

Винахід відноситься до пристроїв для реєстрації наявності і розподілу (дискримінації) різноманітних газових домішок у атмосферному повітрі та методу аналізу сигналу відгуку від нього для систем контролю складу газів, наприклад, для контролю газового складу навколишнього середовища.

Відомий цілий ряд пристроїв, у яких напівпровідникові газові сенсори, використовуються для детектування того, чи іншого газу.

Наприклад [1] газовий сенсор на базі  $\text{SnO}_2$  дозволяє реєструвати наявність  $\text{CO}$ . Його селективність забезпечується багатокомпонентним легуванням. Але ця селективність є недостатньою. Також неможливо за допомогою цього одного сенсора реєструвати різні газові домішки.

Відомий газовий детектор [2], що дозволяє реєструвати цілий ряд домішок. Його недолік полягає в тому, що він складається з великої кількості по суті незалежних напівпровідникових газових сенсорів, селективність кожного з яких до свого газу також є недостатньою при вельми складній конструкції.

Відомий [3] напівпровідниковий газовий сенсор на основі оксиду металу і метод його застосування, що полягає в тому, що вольт-амперна характеристика сенсора логарифмується (при цьому це робиться при різних постійних температурах) і поведінка логарифму цієї характеристики комп'ютерним методом порівнюється з раніше одержаними для різних газів, що зберігаються в пам'яті машини. Недоліком цього пристрою є складність одержання результатів а також недостатня їх однозначність, що обумовлено невеликою селективністю.

Відомий спосіб, що дозволяє реєструвати нелінійність вольт-амперної характеристики, за рахунок вимірювання однієї з її похідних у різні моменти часу та (або) при різних частотах несучої напруги  $\omega$ . Для цього, наприклад, використовується радіотехнічний метод отримання другої похідної вольт-амперних характеристик [4] з розділенням у часі, який базується на тому, що в вимірювальне коло додатково вводиться напруга фігової амплітуди виду:

$$U = A(1 + \cos \Omega t) \sin \omega t$$

де  $U$  – додаткова напруга фігової амплітуди,  $A$  – амплітудне значення цієї напруги,  $\Omega$  – частота модуляції,  $\omega$  – несуча частота,  $t$  – час.

Сигнал на частоті  $\Omega$  є пропорційним другій похідній вольт-амперної характеристики сенсора.

$$I_{\Omega}(V) = \left[ \frac{A^2}{2} i''(V) + \frac{7}{64} A^4 i^{IV}(V) + \dots \right] \cos \Omega t$$

Де  $I_{\Omega}(V)$  – сигнал, пропорційний другій похідній вольт-амперної характеристики сенсора,  $V$  – значення напруги на вольт-амперній характеристиці, якій відповідає струм  $I$ ,  $A$  – амплітудне значення напруги модуляції,  $i''$  – друга похідна вольт-амперної характеристики,  $i^{IV}$  – четверта похідна вольт-амперної характеристики,  $\Omega$  – частота модуляції,  $t$  – час.

Найбільш близьким до пропонованого винаходу є пристрій детектування, який містить газовий сенсор і спосіб розпізнавання з його допомогою різних газів [5], що полягає в тому, що сенсор побудований на контакті двох оксидних напівпровідників  $p$  та  $n$ , а вимірювальний блок складається з вольтметра, амперметра, низькочастотного аналізатору імпедансу сенсора та персонального комп'ютера. Спосіб використання цього пристрою полягає в тому, що до сенсора окрім постійної напруги зміщення прикладається ще змінна напруга, що виробляється низькочастотним аналізатором імпедансу, частота якої може змінюватись. Таким чином вимірюється імпеданс сенсора, в залежності від постійної напруги зміщення та частоти. Цей пристрій дозволяє розрізняти два гази:  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$ , відповідно до різного струму, що протікає через сенсор при зміні напруги зміщення та різних частотах додаткової змінної напруги. Недоліком цього пристрою та способу є можливість розрізняти лише два гази, а також необхідність попереднього проведення багатоциклічної калібровки.

