

УДК 538.97; 539.21; 541.183; 621.389

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

## ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ДАТЧИКИ МЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СОСТАВА $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ ВО ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОМ ИСПОЛНЕНИИ

Разработаны и изготовлены полупроводниковые датчики концентраций метана и легколетучих углеводородов в атмосферном воздухе на основе поликристаллических пленок твердых растворов сульфидов европия и самария с составами, определяемыми по формуле  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ , где  $0.75 < x \leq 1$ . В работе кратко описаны конструкционные особенности датчиков метана, изготовленных во взрывозащищенном корпусе. Показаны преимущества такого вида детекторов метана по сравнению с известными аналогами.

*Кл. сл.:* сульфид самария, сульфид европия, датчик метана, взрывобезопасное исполнение

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, помимо выпуска стационарных крупногабаритных приборов газового анализа по определению летучих углеводородов в атмосферном воздухе, возрастает интерес к разработке малогабаритных переносных газоанализаторов (сигнализаторов) непрерывного принципа действия для определения содержания до взрывных концентраций метана и других летучих углеводородов, содержащихся в атмосферном воздухе. Эти датчики находят практическое применение в угольной, металлургической, коксохимической, автомобильной, атомной и других областях промышленности.

Известно, что полупроводниковые газовые датчики на основе оксидов и сульфидов металлов, например  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  [1, с. 5–24], а также  $\text{SmS}$  [2, 3], могут быть использованы в качестве пропорциональных детекторов ряда молекулярных газов, таких как водород, кислород, метан [4]. Эти детекторы позволяют преобразовать изменение проводимости полупроводникового материала, возникающее в результате адсорбции этих газов на поверхности образцов, в численные значения концентраций измеряемых компонентов газовой смеси. Такое изменение примесной электропроводности полупроводниковых материалов обусловлено результатом взаимодействия детектируемых молекулярных газов с электронной подсистемой указанных полупроводников.

В [3] показана возможность практического использования результатов научно-исследовательской работы [2] при разработке и изготовлении макетных и опытных образцов высокочув-

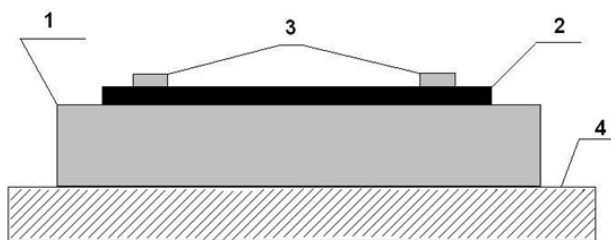
ствительных датчиков кислорода на основе тонких пленок сульфидов самария с возможностью управления чувствительностью и селективностью путем введения в полупроводниковый материал легирующей добавки редкоземельного элемента из группы лантана (Ln), определяемой формулой  $\text{Sm}_{1-x}\text{Ln}_x\text{S}$ . Датчик кислорода, как и другие аналогичные датчики, имел корпус, автономный нагреватель чувствительного элемента, полупроводниковый чувствительный элемент (резистор) и металлоческие электроды для измерения электропроводности полупроводникового материала.

К недостаткам таких датчиков, работающих при умеренно низких температурах детектирования ( $\sim 200$  °C), следует отнести отсутствие какой-либо чувствительности датчиков к метану и другим летучим углеводородам. Существующие датчики метана работают при температурах около 350 °C и выше.

При детектировании воспламеняющихся в атмосферном воздухе газовых смесей летучих углеводородов актуальна постановка задачи поиска оптимальных полупроводниковых материалов, работающих в области умеренно низких температур поверхности датчика (ниже 200 °C). В настоящей работе была предпринята попытка разработки таких датчиков на основе редкоземельных полупроводниковых соединений путем их легирования, опираясь на опыт, имеющийся у авторов после разработки датчиков кислорода [2, 3].

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Нанесение тонких пленок заданного состава сульфидов самария и европия на диэлектрические



