

УДК 543.27-8 +53.088.228

© Л. А. Обвинцева, Т. Б. Цыркина, И. П. Сухарева, И. Б. Беликов, А. К. Аветисов

ОСОБЕННОСТИ ОТКЛИКА РЕЗИСТИВНОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА В ПРОТОЧНОМ РЕЖИМЕ

Представлены результаты экспериментального исследования влияния скорости газового потока на сопротивление чувствительного слоя резистивного полупроводникового сенсора для конструкции сенсора с чувствительным слоем и нагревательным элементом, расположенными на противоположных сторонах диэлектрической подложки, в условиях стабилизации температуры нагревательного элемента. Показано, что в инертных и химически активных газовых средах изменение сопротивления чувствительного слоя при постоянной температуре нагревательного элемента, вызванное изменением скорости потока газа, обдувающего сенсор, повторяет характер температурной зависимости сопротивления чувствительного слоя сенсора, находящегося в постоянном потоке газа. Обсуждается влияние наблюдаемой зависимости на результаты измерений концентрации озона.

Кл. сл.: резистивные полупроводниковые сенсоры, газовые сенсоры, проточный режим, тепловой режим сенсора

ВВЕДЕНИЕ

Газоанализаторы на основе резистивных полупроводниковых сенсоров перспективны для различных областей газового анализа и научных исследований благодаря высокой чувствительности (единицы ppb для многих химически активных газов), быстрдействию (время отклика — секунды), малым размерам [1]. Сенсоры представляют собой полупроводниковые газочувствительные слои на нагреваемых диэлектрических подложках. Отклик сенсора на изменение содержания детектируемых газовых примесей формируется по величине изменения сопротивления чувствительного слоя (ЧС). Величина и скорость отклика сенсора зависят от температуры ЧС.

В большинстве устройств задается и контролируется температура нагревательного элемента (НЭ), однако она отличается от температуры чувствительного слоя. Разница температур определяется конструкцией сенсора, физико-химическими параметрами сенсора и газовой фазы, а также механизмом теплопереноса в газовой фазе. Задача определения температуры чувствительного слоя вызвана необходимостью повышения точности измерений полупроводниковыми сенсорами [2–4]. В потоке возникновение конвективных течений вокруг сенсора приводит к появлению градиента температуры вдоль чувствительного слоя. Таким образом, разница температур между чувствительным слоем и нагревательным элементом, а также степень неоднородности температуры по поверх-

ности ЧС зависят от параметров проточного режима, что дает основание ожидать влияния скорости газового потока на отклик сенсора. Анализ такого рода данных в литературе отсутствует.

Опубликовано несколько работ, экспериментальных и расчетных, результаты которых для конкретных систем позволяют определить температуру ЧС, ее отличие от температуры НЭ и распределение по поверхности ЧС [3–8]. Большинство исследований выполнено в статических условиях. На основании представленных данных можно заключить, что, несмотря на различие используемых конструкций сенсоров, для диэлектрических подложек с высокой теплопроводностью (на основе Al_2O_3 и Si) разница температур между НЭ и ЧС, расположенными на противоположных сторонах диэлектрической подложки, не превышает 2–5 град, а неоднородность температуры в центральной части подложек размером до 6 мм находится в пределах 5 град, заметно увеличиваясь только по краям [5–6]. Такого же порядка величины и при одностороннем расположении ЧС и НЭ в геометрически разных точках диэлектрической подложки [9]. Из этой группы статей выделяется работа [8], в которой предложен способ калибровки температуры чувствительного слоя по мощности нагревательного элемента, находящегося на противоположной стороне диэлектрической подложки. Температуру со стороны ЧС определяли по известной температуре начала плавления соли, нанесенной вместо ЧС, регистрируя скачок электропроводности пленки соли. Раз-

ница между температурами ЧС и НЭ составляет около 50 град в статической атмосфере и сильно зависит от скорости газового потока.

Представленная работа посвящена изучению влияния скорости потока газа на сопротивление чувствительного слоя полупроводникового сенсора при стабилизируемой температуре нагревательного элемента для конструкции сенсора с чувствительным слоем и нагревательным элементом, расположенными на противоположных сторонах диэлектрической подложки. Ставились задачи: определить характер и величину отклика сенсора при изменении скорости газового потока, причины такого влияния и оценить погрешности измерения концентрации газовых примесей, которые может вызвать изменение скорости обдувающего сенсор газового потока. Исследования проводили в инертном газе (аргон) и в газах, содержащих химически активные компоненты, — воздухе и воздухе с примесью озона.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Используемые в работе сенсоры схематично представлены на рис. 1. На противоположных сторонах диэлектрической подложки (поликор) размером $1.5 \times 1.5 \times 0.4$ мм нанесены Pt-нагревательный элемент 1 и Pt-измерительные электроды 2 с газочувствительным слоем. В качестве чувствительных слоев использовали толстые $0.5\text{--}5$ мкм поликристаллические пленки состава In_2O_3 (3 % mol Fe_2O_3) или ZnO. Для специальной серии опытов вместо ЧС был нанесен Pt-термометр. Подложки были подвешены на Pt-проволочках диаметром 40 мкм, длиной 3 мм, приваренных к Mo-электродам.

Управление сенсором осуществляется в автоматическом режиме с помощью электронного блока сенсорного газоанализатора [10]. Программа для персонального компьютера обеспечивает измерение всех характеристик нагревательного элемента и чувствительного слоя сенсора, вывод их на экран, поддержание температуры НЭ с точностью ± 0.3 °C, запись всех измеряемых величин в файлы данных, вывод сообщений об ошибках и аварийных ситуациях.

