

Сульфид самария и новейшие разработки на его основе

В статье кратко описаны последние достижения в области исследования, разработки и создания различных первичных полупроводниковых преобразователей на основе сульфида самария (SmS). Основные сферы применения данного материала включают датчики механических параметров и газов, а также термоэлектрические преобразователи энергии — генераторы, холодильники и датчики температуры.

Тензорезисторы на основе этого материала представляют собой новую альтернативу для разработчиков и конструкторов датчиков и систем измерения механических величин. Полученные результаты исследований термоэлектрических свойств сульфида самария способны сыграть огромную роль в таком важном вопросе, как преобразование побочных видов тепла в электрическую энергию. А новейшие данные по чувствительности тонких пленок сульфида самария к малейшим концентрациям кислорода показывают их конкурентоспособность с существующими электрохимическими датчиками кислорода.

Илья ГРОШЕВ
ilya@tenzo-sms.ru
Иван ПОЛУХИН
ivanpolukhin@yandex.ru

Введение

Физика редкоземельных полупроводников (РЗП) сформировалась к настоящему времени как отдельное направление в физике полупроводников [1]. Она изучает свойства соединений на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), к которым относятся 17 элементов — лантан и лантаноиды (14 элементов, следующие в таблице Менделеева за лантаном, исключая его самого), а также иттрий и скандий. На долю РЗЭ приходится 17% всех известных элементов, и комбинации РЗЭ с другими элементами дают огромное число возможных соединений, которые отличаются не только многочисленностью, но и разнообразием и специфичностью свойств. Среди них есть, в зависимости от расположения f -уровней ионов РЗЭ относительно зоны проводимости, металлы, диэлектрики и полупроводники. Последние обладают наибольшим разнообразием свойств.

О материале

Редкоземельный полупроводниковый материал моносульфид самария (SmS) наиболее хорошо изучен среди РЗП, поскольку имеет уникальные свойства, выделяющие его не только среди редкоземельных полупроводников, но и среди полупроводниковых материалов вообще. К таким свойствам относятся: рекордно низкое давление структурного, NaCl-NaCl, фазового перехода

полупроводник-металл (6,5 кбар при 300 К), связанное с переходом SmS в состояние с промежуточной валентностью иона самария ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{2.7+}$); возможность перевода приповерхностного слоя образца в металлическое состояние путем полировки; наличие фазового перехода полупроводник-металл при одноосном сжатии монокристалла; а также рекордно большая величина пьезо- и тензорезистивного эффектов (коэффициент пьезосопротивления при гидростатическом сжатии $\mu\text{g} \leq 6 \times 10^{-3} \text{ МПа}^{-1}$, коэффициент тензочувствительности $K \leq 100$) [2].

Именно это последнее свойство позволило применить материалы на основе SmS для изготовления тензорезисторов и тензорезистивных датчиков всевозможных механических величин (давлений, деформаций, перемещений, ускорений, вибраций и т. п.). И сегодня развитие данного направления доведено до уровня коммерческого производства.

В основе перечисленных свойств SmS лежат такие особенности данного соединения, как переменная валентность ионов самария, эффект самолегирования, фазовые переходы моттовского типа. Их изучение именно в SmS актуально потому, что в этом материале указанные особенности проявляются наиболее ярко по сравнению с другими РЗП. SmS является модельным материалом для их изучения.

Проведение исследований весьма важно и с прикладной точки зрения. Несмотря на высокую температурную стойкость SmS

($T_{\text{пл}} \sim +2300 \text{ }^\circ\text{C}$), тензорезисторы и датчики на его основе применяются сейчас лишь в климатическом интервале температур. В то же время для техники все большее значение приобретают измерения при температурах $+200 \text{ }^\circ\text{C}$ и выше. Можно предположить, что SmS должен обладать высокой радиационной стойкостью, поскольку она, как правило, коррелирует с термостойкостью материалов. И наконец, имея данные по электрическим свойствам SmS при высоких температурах, можно затронуть еще одну задачу, решение которой всегда актуально, — преобразование тепловой энергии в электрическую.

Химические и газочувствительные свойства сульфида самария открывают перспективы его применения в качестве датчиков химического состава газов (газоанализаторов), среди которых одними из самых известных и востребованных являются датчики концентрации кислорода.

В рамках новых проектов исследованиям и разработке первичных полупроводниковых преобразователей на основе материала SmS уделяется первостепенное внимание. В сравнительно короткие сроки развитие направления датчиков концентрации кислорода дало готовые прототипы, по предварительным оценкам превосходящие по уровню измерительных характеристик все известные решения в данной области. Дальнейшие исследования необходимы для подтверждения предварительных результатов, выявления

и изучения зависимостей, учет которых позволит гарантировать высокое качество измерений не только лабораторных, но и промышленных образцов.

SmS — материал для чувствительных элементов датчиков механических величин

Десятилетиями тензорезисторы остаются основными измерительными преобразователями деформации при исследовании физических свойств материалов и конструкций, в частности, при прочностных испытаниях в различных отраслях науки и техники и не только. Во многих датчиках силы, веса, давления, перемещения, момента силы, вибрации и т. д. используются тензорезисторы, так как деформация неотъемлемо присутствует при действии перечисленных физических величин.

