

## ОСОБЕННОСТИ СЕНСОРНОГО ОТКЛИКА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ НАГРЕВАТЕЛЯ

*канд. техн. наук И.А. ТАРАТЫН, д-р физ.-мат. наук, доц. В.В. ХАТЬКО  
(Белорусский национальный технический университет, Минск)*

*Рассмотрены особенности сенсорного отклика термокаталитического газового сенсора (типа пеллистор) с нагревателем из монокристаллического кремния и установлены его отличия от сенсорного отклика сенсора, изготовленного по стандартной технологии с нагревателем из платиновой спирали. Эти особенности связаны с нелинейностью вольтамперной характеристики сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния. 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 изменения выходного напряжения сенсора. Установлено, что при воздействии на каталитический сенсор водорода или оксида углерода положительная составляющая сенсорного отклика имеет ярко выраженный максимум при токе нагревателя в 24 и 28 мА соответственно.*

**Введение.** Потребность во всевозможных сенсорах и системах мониторинга различных газовых сред постоянно возрастает. Это связано и с безопасностью условий труда на предприятиях, с необходимостью строгого контроля технологических процессов, с контролем загрязнения окружающей среды, возможностью обнаружения и предотвращения потенциальных террористических угроз. При этом особенно важно осуществлять постоянный контроль в ограниченных пространствах, таких как помещения, рабочие зоны и т.д. В связи с этим постоянно возрастают требования к основным характеристикам датчиков – чувствительность и селективность при анализе состава газовых сред.

Наиболее широко используемыми типами сенсоров при контроле токсичных и взрывоопасных газов являются термокаталитический датчик и адсорбционный датчик резистивного типа [1, 2]. Термокаталитические газовые сенсоры используются для детектирования горючих газов уже более 50-ти лет. Наиболее распространенным типом для таких сенсоров является пеллистор, состоящий из спиралевидной платиновой проволоки, встроенной в шаровидную керамическую капсулу-бусинку [2]. На поверхность капсулы с сильно развитой поверхностью наносится слой благородного металла, который при нагревании действует как катализатор, способствуя экзотермическому окислению горючего газа. Нагрев керамической капсулы и каталитического слоя происходит за счет прохождения тока через платиновую спираль. При прохождении газоздушной смеси на поверхности каталитического слоя возникает горение и выделяющееся тепло повышает температуру керамической капсулы. Вызванное этим увеличение сопротивления платиновой спирали регистрируется измерительной аппаратурой. Учитывая, что температурный коэффициент сопротивления  $R_t$  в широком температурном диапазоне носит линейный характер, то и отклик сенсора в этом диапазоне будет линейным. В последние годы наиболее широко применяемая технология изготовления каталитических сенсоров включает использование в качестве керамической капсулы нанопористого алуминооксида ( $Al_2O_3$ ) различной модификации и высокодисперсных пленок Pt-Pd, наносимых на ее поверхность [3].

Основные достоинства термокаталитических газовых сенсоров:

- низкая стоимость их изготовления;
- возможность детектирования широкого перечня токсичных и взрывоопасных газов;
- простота конструкции прибора, позволяющая обходиться без эталонных газов и специального оборудования, необходимого для введения сенсора в эксплуатацию и его текущего ремонта.

Недостатками данного типа сенсоров являются:

- деградация их свойств при постоянном отравлении кремнийорганическими, свинцовыми, серными и хлорными соединениями, при выдержке в которых сенсор теряет способность реагировать на горючие газы;
- низкая надежность, так как отравленный сенсор остается электрически функциональным. В результате этого система контроля продолжает фиксировать отсутствие горючего газа, в то время когда он может присутствовать в среде;
- необходимость присутствия не менее 12 % кислорода в контролируемой атмосфере, иначе коэффициент полезного действия сенсора будет снижаться;
- деградация его чувствительности со временем и ограниченность времени функционирования;
- необходимость постоянного тестирования и калибровки выходного сигнала вследствие отравления сенсора и загрязнения керамической капсулы;
- низкая селективность и высокий порог концентраций срабатывания.

