

К ПРОБЛЕМЕ МАКЕТИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ

А. В. Николаев, С. З. Эль-Салим

Полупроводниковые газочувствительные сенсоры (ПГЧС) в области газового анализа применяются уже более 30 лет. В настоящее время разными лабораториями проводятся исследования по расширению области применения ПГЧС и построению систем для обнаружения и определения концентраций химически опасных веществ в воздухе. Разработаны приборы, системы, в той или иной степени удовлетворяющие требованиям, предъявляемым сегодня к газовому анализу [1].

Любой аналитический метод контроля, связанный с динамическими измерениями, содержит ряд объективных проблем, из которых явно выделяются основные: чувствительность, селективность и стабильность. Проблемы объединены в задачу «трех S»: *sensitivity* (чувствительность), *stability* (стабильность), *selectivity* (избирательность), решение которой требует системного подхода на схемотехническом уровне, совершенствования математического аппарата алгоритма работы и повышения качества технологии изготовления сенсоров [2].

Проблема обнаружения и определения паров компонентов ракетных топлив (КРТ) обусловлена их высокой реакционной способностью, принципиально различными химическими свойствами и высоким статусом химической опасности. Так, например, тетраоксид азота (АТ) – амил – является сильным окислителем, в то же время несимметричный диметилгидразин (НДМГ) – гептил – активным восстановителем, класс опасности для гептила – I, для паров тетраоксида азота – II (III) [3, 4].

Сегодня основным методом контроля паров КРТ является индикационное обнаружение с полуколичественным расчетом концентрации примеси. В этом методе через ленту, пропитанную хромофорным реагентом, пропускают поток воздуха, содержащий ту или иную примесь паров КРТ. При взаимодействии с реагентом образуется окрашенное пятно, интенсивность окраски которого зависит от концентрации определяемой примеси. Интенсивность окраски пятна определяется методом спектроскопии диффузного рассеяния при угле отбора излучения, соответствующем максимуму индикатрисы рассеяния. Для каждого типа примеси применяется уникальная лента с выбранным хромофорным реагентом. Метод предполагает использование расходных материалов (их хранение, замена), является индикаторным (погрешность определения концентраций выше 40–50 %) [5].

Для обнаружения паров КРТ в воздухе авторами предложен метод контроля на основе полупроводниковых газочувствительных сенсоров, изготовленных из нанодисперсного диоксида олова, обогащенного сурьмой и легированного металлами – катализаторами Pd, Mn, Ag, Co, Cd, Se и другими металлами и их оксидами [6, 7].

Сенсоры, применяемые для определения паров КРТ, имеют многослойную структуру: газочувствительный слой, подложка-диэлектрик, нагревательный элемент и контактные площадки (рис. 1). Электрические соединения осуществляются через контактные площадки, изготовленные из золотосодержащей проводящей пасты, соединения выполнены из Au-провода диаметром 37–40 мкм [8].

Принцип работы ПГЧС основан на измерении изменения электропроводности полупроводника при хемосорбции молекул из газовой фазы при заданной температуре. Внедренные в кристаллическую структуру металлы-катализаторы промотируют процесс адсорбции, избирательно ускоряя химическую реакцию, протекающую в гетерогенной зоне «газовая фаза – поверхность». Изменение электропроводности происходит вследствие перехода электронов из гетерогенной зоны в зону проводимости, тем самым изменяя ток в цепи включения сенсора [9].

Основу газочувствительного слоя составляет диоксид олова – полупроводник, обладающий широкой запрещенной зоной и проводимостью *n*-типа. Концентрация носителей заряда в зоне проводимости и в поверхностной области зависит от температуры нагрева, которая определяет ширину запрещенной зоны [9, 10].

