

K. ф.-м. н. В. Н. КАБАЦИЙ

Украина, Мукачевский государственный университет
E-mail: vm@msu.edu.ua

Дата поступления в редакцию
17.03 2010 г.

Оппонент д. т. н. В. В. ДАНИЛОВ
(ДонНУ, г. Донецк)

ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СЕНСОРЫ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

Разработанные сенсоры метана и диоксида углерода учитывают особенности спектральных характеристик источников и приемников излучения среднего ИК-диапазона спектра и обладают высокой чувствительностью.

Актуальной задачей в области контроля технологических процессов в промышленном производстве и теплоэнергетике, экологического контроля выбросов загрязняющих газов в атмосферу является измерение концентрации молекулярных компонентов газовой смеси. Загрязняющие атмосферу газы образуются при неполном сгорании топлива в двигателях автомобилей и различных печах, выделяются из современных отделочных материалов и упаковок при их тлении или горении, а также при пиролизе или нестандартных режимах функционирования электрооборудования. Эффективно оценить состояние атмосферы и концентрацию вредных газов в ней можно только при условии объективного контроля инструментальными средствами.

На практике для анализа состава многокомпонентных газовых смесей широко используется метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. Наличие узких селективных полос поглощения разной интенсивности в средней ИК-области спектра, характерных для каждого анализируемого компонента, позволяет выбирать оптимальные условия для измерения концентрации паров воды, метана, оксида и диоксида углерода. В последние годы наблюдается переход от традиционных средств анализа газа, в которых используются лампы накаливания, оптические фильтры и механические модуляторы излучения, к многофункциональным приборам газового анализа нового поколения, разработанным и изготовленным на современной элементной базе [1, 2]. Учитывая, что основными элементами современного оптоэлектронного сенсора являются полупроводниковые источники и фотоприемники ИК-излучения, для достижения высокого КПД сенсора необходимо, чтобы параметры его составных частей были согласованы по спектральным характеристикам, быстродействию, температурным свойствам и габаритам. Помимо этого, источники ИК-излучения, применяемые в оптоэлектронных сенсорах, должны обладать достаточно узкой направ-

ленностью излучения и работать при сравнительно небольших значениях входного тока. Поэтому совершенствованию полупроводниковых источников ИК-излучения уделяется большое внимание. Не менее важным является и выбор фотоприемника, который должен обладать не только высокой эффективностью преобразования падающего на него излучения в электрический ток, но и требуемым спектральным расположением фоточувствительности и быстродействием [3].

Использование полупроводниковых источников и фотоприемников ИК-излучения существенно повышает чувствительность, селективность, быстродействие, экономичность и надежность спектроабсорбционных приборов анализа состава газовых смесей, значительно уменьшает их габариты и материалоемкость, а также позволяет автоматизировать процесс измерения, применять непрерывный контроль состояния окружающей среды и промышленных процессов [4, 5].

Настоящая работа посвящена разработке оптоэлектронных сенсоров метана и диоксида углерода с использованием многоэлементных полупроводниковых источников излучения и фотоприемников, работающих в спектральном диапазоне 2,5—5,0 мкм.

Многоэлементные полупроводниковые источники ИК-излучения в области спектра 2,5—5,0 мкм

Излучающие активные элементы (АЭ) полупроводниковых источников, работающих при комнатной температуре, с *p*—*n*-переходами и высокими коэффициентами инжекции при электролюминисценции, изготовлены на базе твердых растворов InGaAs/InAs и InAsSbP/InAs методом жидкостной эпитаксии [2]. Активные элементы изготавливались в виде правильно-го треугольника размерами 0,5×0,5×0,5 мм толщиной 250—300 мкм. Торцевые грани АЭ получались скрайбированием структур по плоскостям спайности (I00) и не требовали дополнительной механической и химической обработки. Точечный контакт (диаметром около 150 мкм) наносился на грань, через которую выводится излучение, а сплошной контакт — на противоположную грань. Для повышения внешнего квантового выхода на излучающие АЭ наносилось оптическое покрытие, выполняющее одновременно роль защитного, просветляющего и фокусирующего покры-

тия. В качестве материалов для оптического покрытия использовались халькогенидные стеклообразные полупроводники (**ХСП**) на базе многокомпонентных систем Ge(Pb)–Sb(Bi,Ga)–S(Se) [6]. Оптические покрытия из ХСП наносились путем заливки плоских АЭ и имели вид полусферической или куполовидной поверхности. Изменением химического состава ХСП можно решать проблему согласованности коэффициентов термического расширения активного элемента, корпуса и оптического покрытия.

