

УДК 543.271:621.382

Полупроводниковые измерительные преобразователи. Корнеев А.М., Котов В.П./Научное приборостроение. Электронно-ионная оптика. Л.:Наука, 1989, с. 98-106.

Приведены основные типы полупроводниковых измерительных преобразователей (ПИП), применяемых для измерения концентраций горючих и токсичных газов. Дана их характеристика. Рассмотрены способы построения газоаналитических приборов на основе ПИП. Лит. - 23 назв., ил. - 3.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

О с н о в н ы е т и п ы п о л у п р о в о д н и к о в ы х
и з м е р и т е л ь н ы х п р е о б р а з о в а т е л е й г о р ю ч и х
и т о к с и ч н ы х г а з о в

До недавнего времени полупроводники широко не применялись в газовом анализе. Однако уже в первых термохимических газоанализаторах горючих газов, созданных в 30-е годы и использующих каталитическое действие металлических чувствительных элементов, в действительности происходило взаимодействие анализируемых газов с полупроводниковым слоем, покрывающим металл. С конца 60-х годов применение полупроводниковых материалов в газовом анализе значительно расширилось (рис.1). Первые полупроводниковые материалы в газовом анализе стали использоваться для изготовления термохимических преобразователей горючих газов. На этом принципе разработаны и выпускаются промышленностью в СССР газоанализаторы горючих газов: "Пропан-1", "Газ-3", сигнализаторы загазованности СЗ-1 и ССГТ-IV2 и др. Полупроводники являются в данном случае катализаторами окисления анализируемых газов. Приращение тепловой энергии ΔQ , возникающее при каталитическом окислении измеряемых газов, преобразуется в изменение сопротивления ΔR платинового термо-

метра сопротивлений, по величине которого судят о концентрации горючего газа. Недостатком этих преобразователей является сравнительно низкая чувствительность измерения концентраций горючих и токсичных газов в воздухе, равная объемной доле 10^{-2} %. При измерении предельно допустимых концентраций токсичных газов в воздухе до объемной доли 10^{-3} – 10^{-4} % приращение сопротивления платинового термометра сопротивлений столь мало, что изменение его находится на уровне собственных шумов [1].

Полупроводниковые пирозлектрические преобразователи концентраций горючих газов в воздухе стали известны сравнительно недавно [2]. Приращенное тепло, полученное в результате каталитического окисления, преобразуется пирозлектриком в величину напряжения, образующегося на электродах преобразователя. Пирозлектрические преобразователи обладают предельной чувствительностью объемной доли 10^{-3} – 10^{-4} % анализируемого газа, однако их свойства зависят от изменения температуры и давления окружающей среды. В СССР промышленные газоанализаторы на основе пирозлектрических преобразователей пока не выпускаются.

Наиболее широкое применение для анализа горючих и токсичных газов находят полупроводниковые измерительные преобразователи (ПИП), электропроводность которых изменяется в зависимости от концентрации анализируемых газов.

Первые промышленные образцы ПИП появились в 1969 г. в Японии [3]. Наибольшее распространение среди полупроводниковых преобразователей концентраций газов в СССР и за рубежом получили окисно-металлические с постоянной валентностью металла.

ПИП можно измерять концентрации более чем 40 наименований восстановительных и окислительных газов в воздухе, а также пары горючих веществ, например, бензина, спирта, ацетона и других соединений. Среди анализируемых газов можно выделить следующие: окись углерода, водород, сероводород, метан, этан, пропан, бутан, другие углеводороды, сернистый ангидрид, окислы азота, озон, хлор, бром и др. ПИП позволяют измерять концентрации горючих и токсичных газов до объемной доли 10^{-4} – 10^{-5} % [4]. Наряду с универсальностью эти преобразователи могут обладать избирательностью к некоторым компонентам газовых смесей, имеют малые габаритные размеры и массу, высокую механическую прочность, просты в изготовлении. Очевидным преимуществом ПИП является возможность непосредственного измерения концентраций газов по величине измерения электропроводности преобразователя без применения усилительных элементов и преобразовательных устройств.