Задачею винаходу є забезпечення можливості детектування великої кількості різноманітних газів за допомогою одного напівпровідникового сенсора.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що в пристрої, який складається з блока живлення, вимірювального блоку, комутатора; сенсора на основі гетеропереходу між напівпровідниками, який уявляє собою структуру на основі ізотипного, або анізотипного гетеропереходу, вимірювальний блок додатково складається з електронного ключа, керуючого ним та комутатором генератора затриманих імпульсів, генераторів несучої частоти та її модуляції, блока виділення сигналу, синхронного детектора, накопичувальної ємності і повторювача (підсилювача), блока циклювання температури сенсора, який встановлений з можливістю синхронізації генератора затриманих імпульсів та перемикача, що встановлений з можливістю послідовного з'єднання блока живлення з комутатором, або генератором несучої частоти, при цьому гетероперехід виконаний у вигляді плівки, товщиною від 3 до 80 нм, з інтегрованим нагрівачем зі сталюю часу, що не перевищує одиниці секунд, а при реалізації способу використання запропонованого пристрою, що ґрунтується на вимірюванні вольт-амперних характеристик, спочатку перемикач ставлять в положення з'єднання блока живлення з комутатором, вимірюють другу, або вищу похідні вольт-амперної характеристики, причому вимір проводять при різних температурах в усьому діапазоні, який забезпечує блок циклювання температури, після чого перемикач ставлять в положення з'єднання блока живлення з генератором несучої частоти і вимірюють залежність амплітуди другої, або вищих похідної від несучої частоти при фіксованих значеннях температури сенсора і напруги зміщення і по результатах цих вимірів одержують селективне детектування газів.

Тобто пропонований пристрій і спосіб його використання дозволяє забезпечити детектування великої кількості різноманітних газів при наявності лише одного сенсора.

На фіг.1 представлена блок-схема вимірювального блоку.

На фіг.2 представлені вольт-амперні характеристики напівпровідникового газового сенсора на базі структури оксид титану-кремній в чистому повітрі (крива 1) і при наявності парів аміаку (крива 2).  $I$ ,  $ma$  – струм через гетероперехід в міліамперах,  $V$ ,  $V$  – напруга на гетеропереході в вольтах.

На фіг.3 представлені, другі похідні цих самих характеристик за тих самих умов. 1 – структура оксид титану – кремній в чистому повітрі, 2 – при наявності парів аміаку. I'' – значення другої похідної вольт-амперної характеристики в відносних одиницях, V, V – напруга на гетеропереході в вольтах.

На фіг.4 представлені вольт-амперні характеристики напівпровідникового газового сенсора на базі структури двоокис олова - кремній в чистому повітрі (крива 1-  $\omega = 500$  кГц, крива 2-  $\omega = 100$  кГц, ) і при наявності домішки парів спирту (крива 3). I,  $\mu A$  – струм через гетероперехід в мікроамперах, V, V – напруга на гетеропереході в вольтах,  $\omega$  – несуча частота.

На фіг.5 представлені другі похідні вольт-амперних характеристик цього сенсора при  $\omega = 500$  кГц, криві 1 і 3 – чисте повітря, крива 2 – повітря з домішкою парів спирту, крива 4 – повітря з домішкою парів хлороформу. I'' – значення другої похідної вольт-амперної характеристики в відносних одиницях, V – напруга на гетеропереході в відносних одиницях.

На фіг.6 представлені вольт-амперна характеристика (1) і її друга похідна (2) для цього ж сенсора при наявності парів спирту. I,  $\mu A$  – струм через гетероперехід в мікроамперах, V, V напруга на гетеропереході в вольтах, I'' – друга похідна в відносних одиницях.

На фіг.7 представлено положення в вольтах (на осі абсцис) мінімуму другої похідної (для попереднього випадку) в залежності від температури сенсора.  $V_{min}$ , V – положення мінімуму другої похідної в вольтах, T – температура в градусах Цельсія.

На фіг.8 представлено вид других похідних вольт-амперних характеристик при різних несучих частотах  $\omega$ .