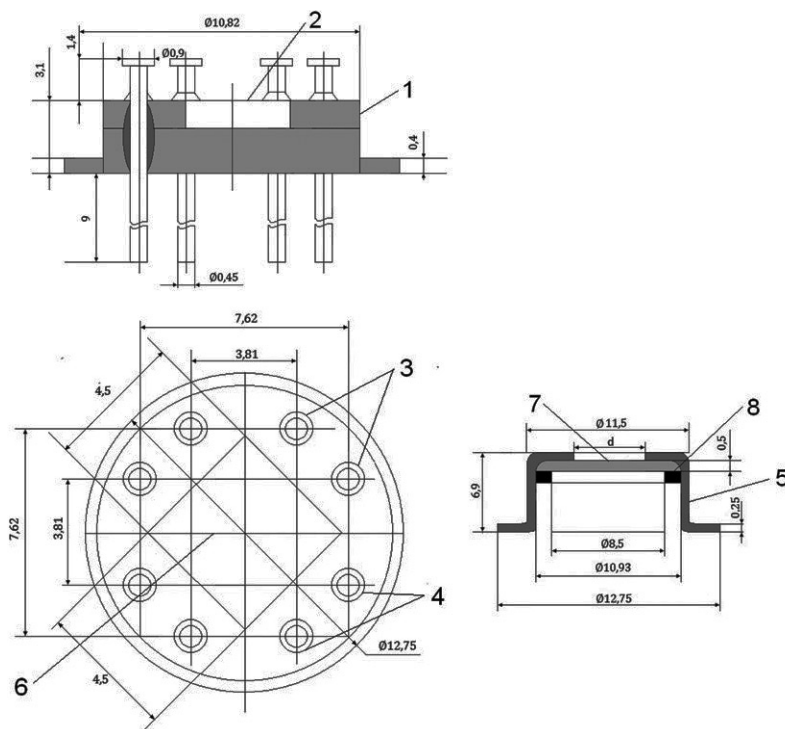
**Рис. 1.** Схематическое изображение чувствительного элемента полупроводникового датчика концентрации метана.

1 — диэлектрическая подложка, 2 — чувствительный слой, 3 — металлические электроды, 4 — нагреватель резистивного типа

подложки детекторов осуществлялось методом дискретного испарения в вакууме, описанным ранее в работах [2, 3], а также по отработанной ранее золь-гель-технологии [2]. Рентгеноструктурный фазовый анализ полупроводниковых слоев, прове-

денный на дифрактометре ДРОН-4 ( $\theta$ - $2\theta$ -сканирование,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), показал, что основная фаза в исследуемых тонкопленочных полупроводниковых датчиках метана соответствует структурной формуле исходного материала твердого раствора объемного образца, определяемого формулой  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ , где  $0.75 < x \leq 1$ , а параметр кристаллической решетки соответствует характерным величинам использованного в экспериментах твердого раствора заданного состава редкоземельных элементов.

Схема чувствительного элемента датчика представлена на рис. 1. Полупроводниковый датчик метана содержит диэлектрическую подложку 1, на которую нанесен чувствительный слой 2 из сульфида европия, модифицированного добавкой сульфида самария. Концентрация добавки сульфида самария не превышала 25 мол. %. На поверхность чувствительного слоя 2 нанесены металлические электроды 3 для измерения проводимости. Толщина слоя 2 не превышает 0.2 мкм. Под диэлектрической подложкой 1 расположен нагреватель 4 резистивного типа.



**Рис. 2.** Детали корпуса макета полупроводникового датчика метана.

1 — корпус, 2 — чувствительный слой, 3 — клеммы для измерения проводимости, 4 — клеммы для нагревателя, 5 — крышка корпуса, 6 — окно, 7 — металлическая пламягасящая сетка, 8 — герметичная прокладка

Полупроводниковый датчик метана может быть снабжен корпусом (см. рис. 2, поз. 1) с крышкой 5, в которой выполнено окно 6, закрытое металлической пламягасящей сеткой 7, установленной в крышке 5 с помощью герметичной прокладки 8. В корпусе 1 установлены клеммы 4 для нагревателя и клеммы 3 для измерения проводимости чувствительного слоя 2.

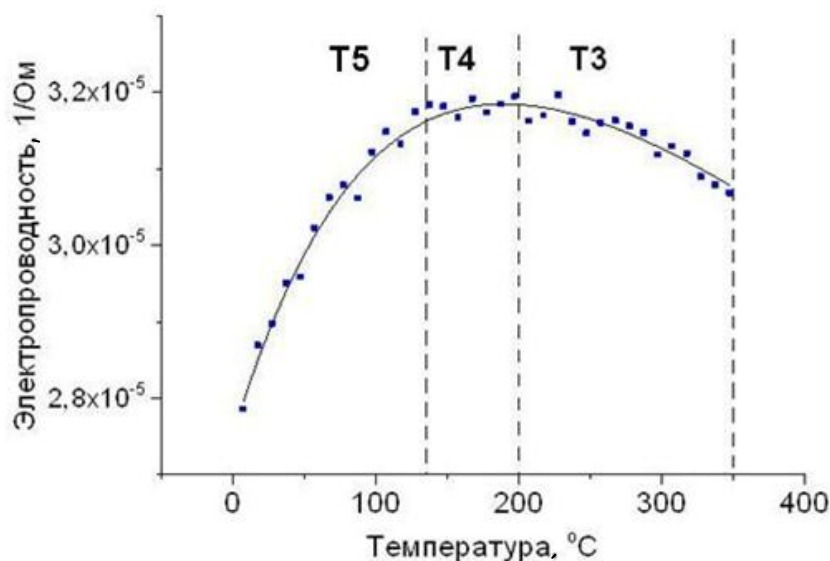
Корпус датчика на метан сертифицирован в РФ (сертификат соответствия № РОСС RU.ГБ05.В02185) и предназначен для проведения исследований с полупроводниковыми датчиками метана. Датчики метана с нанесенными нами полупроводниковыми пленками с помощью платиновых электродов приваривались контактной сваркой в представленный корпус.