Принцип измерения деформаций с помощью тензорезисторов состоит в том, что при деформации изменяется его активное сопротивление. Тензорезистор конструктивно представляет собой чувствительный элемент из тензочувствительного материала (тонкая проволока, фольга, полупроводниковая пленка, полученная напылением в вакууме, пластинка монокристалла и др.), закрепленный с помощью связующего (клея или цемента), которое также служит для передачи деформации от поверхности детали к тензочувствительному элементу, и выводных проводников, предназначенных для соединения тензодатчиков в измерительную схему [3]. В большинстве случаев тензодатчики для удобства изготовления, хранения и наклейки изготавливаются с несущей основой (подложкой, расположенной между чувствительным элементом и исследуемой деталью), в качестве которой используются полоски из бумаги, лаковой пленки, ткани, стеклоткани и другие гибкие материалы. Связующее и основа служат также электрической изоляцией чувствительного элемента от исследуемой конструкции. Современные тензорезисторы делятся на металлические и полупроводниковые.

Элемент металлического тензорезистора, чувствительный к деформации, представляет собой решетку, вытравленную фотолитографическим способом или отштампованной из очень тонкого листа металлической фольги толщиной 2,5 мкм. Конфигурация выбирается таким образом, чтобы обеспечить сопротивление, равное или более 100 Ом при достаточно малой длине и ширине. Именно изменение геометрических размеров при деформации металлических тензорезисторов приводит к изменению удельного и, как следствие, активного сопротивления элементов.

При деформации полупроводниковых тензорезисторов меняется расстояние между атомами кристаллической решетки материала,

Таблица 1. Материалы, используемые в качестве чувствительного элемента тензорезистора

Материал	Состав, %	K в области упругой деформации
Константан	45Ni55Cu	2,1
Карма	74Ni20Cr3Al3Fe	2
Изоластик	36Ni8Cr0,5Mo5,5Fe	3,6
Нихром V	80Ni20Cr	2,1
Платиновольфрам	92Pt8W	4
Армиор Д	70Fe20Cr10Al	2
Сульфид самария (монокристалл)	SmS	~100
Кремний (монокристалл)	Si	~150

а, следовательно, и силы взаимодействия между атомами. Это вызывает изменение энергии образования электронно-дырочной пары в материале. В примесном полупроводнике деформация приводит к изменению расстояния между атомом примеси и окружающими его атомами кристаллической решетки. При этом меняется энергия ионизации примеси. Вот почему как в собственном, так и в примесном полупроводнике концентрация свободных носителей является величиной, зависящей от деформации.

Основные материалы, в настоящее время используемые в качестве чувствительного элемента тензорезистора, приведены в таблице 1.

Одним из основных параметров тензорезисторов является коэффициент тензочувствительности (K) — величина, которая характеризует относительное изменение его выходного сигнала к изменению относительной деформации:

$$K = (\Delta R/R)/(\Delta L/L).$$

Коэффициент тензочувствительности металлических тензорезисторов определяется главным образом изменением их геометрии под действием деформации. Коэффициент тензочувствительности полупроводниковых тензорезисторов определяется изменением электрических свойств полупроводника (электропроводности) под действием деформации.

Основным полупроводниковым материалом является кремний, широко используемый в тензометрии, однако он обладает рядом недостатков, которые делают применение тензорезисторов на его основе невозможным для решения целого ряда задач. Главный недостаток — нелинейность характеристик, основанная на особенностях зонной структуры кремния. Специфичность зонной структуры кремния приводит к ухудшению таких метрологических характеристик, как точность, линейность сигнала, температурная и временная стабильность. Кроме того, кремний достаточно хрупок. А между тем возможность изгибать тензодатчик является одним из важнейших преимуществ проволоочных и фольговых тензорезисторов. Именно это свойство делает

возможным исследование деформаций в деталях сложной формы.

В основе преимуществ SmS в сфере эксплуатации датчиков и их производства лежит уникальная электронная зонная структура этого полупроводника, позволяющая совмещать стабильность работы металлических тензорезисторов и высокую чувствительность полупроводниковых. SmS-тензорезисторы в сравнении с существующими аналогами имеют:

- высокий линейный выходной сигнал — коэффициент тензочувствительности (K) от 30 до 100 (у полупроводниковых сигнал не линейный — K от 80 до 225, у металлических сигнал слабый — K около 2);
- широкий диапазон выходных сопротивлений от 0,2 до 20 кОм (полупроводниковые до 10 кОм, металлические от 0,12 до 1 кОм);
- рабочий температурный диапазон от -70 до $+200$ °С для всех моделей (полупроводниковые: от -50 до $+150$ °С, металлические: от -200 до $+200$ °С);
- возможность монтажа на изогнутую поверхность (у полупроводниковых такая возможность отсутствует);
- стойкость к воздействию радиации и магнитных полей.

Перечисленные конкурентные преимущества позволяют тензорезисторам на основе сульфида самария не только закрепиться в качестве решений для нишевых применений, но и предложить разработчикам датчиков механических величин достойную альтернативу существующим металлическим и полупроводниковым тензорезисторам, объединив их достоинства и исключив их недостатки.

Особенности применения полупроводниковых тонкопленочных тензорезисторов на основе SmS рассмотрим на примере одной из их разновидностей. На его основе изготавливаются датчики всевозможных механических величин — давления, силы, веса, деформации, момента, перемещения, ускорения, вибрации и др. — операция выполняется путем наклеивания тензорезистора на упругие элементы этих датчиков (мембраны, балки, опоры и т. п.) [4]. Датчики на основе тензорезисторов могут быть также сформированы (наклеены) непосредственно на эксплуатируемом или исследуемом объекте, в частности, на различных несущих конструкциях для контроля степени их загрузки, на креплении режущего инструмента для контроля усилий при обработке материалов, на корпусах и оболочках объектов, подвергающихся околокритическим нагрузкам в процессе эксплуатации и пр.

Конструкция тензорезистора представлена на рис. 1.