Благодаря достижениям последнего времени создана новая конструкция каталитического сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния [4], которая в свою очередь дает возможность создать сенсорную систему селективного контроля токсичных и горючих газов в окружающей среде.

Цель данной работы – проведение сравнительных исследований сенсорного отклика двух типов термокаталитических газовых сенсоров, один из которых изготовлен с нагревателем из платиновой проволоки, другой – с нагревателем из монокристаллического кремния.

#### Эксперимент и методы исследования

Были изготовлены два типа термокаталитических газовых сенсоров. Для первого типа нагреватель изготавливался в виде спирали из платиновой проволоки диаметром 20 мкм, его сопротивление составляло ~ 5 Ом. Для второго типа термокаталитического сенсора нагреватель был изготовлен из монокристаллического кремния и представлял собой параллелепипед со сторонами 0,22×0,22×0,15 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 платиновой проволоки диаметром 20 мкм. Сопротивление кремниевого нагревателя с заданными выше размерами составляло ~ 27 Ом.

Для получения шаровой поверхности капсулы оксида алюминия использовались два вида суспензий на основе мелкозернистого порошка  $Al_2O_3$  с размерами  $\leq 10$  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 нагревателя – оксид до 600...700 °С при пропускании через нагреватель тока. На сформировавшуюся шаровидную керамическую поверхность наносился аналогичным образом второй вид суспензии с последующим отжигом структуры в муфельной печи при температуре 700...800 °С в течение шести часов с последующим медленным охлаждением. Мелкодисперсный каталитический слой создавался на оксиде 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.



Рис. 1. Внешний вид термокаталитического сенсора, разваренного в корпус

Вольтамперные характеристики сенсора в режиме постоянного тока измерялись на воздухе и в смеси нулевого воздуха с  $H_2$  и  $CO$ . Были использованы поверочные газовые смеси с содержанием водорода и монооксида углерода 0,5, 1,0 и 2,0 об. %. Сенсорный отклик ( $\Delta U = U_{газ} - U_{воздух}$ ) определяли как разность между напряжением на сенсоре при воздействии воздушной смеси с активным газом ( $U_{газ}$ ) и напряжением на сенсоре в воздухе ( $U_{воздух}$ ) при одном и том же значении тока нагревателя. Схема измерений характеристик термокаталитических газовых сенсоров показана на рисунке 2.

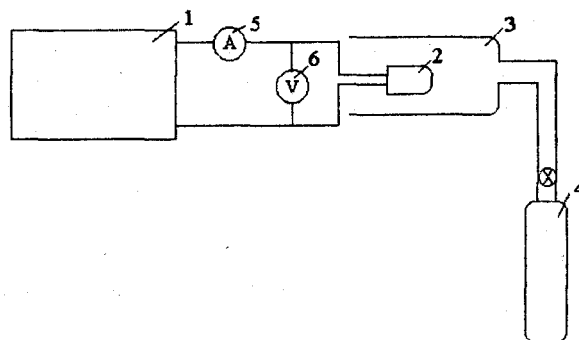


Рис. 2. Схема измерений характеристик газовых сенсоров:

- 1 – источник питания постоянного тока; 2 – сенсор; 3 – измерительная камера;  
4 – баллон с газом; 5 – амперметр; 6 – вольтметр

**Результаты и их обсуждение.** На рисунке 3 представлены вольтамперные характеристики термокаталитического сенсора с нагревателем из платины, измеренные на воздухе и в смеси воздух – водород (1 %). Видно, что в обоих случаях его характеристики изменяются плавно, с небольшим отклонением от линейной зависимости. При помещении сенсора в газовую смесь воздух – горючий газ рост значения выходного напряжения на сенсоре при фиксированном значении тока платинового нагревателя обусловлен увеличением сопротивления нагревателя за счет дополнительного теплового эффекта от реакции окисления горючего газа на поверхности каталитического сенсора.

