

DRAGAN M. DRAMLIĆ¹
MARKO M. VUKOLIĆ²

¹Institut za fiziku, Zemun
²Beogas aquaterm, Beograd

NAUČNI RAD

681.586.2:546.221.1

ISPITIVANJE OSETLJIVOSTI KALAJ(IV)– –OKSIDNOG POLUPROVODNIČKOG SENZORA NA VODONIK–SULFID

U radu je analiziran poluprovodnički kalaj(IV)–oksidni senzor, poznatiji kao Taguchi gasni senzor (TGS), koji se najčešće koristi za detekciju eksplozivnih i toksičnih gasova. Prikazani su rezultati ispitivanja osam primeraka senzora TGS 825 na vodonik–sulfid u kontrolisanim eksperimentalnim uslovima. Analizirana je zavisnost promene provodnosti senzora od koncentracije H₂S u opsegu od 1–100 ppm. Određeno je vreme odgovora i vreme oporavka senzora u atmosferi 100 ppm H₂S. Dobijeni rezultati diskutovani su s aspekta primene i optimalnih uslova rada ovoga senzora za detekciju vodonik–sulfida.

Poluprovodnički gasni senzori na bazi amornog n–SnO₂ materijala predstavljaju grupu gasnih senzora, koja je danas u najširoj primeni. Njihova komercijalna varijanta poznata je kao TGS senzori (Taguchi Gas Sensors) japanskog proizvođača Figaro Engineering Inc. [1]. Ovu vrstu senzora karakteriše mogućnost adsorpcije različitih gasova u smeši sa vazduhom, uz formiranje hemijskih veza na granici poluprovodnički materijal–adsorbovani gas. Hemijske promene na površini uslovljavaju merljivu promenu električne provodnosti što se i koristi za određivanje koncentracija gasova u smeši sa vazduhom.

Na bazi amornog n–SnO₂ poluprovodničkog materijala, japanski proizvođač je razvio niz različitih tipova (modela) TGS senzora. Tehnološki postupak njihove izrade, izgled i princip funkcionisanja dati su u [2,3].

Cilj ovoga istraživanja bio je da se ispita osetljivost senzora TGS 825 na vodoniksulfid i da se izvrši analiza dobijenih rezultata sa stanovišta optimalnosti, za detekciju vodonik–sulfida.

POLUPROVODNIČKI TGS GASNI SENZOR

Više od tri decenije poznato je da adsorpcija gasa na površini poluprovodnika proizvodi merljivu promenu u njegovoj električnoj provodnosti [4]. Prva primena ove mogućnosti u izradi konkretnog senzora pominje se još 1962. godine [5], kada je proizveden i patentiran prvi poluprovodnički gasni senzor na bazi kalaj(IV)–dioksida [6]. Od tada pa do danas po nekim podacima više od 15 miliona primeraka ovakvih senzora je proizvedeno i ugrađeno u razne uređaje i sisteme koji se koriste za detekciju gasova.

Najčešće korišćeni poluprovodnici za ovu vrstu senzora su oksidi teških metala. Ovi oksidi spadaju u poluprovodnike, jer mogu da egzistiraju u različitim sta-

njima oksidacije. Brzina promene provodnosti zavisi od brzine adsorpcije gasa, a veličina promene zavisi od količine gasa adsorbovanog na površini. Poluprovodnički senzor je potencijalno osetljiv na veliki broj gasova i ako je provodnost materijala dovoljno niska u vazduhu ($10^{-5} \Omega^{-1}$), tada relativna promena provodnosti može biti dosta velika i senzor može biti osetljiv i na veoma male koncentracije gasova. Nedostatak ove vrste senzora je što su neselektivni pa se danas radi mnogo na tome da se poveća i poboljša njihova selektivnost. To se, uglavnom, postiže pažljivim izborom oksida, izborom njihove radne temperature i dodavanjem odgovarajućih primesa.