Поскольку тензорезистор имеет одинаковую чувствительность как по оси X , так и по оси Y , величина $K_{эфф}$ зависит от формы упругого элемента и места расположения на нем тензорезистора (рис. 2):

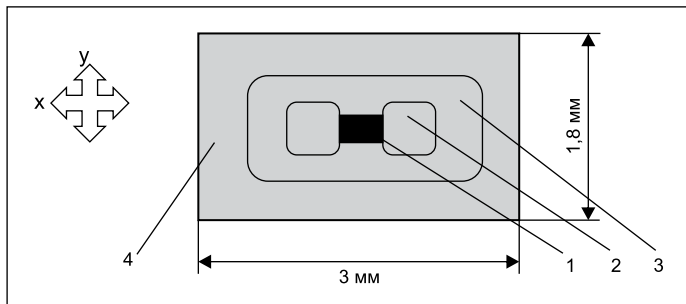


Рис. 1. Конструкция тензорезистора:
1 — поликристаллический слой SmS размером 0,4×0,6 мм (тензочувствительная область);
2 — контакты из алюминия и никеля размерами 0,8×0,8 мм (выводы тензорезистора);
3 — слой монооксида кремния толщиной 3 мкм для обеспечения изоляции датчика от подложки;
4 — подложка из константановой фольги толщиной 10 мкм

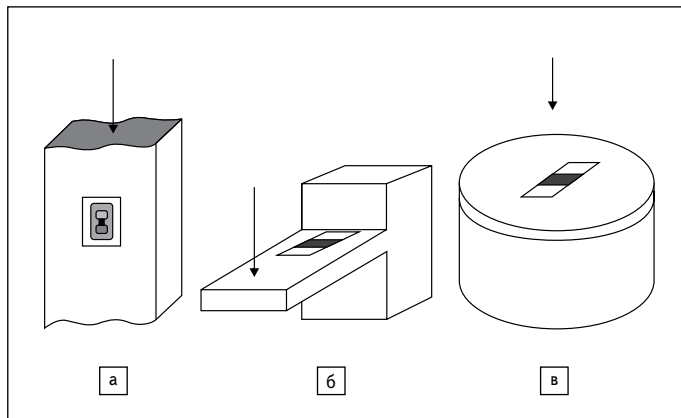


Рис. 2. Различные варианты монтажа тензорезисторов на упругих элементах

- при наклейке на балку, ленту, опору (рис. 2а) $K_{эфф} = K = 15-90$;
- при размещении тензорезистора на консольной балке вблизи места заделки (рис. 2б) $K_{эфф} = 1,3K = 20-120$;
- при размещении в центре мембраны (рис. 2в) $K_{эфф} = 2K = 30-180$.

Наклейку тензорезисторов производят по той же методике и с помощью тех же клеев, которые применяются в общей тензометрии, использующей обычные металлические тензорезисторы, например, клей Z70 фирмы НВМ, эпоксидный компаунд ЭД-20 и другие. Необходимым условием является максимальная жесткость клея. Припайку выводов к тензорезистору желательно выполнить после его наклейки. Важно отметить, что наклейку тензорезисторов на основе SmS можно осуществлять и на изогнутые поверхности с радиусом кривизны ~10 мм.

Таким образом, с помощью тензорезисторов на основе SmS могут решаться практически любые задачи, связанные с исследованиями прочности, разрушения материалов и конструкций, конструированием датчиков всевозможных механических величин. Как показывают экспериментальные результаты, интервал рабочих температур таких резисторов от -120 до +225 °С, а рабочих давлений — до 2×10^{-3} МПа.

Тензорезисторы, обладающие указанными свойствами, уже выпускаются санкт-петербургской компанией «СМС тензотерм Рус». Тензорезисторы на основе материала SmS являются достойной альтернативой и кремниевым, и металлическим датчикам механических величин, в особенности — когда речь идет о новых изделиях.

О термоэлектрических свойствах SmS и их применении

Термоэлектрическая генерация — один из перспективных, а в некоторых случаях единственно доступный способ прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. В таком процессе отсутствует промежуточное звено, как, например, в ра-

боте тепловой или атомной электростанции, где тепловая энергия преобразуется в механическую, а затем механическая энергия — в электрическую. Среди преимуществ термоэлектрического преобразования для многих областей применения можно назвать отсутствие движущихся частей и, как следствие, отсутствие вибраций, трений, износа, а также необходимости использовать жидкости или газы под высоким давлением. Преобразование происходит в самом термоэлектрическом веществе. Термоэлектрическое преобразование универсально, оно допускает применение практически любых источников теплового потока, вследствие чего имеет много технологических разновидностей, воплощенных в виде генераторов различной мощности и габаритов, незаменимых в системах адаптивного сбора энергии и тогда, когда иные способы преобразования невозможны [5]. В ситуациях, когда для относительно небольших нагрузок недопустимо или экономически нецелесообразно подвести обычные линии электропередачи, ТЭГ становится незаменимым. Сферы таких применений крайне разнообразны: от энергообеспечения космических аппаратов, а также питания оборудования газо- и нефтепроводов, морских навигационных систем до бытовых генераторных устройств.

