

РАЗРАБОТКА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ

Гринчук А. П., Таратын И. А., Хатько В. В.

Минский НИИ радиоматериалов, Минск, Республика Беларусь
БНТУ, Минск, Республика Беларусь

Рассмотрены пути создания газовых сенсоров, имеющих малые величины потребления мощности. Данный результат связан с введением в конструкцию термокаталитических и полупроводниковых газовых сенсоров наноструктурированного оксида алюминия, служащего основой для формирования их чувствительных элементов.

Введение

Для решения современных задач обеспечения безопасности жизнедеятельности человека и оперативного контроля за экологическим состоянием окружающей среды, промышленных, санитарных и жилых зон необходимы измерительные средства для определения малых концентраций опасных газообразных веществ. Для их создания наиболее перспективными представляются термокаталитические и металлооксидные полупроводниковые сенсоры. Такие сенсоры находят применение в портативных и переносных приборах, предназначенных для длительной работы с автономными источниками питания.

Термокаталитические газовые сенсоры используются для детектирования горючих газов уже более 50 лет. Наиболее распространенным типом для таких сенсоров является пеллистор, состоящий из спиралевидной платиновой проволоки, встроенной в шаровидную керамическую капсулу-бусинку [1]. На капсулу с сильно развитой поверхностью наносится слой благородного металла, который при нагревании действует как катализатор, способствуя экзотермическому окислению горючего газа. При прохождении газозооной смеси на поверхности каталитического слоя возникает горение и выделяющееся тепло повышает температуру керамической капсулы. Вызванное этим увеличение сопротивления сенсора регистрируется измерительной аппаратурой.

В последние годы наиболее широко применяемая технология изготовления каталитических сенсоров включает использование в качестве керамической капсулы нанопористого

алюмооксида (Al_2O_3) различной модификации и высокодисперсных пленок Pt-Pd, наносимых на ее поверхность [2].

Принцип действия металлооксидных полупроводниковых сенсоров основан на изменении проводимости газочувствительного слоя при хемосорбции на поверхности полупроводника различных газов [3].

Применение вышеуказанных сенсоров требует высоких рабочих температур и, как следствие, повышенного расхода мощности. Чтобы приборы с газовыми сенсорами длительно работали без замены источника питания, необходимо выполнение двух условий: во-первых, мощность сенсора не должна превышать 100–150 мВт при непрерывном нагреве до рабочей температуры $\sim 450^\circ C$ (температура устойчивой регистрации метана), во-вторых, чип газового сенсора должен выдерживать многократные циклы нагрева (не менее несколько миллионов).

При этих условиях газовый сенсор пригоден для массового выпуска газоаналитических устройств. Решение этой задачи возможно, во-первых, за счет сочетания микромашиной и микроэлектронной интегральной технологий [4], во-вторых, путем использования новых материалов в конструкции сенсоров, например, наноструктурированного оксида алюминия, что позволяет создавать сенсоры с низкой потребляемой мощностью и длительным временем теплового отклика.

Ниже рассмотрены конструкции и технологии изготовления термокаталитических и металлооксидных полупроводниковых сенсоров, призванные обеспечить выполнение вышеназванных требований.

Основная часть

В настоящей работе рассмотрены свойства каталитического сенсора, нагреватель которого выполнен из монокристаллического кремния и представляет собой параллелепипед со сторонами 0,22x0,22x0,15 мм, вырезанный из пластины монокристаллического кремния легированного бором с удельным сопротивлением 0,3 Ом·см толщиной 0,3 мм и ориентацией поверхности (100). Контактные выводы к боковым поверхностям кремниевого параллелепипеда были изготовлены методом термокомпрессии Pt проволоки диаметром 20 мкм.

