

Алгоритм селективного определения компонентов газовых смесей $C_3H_8-H_2$ и H_2-CH_4 при исследовании температурной зависимости электропроводности полупроводникового сенсора на основе SnO_2

© С.А. Казаков¹, А.А. Дугин¹, Т.С. Гагиев¹, М.А. Гревцев¹, А.В. Соколов²,
О.А. Арефьева³, А.Ю. Шишкин³, В.Н. Хворов³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² ООО „НИИИТ“,
123592 Москва, Россия

³ АО „Научно-производственное объединение „ПРИБОР““,
199034 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kazakov59@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 8 августа 2025 г.

Принята к публикации 8 августа 2025 г.

Предложен алгоритм обработки данных измерений температурной зависимости электропроводности газового сенсора на основе SnO_2 с целью определения концентраций отдельных компонентов в смесях $C_3H_8-H_2$ и H_2-CH_4 . С этой целью проведена калибровка датчика на водород, метан и пропан по метрологически достоверным газовым смесям в сухом воздухе, по полученным концентрационным зависимостям определены коэффициенты перекрестной чувствительности датчика к тому или иному компоненту газовой смеси. С использованием известного метода независимых компонент составлены линейные уравнения для исследованных двухкомпонентных газовых смесей, решения которых удовлетворительно описывают сигналы датчика, полученные в экспериментах.

Ключевые слова: электропроводность, адсорбция, газовый сенсор, полупроводник, селективность.

DOI: 10.61011/FTP.2025.05.61468.7885

Полупроводниковые газовые датчики резистивного принципа действия могут реагировать на различные газы, обладая потенциальной способностью для распознавания многокомпонентной газовой смеси. При работе датчика выходная информация обычно представляет собой одномерные данные, сформированные соотношением проводимости тестируемого газа и воздуха. Из-за широкого спектра откликов датчика идентичные газочувствительные отклики могут быть получены многокомпонентным газом, смешанным в разных пропорциях. Полагаясь исключительно на одномерную информацию, полученную из измерений датчика, работающего при постоянной рабочей температуре поверхности, трудно распознавать типы и концентрации составляющих многокомпонентной газовой смеси. С помощью метода температурной модуляции можно расширить поступающую с датчика информацию. Этот метод способствует получению новых полезных данных для распознавания, но все еще имеет трудности с распознаванием типов и концентраций компонентов газовой смеси [1]. Это связано с тем, что датчики демонстрируют широкий спектр откликов, смешивая информацию о нескольких типах газов в пределах динамической кривой отклика [2,3]. Другими словами, смешение типов газов и информации о концентрации затрудняет распознавание многокомпонентной газовой смеси.

С целью установления взаимосвязей между предварительными калибровками датчика и их показаниями в процессе измерений заданных компонентов летучих соединений в смесях с водородом проводилась предварительная калибровка полупроводникового сенсора на основе SnO_2 на детектируемые компоненты (метан, водород, пропан) по метрологически достоверным газовым смесям, получаемым с использованием ПГС-баллонов и газосмесительной установки „Микрогаз-ФМ12“ [4]. Такой подход позволил получить концентрационные зависимости по детектируемому ряду компонентов, а также вычислить коэффициенты перекрестной чувствительности датчика к тому или иному компоненту газовой смеси. На рис. 1, *a*, *b* и *c* представлены данные предварительных калибровок по водороду и степенные калибровочные зависимости для определения коэффициентов перекрестной чувствительности датчика к метану.

Температура, при которой определяется перекрестная чувствительность к другому присутствующему компоненту газовой смеси, соответствует его температурному максимуму чувствительности к исходному компоненту (водороду). Например, для метана в качестве сопутствующего компонента это температура $\sim 500^\circ C$. На рис. 2, *a*, *b* и *c* представлены данные предварительных калибровок по метану и степенные калибровочные зависимости для определения коэффициентов перекрестной чувствительности датчика к водороду.