В случае использования термоэлектрических генераторов на основе сульфида самария также отсутствует и потребность в создании внешнего перепада температур. Как известно, в основе термоэлектрической генерации лежит классический эффект Зеебека — термоэлектрический эффект, заключающийся в возникновении термо-ЭДС при нагреве контакта (спая) двух разнородных металлов или полупроводников. Термо-ЭДС, снимаемая в виде напряжения U , прямо пропорциональна коэффициенту Зеебека α и разнице температур ΔT между горячей и холодной сторонами термоэлектрического элемента:

$$U = \alpha \times \Delta T.$$

В классическом варианте конструкция ТЭГ состоит из нескольких последовательно соединенных термоэлектрических элементов (термопар) — термопилей. Термоэлектрический элемент состоит из соединенных между собой полупроводников n - и p -типа. Все термоэлектрические элементы соединяются последовательно и помещаются между двумя пластинами (обычно керамическими). К свободным концам соединения подключается нагрузка. В стандартном термоэлектрическом модуле термоэлектри-

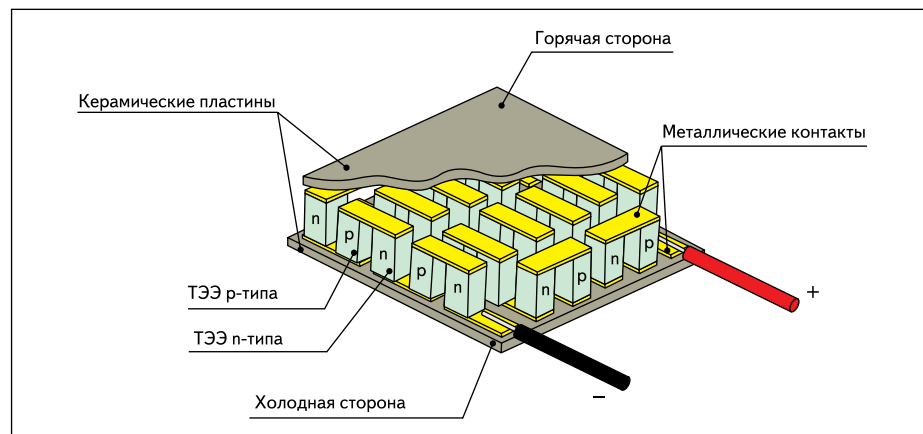


Рис. 3. Конструкция термоэлектрического модуля

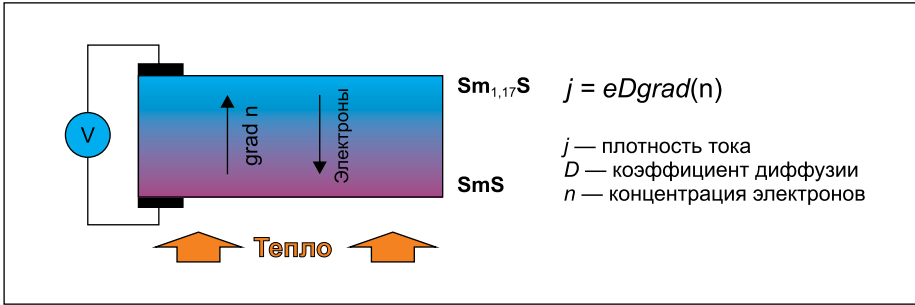


Рис. 4. Схема генерации ТЭГ на основе сульфида самария

ческие элементы помещаются между двумя плоскими керамическими пластинами на основе оксида или нитрида алюминия, при этом с точки зрения тепловых потоков все термоэлектрические элементы соединены параллельно. Количество термопар в одном модуле может изменяться в широких пределах — от единиц до сотен.

Необходимо отметить, что на данный момент не существует материала, в полной мере удовлетворяющего всем требованиям, предъявляемым рынком: высокий КПД, низкая стоимость, длительный срок службы, широкий диапазон рабочих температур и отсутствие токсичности. КПД промышленно выпускаемых модулей сейчас составляет 3–8% (КПД зависит от перепада температур между холодной и горячей сторонами термоэлектрического модуля). Некоторые из используемых материалов являются токсичными. Диапазон рабочих температур может сильно отличаться для разных материалов. Мощность современных генераторов составляет от микроватт до десятков киловатт. Срок службы — от 1 года до 25 лет. Стоимость установленной мощности — от \$10 до \$200 на 1 Вт.

Ключевым отличием разрабатываемого решения от аналогов является то, что генерация напряжения происходит за счет качественно нового физического явления, получившего название термовольтаического

эффекта [6]. Принципиальнейшее отличие эффекта, обнаруженного в сульфиде самария, от классического эффекта Зеебека состоит в том, что преобразование тепловой энергии в электрическую происходит при равномерном нагреве образца, то есть в отсутствие разности температур. Механизм термовольтаического эффекта описан далее.

Избыточный Sm в структурных дефектах создает мелкие донорные уровни (~45 мэВ) с высокой концентрацией (10^{20} – 10^{21} см⁻³). Градиент концентрации дефектных ионов Sm приводит к градиенту концентрации электронов, который является движущей силой для генерации напряжения. С ростом температуры электроны делокализируются ($Sm^{2+} \rightarrow Sm^{3++e}$), что приводит к переходу моттовского типа в локальных областях. Концентрация электронов в зоне проводимости в локальных областях резко возрастает. Электроны диффундируют из областей с высокой концентрацией в области с низкой концентрацией. Сложный импульсный процесс поддерживается с помощью постоянного нагрева. При этом процесс может продолжаться сколь угодно долгое время. На рис. 5 представлен эксперимент, в ходе которого генерация напряжения продолжалась более 5 ч.

