



1. Charakteryzacja rezystancyjnych czujników gazu

(na prawach rękopisu)

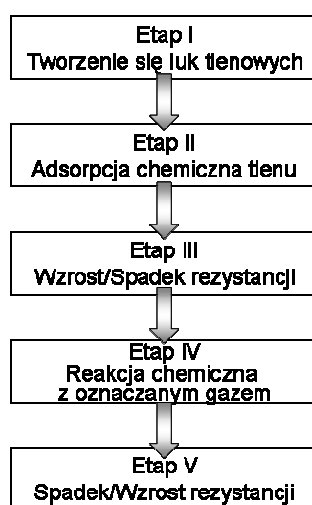
WSTĘP

Chemiczne rezystancyjne czujniki gazów produkowane od kilkadziesiąt lat są ciągle przedmiotem badań. Powodem tego jest ciągle zwiększający się obszar wymagający kontroli składu atmosfery oraz niewątpliwe zalety tych czujników tj. prosta konstrukcja i niska cena. Ponadto, mimo ogromnej ilości prac poświęconych tego rodzaju czujnikom, charakteryzują się one niewystarczającą selektywnością, ich wskazania zależą od prężności pary wodnej, a do niektórych zastosowań ich dolny poziom wykrywalności jest zbyt wysoki.

Powszechnie przyjęta zasada działania czujnika rezystancyjnego oparta jest na równowadze między lukami tlenowymi występującymi w tlenku półprzewodnikowym, a tlenem gazowym (1).



Procesy zachodzące podczas oznaczania gazów w tego rodzaju czujnikach są skomplikowane i charakterystyczne dla katalizy heterogenicznej. Można je przedstawić jako szereg następujących po sobie procesów chemicznych i fizycznych. Przyjmuje się, że w pierwszym etapie oznaczania (wykrywania) gazów, cząsteczki tlenu znajdujące się w atmosferze otoczenia ulegają adsorpcji chemicznej na powierzchniowych lukach tlenowych materiału sensorowego (rys. 1).

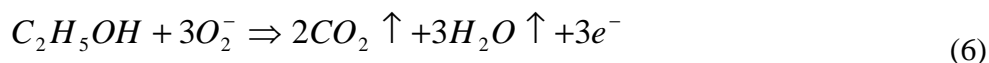


Rys. 1. Schemat zasady działania rezystancyjnego czujnika gazu.

Luki tlenowe powstają w procesie obróbki wysokotemperaturowej materiału gazoczułego (2). W drugim etapie tlen chemisorbowany na powierzchni materiału gazoczułego pobiera elektrony z półprzewodnikowej warstwy sensorowej. Wówczas na powierzchni materiału sensorowego następuje wzrost koncentracji jonów tlenu, których stopień utlenienia, a tym samym reaktywność zależy od temperatury (równania 3÷5).

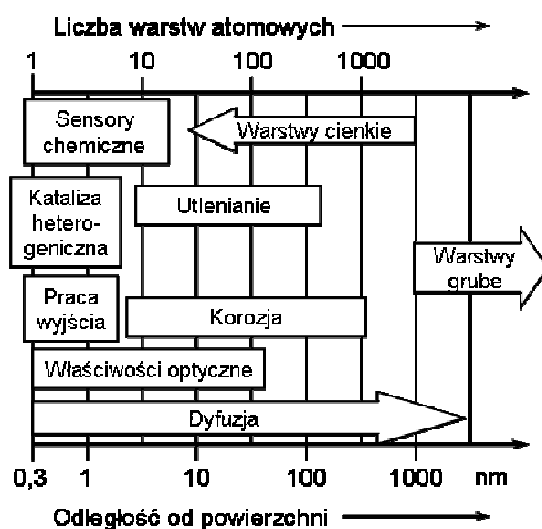


W wyniku tych reakcji w obszarze przypowierzchniowym powstaje warstwa zubożona lub wzbogacona, zależnie od typu przewodnictwa materiału sensorowego i zachodzi wzrost lub spadek rezystancji materiału sensorowego – etap III (rys. 1). W kolejnym etapie, umieszczając sensor w badanej atmosferze, cząsteczki oznaczanego gazu reagują z chemisorbowanymi jonami tlenu tworząc obojętne elektrycznie proste związki chemiczne ulegające desorpcji z powierzchni materiału sensorowego, np. (6).



W wyniku reakcji (6) elektrony pobrane przez tlen wracają do materiału sensorowego powodując wzrost ilości swobodnych nośników ładunku elektrycznego. Wzrost koncentracji elektronów w materiale sensorowym powoduje zmniejszenie szerokości warstwy zubożonej, a w konsekwencji wzrost przewodności materiału gazoczułego.