Полученные данные позволяют записать систему уравнений для определения концентраций микропримесей водорода и метана для модельного эксперимента — подаче на газочувствительный элемент двухкомпонентной газовой смеси метана и водорода в соотношении концентраций 10:1, экспериментальные данные по измерению температурной зависимости проводимости

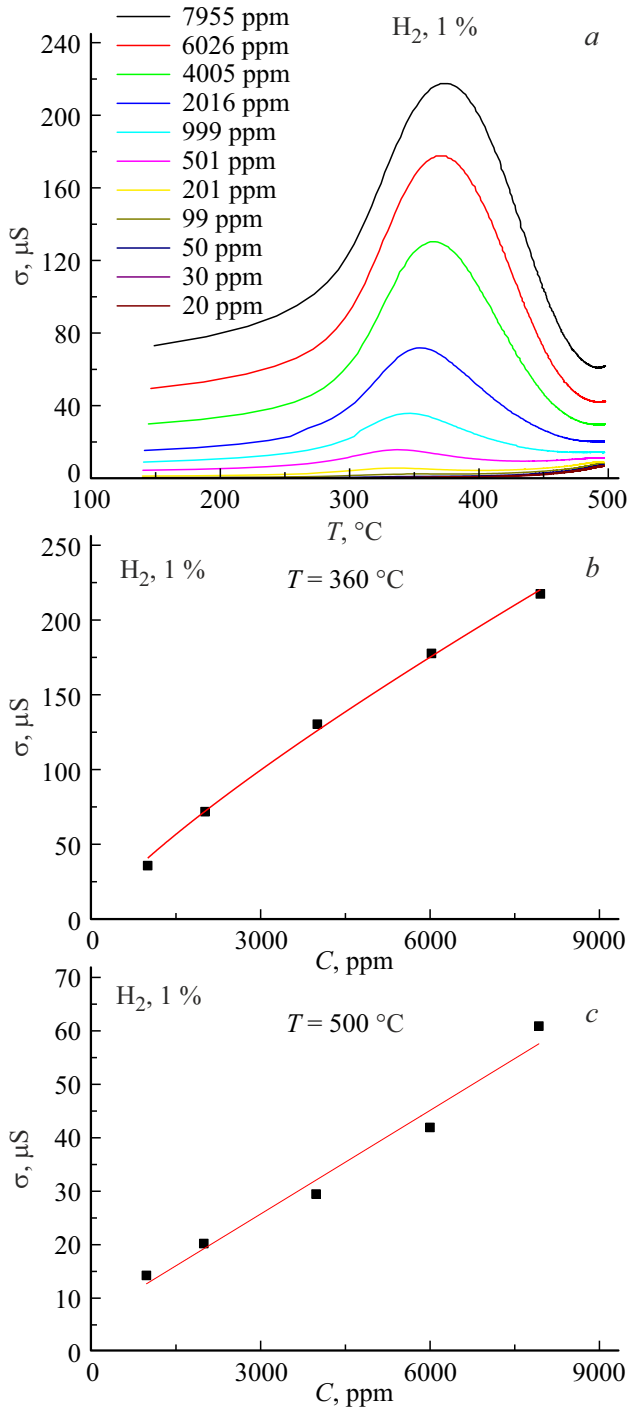


Рис. 1. Экспериментальные данные по проводимости сенсора при подаче водорода (a), концентрационные зависимости при температурах 360 °C (b) и 500 °C (c).