На данный момент лабораторные образцы ТЭГ на основе SmS имеют мощности порядка 5 мВт (лучшие образцы — 10 мВт) с ква-

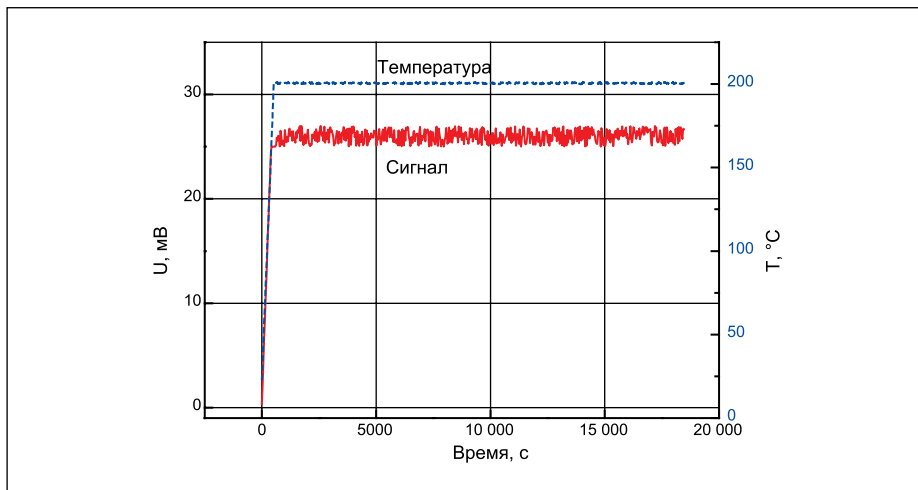


Рис. 5. Зависимость температуры и сигнала образца от времени нагрева

дратного сантиметра, а генерируемое напряжение составляет около 50 мВ. Дальнейшие исследования будут направлены на усовершенствование технологии получения ТЭГ и конструирование модулей из нескольких термоэлектрических элементов. КПД таких термоэлектрических преобразователей может достичь 15–20% эффективности, что находится на уровне передовых мировых разработок в области термоэлектрических материалов.

Самыми перспективными (в плане рыночного потенциала) потребителями SmS ТЭГ являются:

- автопроизводители — BMW, General Motors, Toyota, Nissan, заинтересованные в преобразовании тепла выхлопных газов автомобилей в электричество;
- производители маломощных электронных устройств, заинтересованные в обеспечении питанием таких устройств, за счет существующих источников тепла.

Автопроизводители

Многие производители автомобилей, включая Volkswagen, Volvo, Ford и BMW, разрабатывают системы для использования отработанного тепла. На данный момент компании имеют разные показатели, но все они хотят достичь экономии топлива в 3–5% и, как следствие, уменьшения выброса углекислого газа в атмосферу за счет применения термоэлектрических генераторов. По оценкам Департамента энергетики США (US Department of Energy), мощность, генерируемая этими устройствами, может достигать 1200 В. Материалы для данного приложения должны быть безопасны и по возможности недороги.

Потенциал использования термоэлектричества для повышения эффективности двигателей внутреннего сгорания довольно велик. Типичный двигатель внутреннего сгорания имеет КПД около 25%, то есть только 25% энергии выделяемой в процессе сгорания топлива преобразуется в механическую энергию. Остальные 75% выделяются в виде тепла. Около 40% выделяется через выхлопную трубу при температуре около 600 К. В дизельных двигателях теряется около 64% энергии топлива. Использование этого тепла может значительно увеличить эффективность двигателя. Однако на пути внедрения данной технологии существует много проблем. Помимо высокой цены термоэлектрических материалов и низкого КПД, проблему представляет обеспечение эффективного теплообмена между выхлопным газом и термоэлектрическим генератором, а также между генератором и окружающей средой. Кроме того, существует конкуренция со стороны других методов утилизации отработанного тепла. Например, компания Honda, испытывала систему под названием Honda Rankine, использующую паровой двигатель для генерации электричества за счет отра-

ботанного тепла в гибридном автомобиле, что увеличило эффективность двигателя на 3,8% [7].

Департамент энергетики США совместно с рядом компаний реализует программу FreedomCar, которая включает много проектов, направленных на развитие эффективных и экологических технологий для использова-



Рис. 6. Термоэлектрические генератор под днищем BMW

ния в автомобилях. Один из проектов — разработка технологии утилизации отработанного тепла с помощью ТЭГ. Департамент энергетики США надеется к 2020 году разработать автомобильные термоэлектрические генераторы, которые приведут к экономии топлива в 7,5%. Данная технология имеет шансы быть адаптированной автопроизводителями, только если появятся термоэлектрические материалы с большей эффективностью и уменьшится их цена, на данный момент применение ТЭГ в автомобилях экономически неэффективно. Реализовано несколько пилотных проектов совместно с крупнейшими автопроизводителями, например прототипы были протестированы на автомобилях Lincoln MKT, BMW X6, GM Suburban. Мощность ТЭГ, установленного на BMW X6, составила 600 Вт при скорости 125 км/ч, что привело к экономии топлива, равной примерно 1,2%. В качестве термоэлектрического материала в ТЭГ был применен теллурид висмута. Цель компании BMW — за десять лет достичь экономии топлива в 10% при продолжительных путешествиях на автомобиле. Термоэлектрические генераторы были испытаны не только на BMW X6, но и на некоторых других моделях, например BMW 535i. Схема применения ТЭГ в BMW 535i и сам генератор приведены на рис. 6. На данный момент компания BMW оценивает среднюю потребность автомобиля BMW 5-й серии в электрической энергии в 600 Вт. На рис. 7 показана зависимость генерируемой термоэлектрическим генератором мощности от скорости автомобиля (источник: BMW).