Для получения шаровой поверхности капсулы оксида алюминия использовались два вида суспензий на основе мелкозернистого порошка Al_2O_3 с размерами ≤ 10 мкм. Первый вид суспензии состоял из смеси 4 г порошка Al_2O_3 и 12 мл 50 % раствора азотнокислого алюминия в метиловом спирте. Во втором виде суспензии вместо метилового спирта использовалась дистиллированная вода. На кремниевый нагреватель с помощью пипетки наносилась суспензия первого вида с последующим нагревом структуры нагреватель-алюмооксид до 600–700°C при пропускании через нагреватель тока. На сформировавшуюся шаровидную керамическую поверхность наносилась аналогичным образом второй вид суспензии с последующим отжигом структуры в печи при температуре 700–800 °C в течении шести часов с последующим медленным охлаждением. Мелкодисперсный каталитический слой создавался на оксиде алюминия последовательным нанесением солей $PdCl_2$ и $PtCl_4$, растворенных в дистиллированной воде, и прокаливанием при пропускании тока через кремниевый нагреватель. На рисунке 1 показан термокаталитический сенсор, вывешенный на металлических столбиках корпуса. Вольтамперные характеристики сенсора в режиме постоянного тока измерялись на воздухе и в смеси нулевого воздуха с CO.

Были использованы поверочные газовые смеси с содержанием монооксида углерода 0,5, 1,0 и 2,0 об. %.

Сенсорный отклик ($\Delta U = U_{CO} - U_{Воздух}$) определяли как разность между напряжением на сенсоре при воздействии активного газа (U_{CO}) и напряжением на сенсора в воздухе ($U_{Воздух}$) при одном и том же значении тока нагревателя.

На рисунке 2 представлены вольтамперные характеристики для нагревателя из монокристаллического кремния (кривая 1) и сенсора (кривая 2).



Рисунок 1 – Внешний вид термокаталитического сенсора разваренного в корпус

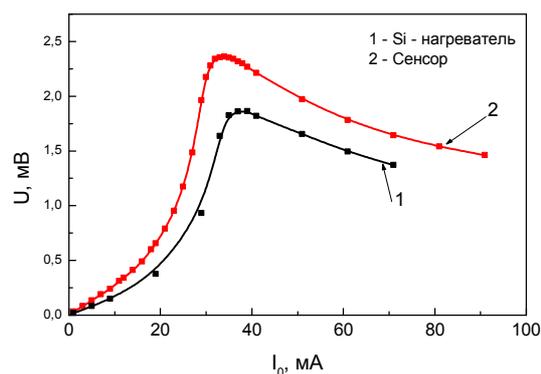


Рисунок 2 – Вольтамперные характеристики в зависимости от тока для кремниевого нагревателя (кривая 1) и термокаталитического сенсора (кривая 2)

Формирование на кремниевом нагревателе керамической «шубы» изменяет условия теплоотдачи с его поверхности, тем самым снижая величину тока нагревателя необходимого для достижения максимального сопротивления сенсора, на 4 мА.

Рост величины сопротивления сенсора в целом по сравнению с сопротивлением нагревателя связан с появлением некоторой последовательной составляющей, связанной, по-видимому, с технологией изготовления сенсора.

На рисунке 3 представлены зависимости $\Delta U = U_{CO} - U_{Воздух}$ как функции температуры

нагревателя сенсора для трех концентраций CO в смеси с воздухом.

Анализируя данные зависимости, можно выделить следующие особенности в их поведении. В отличие от каталитического сенсора с платиновым нагревателем для сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния существуют две области отклика: область положительных и область отрицательных значений $\Delta U(I_0)$. Для положительных значений ΔU наблюдается ярко выраженный максимум при одной и той же величине тока нагревателя 28 мА вне зависимости от концентрации CO. В то же время величина максимума $+\Delta U$ зависит от концентрации по линейному закону (рисунок 4).

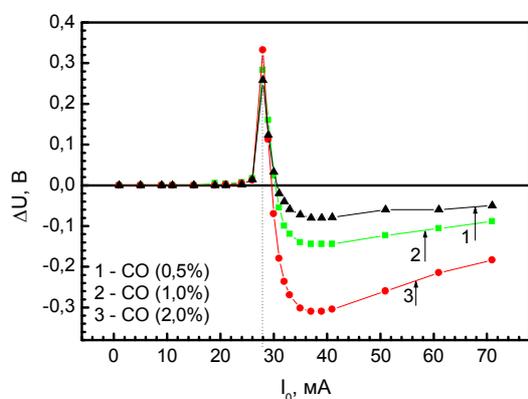


Рисунок 3 – Отклик термокatalитического сенсора как функция тока его нагревателя в смеси воздух – оксид углерода при концентрациях CO: 0,5% (кривая 1), 1,0% (кривая 2) и 2,0% (кривая 3)

Анализ изменения отрицательных значений ΔU показывает, что говорить о линейной зависимости ($-\Delta U$) от концентрации CO можно лишь при токе нагревателя ~ 50 мА.

