

# ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ ДЛЯ ПОЖАРНЫХ ИЗВЕЩАТЕЛЕЙ

На смену существующим пожарным извещателям на основе световых, тепловых, дымовых сенсоров, сообщающих: "Горим! Пора тушить очаг возгорания!", должны прийти извещатели, сообщающие "Внимание! Здесь возможно возгорание!"\* Быть может, хотя бы это приведет к уменьшению тех ужасающих потерь, которые приносят пожары стране. Статистика 2003 года такова: число пожаров 239286, потери свыше 72 млрд.руб., погибших 19275 чел. [1]. Пожарные извещатели на основе газовых сенсоров способны предупредить пожары на самых ранних стадиях возгорания. Для этого газовые сенсоры должны обладать достаточной чувствительностью (для водорода 0,00001–0,0002%, для угарного газа 0,0001–0,008%), достаточным быстродействием (2–5 с), низким энергопотреблением (менее 50 мВт), достаточной долговечностью (10–60 тыс. ч), стабильностью работы и низкой стоимостью (1–3 долл.). Определяющим фактором здесь явится возможность их массового производства, основой которого могут быть только микроэлектронная и мембранная технологии. Остановка за малым – где взять деньги?! Очевидно, что к этой проблеме должно быть привлечено государство. Ведь уменьшение потерь хотя бы на 1% даст вполне достаточные средства (0,72 млрд. руб.) для создания такого производства на современном оборудовании.

Последние исследования по газовой выделению из материалов при тлении и пиролизе показали, что вместе с большим количеством выделяющихся органических веществ всегда наблюдается присутствие угарного газа (CO) и водорода (H<sub>2</sub>). Их соотношение постоянно для большинства изоляционных и конструктивных материалов, что требует селективного измерения концентрации водорода и угарного газа, чтобы избежать ложных срабатываний от красок, духов, приготовления пищи, алкоголя и повысить надежность

А.Васильев,  
И.Олихов,  
А.Соколов



обнаружения пожара [2]. Существующие сенсоры не отличаются высокой селективностью даже у передовых зарубежных фирм [3].

На начальном этапе пожара, когда тлеет еще небольшое количество материала, "пожарные газы" растворяются в объеме помещения и их концентрация мала. Отсюда требование к порогу чувствительности сенсоров – от 0,0001% для CO и 0,00001% для H<sub>2</sub>. Требования к быстродействию сенсоров вытекают из скорости диффузии газов и конвекции воздушной массы в помещении, а также динамики развития пожароопасного процесса.

Приборы газовой системы обеспечения безопасности жилища должны быть комплексными и способными сигнализировать о возможных утечках газа из кухонных плит и систем газового и печного отопления. Для возможности одновременного измерения и низких концентраций пожарных газов и высоких концентраций (до 5%) горючих газов сенсор должен иметь динамический диапазон в четыре порядка, которым обладают только полупроводниковые сенсоры. Как видно из табл.1, разные типы сенсоров имеют свои области применения, но для противопожарных целей пригоден только полупроводниковый.

Стоимость извещателя для массового пользования, а только при массовом использовании можно добиться значительного снижения ущерба от пожаров и аварий, является определяющей. Для ее снижения необходимо развернуть массовое (сотни тысяч в год) произ-

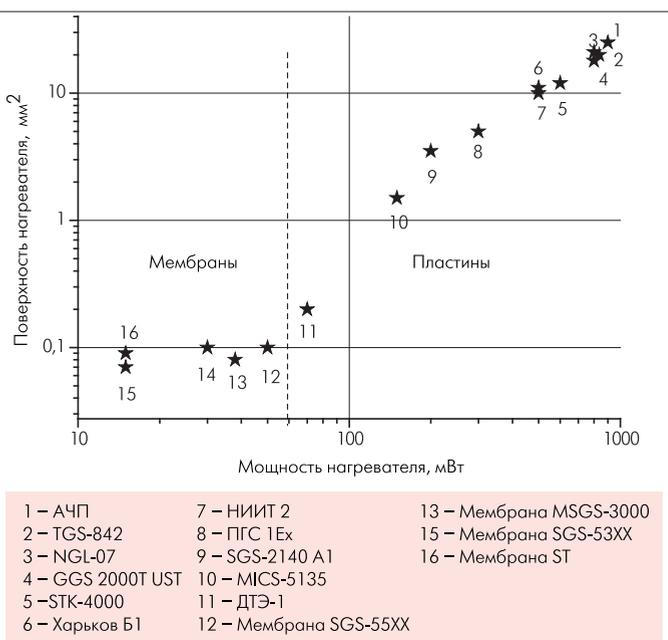


Рис. 1. Сравнение мощности нагревателей сенсоров в непрерывном режиме для температуры 450°С

\*ЭЛЕКТРОНИКА: НТБ, 2001, №4, с.26–29.