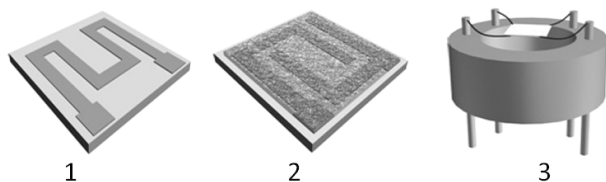


Рис. 1. Полупроводниковый сенсор. 1 — нагревательный элемент; 2 — измерительные электроды с чувствительным слоем; 3 — внешний вид

Для контроля и стабилизации температуры сенсора применен алгоритм цифрового ПИД-регулятора. Алгоритм настройки ПИД-регулятора для данного прибора был оптимизирован [7, 10]. Стабилизация температуры осуществляется по сопротивлению платинового НЭ, связанному с его температурой линейным соотношением $R_h = R_{h_0} (1 + \alpha T_h)$. Здесь T_h — температура НЭ в °C; R_h и R_{h_0} — сопротивление НЭ при температуре T_h и 0 °C соответственно; α — температурный коэффициент сопротивления. Для платины $\alpha = 3.96 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [11]. Эксперименты проводили при температурах нагревательного элемента $40\text{--}500$ °C.

Электронный блок сенсорного газоанализатора обеспечивает стабилизацию заданного в диапазоне от 0.01 до 0.3 А тока нагревательного элемента сенсора с общей погрешностью менее 0.1 % и измерение сопротивления НЭ элемента в диапазоне от 1 до 100 Ом с погрешностью ≤ 0.1 %; стабилизацию измерительного тока сопротивления ЧС сенсора в диапазоне, обеспечивающем измерение его сопротивления от 300 до $9 \cdot 10^7$ Ом с погрешностью ≤ 0.1 %. Период измерений параметров сенсора составляет 0.08 с; также использовали данные, усредненные за период 1 с и 1 мин.

Экспериментальная установка представлена на рис. 2. На полупроводниковый сенсор, помещенный во фторопластовую камеру 2 с осевательной симметрией, подавали чистый воздух или воздух, содержащий 100 мкг/м^3 озона (линия 1), либо аргон (линия 2). Диаметр камеры — 1 см.

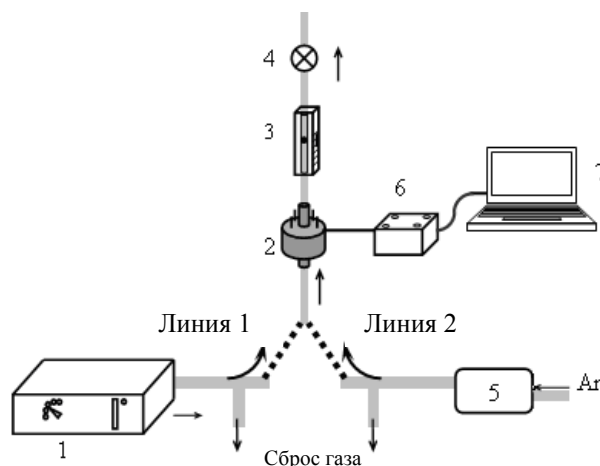


Рис. 2. Схема установки. 1 — генератор озона ГС-024-1М; 2 — фторопластовая камера с полупроводниковым сенсором; 3 — поплавковый ротаметр; 4 — регулятор расхода газа; 5 — стабилизатор расхода газа Bronkhorst; 6 — электронный блок сенсорного газоанализатора; 7 — компьютер

Сенсор расположен перпендикулярно потоку анализируемого газа, при этом чувствительный слой направлен навстречу потоку. Поток чистого воздуха ("нуль-газ" — воздух с содержанием озона менее 0.3 мкг/м^3) и озono-воздушную смесь создавали с помощью генератора озона 1 ГС-024-25 (ЗАО "ОПТЭК") со встроенным компрессором. Расход газа на выходе генератора поддерживали постоянным — $3000 \text{ см}^3/\text{мин}$. Из этого потока на сенсор отбирали $30\text{--}550 \text{ см}^3/\text{мин}$, регулируя расход вентилем 4. Линейная скорость потока газа через камеру сенсора при указанном расходе газа составляла соответственно $0.64\text{--}11.7 \text{ см/с}$. Аналогичным образом подавали на сенсор аргон из линии 2. Использовали аргон из баллона степени чистоты 99.993 %. Точность стабилизации расхода газа составляла 2–3 %. Величину расхода газа — объемную скорость потока газа — далее будем называть скоростью потока газа (Q).

Проводили эксперименты двух типов: 1 — в постоянном потоке газа снимали зависимость сопротивления чувствительного слоя сенсора от температуры нагревательного элемента; 2 — при фиксированной температуре НЭ сенсор обдували потоками газа с различной скоростью. Для экспериментов в аргоне использовали сенсор с чувствительным слоем на основе ZnO , в воздухе и в воздухе с примесью озона — на основе In_2O_3 (3% mol Fe_2O_3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние скорости потока газа и температуры нагревательного элемента на сопротивление чувствительного слоя сенсора

В проточной системе в стационарном режиме заданному значению скорости потока газа Q соответствует определенная величина сопротивления чувствительного слоя полупроводникового сенсора (R_s). Если изменить скорость газового потока,

то сопротивление чувствительного слоя может увеличиться или уменьшиться, например, как на рис. 3. Одновременно на рис. 3 приведены значения сопротивления НЭ сенсора, демонстрирующие его стабильность, а следовательно, стабильность температуры НЭ во время эксперимента. Отметим, что измеряемые R_s , R_h и расчетные величины T_h , T_s являются средними величинами по соответствующей стороне подложки.

Проанализируем зависимость сопротивления чувствительного слоя сенсора от температуры нагревательного элемента в постоянном потоке газа (рис. 4) и влияние скорости потока газа на сопротивление ЧС при сохранении постоянного значения температуры нагревательного элемента (рис. 5).

При увеличении температуры НЭ полупроводникового сенсора сопротивление чувствительного слоя уменьшается по экспоненциальному закону в аргоне (рис. 4, а) и имеет локальный максимум в газах, содержащих химически активные компоненты — в чистом воздухе и воздухе с примесью озона (рис. 4, б, в). Похожие зависимости описаны в литературе, например, [1, 7, 12–14]; природа температурного максимума отклика сенсора в присутствии газовых примесей обсуждается. Отклик сенсора, выраженный в относительных единицах изменения сопротивления ЧС $(R_s - R_0)/R_0$ или R_s / R_0 , характеризует его чувствительность к детектируемой примеси. Здесь R_0 и R_s — значения сопротивления ЧС соответственно в чистом газе и в газе, содержащем примесь.