Таким образом, термоэлектрический генератор может полностью обеспечить автомобиль электроэнергией при скорости более 125 км/ч. Следует отметить, что компания BMW вместе с проектом использования ТЭГ для утилизации отработанного тепла развивает и другой конкурирующий проект — BMW TurboStreamer. Он заключается в применении парового двигателя для утили-

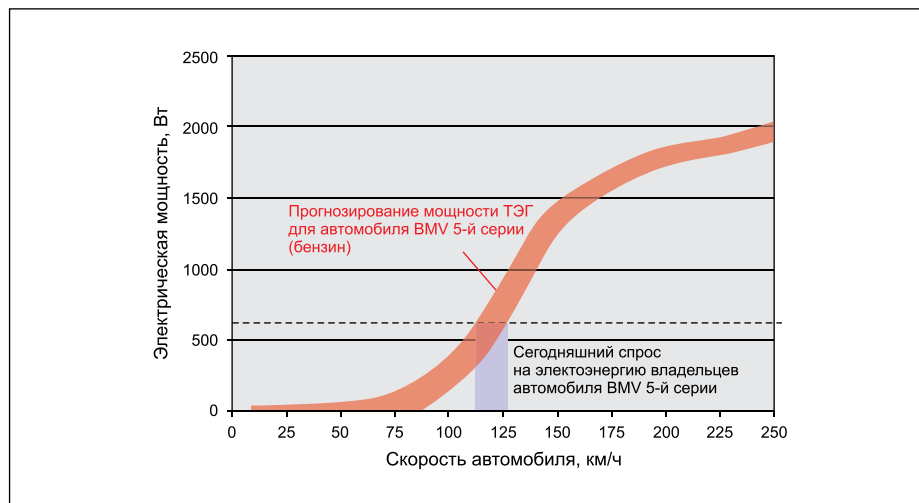


Рис. 7. Зависимость генерируемой мощности от скорости автомобиля (источник: BMW)

зации отработанного тепла. В пилотном проекте паровой двигатель развивал мощность 10 кВт, тем самым обеспечивая экономию топлива в 15%. По всей видимости, компания считает, что использование парового двигателя более перспективно, чем использование ТЭГ, так как проекту TurboStreamer уделяется значительно больше внимания. Это можно объяснить тем, что паровой двигатель дает гораздо большую экономию топлива. Однако применение ТЭГ гораздо проще применения парового двигателя.

Производители малоомощных электронных устройств

В ТЭГ, предназначенных для питания малоомощных устройств, в электрическую энергию преобразуется побочная тепловая энергия. Такие термоэлектрические генераторы трансформируют в электрическую энергию потоки тепловой энергии, малые по величине и иногда переменные по направлению. Это позволяет повысить срок службы и надежность некоторых устройств, требующих регулярной замены батарей питания. Решения, известные как Energy Harvesting — адаптивный сбор энергии, — часто помогают полностью отказаться от батарей питания, заменив их аккумуляторами или конденсаторами большой емкости, что снижает эксплуатационные издержки и повышает надежность работы системы в целом.

На основе ТЭГ данного типа можно создавать беспроводные решения разного назначения, такие как, например, автономные датчики различных физических величин [5]. Они позволяют осуществить питание датчиков дистанционного контроля совместно с радиоканалом там, где присутствуют побочные тепловые потоки. В частности, такое решение может быть использовано для питания беспроводных датчиков, систем контроля параметров и передачи информации в труднодоступных или подвижных частях оборудования.

Беспроводные датчики, питаемые электричеством, вырабатываемым ТЭГ, помогут избежать проблем, связанных с ограниченным временем жизни батарей и повысят надежность. В тех областях, где надежность находится на первом плане, внедрение ТЭГ поможет избавиться от проводов. Часто для питания датчиков необходима небольшая мощность, поэтому достаточно применения термоэлектрических генераторов при малых перепадах температур (в некоторых случаях разность температур может составлять несколько градусов). Примером такого датчика служит Logimote от Logimesh (рис. 8). Эта молодая компания производит беспроводной датчик, который крепится на двигателе внутреннего сгорания. Данный датчик предназначен для работы в нефтегазовой индустрии. Для генерации электроэнергии прибор использует разницу температур между поверхностью двигателя и окружающей средой. Другой пример — измеритель и передатчик температуры WiTemp, запущенный компанией ABB в 2013 году. Предназначается для обрабатывающей промышленности. Для питания он использует ТЭГ, требующий для работы разность температур в 30 К.

Все это примеры показывают еще более широкие возможности распространения ТЭГов на основе SmS. В рамках данной статьи остается за кадром тема применения сульфида самария для термоэлектрических холодильников и датчиков температур.



Рис. 8. Датчик Logimote

Однозначно, это не менее перспективные области для новых исследований, но среди направлений разработок компании «СМС тензотерм Рус» есть и такие, коммерциализация которых планируется в самое ближайшее время. Речь пойдет о газоанализаторах.

SmS — в основе датчиков кислорода и других газов

Одним из свойств класса материалов, представляющего собой сульфиды редкоземельных элементов группы лантана, является их термодинамическая устойчивость при работе на атмосферном воздухе, а также радиационная стойкость их термодинамических характеристик, в том числе и электрофизических. Это очень важно, например, для атомной промышленности. Следует отметить, что напыляемые на диэлектрические подложки слои резистивных тензочетических датчиков составляют по толщине величины от нескольких долей микрона до нескольких десятков микрон. Это по порядку величины совпадает с толщинами обычно применяемых в качестве газовых датчиков тонких пленок оксидных полупроводников ($d \approx 0,01-1$ мкм). Тензорезисторы и газоанализаторы на основе SmS также применяют однотипные технологии изготовления (например, золь-гель-метод нанесения покрытий (рис. 9а) или технология вакуумного напыления (рис. 9б)).

Датчики кислорода на толстых пленках выполнены по стандартной конструкции типа «сэндвич», то есть на диэлектрическую подложку нанесены нагревательный плати-



Рис. 9. Образец датчика кислорода на основе SmS: а) полученный золь-гель-методом; б) полученный взрывным методом напыления

новый элемент и газочувствительный слой на основе материалов из порошка сульфида самария в полимерном растворителе (золь-гель-метод нанесения покрытия).

Материал основы: полупроводниковый сульфид самария (SmS) *n*-типа проводимости или материал, предлагаемый на его основе: $Sm_{1-x}Ln_xS$, где Ln представляет собой один из следующих элементов: La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, а «х» имеет значение из интервала от 0 до 0,14.