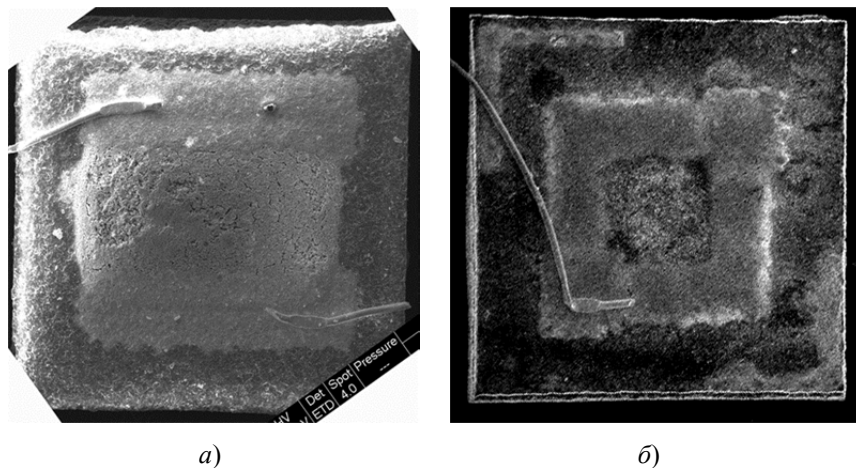


Рис. 1. Растровые изображения газочувствительного слоя (а) и нагревательного элемента (б) полупроводникового сенсора

Тестирование газочувствительных элементов проведено на основе алгоритма их функционирования, который определен физическим принципом работы полупроводника в режиме активированной адсорбции (рис. 2). Алгоритм включает следующие основные этапы работы:

- подготовка поверхности к хемосорбции (газочувствительный материал нагревается до температуры 800–850 °С, и преобладающим процессом является десорбция);
- контроль состояния чувствительного слоя (ЧС), при этом мощность нагрева снижается до минимального значения (0–10 мВт). Контроль состояния осуществляется сравнением сопротивления ЧС со значениями, заданными технологически;
- выход в рабочий режим при установленной мощности нагрева от 50 до 500 мВт;
- режим аналитического контроля в течение установленного времени экспозиции [10].