На кривых рис. 4 можно выделить 3 типа участков, на которых вид зависимости сопротивления ЧС от температуры нагревательного элемента различается: (I) — уменьшается при увеличении температуры НЭ ($T_h \uparrow R_s \downarrow$), (II) — растет при увеличении температуры НЭ ($T_h \uparrow R_s \uparrow$) и (III) — почти не изменяется при изменении температуры НЭ.

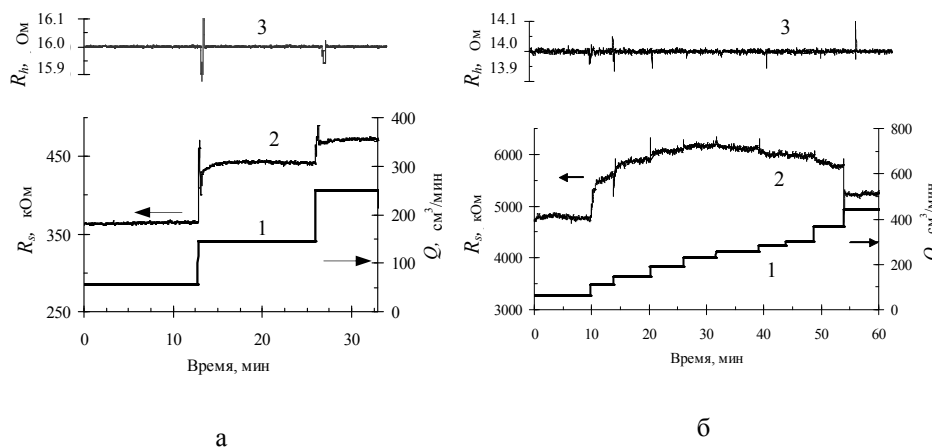


Рис. 3. Влияние скорости потока газа на сопротивление ЧС при постоянной концентрации озона в воздухе 100 мкг/м^3 . 1 — изменение скорости потока газа во времени; 2 — изменение сопротивления ЧС во времени; 3 — значения сопротивления НЭ R_h во время эксперимента. Температура нагревательного элемента T_h : $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (а), $311 \text{ }^\circ\text{C}$ (б)

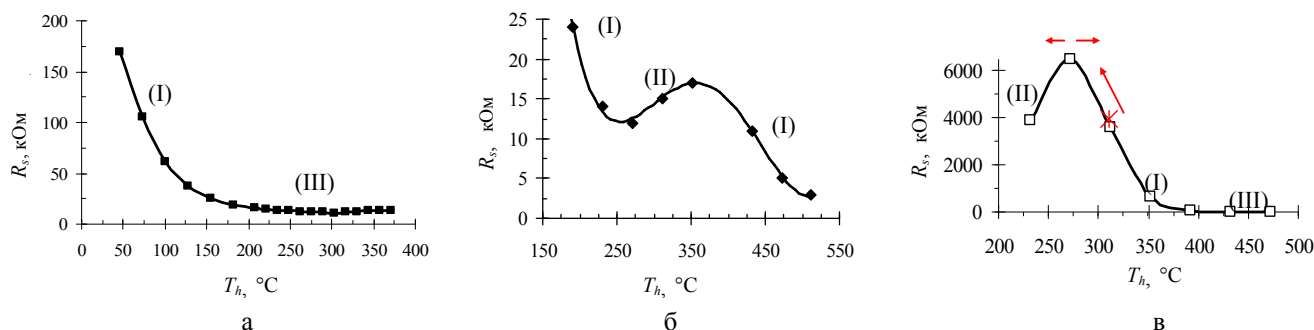


Рис. 4. Зависимость сопротивления ЧС сенсора R_s от температуры нагревательного элемента T_h в аргоне (а), воздухе (б), в воздухе, содержащем 100 мкг/м^3 озона (в). Скорость потока газа Q — $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ (а, в) и $300 \text{ см}^3/\text{мин}$ (б). В скобках римской цифрой указан тип участка кривой

Следует ожидать, что характер изменения R_s при изменении скорости газового потока будет различным в зависимости от того, к какому участку кривой зависимости сопротивления ЧС сенсора от температуры нагревательного элемента относится температура НЭ, при которой проводится эксперимент. В случае повышения скорости потока газа температура ЧС относительно ее первоначального значения будет уменьшаться, при этом сопротивление ЧС на участках типа I будет увеличиваться ($Q \uparrow T_h \downarrow R_s \uparrow$), на участках типа II уменьшаться ($Q \uparrow T_h \downarrow R_s \downarrow$), а на участках типа III изменения сопротивления ЧС будут мало заметны. Наоборот, при уменьшении скорости потока газа температура ЧС относительно ее первоначального значения будет расти, что приведет к уменьшению сопротивления ЧС на участках типа I ($Q \downarrow T_h \uparrow R_s \downarrow$) и к увеличению сопротивления ЧС на участках типа II ($Q \downarrow T_h \uparrow R_s \uparrow$).

Вышесказанное подтверждают экспериментальные данные на рис. 5, полученные при увеличении скорости потока газа. А именно при температурах, приходящихся на участки типа I, сопро-

тивление ЧС растет: (а) — кривая 1, 65°C , аргон; (б) — кривая 1, 190°C , воздух. На участке типа II сопротивление ЧС уменьшается: (б) — кривая 2, 310°C , воздух; (в) — кривая 2, 230°C , воздух с примесью озона. На участках типа III сопротивление ЧС почти не зависит от скорости обдува сенсоров: (а) — кривая 2, 290°C , аргон; (в) — кривая 3, 470°C , воздух с примесью озона. При температурах НЭ вблизи максимума чувствительности сенсора можно наблюдать изменение характера поведения сопротивления ЧС, вызванное изменением скорости потока газа. Например, при температуре 311°C справа от максимума чувствительности сенсора к озону увеличение скорости потока газа приводит сначала к росту сопротивления чувствительного слоя, а затем к его уменьшению (кривая 1, рис. 5, в). Таким образом, в инертном газе и в присутствии химически активных компонентов при всех температурах нагревательного элемента зависимость сопротивления ЧС от скорости газового потока, обдувающего сенсор, качественно похожа на зависимость сопротивления ЧС от температуры НЭ в постоянном потоке газа.

