютно правильно, но газовая чувствительность сенсора определяется характеристиками полупроводникового чувствительного слоя. Последний представляет собой пористое тело с высокоразвитой поверхностью, на которую нанесен катализатор. При различных температурах на поверхности этого слоя протекают различные химические процессы. При высокой температуре это в основном процессы десорбции молекул, а при низкой температуре – адсорбции. Пока слой находится в холодном состоянии, на его поверхности адсорбируется большое количество веществ, находящихся в воздухе. При коротком нагреве, когда датчик приводится в рабочее состояние, адсорбированные вещества подвергаются десорбции и удаляются из чувствительного слоя. Приступать к измерениям можно только после установления динамического равновесия, при достижении которого величина проводимости чувствительного слоя должна соответствовать концентрации детектируемого газа.

Определению соотношения времен измерений и пауз, которые необходимы для нормальной работы чувствительного элемента в режиме энергосбережения, и посвящена эта работа. Кроме того, были определены поправочные коэффициенты при работе сенсоров данного типа в пульсирующем режиме.

Методики и оборудование

Объект исследования

Объектом исследования является полупроводниковый чувствительный элемент, изготовленный на основе поликристаллической тонкопленочной керамической пленки из γ -Al₂O₃, наклеенной на массивное керамическое основание. Эта пленка является носителем для тонкопленочного платинового нагревателя с токоподводами и контактными площадками. Непосредственно на нагреватель нанесен полупроводниковый газочувствительный слой на основе оксида олова, модифицированного металлами платиновой группы. Конструкция такого чувствительного элемента представлена на рис. 1 [1-2]. Готовый чувствительный элемент корпусировался в стандартные корпуса ТО-8 с отверстием в защитной крышке, которое было закрыто нержавеющей сеткой, которая обеспечивает равномерное диффузное поступление анализируемой смеси к газочувствительному слою и в то же время препятствует поджогу газовой смеси, находящейся вне датчика.

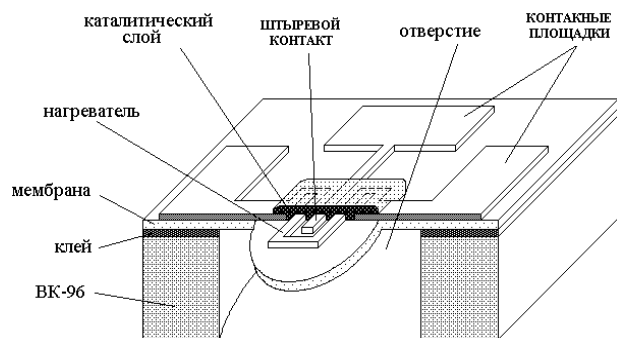


Рис. 1. Конструкция пленочного измерительного элемента, изготовленного с использованием мембраны из оксида алюминия

Fig. 1. Construction of a film measuring element produced with application of a membrane from aluminum oxide

Газовый стенд

Для проведения исследований использовалось специализированное оборудование (газовый стенд), способное создавать необходимую среду, регулировать и контролировать ее состав и расход. Кроме того, для определения параметров измерительных элементов было создано специализированное элек-

тронное оборудование, которое соответствует параметрам исследуемых датчиков.

Конструкция нашего стенда предполагает работу с поверочными газовыми смесями (ПГС). Для случая метана это 2 %_{об.} CH₄ в синтетическом воздухе. При этом есть возможность получать газоздушную смесь, содержащую от 0,004 до 2 %_{об.} метана в воздухе.

Исследуемые датчики находятся в герметичной измерительной зоне, в которую поступает сформированная газовая смесь с величиной расхода до 1,75 л/мин при нормальном давлении. Использование проточной системы позволяет обеспечить постоянство состава газовой среды для всего объема измерительной зоны (рис. 2).

Для управления и съема всех электрических параметров измерительных элементов мы используем специально разработанные преобразователи – «драйверы», которые позволяют отслеживать в режиме реального времени все изменения, происходящие с сенсорами, находящимися в анализируемой среде. Электрическое соединение сенсора и «драйвера» осуществляется через многоканальный гермоввод.