Основной характеристикой ПИП является изменение его электропроводности в зависимости от концентрации анализируемого газа в воздухе; в качестве сравнительной среды принимается беспримесный воздух. Сопротивление ПИП в воздухе в среднем составляет 10^4 – 10^6 Ом. Относительное изменение сопротивления преобразователя под действием высоких концентраций газа объемной долей 1–10 % очень велико, $R_{доzg}/R_{воз}$ составляет 10^2 – 10^3 [3]. Измерение сопротивлений указанных номиналов выполняется

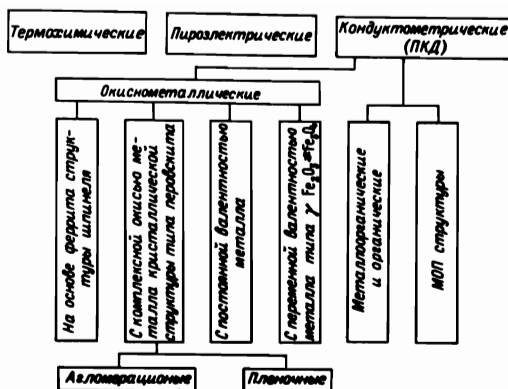


Рис.1. Основные виды полупроводниковых датчиков горючих и токсичных газов

предельно просто; достаточно простого прибора любой измерительной системы.

Среди ПИП основную группу составляют окиснометаллические преобразователи. Они изготавливаются на основе окислов металлов и имеют поликристаллическую структуру. Электропроводность преобразователей определяется, в основном, электропроводностью многочисленных контактов между отдельными монокристаллами. Полупроводниковый чувствительный слой располагается между двумя электродами, один из которых или оба могут служить для нагрева полупроводника, между этими же металлическими электродами измеряется изменение электропроводности преобразователя при хемосорбции анализируемых веществ.

Окиснометаллические преобразователи (см. рис. 1) подразделяются на четыре типа. Первый и основной тип включает окиснометаллические преобразователи с постоянной валентностью металла, которая не меняется в ходе реакции каталитического окисления газов на их поверхности. Для изготовления этих преобразователей применяются следующие окислы металлов: SnO_2 ; ZnO , In_2O_3 , TiO_2 ; NiO , CuO , Cr_2O_3 , V_2O_5 и другие с каталитическими присадками, включающими Pt , Pd , Cr , Co , Al , Ir , Sb , Bi , Mg , Cu как в чистом виде, так и в виде окислов этих металлов [5]. По способу изготовления преобразователи делятся на агломерационные и пленочные.

Вторую группу составляют преобразователи, у которых валентность металла изменяется при протекании на их поверхности каталитической реакции окисления анализируемых газов. Эти преобразователи изготавливаются, например, на основе агломерата $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, их особенностью является изменение электропроводности агломерата при окислительно-восстановительной реакции анализируемого газа, при этом происходит переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$. Прямой переход соответствует восстановлению окисла, а обратный — его окислению [3].

Третью группу составляют преобразователи с комплексной окисью металла CaTiO_3 кристаллической структуры типа перовскита. Общая формула окисла имеет вид $A_{2-x}A'_xB_{O_{4-\delta}}$. Здесь A — элемент, выбранный из группы редкоземельных элементов с атомным номером от 57 до 74; A' — щелочноземельный металл; B — элемент из группы переходных металлов с атомным номером от 21 до 30; O — кислород; x — величина в пределах $0 < x < 2$ и δ — нестехиометрический параметр [6, 7].

Окиснометаллические преобразователи четвертой группы изготавливаются на основе феррита структуры шпинеля [8]. Общая формула окисла ABQ , где A — Mg , Fe^{2+} , Mn , Zn , B — Fe^{3+} , Al , Cr , Mn .