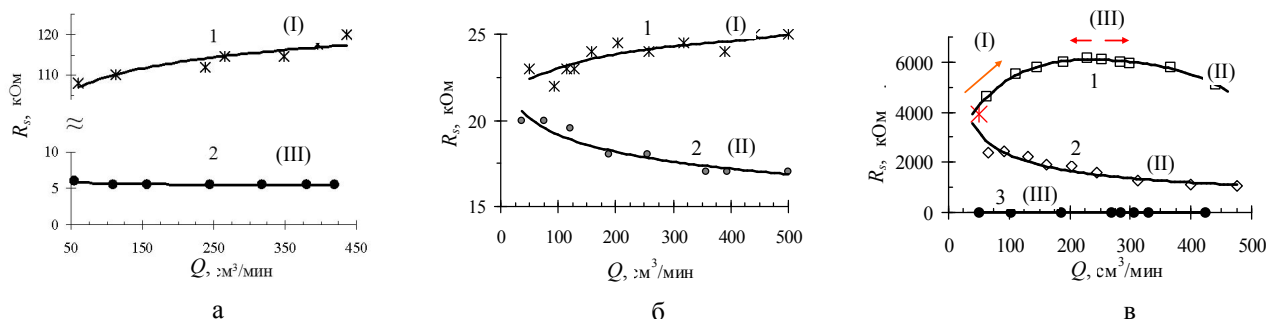


Рис. 5. Зависимость сопротивления ЧС сенсора R_s от величины расхода газа Q в аргоне (а), воздухе (б), воздухе, содержащем 100 мкг/м^3 озона (в). Температура НЭ T_h а: 1 — 65°C , 2 — 290°C ; б: 1 — 190°C , 2 — 310°C ; в: 1 — 311°C , 2 — 230°C , 3 — 470°C . В скобках указан тип участка кривой

Оценки погрешностей измерения концентрации озона при изменении скорости потока

Количественные оценки изменений сопротивления ЧС сенсора под влиянием изменений скорости газового потока и температуры НЭ были проведены для воздуха, содержащего примесь озона. Благодаря высокой чувствительности сенсоров к озону в этом случае исследуемые зависимости наиболее выражены (рис. 4, в; 5, в).

В табл. 1–3 приведены величины изменения сопротивления R_s относительно исходных значений R_s^0 при начальных условиях Q^0 , T_h^0 в зависимости от величин изменений скорости газового потока и температуры НЭ, вызвавших изменения R_s , а также погрешности измерения концентрации озона, которые при этом возникнут, соответствующие указанным изменениям R_s .

В качестве начальных были заданы условия, при которых чувствительность сенсора к озону понижена — $T_h^0 = 311$ °С при $Q^0 = 50$ см³/мин (обозначено звездочками на рис. 4, в; 5, в) — и когда она максимальна — $T_h^0 = 271$ °С при $Q^0 = 50$ см³/мин (рис. 4, в) и $Q^0 = 229$ см³/мин при $T_h^0 =$

$= 311$ °С (рис. 5, в). Направления изменения Q , T_h и R_s относительно Q^0 , T_h^0 , R_s^0 показаны стрелками на рис. 4, в,–5, в.

В табл. 1 сопоставлены величины $|Q^0 - Q|$ и $|T_h^0 - T_h|$, вызвавшие одинаковые изменения $|R_s^0 - R_s|$ и $|C_{O_3}^0 - C_{O_3}|$ относительно одних и тех же начальных условий при пониженной чувствительности сенсора к озону. Величины изменения рассматриваемых характеристик в условиях максимальной чувствительности сенсора к озону представлены в табл. 2 и табл. 3.

Подборка значений указанных величин в табл. 1–3 соответствует диапазону их значений от минимально измеряемого изменения $|R_s^0 - R_s|$, при котором отношение сигнал/шум = 1, до максимальной ошибки измерения C_{O_3} в условиях рассматриваемых экспериментов (рис. 4, в; 5, в). Шум сенсора и прибора в этих экспериментах составлял от ± 0.5 до ± 1.3 % измеряемой величины сопротивления ЧС.

Табл. 1. Изменения скорости газового потока $|Q^0 - Q|$ и температуры НЭ $|T_h^0 - T_h|$, приводящие к одинаковым изменениям сопротивления ЧС $|R_s^0 - R_s|$ и погрешностям измерения концентрации озона $|C_{O_3}^0 - C_{O_3}|$. Начальные условия при пониженной чувствительности сенсора к озону: $T_h^0 = 311 \pm 0.3$ °С, $Q^0 = 50 \pm 1.5$ см³/мин, $R_s^0 = 3.95 \cdot 10^6 \pm 6.0 \cdot 10^4$ Ом, $C_{O_3}^0 = 100 \pm 1.3$ мкг/м³