Promena provodnosti senzora u funkciji promene koncentracije gasa, opisana je izrazom poznatim kao Frenlichova jednačina:

$$\Delta G = G_i K C^m, \quad m > 1 \quad (1)$$

gde su:

K – koeficijent osetljivosti senzora za odgovarajući gas [ppm⁻¹],

G_i – početna provodnost senzora pre izlaganja ispitivanom gasu [Ω^{-1}],

m – konstanta za dati senzor i gas na određenoj temperaturi i

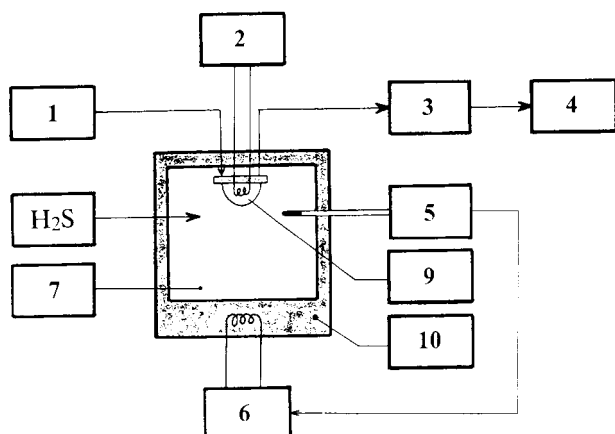
C – koncentracija ispitivanog gasa [ppm].

APARATURA I RADNI USLOVI

Korišćena aparatura je projektovana tako da zadovolji sledeće eksperimentalne uslove: dobro zaptivanje komore i potpunu izolaciju od laboratorijskog vazduha, precizan i jednostavan način ubacivanja vodoniksulfida u komoru, lako i tačno podešavanje kontrolisanih parametara vazduha unutar komore, stabilno napajanje senzora i precizno registrovanje signala sa senzora.

Osnovni delovi aparature su: 1) napajač senzora, 2) grejač senzora, 3) detekciono kolo, 4) X–Y pisač, 5) merač temperature, 6) grejač komore, 7) merač vlage, 8) vodonik–sulfid, 9) senzori i 10) komora. Šematski prikaz aparature dat je na slici 1. Aparatura je koncipirana tako

Adresa autora: D.M. Dramlić, Institut za fiziku, 11080 Zemun, Pregrevica 118, E–mail: dramlic@phy.bg.ac.yu
Rad primljen: Oktobar 25, 2000.
Rad prihvaćen: Januar 17, 2001.



Slika 1. Blok šema eksperimentalne aparature
Figure 1. Block diagram of the experimental set-up

da ima tri bitna sklopa, i to: a) komoru sa sensorima (9 i 10), b) napajač i grejač senzora sa sistemom za registrovanje signala (1, 2, 3 i 4) i c) sistem za održavanje kontrolisanih parametara vazduha unutar komore (5, 6 i 7).

Komora u kojoj su ispitivani senzori napravljena je od pleksiglasa i ima zapreminu 5400 cm³. Sa gornje strane postavljen je poklopac koji, primenom specijalnog mehanizma, omogućava zaptivanje komore upotrebom gumenog prstena.

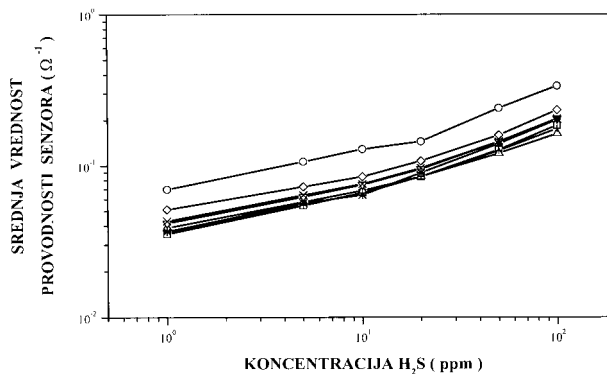
Sa unutrašnje strane poklopca komore pričvršćen je nosač senzora. Na poklopcu se, takođe, nalazi i otvor u kome je postavljena "septa" – specijalni gumeni čep koji omogućava da se pomoću gasnog šprica u komoru unese određena zapremina vodonik-sulfida.

Pored "septe" na poklopcu se nalazi i otvor kroz koji prolazi kontaktni termometar, koji predstavlja jedan od najvažnijih elemenata sistema za održavanje kontrolisanih uslova atmosfere unutar komore. U samoj unutrašnjosti komore, na njenom zadnjem zidu, nalazi se ventilator. Njegov zadatak je da ubačeni gas što brže homogenizuje po celoj zapremini. Pored njega u komori se nalazi i higrometar – merač relativne vlažnosti.

Napajač senzora sa sistemom za registrovanje detektovanih signala omogućavao je optimalan režim rada senzora, a takođe i tačno očitavanje detektovanih signala sa senzora i njihov trajni zapis. Radni uslovi u komori bili su: srednja temperatura $t = 21^{\circ}\text{C}$, relativna vlažnost $H_r = 65\%$ i koncentracija kiseonika, $w(\text{O}_2) = 21\%$, dok je koncentracija vodonik-sulfida (H_2S) varirana u opsegu od 1–100 ppm. U ovim ispitivanjima korišćeno je osam primeraka poluprovodničkog senzora TGS 825.

