



УДК 621.3.049.776.22

**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ SnO₂
ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПОРОГОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАНА*****С.Ю. Гогийш-Клушин, О.С. Гогийш-Клушина, А.В. Ельчанин, Д.Ю. Харитонов***

Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский Институт» (НИЦ «Курчатовский Институт»)
123182, Москва, пл. Курчатова, д. 1
Тел.: (499) 196-70-31; e-mail: alecs@nfi.kiae.ru

Заключение совета рецензентов: 20.11.11 Заключение совета экспертов: 21.11.11 Принято к публикации: 22.11.11

В статье представлены результаты успешных экспериментов по созданию полупроводниковых газоанализаторов с одним чувствительным элементом для измерения пороговых значений концентрации бытового газа (метана) в диапазоне 0,5-2 %_{об.}, обладающих предельно малой чувствительностью к влажности измеряемой газовой смеси. Диапазон изменения влажности анализируемой смеси составлял 10-100% RH (без выпадения конденсата).

Ключевые слова: полупроводниковые датчики, газовые датчики, газоанализаторы.

**SEMICONDUCTOR GAS ANALYZERS BASED ON SnO₂
FOR THE MEASURING OF METHANE THRESHOLDES CONCENTRATIONS*****S.Yu. Gogish-Klushin, O.S. Gogish-Klushina, A.V. Elchanin, D.Yu. Kharitonov***

National Research Centre "Kurchatov Institute" (NRC "Kurchatov Institute")
1 Kurchatov sq., Moscow, 123182, Russia
Tel.: (499) 196-70-31; e-mail: alecs@nfi.kiae.ru

Referred: 20.11.11 Expertise: 21.11.11 Accepted: 22.11.11

This article presents the successful experimental results of gas analyzers with single sensor semiconductor. The device measures the threshold concentrations of domestic gas (methane) in the range 0.5-2 %_{vol.} It differs by very low sensitivity to level of gas-air mixture humidity measured by. The changes range of tested mixture humidity is of 10-100% RH (non condensing).

Keywords: semiconductor sensors, gas sensors, gas analyzers.

В связи с все более широким применением природного газа в различных сферах промышленности и народного хозяйства обостряется необходимость повсеместного внедрения систем газовой безопасности. Неотъемлемой частью таких систем являются газовые датчики, то есть устройства, преобразующие информацию об изменении состава газовой среды в электрический сигнал.

Проводимая в настоящее время программа газификации жилищного фонда страны делает исключительно актуальной задачу по обеспечению потребителей современной и надежной сигнализацией, информирующей о появлении газа в закрытых помеще-

ниях. Только обеспечение постоянного надежного мониторинга состояния атмосферы в помещениях, в том числе используемых в системе ЖКХ, позволит предотвратить разрушительные взрывы и человеческие жертвы.

Приборы на основе полупроводниковых газовых сенсоров представляют собой один из наиболее недорогих и эффективных инструментов для диагностики состояния окружающей среды. Датчики такого типа нашли широкое применение при контроле газового состава воздуха.

Во всем мире наблюдается повышенный интерес к разработке портативных, экономичных и надежных

газовых датчиков. Это обусловлено тем, что имеется острая потребность в применении таких устройств в различных отраслях промышленности и народного хозяйства. Предотвращение аварийных ситуаций и взрывов, приводящих к уничтожению материальных ценностей и человеческим жертвам, дает значительный экономический эффект.

Как известно, сенсорной активностью обладают практически все полупроводниковые системы, однако полупроводники на основе оксида олова характеризуются рекордно высокой газовой чувствительностью. Физические принципы действия полупроводниковых газовых сенсоров основаны на высокой чувствительности электрофизических свойств поверхности полупроводников к составу окружающей среды.

