ထ

ത

ത

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ. ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

- (21), (22) Заявка: 2004136630/28, 16.12.2004
- (24) Дата начала отсчета срока действия патента: 16.12.2004
- (45) Опубликовано: 27.06.2006 Бюл. № 18
- (56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 1293608 A1, 28.02.1987. RU 2187098 C2, 10.08.2002. RU 94024402 A1, 10.04.1996. SU 742786 A1, 25.06.1980. SU 1711063 A1, 07.02.1992. SZ 9003931, 16.11.1994. WO 2004083840, 30.09.2004.

Адрес для переписки:

410012, г.Саратов, ул. Московская, 155, СГУ, ПЛО, Н.В. Романовой

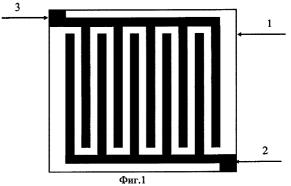
- (72) Автор(ы):
 - Симаков Вячеслав Владимирович (RU). Кисин Владимир Владимирович (RU), Якушева Ольга Владимировна (RU), Гребенников Александр Иванович (RU)
- (73) Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью "Синтез" (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ ГАЗА В ВОЗДУХЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится области аналитической химии, в частности к области газовых смесей, И может использовано для определения типов различных газов и их количественного содержания в воздухе. Техническим результатом является исключение необходимости постоянного наличия среды сравнения (чистого воздуха) для определения типа примеси в воздухе и обеспечение возможности проведения измерений с помощью одного датчика. Сущность заключается в том, что в способе определения концентрации примеси газа в воздухе в качестве электрической характеристики выбрана вольтамперная характеристика I(U), при этом осуществляют предварительную калибровку путем размещения датчика в чистом воздухе и в газовой пробе, содержащей известное количество примеси постороннего газа. Изменяют напряжение и/или температуру нагрева газочувствительной пленки до нелинейного возникновения участка вольтамперной характеристике, определяют величину напряжения Uc, при котором вольтамперная характеристика переходит к нелинейному закону, причем калибровку осуществляют путем измерения ВАХ датчика в

области напряжений, меньших Uc. Определяют концентрационную зависимость отношения изменения проводимости датчика в газовой пробе к проводимости в чистом воздухе на начальном линейном участке вольтамперной характеристики в области напряжений, меньших Uc, измеряют проводимость датчика на начальном линейном участке ВАХ исследуемой концентрации примеси и определяют отношение изменения проводимости датчика в присутствии примеси к проводимости в чистом воздухе, по значению которого определяют концентрацию примеси в воздухе. 1 з.п. ф-лы, 11 ил.



FEDERAL SERVICE

FOR INTELLECTUAL PROPERTY, PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2004136630/28, 16.12.2004

(24) Effective date for property rights: 16.12.2004

(45) Date of publication: 27.06.2006 Bull. 18

Mail address:

410012, g.Saratov, ul. Moskovskaja, 155, SGU, PLO, N.V. Romanovoj

(72) Inventor(s):

Simakov Viacheslav Vladimirovich (RU). Kisin Vladimir Vladimirovich (RU). Jakusheva Ol'ga Vladimirovna (RU), Grebennikov Aleksandr Ivanovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju "Sintez" (RU)

(54) METHOD OF MEASURING CONCENTRATION OF GAS IMPURITY IN AIR

(57) Abstract:

FIELD: analytical chemistry; analysis of gas mixtures.

SUBSTANCE: according to method of measuring concentration of gas impurity in air, volt-ampere characteristic I (U) is chosen as electrical characteristic. Preliminary calibration is carried out by placing detector in clean air and in gas sample which has known amount of impurity of foreign gas. Voltage and/or temperature of heating of gas-sensitive film are changed till nonlinear part emerges at volt-ampere characteristic. Voltage Uc is determined at which voltage volt-ampere characteristic changes to nonlinear law. Moreover calibration is carried out by measuring volt-ampere characteristics inside voltage area being lower than Uc. Concentration dependence of changes in conductivity of detector gas sample is determined relatively conductivity in clean air at initial part of voltampere characteristic within voltage area being lower than Uc. Changes in conductivity of

detector are measured in clean air relatively to conductivity of detector when impurity present. Concentration of impurity in air is found from value of the relation. Permanent presence of medium of comparison (clean air) is not necessary and all the measurements can be made by means of single detector.