REZULTATI I DISKUSIJA

Prilikom određivanja krivih osetljivosti na vodonik-sulfid u domenu koncentracija od 1–100 ppm reprodukovana je tačno utvrđena procedura. Posle unošenja određenih zapremina vodonik-sulfida, vršena je njegova homogenizacija u komori pomoću specijalno ugrađenog ventilatora u trajanju od 30 s. Odzivni signali su mereni pomoću detekcionog sistema. Detektovani signal (signal senzora), $U_s(\text{V})$, korišćen je za izračunavanje provodnosti senzora $G (\Omega^{-1})$ po relaciji:



Slika 2. Srednja vrednost promene provodnosti svih ispitivanih senzora u funkciji koncentracije H_2S
Figure 2. Mean value of the conductivity change of all the investigated sensors as a function of H_2S concentration

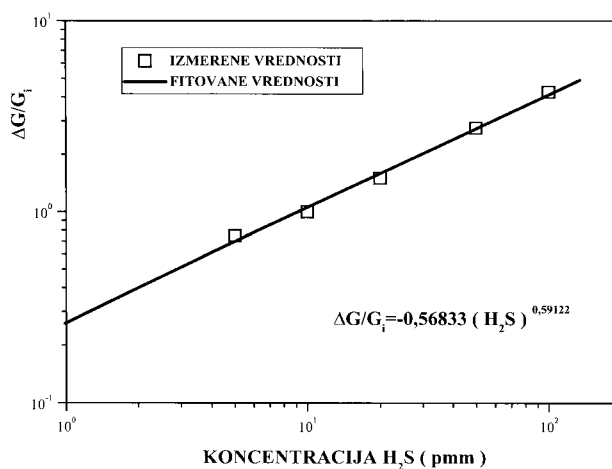
$$G = \frac{U_s}{(U_N - U_s) R_R} \quad (2)$$

U ovom izrazu poznat je napon napajanja senzora U_N (u ovom slučaju je iznosio 5 V) i radni otpor senzora R_R koji je iznosio 3,85 k Ω . Dobijena vrednost provodnosti senzora direktno zavise od koncentracije gasa i predstavlja recipročnu vrednost otpora senzora pri istoj koncentraciji.

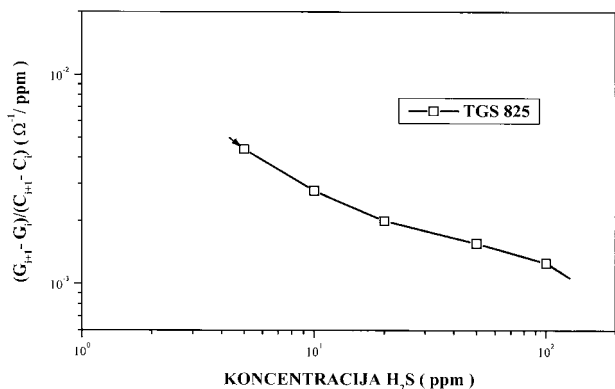
Na slici 2 prikazani su dobijeni rezultati, srednjih vrednosti provodnosti senzora iz više merenja za istu koncentraciju H_2S , za svaki primerak ispitivanog senzora TGS 825. Sa slike se vidi da svi primerci ispitivanog senzora imaju isti oblik krive zavisnosti provodnosti od koncentracije vodonik-sulfida. Oblik krive za svaki senzor se veoma dobro pokorava relaciji (1), za opseg koncentracija od 1–100 ppm, jer signal u log-log prezentaciji veoma malo odstupa od prave linije.

Različite vrednosti provodnosti ispitivanih senzora za istu koncentraciju vodonik-sulfida potiču od individualnih karakteristika svake senzorske jedinice.