Основным недостатком стандартных сенсоров на основе оксида олова является очень существенная зависимость выходного сигнала от изменения влажности измеряемой газовой смеси. Различия в показаниях полупроводниковых датчиков серии TGS8** японской фирмы «Figaro» могут достигать 50% от величины выходного сигнала при изменении влажности окружающей среды с 20 до 100% RH [1]. Для снижения влияния этого явления проводятся различные мероприятия, такие как варьирование метода синтеза базового оксида олова, дополнительная химическая модификация поверхности частиц оксида олова различными добавками, тщательный подбор рабочих температур чувствительных слоев, использование дополнительных датчиков, измеряющих влажность, и т.д. Следует отметить, что все эти мероприятия приводят к удорожанию прибора, а применение дополнительных датчиков делает данную технологию измерения абсолютно неконкурентоспособной. С другой стороны, значительное усложнение прибора приводит к заметному снижению надежности измерений и увеличению числа ложных срабатываний.

Необходимо отметить, что выпускаемые сегодня в промышленных масштабах полупроводниковые датчики обладают целым рядом недостатков, которые значительно ограничивают их использование. Наиболее значимыми из них являются следующие:

- относительно высокое энергопотребление, связанное с несовершенством используемых конструкций микронагревателей;
- зависимость от температуры окружающей среды;
- высокая зависимость от влажности окружающего воздуха.

Разработке газовых датчиков, лишенных перечисленных выше недостатков, посвящена предлагаемая публикация.

Как уже отмечалось ранее, наиболее серьезной проблемой, с которой сталкиваются производители газоаналитического оборудования, является зависимость показаний полупроводникового измерительного элемента от параметров газовой среды. В составе анализируемого воздуха могут содержаться в виде примесей различные газы (CO, CO₂, H₂S, Cl₂ и др.) и пары (вода, спирт, ароматические масла, растворители

ли и др.) веществ, которые могут оказывать большее и меньшее влияние на показания газового датчика. Присутствие указанных примесей в измеряемой атмосфере совсем не обязательно. Они могут появляться эпизодически (например – при окраске соседнего помещения) или не оказывать значительного влияния на показания газоанализаторов при концентрациях в пределах ПДК. Но пары воды относятся к таким примесям, которые **всегда** содержатся в измеряемой атмосфере, а их концентрация может меняться в очень широких пределах.

Практически все производители газовых датчиков отмечают высокую зависимость сигнала чувствительного элемента от температуры и влажности окружающей среды [1]. Для получения более стабильных показаний приходится вводить дополнительные датчики влажности и температуры, что приводит к существенному усложнению и, соответственно, удорожанию электрической схемы, обслуживающей чувствительный элемент датчика. Кроме того, заметно снижается устойчивость системы в целом, что приводит к появлению большого числа ложных срабатываний датчика. В ряде случаев известно, что персонал умышленно приводил системы газовой безопасности в нерабочее состояние, блокируя её измерительные элементы.

Уровень влияния влажности на величину отклика является одной из важнейших характеристик работы пороговых газоанализаторов. Для всех промышленно выпускаемых полупроводниковых датчиков существует серьезная проблема стабильности сигнала при детектировании достаточно высоких пороговых концентраций горючих газов (0,5-2,0 %_{об.} CH₄) в условиях изменения влажности окружающего воздуха. Как уже отмечалось, величина сигнала, вырабатываемого полупроводниковым сенсором, может различаться в 2 раза и более при изменении влажности с 10 до 100%, что неизбежно приводит к ложным срабатываниям при ошибочном определении концентрации детектируемого газа.

В течение последних двух лет мы проводили исследования полупроводниковых газовых сенсоров. Целью данной разработки было создание прибора на основе полупроводникового сенсора, способного надежно определять пороговые значения концентрации метана в диапазоне 0,5-2,0 %_{об.} с возможностью расширения диапазона измерений до 4 %_{об.}. Поскольку предполагается использование данной модели в том числе и для автономных устройств, то мы старались по возможности снизить энергопотребление изделия в целом.