N

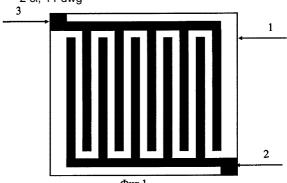
ဖ

တ

ത

EFFECT: improved precision of measurement.

2 cl, 11 dwg



മ ത Изобретение относится к области аналитической химии, в частности к области анализа газовых смесей, и может быть использовано для определения типов различных газов и их количественного содержания в воздухе.

Известны способы распознавания газовой примеси в воздухе, включающие измерение сопротивления датчика в виде планарной тонкопленочной структуры из полупроводникового материала, например оксида металла, нагретого до рабочей температуры, в диапазоне от 100 до 700°С. Измерение сопротивления осуществляют при фиксированном напряжении. Измеренное значение сопротивления сравнивают с сопротивлением в чистом воздухе и по результатам сравнения определяют наличие примесей и их концентрацию (см. патенты США №3695848, МПК G 01 N 27/16; 4012692, МПК G 01 N 27/12).

5

20

Однако данные способы не позволяют исследовать состав многокомпонентных смесей и требуют постоянного контроля и предварительных измерений сопротивления в чистом воздухе, с помощью которых определяется концентрация исследуемой примеси, а значит, постоянного наличия среды сравнения.

Известен также способ распознавания газовой примеси в воздухе, основанный на измерении тока при подаче на датчик напряжения. О наличии примеси и ее концентрации судят по сравнению с аналогичными показателями в чистом воздухе (см. патент США №4140990, МПК G 01 N 27/46).

Однако и данный способ требует постоянного наличия среды сравнения.

В основу описанных выше способов положен тот факт, что электрический сигнал пропорционален концентрации газа примеси.

Для реализации способов может быть использован газовый датчик для детектирования и определения концентрации компонентов газовой смеси, чувствительный элемент которого содержит основание с нанесенным на него полимерным покрытием, адсорбирующим газ. В качестве основания использован кремниевый микрорезонатор (см. патент РФ №2061225, МПК G 01 N 21/45).

Недостатком является высокая стоимость, обусловленная тем, что возбуждение колебаний и регистрация их частоты или фазы требует более сложной технической реализации, чем измерение напряжения, тока или сопротивления.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому способу является способ анализа состава газовых смесей (см. патент РФ №2171468, МПК G 01 N 27/12). Способ анализа состава газовых смесей включает предварительный нагрев элементов многоэлементного твердоэлектролитного сенсора, пропускание анализируемых газовых 35 смесей через пространство, непосредственно примыкающее к газодиффузионной мембране сенсора, измерение значений выходных сигналов (напряжений на потенциометрических сенсорах и тока через амперометрические сенсоры) сенсора и преобразование их в значение концентраций компонентов анализируемых газовых смесей, при этом предварительно осуществляют настройку газоанализатора при экспозиции твердоэлектролитного сенсора в химически равновесных газовых смесях, осуществляют калибровку сенсора и определяют его градуировочные функции, градуировку газоанализатора проводят в газовых смесях известного состава, при этом количество используемых комбинаций градуировочных газовых смесей составляет не менее 2(N+M)+1, где N - количество амперометрических элементов в составе сенсора; M - количество 45 потенциометрических элементов в составе сенсора, набор компонентов газовых смесей и диапазоны их концентраций соответствуют предполагаемым составам анализируемых газовых смесей, задание рабочих режимов и преобразование сигналов твердоэлектролитного сенсора осуществляют одновременно на постоянном и переменном токах, пропусканием переменного тока постоянной амплитуды обеспечивают 50 окончательный разогрев и стабилизацию базовых рабочих температур твердоэлектролитных элементов сенсора, при этом сигнал переменного напряжения, снимаемый со сравнительного элемента, используют для стабилизации температуры