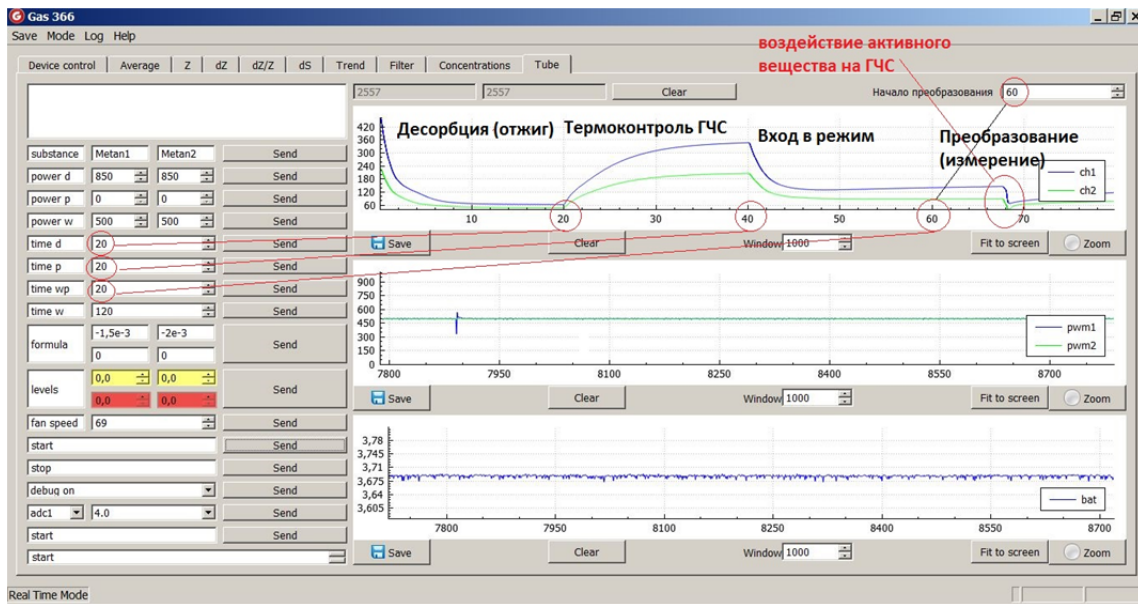
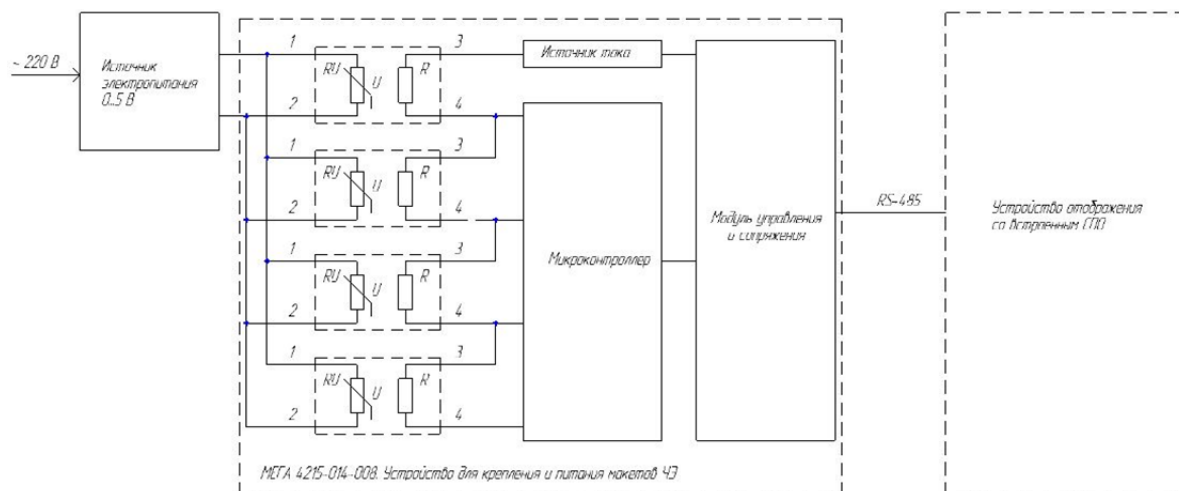


Рис. 2. Этапы алгоритма работы газочувствительных сенсоров

Измерение аналитического отклика ГЧС проводится по схеме, приведенной на рис. 3. Сенсоры установлены в цепи нагрева и измерения потенциала, соответствующего изменению сопротивления при воздействии паров КРТ. С помощью источника питания подается ток, соответствующий температуре нагрева, необходимой для обнаружения паров НДМГ и АТ. Измеренное за время экспозиции напряжение сенсора оцифровывается для дальнейшей обработки с помощью программного обеспечения, позволяющего рассчитать аналитический сигнал, соответствующий концентрации целевых веществ – НДМГ и АТ [11].

Управление работы системы сенсоров и обработка аналитического сигнала проведены в соответствии со схемой, приведенной на рис. 3. Обмен между микроконтроллером и персональным компьютером осуществлен через интерфейс RS-485.



а)



б)



в)

Рис. 3. Система газочувствительных сенсоров: а – схема измерения индикационного эффекта изменения сопротивления при воздействии паров КРТ; б – электронный макет; в – чувствительный элемент

Проверка ГЧС проведена с парами гептила с концентрацией 7 мг/м^3 и с парами амила с концентрацией $9,8 \text{ мг/м}^3$. Пробы воздуха с примесями НДМГ и АТ поданы с помощью газодинамических установок (рис. 4), расход потока – 1000 мл/мин .



