

УДК 538.97; 539.21; 541.183; 621.389

© С. А. Казаков, А. В. Соколов, М. А. Гревцев,
Н. В. Шаренкова, В. В. Каминский

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ ДАТЧИКИ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАНА И ПРОПАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК SmS

В работе приведены экспериментальные данные по детектированию микропримесей пропана и метана в атмосферном воздухе, полученные с помощью полупроводниковых газовых датчиков, размещенных во взрывозащитных корпусах. В качестве рабочих материалов датчиков использовались тонкие пленки моносульфида самария, изготовленные по золь-гель технологии. Показана возможность измерения концентраций пропана и метана с помощью одного датчика путем изменения его рабочей температуры.

Кл. сл.: сульфид самария, газовые датчики, метан, пропан, золь-гель метод

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних 20–30 лет исследования механизмов и принципов работы полупроводниковых химических газовых сенсоров проводятся весьма интенсивно, тем не менее вопрос об их селективности в различных газовых смесях не решен однозначным образом [1]. На практике это привело к ограничению их массового применения, хотя преимущества полупроводниковых химических газовых сенсоров очевидны: миниатюрность датчиков, дешевизна их изготовления, а также доступность технологий и материалов. Современный этап развития научных исследований в этой области газового анализа стимулирует поиск новых принципов детектирования газовых примесей, а построение интеллектуальных цифровых систем диктует разработку новых подходов к методам детектирования газов. На решение задачи увеличения селективности газовых сенсоров и направлено представленное исследование.

ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ

Исследования проводились на слоях сульфида самария (SmS), полученных золь-гель-методом по технологии, подробно описанной в [2]. Толщина пленок составляла ~ 10 мкм. В процессе экспериментов проводились измерения электропроводности рабочего резистора газового датчика в чистом воздухе и воздухе с примесью метана и пропана, концентрации которых задавались с помощью сертифицированной газосмесительной установки "Микрогаз-ФМ". Корпус ТО-8 (во взрывозащитном исполнении) с газовым датчиком разме-

щался в герметичном фторопластовом контейнере, соединенном с газосмесительной установкой подводящими и отводящими газовыми магистралями. Полезный сигнал с датчика регистрировался с использованием стандартного 20-разрядного аналого-цифрового преобразователя (АЦП), управляемого с персонального компьютера. Нагрев газочувствительного слоя с регистрацией текущей температуры поверхности газового детектора осуществлялся автономным платиновым закрытым нагревателем в диапазоне температур от 100 до 500 °С.

Результаты измерений представлены на рис. 1, а, и рис. 1, б, для метана и пропана соответственно. Здесь показан разностный сигнал изменения электропроводности датчика в атмосферном воздухе и в воздухе с примесью измеряемого газа при различных температурах. В датчиках концентрации газов резистивного типа оптимальной рабочей температурой является та, при которой электропроводность полупроводникового слоя изменяется под действием измеряемого газа в наибольшей степени. На рис. 1, а, и рис. 1, б, это максимумы экспериментальных кривых. Полученные в эксперименте оптимальные температуры детектирования молекул метана и пропана равны 475 и 435 °С соответственно.

Сделанные нами оценки газовой чувствительности датчиков на основе SmS, применяемых при детектировании молекул пропана и метана, показывают, что чувствительность к пропану несколько выше, чем к молекулам метана. Для иллюстрации этого на рис. 2 представлены калибровочные кривые для метана ($T = 475$ °С) и пропана ($T = 435$ °С).

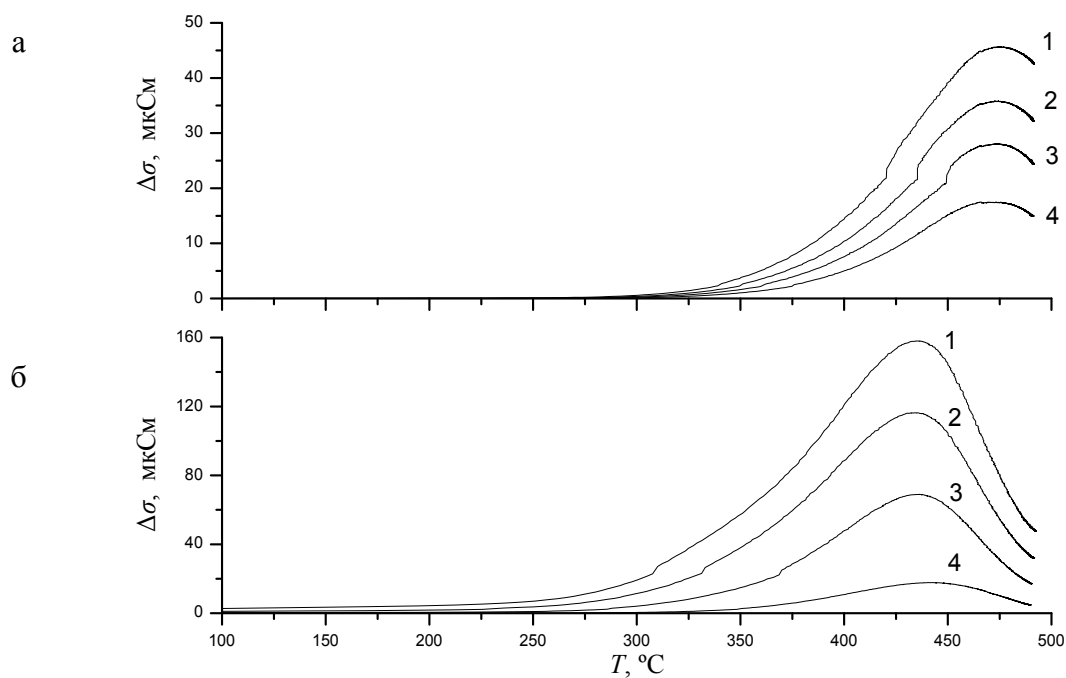


Рис. 1. Температурные зависимости изменения электропроводности резистора газового сенсора на основе SmS по сравнению с ее значениями в чистом атмосферном воздухе при различных концентрациях метана (а) и пропана (б). Концентрации в об.% на а: 1 — 0.265, 2 — 0.200, 3 — 0.151, 4 — 0.101; на б: 1 — 0.705, 2 — 0.512, 3 — 0.304, 4 — 0.103