**Таблица 1. Области применения сенсоров для детектирования горючих (метан, пропан, водород) и токсичных газов (угарный газ, сероводород, хлор, озон, диоксид азота и т.д.)**

Сенсоры	Концентрация газа							
	0,00001%	0,0001%	0,001%	0,01%	0,1%	1%	10%	100%
Сенсоры для горючих газов: CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , H <sub>2</sub> , спирт	Полупроводниковые				Термокаталитические			
					Термокондуктометрические			
Сенсоры для токсичных газов: CO, H <sub>2</sub> S, Cl <sub>2</sub>	Полупроводниковые				Термокаталитические			
	Электрохимические				Оптические, ИК-спектра			

водство извещателей. За прошедшие 50 лет была проделана большая работа и созданы различные модели полупроводниковых сенсоров под конкретные задачи газоаналитики (табл.2). Отечественные ученые никогда не отставали от зарубежных в этой области и даже сейчас находятся на высоком уровне, особенно в понимании физико-химических процессов на поверхности сенсора [4]. Причина этого в том, что финансирование шло под оборонные задачи. К тому же развитие микроэлектроники дало возможность добиться значительных успехов в совершенствовании газочувствительных сенсоров.

**Энергопотребление.** В газоаналитических приборах самый энергоемкий объект – сенсор, в котором чувствительный элемент должен быть разогрет до рабочей температуры, достигающей 500°C. За его экономичность идет постоянная борьба. Как видно из графика на рис.1, энергопотребление постепенно удалось снизить с 1000 мВт почти до 10 мВт благодаря снижению размеров нагревателя. Такие сенсоры можно уже встраивать в мобильный телефон или в автономный пожарный извещатель.

Первоначально сенсоры представляли собой керамическую пластинку, на одной стороне которой нанесен методом трафаретной печати нагреватель из платиновой пасты, а на другой – газочувствительный слой (NGL-07 – 650 мВт, АЧП – 800 мВт, GGS 2000 – 800 мВт). Пластинка подвешена в воздухе между ножками держателя. При такой конструкции 30% тепла уходит через подвес, а ос-

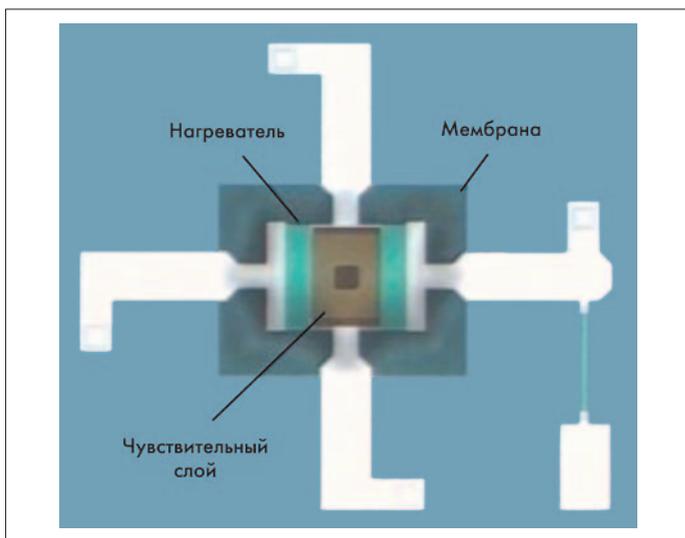
тальное тепло – через воздух ИК-излучением. Постепенно размеры уменьшились до 1мм<sup>2</sup>, а мощность упала до 200 мВт. Однако технология сборки требует много ручного труда, и низкая технологичность затрудняет массовое производство и поднимает себестоимость сенсора. Далее отказались от пластины-подложки и начали "лепить" сенсоры на проволочном нагревателе.

Впервые это применили японцы в своем сенсоре TGS 842. Габариты сенсора не позволили снизить мощность менее 600 мВт. Дальнейшее уменьшение габаритов и мощности удалось российским ученым, которые создали нагреватель из металлокерамического материала по толстопленочной технологии и тем самым значительно автоматизировали производство. Чувствительный элемент изготавливается как "слоеный пирожок" из керамических слоев различного назначения, и конечный размер чипа составляет всего 0,2x0,5x2,0 мм. Конструкция оказалась рекордно устойчивой к температурным ударам и до сих пор выпускается под маркой SGS-21XX из серии "Сенсис-2000" [5].