Механизм проводимости и газовой чувствительности датчика кислорода, изготовленного из полупроводникового SmS в виде спеченной поликристаллической пленки сульфида самария, обусловлен токовым переносом основных носителей заряда (электронов) через образовавшиеся при формировании газочувствительного слоя межкристаллитные шейки, что поясняется на рис. 10, представленном ниже.

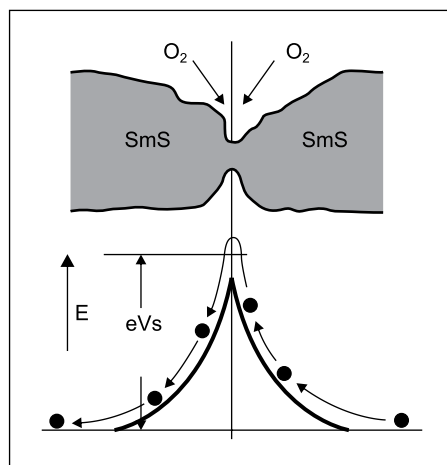


Рис. 10. Образование потенциального барьера высотой eVs , в спеченной пленке сульфида самария при хемосорбции молекул кислорода. Показан потенциальный барьер, возникающий в местах контакта поликристаллов сульфида самария

При адсорбции кислорода происходит захват электронов проводимости и образование потенциального барьера, препятствующего дальнейшему переносу электронов, в результате чего проводимость такой структуры уменьшается, а изменение проводимости в самой пленке SmS оказывается пропорциональным концентрации кислорода, содержащегося в атмосферном воздухе.

Особенности формирования газочувствительных слоев поясняются на рис. 11, где показано, что при некоторой температуре спекания поликристаллической пленки сульфида самария по всему объему полупроводника возникает так называемая проводящая сетка, причем в направлении приложенного электрического поля (для измерения проводимости такой структуры) перенос электронов от одного поликристалла к другому осуществляется через межзеренную (межкристаллическую) границу (перемычку, или межкристаллитную шейку). В зависимости от температуры отжига диаметр перемычки z_n может быть: меньше обедненного слоя z_0 , равен ему (сравним по величине) и много больше величины обедненного слоя z_0 , который определяется величиной длины экранирования Дебая L_d и величиной потенциального барьера eVs .

Данные по испытаниям датчика кислорода в реальных условиях проведения эксперимента представлены ниже. На рис. 12 показан полезный сигнал с датчика кислорода, находящегося в атмосферном воздухе (начальное значение концентрации кислорода соответствует 20,9 об%). Потом в определенный момент включается откачка вакуумной установки форвакуумным насосом (рис. 13), а затем цеолитовым насосом (емкость с цеолитом охлаждается жидким азотом). Полезный сигнал датчика кислорода в пересчете на абсолютные концентрации кислорода в атмосферном воздухе в $[мг/м^3]$ показан

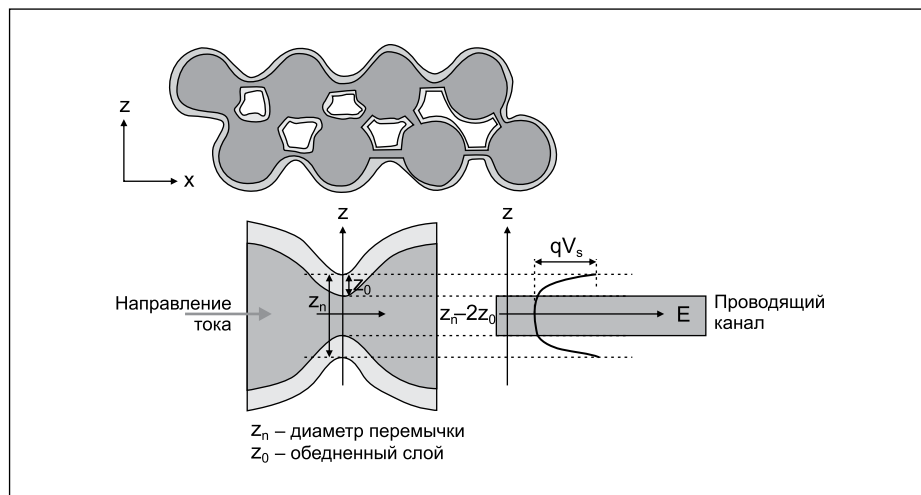


Рис. 11. Образование межкристаллитных шеек при формировании проводящей структуры в поликристаллической пленке сульфида самария (показаны: проводящая «сетка», диаметр перемычки, обедненный слой, проводящий канал в направлении тока через межзеренную границу)

на рис. 12, и тот же сигнал в аналоговом виде (в координатах: напряжение — время) имеется на рис. 13.

По данным этого эксперимента был оценен диапазон чувствительности разработанного датчика кислорода, который составил 7–8 порядков по концентрации кислорода.

По материалам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- Разработаны полупроводниковые датчики кислорода, полученные двумя методами: методом взрывного напыления сульфида самария (тонкие пленки) и золь-гель-методом, когда толсто пленочное покрытие получают из растворенного в полимерной основе порошка SmS.
- Разработаны, изготовлены и протестированы платы аналогового выхода, осуществляющие преобразование полезного сигнала, получаемого с датчика кислорода, в стандартный аналоговый сигнал по напряжению.
- Изготовлены датчики кислорода в стандартном корпусе ТО-8, сертифицированном в РФ во взрывоопасном исполнении.
- Разработаны методы нанесения тонких и толстых пленок SmS на диэлектрические подложки для измерения проводимости газочувствительных слоев, а также методики их формирования с получением проводящей структуры образцов.
- Разработана конструкция датчика кислорода с автономным платиновым нагревателем, выполненным по топологии трафаретной печати группового нанесения.
- Разработан регламент изготовления микрочипов.
- Разработана многоканальная система обработки данных по калибровке, тестированию, и записи данных, получаемых с полупроводникового газочувствительного элемента.
- Разработаны принципы формирования мультисканальных систем регистрации данных на основе единичных микрочипов, схемы их включения в измерительные цепи и математический аппарат обработки первичной информации [8].