сравнительного элемента и рабочей камеры сенсора, одновременно со сравнительного

элемента снимают сигнал термо-э.д.с., несущий информацию об активности кислорода в газовой смеси, регистрируют сигналы переменного напряжения от остальных твердоэлектролитных элементов, определяют отклонения этих сигналов от их базовых значений, обусловленные изменениями значений сопротивления электролита 5 твердоэлектролитных элементов за счет изменения температуры этих элементов в результате протекания на их электродах термокаталитических реакций, и по изменениям значений сигналов переменного напряжения определяют концентрации горючих компонентов в анализируемых газовых смесях, одновременно с рабочих электродов этих твердоэлектролитных элементов снимают сигналы постоянного тока и напряжения, обусловленные протеканием электрохимических реакций на этих электродах, и по значениям постоянного тока и напряжения определяют концентрации газообразных оксидов и горючих компонентов, входящих в состав анализируемой смеси, всего на выходе сенсора одновременно регистрируют 2(N+M)+1 сигналов, по совокупности этих сигналов и с помощью полученной в ходе калибровки градуировочной функции определяют качественный состав и значения концентраций компонентов анализируемой газовой смеси.

Недостатком метода является необходимость использования в системе сенсоров, не только обладающих разными газочувствительными свойствами к разным газам, но разного типа. Это, во-первых, является причиной того, что долговременная деградация параметров сенсоров происходит по разным законам и ее трудно скорректировать математической обработкой сигналов, а значит, необходима частая перекалибровка. Вовторых, сенсоры разного типа не могут быть изготовлены в едином технологическом процессе, не совместимы с групповыми технологиями микроэлектроники, что является причиной того, что современные электрохимические сенсоры примерно вдвое дороже современных полупроводниковых сенсоров. Кроме того, сопротивление электрохимических сенсоров на несколько порядков выше сопротивления полупроводниковых сенсоров, что требует для их применения более дорогих электрометрических устройств регистрации сигналов, и напряжений питания, превышающих обычно используемые для питания интегральных схем.

Задачей изобретения является исключение необходимости постоянного наличия среды сравнения (чистого воздуха) для определения типа примеси в воздухе и обеспечение возможности проведения измерений с помощью одного датчика и обеспечение возможности создания мультисенсорных систем, технологически совместимых с групповыми методами изготовления микро- и наноэлектроники.

Поставленная задача решается тем, что способе определения концентрации примеси газа в воздухе, заключающемся в измерении электрической характеристики помещаемого в исследуемую смесь газового датчика, нагретого до температуры 100-700°C, согласно изобретению в качестве электрической характеристики выбрана вольтамперная характеристика I(U), при этом осуществляют предварительную калибровку путем размещения датчика в чистом воздухе и в газовой пробе, содержащей известное количество примеси постороннего газа, изменяют напряжение и/или температуру нагрева газочувствительной пленки до возникновения нелинейного участка на вольтамперной характеристике, определяют величину напряжения Uc, при котором вольтамперная характеристика переходит к нелинейному закону, причем калибровку осуществляют путем измерения ВАХ датчика в области напряжений, меньших Uc, определяют концентрационную зависимость отношения изменения проводимости датчика в газовой пробе к проводимости в чистом воздухе на начальном линейном участке вольтамперной характеристики в области напряжений, меньших Uc, измеряют проводимость датчика на начальном линейном участке ВАХ исследуемой концентрации примеси и определяют отношение изменения проводимости датчика в присутствии примеси к проводимости в чистом воздухе, по значению которого определяют концентрацию примеси в воздухе.

В качестве датчика выбирают планарную структуру, технологически совместимую с групповыми методами обработки, представляющую собой электродную систему с полупроводниковым газочувствительным слоем и нагревательным элементом,

размещенную на изолирующей подложке, при этом величину межэлектродного зазора выбирают исходя из величины заданного рабочего напряжения, прикладываемого между электродами, и заданной рабочей температуры таким образом, чтобы на вольтамперной характеристике датчика наблюдался переход от линейного участка в области низких напряжений к нелинейному участку в области высоких напряжений.