Зависимости изменения выходного напряжения каталитического сенсора с платиновым нагревателем при воздействии на сенсор токсичных и горючих газов имеют две характерные области (рис. 4). Первая область характеризуется линейным изменением сенсорного отклика с ростом тока нагревателя, вторая – постоянством значений  $\Delta U$  при дальнейшем увеличении тока нагревателя. Такое изменение сенсорного отклика связано с процессами каталитического окисления молекул активных газов на поверхности каталитического слоя сенсора. Повышение температуры сенсора, вследствие увеличения тока нагревателя, вызывает рост числа окисленных здесь молекул активного газа (линейный участок сенсорного отклика). При достижении температуры сенсора, при которой величина конверсии каталитической реакции становится максимальной и постоянной, отклик каталитического сенсора остается неизменным вне зависимости от тока нагревателя (плоский участок сенсорного отклика).

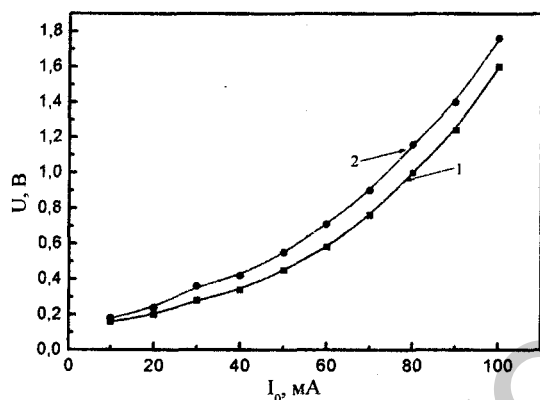


Рис. 3. Вольтамперные характеристики термокаталитического сенсора в зависимости от тока платинового нагревателя: 1 – на воздухе; 2 – в смеси воздух –  $H_2$  (1 %)

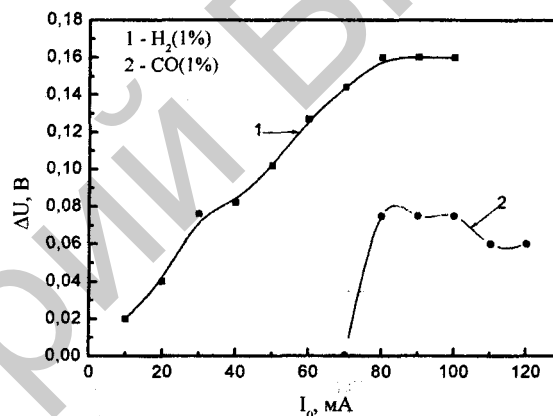


Рис. 4. Отклик термокаталитического сенсора как функция тока его платинового нагревателя в смесях воздух –  $H_2$  (1 %) и воздух – CO (1,0 %)

На рисунке 5 показано изменение вольтамперной характеристики и сопротивления термокаталитического сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния в зависимости от состава окружающей среды. Видно, что в результате каталитической реакции окисления водорода на поверхности сенсора и выделяемой при этом теплоты происходит сдвиг вольтамперной характеристики и значений сопротивления влево по оси тока нагревателя. Величина данного сдвига зависит от количества теплоты, выделяемой в результате каталитической реакции окисления, то есть от концентрации  $H_2$  в смеси с нулевым воздухом. Отметим, что максимальная величина сопротивления сенсора ( $R_{max}$ ) для всех вариантов газовых смесей является практически одинаковой. Его среднее значение составляет  $R_{max} \approx 73,58$  Ом, находится в пределах от 73,21 до 73,84 Ом и определяется температурой перехода концентрационной зависимости носителей  $p$ -типа в кремнии (материал нагревателя сенсора) от области «истощения» акцепторов к области собственной проводимости. Сопротивление сенсора сначала возрастает с температурой (с ростом тока нагревателя), достигая некоторого максимального значения, а затем экспоненциально убывает. Учитывая, что концентрация носителей в монокристаллическом кремнии с удельным сопротивлением 0,3 Ом·см составляет порядка  $8,0 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>, согласно работе [5] максимум концентрационной кривой для выбранного типа кремния находится в температурном диапазоне 340...370 °С. Это подтверждают и наши прямые измерения сопротивления нагревателя сенсора при его нагреве в муфельной печи, согласно которым максимум сопротивления регистрировался при температуре ~360 °С. Поскольку указанная температура перехода является постоянной для данного типа кремния и находится в пределах 340...370 °С [5], ее достижение определяется как ростом тока нагревателя сенсора, так и тепловым эффектом каталитической реакции на его поверхности, то есть чем больше тепловой эффект от каталитической реакции окисления активного

газа, тем ниже величина тока нагревателя. Этим и объясняется отмеченный выше сдвиг вольтамперной характеристики и значений сопротивления сенсора.