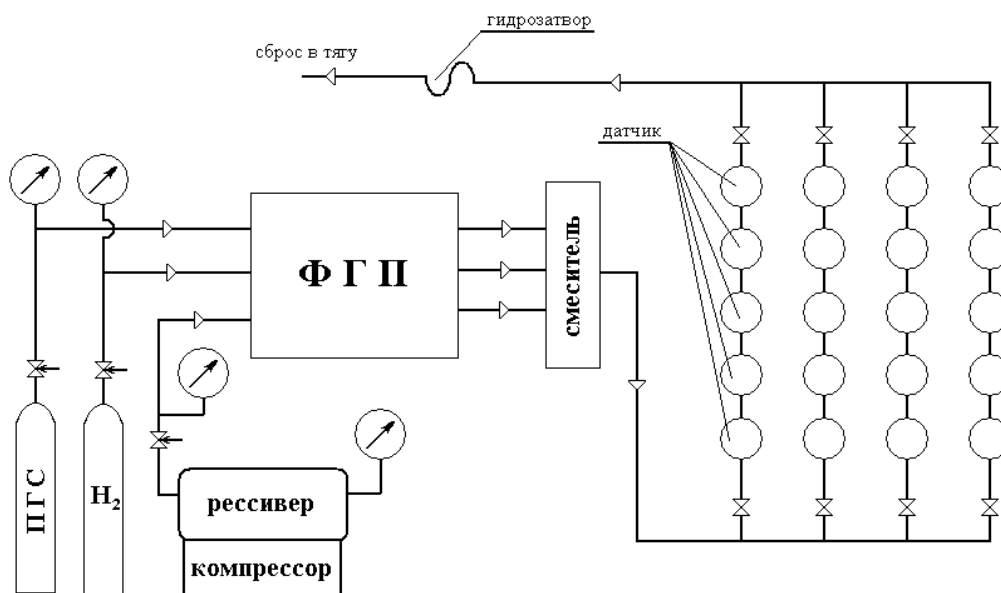


Рис. 2. Схема газовой части испытательного стенда для пленочных чувствительных элементов

Fig. 2. Scheme of gas section of test bench for film sensitive elements

Данные о состоянии датчика преобразуются в «драйвере» в напряжения постоянного тока. Эти напряжения последовательно коммутируются управляемыми мультиплексорами на аналоговый вход платы считывания-управления. Входной АЦП преобразует эти напряжения в цифровой код, который передается в компьютер для сохранения и дальнейшей обработки. Непосредственно связь платы считывания-управления с PC осуществляется по двунаправленной шине параллельного порта. Оцифрован-

ные результаты проходят первичную обработку и фиксируются на жестком диске в виде текстового файла, пригодного для дальнейшего преобразования средствами MS Office.

Методика проведения измерений

При исследовании поведения полупроводниковых датчиков в режиме энергосбережения использовались несколько режимов нагрева/охлаждения чувствительного элемента газового датчика. В результа-

те диагностировалось поведение чувствительного слоя при периодическом нагреве чувствительного слоя в течение 1 секунды и последующем охлаждении его до комнатной температуры. Время нахождения чувствительного слоя в холодном состоянии варьировалось от 1 до 30 секунд. При этом измерялась величина сопротивления чувствительного слоя на конечной стадии нагрева в чистом воздухе и при подаче газовой смеси с содержанием 1 % метана. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1
Характеристики полупроводниковых датчиков, работающих в импульсном режиме, со временем нагрева 1 секунда

Table 1
Characteristics of semiconductor probes operating in pulsed regime at heating time of 1 second

$W_{ср}$, мВт	$t_{павза}$ (хол.), с	R/R_0 слоя (гор.)		$K_{1/0}$
		с газом	без газа	
Первая подача газа				
31,4	1	0,528037	1	1
20,9	2	0,590745	0,994421	1,12
12,56	4	0,674157	0,982426	1,28
5,7	10	0,813187	0,98901	1,54
3	20	0,9009	1	1,7
2	30	0,94667	1	1,79
Вторая подача газа				
31,4	1	0,521028	0,983645	1
20,9	2	0,561208	0,899245	1,08
12,56	4	0,645347	0,88159	1,24
5,7	10	0,763736	0,89286	1,47
3	20	0,84985	0,91892	1,63
2	30	0,90667	0,93667	1,74

$K_{1/0}$ – поправочный коэффициент; $R/R_{0(1/1)}$ – характеристика чувствительности полупроводникового слоя при 1 с нагрева и 1 с охлаждения; $R/R_{0(1/n)}$ – характеристика чувствительности полупроводникового слоя при 1 с нагрева и n с охлаждения.

Величина $K_{1/0}$ вычислялась по формуле

$$K_{1/0} = \frac{R/R_{0(1/n)}}{R/R_{0(1/1)}} \quad (1)$$

За величину $R/R_{0(1/1)}$ была принята характеристика чувствительности полупроводникового слоя при нагреве/охлаждении в течение 1/1 секунды.

На графике (рис. 3) приведены параметры изменения поправочного коэффициента в зависимости от времени паузы, при которой чувствительный слой находился при комнатной температуре.

Также проводились исследования по поведению полупроводникового газового датчика с длительностью нагрева микронагревателя чувствительного элемента в течение 5 секунд с последующим охлаждением до комнатной температуры.