Для проведения динамических измерений в потоке газовой смеси метана с воздухом датчик в корпусе размещался во фторопластовом контейнере, который имел подводящие и отводящие газовые магистрали, связанные с установкой "Микрогаз Ф", позволявшей получать заданные смеси компонентов с нулевым инструментальным воздухом. Установка "Микрогаз Ф" осуществляла периодическую подачу на газочувствительный элемент инструментального воздуха и газовых смесей метана с заданной концентрацией углеводорода в смеси.

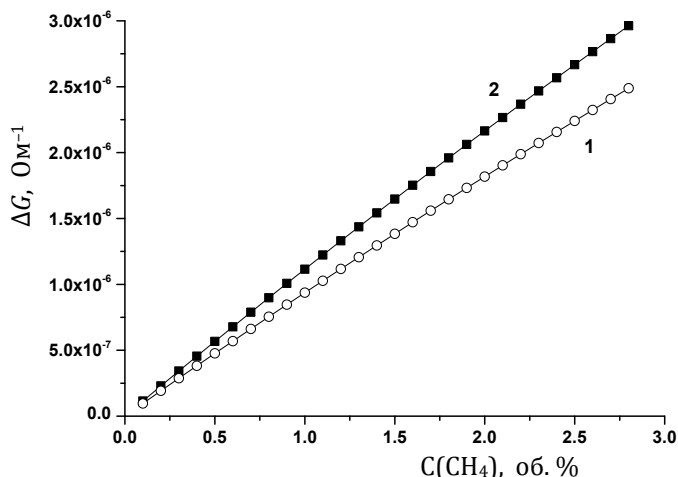
Электропроводность полупроводниковых рабочих слоев датчиков измерялась четырехзондовым методом на постоянном токе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были измерены температурные зависимости электропроводности полупроводниковых слоев с составами  $\text{SmS}$ ,  $\text{Sm}_{0,17}\text{Eu}_{0,83}\text{S}$ ,  $\text{Sm}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{S}$ ,  $\text{Sm}_{0,25}\text{Eu}_{0,75}\text{S}$ ,  $\text{Sm}_{0,17}\text{Eu}_{0,83}\text{S}$ ,  $\text{EuS}$  при половине предельно допустимой дозврывной концентрации метана ( $\sim 0.5$  ПДК), 2.72 об. %, получаемой системой разбавления "Микрогаз Ф". Оказалось, что состав  $\text{SmS}$  имеет оптимальную температуру детектирования метана  $\sim 380$  °C, что существенно выше оптимальных температур детектирования метана, известных по литературным данным ( $\sim 260$  °C) [4] для  $\text{SnO}_2$  датчиков метана. Состав  $\text{Sm}_{0,25}\text{Eu}_{0,75}\text{S}$  имел при аналогичных условиях эксперимента оптимальную температуру детектирования  $198 \pm 10$  °C (рис. 3), что существенно ниже оптимальной температуры детектирования метана, указанной в работе [4]. Наиболее приемлемые результаты показали составы  $\text{Sm}_{0,17}\text{Eu}_{0,83}\text{S}$  и  $\text{EuS}$  с оптимальными температурами детектирования метана 190 °C и 186 °C соответственно. Пунктирными линиями на рис. 3 показаны границы температурных классов взрывоопасности Т3, Т4 и Т5, согласно ГОСТ 12.2.020 (п. 2.6). Как видим, применение чувствительного элемента датчика на основе редкоземельных полупроводников позволяет повысить класс взрывобезопасности датчика с Т3 до Т4.



**Рис. 3.** Зависимость электропроводности чувствительного слоя датчика с составом  $\text{Sm}_{0,25}\text{Eu}_{0,75}\text{S}$  от температуры при концентрации метана в воздухе, равной 0.5 ПДК (2.72 об. %). Т3, Т4, Т5 — классы взрывозащиты



**Рис. 4.** Калибровочные кривые датчика метана с полупроводниковым слоем составом  $\text{Sm}_{0,25}\text{Eu}_{0,75}\text{S}$ .