Лучшие полупроводниковые сенсоры имеют мощность 200 мВт, но дальнейшее уменьшение размеров нагревателя возможно только при использовании мембранной технологии. Существующие технологии изготовления мембраны из поликристаллического кремния не подходят для газовых сенсоров из-за невозможности длительной работы при высоких температурах (600°C) рабочего слоя сенсора. При этой температуре кремний окисляется в кислороде воздуха. Специально для газочувствительных сенсоров были разработаны многослойные мембраны из оксида и нитрида кремния, которые не разрушаются от высокой температуры и находятся на рамке из кремниевой пластины. За счет маленькой толщины мембраны (всего 1–2 мкм) и уменьшения размера нагревателя (менее 100x100мкм) удалось снизить энергопотребление сенсоров до

**Таблица 2. Характеристики полупроводниковых сенсоров**

Марка, тип	Фирма-изготовитель (страна)	Измеряемые компоненты	Мощность. Средняя мoзнь за цикл, мВт	Режим измерения (непрерывный/импульсный)	Нагреватель
АЧП-1	Украина	Горючие	800	Непрерывный	Подвес; Pt; 10 Ом
TGS-842 Серия 8	Figaro (Япония)	CH <sub>4</sub> (0,05–1%)	835	Непрерывный	Подвес; никром; 30 Ом
NGL 07	Capteur sensors (Великобритания)	CO (0,001–0,04%)	800	Непрерывный	Подвес; Pt; 16 Ом
GGS-2000T	UST (Германия)	CO (0,001–0,1%); H <sub>2</sub> ; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	800	Непрерывный	Подвес; Pt; 10 Ом
STK 4000	SenTech (Южная Корея)	CO (0,0001–0,01%)	600	Непрерывный, 5 В/120 мА	Подвес; Pt
НИИТ 2	НИИТ (Россия)	O <sub>2</sub> ; NO <sub>2</sub>	500	Непрерывный	Подвес; Au; 15 Ом
ПГС-1Ех	"Фармек" (Белоруссия)	CO+горючие	265	Непрерывный, 2,4 В/110 мА	Подвес; Pt
TGS-203 Серия 1	Figaro (Япония)	CO (0,005–0,1%)	295. 138	Импульсный, 60 с– 0,8 В, 90 с– 0,25 В	Подвес; никром; 1,7 Ом
SGS-2140 Серия "Сенсис-2000"	"Дельта-С" (Россия)	CO (0,0001–0,1%); H <sub>2</sub> (0,00001–0,03%); CH <sub>4</sub> (0,0001–1%)	215. 25	Импульсный, 1 с– .2,5 В нагрев, 9 с– 0 В	Подвес; Pt; 10 Ом
TGS-2442 Серия 2000	Figaro (Япония)	CO (0,001–0,03%)	250. 14	Импульсный, 14 мс–5 В нагрев, 236 мс–0 В	Наклеен; Ru <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; 1–7 Ом
MICS-5135	MIC (Южная Корея)	CH <sub>4</sub>	120	Непрерывный, 3,2 Ом/32 мА	100 Ом
ДТЭ-1	"Эприс" (Россия)	Горючие	70	Непрерывный	Подвес; Pt; 12 Ом
SGS-55XX Серии "Сенсис-2003"	"Дельта-С" (Россия)	CO; CH <sub>4</sub> ; H <sub>2</sub>	30. 1	Импульсный, 0,3 с– 2 В нагрев, 9,7 с–0 В	Мембрана; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; сквозные щели; Pt 250x250 мкм
MSG5 3000	Microsens (Швейцария)	CH <sub>4</sub> ; CO	37,8	Непрерывный, 1,8 В/21 мА	Мембрана 0,5x0,5 мм; Pt 150x150 мкм; 42 Ом
SGS-52XX Серии "Сенсис-2003"	"Дельта-С" (Россия)	CO; CH <sub>4</sub> ; H <sub>2</sub>	30	Непрерывный	Мембрана; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3мм; Pt 150x150 мкм
SGS-53XX Серии "Сенсис-2003"	"Дельта-С" (Россия)	CO; CH <sub>4</sub> ; H <sub>2</sub>	15	Непрерывный	Мембрана; SiO/SiN; 1,5x1,5 мм; Pt 100x100 мкм
ST	Венгрия	Горючие	15	Непрерывный	Мембрана; сквозные щели, Pt 120x70 мкм