Преобразователи третьей и четвертой группы являются хорошими катализаторами при хемосорбции горючих и токсичных газов на поверхности. В процессе гетерогенного катализа электропроводность преобразователей меняется в зависимости от концентрации анализируемого газа.

Отдельную группу ПИП составляют органические и металлоорганические преобразователи горючих и токсичных газов на основе органических и металлоорганических полупроводников [9, 10]. Исходным материалом органических полупроводников служат материалы из группы порфиринов и особенно фталоцианинов, в частности, фталоцианинов меди, кобальта, серебра, платины, железа. ПИП этой группы имеют полимерную структуру органических полупроводников. Механизм изменения проводимости под действием хемосорбции анализируемого газа такой же, как у окиснометаллических преобразователей, — барьерный.

Все эти ПИП основаны на изменении электропроводности под действием концентраций газов, однако известны преобразователи, в основе которых лежат измерения других свойств, кроме электропроводности. Известны измерительные преобразователи структуры МОП-транзисторов. В этих структурах металлический электрод, являю-

щийся затвором, как правило, выполняется пористым. Молекулы и атомы анализируемого газа диффундируют через пористый металл, достигают поверхности раздела металл-изолятор и оказывают влияние на пороговое напряжение на затворе полевого транзистора, который изменяет коэффициент усиления пропорционально концентрации анализируемых горючих и токсичных газов [11, 12].

В работе [14] предложен преобразователь на основе Ag_2O , в котором при изменении потенциала на поверхности полупроводника вследствие адсорбции газов можно судить о концентрации меркаптанов (тиоловых газов). Изменение потенциала поверхности связано с тем, что тиоловые радикалы образуют необратимую форму хемосорбции, в результате которой преобразователи этого типа обладают памятью: ПИП с измерением потенциала поверхности не получили пока широкого распространения из-за сложности измерительной установки.

Диодные преобразователи структуры металл-полупроводник [9] (Pd/TiO_2 , Pd/ZnO) основаны на образовании выпрямительного диода в месте контакта металла с полупроводниковым окислом. При адсорбции газов на поверхности ПИП меняется выпрямительный ток через переход, по которому можно судить о концентрации анализируемого газа.

ПИП, основные типы которых рассмотрены выше, обладают рядом бесспорно положительных качеств, однако большинство из них еще не достаточно исследованы для того, чтобы найти применение в промышленных газоаналитических приборах. Основной сложностью, сдерживающей широкое применение ПИП, является низкая воспроизводимость свойств преобразователей при их серийном и массовом производстве. Причиной этого может быть недостаточное изучение свойств полупроводниковых преобразователей при изменении их электропроводности под действием хемосорбции анализируемых газов.

Из всех видов ПИП промышленностью в СССР освоен выпуск лишь агломерационных окиснометаллических преобразователей с постоянной валентностью металла на основе SnO_2 с каталитическими присадками. Согласно работе [13] они получили название газочувствительных резисторов (ГЧР-1).

Конструктивно окиснометаллические ПИП изготавливаются двух разновидностей: агломерационные и пленочные. Агломерационные преобразователи по сравнению с пленочными обладают недостатком: имеют несколько меньшее быстродействие за счет диффузии молекул и атомов анализируемого газа сквозь пористую оболочку, что лимитирует скорость адсорбции и десорбции молекул газа на активных центрах поверхности.