Смещение вольтамперных характеристик сенсора вследствие каталитической реакции активного газа на его поверхности (рис. 5) делает возможным качественное и количественное определение вида газа и его концентрации.

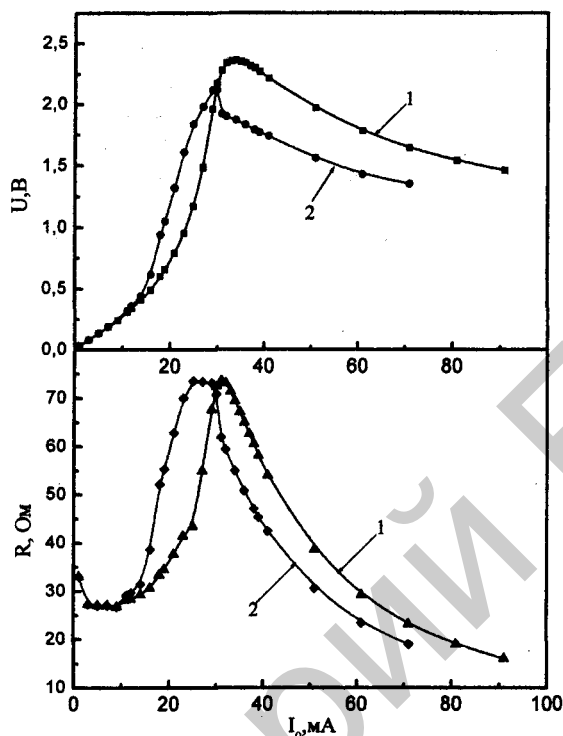


Рис. 5. Вольтамперные характеристики и сопротивление термокатализического сенсора в зависимости от тока нагревателя из монокристаллического кремния:  
1 – на воздухе; 2 – в смеси воздух –  $H_2$  (1 %)

На рисунке 6 представлены зависимости сенсорного отклика  $\Delta U = U_{\text{газ}} - U_{\text{воздух}}$  на водород и монооксид углерода как функции температуры нагревателя сенсора. 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 существует две области отклика: область положительных и область отрицательных значений  $\Delta U$ . Для положительных значений  $\Delta U$  наблюдается ярко выраженные максимумы при величине тока нагревателя 24 и 28 мА для  $H_2$  и CO соответственно.

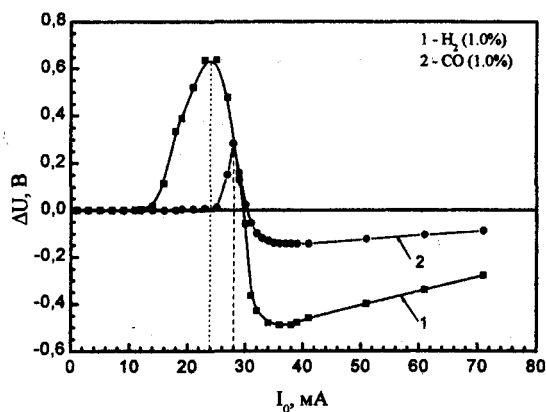


Рис. 6. Отклик сенсора на активный газ как функция температуры его нагревателя в смесях: воздух –  $H_2$  (1,0 %) и воздух – CO (1,0 %)