а)



б)

Рис. 4. Газодинамические установки для генерации паров гептила и амила: а – комплекс газодинамический ГДК-045; б – генератор газовых смесей 655 ГР 05

На рис. 5 приведены измерения по алгоритму определения паров КРТ при мощностях нагрева 150 мВт для амила и 400 мВт для гептила и тренд долговременных измерений для определения стабильности индикационного эффекта.

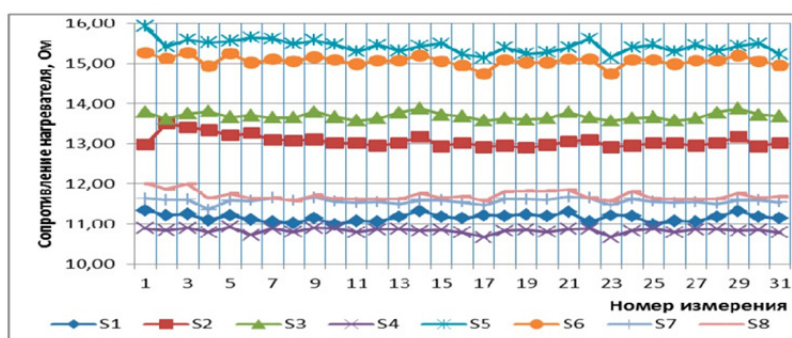
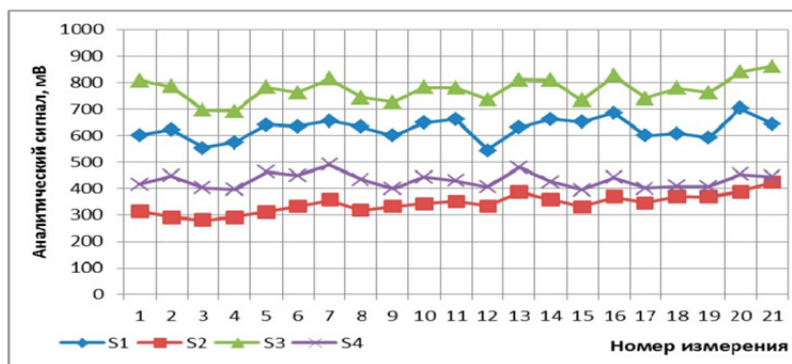
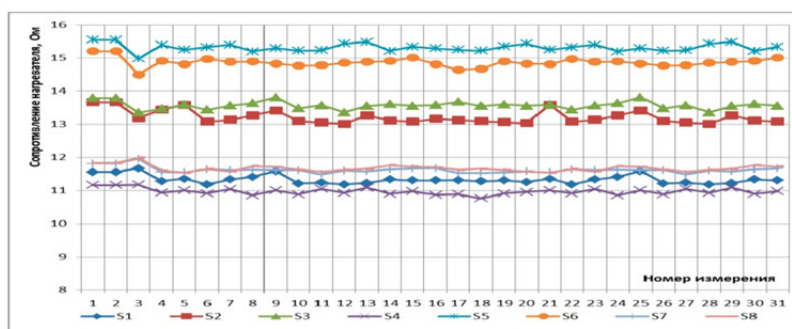
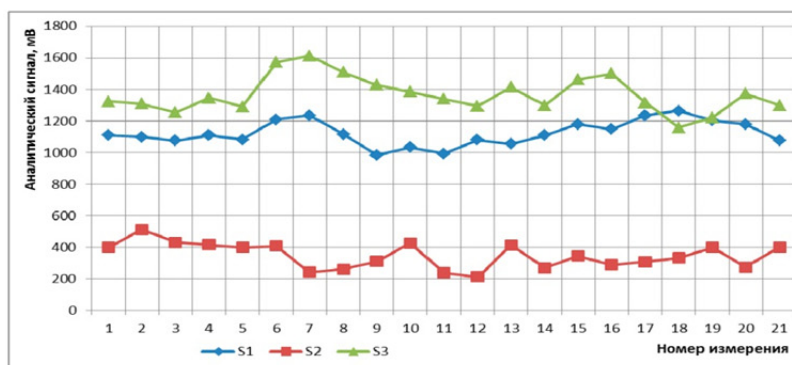
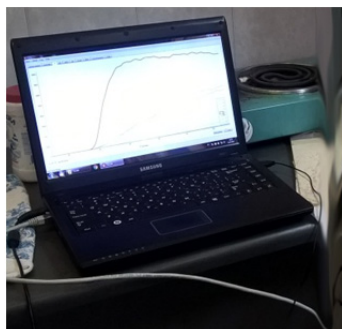