Оптическое покрытие из ХСП в виде вытянутой полусферы сужает диаграмму направленности излучения вдоль оптической оси от 160 до 40° и повышает мощность излучения АЭ в 2,5–3 раза. При использовании оптического покрытия в виде цилиндрической поверхности с полусферическим куполом удалось сузить диаграмму направленности излучения до 15° и увеличить мощность излучения в 3,5–4 раза [5]. Разработанная нами технология нанесения оптического покрытия на излучающие АЭ обеспечивает удовлетворительную воспроизводимость геометрии стеклянного купола [7].

Конструкции полупроводниковых источников излучения [2, 6–9] разработаны такими, что позволяют разместить несколько АЭ на одном теплопроводном основании или на полупроводниковом микрохолдингах, причем АЭ могут излучать волны одной или разной длины, а их питание осуществляется раздельно в непрерывном или импульсном режиме. Комплексные исследования электрофизических и оптических параметров активных элементов позволили определить оптимальные составы твердых растворов для их изготовления, обеспечивающие такое излучение АЭ, длина волны которого была бы согласована с длиной волны собственного поглощения соответствующего газа или компонента газовой смеси (рис. 1). Практический интерес представляют волны длиной 2,9; 3,32; 4,27 и 4,67 мкм, соответствующие селективным полосам поглощения паров воды, метана, углекислого газа, оксида углерода.

Вследствие изменения ширины запрещенной зоны материалов A^3B^5 с повышением температуры внеш-

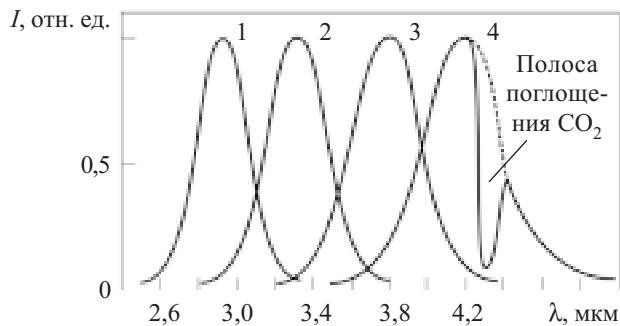


Рис. 1. Зависимость интенсивности излучения p – n -перехода различных АЭ от длины волн излучения λ при $T=300$ К, согласованной с максимумом полосы собственного поглощения различных газов:

1 — $\lambda=2,9$ мкм (пары воды); 2 — $\lambda=3,32$ мкм (метан); 3 — $\lambda=3,9$ мкм (используется для опорного канала в сенсоре); 4 — $\lambda=4,27$ мкм (диоксид углерода)

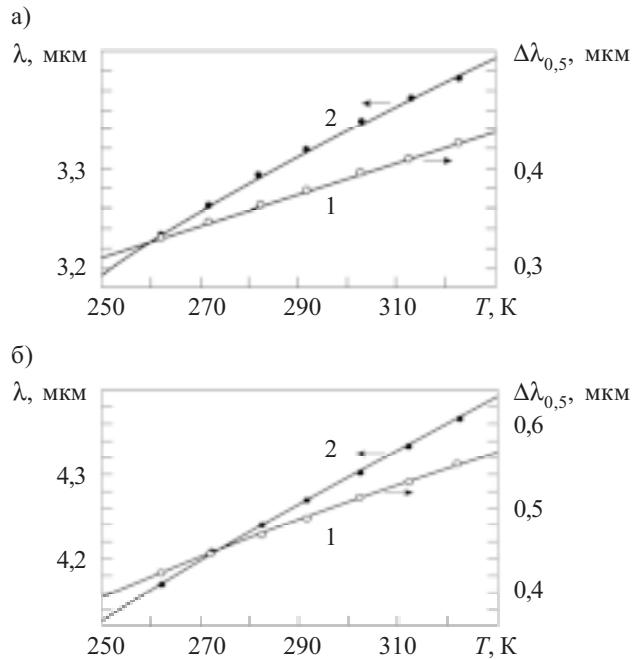


Рис. 2. Температурные зависимости спектрального положения максимума в спектре излучения (1) и полуширины спектра (2) излучения активных элементов, используемых в сенсоре метана (а) и диоксида углерода (б)