В таблиці наведені значення резонансної несучої частоти для цього ж сенсора в атмосфері чистого повітря і повітря з домішкою парів спирту, в залежності від товщини плівки оксидного напівпровідника та його температури. (див.табл.)

Пристрій для детектування газів складається (фіг.1) з сенсора 1 із гетеропереходу напівпровідниками, при цьому гетероперехід зроблений у вигляді плівки товщиною від 3 до 80нм з інтегрованим малоінерційним нагрівачем, а вимірювальний блок складається з сенсора 1, блока живлення 2, комутатора 3, електронного ключа 4, генератора затриманих імпульсів 5, що керує комутатором і електронним ключем, генератора несучої частоти 6 і генератора 7 для її модуляції, блока виділення сигналу 8, синхронного детектора 9, накопичувальної ємності С і повторювача (підсилювача) 10, блоку циклювання температури сенсора 11, що синхронізує генератор затриманих імпульсів, та перемикача 12, що дозволяє з'єднувати блок живлення з комутатором (положення а), або з генератором несучої частоти (положення б).

Блок живлення 2 виробляє повільно змінюючуся напругу, що через комутатор 3 подається на сенсор 1 (перемикач 12 у положенні а). Додатково через комутатор 3 на сенсор 1 подається напруга частоти  $\omega$  від генератора 6 несучої частоти, промодульована генератором 7 частотою  $\Omega$ . Генератор затриманих імпульсів 5 виробляє прямокутні імпульси, що синхронізується блоком 11 температурного циклювання сенсора 1 з періодом T із заданою затримкою в часі  $t_1$ , що відповідає певній температурі сенсора (див. приклад реалізації), і на проміжок часу  $\tau$  відкриває комутатор 3, пропускаючи на сенсор суперпозицію напруги зміщення, що повільно змінюється і напруги модульованої несучої частоти. З блоку виділення сигналу 8 сигнал пропорційний похідній вольт-амперної характеристики сенсора 1 при діючій на даний момент напрузі зміщення і в момент часу  $t$  подається на синхронний детектор 9, що синхронізований генератором 7. Електронний ключ 4, що зв'язаний з генератором затриманих імпульсів 5, відкривається з періодом  $T$ , з тією самою затримкою в часі  $t$  і на той самий проміжок часу  $\tau$ , заряджаючи накопичувальну ємність С до діючої в цей момент величини вихідної напруги синхронного детектора 9. Постійна заряду ємності С вибирається значно меншою  $\tau$ , а постійна її розряду значно більшою  $T$ , останнє забезпечується високим вхідним опором повторювача (підсилювача). Вихідні сигнали блока живлення 2 і повторювача (підсилювача) 10 використовуються для побудови похідної вольт-амперної характеристики сенсора при заданій температурі та заданій несучій частоті по координатах X і Y, відповідно.

При цьому напівпровідниковий гетероперехідний плівковий сенсор за допомогою тонкого і малоінерційного нагрівача температурно циклюється в діапазоні температур від такої, що забезпечує повне насичення його поверхні, або поверхневої плівки всіма типами газів, що детектуються, до такої, при якій відбувається їх повна десорбція. В певний момент часу від початку циклу (цей певний момент часу, зрозуміло, відповідає певній температурі температурного циклювання) проводиться вимірювання похідної вольт-амперної характеристики гетероперехідного напівпровідникового сенсора.

Оскільки для різних газів (домішків) коефіцієнти адсорбції, десорбції, а також вплив цих домішок, що адсорбуються на поверхню сенсора змінюють електричні властивості поверхневої плівки і границі розділу гетеропереходу, що утворює сенсор, відрізняються, то такий метод завдяки аналізу вигляду (форми) похідної (вищих похідних) вольт-амперної характеристики у різні моменти часу температурного циклювання дозволяє одержати надійне селективне детектування різних газів навіть на одному сенсорі.

Зазначені вимірювання проводять при різних частотах несучої частоти  $\omega$ , але при фіксованих значеннях температури гетероструктури і постійної напруги зміщення. Це дозволяє збільшити кількість параметрів, які вимірюють і характеризують нелінійні властивості гетероструктури, при адсорбції певного газу, наприклад, висота потенційного бар'єру на границі розділу гетеропереходу, фактор ідеальності вольт-амперної характеристики, товщина перехідного шару, густина заряду на межі поділу гетеропереходу, тощо.