| R_s , Ом | $ R_s^0 - R_s $, Ом | $Q = 50$ см ³ /мин | | $T_h^0 = 311$ °С | | C_{O_3} , мкг/м ³ | $ C_{O_3}^0 - C_{O_3} $, мкг/м ³ |
|--------------------------|---|-------------------------------|----------------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--|
| | | T_h , °С | $ T_h^0 - T_h $, °С | Q , см ³ /мин | $ Q^0 - Q $, см ³ /мин | | |
| $3.95 \cdot 10^6$ | $\pm 6.0 \cdot 10^4 =$ $= \pm 1/2$ шум | 311 | ± 1 | 50 | ± 1.5 | 100 | ± 1.3 |
| $4.07 \cdot 10^6$ | $1.2 \cdot 10^5 =$ $=$ сигн./шум = 1 | 309 | 2 | 52 | 2 | 102.6 | 2.6 |
| $4.19 \cdot 10^6$ | $2.38 \cdot 10^5$ | 307.5 | 3.5 | 54 | 4 | 105 | 5 |
| $4.43 \cdot 10^6$ | $4.77 \cdot 10^5$ | 300 | 11 | 62 | 12 | 110 | 10 |
| $5.00 \cdot 10^6$ | $1.05 \cdot 10^6$ | 296 | 15 | 72 | 22 | 120 | 20 |
| $6.16 \cdot 10^6$, макс | $2.21 \cdot 10^6$ | 281 | 30 | 229, макс | 179 | 145, макс | 45 |
| $6.48 \cdot 10^6$, макс | $2.53 \cdot 10^6$ | 271, макс | 40 | – | – | 151, макс | 51 |

Табл. 2. Изменения температуры НЭ $|T_h^0 - T_h|$ в постоянном потоке газа $50 \text{ см}^3/\text{мин}$, а также вызванные ими изменения сопротивления ЧС $|R_s^0 - R_s|$ и погрешности измерения концентрации озона $|C_{O_3}^0 - C_{O_3}|$. Начальные условия при максимальной чувствительности сенсора к озону: $T_h^0 = 271 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q^0 = 50 \pm 1.5 \text{ см}^3/\text{мин}$, $R_s^0 = 6.478 \cdot 10^6 \pm 7.8 \cdot 10^4 \text{ Ом}$, $C_{O_3}^0 = 100 \pm 1 \text{ мкг}/\text{м}^3$

| $R_s, \text{ Ом}$ | $ R_s^0 - R_s , \text{ Ом}$ | $T_h, \text{ }^\circ\text{C}$ | $\pm T_h^0 - T_h , \text{ }^\circ\text{C}$ | $C_{O_3}, \text{ мкг}/\text{м}^3$ | $ C_{O_3}^0 - C_{O_3} , \text{ мкг}/\text{м}^3$ |
|--------------------|--|-------------------------------|--|-----------------------------------|---|
| $6.478 \cdot 10^6$ | $\pm 7.8 \cdot 10^4 =$ $= \frac{1}{2} \text{ шум}$ | 267–275 | ± 4 | 100 | ± 1 |
| $6.320 \cdot 10^6$ | $\pm 1.56 \cdot 10^5 =$ $= \text{сигн.}/\text{шум} = 1$ | 264–278 | ± 7 | 98 | 2 |
| $6.085 \cdot 10^6$ | $\pm 3.99 \cdot 10^5$ | 259–283 | ± 12 | 95 | 5 |
| $5.711 \cdot 10^6$ | $\pm 7.68 \cdot 10^5$ | 254–288 | ± 17 | 90 | 10 |

Табл. 3. Изменения скорости газового потока $|Q^0 - Q|$ при постоянной температуре НЭ $T_h^0 = 311 \text{ }^\circ\text{C}$, а также вызванные ими изменения сопротивления ЧС $|R_s^0 - R_s|$ и погрешности измерения концентрации озона $|C_{O_3}^0 - C_{O_3}|$. Начальные условия при максимальной чувствительности сенсора к озону: $T_h^0 = 311 \pm 0.3 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q^0 = 229 \pm 1.5 \text{ см}^3/\text{мин}$, $R_s^0 = 6.163 \cdot 10^6 \pm 7.8 \cdot 10^4 \text{ Ом}$, $C_{O_3}^0 = 145 \pm 1.5 \text{ мкг}/\text{м}^3$

| $R_s, \text{ Ом}$ | $ R_s^0 - R_s , \text{ Ом}$ | $Q, \text{ см}^3/\text{мин}$ | $\pm Q^0 - Q , \text{ см}^3/\text{мин}$ | $C_{O_3}, \text{ мкг}/\text{м}^3$ | $ C_{O_3}^0 - C_{O_3} , \text{ мкг}/\text{м}^3$ |
|--------------------|--|------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| $6.163 \cdot 10^6$ | $\pm 7.8 \cdot 10^4 =$ $= \frac{1}{2} \text{ шум}$ | 180–255 | $(-49) \div (+26)$ | 145 | ± 1.5 |
| $6.007 \cdot 10^6$ | $\pm 1.56 \cdot 10^5 =$ $= \text{сигн.}/\text{шум} = 1$ | 155–295 | $(-77) \div (+66)$ | 142 | 3 |
| $5.805 \cdot 10^6$ | $3.69 \cdot 10^5$ | 130–360 | $(-99) \div (+131)$ | 138 | 7 |
| $5.439 \cdot 10^6$ | $7.35 \cdot 10^5$ | 105–420 | $(-124) \div (+191)$ | 130.5 | 14.5 (10 %) |
| $3.950 \cdot 10^6$ | $2.23 \cdot 10^6$ | 50– \approx 500 | $(-179) \div (+271)$ | 100 | 45 |

Влияние на отклик сенсора изменения температуры НЭ или скорости газового потока в большей степени проявляется в условиях, когда чувствительность сенсора понижена, чем когда она максимальна. Так, в постоянном потоке газа $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ отклонение температуры НЭ, при котором отношение сигнал/шум = 1, составило $\pm 7 \text{ }^\circ\text{C}$ при $271 \text{ }^\circ\text{C}$ (чувствительность сенсора максимальна), а на спаде чувствительности при $311 \text{ }^\circ\text{C}$ — только $2 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4, в; табл. 1, 2). Аналогично при постоянной температуре НЭ $311 \text{ }^\circ\text{C}$ отношение

сигнал/шум = 1 при отклонении скорости потока газа всего на $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ относительно величины $50 \text{ см}^3/\text{мин}$, а относительно скорости $229 \text{ см}^3/\text{мин}$ — в широком диапазоне $(-77) \div (+66) \text{ см}^3/\text{мин}$ (рис. 5, в, кривая 1; табл. 1, 3).