Рис. 5. Результаты измерений НДМГ и АТ: единичные измерения, многократные измерения, сопротивление нагревательного элемента

При хемосорбции тетраоксида азота электропроводность полупроводникового сенсора с проводимостью *n*-типа уменьшается (соответственно растет омическое сопротивление), что соответствует веществу – акцептору, при адсорбции НДМГ – электропроводность растет, т.е. омическое сопротивление уменьшается, что соответствует веществу – донору. На рис. 5 видно, что ки-

нетика изменения потенциала при хемосорбции НДМГ отличается от кинетики паров АТ. Если в случае хемосорбции НДМГ изотерма имеет вид Ленгмюра, то в случае АТ вид изотермы соответствует изотерме Генри [11].

Стабильность нагревательного элемента (отклонение от технологического параметра для каждого элемента не превышает 5 %) и стабильность индикационного эффекта (отклонение от среднего значения не превышает 20 %) позволяют судить о правильно выбранной технологии изготовления газочувствительных сенсоров. Действительно, для активного окислителя (АТ) и сильного основания (НДМГ) влияние среды и условия измерений не меняют электрофизических и аналитических характеристик полупроводниковых газочувствительных сенсоров. При незначительной доработке технологии, расширении перечня легирующих примесей газочувствительные сенсоры могут быть использованы для проектирования датчиков-газоанализаторов (ДГА), отвечающих современным требованиям газового анализа:

- универсальность – возможность определения концентраций различных химических веществ без замены ПА ГЧС;
- чувствительность на уровне до сотых долей объемных процентов;
- возможность автономной и централизованной работы;
- применение протоколов информационно-логического обмена ДГА с управляющим блоком либо другими ДГА;
- модульное построение конструкции;
- малые габариты и масса, низкое энергопотребление.

Библиографический список

1. Белозерцев, А. И. Причинно-следственный подход к моделированию надежности системы «газовая фаза – полупроводник» / А. И. Белозерцев, С. З. Эль-Салим // Надежность и качество сложных систем. – 2017. – № 3 (19). – С. 3–9.
2. Белозерцев, А. И. Эмпирическая модель идентификации вещества многокомпонентных парогазовых смесей / А. И. Белозерцев, С. З. Эль-Салим // Надежность и качество сложных систем. – 2017. – № 3 (19). – С. 10–17.
3. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях / И. Я. Мясников, В. Я. Сухарев, Л. Ю. Куприялов, С. А. Завьялов. – М. : Наука, 1991. – 327 с.
4. Зрелов, В. Н. Жидкие ракетные топлива / В. Н. Зрелов, Е. П. Серегин. – М. : Химия, 1975. – 320 с.
5. Штехер, М. С. Топлива и рабочие тела ракетных двигателей / М. С. Штехер. – М. : Машиностроение, 1976. – 304 с.
6. Клещенко, Р. В. Некоторые вопросы развития, применения и производства металлоксидных полупроводников / Р. В. Клещенко, А. А. Чистяков, С. З. Эль-Салим // Записки Горного института. – 2007. – Т. 173. – С. 153–155.
7. Антоненко, В. А. Полупроводниковые газовые сенсоры / В. А. Антоненко, А. А. Васильев, И. В. Олихов. – М. : ЦНИИ «Электроника», 2001. – 28 с.
8. Черемисина, О. В. Получение нанодисперсного диоксида олова методом химического осаждения / О. В. Черемисина, С. З. Эль-Салим // Аналитические приборы : материалы конф. – СПб., 2006. – С. 123–137.
9. Синтез полупроводниковых материалов на основе нанодисперсного диоксида олова для изготовления газочувствительного слоя адсорбционных датчиков : отчет о работе / ОФХ СПГИ (ТУ) ; рук. С. З. Эль-Салим. – СПб., 2008. – 15 с.
10. Клещенко, Р. В. Физико-химическое обоснование и разработка способа получения полупроводниковых оксидов переходных металлов / Р. В. Клещенко, О. В. Черемисина, С. З. Эль-Салим // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 87, вып. 4. – С. 244–249.
11. Кинетика адсорбции паров фосфорорганических соединений на поверхности оксида цинка / Р. В. Клещенко, О. В. Черемисина, В. Г. Родин, С. З. Эль-Салим // Записки Горного института. – 2007. – Т. 170. – С. 180–183.