Дополнительно пришлось решить проблему надежности измерений (в рамках снижения чувствительности прибора к влажности и температуре измеряемой газовой смеси), а также разработать меры защиты прибора от воздействия высоких концентраций измеряемого газа (>5,0 %_{об.}).

На сегодняшний момент нам удалось в общем решить указанную задачу. В основе решения лежит

комплексный подход к модернизации полупроводникового сенсора, изготовленного на основе TAF-технологии [2, 3], и созданию соответствующего электронного устройства для управления процессом измерения и регистрации измеряемых значений, а также представлению этих результатов в удобном для пользователя виде.

Таким образом, комплексное решение проблемы позволяет изготовить газоанализаторы, которые хорошо вписываются в системы газовой безопасности, используемые в местах возможного появления природного газа (метана), с порогами обнаружения, на значения которых влажность и температура окружающей среды оказывают минимальное влияние.

Комплексный подход позволяет учесть влияние основных конструктивных параметров сенсора и физико-химических характеристик чувствительных слоев, а также условия и режимы их работы за счет использования соответствующих электронных элементов, входящих в состав газоаналитического оборудования, в котором будет эксплуатироваться представленное изделие.

Как выяснилось в процессе исследования, важнейшим элементом конструкции сенсора является нагревательный элемент. Многочисленные эксперименты позволили нам разработать оптимальную топологию рисунка микронагревателя. С учетом специфики эксплуатации готового прибора был разработан конкретный рисунок микронагревателя, токоподводов и контактных площадок [4]. Именно данная работа позволила коренным образом улучшить параметры предлагаемого сенсора.

Для указанной конструкции микронагревателя были подобраны соответствующие чувствительные слои, которые, наряду с высокой чувствительностью к конкретному газу, обладают хорошей стабильностью и не меняют свои основные параметры в течение всего периода эксплуатации. Кроме того, материалы, из которых изготовлены чувствительные слои, достаточно инертны по отношению к материалу нагревателя. Специально разработанная электронная схема, адаптированная к конкретной конструкции чувствительного элемента, позволяет предотвращать явление автокатализа, а также компенсирует изменения температуры анализируемой среды. Таким образом, температура чувствительного слоя остается постоянной независимо от температуры измеряемой смеси, а его измерительные свойства остаются неизменными даже после попадания в атмосферу, содержащую высокие концентрации горючих газов.

Сам чувствительный элемент располагается внутри стандартного корпуса ТО-8, снабженного защитными сетками, что обеспечивает достаточную механическую прочность и устойчивость элемента к внешним воздействиям. Кроме того, данная конструкция газового сенсора обеспечивает условия, полностью исключающие возможность поджигания детектируемой среды при превышении концентрации

детектируемого газа выше 100% НКПР. Непрерывный диффузионный забор проб и доставка их в зону детектирования обеспечивают достаточно быстрый отклик прибора на изменения концентрации горючего газа в окружающей среде.

Как указывалось ранее, для данной модели чувствительного элемента разработано соответствующее электронное оборудование. В нем сенсор жестко впаян в плату, на которой находятся все основные элементы управления, измерения и контроля. В результате мы получили устройство, которое назвали «измерительный модуль». Электрическая схема представлена на рис. 1.

Данный модуль после настройки и калибровки выполняет две главные функции:

1 – обеспечение оптимального температурного режима для наилучшей работы чувствительного элемента;

2 – получение и первичная обработка информации с сенсора и представление ее в стандартизированном виде, удобное для дальнейшего использования как в составе газоизмерительной сети, так и в индивидуальном приборе.

Кроме того, такое конструктивное решение обеспечивает максимальную защиту от наводок и других внешних воздействий.

Использование стандартизированного выхода существенно облегчает обслуживание и ремонт всей измерительной сети в целом. Например, при выходе из строя одного из модулей он оперативно заменяется аналогичным. При этом все предыдущие настройки газоизмерительной сети сохраняются и она продолжает работать в прежнем режиме. А настройка модуля должна производиться при его изготовлении и калибровке, в стационарных условиях производственного цикла.