Warstwą, w której zachodzą powyższe reakcje, jest cienki obszar przypowierzchniowy o grubości rzędu pojedynczych nanometrów. Jego grubość zależy: od rodzaju materiału sensorowego, jego pracy wyjścia i koncentracji nośników (rys. 2).



Rys. 2. Przykłady zjawisk przypowierzchniowych.

Zależność sygnału wyjściowego (konduktancji lub rezystancji) rezystancyjnych czujników gazu od składu atmosfery gazowej i temperatury jest bardzo złożona. Naukowcy zajmującymi się tymi zjawiskami stosowali różne podejścia analityczne, aby opisać odpowiedź czujnika w funkcji składu badanej atmosfery. Niestety, jak już wspomniano, do tej pory nie udało się opracować uniwersalnego mechanizmu działania półprzewodnikowych czujników gazu, gdyż zachowanie się czujnika zależy od:

- rodzaju materiału gazoczułego,
- jego właściwości fizykochemicznych,
- sposobu jego syntezy,
- rodzaju domieszek,
- metody domieszkowania,
- konstrukcji czujnika,
- technologii wykonania czujnika,
- rodzaju oznaczanego gazu,
- temperatury,
- rodzaju i stężenia gazów interferujących.

Dlatego też odpowiedź sensora czyli zmiany jego konduktancji w funkcji składu badanej atmosfery gazowej wyznacza się eksperymentalnie i najczęściej opisuje następującymi zależnościami:

$$G_{gaz} = A \cdot p_{gaz}^n \quad (7)$$

$$R_{gaz} = A' \cdot p_{gaz}^{-n} \quad (8)$$

gdzie: G_{gaz} – konduktancja czujnika w atmosferze oznaczanego gazu, A – stała, n – wykładnik wyznaczany doświadczalnie, p_{gaz} – prężność cząstkowa oznaczanego gazu.

Reakcjom chemicznym zachodzącym podczas pracy czujnika towarzyszą procesy przeniesienia ładunku elektrycznego pomiędzy materiałem czujnikowym a atmosferą gazową i odwrotnie. Kinetyka tych procesów, zachodzących w części receptorowej, decyduje głównie o czułości, selektywności oraz czasie odpowiedzi i powrotu czujników. Natomiast wszystkie parametry użytkowe sensorów zależą od:

- efektywności części receptorowej,
- efektywności części aktuatorowej,
- cech właściwych dla konstrukcji sensora.

Najważniejsze parametry użytkowe czujników to:

- Czułość,
- Czas odpowiedzi i powrotu,
- Stabilność długoczasowa,
- Selektywność.

Czułość rezystancyjnych (S) czujników, powszechnie definiuje się jako stosunek konduktancji warstwy gazoczułej w badanej atmosferze do konduktancji w atmosferze

odniesienia (7). Zbyt duża czułość powoduje fałszywe alarmy, natomiast zbyt mała stwarza zagrożenie baraku wystąpienia sygnału wyjściowego w przypadku pojawienia się niebezpiecznych substancji.

$$S = \frac{G_{gaz}}{G_o} = A \frac{p_{gaz}^n}{G_o} = \frac{A}{G_o} \cdot p_{gaz}^n \quad (7)$$

gdzie:

G_o – konduktancja czujnika w atmosferze otoczenia, w tzw. atmosferze zerowej, p_{gaz} – prężność parcjalna oznaczanego gazu, n - wykładnik wyznaczany doświadczalnie.

Przyjmując, że konduktancja czujnika w atmosferze odniesienia jest wartością stałą można czułość określić następująco:

$$S = B \cdot p_{gaz}^n \quad (8)$$

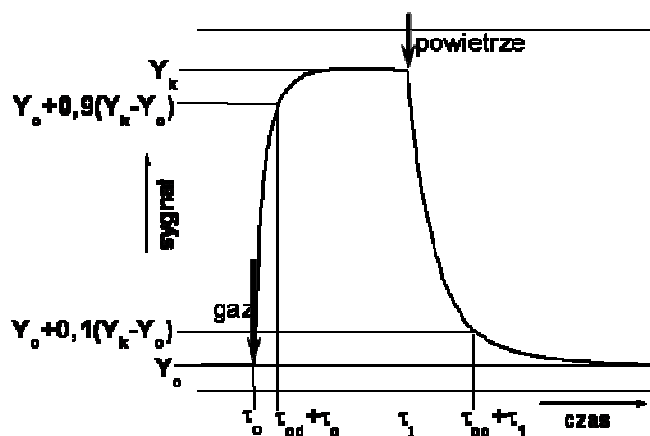
gdzie: B - stała.