Николаев Андрей Валерьевич

генеральный директор,
 Научно-исследовательский институт
 физических измерений
 (440026, Россия, г. Пенза, ул. Володарского, 8/10)
 E-mail: info@niifi.ru

Nikolaev Andrey Valer'evich

director general,
 Scientific Research Institute for Physical Measurements
 (440026, 8/10 Volodarskogo street, Penza, Russia)

Эль-Салим Суад Зухер

доктор физико-математических наук, профессор,
генеральный директор,
ООО «Омега»
(199048, Россия, г. Санкт-Петербург,
наб. реки Смоленки, д.19-21, лит. В)
E-mail: suad-olka@yandex.ru

Al-Salim Suad Zuher

doctor of physical and mathematical sciences, professor,
director general,
Ltd «Omega»
(199048, lit. In, 19-21 embankment
of the Smolenka river, Saint-Petersburg, Russia)

Аннотация. Проведен поиск оптимальных методов измерения паров компонентов ракетного топлива: азотный тетраоксид N_2O_4 (АТ, амил по ГОСТ В 17656-72) и несимметричный диметилгидразин $(CH_3)_2N_2H_2$ (НДМГ, гептил по ГОСТ В 17803-72), удовлетворяющих требованиям газового анализа специальных объектов. Выбран метод применения полупроводниковых сенсоров в качестве первичных преобразователей, обеспечивающий необходимую чувствительность, стабильность и селективность. Оптимизировано проектирование, позволяющее на базе полупроводникового газочувствительного сенсора создать унифицированный мультисенсорный датчик-газоанализатор, позволяющий измерять целевые вещества в сложных парогазовых смесях.

Ключевые слова: азотный тетраоксид, амил, несимметричный диметилгидразин, гептил, полупроводниковый газочувствительный сенсор, унифицированный мультисенсорный датчик-газоанализатор.

Abstract. Search of optimum methods of measurement of vapors of the components of rocket fuel is carried out: nitric N_2O_4 (AT) and asymmetrical dimethyl hydrazine $(CH_3)_2N_2H_2$ (ADMH) meeting requirements of the gas analysis of special objects. The method of application of semiconductor sensors as primary converters providing necessary sensitivity, stability and selectivity is chosen. The design allowing on the basis of a semiconductor gas-sensitive sensor is optimized sensors to create the unified multitouch sensor gas analyzer allowing to measure target substances in complex steam-gas mixes.

Key words: a semiconductor gas-sensitive sensor, the unified multitouch sensor gas analyzer.

УДК 681.586.72

Николаев, А. В.

К проблеме макетирования полупроводниковых газочувствительных сенсоров / А. В. Николаев, С. З. Эль-Салим // Надежность и качество сложных систем. – 2017. – № 4 (20). – С. 13–18. DOI 10.21685/2307-4205-2017-4-2.