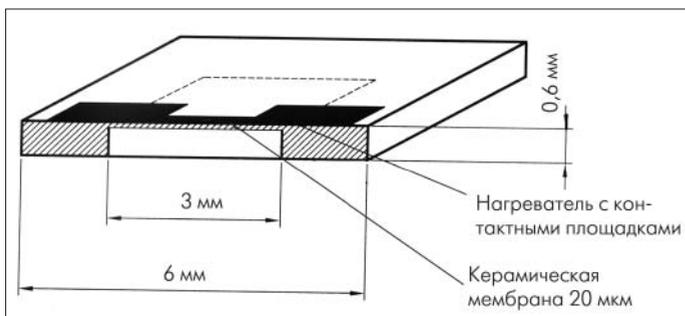


**Рис.2. Микромашинный чип газового сенсора фирмы Microchemical Systems**

10–30 мВт. Конструкция чувствительного элемента, при которой на большую кремниевую рамку выведены из горячей зоны большие контактные площадки, позволяет использовать стандартную автоматическую пайку и сварку, а значит полностью автоматизировать производство и сборку сенсора (рис.2). Это снизит стоимость газочувствительных сенсоров до стоимости обычных микросхем, т.е. до 1–3 долл., что ниже стоимости ныне производимых сенсоров (5–7 долл.). Должна, соответственно, снизиться и стоимость извещателей.

Как известно, микроэлектронная технология выгодна при массовом производстве свыше 100 тыс. изделий в год. В России разработаны сенсоры с мембранами из специального волокнистого оксида алюминия, как в сенсоре SGS 55XX, мощностью 50 мВт [6]. У них платиновый нагреватель и газочувствительный слой, выполненный по золь-гель технологии. Мембрана изготавливается отдельно путем анодирования алюминия, а затем приклеивается на керамическую пластину с заранее вырезанными окнами. Подобная технология позволяет эффективно производить сенсоры от 100 шт. на одной пластине и легко перестраиваться на новые модели (рис.3).

Дальнейшее снижение мощности достижимо при использовании периодического нагрева короткими импульсами тока. Впервые это было применено в японских сенсорах TGS 2442 для анализа CO. Эти сенсоры имеют среднюю мощность 14 мВт при импульсном режиме нагрева 250 мВт. Применение импульсного нагрева для мембранных сенсоров позволило снизить их среднюю мощность ниже 1 мВт [7]. Для приборов с автономным питанием это выигрыш в длительности работы в 10 раз.



**Рис.3. Конструкция микромашинного чипа, изготовленного с использованием мембраны из оксида алюминия**

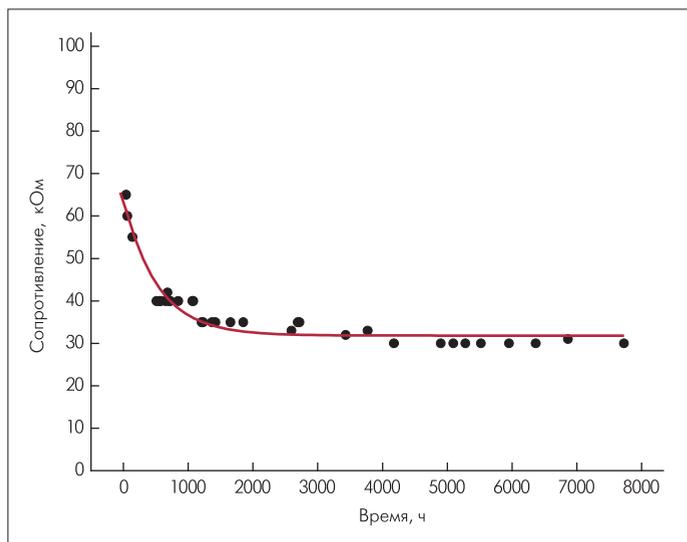
При импульсном нагреве мембрана испытывает колоссальные температурные напряжения, поэтому необходимо изготавливать специальные мембраны микромеханической обработкой. Сквозные окна в мембране создаются при травлении или лазерной резкой, что исключает ручной труд при сборке сенсоров. Подобная технология еще снижает мощность – до 10–15 мВт в непрерывном режиме и до 0,2 мВт при периодическом, как в сенсорах SGS 53XX серии "Сенсис-2003" [8].