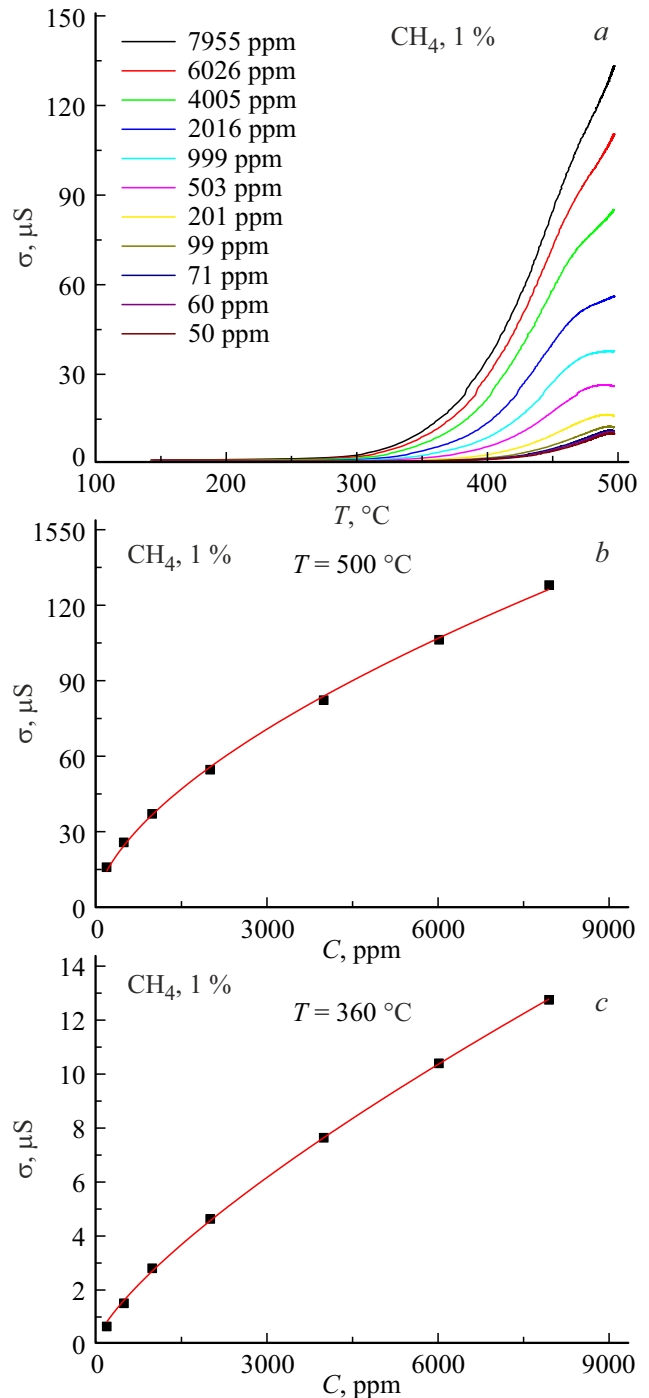


Рис. 2. Экспериментальные данные по проводимости сенсора при подаче метана (a), концентрационные зависимости при температурах 500 °C (b) и 360 °C (c).

сенсора на основе SnO_2 приведены на рис. 3. Концентрации компонентов газовой смеси задавались методом экспоненциального разбавления.

В рамках модели независимых компонент (ICA) [5] применительно к газовому анализу считается, что суммарный сигнал по проводимости датчика при одновременном воздействии на полупроводник компонент

Таблица 1. Численные значения коэффициентов системы уравнений

Система H ₂ /CH ₄					
k_{11}	0.14803	n_{11}	0.81336	a	0.5217
k_{12}	0.01517	n_{12}	0.74984	b	7.0155
k_{21}	0.2444	n_{21}	0.5849	f	0.9352
k_{22}	0.5861	n_{22}	0.59844	d	8.8508
Система C ₃ H ₈ /H ₂					
k_{11}	0.60865	n_{11}	0.59794	a	0.7211
k_{12}	0.3499	n_{12}	0.6566	b	-13.757
k_{21}	0.2345	n_{21}	0.6701	f	0.5553
k_{22}	0.83154	n_{22}	0.62414	d	-2.2458