Изобретение поясняется чертежами. На фиг.1 представлена топология электродов газочувствительной полупроводниковой структуры (датчика), на фиг.2 - вид сверху датчика, на фиг.3 представлена топология нагревательного элемента датчика, на фиг.4 представлен поперечный разрез датчика, на фиг.5, 6 - вольтамперные характеристики датчика в присутствии двух различных газов-восстановителей (фиг.5 - угарный газ, на фиг.6 - пропанол) при различных концентрациях, на фиг.7, 8 представлены вольтамперные характеристики датчика в двойном логарифмическом масштабе, на фиг.9 представлена зависимость показателя степени п от концентрации примеси в газовой пробе, на фиг.10 представлена зависимость чувствительности датчика в низковольтной области от концентрации восстанавливающего газа, на фиг.11 представлена фотография мультисенсорной микросистемы.

На чертежах приняты следующие обозначения:

- 1. поликоровая подложка;
- 2. электрод (катод);
- 3. электрод (анод);
- 4. газочувствительная пленка SnO₂:Cu;
- 5. нагреватель.

5

20

30

Газочувствительная полупроводниковая структура сформирована на изолирующей подложке 1, например поликоровой. С одной стороны подложки напылением через маску сформирована система электродов 2, 3, на которые методом реактивного магнетронного распыления оксидной мишени SnO₂/CuO в атмосфере Ar/O нанесена газочувствительная пленка 4 толщиной 0,4 мкм. С обратной стороны подложки (фиг.3) методом напыления через маску сформирован нагреватель 5. Полупроводниковая газочувствительная структура помещена в металлокерамический корпус.

На нагреватель 5 (фиг.3) подают постоянное напряжение от источника питания, которое вызывает нагрев поликоровой подложки 1 и датчика в целом. Температура нагревателя 5 поддерживается постоянной с помощью стабилизатора температуры (не показан). Рабочая температура находится в диапазоне 100...700°С. К электродам 2, 3 прикладывается измерительное напряжение от источника питания и регистрируется величина тока через газочувствительную пленку 4.

Способ обнаружения примесей посторонних газов в воздухе с помощью измерения электрических характеристик полупроводниковой структуры заключается в следующем. Нагревают газочувствительную пленку 4, помещенную в исследуемую газовую среду, путем подачи напряжения на нагреватель 5. На электроды 2, 3 подают различные значения постоянного напряжения и измеряют ток, протекающий через газочувствительную пленку 4. Измерение вольтамперной характеристики проводят в широком диапазоне изменения напряжений. Определяют величину напряжения Uc, при котором вольтамперная характеристика переходит к нелинейному закону, обрабатывают нелинейный участок вольтамперной характеристики в двойном логарифмическом масштабе в области напряжений, больших Uc. Определяют параметр п степенной зависимости вида I=C·Uⁿ, по величине которого устанавливают тип исследуемой компоненты в газовой смеси.

Для количественного определения состава газовой смеси осуществляют предварительную калибровку путем размещения полупроводниковой газочувствительной структуры в газовой пробе, содержащей известные типы и количество примесей посторонних газов. При этом калибровку осуществляют путем измерения ВАХ и ее последующей обработки по описанной выше процедуре для определения типа примеси. По полученной концентрационной зависимости проводимости активного слоя датчика на начальном линейном участке вольтамперной характеристики в области напряжений,

меньших Uc, определяют концентрацию исследуемой компоненты в газовой смеси.

При этом верхнюю границу напряжения, подаваемого на электроды 2 и 3, выбирают в зависимости от температуры и параметров датчика. Это связано с тем, что адсорбция частиц газа-окислителя на поверхности тонких пленок оксидов металлов ведет к образованию поверхностных акцепторных уровней, которые могут заполняться электронами из объема слоя. Захват электронов на поверхностный акцепторный уровень приводит к образованию заряженных частиц газа (ионов) на поверхности, которые обладают подвижностью во внешнем электрическом поле. Ток, текущий в тонкопленочной газочувствительной структуре, имеет как ионную (на поверхности слоя), так и электронную (в объеме) составляющие. Ионная составляющая тока обусловлена дрейфом отрицательного заряда адсорбированных ионов газа-окислителя вдоль поверхности слоя от катода к аноду.

При наложении внешнего поля отрицательно заряженные ионы газа-окислителя дрейфуют от катода 2 к аноду 3 (фиг.4). Адсорбированные частицы кислорода заряжаются, захватывая электрон из объема слоя, а в области анода ионы кислорода, эмитируют электрон в объем и десорбируются в газовую фазу.

