

Суад Зухер Эль-Салим,
доктор физико-математических наук, профессор
ГОСНИИ «Химаналит», г. Санкт-Петербург

Петрушин Игорь Евгеньевич,
кандидат техн. наук, доцент,
Военно-космическая академия им. А.Ф.Можайского,
г. Санкт-Петербург

Никифоров Владимир Александрович,
Военно-космическая академия им. А.Ф.Можайского,
г. Санкт-Петербург

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ АДСОРБЦИОННЫХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПАРОВ КОМПОНЕНТОВ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ В ВОЗДУХЕ

Аннотация. В работе представлен перспективный метод контроля паров компонент жидких ракетных топлив без применения каких-либо расходных материалов и дополнительных операций по подготовке проб к измерению. Метод основан на применении полупроводниковых сенсоров, из которых сформирована мультиканальная аналитическая система, соответствующая требованиям газового анализа по чувствительности, селективности и стабильности измерений.

Ключевые слова: полупроводниковые адсорбционные датчики, компоненты ракетных топлив, селективность, электронная микроскопия.

Введение

В настоящее время проблема контроля утечек компонентов ракетных топлив (КРТ) и других токсичных составляющих жидких топлив актуальна и требует достоверных решений для повышения уровня безопасности.

Традиционные химические методы измерений не позволяют обеспечить аналитический контроль загрязнителей в соответствии с современными требованиями. В основном, для контроля паров КРТ используются фотоколориметрические, в меньшей степени, электрохимические методы, требующие дополнительных расходных материалов, специальных условий по применению и достаточно сложного методического обеспечению [1].

Задача оперативного контроля загрязнений, возникающих вследствие утечек КРТ, успешно решается с помощью полупроводниковых адсорбционных сенсоров, как наиболее оптимальных сегодня первичных преобразователей, имеющих высокие параметры по чувствительности, стабильности и селективности.

Разработанные полупроводниковые сенсоры позволяют одновременно контролировать как пары КРТ, так и продукты их распада, в воздухе, в водных и других растворах, а также в почвах и грунтах.

Для решения задачи мониторинга окружающей среды значительный интерес представляют металлооксидные полупроводниковые адсорбционные датчики, изготовленные на основе SnO_2 , ZnO , Cu_2O , TiO_2 , NiO , In_2O_3 и ряда других соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами.

Модификация оксидами металлов-катализаторов и электроуправляющими примесями, расширяет спектр применения полупроводников в качестве газочувствительных элементов в приборах и системах аналитического контроля примесей паров в воздухе.



Главной проблемой, не позволяющей до последнего времени активно использовать полупроводниковые адсорбционные сенсоры в газовом анализе - их недостаточная селективность к определяемому компоненту и нарушение стабильности электрофизических параметров. Разработанная технология группового изготовления сенсоров, модификация топологических решений отдельных элементов и формирование мультисенсорных систем позволяют устранить проблемы, связанные с селективностью и стабильностью параметров измерений полупроводниковыми первичными преобразователями, и применять их в качестве детекторов в различных областях аналитического контроля.

Методы электронной микроскопии позволяют оценить качество формирования поверхности газочувствительного элемента и других составляющих компонент, входящих в общую топологию сенсора: контактных площадок и нагревателя (рис. 1).

