

УДК 538.97; 539.21; 541.183; 621.389

© С. А. Казаков, М. А. Гревцев, А. В. Соколов, **В. В. Каминский**, М. М. Казанин, 2019

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ГАЗОВЫЕ ДАТЧИКИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРОВ БЕНЗИНА И СОЛЬВЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК SmS (краткое сообщение)

В работе приведены экспериментальные данные, полученные на макетном портативном полупроводниковом анализаторе при детектировании смесей летучих углеводородов — паров сольвента и бензина. Полупроводниковые газочувствительные слои сенсоров изготовлены по золь-гель технологии, в качестве рабочего материала датчиков использован сульфид самария (SmS). Определены оптимальные температуры детектирования газов, получены калибровочные концентрационные зависимости.

Кл. сл.: сульфид самария, газовые датчики, бензин, сольвент, золь-гель метод

ВВЕДЕНИЕ

Высокий спрос на полупроводниковые газовые датчики обусловлен необходимостью их использования во многих областях техники. Определение концентраций взрывоопасных или токсичных газов, экологический мониторинг требуют от газоаналитического оборудования простоты в обращении и миниатюризации. В этом случае оптимальным решением являются портативные датчики, конструкция которых предполагает наличие автономного нагревателя и изолирующей подложки с измерительными электродами и газочувствительным слоем [1]. Принцип действия полупроводниковых газовых датчиков резистивного типа объясняется изменением электропроводности чувствительных слоев при адсорбции на них газовой примеси [2]. Характер изменения проводимости датчика зависит от типа примеси и типа проводимости полупроводникового слоя. Наиболее известны полупроводниковые газовые датчики на основе оксидов и халькогенидов металлов.

В настоящее время массовое применение полупроводниковых газовых сенсоров, обладающих такими достоинствами, как быстродействие и высокая чувствительность, ограничивается их низкой селективностью. В последние 10–20 лет интенсивные исследования в этой области ведутся в направлении получения чувствительных слоев с высокой селективностью к отдельным газам, что достигается легированием полупроводниковой пленки различными добавками. В работе [3] было сделано предположение, что определение одним и тем же датчиком концентраций примесей в атмосферном воздухе возможно на основании ана-

лиза температурных зависимостей проводимости сенсора при детектировании различных газов. В настоящей работе, которая является продолжением исследования, производится калибровка датчика паров бензина и сольвента на сертифицированном оборудовании.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Данные калибровки получены при исследовании электрофизических характеристик газовых датчиков с целью детектирования паров бензина и сольвента, содержащихся в атмосферном воздухе. В качестве материала газочувствительного слоя сенсоров был использован сульфид самария (SmS). Пленки были получены по золь-гель технологии, описанной в [4]. В процессе калибровки концентрации бинарных газовых смесей в исследуемом нулевом воздухе задавались с помощью



Рис. 1. Контейнер с датчиком в корпусе ТО-8 (во взрывозащищенном исполнении) в термостате