Для определения погрешности измерения концентрации озона $|C_{O_3}^0 - C_{O_3}|$, которая может возникнуть при изменении условий измерения, использована калибровочная зависимость величины отклика сенсора от концентрации озона, представ-

ленная степенной функцией

$$R_s/R_0 - 1 = K \cdot C_{O_3}^x. \quad (1)$$

Здесь R_0 и R_s — значения сопротивления ЧС сенсора в чистом воздухе и в воздухе, содержащем озон; C_{O_3} (мкг/м³) — концентрация озона в воздухе; коэффициент K (мкг/м³)^{-x} и показатель степени x (безразмерная величина) — постоянные, определяемые при калибровке сенсора. Для сенсора, использованного в экспериментах, результаты которых представлены на рис. 4, в,–5, в, параметры уравнения (1) при скорости потока 50 см³/мин имеют следующие значения: $x = 1.2$, $K = 1.0445$ (мкг/м³)^{-x}, $R_0 = 15.00 \cdot 10^3$ Ом при 311 °С и $x = 1.2$, $K = 1.834$ (мкг/м³)^{-x}, $R_0 = 14.03 \cdot 10^3$ Ом при 271 °С.

Согласно табл. 1, уровню шума при измерении сопротивления ЧС сенсора соответствуют вариации концентрации озона приблизительно ± 1.3 мкг/м³, что является абсолютной погрешностью измерения концентрации озона используемым сенсором и прибором с доверительной вероятностью около 0.997. Отношению сигнал/шум = 1 при измерении сопротивления ЧС сенсора следует соотнести изменение концентрации озона 2.6 мкг/м³. Указанная величина является минимальным измеряемым изменением концентрации озона и составляет 2.6 % при измерении 100 мкг/м³, что обеспечивает хорошую точность для многих задач газового анализа.

Относительная погрешность измерения концентрации озона около 10 % возникает при отклонениях температуры НЭ в пределах ± 17 °С от температуры максимальной чувствительности сенсора к озону (271 °С) и в пределах 11 °С при температуре наиболее быстрого спада чувствительности (311 °С). Такая же погрешность 10 % возникает при отклонении скорости потока газа в широком диапазоне скоростей потоков: 124–191 см³/мин относительно 229 см³/мин при максимальной чувствительности сенсора к озону и за счет отклонения от 50 см³/мин в сторону увеличения скорости в небольшом интервале — до 12 см³/мин — при пониженной чувствительности сенсора.

Максимальная за счет изменения скорости потока газа погрешность измерения концентрации озона в условиях опытов достигает 45 %, при этом сопротивление ЧС отклоняется на $2.2 \cdot 10^6$ Ом от начального значения $3.95 \cdot 10^6$ Ом. К такой погрешности приводит изменение скорости потока от 50 до 229 см³/мин при постоянной температуре НЭ 311 °С либо изменение температуры НЭ от 311 °С до 281 °С в постоянном потоке 50 см³/мин. Полученный результат формально позволяет предположить, что при постоянной температуре НЭ 311 °С за счет изменения потока от 50 до

229 см³/мин температура ЧС изменилась приблизительно на 30 °С, или, что то же самое, приблизительно на эту же величину увеличилась разница температур между НЭ и ЧС.

Оценки температуры чувствительного слоя

Независимые оценки разницы температур между нагревательным элементом и чувствительным слоем были проведены, используя результаты прямых измерений сопротивления ЧС и НЭ, а также на основе закона Фурье.

В эксперименте использовали образец с нанесенным вместо ЧС Pt-термометром. Данные, полученные при стабилизированной температуре НЭ, равной 350 °С, представлены на рис. 6. Как следует из рис. 6, при изменении скорости потока воздуха от 50 до 500 см³/мин разница температур между чувствительным слоем и нагревательным элементом (ΔT_{hs}) изменилась от 2 до 7 град соответственно.

Близкие значения разницы температур ΔT_{hs} были получены на основе закона Фурье

$$W = \lambda \cdot \frac{\Delta T_{hs}}{\Delta l_{hs}} \cdot s, \quad (2)$$

где W — тепловой поток, Вт/м², передаваемый по толщине подложки от нагревательного элемента к чувствительному слою; Δl_{hs} — толщина подложки, равная $4 \cdot 10^{-4}$ м; s — площадь поверхности стороны подложки, $2.25 \cdot 10^{-6}$ м²; λ — теплопроводность материала подложки (оксид алюминия), Вт/(м·К). Теплопроводность оксида алюминия зависит от температуры, для температуры эксперимента 350 °С использовали значение λ , равное 13 Вт/(м·К) [11]. В диапазоне скоростей потоков 60–500 см³/мин мощность, подаваемая от прибора на нагревательный элемент, изменялась от 0.4 до

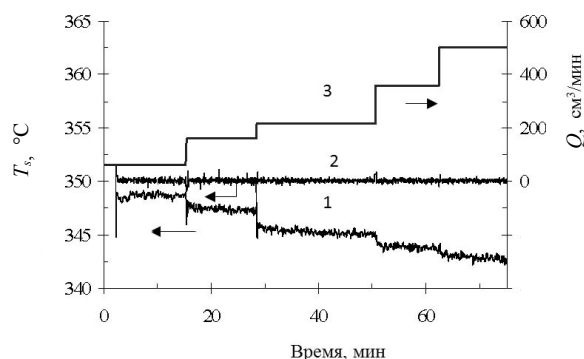


Рис. 6. Зависимость температуры со стороны чувствительного слоя T_s (1) и температуры нагревательного элемента T_h (2) от скорости потока воздуха Q , обдувающего сенсор (3)

0.6 Вт. Полагая, что вся она равна тепловому потоку W , получим изменение ΔT_{hs} от 5.5 до 8.5 град. Эти значения ΔT_{hs} завышены, т. к. тепловой поток, выделяемый на нагревательном элементе, частично рассеивается за счет излучения поверхностью подложки, а также на подводящих Pt-проводочках.