ней среди спектральные характеристики излучающих АЭ, изготовленных на их основе, смещаются в длинноволновую область спектра. Изменение температуры АЭ происходит также вследствие разогрева p – n -перехода при увеличении прямого тока через него. Поэтому при проектировании и изготовлении оптоэлектронных сенсоров газа необходимо знать и учитывать температурный коэффициент смещения максимума в спектре излучения АЭ. Спектральные характеристики АЭ измерялись в диапазоне температуры 250–330 К. На основании этих измерений для АЭ, используемых в оптоэлектронных сенсорах метана и диоксида углерода, были определены температурные зависимости спектрального положения максимума в спектре излучения и полуширины спектра при значении прямого тока, проходящего через АЭ, $I=200$ мА, длительности импульсов $t=500$ мкс и частоте их следования $v=10^3$ Гц (рис. 2).

Для измерения мощности излучения АЭ в области спектра 2,5–5,0 мкм использовалась интегрирующая сфера и калибровочный охлаждаемый PbSe-фотоприемник. Внутренняя поверхность сферы диаметром 80 мм покрывалась деформированной алюминиевой фольгой с коэффициентом диффузного отражения 0,9–0,92. Источник ИК-излучения и фотоприемник (**ФП**) расположены на противоположных сторонах сферы и разделены между собой диффузно рассеивающим экраном. Мощность излучения рассчитывалась с учетом свойств интегрирующей сферы по формуле

$$P = \frac{4D^2(1-\beta)U}{d^2S_p},$$

где D — внутренний диаметр сферы;
 β — коэффициент диффузного отражения поверхности сферы;
 U — электрический сигнал на выходе ФП;
 d — диаметр чувствительной площадки ФП;
 S_p — интегральная чувствительность ФП по отношению к ис- следуемому источнику излучения.

До начала измерений интегрирующая сфера продувалась осущененным азотом, объем которого в десять раз превышал объем сферы. Мощность излучения АЭ измерялась с погрешностью не более 15% в диапазоне температуры 250—330 К при плотности J прямого тока I , проходящего через АЭ, от 1 до 10^3 А/см². Длительность τ прямоугольных импульсов тока изменилась от 25 до 500 мкс при частоте v их следования от 10 до 10^6 Гц. Результаты исследования АЭ при $v=10^3$ Гц, $\tau=500$ мкс представлены на рис. 3. Как видно, для всех исследуемых АЭ мощность излучения при $I=200$ мА уменьшается с повышением температуры (рис. 3, а).

Зависимость мощности излучения АЭ от величины прямого тока через $p-n$ -переход измерялась при $T=293$ К (рис. 3, б).