Na slici 3. prikazana je zavisnost relativne promene provodnosti ($\Delta G/G_i$) za svih osam ispitivanih primeraka senzora od koncentracije vodonik-sulfida. U suštini to



Slika 3. Zavisnost $\Delta G/G_i$ senzora u funkciji koncentracije H_2S
Figure 3. Sensor $\Delta G/G_i$ dependence on the H_2S concentration



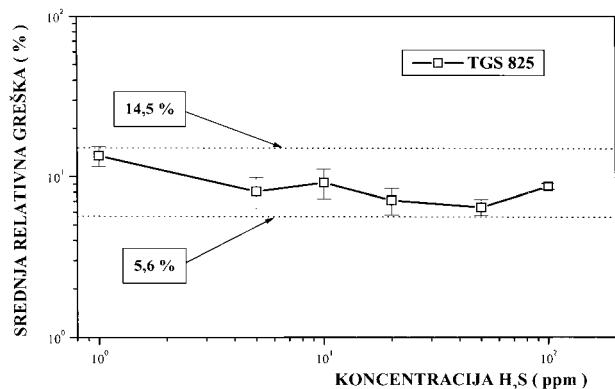
Slika 4. Gradijent provodnosti senzora u funkciji koncentracije H_2S

Figure 4. Sensor conductivity gradient as a function of the H_2S concentration

predstavlja grafičku prezentaciju relacije (1) i vidimo da dobijene vrednosti veoma malo odstupaju od prave linije. Parametar m , koji predstavlja konstantu senzora za ispitivani gas (vodonik-sulfid) na određenoj temperaturi iznosi približno 0,59, dok koeficijent osetljivosti senzora na vodoniksulfid iznosi približno $-0,57 \text{ ppm}^{-1}$.

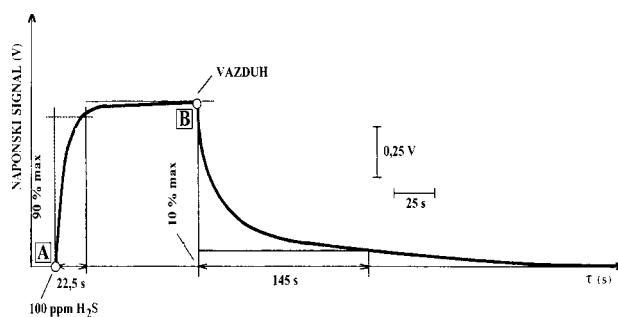
Na slici 4. prikazan je gradijent provodnosti ($\Delta G/\Delta C$) senzora na ispitivani gas. Kriva gradijenta provodnosti u funkciji koncentracije je relativno "glatka" za domen ispitivanih koncentracija od 1–100 ppm. Takođe se može uočiti da senzori ne ulaze u saturacione uslove u ispitivanom domenu koncentracija. Relativna greška senzora u zavisnost od koncentracije gasa prikazana je na slici 5.

Srednja relativna greška svih osam senzora u atmosferi vodoniksulfida kreće se između 5,6 i 14,5%. Na grešku dobijenih rezultata, pored fluktuacije ambijentnih parametara, značajno utiče volumetrijska metoda određivanja koncentracije gasa na koje se senzor ispituje. Veće greške su uočene, što je i logično, u domenima niskih koncentracija. Pored toga, efekat "lepljenja" gasa na unutrašnjoj površini komore je znatno izraženiji (u % veći) kod nižih koncentracija nego kod viših. Zbog toga se očekivalo da će senzori pri nižim koncentracijama



Slika 5. Zavisnost relativne greške određivanja provodnosti senzora od koncentracije H_2S

Figure 5. Relative error dependence as a function of the H_2S concentration for the investigated sensor



Slika 6. Vremenska promena signala senzora pri koncentraciji 100 ppm H_2S

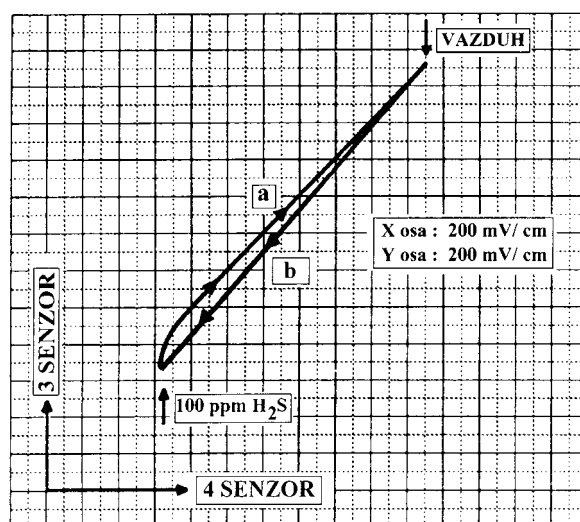
Figure 6. Sensor signal change as a function the time for 100 ppm H_2S concentration

imati relativno veću grešku nego pri višim, što se i pokazalo.