Преимуществом агломерационных преобразователей является большая механическая прочность, а также сравнительная простота и меньшая стоимость изготовления. Электрическая схема преобразователя изображена на рис.2. Он состоит из металлических электродов, запрессованных в поликристаллическую структуру полупроводника, между которыми определяется изменение электропроводности чувствительного слоя, пропорциональное концентрации анализируемого газа. Для разогрева поверхности преобразователя до температуры, обеспечивающей хемосорбцию анализируемого газа, может быть использован один из электродов или два одновременно; при такой конструкции преобразователь называется преобразователем с прямым разогревом. В преобразователе с косвенным разогревом помимо двух электродов, обеспечивающих измерение электропроводности, введен третий нагревательный электрод. Преобразователи с косвенным разогревом хотя и сложнее в изготовлении, зато обладают рядом преимуществ. Так, ток источника нагрева не оказывает влияния на ток, протекающий через полупроводник при измерении его электропроводности. В таблице приведены не-

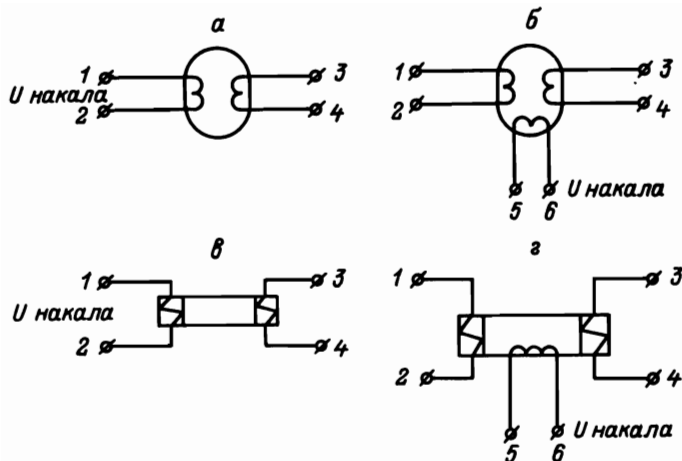


Рис.2. Графическое обозначение ПИП: а - с прямым накалом, б - с косвенным накалом, в, г - обозначения по работе [13]

которые характеристики серийных ПИП.

За рубежом газо-аналитические приборы на основе ПИП широко применяются в качестве сигнализаторов концентраций горючих и токсичных газов в системах контроля взрыво- и пожаробезопасности, а также как бытовые сигнализаторы, однако точность измерения таких приборов невелика.

Таблица

Характеристика серийных газоанализаторов на основе ПИП

Тип преобразователя ПИП	Страна, фирма	Анализируемый газ	Диапазон измер. ррт	Воспроизводимость, %	Время перех. проц.с
39081 S	Великобритания Sema Electronics Ltd.	СО в воздухе дорожных туннелей и отходящие газы доменных печей	0-100 0-400	±3	120
3900	- " -	Пары бензина, спирта и других горючих веществ в воздухе производственных помещений	0-300	±3	50
Dackel	ФРГ Geselshcft für Gerätebau	Содержание токсичных газов и паров в воздухе производственных помещений	0-50 0-100 0-300 0-5000	±5	30
RI-503A	- " -	СО и ZCH в выхлопных газах автомобилей	0-500 0-2000 0-5000	±2	40
RY-4000	- " -	Контроль содержания горючих и токсичных газов в воздухе	0-1000 0-2000 0-3000 0-5000	±5	60
Pa-73	ВНР	Этиловый спирт в воздухе	0-1000	±10	120
Эксплитед 5T/BOA-907	ВНР Метримлекс	Контроль горючих и взрывоопасных веществ в воздухе	0-1000	±10	20
Зенит	Киевское НПО "Аналитприбор"	C ₂ H ₅ OH в воздухе	0-200	±10	30
Матрица	- " -	Содержание уровня газовой насыщенности производственных помещений H ₂ , ZCH, NH ₃ , CO, H ₂ S, NO, пары C ₂ H ₅ OH		±20	

Тип преобразователя ПИП	Страна, фирма	Анализируемый газ	Диапазон измер. ppm	Воспроизводимость, %	Время перех. проц.с
922	США Houston	H ₂ S в воздухе производственных помещений	0-50	±2	120
AG-600	Япония	- " -	0-50	±5	50
AG-5100	Riken	- " -	0-60	±10	60
AG-500	Keiki	- " -	0-20	±10	20

Способы построения газоаналитических приборов на основе полупроводниковых измерительных преобразователей

Способы построения газоанализаторов (ГА) на основе ПИП, представленные на рис.3, по температурному режиму подразделяются на две группы: с постоянным и переменным температурными режимами.