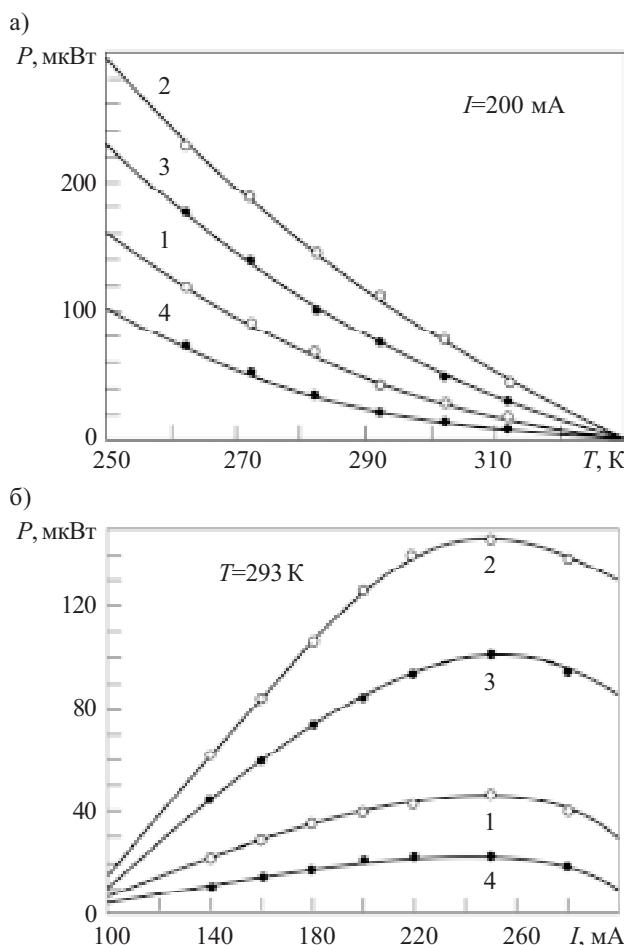


Рис. 3. Зависимость мощности излучения от температуры (а) и от прямого тока через $p-n$ -переход (б) активных элементов, имеющих различную длину волнны максимального излучения λ_{\max} (в мкм):
1 — 2,9; 2 — 3,32; 3 — 3,9; 4 — 4,27

На этом рисунке видно, что при увеличении прямого тока через $p-n$ -переход вплоть до 250 мА (25 А/см²) мощность излучения для всех исследуемых АЭ увеличивается, достигая насыщения, после чего начинает уменьшаться с увеличением тока вследствие нагревания $p-n$ -перехода. Изменение режима работы АЭ ($v=10$ Гц, $\tau=25$ —50 мкс) приводит к тому, что $p-n$ -переход не успевает нагреться даже при токе 7 А (700 А/см²), а мощность излучения возрастает в несколько раз.

Увеличение плотности тока через $p-n$ -переход приводит к смещению максимума в спектрах излучения АЭ в длинноволновую область и к увеличению полуширины спектров. Так, для активных элементов, изготовленных на базе твердых растворов (TP) InGaAs (область излучения 2,8—3,6 мкм), смещение максимума излучения и увеличение полуширины спектров излучения наблюдается при плотности тока 25 А/см². Для активных элементов, изготовленных на базе TP InAsSbP (область излучения 3,8—5,0 мкм), такие изменения наблюдаются уже при плотности тока 10 А/см².

Таким образом, приведенные результаты указывают на необходимость температурной стабилизации активных элементов при использовании их в оптоэлектронных сенсорах газов. Применение различных типов полупроводниковых микрохолодильников, работающих на эффекте Пельтье, позволяет стабилизировать спектральное положение максимума в спектре излучения АЭ, а также увеличить на 20% мощность излучения за счет увеличения прямого тока через $p-n$ -переход. Вместе с тем, использование таких микрохолодильников существенно увеличивает потребляемую мощность источника излучения, усложняет его конструкцию и уменьшает надежность. В то же время, указанное поведение мощности излучения и спектральных характеристик АЭ позволяет управлять этими параметрами с помощью прямого тока через $p-n$ -переход [2].

Фотоприемники ИК-излучения в области спектра 2,5—5,0 мкм

Приемники оптического излучения являются неотъемлемыми элементами современной аппаратуры для оптической обработки информации. Основным условием использования фотоприемников в составе сложных оптоэлектронных устройств является правильный выбор типа приемника излучения. Спектральный диапазон чувствительности ФП должен быть согласован со спектральным диапазоном источника излучения. Интегральная чувствительность и обнаружительная способность используемого ФП также согласовываются в зависимости от минимального потока излучения, попадающего на его чувствительную площадку. В нашем случае, учитывая электрические и оптические характеристики разработанных источников ИК-излучения, для обеспечения надежного приема и обработки электрического сигнала необходим ФП с интегральной вольтовой чувствительностью не менее 10^3 В/Вт и обнаружительной способностью не менее 10^9 см·Гц^{1/2}/Вт по АЧТ при $T=300$ К. Спектральные характеристики и основные параметры раз-