Данная статья не предполагает детального разбора работы предлагаемого модуля, но некоторые аспекты его функционирования мы рассмотрим.

Для упрощения схемы (рис. 1) в целом и увеличения скорости реакции часть функций выполняется в аналоговом режиме с использованием прецизионного операционного усилителя DA1.1. Именно эта часть схемы вместе с многооборотным построечным резистором VR1, высокоточным измерительным сопротивлением R6, силовым транзистором VT1 обеспечивают поддержание величины сопротивления нагревателя R_H на требуемом уровне.

Поскольку нагреватель измерительного элемента изготовлен из платины, то он является, по сути, платиновым термометром-сопротивлением. Включив его одним плечом в мостовую схему, можно добиться поддержания величины его сопротивления с достаточно высокой точностью. А поскольку температура и величина его сопротивления однозначно связаны между собой, то таким образом мы можем поддерживать температуру измерительных слоев на оптимальном уровне.

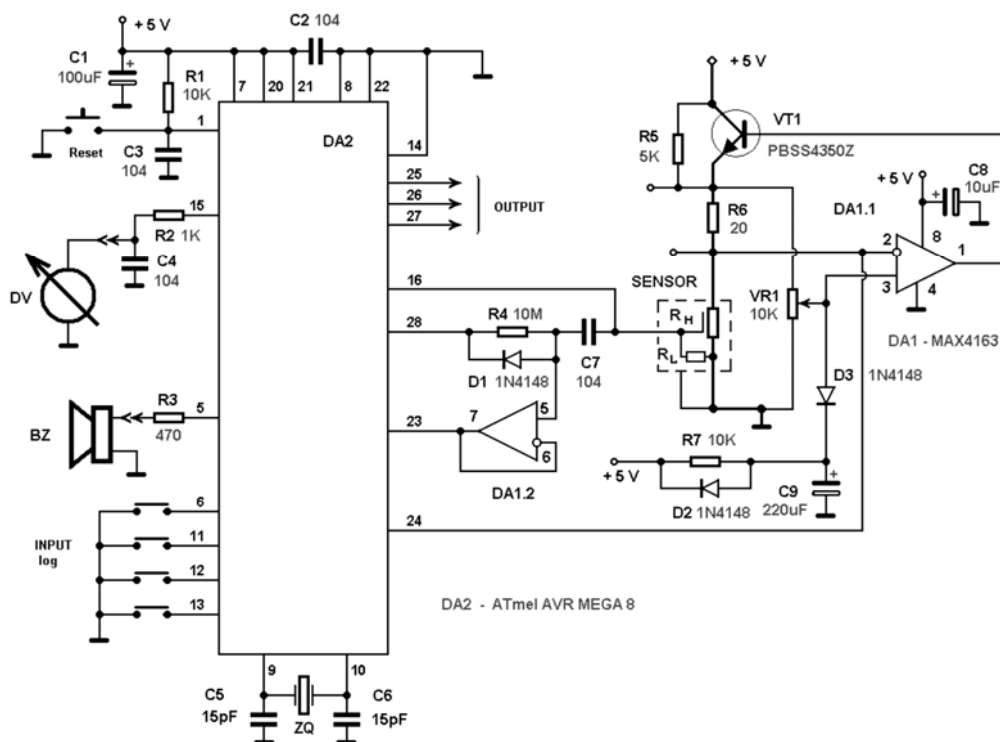


Рис. 1. Электрическая схема измерительного модуля
Fig. 1. The electrical circuit of the measuring unit

Специально принятые меры позволили заметно снизить такую величину, как время температурного отклика нагревателя. Таким способом нам удалось полностью исключить явление автокатализа, которое приводит к выводу из строя абсолютного большинства промышленно выпускаемых полупроводниковых датчиков при попадании их в среду с высоким содержанием горючего газа.