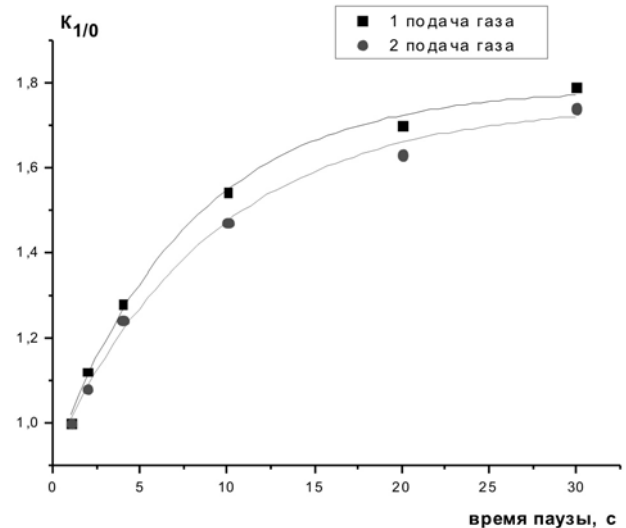


Рис. 3. Зависимость $K_{1/0}$ от длительности паузы в нагреве чувствительного слоя
Fig. 3. $K_{1/0}$ dependence of interval length at sensitive layer heating

Время нахождения чувствительного слоя в холодном состоянии варьировалось от 0 (режим постоянного нагрева) до 30 секунд. При этом измерялась величина сопротивления чувствительного слоя в течение всего времени проведения эксперимента как в холодном, так и горячем режиме. Период регистрации данных составлял около 1,5 с как в чистом воздухе, так и при подаче газовой смеси с содержанием 1 % метана. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из рис. 3, величина поправочного коэффициента возрастает с увеличением времени нахождения чувствительного слоя в холодном состоянии. Наиболее вероятно, это связано с тем, что в холодном состоянии на чувствительном слое адсорбируются вещества, находящиеся в анализируемой среде, а времени нагрева (1 с) явно недостаточно для десорбции их с поверхности пористого чувствительного слоя.

Совсем иначе ведет себя чувствительный слой при более длительном нагреве. При длительности нагрева 5 с чувствительный слой практически полностью десорбирует вещества, адсорбированные за время нахождения чувствительного слоя в холодном состоянии, и по своим характеристикам приближается к состоянию чувствительного слоя, работающего при постоянном нагреве.

Таблица 2

Характеристики полупроводниковых датчиков, работающих в импульсном режиме, со временем нагрева 5 секунд

Table 2

Characteristics of semiconductor probes operating in pulsed regime at heating time of 5 seconds

$W_{\text{ср}}$, мВт	$t_{\text{пауза}}$ (хол.), с	R/R_0 слоя (гор.)		$K_{1/0}$
		с газом	без газа	
Первая подача газа				
62	0	0,08786	1	1
31	5	0,092051	1	1,05
20,7	10	0,076912	1	0,88
12,4	20	0,078428	1	0,89
8,9	30	0,086368	1	0,98
Вторая подача газа				
62	0	0,093591	0,89988	1
31	5	0,09654	0,88508	1,03
20,7	10	0,083715	0,84497	0,89
12,4	20	0,079593	0,94626	0,85
8,9	30	0,089858	0,84224	0,96

При первой подаче газа: $K_{1/0} = 0,95 \pm 0,07$ при постоянном нагреве 5 с в диапазоне периодов охлаждения от 5 до 30 с.

При второй подаче газа: $K_{1/0} = 0,93 \pm 0,06$ при постоянном нагреве 5 с в диапазоне периодов охлаждения от 5 до 30 с.

За величину $R/R_{0(1/1)}$ (1) была принята характеристика чувствительности полупроводникового слоя при постоянном нагреве.

Выводы

Получены результаты по поведению полупроводниковых датчиков, предназначенных для измерения концентрации горючих газов в воздухе, при работе в различных режимах энергосбережения.

Пленочные измерительные элементы, изготовленные по TAF-технологии, которые тестировались при различных параметрах нагрева/охлаждения, начиная с режимов циклического нагрева вплоть до режима непрерывного поддержания постоянной температуры измерительного слоя, могут быть использованы в газоанализаторах, работающих в режиме энергосбережения.

Определены величины поправочных коэффициентов ($K_{1/0}$), которые могут применяться при сопоставлении величин концентраций измеряемого газа при различных вариантах энергосберегающих режимов.

Были определены величины коэффициентов $K_{1/0}$, которые позволяют привести значения изменения относительного сопротивления (R/R_0) чувствительного слоя, полученные при различных частотах и скажностях нагрева, к аналогичным значениям, полученным в режиме постоянного нагрева.

Список литературы

1. Васильев А.А., Гогиш-Клушин С.Ю., Гогиш-Клушина О.С., Харитонов Д.Ю. Газовые датчики с тонкими мембранами из нанокристаллического оксида алюминия в качестве чувствительных элементов // Датчики и системы. 2006. № 10. С. 4–8.
2. Гогиш-Клушин С.Ю., Гогиш-Клушина О.С., Харитонов Д.Ю. Особенности разработки топологии высокотемпературного пленочного микронагревателя для полупроводникового газового сенсора // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEЕ. 2009. № 8. С. 67–72.