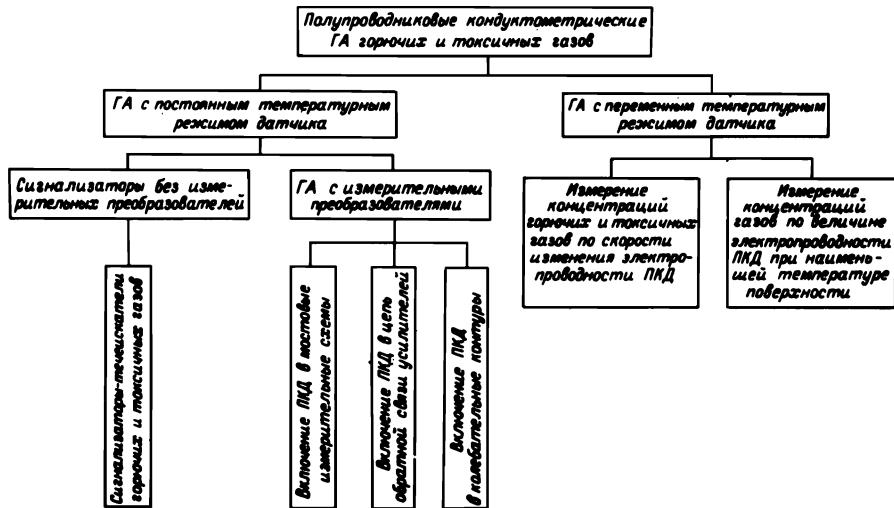


Рис.3. Способы построения газоанализаторов на основе полупроводниковых кондуктометрических датчиков

Постоянный температурный режим используется преимущественно при построении газоанализаторов-сигнализаторов суммы концентраций горючих и токсичных газов. Газоанализатор-сигнализатор с постоянным температурным режимом чувствительного элемента может выдавать сигнал о концентрации анализируемых газов непосредственно по изменению электропроводности преобразователя без каких-либо измерительных преобразователей и усилительных элементов. Такие устройства имеют малые габаритные размеры и массу, не требуют квалифицированного обслуживания, однако приведенная погрешность измерения концентраций газов высока (не менее 50 %), поэтому они могут применяться лишь как сигнализаторы наличия микроконцентраций горючих и токсичных газов [1].

Общим недостатком измерительных устройств с постоянным температурным режимом является низкое быстродействие: время переходного процесса для них составляет около 15–20 мин. Столь медленное протекание переходного процесса объясняется малой скоростью десорбции в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия молекул газа на поверхности преобразователя [15]. В процессе работы на поверхности полупроводника накапливаются адсорбированные молекулы и продукты каталитического окисления анализируемых газов. Это приводит к изменению каталитической активности поверхности чувствительного элемента, а в конечном итоге – к изменению его проводимости и увеличению погрешности измерения. Устранить указанные недостатки позволяет использование в газоаналитических устройствах преобразователей с переменным температурным режимом. При этом их поверхность разогревается до двух фиксированных температур, наименьшая из которых выбирается из условия обеспечения необходимой энергии активации для хемосорбции анализируемого газа. Разогрев поверхности преобразователя до второй, более высокой температуры T_{max} , ускоряет десорбцию молекул газа и уменьшает время переходного процесса до пяти минут. Этот способ позволяет селективно измерять некоторые компоненты газовой смеси, например, водород, окись углерода и др. [16].