Таким образом, оценки значений температуры T_s , сделанные на основе сопоставления величин изменения температуры НЭ и скорости потока газа, вызвавших одинаковые изменения сопротивления ЧС (рис. 4, в; 5, в), существенно отличаются от результатов расчета T_s по уравнению (2) и на основе измерения сопротивления Pt-термометра, расположенного со стороны ЧС, и сопротивления НЭ (рис. 6).

Возможной причиной указанного различия может быть зависимость степени неоднородности распределения температуры по поверхности ЧС от параметров проточного режима в камере сенсора. В силу этой неоднородности отклик сенсора формируется как интегральная величина от участков ЧС с различной температурой, а значит, и с различной чувствительностью. Локальную чувствительность участка характеризует произведение $r_i(T_i) \cdot s_i(T_i)$, где r_i — удельное сопротивление участка площадью s_i с локальной температурой T_i . Одинаковым значениям сопротивления чувствительного слоя R_s могут соответствовать различные наборы $r_i(T_i) \cdot s_i(T_i)$, которые определяются скоростью газового потока и температурой НЭ, что, по-видимому, может иметь место при сопоставлении данных рис. 4, в, и 5, в (кривая 2). Другими возможными причинами наблюдаемого влияния скорости газового потока на сопротивление ЧС сенсора может быть изменение газодинамических режимов и параметров пограничного слоя у поверхности сенсора при изменении проточного режима в сенсорной камере.

Зависимостью степени неоднородности распределения температуры по поверхности ЧС от параметров проточного режима в камере сенсора, по-видимому, можно объяснить и упоминавшийся ранее результат работы [8]. А именно, измеряемый в эксперименте [8] скачок электропроводности пленки соли, нанесенной вместо ЧС, соответствует не средней температуре пленки, которая пропорциональна мощности НЭ, а электропроводности участка пленки при температуре начала плавления соли, которая может отличаться от средней температуры рассматриваемой стороны подложки.

О выборе условий измерения

Оценки погрешностей измерения сопротивления ЧС, вызванные изменениями скорости газовой

потока и температуры НЭ, представляют практический интерес при выборе условий измерения содержания озона в воздухе. Согласованный на основе указанных оценок выбор скорости газового потока и температуры НЭ позволяет оптимизировать основные характеристики сенсора — чувствительность и быстродействие в рамках допустимых погрешностей измерения содержания озона в воздухе.

В условиях максимальной чувствительности сенсора погрешности измерения содержания озона в воздухе сохраняются на уровне нескольких процентов в широком диапазоне изменения скоростей (десятки $\text{см}^3/\text{мин}$) или температуры НЭ (десятки $^\circ\text{C}$), табл. 1–3. Эти условия являются идеальными для проведения измерений в нестабильном потоке и при невысокой точности поддержания температуры НЭ. При выборе условий измерения следует иметь в виду, что сама температура максимальной чувствительности сенсора зависит от скорости потока: например, 271°C при $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ и 311°C при $330 \text{ см}^3/\text{мин}$ (рис. 4, в; 5, в).

В качестве рабочей часто выбирают температуру НЭ более высокую, чем температура максимальной чувствительности сенсора, интерес к которой вызван повышением быстродействия сенсора. Учитывая очень высокую чувствительность полупроводниковых сенсоров к озону, возможность повышения быстродействия за счет снижения чувствительности оправдана и используется на практике. Однако необходимо учитывать, что при этой температуре небольшие изменения скорости потока (единицы $\text{см}^3/\text{мин}$) или температуры НЭ (единицы $^\circ\text{C}$) приводят к существенным погрешностям (десятки %) измерения содержания озона, табл. 1–3, что накладывает повышенные требования к точности стабилизации температуры ЧС и к точности стабилизации скорости газового потока.

При использовании сенсора с другими параметрами калибровочной зависимости (1) численные значения погрешностей измерения концентрации озона, вызванные изменениями скорости газового потока или температуры НЭ, будут другими, что следует учитывать при выборе сенсора применительно к условиям измерений. Приведенные оценки также показывают, что воспроизводимые результаты измерений могут быть получены только в стандартизированных условиях.

На основе резистивных полупроводниковых сенсоров разрабатываются приборы различного класса точности, которую можно реализовать, обеспечив соответствующие условия проведения измерений. Относительная погрешность измерения концентрации озона 10 % является хорошей, а 15 % — приемлемой характеристикой для сигнализаторов. В этом случае в условиях максималь-

ной чувствительности сенсора к озону изменения скорости потока газа в широком диапазоне практически не скажутся на контроле предельно-допустимой концентрации озона в воздухе рабочей зоны. Строгий контроль влияния скорости газового потока на сопротивление ЧС сенсора актуален при точных измерениях 1–2 % и менее, особенно если они проводятся при температуре НЭ, превышающей температуру максимальной чувствительности сенсора. Область применения таких приборов — мониторинг атмосферного озона на фоновых станциях контроля атмосферы, уровень флуктуаций концентрации озона — 0.5 мкг/м³ и ниже [7, 14–16]; научные исследования [1, 7, 14–17]. Для анализаторов озона, назначение которых — контроль выбросов, дозировка концентрации в технологических процессах, экологический мониторинг загрязнений, при погрешности измерений 5–10 % степень стабилизации потока определяется условиями задачи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что в результате изменения скорости потока газа наблюдается изменение сопротивления ЧС сенсора. При этом и в инертных, и в химически активных газовых средах характер изменения сопротивления чувствительного слоя сенсора при постоянной температуре нагревательного элемента похож на характер температурной зависимости сопротивления ЧС сенсора, находящегося в постоянном потоке газа: монотонное изменение сопротивления ЧС в аргоне и локальные максимумы на кривых зависимости сопротивления ЧС в воздухе и в присутствии озона от скорости обдува сенсора или температуры НЭ.