Эксперименты с предлагаемыми сенсорами показали их устойчивость к воздействию концентраций бытового газа (метана) во всем диапазоне концентраций – от 0 до 100 %_{об.}. При этом при концентрациях более 4 %_{об.} сенсор не мог производить измерения, но начинал делать это сразу по достижении концентрации, пригодной для измерений.

Кроме того, данная система является дополнительной гарантией от поджигания измеряемой газовой смеси. За более чем двухлетний период испытаний мы ни разу не столкнулись с явлением «хлопка» не только в объеме газового стенда, но и в пространстве под защитной крышкой сенсора.

Для построения измерительной схемы мы используем контроллер фирмы ATMEL ATMEGA-8 [5, 6] с соответствующей программой [7]. Его возможностей оказалось вполне достаточно для решения всех задач по измерению, обработке и выводу информации. Быстродействие данного типа контроллера намного превосходит требуемое в данных конкретных условиях. Необходимо учесть, что скорость возможных изменений в состоянии сенсора ограничена в основном диффузионными процессами в газовой среде.

Кроме основной программы измерения и обработки информации, в памяти контроллера размещены несколько служебных программ, которые используются при калибровке и проверке сенсора. Их подключение определяется джамперами «INPUT log» на соответствующих выводах (6, 11, 12, 13).

Измерение сопротивления чувствительного слоя (R_L) осуществляется в импульсном режиме. Зондирующий сигнал, представляющий собой импульс, который подается с логического выхода 28 контроллера, а отклик – с сопротивления измерительного элемента, после согласования на повторителе DA1.2 поступает на вход АЦП контроллера 23 и непосредственно на вход АЦП 16.

Полученные данные обрабатываются по соответствующей программе численного интегрирования. Вычисленные значения сопротивления чувствительного слоя переводятся в значения концентрации газа и сравниваются с соответствующими порогами. Результаты сравнения выводятся в режиме реального времени на цифровой выход (26, 27, 28) в виде параллельного кода 2³, который можно дешифровать на месте (для отдельного прибора) или передавать в центральное командное устройство, имеющее терминал с протоколом RS232, при работе в составе газоизмерительной сети.

Кроме того, возможности контроллера позволили отдельно выводить аналоговый сигнал, пропорциональный измеряемой концентрации газа. Эту информацию можно выводить на любой прибор с цифровым или стрелочным отображением. Замеры напря-

жения нагревателя также выводятся на логические выходы, имеются сигналы «Обрыв цепи нагревателя» и «Отсутствие питания нагревателя», позволяющие контролировать состояние нагревателя.

И еще, все результаты можно сопровождать соответствующими звуковыми сигналами, генерируемыми непосредственно контроллером (вывод 5).

Энергопотребление данного модуля определяется в основном потреблением измерительного элемента и в режиме постоянного нагрева не превышает 250-400 мВт. Для дальнейшего снижения энергопотребления можно понижать напряжение питания или переходить к импульсному режиму измерения. Предпосылки для этого имеются.

Как нам удалось показать, на базе указанных технических решений можно создать относительно простой, дешевый и удобный в эксплуатации прибор, не требующий дополнительных датчиков для определения влажности и/или температуры окружающей среды.

Поскольку основной задачей на данном этапе являлось снижение влияния влажности на величину сигнала, получаемого при пороговых значениях (0,5; 1,0 и 2,0 %_{об.}) концентрации метана в воздухе при максимальном изменении влажности детектируемой среды, наши усилия были направлены на обеспечение именно этих параметров устройства без исполь-

зования дополнительных измерительных элементов. Была проведена серия экспериментов по сравнительному поведению стандартного и модернизированного приборов, помещенных в одинаковые условия проведения измерений. На рис. 2, 3 приведены результаты, полученные в процессе испытаний этих газоанализаторов в условиях различной влажности измеряемой среды.