Если время жизни ионизированной частицы газа на поверхности активного слоя τ больше, чем время дрейфа $\tau_{\rm d}$ от катода к аноду, то адсорбированные ионы газа накапливаются вблизи анода:

$$\tau = v^{-1} \exp\left(\frac{Q}{kT}\right), \qquad (1)$$

5

20

где $v \approx 10^{13}$ - характерная частота фонона; Q - теплота десорбции; k - постоянная Больцмана; T - температура активного слоя.

$$\tau_{\rm d} = \frac{L^2}{\mu_{\rm s} U}, \qquad (2)$$

где L - расстояние между катодом и анодом; μ_s - подвижность адсорбированных ионов газа-окислителя; U - напряжение, приложенное между электродами.

Накопление отрицательного заряда на поверхности активного слоя вблизи анода 3 ведет к обеднению электронами прианодной области в объеме. Вследствие более низкой подвижности ионов по сравнению с электронами вблизи анода образуется область с повышенным сопротивлением, и ток через структуру определится этой высокоомной прианодной областью.

Проведем оценку характерных времен с помощью уравнений (1) и (2) при параметрах Q=1.2 эВ, T=300°C, L=50 мкм, U=5 В, _µ=10⁻³ см²/В⋅с.

$$\frac{\tau}{\tau_a} = 0.7$$

45

Следовательно, при выбранных параметрах газа-окислителя (кислорода), рабочей температуры и межконтактного зазора время дрейфа ионов вдоль поверхности слоя меньше, чем время жизни ионов на поверхности.

Таким образом, необходимо выбирать конструкционные параметры и параметры рабочего режима (температура, напряжения), чтобы время дрейфа ионов вдоль поверхности слоя было меньше, чем время жизни ионов на поверхности. Это обеспечивает возникновение нелинейного участка ВАХ в области высоких напряжений.

Способ был реализован для анализа содержания угарного газа (фиг.5, 7) и пропанола (фиг.6, 8). Структура для исследования формировалась на поликоровой подложке с предварительно напыленными на нее через маску электродами из платины (фиг.1). Зазор между электродами составлял 50 мкм. Нагреватель был сформирован тем же методом на обратной стороне подложки (фиг.3). Поверх платиновых электродов методом ВЧ - магнетронного распыления оксидной мишени SnO₂/CuO в атмосфере Ar/O₂ наносилась пленка (фиг.2), сопротивление которой уменьшалось при появлении в окружающей атмосфере примесей газов-восстановителей.

Толщина пленки определялась эллипсометром Sentech SE 400 15/42 ("Sentech

Instruments GmbH", Germany) и составляла ~0,4 мкм. Нагреватели и терморезисторы структуры, откалиброванные с помощью ИК-камеры TH 3100MR ("NEC Instrument Ltd", Japan), позволяли поддерживать температуру пленки на уровне 300°С с неравномерностью по площади, не превышающей 5%.

Вольтамперные характеристики измерялись с помощью цифрового мультиметра Keithley-2001 ("Keithley Instruments, Inc.", USA) и источника питания Grundig PN-300 ("Grundig Professional Electronic GmbH", Germany) в диапазоне 0-30 В. Измерения проводились в синтетическом воздухе (20.5% O_2 в N_2 , "Messer Griesheim GmbH", Germany) и газовых пробах, содержащих примеси угарного газа CO или пары пропанола C₃H₇OH. 10 Влажность газов контролировалась гигрометром TESTO-615 ("Testo AG", Germany) и во всех экспериментах поддерживалась на уровне 50%.

5

45

В низковольтной области (<5 В) вольтамперные характеристики были практически линейными, в высоковольтной (>5 В) - сублинейными (фиг.5, 6). После обработки в двойном логарифмическом масштабе (фиг.6, 8) их можно было аппроксимировать двумя отрезками прямых, соответствующих степенным функциям вида I=AUⁿ, где I - ток, A постоянная аппроксимации, U - напряжение, n - показатель степени. В низковольтной и высоковольтной областях и для величины А, и для величины п получались разные значения.