Logarytmując powyższą zależność otrzymuje się zależność:

$$\lg S = \lg B + n \lg p_{gaz} \quad (9)$$

Zależność (9) można przedstawić wykreślając zależność czułości od prężności cząstkowej badanego gazu w układzie podwójnie logarytmicznym.

Czas odpowiedzi - to czas potrzebny do osiągnięcia dziewięciu dziesiątych różnicy pomiędzy ustalonymi wartościami sygnału wyjściowego po skokowej zmianie składu atmosfery (rys. 3). Analogicznie definiuje się czas powrotu. Akceptowalny czas odpowiedzi czujnika zależy od stopnia zagrożenia. Im jest ono większe tym czas odpowiedzi powinien być krótszy.



Rys. 3. Schemat zmian sygnału wyjściowego czujnika podczas skokowych zmian składu atmosfery.

Stabilność długoczasowa to przedział czasu, podczas którego czujnik pracuje poprawnie, tzn. obserwowane zmiany jego parametrów mieszczą się w akceptowalnym zakresie. Wymaga

się, aby nieprzerwany czas pracy czujnika wynosił minimum 6 miesięcy. Dobrze jest jeśli wynosi on więcej szczególnie w przypadku czujników stosowanych w nosach i językach elektronicznych.

Selektywność to bardzo istotny parametr użytkowy czujników chemicznych, lecz niezmiernie trudny do spełnienia. Dobra selektywność oznacza, że czujnik reaguje tylko na zmiany oznaczanego gazu lub danej grupy gazów.

1. Cel ćwiczenia:

- zapoznanie się ze stanowiskiem pomiarowym do detekcji gazów;
- zapoznanie się z budową i zasadą działania rezystancyjnych czujników;
- zapoznanie się z metodyką otrzymywania atmosfery pomiarowej zawierającej gazowy wodór;
- wyznaczenie czułości analizowanego rezystancyjnego czujnika gazu na oznaczany gaz.

2. Zadania do wykonania:

- obserwacja pod mikroskopem konstrukcji czujnika wykorzystywanego w ćwiczeniu;
- przygotowanie atmosfery zawierającej trzy różne koncentracje wodoru;
- ustawienie parametrów pracy czujnika w programie sterującym grzejnikiem oraz źródłem prądowo-napięciowym:
- odczytanie wartości R20 grzejnika czujnika,
- ustawienie wartości napięcia polaryzacyjnego z zakresu 50 mV do 2 V,
- ustawienie profilu zmian temperatury grzejnika: zakres temperatury pomiaru od 150°C do 750°C, liniowa zmiana temperatury czujnika z szybkością 2°C/s.,
- zbadanie odpowiedzi czujnika w atmosferze odniesienia (powietrze laboratoryjne) metodą temperaturowo-stymulowanej konduktancji;
- wykonanie pomiaru odpowiedzi czujnika w przygotowanych uprzednio atmosferach zawierających różne stężenia wodoru metodą temperaturowo-stymulowanej konduktancji;

3. Analiza otrzymanych wyników:

- zmierzyć wartość prądu elektrycznego w czasie, następnie wyznaczyć konduktancję materiału w funkcji temperatury;
- na podstawie temperaturowych zmian konduktancji wyznaczyć czułość sensora na analizowany gaz (stosunek konduktancji czujnika w atmosferze odniesienia do konduktancji w atmosferze zawierającej gazowy wodór).

4. Przygotować sprawozdanie zawierające:

- wstęp – charakterystyka wodoru w postaci gazu, zasada działania, konstrukcja i zdjęcia mikroskopowe badanego rezystancyjnego czujnika, schemat i krótki opis układu pomiarowego i parametrów pomiarowych;
- wyniki pomiarów – przedstawić wykresy zależności $I=f(\text{czas})$, $G=f(\text{czas})$, $\lg G=f(\text{temp.})$ oraz $S=f(\text{temp.})$, krótko opisać.
- analiza wyników – opisać w jakiej temperaturze zauważalny jest wpływ gazowego wodoru na odpowiedź czujnika,

- literatura – wyszczególnić pozycje przywołane w pracy.

5. Zagadnienia do przygotowania:

- rezystancja a konduktancja;
- czujnik chemiczny;
- wodór – właściwości;
- parametry czujników chemicznych;
- zasada działania rezystancyjnych czujników gazu;
- gazy utleniające/ redukujące.

6. Literatura:

H. Teterycz, „Grubowarstwowe chemiczne czujniki gazów na bazie dwutlenku cyny”
Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2005.