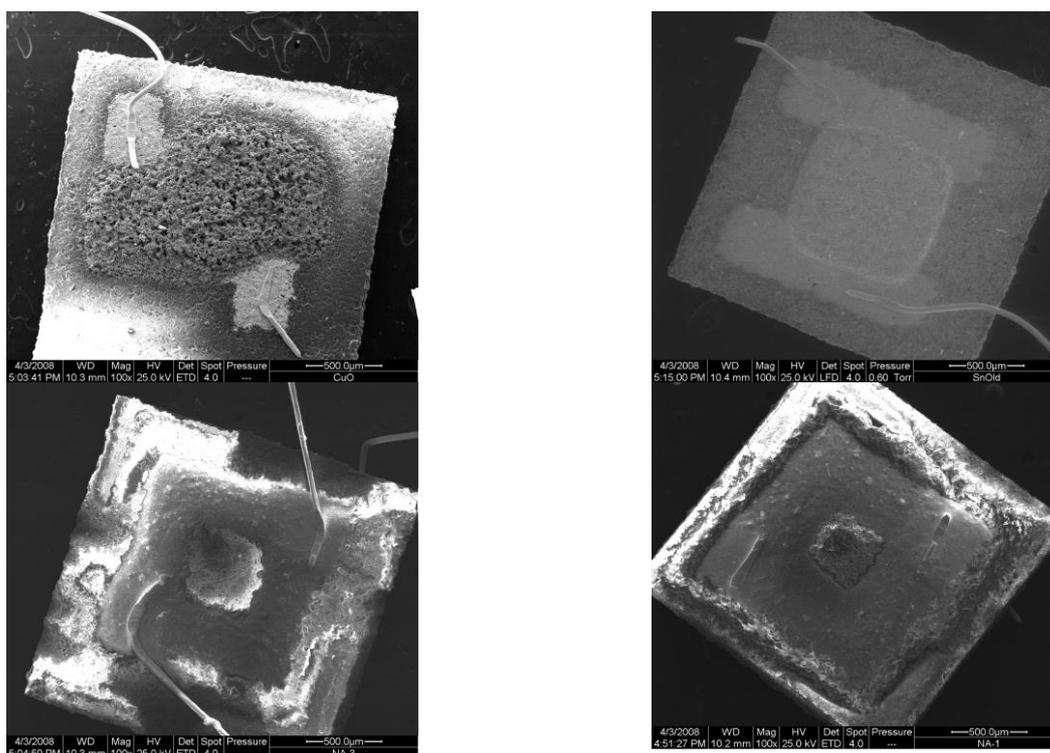


Рис. 1 .Топология чувствительного слоя и нагревательного элемента полупроводниковых адсорбционных сенсоров

Для повышения функциональности и достижения необходимой миниатюризации, изготавливаемые по толстопленочной технологии газочувствительные сенсоры, размещены на одной электронной плате. Разработанная плата – микросборка позволяет разместить сразу 4 микрочипа (четыре аналитических канала). На рисунке 2 показаны эскизы платы - микросборки.

Микросборка позволяет расширять количество аналитических каналов кратно 4 и осуществить интеграцию газочувствительных сенсоров с микроконтроллерами, обеспечивающими выполнение основных этапов алгоритма работы и хранение первичной информации в соответствии с базой данных, содержащей обнаруживаемые примеси, типы сенсоров и электрофизические параметры работы.



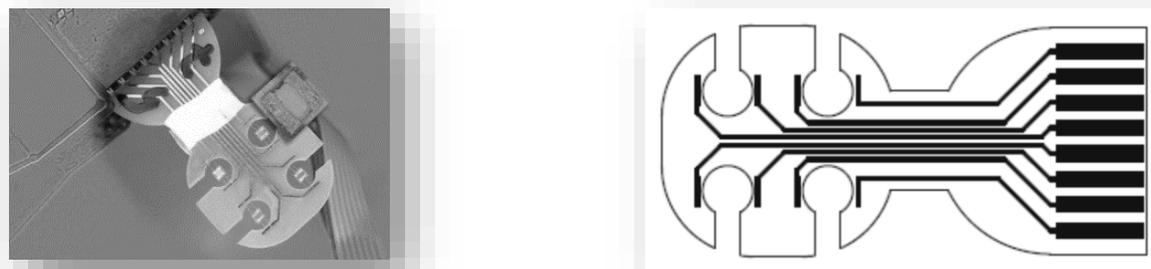


Рис. 2 .Конструкция несущей платы для микрочипов (4 канала)

Детектор, составленный из полупроводниковых сенсоров, позволяет обнаруживать практически весь перечень КРТ без применения дополнительных расходных материалов и каких-либо особых условий – достаточно выбрать соответствующий режим работы провести измерения (рис. 3).