При проведении измерений все газоанализаторы находились в одинаковых условиях, в одном газовом канале, в который подавалась одинаковая газоздушная смесь. Влажность чистого воздуха, подаваемого в канал между подачами газа, составляла 10% RH, влажность подаваемой газоздушной смеси составляла 10 и 100% RH. Испытания проводились в газодинамическом режиме формирования газовой среды при расходах газовых потоков 600 мл/мин на специализированном газовом стенде [8].

Из полученных результатов хорошо видно, что стандартные датчики, подключенные по стандартной схеме, имеют значительную зависимость от влажности. Величина ошибки показаний такого газоанализатора в зависимости от влажности анализируемой смеси может составлять 50% и более от измеряемой величины.

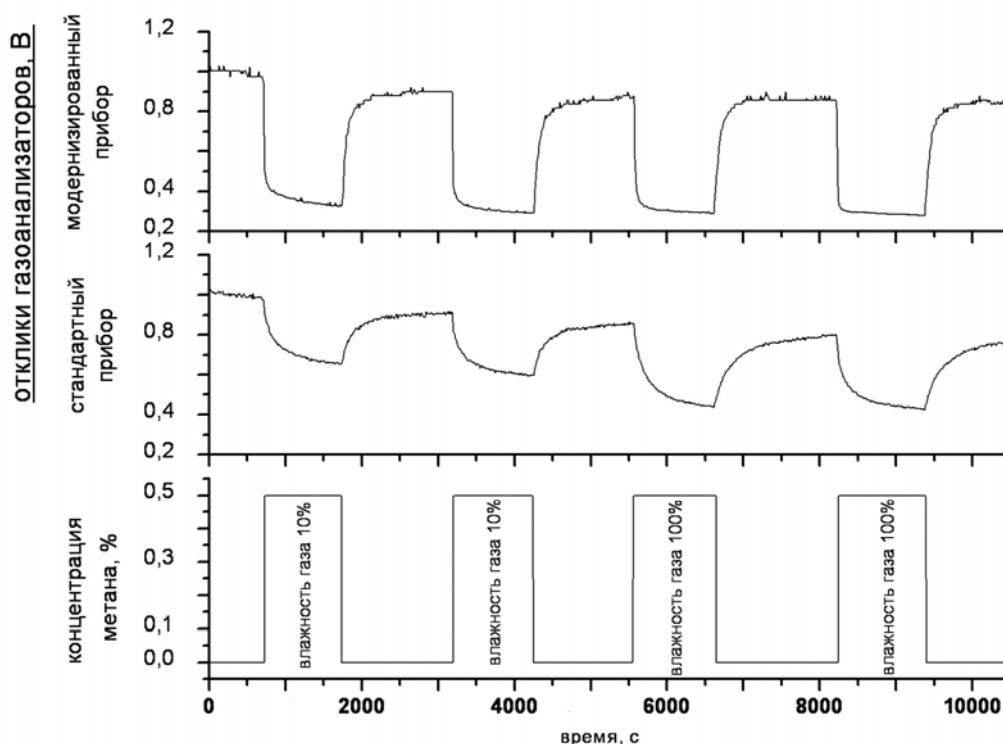


Рис. 2. Зависимости откликов предлагаемых приборов и стандартных датчиков на присутствие в воздухе метана с концентрацией 0,5 %_{об.} при различной влажности
Fig. 2. Dependence of the response of the proposed devices and standard sensors for the presence of methane in the air with a concentration of 0.5 %_{vol.} at different moisture contents