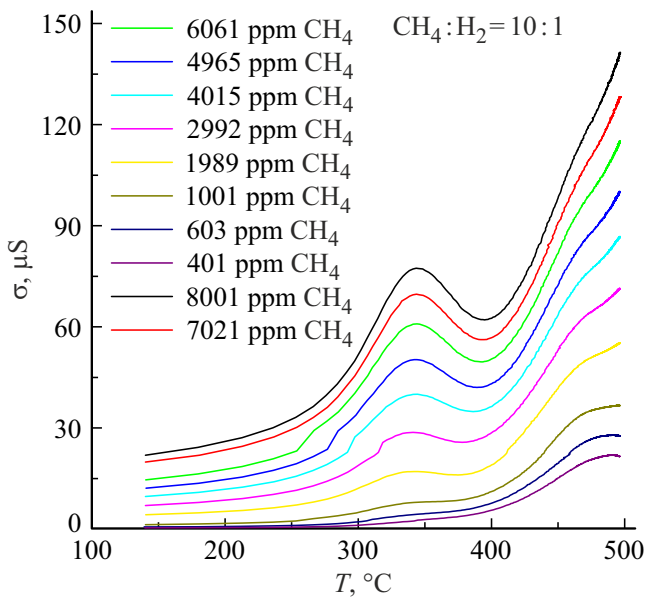


Рис. 3. Экспериментальные данные по измерению температурной зависимости проводимости сенсора на основе SnO₂ при подаче смеси метан–водород.

газовой смеси является алгебраической суммой воздействий на электронную подсистему полупроводника каждого компонента (модель энергетически независимых центров хемосорбции [6]). Общий вид системы

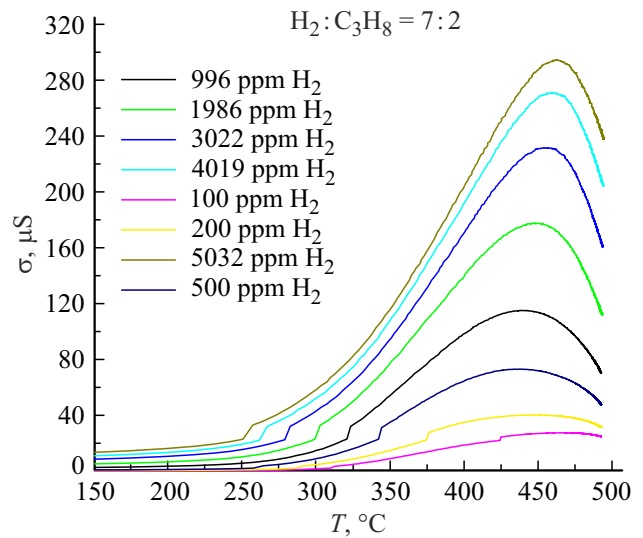


Рис. 4. Экспериментальные данные по измерению температурной зависимости проводимости сенсора на основе SnO₂ при подаче смеси водород–пропан.

уравнений (1) представлен далее:

$$\begin{cases} k_{11} \cdot C_1^{n_{11}} + k_{12} \cdot C_2^{n_{12}} = a \cdot s_1 + b \\ k_{21} \cdot C_1^{n_{21}} + k_{22} \cdot C_2^{n_{22}} = f \cdot s_2 + d \end{cases}, \quad (1)$$

где $k_{11} \cdot C_1^{n_{11}}$ и $k_{22} \cdot C_2^{n_{22}}$ — концентрационные зависимости проводимости датчика для водорода при температуре сенсора 360 °C и для метана при температуре 500 °C соответственно; $k_{12} \cdot C_2^{n_{12}}$ — перекрестная чувствительность датчика к метану при температуре 360 °C; $k_{21} \cdot C_1^{n_{21}}$ — перекрестная чувствительность датчика к водороду при температуре метана 500 °C; s_1 — величина сигнала сенсора при оптимальной температуре детектирования по водороду 360 °C; s_2 — величина сигнала сенсора при оптимальной чувствительности детектирования по метану 500 °C; a, b, f, d — поправочные коэффициенты при проверке калибровки по газовым смесям. Численные значения коэффициентов системы уравнений приведены в табл. 1.