СЕНСОЭЛЕКТРОНИКА

Технические характеристики различных ФП в средней ИК-области спектра при T=293 K

Характеристика	ФП-1	ФП-2	ФП-3	ФП-4	ФП-5
Спектральный диапазон, мкм	2,5—4,5	1,0—5,0	2,6—3,5	3,9—4,6	1,0—14,0
Длина волны в максимуме чувствительности, мкм	3,7	3,8	3,3	4,15	—
Размеры чувствительной площадки, мм	2,6×2,6	2,6×2,6	1×1	1×1	1×1
Быстродействие, мкс	<5	<5	0,1	<20	1—10 ³
Интегральная чувствительность, В/Вт	400	450	250—600	30	1000
Обнаружительная способность, Гц ^{1/2} /Вт	10 ⁹	10 ⁹	1,5×10 ⁹	7,0×10 ⁹	10 ⁸

Примечание:

ФП-1 — PbSe-фоторезистор;

ФП-3 — InAs-фотодиод [3];

ФП-5 — пироэлектрический фотоприемник [3].

ФП-2 — охлаждаемый PbSe-фоторезистор;

ФП-4 — фотодиод PD42Sr фирмы MIRDOG (РФ);

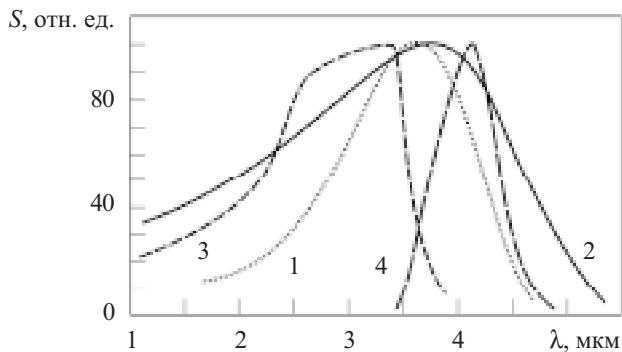


Рис. 4. Спектральные характеристики различных ФП в средней ИК-области спектра:
1 — PbSe-фоторезистор; 2 — охлаждаемый PbSe-фоторезистор;
3 — InAs-фотодиод; 4 — фотодиод PD42Sr

личных типов ФП в области спектра 2,5—5,0 мкм приведены в таблице и на рис. 4.

Важной характеристикой ФП является постоянная времени, определяющая верхнюю границу частоты модуляции излучения, превышение которой приводит к снижению интегральной чувствительности приемника. При выборе ФП необходимо также учитывать размер фоточувствительной площадки, поскольку граничная чувствительность однотипных фотоприемников зависит от ее размеров и ухудшается с ее увеличением. В такой же зависимости от размеров чувствительной площадки находятся и шумы ФП. Однако эти шумы уменьшаются при использовании модулированного сигнала с усреднением. Так, использование модулированного излучения с частотой 500 Гц и временем усреднения больше 1 с может привести к увеличению отношения сигнал/шум до 20 раз, а при 10 с — до 70 раз [3]. Такое время усреднения вполне приемлемо для большинства газоанализаторов, т. к. изменение величины концентрации газа происходит за время, больше 1 с. В приборах анализа концентрации газа наиболее часто используют PbSe-фоторезисторы, поскольку они характеризуются достаточной чувствительностью в области спектра 2,5—5,0 мкм.

С учетом конструктивных и технических особенностей разработанных нами многоэлементных источников ИК-излучения [2, 8, 9] и приведенных в табли-

це характеристик ФП, а также отличия коэффициентов поглощения метана и диоксида углерода [3], были разработаны оптоэлектронные сенсоры для измерения концентрации CO₂ и CH₄ в газовой смеси и предложены способы измерения концентрации этих газов [10].

Оптоэлектронный сенсор метана

Для измерения содержания CH₄ в диапазоне 0—3,0% от объема газовой смеси с максимальными коэффициентом поглощения $\alpha_{\max} = 0,1$ и коэффициентом перекрытия спектров поглощения исследуемого газа и излучения источника $\alpha_{\text{eff}} = 0,05$ в области спектра 3,3 мкм [3] был изготовлен оптоэлектронный сенсор в виде интегрирующей сферы (рис. 5) [11].