**Селективность.** Полупроводниковые сенсоры чувствительны и к токсичным, и к горючим газам, но дифференцировать сигналы от разных веществ затруднительно, особенно в непрерывном режиме работы. Для повышения селективности проводится подбор катализаторов для газочувствительного слоя. Эти работы направлены на поиск специфических реагентов для наиболее часто встречающихся газов: CO, водорода, сероводорода, озона, диоксида азота и др. Достигнуты определенные успехи.

Более прогрессивный подход – глубокая обработка сигнала с сенсора. Следует заставить каждую молекулу, адсорбированную на чувствительном слое сенсора, откликнуться своим специфическим образом. Каждая адсорбированная молекула имеет свою энергию активации, по которой легко определить, какая это молекула. Метод активного воздействия на газочувствительный слой с адсорбированными газовыми молекулами называется пульсовым и впервые был применен для анализа CO в воздухе японской фирмой Figaro. Ее сенсор TGS 2442 серии 2000 способен достаточно селективно измерять CO от 0,001 до 0,03%. Недостаток конструкции – высокое энергопотребление до 240 мВт в импульсе и 14 мВт в среднем. Российские ученые пошли дальше и разработали сенсор SGS- 2140 серии "Сенсис-2003", способный в пульсовом режиме за один цикл измерить как концентрацию CO, так и концентрацию водорода и метана при их селекции с минимальным влиянием влажности [9]. Эти сенсоры пригодны для противопожарных систем. К сожалению, энергопотребление их велико (300 мВт в импульсе и 15 мВт в среднем), но принципы селективного выделения сигнала оказались правильными. Алгоритм обработки сигналов достаточно прост, и с ним может справиться микроконтроллер. Использование пульсового метода в мембранных сенсорах позволит снизить энергопотребление ниже 1 мВт и получить селективные и миниатюрные газоаналитические модули не только для пожарных извещателей, но для встраивания в различные бытовые приборы и системы обеспечения безопасности. Необходимо провести большие работы для уточнения корреляционных зависимостей между откликом полупроводниковой системы и составом сложных газовых смесей. Динамический пульсовый метод позволяет проводить самодиагностирование работоспособности сенсора и осуществлять проверку чувствительности в автоматическом режиме.

**Стабильность.** Стабильность газочувствительных сенсоров – это одна из самых проблемных характеристик. Сенсоры в отличие от микросхем не загерметизированы и постоянно находятся в контакте с высокоагрессивными веществами, поэтому для нагревателя используются платина и золото. Из-за высокой рабочей температуры происходит небольшой дрейф нагревателя (до 3% в год, рис.4), но это немного, поскольку погрешность приборов обычно выше 25% и раз в год проводится обязательная калибровка.

Чувствительные слои также испытывают экстремальное воздействие высоких температур до 600°C, при которых начинается неизбежное изменение свойств материала (сопротивления, газочувствительности и т.д.). Процесс старения сенсоров занимает не менее 100 ч и, как видно из графика на рис.5, далее он останавливается. Процесс старения существующих сенсоров, изготовленных по тол-

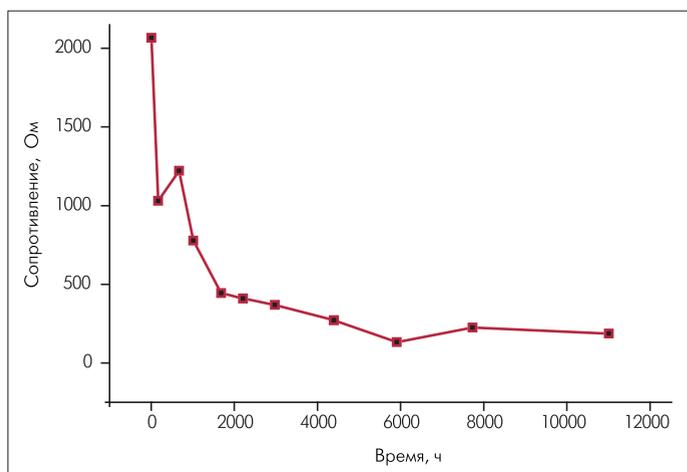


**Рис.4. Стабильность газочувствительного слоя полупроводникового слоя сенсора SGS-2111 в среде 1%-ного метана**

стопленочной технологии, хорошо изучен и прогнозируем, поскольку применяются хорошо исследованные материалы. При использовании новых тонкопленочных конструкций в качестве нагревателей резко ускоряются процессы окисления и механического разрушения тонкослойного материала нагревателя, токоподводящих дорожек и мембран. При разработке извещателей может быть использован богатый опыт отечественных оборонных предприятий по созданию приборов для экстремальных условий в ядерной и космической отраслях.