Оценки влияния скорости газового потока на сопротивление ЧС сенсора в присутствии озона и на результаты измерения концентрации озона показали, что это влияние минимально в условиях максимальной чувствительности сенсора к озону и велико при пониженной чувствительности. Эти результаты позволяют в зависимости от задачи сформулировать требования к условиям измерений, к характеристикам сенсора и прибора, а также показывают, что воспроизводимые результаты измерений могут быть получены только в стандартизованных условиях.

Возможной причиной наблюдаемого влияния скорости газового потока на сопротивление ЧС сенсора может быть зависимость степени неоднородности распределения температуры по поверхности ЧС от параметров проточного режима в камере сенсора. Для более полного понимания влияния скорости потока на сопротивление ЧС сенсора необходим анализ газодинамических ре-

жимов в камере сенсора и выявление особенностей протекания процессов в адсорбционном слое в зависимости от параметров пограничного слоя у поверхности сенсора.

Работа поддержана РФФИ, гранты 11-05-01209-а, 12-03-01129-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.
2. Korotchenko G., Cho B.K. Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey) // *Sensors and Actuators B*. 2011. Vol. 156. P. 527–538.
3. Giberti A., Benetti M., Carotta M.C. et al. Heat exchange and temperature calculation in thick-film semiconductor gas sensor systems // *Sensors and Actuators B*. 2008. Vol. 130. P. 277–280.
4. Шапошник А.В., Звягин А.А., Васильев А.А. и др. Определение оптимальных температурных режимов работы полупроводниковых сенсоров // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8, № 3. С. 501–506.
5. Рембеза С.И., Просвиринов Д.Б., Буслев В.А. и др. Тепловые переходные процессы в газовых сенсорах // *Сенсор*. 2005. № 1. С. 49–54.
6. Васильев А.А. Физико-химические принципы конструирования газовых сенсоров на основе оксидов металлов и структур металл / твердый электролит / полупроводник. Дис. ... д-ра техн. наук. М.: Российский научный центр "Курчатовский институт", 2004. 299 с.
7. Жерников К.В. Полупроводниковые сенсоры озона и их применение для детектирования озона в различных условиях. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2010. 124 с.
8. Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V. Determination of the sensitive layer temperature of the adsorption-semiconductor gas sensor // *Sensors and Actuators B*. 2005. Vol. 108. P. 134–142.
9. Calestani D., Zha M., Mosca R. et al. Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas sensors // *Sensors and Actuators B*. 2010. Vol. 144, no. 2. P. 472–478.
10. Беликов И.Б., Жерников К.В., Обвинцева Л.А., Шумский Р.А. Анализатор газовых примесей атмосферы на основе полупроводникового сенсора // *Приборы и техника эксперимента*. 2008. № 6. С. 139–140.
11. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
12. Korotcenkov G., Cho B.K. Ozone measuring: What can limit application of SnO₂-based conductometric gas sensors? // *Sensors and Actuators B*. 2012. Vol. 161. P. 28–44.
13. Бельшева Т.В., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф. и др. Сенсорные свойства пленок Fe₂O₃·In₂O₃ // *Ж. физической химии*. 2008. Т. 82, № 10. С. 1921–1926.

14. Обвинцева Л.А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. 52, № 2. С. 113–121.
15. Обвинцева Л.А., Чибирова Ф.Х., Аветисов А.К. и др. Возможности полупроводникового озонометра для мониторинга озона в атмосфере // Оптика атмосферы и океана. 2005. Т. 18, № 11. С. 1007–1010.
16. Еланский Н.Ф. Российские исследования атмосферного озона в 2007–2010 гг. // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2012. Т. 48, № 3. С. 314–333.
17. Обвинцева Л.А., Жерников К.В., Сухарева И.П. и др. Взаимодействие озона при низких концентрациях с микроволокнистыми полимерными фильтрами // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 9. С. 1545–1551.

"НИФХИ им. Л.Я. Карпова" ГНЦ РФ, г. Москва
(Обвинцева Л.А., Цыркина Т.Б., Сухарева И.П., Аветисов А.К.)

Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова
Российской академии наук, Москва (Беликов И.Б.)

Контакты: Обвинцева Людмила Алексеевна,
obvint@yandex.ru

Материал поступил в редакцию: 31.03.2014

UDK 543.27-8 +53.088.228

RESPONSE FEATURES OF THE GAS SENSOR RESISTIVE IN FLOW MODE

L. A. Obvintseva¹, T. B. Tsyркиna¹, I. P. Sukhareva¹, I. B. Belikov², A. K. Avetisov¹

¹Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, RF

²Obukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, RF

Presented are experimental results of investigation of gas flow velocity influence on the sensitive layer resistance of the resistive semiconductor sensor under condition of heater thermo stabilization and sensor design when heater and sensitive layer are on the opposite sides of the dielectric substrate. It is shown, that change in sensor sensitive layer resistance caused by flow velocity changes under condition of constant heater temperature repeats the character of temperature dependence of sensor sensitive layer resistance in a constant flow. Influence of the observed dependences for the results of the ozone concentration measurements is discussed.

Keywords: resistive semiconductor sensors, gas sensors, flowing mode, thermal mode of the sensor

REFERENCES

1. Korotchenko G., Cho B.K. Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey). *Sensors and Actuators B*, 2011, vol. 156, pp. 527–538.
2. Giberti A., Benetti M., Carotta M.C. et al. Heat exchange and temperature calculation in thick-film semiconductor gas sensor systems. *Sensors and Actuators B*, 2008, vol. 130, pp. 277–280.
3. Isaienko O., Maksymovych N., Yatsimirsky V. Determination of the sensitive layer temperature of the adsorption-semiconductor gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 2005, vol. 108, pp. 134–142.
4. Calestani D., Zha M., Mosca R. et al. Growth of ZnO tetrapods for nanostructure-based gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 2010, vol. 144, no. 2, pp. 472–478.
5. Korotchenko G., Cho B.K. Ozone measuring: What can limit application of SnO₂-based conductometric gas sensors? *Sensors and Actuators B*, 2012, vol. 161, pp. 28–44.

Contacts: Obvintseva Ludmila Alexeevna,
obvint@yandex.ru

Article arrived in edition: 31.03.2014