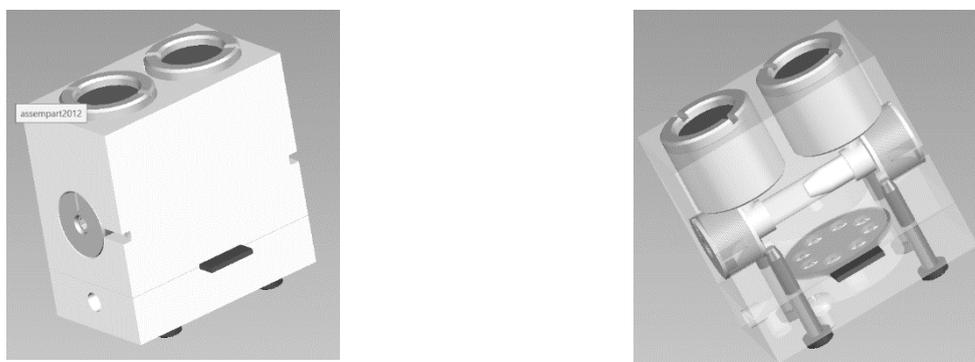


Рис. 3. Детектор, построенный на основе полупроводниковых сенсоров

Для стабилизации значений измеряемого падения напряжения в алгоритме обработки результатов измерений применяется дифференциальное сглаживание с параметром интерполяции $p \in]0, 1[$, проводимое по закону $U(t) = pU(t + 1) + (1 - p)U(t)$.

Аналитическим сигналом сенсора является преобразованное изменение падения напряжения на каждом канале вследствие хемосорбции примеси. При этом каждый сенсор, входящий в состав детектора, может отличаться по составу и значением рабочей мощности.

Z-преобразование рассчитывается по правилу:

- измерение $U(t)$;
- сглаживание $U(t)$ по закону: $U(t) = pU(t + 1) + (1 - p)U(t)$;
- расчет накопленного среднего: $\langle U(t) \rangle = \frac{1}{t} \sum U(t)$;
- Z-преобразование: $|U(t) - \langle U(t) \rangle|^2$.

По установленным динамическим статистическим моментам определяется время достижения равновесия при заданной мощности и соответствующий размах. Затем рассчитывается интегральная скорость. Рассчитанная константа в силу кинетического характера измерений ставится в соответствии с концентрацией той или иной примеси:

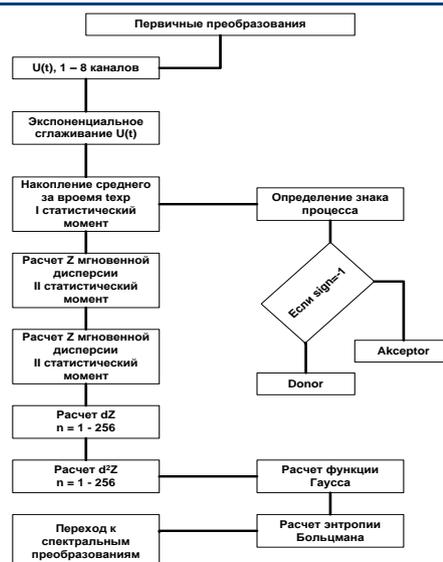
$$k = \frac{dz}{dt} \equiv \frac{\Delta Z}{t_{\text{exp}}}, C = A(P)k + B(P).$$

Блок схема физического и расчетного алгоритма приведена на рисунке 4.





Физический алгоритм измерений



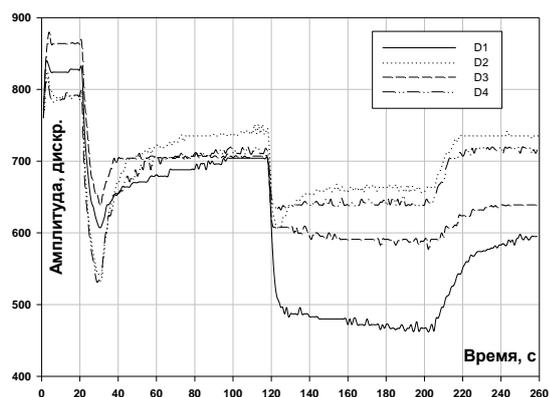
Структурная схема первичных преобразований

Рис. 4. Структурные схемы физических процессов и первичных преобразований

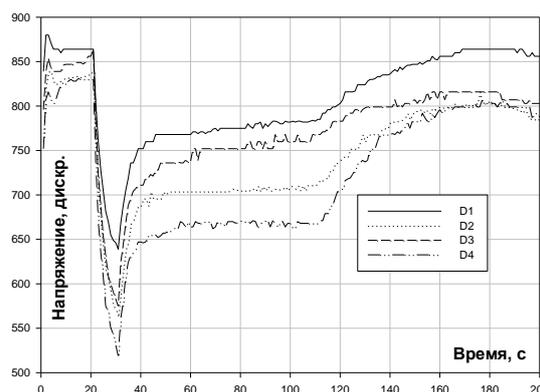
Несимметричный диметилгидразин представляет собой гигроскопичную, водорастворимую, бесцветную жидкость с неприятным запахом, характерным для органических аминов. В системе жидкостных ракетных двигателей работает совместно с окислителем, в качестве которого используют тетраоксид азота (ТА) или азотную кислоту (АК).