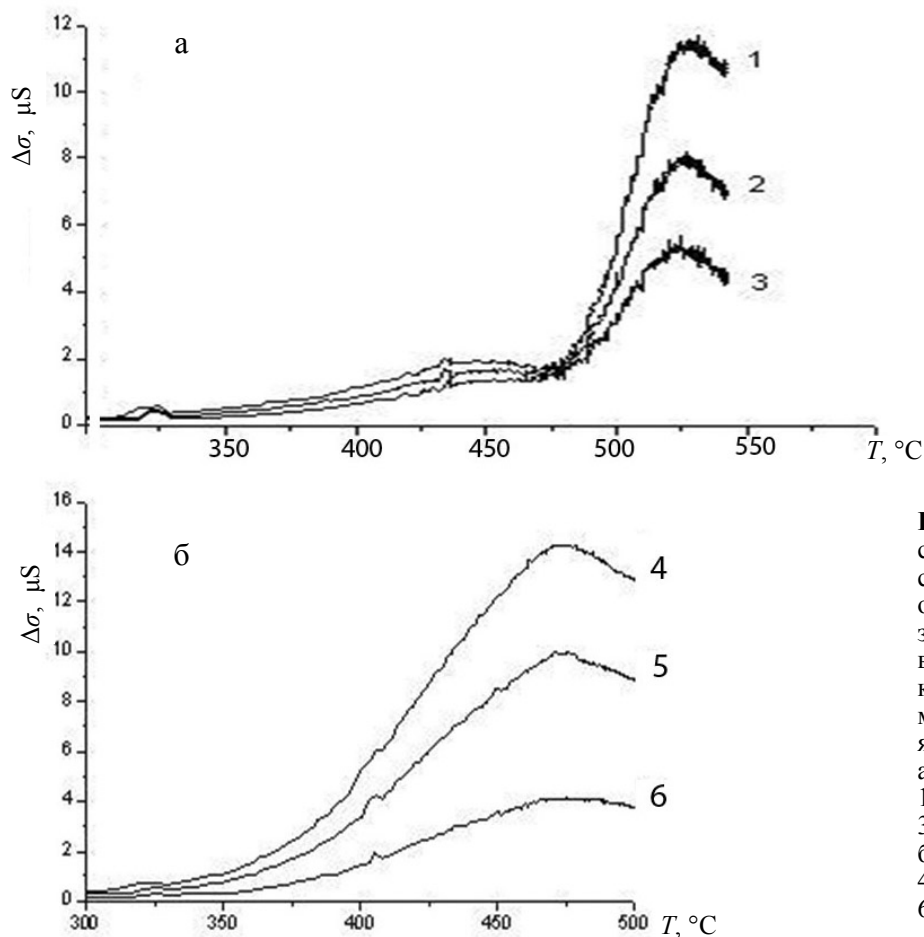


Рис 2. Температурные зависимости изменения электропроводности резистора газового сенсора на основе SmS по сравнению с ее значениями в воздухе с фиксированным минимальным значением концентрации детектируемой примеси при различных концентрациях их паров.

а: концентрация паров бензина: 1 — 0.906 об. %, 2 — 0.544 об. %, 3 — 0.363 об. %;

б: концентрация паров сольвента: 4 — 0.423 об. %, 5 — 0.303 об. %, 6 — 0.182 об. %

сертифицированной газосмесительной установки "Микрогаз-ФМ".

Корпус ТО-8 с газовым датчиком размещался в герметичном фторопластовом контейнере, соединенным с газосмесительной установкой с помощью подводящих и отводящих газовых магистралей (рис. 1). Полезный сигнал датчика регистрировался с помощью стандартного аналогоцифрового преобразователя (АЦП), управляемого с персонального компьютера. Нагрев газочувствительного слоя осуществлялся с помощью автономного платинового закрытого нагревателя в диапазоне температур от 300 до 550 $^{\circ}C$ с регистрацией текущей температуры поверхности газового сенсора.

Результаты измерений для паров бензина и сольвента представлены на рис. 2, а, и рис. 2, б, соответственно. Показаны температурные зависимости разностного сигнала изменения электропроводности датчика в поверочной газовой смеси атмосферного воздуха с фиксированным минимальным значением концентрации детектируемой

примеси и в поверочных газовых смесях атмосферного воздуха с различными измеряемыми концентрациями компонента.

Оптимальной рабочей температурой для измерения концентрации газов в датчиках резистивного типа является та, при которой электропроводность полупроводникового слоя изменяется под действием измеряемого газа в наибольшей степени. Таким образом, максимумы экспериментальных кривых на рис. 2, а, и рис. 2, б, соответствуют оптимальным температурам детектирования примесей. Полученные в эксперименте оптимальные температуры детектирования бензина и сольвента равны 526 и 474 $^{\circ}C$ соответственно.

Оценки чувствительности газовых датчиков на основе поликристаллических пленок SmS, применяемых при детектировании паров бензина и сольвента, показывают, что чувствительность к бензину несколько ниже, чем к сольвенту. Для иллюстрации этого факта на рис. 3 представлены соответствующие концентрационные зависимости для паров бензина и сольвента.

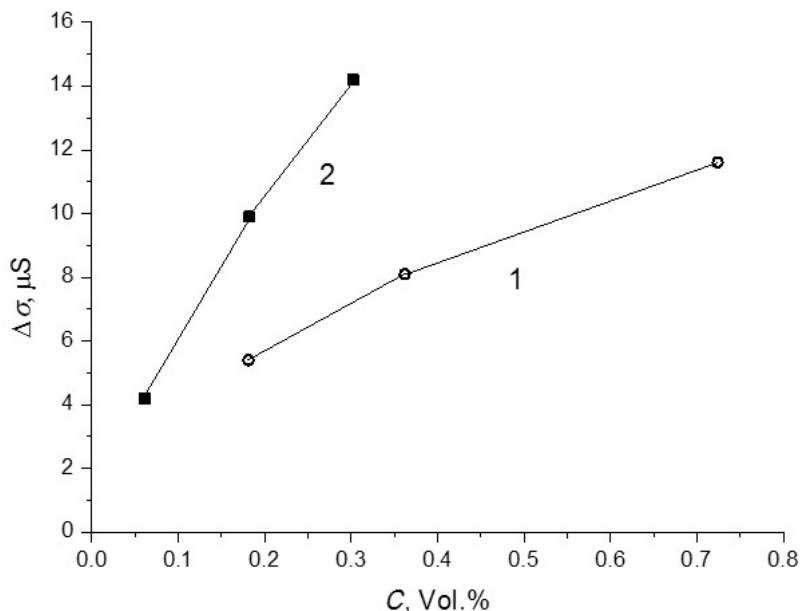


Рис 3. Калибровочные кривые для паров бензина (1) и сольвента (2)