Температуры детектирования: кривая 1 —  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ , кривая 2 —  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$

Из рис. 3 также следует, что имеется возможность повысить класс взрывобезопасности также и до Т5 без существенной потери чувствительности.

С помощью системы "Микрогаз Ф" были получены также калибровочные кривые для чувствительных элементов при различных температурах детектирования. На рис. 4 представлены такие зависимости для чувствительного элемента с составом  $\text{Sm}_{0,25}\text{Eu}_{0,75}\text{S}$  при температурах  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Зависимости между разницей электропроводности в отсутствие метана в атмосферном воздухе и при измеряемой его концентрации ( $\Delta G$ ) имеют гладкий характер, приближенный к линейному, что весьма удобно при эксплуатации датчика. Оценка чувствительности сенсора к содержанию метана в атмосферном воздухе дала величину  $R_0/R_{1,0}$  порядка 10, где  $R_0$  — сопротивление датчика в чистом воздухе,  $R_{1,0}$  — сопротивление при содержании в воздухе 1.0 об. %  $\text{CH}_4$ . Для примера, чувствительность ныне применяемого датчика СГ-2111, работающего в диапазоне температур от  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , имеет величину  $\sim 3$ .

## ВЫВОДЫ

Применяя в качестве чувствительных элементов редкоземельные полупроводниковые соединения, можно существенно снизить температуру детектирования метана при одновременном повышении чувствительности газовых сенсоров. Это связано с рекордно низкими среди известных элементов, применяемых при изготовлении полупроводников, ионизационными потенциалами редкоземельных элементов (первый ионизационный по-

тенциал  $\sim 5.5\text{ эВ}$ ), которые создают большое количество мелких донорных уровней в запрещенной зоне. Механизм работы полупроводникового слоя в газовых сенсорах подробно описан в [2], где указано на решающее значение для чувствительности датчика глубины залегания и концентрации примесных донорных уровней в полупроводнике. Следует ожидать повышения чувствительности и снижения рабочих температур детектирования и при создании сенсоров на другие газы. Это уже было показано нами на примере датчика концентраций кислорода [2, 3].

К достоинствам предлагаемого датчика на метан следует также отнести его миниатюрность и относительно невысокую стоимость.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of sensors and actuators. Vol. 4. Semiconductor sensors in physico-chemical studies / Ed. L.Yu. Kupriyanov. Elsevier Science, 1996. 412 p.
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. Пат. РФ № 2546849 // Бюл. изобр. 2015. № 10.
4. Quaranta F., Rella R., Siciliano P., Capone S., Epifani M., Vasanelli L., Licciulli A., Zocco A. A novel gas sensor based on  $\text{SnO}_2/\text{Os}$  thin film for the detection of methane at low temperature // Sens. Actuators B: Chem. 1999. Vol. 58. P. 350–355. Doi: 10.1016/S0925-4005(99)00095-7.

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

Контакты: Каминский Владимир Васильевич,  
Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

Материал поступил в редакцию: 4.07.2017

## SEMICONDUCTOR METHANE SENSORS BASED ON POLYCRYSTALLINE FILMS $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$ IN EXPLOSION-PROOF DESIGN

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

*Ioffe Institute, Saint-Petersburg, Russia*

Semiconductor sensors of methane concentrations and volatile hydrocarbons in atmospheric air based on polycrystalline films of solid solutions of europium and samarium sulphides with  $\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x\text{S}$  compositions, where  $0.75 < x \leq 1$ , are developed and manufactured. The design features of methane sensors manufactured in an explosion-proof housing are briefly described. The advantages of this type of methane detectors are shown in comparison with known analogues.

*Keywords:* samarium sulfide, europium sulfide, methane sensor, explosion-proof design

### REFERENCES

1. Kupriyanov L.Yu. (ed.) *Handbook of sensors and actuators. Vol. 4. Semiconductor sensors in physico-chemical studies.* Elsevier Science, 1996. 412 p.
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 Pribo-rostroenie* [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.).
4. Quaranta F., Rella R., Siciliano P., Capone S., Epifani M., Vasanelli L., Licciulli A., Zocco A. A novel gas sensor based on  $\text{SnO}_2/\text{Os}$  thin film for the detection of methane at low temperature. *Sens. Actuators B: Chem.*, 1999, vol. 58, pp. 350–355. Doi: 10.1016/S0925-4005(99)00095-7.

Contacts: Kaminsky Vladimir Vasil'evich,  
Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

Article received in edition: 4.07.2017