Seдам ispitivanih primeraka senzora (izuzev drugog primera – slika 2) imaju skoro podudaran odgovor na vodonik-sulfid što dovodi do zaključka da senzor TGS 825 ima reproduktivan odgovor na vodonik-sulfid.

Na slici 6 prikazano je vreme odgovora i vreme oporavka senzora nakon izlaganja koncentraciji H_2S od 100 ppm. U tački A ($t = 0$ s) senzor je izložen koncentraciji vodonik-sulfida u trajanju od približno 100 s. Vreme odgovora senzora (to je vreme koje je potrebno da se dostigne 90% saturacionog signala) na H_2S je veoma kratko i iznosi reda 22,5 s. U tački B senzor je izvađen iz komore na vazduh. Dalji tok krive opisuje oporavak senzora (to je vreme koje je potrebno da vrednost signala senzora opadne na 10% od saturacione vrednosti) nakon izlaganja zadatoj koncentraciji. Vidimo da je vreme oporavka 145 s, što se može smatrati vrlo zadovoljavajućim.

Svi ispitivani senzori imaju isti red veličine za vreme odgovora odnosno za vreme oporavka. To se lepo vidi na slici 7 gde su uporedo praćena ova dva parametara.



Slika 7. Uporedna promena signala trećeg i četvrtog senzora u atmosferi 100 ppm H_2S

Figure 7. Simultaneous signal change of the third and fourth sensor patterns in an atmosphere with an H_2S concentration of 100 ppm

tra i to kod treće i četvrte senzorske jedinice, a to važi i za ostale senzorske jedinice. Deo krive obeležen sa a odnosi se na period izlaganja oba senzora koncentracije od 100 ppm H₂S. S obzirom da je deo krive pod a skoro pod uglom od 45°, to ukazuje da su brzine odgovora ova dva senzora približno jednake. Sa slike se može primetiti da u početku senzor tri ima nešto brži odgovor od četvrtog. Vreme oporavka oba senzora je takođe približno isto, s obzirom da i deo krive obeležen sa b prati deo krive obeležen sa a.

ZAKLJUČAK

Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da je senzor TGS 825 pogodan za detekciju vodonik-sulfida u navedenom opsegu koncentracija. Razlozi za to bi bili:

- ima "pravilnu" krivu odgovara na vodonik-sulfid jer signal u log-log prezentaciji veoma malo odstupa od prave linije,
- osetljivost na H₂S je zadovoljavajuća i iznosi reda ppm,
- vreme odgovora je 22,5 s što se smatra relativno kratkim vremenom,

- opseg primenljivosti je za niske koncentracije (ispod 100 ppm),
- srednja relativna greška u ispitivanom domenu je reda 10% i
- vreme oporavka je ispod tri minuta.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je urađen u okviru projekta br. 02M14 "Modeliranje, kontrola i zaštita životne sredine" a na podprojektu "Fizika atmosfere" koji je delom finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Prospektni materijal firme "Figaro Engineering Inc."
- [2] K. Itohura, *New Mat. & New Proc.*, **1**, 1981, 43–50.
- [3] D.M. Dramlić, *Hemijska industrija*, **51**(11), 1997, 433–441.
- [4] W.E. Garner, *Chemistry of Solid State*, Butterworths, London, 1955.
- [5] T. Seiyama et al., *Anal. Chem.*, **34**, 1962, 1052–1503.
- [6] N. Taguchi, *Patent*, 45–38200, Japan, 1962.

SUMMARY

RESEARCH SENSITIVITY OF TIN(IV)-OXIDE SEMICONDUCTOR SENSOR ON HYDROGEN SULPHIDE

(Scientific paper)

Dragan M. Dramlić¹, Marko M. Vukolić²

¹Institute of Physics, Zemun, ²Beogaz Aquaterm, Beograd

A brief description of a tin(IV)-oxide semiconducting sensor—better known as a "TGS sensor"—is given in this paper. This sensor is most often used for the detection of explosive and toxic gases. The results of the investigations of eight samples of sensor TGS 825 to hydrogen sulfide under controlled experimental conditions are presented. The dependence of the conductivity change of the sensor on H₂S concentration in the range 1–100 ppm was analyzed. The sensor response and recovery times were determined under conditions of 100 ppm H₂S. The obtained results were discussed taking into account for application and optimum of this sensor for H₂S detection.

Key words: Semiconductor sensor
• Detection • Hydrogen sulfide •
Ključne reči: Poluprovodnički senzor • Detekcija • Vodonik-sulfid •

H₂S