Известны способы построения газоаналитических приборов, в которых преобразователь в процессе работы периодически разогревается и охлаждается по заданному закону. Измерение концентрации газов в этих устройствах осуществляется либо по скорости изменения проводимости преобразователей dG/dt в диапазоне температур от T_{min} до T_{max} [17], либо по изменению проводимости преобразователя, измеренной при наименьшей температуре поверхности T_{min} [18], соответствующей температуре хемосорбции анализируемого газа.

Способ измерения концентрации анализируемых газов по скорости изменения проводимости ПИП используется при построении газоаналитических устройств, приведенных в заявке [19]. Газоаналитические устройства с преобразованием сигнала ПИП позволяют измерять концентрации газов до объемной доли 10^{-5} % с приведенной погрешностью не более 30 %. Увеличение точности и чувствительности измерительного устройства с преобразованием связано со стабилизацией температуры поверхности чувствительного элемента, изменение которой легко может быть определено по величине сопротивления одного из электродов преобразователя. Включение металлического электрода в качестве термочувствительного элемента в измерительную схему позволяет устранить влияние температуры окружающей среды на изменение проводимости преобразователя [16].

Известны измерительные преобразователи газоаналитических приборов, использующие включение ПИП в одномотовые и двухмотовые измерительные схемы [20, 21], в колебательные контуры [22] и в цепи обратной связи усилителей [23]. С диагонали моста снимается напряжение, пропорциональное концентрации анализируемых газов. В измерительных схемах с включением ПИП в колебательный контур определяется смещение частоты резонанса контура, обусловленное изменением электропроводности преобразователей.

Селективное измерение концентраций газов при использовании переменного температурного режима обусловлено наличием на поверхности хемосорбционных форм молекул газов, обладающих повышенной реакционной способностью, которая приводит к резкому увеличению скорости изменения проводимости. Примером может служить измерение концентрации водорода в газовых смесях, содержащих окись углерода. Молекулы водорода адсорбируются на поверхности окиснометаллических полупроводников преимущественно в форме атомарного водорода. При этом реакционная способность

Их так велика, что изменение концентрации основных носителей электричества и проводимости полупроводникового преобразователя обусловлено в основном наличием атомарного водорода, а не адсорбцией окиси углерода [15]. Высокая реакционная способность атомарного водорода объясняется малым значением энергии активации, равной 2 ккал/моль [23]. Температура разогрева ПИП выбирается из условия хемосорбции анализируемого газа на поверхности чувствительного элемента, который является катализатором. Причем температура каталитического окисления специфична для каждого газа.

Разогревая поверхность ПИП до температуры каталитического окисления анализируемого газа, можно провести селективное измерение его концентрации из смеси газов, температуры окисления которых отличаются между собой. Нагрев поверхности ПИП до второй, более высокой температуры увеличивает скорость десорбции анализируемых газов и продуктов каталитического окисления, что приводит к уменьшению времени переходного процесса и увеличению быстродействия преобразователя.

Способ измерения концентраций газов по изменению проводимости ПИП при наименьшей температуре разогрева преобразователя позволяет проводить как селективные измерения некоторых газовых компонентов, так и измерение суммарной концентрации смеси горючих и токсичных газов. Предел чувствительности для этого способа составляет объемную долю 10^{-4} % (1 ppm) [16].

Известны способы селективного измерения концентраций газов, основанные на рекомбинации реакционноспособных молекул газов на пористых адсорбентах, покрывающих поверхность чувствительного элемента [23]. Таким способом можно отдельно измерять концентрации молекулярного и атомарного водорода, молекулярного и атомарного кислорода. Для этого доступ газов к ПИП перекрывают тонкой пластинкой пористого палладия. Атомарный водород и кислород рекомбинируют на поверхности палладия и не могут достичь поверхности преобразователя, поэтому все изменение проводимости будет обусловлено молекулярным водородом или в другом случае — молекулярным кислородом. Пористые адсорбенты и молекулярные сита, покрывающие поверхность ПИП, также могут обеспечить селективное измерение газов, молекулы которых отличаются по своей величине [23].