ВЫВОДЫ

В ходе работы проведена градуировка полупроводникового газового сенсора на основе SmS; полученные температурные зависимости имеют характерные максимумы, при этом оптимальная температура детектирования бензина составляет 526 °С, сольвента — 474 °С. Характерный единственный пик на обеих кривых может быть объяснен сходством свойств летучих углеводородов, входящих в состав анализируемых смесей. Таким образом, эти результаты подтверждают, что селективность определения газов (паров бензина и сольвента) может быть достигнута путем изменения температуры детектирования.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований, грант № 18-03-00660 А, за поддержку данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский В.В., Казаков С.А. Полупроводниковый датчик кислорода. Патент РФ № 2546849 от 05.07.2013.
2. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1991. 327 с.

3. Казаков С.А., Каминский В.В., Соловьев С.М., Шаренкова Н.В. Полупроводниковые газовые датчики метана и пропана на основе поликристаллических пленок SmS // Научное приборостроение. 2018. Т. 28, № 3. С. 137–140. URL: <http://iairas.ru/mag/2018/abst3.php#abst18>
4. 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://iairas.ru/mag/2015/abst3.php#abst11>

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

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

Материал поступил в редакцию 04.10.2019

**SEMICONDUCTOR GAS SENSORS
OF GASOLINE AND SOLVENT VAPORS CONCENTRATIONS
BASED ON SmS POLYCRYSTALLINE FILMS**
(Short message)

S. A. Kazakov, M. A. Grevtsev, A. V. Sokolov, V. V. Kaminsky, M. M. Kazanin

Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint Petersburg, Russia

The paper presents experimental data obtained on a prototype portable semiconductor analyzer when detecting mixtures of volatile hydrocarbons: solvent and gasoline vapors. The semiconductor gas sensitive layers of the sensors are made using the sol-gel technology. Samarium sulfide (SmS) is used as the working material of the sensors. The optimal gas detection temperatures were determined, and calibration concentration dependences were obtained.

In the course of work, a semiconductor gas sensor based on SmS was calibrated. The obtained temperature dependences have characteristic maxima, while the optimal temperature for detecting gasoline is 526 °C, and the solvent is 474 °C. The characteristic single peak in both curves can be explained by the similarity of the properties of volatile hydrocarbons which are part of the analyzed mixtures. Thus, these results confirm that the selectivity of gas detection (gasoline vapor and solvent) can be achieved by changing the detection temperature.

Keywords: samarium sulfide, gas sensors, gasoline, solvent, sol-gel process

REFERENCES

1. Kaminskij V.V., Kazakov S.A. *Poluprovodnikovyy dat-chik kisloroda* [Semiconductor oxygen sensor]. Patent of the Russian Federation № 2546849, 05.07.2013. (In Russ.).
2. Myasnikov I.A., Suharev V.Ya., Kupriyanov L.Yu., Zav'yalov S.A. *Poluprovodnikovye sensory v fiziko-himicheskikh issledovaniyah* [Semiconductor sensors in physical and chemical research]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 327 p. (In Russ.).
3. Kazakov S.A., Kaminskij V.V., Solov'ev S.M., Sharenko-va N.V. [Semiconductor gas sensors of methane and propane based on polycrystalline SmS films]. *Nauchnoe Pri-borostroenie* [Scientific Instrumentation], 2018, vol. 28, no. 3, pp. 137–140. (In Russ.). DOI: 10.18358/np-28-3-i137140
4. Kazakov S.A., Kaminskij V.V., Solov'ev S.M., Sharenko-va N.V. [Semiconductor gas oxygen sensors based on poly-crystalline films of samarium sulfide]. *Nauchnoe Pribo-rostroenie* [Scientific Instrumentation], 2015, vol. 25, no. 3, pp. 116–123. (In Russ.). DOI: 10.18358/np-25-3-i116123

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

Article received by the editorial office on 04.10.2019