Проанализируем изменение отклика каталитического сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния на примере детектирования оксида углерода. Как отмечено выше, возможность детектирования оксида углерода связана со сдвигом вольтамперной характеристики сенсора в сторону меньших значений тока нагревателя, вследствие нагрева сенсора за счет теплоты каталитической реакции окисления, протекающей на его поверхности. Известно, что для CO каталитическая реакция окисления на пленках Pt-Pd начинается при температурах ~200...250 °C [6; 7]. Тепловой эффект от каталитической реакции будет увеличивать как сопротивление сенсора, так и его выходное напряжение при температурах выше температуры начала каталитической реакции на поверхности сенсора. Это позволяет фиксировать положительную составляющую сенсорного отклика ( $+\Delta U$ ) на воздействие CO для величин тока нагревателя, обеспечивающих нагрев сенсора до температуры (~360 °C), выше которой его сопротивление уменьшается по экспоненциальному закону [5]. Очевидно, что при фиксированном значении тока нагревателя выходное напряжение будет увеличиваться, если тепловой вклад от каталитической реакции будет возрастать, например, за счет роста концентрации активного газа в окружающей атмосфере. При температуре сенсора выше 360 °C тепловой эффект от каталитической реакции вызывает дополнительное снижение сопротивления и выходного напряжения сенсора при фиксированном значении тока нагревателя. В этом случае сенсорный отклик имеет отрицательные значения ( $-\Delta U$ , см. рис. 6).

**Заключение.** Использование в каталитическом сенсоре типа пеллистор нагревателя из монокристаллического кремния качественно изменяет картину детектирования активных газов. Это изменение связано с нелинейностью вольтамперной характеристики сенсора. В отличие от каталитического сенсора с платиновым нагревателем, для сенсора с нагревателем из монокристаллического кремния существует две области отклика: область положительных и область отрицательных значений  $\Delta U$ . Установлено, что при воздействии на сенсор водорода или оксида углерода положительная составляющая сенсорного отклика имеет ярко выраженные максимумы при токе нагревателя 24 и 28 мА соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Morrison, S.R. Selectivity in semiconductor gas sensors / S.R. Morrison // Sensor & Actuators. – 1987. – № 12. – P. 425 – 440.
2. Chou, J. Hazardous Gas Monitors: A Practical Guide to Selection, Operation and Applications / J. Chou // SciTech Publishing. – 2000. – P. 260.
3. Baran, S.V. Thermocatalytic sensors with Pd – Pt – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst / S.V. Baran, G.A. Branitsky, M.I. Ivanovskaya // Sens. Actuators B, Chem. – 1993. – V. 12. – P. 244 – 247.
4. Гринчук, А.П. Разработка газовых сенсоров для контроля горючих газов / А.П. Гринчук, И.А. Таратын, В.В. Хатько // Приборы и методы измерений. – 2010. – № 1. – С. 51 – 55.
5. Блат, Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах / Ф. Блат. – М.: Мир, 1971. – 470 с.
6. Catalytic properties of Pd/SiO<sub>2</sub> and Pt/SiO<sub>2</sub> multilayer stacks / V. Khatko [et al.] // Sens. Actuators B, Chem. – 2001. – V. 77. – P. 548 – 554.
7. Low-temperature CO oxidation over supported Pt, Pd catalysts: Particular role of FeO<sub>x</sub> support for oxygen supply during reactions / L. Liu [et al.] // J. Catal. – 2010. – V. 274. – P. 1 – 10.

Поступила 24.01.2011

#### PECULIARITIES SENSOR RESPONSE OF THERMOCATALYTIC GAS SENSORS WITH VARIOUS TYPES OF HEATER

*I. TARATYN, V. KHATKO*

*Peculiarities of sensor response of the thermocatalytic gas sensor (pellistor type) with monocrystal silicon heater have been considered in the article. It was determined differences in the sensor responses of the thermocatalytic gas sensors with monocrystal silicon heater and platinum wire heater prepared using conventional technology as well. The peculiarities of sensor response connect with the nonlinearity of volt-ampere characteristic of the sensor with monocrystal silicon heater. Shift of volt-ampere characteristic by the decrease of heater current allows recording both positive and negative constituents of sensor response. It was shown that there are strong maximums at 24 mA and 28 mA for positive constituent of sensor response by the action of hydrogen and carbon monoxide respectively.*