На фиг.9 представлена зависимость показателя степени п от концентрации примеси в газовой пробе. В низковольтной области величина n практически не зависела от сорта и концентрации примеси и была равной приблизительно единице. В области напряжений выше 5 В (напряженность поля выше 10³ В/см) показатель степени п существенно зависел от сорта восстановителя и значительно слабее от его концентрации. Эту особенность можно использовать для распознавания сорта газа. Величина постоянной А в низковольтной области фактически является величиной, равной проводимости G датчика. С ростом концентрации примеси в пробе газа сопротивление датчика уменьшается (фиг.5. 6), что обычно используют для определения содержания примеси в воздухе.

На фиг. 10 представлена зависимость чувствительности датчика в низковольтной области от концентрации восстанавливающего газа. Газочувствительность активного слоя S, определяемая как отношение изменения проводимости, вызванное присутствием газавосстановителя (G-Go), к исходной проводимости в воздухе Go, на начальном линейном участке вольтамперной характеристики позволяет установить концентрацию восстанавливающей компоненты в газовой смеси.

Таким образом, нелинейные вольтамперные характеристики газочувствительных структур на основе тонких пленок оксида олова в области сильных электрических полей позволяют не только обнаруживать примеси газа-восстановителя в воздухе и определять его концентрацию, но и распознавать сорт газа.

Предлагаемый способ позволяет упростить и удешевить процесс количественного и качественного анализа многокомпонентных газовых смесей. Кроме того, способ совместим с методами группового изготовления сенсоров и мультисенсорных микросистем. На фиг.11 представлена фотография мультисенсорной микросистемы для анализа газовых смесей на основе 40 сенсоров, реализованных в соответствии с фиг.1-3 и использующих газочувствительные пленки с встроенным градиентом свойств, сформированной в едином технологическом процессе.

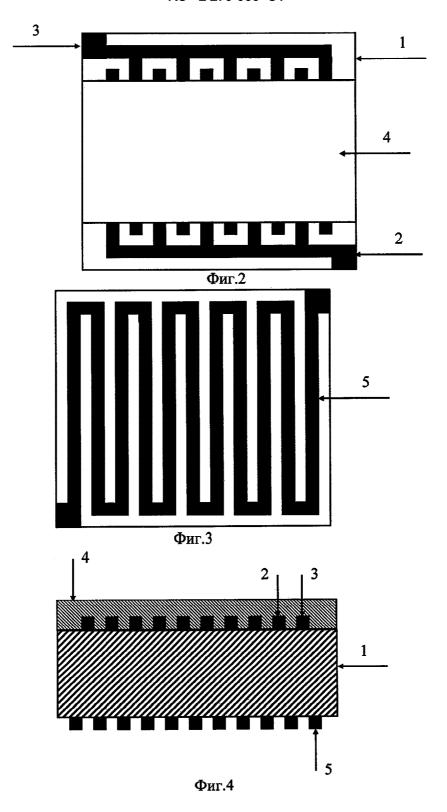
Формула изобретения

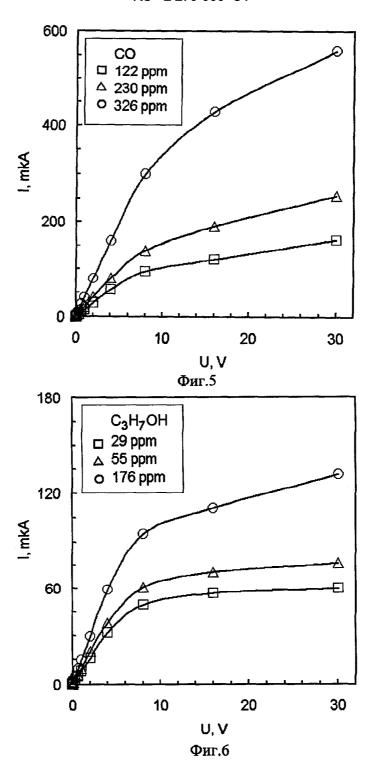
1. Способ определения концентрации примеси газа в воздухе, заключающийся в измерении электрической характеристики помещаемого в исследуемую смесь газового датчика, нагретого до температуры 100-700°C, отличающийся тем, что в качестве электрической характеристики выбрана вольтамперная характеристика I(U), при этом осуществляют предварительную калибровку путем размещения датчика в чистом воздухе и в газовой пробе, содержащей известное количество примеси постороннего газа, изменяют напряжение и/или температуру нагрева газочувствительной пленки до возникновения