Оптоэлектронный сенсор состоит из оптически связанных источника ИК-излучения 1, интегрирующей сферической кюветы 2, светоотражающего экрана 3 и фотоприемника 4. Внутренняя поверхность кюветы и основание экрана покрыты сильно деформированной алюминиевой фольгой толщиной 0,02 мм, создающей диффузное отражение с коэффициентом

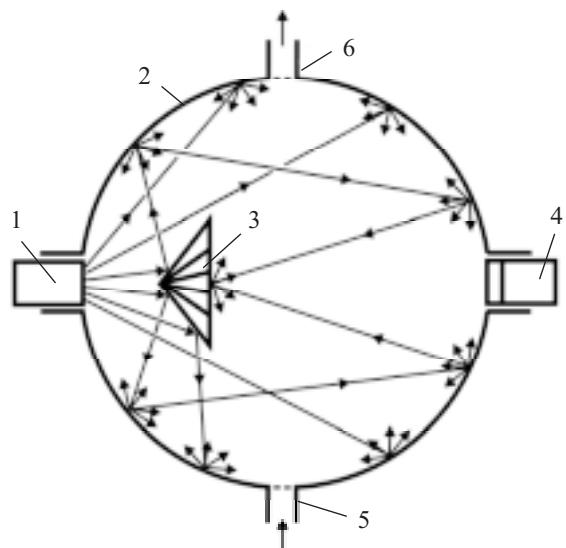


Рис. 5. Конструкция оптоэлектронного сенсора метана:
1 — многоэлементный источник ИК-излучения; 2 — интегрирующая сферическая кювета; 3 — светоотражающий экран; 4 — фотоприемник; 5, 6 — впускной и выпускной штуцера подачи метана

отражения 0,90—0,92 в диапазоне волн длиной 2,5—5,0 мкм. Светоотражающий экран представляет собой многогранную правильную пирамиду с площадью основания в два раза большей площади сечения светового потока, создаваемого источником излучения на входе в кювету. Зеркальные грани пирамиды направлены в сторону источника излучения. Для обеспечения минимальных потерь на рассеивающей поверхности кюветы подачу и отвод метана осуществляют через ряд отдельных отверстий диаметром 1 мм во впускном и выпускном штуцерах.

Многоэлементный источник ИК-излучения состоит из нескольких АЭ, имеющих рабочую длину волн в полосе поглощения метана $\lambda_{\max 1}=3,32$ мкм ($\Delta\lambda_{0,5}=0,38$ мкм), и АЭ, максимум излучения которого находится за полосой поглощения метана (опорный канал) $\lambda_{\max 2}=3,9$ мкм ($\Delta\lambda_{0,5}=0,42$ мкм). Прямая модуляция световых потоков обеспечивается активацией источников ИК-излучения переменным током $I=250$ мА, частотой $v=10^3$ Гц с длительностью импульса $\tau=500$ мкс.

Регистрация ИК-излучения осуществляется PbSe-фоторезистором. Световой поток от источника излучения попадает внутрь кюветы, отражается экраном и, рассеиваясь внутренней поверхностью кюветы, создает некоторый уровень освещенности, который регистрируется ФП.

При подаче метана внутрь кюветы световой поток ослабляется вследствие его частичного поглощения метаном. Изменение освещенности внутри кюветы при наличии в ней метана приводит к соответствующему изменению выходного сигнала ФП. Величина изменения и служит мерой концентрации метана. На рис. 6 приведена зависимость падения напряжения на выходе ФП от содержания метана C_{CH_4} в сферической кювете диаметром 80 мм (кривая 1) и цилиндрической кювете длиной 164 мм (кривая 2).

Учитывая относительно большой объем кюветы, выбирали оптимальную скорость подачи газовой смеси, которая составляет 2—2,5 л/мин, при этом время установления показаний не превышало 20—30 с. Воспроизводимость показаний при проведении измерений была не хуже $\pm 2\%$, а стабильность измерений при 60-минутном пропускании газовой смеси с объемной долей метана 0,3% составляла $\pm 4\%$. Отношение сигнал/шум на выходе ФП достигает не менее 100.