Отримані параметри додатково використовують для підвищення селективності і надійності детектування певних газів, що входять до газової суміші.

Після чого перемикач 12 знаходиться в положенні б, при ньому блок живлення 2, виробляючи повільно змінюючуся напругу, керує зміною несучої частоти  $\omega$  генератора 6. Комутатор 3 при цьому відкритий постійно,

додатково подаючи на сенсор наперед задану (незмінну в часі) постійну напругу зміщення разом з модульованою напругою несучої частоти. Блок температурного циклювання 11 в цьому режимі підтримує постійну (задану) температуру сенсора. Електронний ключ 4, що керується так само, як і комутатор 3, також постійно відкритий. Робота останніх блоків аналогічна описаному вище. Вихідні сигнали повторювача (підсилювача) 10 і блока живлення 2 в цьому варіанті використовують для побудови залежності амплітуди похідної вольт-амперної характеристики сенсора від значення несучої частоти  $\omega$  при фіксованих значеннях температури сенсора і напруги зміщення (координати Y і X, відповідно).

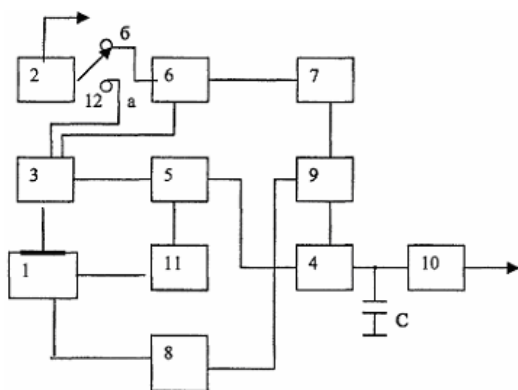
Перемикач ставлять в положення з'єднання блока живлення з комутатором, вимірюють другу, або вищі похідні вольт-амперної характеристики, в атмосферному повітрі з домішками різних газів та парів. Наприклад: водню, метану, парів етилового спирту та аміаку, причому вимір проводять при різних температурах в усьому діапазоні, який забезпечує блок циклювання температури. Найлегше, при невисоких температурах, лише трохи перевищуючих кімнатну, відбувається десорбція водню. Далі - при більш високій температурі, відбувається десорбція метану, ще далі - парів спирту і, при найбільш високій температурі для вибраних чотирьох домішок, відбудеться десорбція аміаку.

Аналіз отриманих похідних вольт-амперних характеристик дозволяє легко розрізнити перелічені домішки.

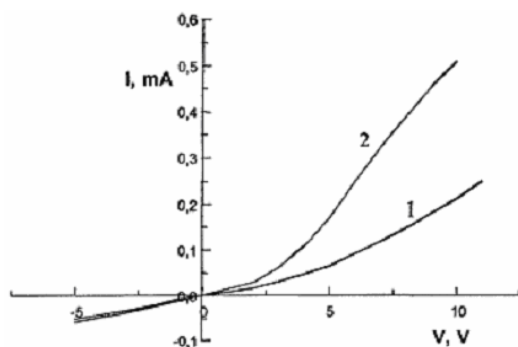
Після чого перемикач ставлять в положення з'єднання блока живлення з генератором несучої частоти і вимірюють залежність амплітуди другої, або вищих похідної від несучої частоти при фіксованих (вже знайдених) значеннях температури сенсора і напруги зміщення і по результатах цих вимірів одержують значення концентрацій продетектованих вище домішок.