**Газочувствительные слои.** Как уже отмечалось, в качестве газочувствительных слоев используются оксиды металлов, и естественно было бы использовать стандартную микроэлектронную технологию, например нанесение на поверхность сенсора нужного металла с помощью термического или магнетронного распыления и последующее окисление этого металла. К сожалению, эти методы обеспечивают получение газочувствительных слоев очень низкого качества и механически непрочных. Причина в том, что чувствительность обеспечивают определенные дефекты на поверхности частиц оксида, образующиеся в специальных условиях, которые создать на готовом сенсоре невозможно.

Наиболее распространена для сенсорики золь-гель технология, по которой из раствора конденсируют наночастицы оксида метал-



**Рис.5. Старение газочувствительного слоя полупроводникового сенсора SGS-2140**

ла, а затем наносят их в виде пасты на поверхность сенсора. После просушки и запекания образуется пористый керамический газочувствительный слой с хорошей адгезией к основанию. При использовании мембранных конструкций размеры нагревателя становятся соизмеримы с толщиной газочувствительной пленки, и при тепловом ударе в момент включения может произойти отслоение. Поэтому для мембран следует использовать метод лазерной абляции, при котором импульс лазера испаряет мишень из оксида металла (можно даже изготовить мишень с добавками катализатора) и микрокапли оксида в горячем состоянии оседают на рабочей поверхности сенсоров, расположенных вокруг мишени. Образуется тонкий, прочный, пористый и высокочувствительный слой оксида. Эта технология пригодна и для массового конвейерного производства сенсоров. Ученые всего мира ищут новые материалы, например используют алмазоподобные пленки и фуллерены, а также органические материалы, которые обеспечивают снижение рабочей температуры и мощности.

Нарождается новый класс пожарных извещателей, предназначенных для предотвращения пожара. Массовое распространение подобных извещателей сдерживается не только отсутствием законодательных актов, регламентирующих их применение, но и технологии массового производства полупроводниковых сенсоров. На мировом рынке противопожарных извещателей уже появились комплексные приборы с газочувствительным сенсором, значительно повышающим достоверность обнаружения возгорания на ранних стадиях и снижающим число ложных срабатываний (извещатели фирм: Bosch, Apollo, System Sensor, Novar и др.). В России тоже появились две модели газовых пожарных извещателей на полупроводниковых сенсорах (СГС-99 и "Эксперт").

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пожарная статистика. Отчет №9 Center of Fire Statistiks (www.CTIF.ORG). Москва, июнь 2003.
2. **Васильев А.А., Олихов И.М.** Способ раннего определения пожара. Заявка РСТ/RU01/0037, 11.06.2001 (положительное решение).
3. Каталог продукции фирмы Figaro (www.figarosensor.com).
4. **Васильев А.А.** Физико-химические принципы конструирования газовых сенсоров на основе оксидов металлов и структур металл/твердый электролит/полупроводник. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. д-ра техн. наук. – М., 2004.
5. Каталог "Газовые сенсоры серии СЕНСИС-2000 и СЕНСИС-2003" (www.DeltaPro.ru).
6. **Васильев А.А., Гогиш-Клушин С.Ю.** и др. Новый подход к микромашиной технологии изготовления сенсоров: микроэлектронные чипы с тонкой мембраной из оксида алюминия. – Сенсор, 2002, № 3.
7. **Soichi Tabata, Katsuki Higaki, Hisao Ohnis, Takuya Suzuki, Kenji Kunihara, Mitsuo Kobayashi.** A micromachined gas sensor on a catalytic thick film|SnO<sub>2</sub> thin film bilayer and a thin film heater.
8. **Furjes P., Adam M., Ducs Cs., Zettner J., Barsony I.** Thermal effects by the sensitive coating of calorimetric gas sensors. –Digest of Technical Papers 18th European Conference on Solid-State Sensors September 12–15, 2004 Rome, Italy.
9. **Sokolov A.V., Vasilev A.A. and Senkin.** CO and H<sub>2</sub> Response Selection Using Semiconductor Sensor Signal in CO|H<sub>2</sub>|Air Gas Mixture. –Evrosensors 18 proceedings p. 606 Rome, 2004.