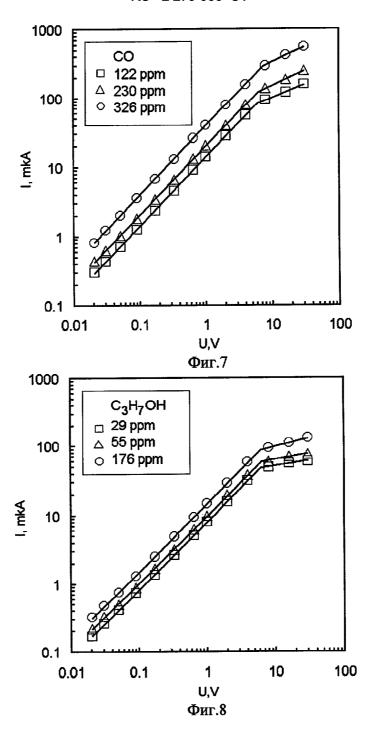
RU 2279 066 C1

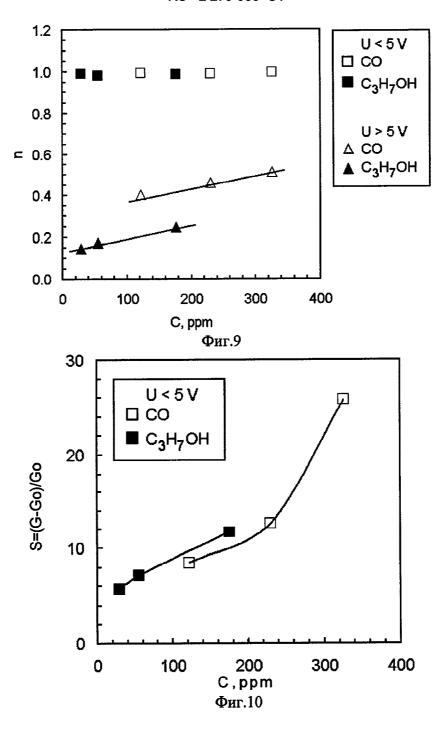
нелинейного участка на вольтамперной характеристике, определяют величину напряжения Uc, при котором вольтамперная характеристика переходит к нелинейному закону, причем калибровку осуществляют путем измерения вольтамперной характеристики датчика в области напряжений, меньших Uc, определяют концентрационную зависимость отношения изменения проводимости датчика в газовой пробе к проводимости в чистом воздухе на начальном линейном участке вольтамперной характеристики в области напряжений, меньших Uc, измеряют проводимость датчика на начальном линейном участке вольтамперной характеристики исследуемой концентрации примеси и определяют отношение изменения проводимости датчика в присутствии примеси к проводимости в чистом воздухе, по значению которого определяют концентрацию примеси в воздухе.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве датчика выбирают электродную систему с полупроводниковой газочувствительной пленкой и нагревательным элементом, размещенную на изолирующей подложке, при этом величину межэлектродного зазора выбирают исходя из величины заданного рабочего напряжения, прикладываемого между электродами, и заданной рабочей температуры таким образом, чтобы на вольтамперной характеристике датчика наблюдался переход от линейного участка в области низких напряжений к нелинейному участку в области высоких напряжений.

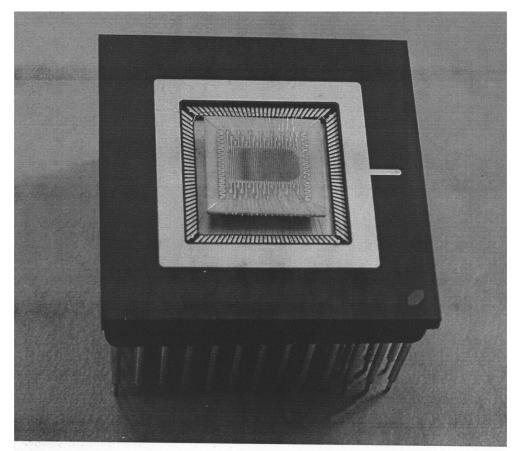








RU 2279 066 C1



Фиг.11