При изготовлении металлооксидных полупроводниковых сенсоров использовались подложки из наноструктурированного оксида алюминия размером $1,5 \times 0,2$ мм и толщиной 50 мкм.

Для создания рисунка микронагревателя использовались стандартные процессы микроэлектроники, включая: магнетронное осаждение платины, фотолитографию и процесс ионно-химического травления платины, что позволило получать ширину дорожек резистора от 10 до 30 мкм при зазоре 3–5 мкм.

На рисунке 5 показаны чувствительный элемент сенсора (рисунок 5 а) и чип газового сенсора, разваренный в корпус (рисунок 5 б).

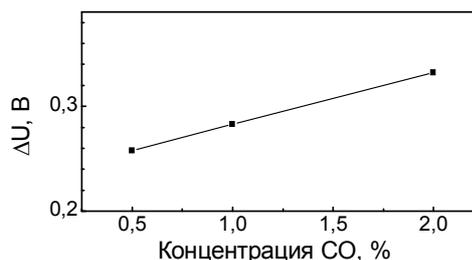
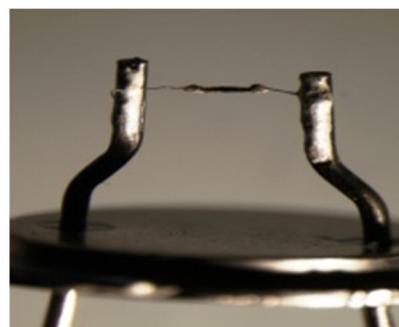


Рисунок 4 – Зависимость отклика термокatalитического сенсора от концентрации CO в смеси воздух – оксид углерода



а)
Кристалл чувствительного элемента



б)
Кристалл чувствительного элемента, разваренный в корпус

Рисунок 5 – Конструкция полупроводникового сенсора на подложке из наноструктурированного анодного оксида алюминия с чувствительным слоем на основе оксидов индия и олова

Рентгеноструктурным анализом установлено, что подложки наноструктурированного оксида алюминия представляют собой однофазную фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и лишены обычных для таких структур аморфных составляющих и дополнительных включений.

Морфология их поверхности с нанесенной магнетронным распылением платиновой пленкой показана на рисунке 6.

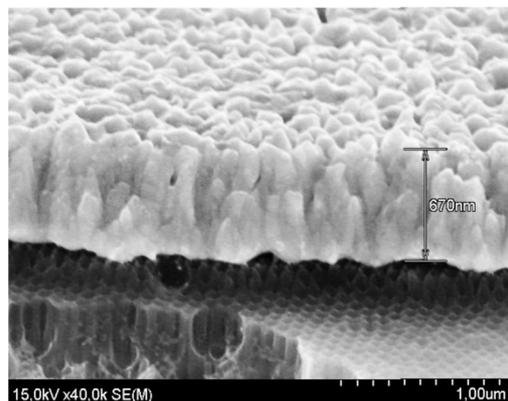


Рисунок 6 – Морфология поверхности подложки сенсора из наноструктурированного Al_2O_3 и платины, напыленной на поверхность Al_2O_3

Видно, что пористость платиновой пленки является продолжением пористой структуры алюмооксидной подложки.

Платиновые элементы сенсора, нанесенные магнетронным напылением, обладали хорошей адгезией к поверхности мембраны из оксида алюминия и выдерживали неоднократный технологический нагрев выше $750\text{ }^\circ\text{C}$. Мембрана и нагреватель имели высокую долговременную стабильность при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты измерения чувствительности сенсоров на основе наноструктурированного анодного оксида алюминия и нагревателем из платины толщиной $0,7\text{ }\mu\text{m}$ с газочувствительным слоем, состоящим из оксидов индия и олова, представлены на рисунке 7.