Таблица

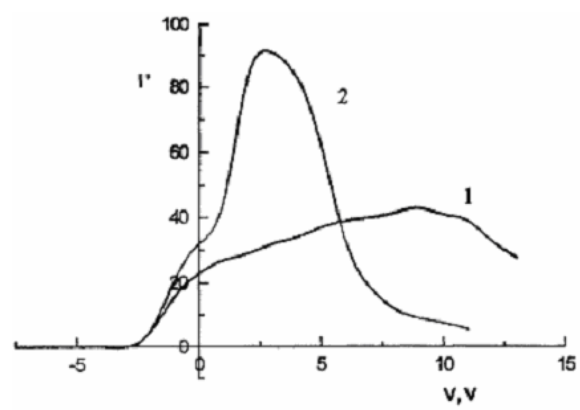
| T, °C | d=25нм. |     |            | d=62,5нм. |     |            | d=80нм. |     |            |
|-------|---------|-----|------------|-----------|-----|------------|---------|-----|------------|
|       | Повітря | Газ | $\Delta f$ | Повітря   | Газ | $\Delta f$ | Повітря | Газ | $\Delta f$ |
| 20    | 512     | 475 | 37         | 372       | 350 | 22         | 625     | 625 | 0          |
| 40    | 490     | 485 | 5          | 365       | 335 | 30         | 623     | 625 | -2         |
| 60    | 435     | 500 | -65        | 300       | 260 | 40         | 625     | 625 | 0          |
| 80    | 425     | 512 | -87        | 265       | 245 | 20         | 625     | 625 | 0          |



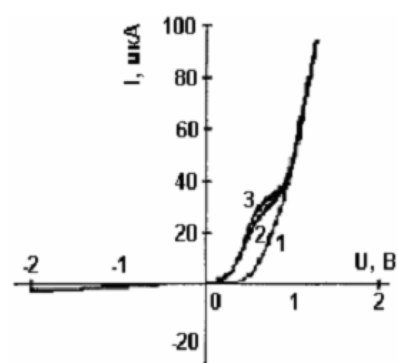
Фиг.1



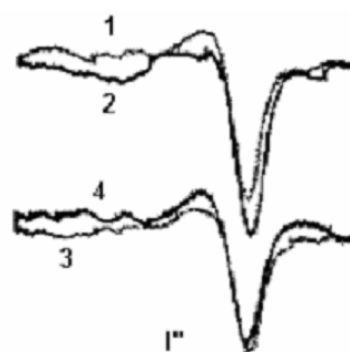
Фиг.2



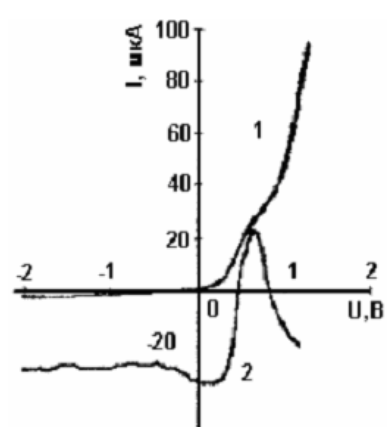
Фир.3



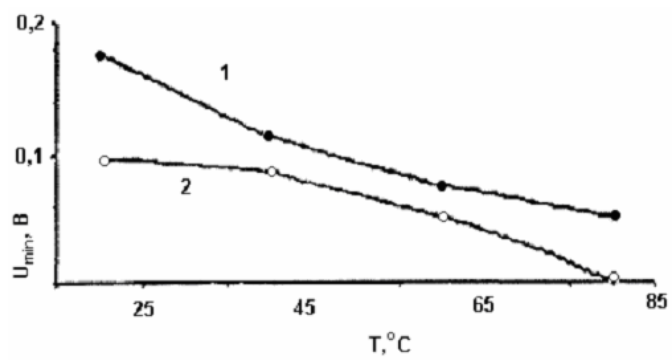
Фир.4



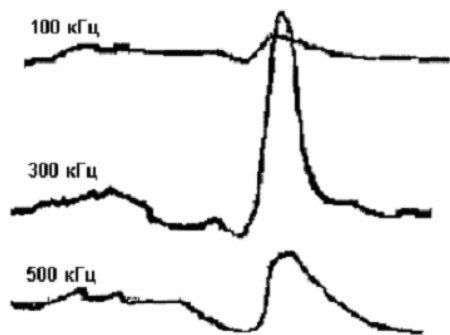
Фир.5



Фир.6



Фиг.7



Фиг.8