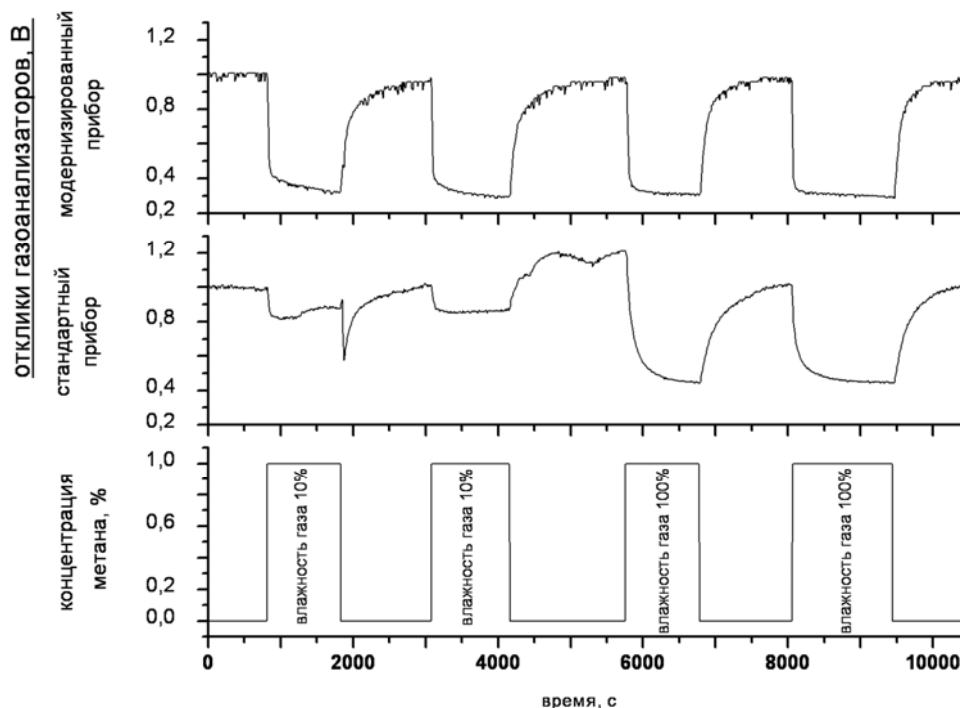


Рис. 3. Зависимости откликов предлагаемых приборов и стандартных датчиков на присутствие в воздухе метана с концентрацией 1,0 %_{об.} при различной влажности
Fig. 3. Dependence of the response of the proposed devices and standard sensors for the presence of methane in the air with a concentration of 1.0 %_{vol.} at different moisture contents

Модернизированные датчики, в которых проведен весь комплекс оптимизационных мероприятий, показали незначительную зависимость от влажности детектируемой среды. По нашим оценкам, относительная погрешность этих приборов не превышает 10%.

Выводы

Проведенные исследования показали эффективность комплексного подхода к созданию датчиков наличия природного газа (метана), использующих полупроводниковые чувствительные элементы на основе SnO₂.

Кроме того, использование комплексного подхода позволяет существенно снизить зависимость этих приборов от такого фактора, как влажность и температура измеряемой смеси.

Созданные пороговые газоанализаторы хорошо работают при относительно высоких концентрациях метана (0,5-2,0 %_{об.}), что составляет до 50% НКПР для метана, и могут использоваться в качестве надежных приборов обнаружения метана в системах газовой безопасности.

Данные устройства могут найти широкое применение в системах газовой безопасности. Особенно это касается ЖКХ и газовой промышленности.

Список литературы

1. Figaro: датчики газов. М.: Издательский дом «Додэка – XXI», 2002. (Библиотека электронных компонентов, вып. 30.)
2. 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.
3. www.taf-sensor.ru.
4. 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 – ISJAE. 2009. № 8. С. 67–72.
5. <http://www.hpinfotech.ro/html/cvavr.htm>.
6. Костюк А., Фадеев Е. Программируемый BASIC-контроллер // Радио. 2006. № 10, 11.
7. Белов А.В. Самоучитель разработчика устройств на микроконтроллерах AVR. Издание 2-е, перераб. и доп. СПб.: Наука и Техника, 2010.
8. Гогиш-Клушин С.Ю., Гогиш-Клушина О.С., Ельчанин А.В., Харитонов Д.Ю. Особенности поведения полупроводниковых газовых датчиков пленочного типа при работе в режиме энергосбережения // Альтернативная энергетика и экология – ISJAE. 2010. № 7. С. 18–22.