Оптимальная рабочая мощность, при которой наблюдается максимальный индикационный эффект для паров амила не превышает 150 мВт, для гептила – выше 300 мВт.

На рисунке 5 приведены измерения падения напряжения, проведенные по алгоритму определения паров КРТ при мощностях нагрева 150 мВт для амила и 300 мВт – для гептила.



Индикационный эффект при определении амила при рабочей мощности 150 мВт



Индикационный эффект при определении гептила при рабочей мощности 200 мВт

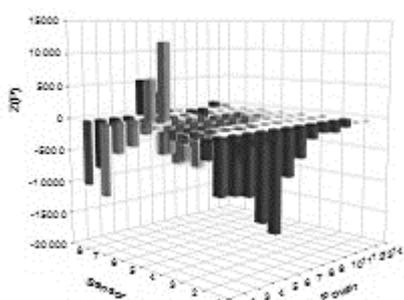
Рис. 5. Аналитические сигналы сенсоров при измерении паров АТ и НДМГ



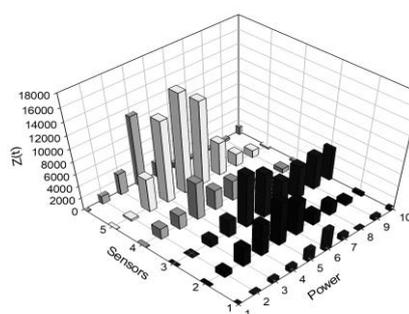
На приведенных рисунках видно, что при хемосорбции тетраоксида азота электропроводность всех датчиков системы уменьшается (соответственно растет омическое сопротивление), что соответствует ацепторному характеру определяемого вещества, при адсорбции НДМГ – электропроводность растет, то есть, омическое сопротивление уменьшается, что соответствует донорным свойствам вещества-аналита.

Выбор датчиков (сенсоров) осуществляется на основании физико-химических свойств определяемых компонент – в данном случае - паров компонент ракетных топлив: НДМГ и АТ. Сенсоры, позволяющие селективно обнаруживать целевые вещества (НДМГ и АТ) имеют следующие составы: $\text{SnO}_2:\text{Ni}$, $\text{SnO}_2:\text{Fe}$, $\text{SnO}_2:\text{Co}$ для окислителей, и $\text{SnO}_2:\text{Ag}$, $\text{SnO}_2:\text{Zn}$ для топлив.

Для каждого типа сенсоров определены условия и параметры измерения: тип сенсора, мощность нагрева газочувствительного слоя, время экспозиции, частота измерений и шаг дифференцирования. Результаты измерений приведены на рисунке 6.



Индикационный эффект по тетраоксиду азота



Индикационный эффект по НДМГ

Рис. 6. Чувствительность и селективность для паров КРТ.

Заключение

Показана принципиальная возможность создания аналитической системы контроля на основе полупроводникового мультисенсорного детектора, для регистрации примесей компонент ракетных топлив в воздухе. Применение физических и конструктивных решений позволяют:

- достичь необходимой селективности расширением количества аналитических каналов – формирование мультисенсорных систем;
- достичь высокой чувствительности благодаря формированию развитой поверхности;
- достичь высокой стабильности благодаря разработанной технологии изготовления первичных преобразователей – полупроводниковых газочувствительных сенсоров.

Список литературы:

1. С. Carlone, A. Beliveau, N.L. Rowell. J. Luminesc., 47, 309, 1991.
2. V. Yu. Ivanov, Yu.G. Semenov, M. Surma, M. Godlewski. Phys. Rev. B, 54 (7), 4696, 1996.
3. I.V. Ignatiev, I.E. Kozin, W. Ren, S. Sugou, Y. Masumoto. Phys. Rev. B, 60 (2), R14001, 1999.
4. Эль-Салим С.З. / Перспективы применения полупроводниковых мультисенсорных устройств в газовом анализе/ С.З. Эль-Салим, О.В. Черемисина, Е.А. Черемисина // Нанотехнологии. Изд. Руда и металлы. № 1, 2008. С. 6-21.
5. Эль-Салим С.З. / Система обнаружения отравляющих и других токсичных веществ в воздухе / С.З. Эль-Салим, О.В. Черемисина // Химическая безопасность, № 5, 2013, с. 24-38.