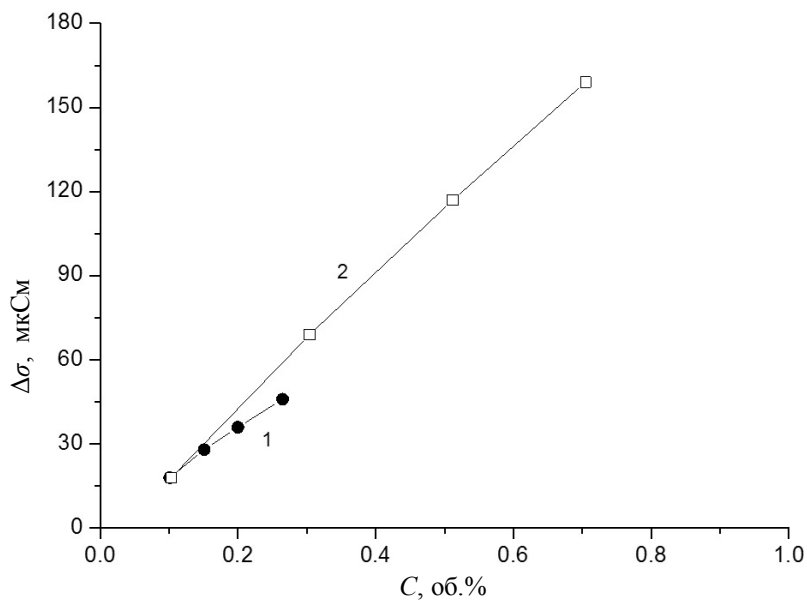


Рис. 2. Калибровочные кривые сенсора на основе SmS для метана (1) и пропана (2)

ВЫВОДЫ

Из результатов работы можно сделать вывод, что измерение пропана и метана возможно с помощью одного и того же датчика на основе SmS. Измерять концентрацию того или иного газа при этом можно, изменяя температуру детектирования: метан — $T = 475^\circ\text{C}$, пропан — 435°C . Следует отметить, что ранее пленка SmS использовалась нами для детектирования кислорода, при этом рабочая температура составляла 150°C [3]. Таким образом, изменяя температуру детектирования, можно в смеси различных газов селективно определять концентрацию каждого из них. Повидимому, этот принцип пригоден для селекции не только CH_4 , C_3H_8 и O_2 , но и различных других газов.

С.А. Казаков, М.А. Гревцев и Н.В. Шаренкова благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 18-03-00660 А, за частичную поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Химическая модификация нанокристаллического диоксида

олова для селективных газовых сенсоров // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 10. С. 917–941. URL:

http://www.uspkhim.ru/php/paper_rus.phtml?journal_id=rc&paper_id=4366.

2. Казаков С.А., Каминский В.В., Соловьев С.М., Шаренкова Н.В. Полупроводниковые газовые датчики кислорода на основе поликристаллических пленок сульфида самария // Научное приборостроение. 2015. Т. 25, № 3. С. 116–123. URL: <http://213.170.69.26/mag/2015/abst3.php#abst11>.
3. Каминский В.В., Казаков С.А. Патент РФ № 2546849 // Бюл. изобр. 2015. № 10.

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
РАН, г. Санкт-Петербург**

Контакты: Казаков Сергей Алексеевич,
Kazakov59@mail.ioffe.ru

Материал поступил в редакцию 1.06.2018

SEMICONDUCTOR GAS SENSORS OF METHANE AND PROPANE CONCENTRATIONS BASED ON POLYCRYSTALLINE FILMS SmS

S. A. Kazakov, A. V. Sokolov, M. A. Grevtsev, N. V. Sharenkova, V. V. Kaminsky

Ioffe Institute, Saint-Petersburg, Russia

The article presents experimental data on the detection of propane and methane microimpurities in atmospheric air, obtained with the help of semiconductor gas sensors located in explosion-proof housings. Thin films of samarium monosulfide, made using sol-gel technology, were used as the working materials of the sensors. The possibility of measuring propane and methane concentrations using a single sensor by changing its operating temperature is shown.

Keywords: samarium sulfide, gassensors, methane, propane, sol-gel process

REFERENCES

1. Krivezkiy V.V., Rumyanzeva M.N., Gas'kov A.M. [Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors]. *Uspechi khimii* [RUSS CHEM REV.], 2013, vol. 82, no. 10, pp. 917–941. Doi: 10.1070/RC2013v082n10ABEH004366.
2. Kazakov S.A., Kaminski V.V., Soloviev S.M., Sharenkova N.V. [Semiconductor gas oxygen sensors based on polycrystalline films of samarium sulfide]. *Nauchnoe Pri-*
- borostroenie* [Scientific Instrumentation], 2015, vol. 25, no.3, pp. 116–123. Doi: 10.18358/np-25-3-i116123. (In Russ.).
3. Kaminskiy V.V., Kazakov S.A. Patent RF no. 2546849. *Byul. izobr.* [Bulletin of inventions], 2015, no. 10. (In Russ.).

Contacts: *Kazakov Sergey Alekseevich*,
Kazakov59@mail.ioffe.ru

Article received in edition 1.06.2018