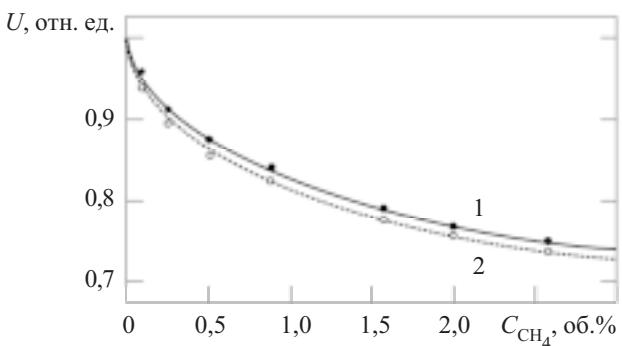


Рис. 6. Зависимость падения напряжения на выходе ФП от содержания метана в газовой смеси для сферической (1) и цилиндрической (2) кюветы

Минимальная объемная доля CH_4 в воздухе, которую можно измерить, составляет 200—250 прм. При использовании сферической кюветы приведенная погрешность измерений составила 5%. Сравнительные измерения с использованием сферических и цилиндрических кювет показали, что сферические кюветы более перспективны и позволяют уменьшать габариты и массу оптоэлектронного сенсора.

Оптоэлектронный сенсор диоксида углерода

На рис. 7 представлена разработанная в [12] конструкция оптоэлектронного сенсора для измерения содержания CO_2 ($\alpha_{\max}=0,15$ и $\alpha_{\text{eff}}=0,12$ в области спектра 4,3 мкм [3]) в диапазоне 0—3,0% от объема газовой смеси. Многоэлементный источник ИК-излучения содержит активные элементы, максимально излучающие на длине волны $\lambda_{\max 1}=4,27$ мкм ($\Delta\lambda_{0,5}=0,48$ мкм) (рабочий канал) и на длине волны вне полосы поглощения CO_2 $\lambda_{\max 2}=3,8$ мкм ($\Delta\lambda_{0,5}=0,42$ мкм) (опорный канал). Приемником ИК-излучения служит охлаждаемый PbSe-фоторезистор.

Оптоэлектронный сенсор на CO_2 состоит из рабочей кюветы 1, содержащей параболические зеркала 2 и 12, источников ИК-излучения 4 и 9 и фотоприемника 7. К основанию сенсора 10 прикреплены фотоприемник 7 и теплопроводящие сферические опоры 5 и 8, обеспечивающие настройку оптической части сенсора, внутри которых размещены идентичные источники ИК-излучения.

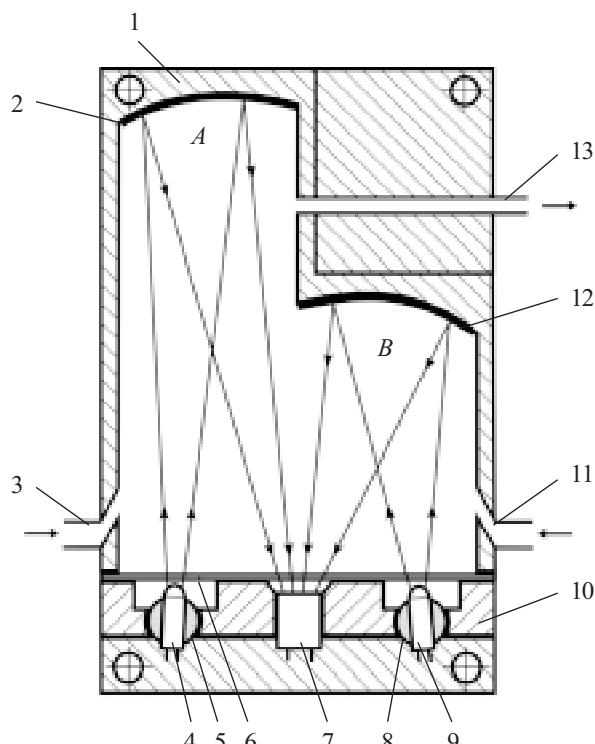


Рис. 7. Конструкция оптоэлектронного сенсора диоксида углерода:

1 — рабочая кювета; 2, 12 — параболическое зеркало; 3, 11 — входное отверстие подачи газа; 4, 9 — источник ИК-излучения; 5, 8 — сферическая опора; 6 — входное сапфировое окно; 7 — фотоприемник; 10 — основание сенсора; 13 — отверстие выхода газа