В результате тестирования было показано, что для эффективной работы предлагаемого сенсора при детектировании метана (рабочая температура $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$) необходимая электрическая мощность, подаваемая на микронагреватель, составляет $50\text{--}70\text{ мВт}$ при постоянном нагреве.

Это примерно в два раза больше, чем на экспериментальных измерительных элементах с мембраной из оксида/нитрида кремния (25 мВт), но в $4\text{--}10$ раз меньше, чем для серийно выпускаемых образцов газовых сенсоров, например, фирмы «Фигаро» (Япония).

Проверка стабильности чипов с нагревателями из напыленной платины показала, что при непрерывном нагреве до рабочей температуры вплоть до $550\text{ }^\circ\text{C}$ дрейф сопротивления нагревателя не превышает 3% в год.

Имеются определенные перспективы снижения потребляемой мощности полупроводникового сенсора до $30\text{--}50\text{ мВт}$ при рабочей температуре $\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$.

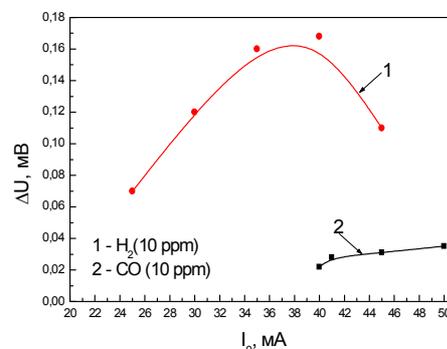


Рисунок 7 – Отклик полупроводникового сенсора как функция тока его нагревателя в смеси «воздух – водород» и «воздух – оксид углерода» при концентрации H_2 10 ppm (кривая 1) и CO 10 ppm (кривая 2), соответственно

Например, дальнейшее снижение потребляемой мощности возможно при уменьшении площади нагревателя до $\sim 100 \times 100\text{ }\mu\text{m}$. Эксперименты показали принципиальную осуществимость такой возможности.

Выводы

1. Использование в каталитическом сенсоре типа пеллистор наноструктурированного оксида алюминия и нагревателя из монокристаллического кремния качественно изменяет картину детектирования активных газов. Это изменение связано с нелинейностью вольт-амперной характеристики сенсора. Установлено, что при воздействии на сенсор оксида углерода положительная составляющая сенсорного отклика имеет ярко выраженный максимум при токе нагревателя в 28 мА , а величина этого максимума пропорциональна концентрации CO в диапазоне от $0,5$ до $2,0\text{ об.}\%$.

2. Использование наноструктурированного анодного оксида алюминия в качестве подложек для полупроводниковых газовых сенсоров позволяет заметно снизить его потребляемую мощность. Измерительные элементы для газовых сенсоров, в которых используются наноструктурированные Al_2O_3 , потребляют мощность $50\text{--}70\text{ мВт}$ ($30\text{--}50\text{ мВт}$ в перспективе) при детектировании метана в режиме непрерывного нагрева и могут достигать среднего

потребления электрической мощности до 10 мВт при импульсном нагреве. Это дает возможность успешного применения данных сенсоров в карманных и автономных приборах, работающих от батарей.

Список цитируемых источников

1. *Chou, J.* Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications / J. Chou // SciTech Publishing. – 2000. – P. 260.
2. *Baran, S. V.* Sens. Actuators B, Chem. / S. V. Baran, G. A. Branitsky, M.I Ivanovskaya. – 1993. – V12. – P. 244–247.
3. *Morrison, S. R.* Selectivity in semiconductor gas sensors / S. R. Morrison // Sensor & Actuators. – 1987. – № 12. – P. 425–440.
4. *Гридчин, В. А.* Физика микросистем / В. А. Гридчин, В. П. Драгунов : учеб. пособие: 2 ч., ч.1. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2004. – 416 с.

Grinchuk A. P., Taratyn I.A., Khatko V.V.

Gas sensor development for combustible gas monitoring

The lines of development of gas sensors having low power consumption have been considered in the article. The utilization of nanostructured alumina as sensor template allows obtaining thermocatalytic and semiconductor gas sensors with low power consumption.

Поступила в редакцию 29.11.2010.