При построении газоаналитических приборов на основе полупроводниковых преобразователей важное значение имеют способы подачи газовой смеси к чувствительному элементу. Перспективной является периодическая подача анализируемой и сравнительной газовых смесей к ПИП. В качестве сравнительной газовой смеси используется чистый воздух. При периодической подаче сравнительной среды легко контролировать изменение свойств поверхности чувствительного элемента в процессе его работы, а компенсация дрейфа проводимости позволяет повысить точность измерения концентрации газов [22].

Проведенный обзор и анализ способов построения газоанализаторов концентраций горючих и токсичных газов на основе ПИП позволяет для каждого конкретного случая измерения концентраций газов в соответствии с предъявленными метрологическими требованиями определить наилучший способ построения газоаналитического прибора.

Высокими техническими характеристиками обладают газоанализаторы, построенные с использованием переменного температурного режима ПИП.

ГА, построенные на этом принципе, позволяют измерять как суммарную концентрацию токсичных примесей, так и селективно определять концентрации отдельных ком-

понентов газовой смеси. Порог чувствительности ГА составляет объемная доля $1 \cdot 10^{-5}$ % анализируемого газа в воздухе. Время переходного процесса не более пяти минут, приведенная погрешность измерения концентраций газов для лучших зарубежных приборов – не более 20 % [3]. Кроме того, газоанализаторы имеют малые габаритные размеры и массу, дешевы, легко перестраиваются с одного измеряемого компонента газовой смеси на другой.

Анализ способов построения газоанализаторов на основе ППП выявил наряду с преимуществами ряд недостатков метода полупроводникового кондуктометрического измерения микроконцентраций горючих и токсичных газов. Основными недостатками названного метода являются сравнительно высокая погрешность измерения (не менее 20 %) и большая инерционность ППП.

Устранение этих недостатков не может быть успешным без детального изучения явлений хемосорбции анализируемых газов на поверхности ППП и механизма изменения электропроводности преобразователей под действием концентраций анализируемых газов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутурлин А.И., Габузян Т.А., Круговерцев С.А. и др./Датчики для контроля в атмосфере//Зарубежная электронная техника. 1983, № 2.
2. Заявка 52-28740 Японии, G01 N 27/12.
3. Бутурлин А.И., Габузян Т.А. и др./Газочувствительные датчики на основе металллокисных полупроводников//Зарубежная электронная техника, 1983, № 10.
4. Денси гидзюцу Electron. Ing. 1979. Т.21, № 9.
5. Заявка 2334044 ФРГ, G01 N 27/12.
6. Пат.3953173 США, G01 N 27/12.
7. Пат.3952567 США, G01 N 27/04.
8. Пат.595629 Швейцария.
9. Заявка 2383440 Франция.
10. Заявка 1474345 Великобритании, G01 N 27/12.
11. Заявка 1520466 Великобритании, G01 N 27/10.
12. Денси Котаку севи котё Буцура Котаку. 1982. Т.50, № 2.-С.29-37.
13. Газорезисторы ГЗР-1 11-79 ОЖО. 468.222 ТУ.
14. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1979.-С.73.
15. Заявка 2314343 ФРГ, G01N27/16.
16. Пат.4012692 США, G01N27/12.
17. Пат.2433201 ФРГ, G01N27/12.
18. Заявка 2284881 Франция, G01N27/12.
19. Заявка 2249328 Франция, G01N27/16.
20. Заявка 50-26238 Японии, G01N27/12.
21. Заявка 2655274, ФРГ, G01N27/12.
22. Заявка 2356934 Франция, G01N27/16.
23. Мясников И.А./Полупроводниковые детекторы активных частиц в физико-химических исследованиях//Журнал Всес.хим.об-ва им.Д.И.Менделеева. 1975. Т.20, № 1.-С.19-31.