Выполненные для представленного модельного концентрационного диапазона двухкомпонентной газовой смеси метана и водорода расчеты показали согласие

Таблица 2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для смеси метан–водород

Эксперимент		Расчет		Погрешность, %	
C(CH ₄), ppm	C(H ₂), ppm	C(CH ₄), ppm	C(H ₂), ppm	CH ₄	H ₂
8001	800	8249	772	3.1	3.5
7021	702	6976	691	0.6	1.6
6061	606	5844	594	3.6	2
4965	497	4726	497	4.8	0.1
4015	402	3813	402	5.0	0.03

Таблица 3. Сравнение экспериментальных и расчетных данных для смеси водород–пропан

Эксперимент		Расчет		Погрешность, %	
C(H ₂), ppm	C(C ₃ H ₈), ppm	C(H ₂), ppm	(C ₃ H ₈), ppm	H ₂	C ₃ H ₈
5032	1438	4581	1420	9	1.3
4019	1148	4053	1225	0.8	6.7
3022	863	3291	896	8.9	3.8
1986	567	2238	514	12.7	9.3
996	285	806	301	19.1	5.6

с экспериментом, погрешность определения отдельных компонентов не превышает 5%. Результаты представлены в табл. 2.

На рис. 4 приведены экспериментальные данные по измерению температурной зависимости проводимости сенсора на основе SnO₂ при подаче двухкомпонентной газовой смеси водорода и пропана в соотношении концентраций 7:2.

При сравнении расчета с экспериментом обнаружено, что погрешность определения концентраций водорода и пропана не превышает 20%. Результаты представлены в табл. 3.

Полученные результаты показывают, что предложенный алгоритм позволяет селективно определять компоненты атмосферного воздуха путем решения линейной системы. Условием для этого является существенное различие в оптимальных температурах детектирования отдельных компонентов смеси. Этого можно добиться, изготавливая газочувствительные материалы различных составов [7].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Zhang, T.H. Ren, F.L. Meng. *Sensors Actuators B: Chem.*, **418**, 136192 (2024). DOI: 10.1016/j.snb.2024.136192
- [2] S. Nakata, N. Takahara. *Sensors Actuators B: Chem.*, **359**, 131615 (2022). DOI: 10.1016/j.snb.2022.131615
- [3] A. Fort, N. Machetti, S. Rocchi, M.B.S. Santos, L. Tondi, N. Ulivieri, V. Vignoli, G. Sberveglieri. *Instrum. Meas.*, **52** (3), 921 (2003). DOI: 10.1109/tim.2003.814362
- [4] S.A. Kazakov, M.A. Grevtsev, G.D. Havrov. *IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Ser.*, **1135**, 012107 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/1135/1/012107
- [5] A. Hyvärinen, E. Oja. *Neural Netw.*, **13**, 411 (2000). DOI: 10.1016/s0893-6080(00)00026-5
- [6] И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. *Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях* (М., Наука, 1991) с. 113.
- [7] М.В. Дуйкова, С.Э. Шконда, С.А. Казаков, М.А. Гревцев. *Науч. приборостроение*, **30** (4), 52 (2020). DOI: 10.18358/np-30-4-i5262

An algorithm for selective determination of components of C₃H₈-H₂ and H₂-CH₄ gas mixtures in the study of temperature dependence of electrical conductivity of a semiconductor sensor based on SnO₂

S.A. Kazakov¹, A.A. Dugin¹, T.S. Gagiev¹,
M.A. Grevtsev¹, A.V. Sokolov², O.A. Arefieva³,
A.Y. Shishkin¹, V.N. Khvorov³

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Limited Liability Company „NIIT“,
123592 Moscow, Russia

³ Scientific and Production Association „PRIBOR“,
199034 St. Petersburg, Russia

Abstract An algorithm for processing the data of measurements of the temperature dependence of the electrical conductivity of a SnO₂-based gas sensor is proposed in order to determine the concentrations of individual components in C₃H₈-H₂ and H₂-CH₄ mixtures. For this purpose, the sensor was calibrated for hydrogen, methane, and propane using metrologically reliable gas mixtures in dry air; the obtained concentration dependences were used to determine the coefficients of cross-sensitivity of the sensor to a particular component of the gas mixture. Using the well-known independent component method, linear equations were compiled for the studied two-component gas mixtures, the solutions of which satisfactorily describe the sensor signals obtained in the experiments.