Согласно информации по доступным сегодня на рынке датчикам кислорода, большинство таких приборов электрохимические, однако датчики на основе сульфида самария способны занять уверенные позиции в этом сегменте (табл. 2).

Заключение

Сульфид самария — новый и перспективный материал для широкого круга датчиков физических и химических величин. SmS характеризуется высокой тензочувствительностью, что уже используется во многих коммерческих версиях тензодатчиков.

Материал обладает термоэлектрическими свойствами, актуальными для питания беспроводных датчиков и систем контроля и пе-

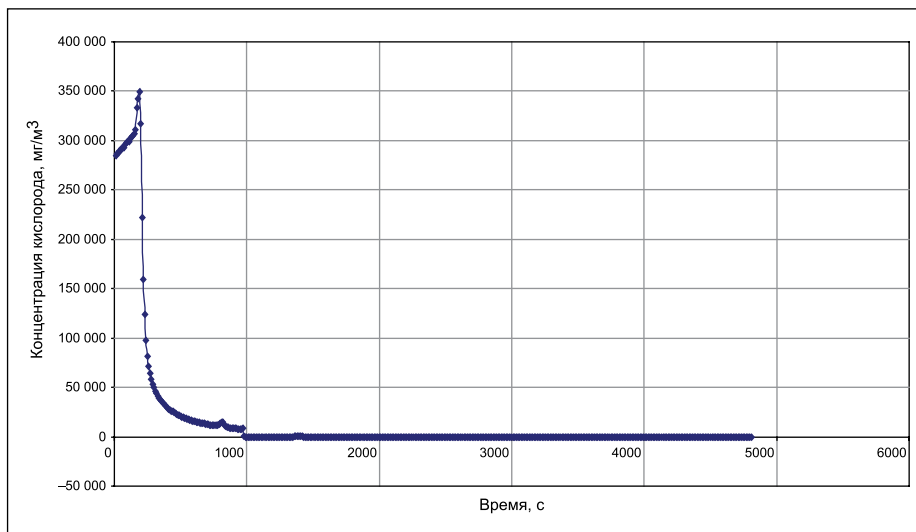


Рис. 12. Полезный сигнал датчика кислорода во времени в пересчете на абсолютные концентрации кислорода в окружающем воздухе (в $\text{мг}/\text{м}^3$) в эксперименте при откачке атмосферного воздуха из установки: первоначально форвакуумным насосом (примерно за 1000 с), а затем цеолитовым насосом (цеолит охлаждался жидким азотом)

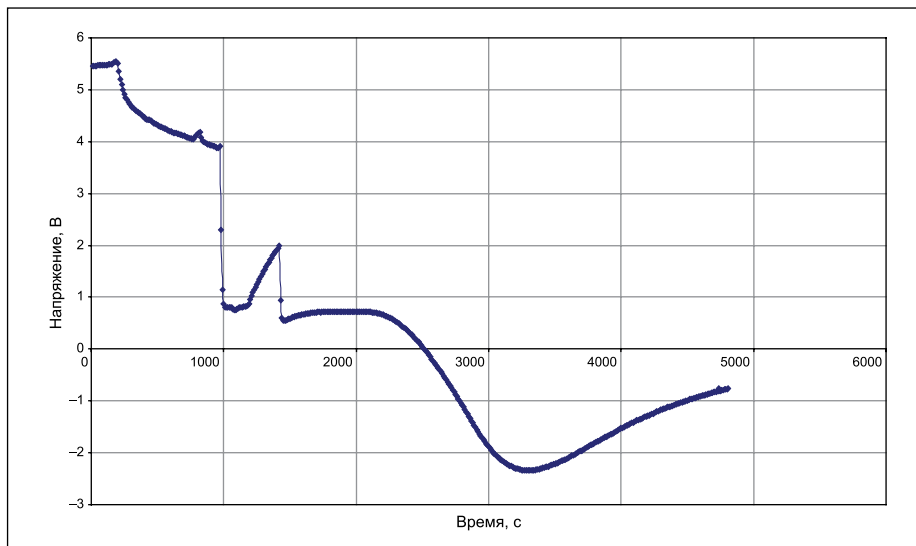


Рис. 13. Полезный сигнал датчика кислорода в аналоговой форме (выходное напряжение является функцией десятичного логарифма концентрации кислорода)

Таблица 2. Сенсоры кислорода на основе сульфида самария

Датчик	???, %	Сферы применения	Стоимость
Электрохимические			
Hanwei Me2-O2	0–25	Добывающая промышленность, мониторинг состава атмосферы	Около \$50
Figaro KE25	0–100 (точность — 1%)	Мониторинг выхлопных газов, биохимическая промышленность, медицинские приложения	Около \$70
City Technology A02	0–100 (разрешение — 0,01%)	Автомобильная промышленность	Около \$50
SolidSens 4SPE	0–30 (разрешение — 0,1%)		Около \$50
Membrapor M-100	0–30 (разрешение — 0,05%)	Контроль безопасности, портативные газоанализаторы	Более \$ 100
Полупроводниковые			
SmS oxygen sensor	0–30 (разрешение — 0,01%)	Мониторинг в различных индустриях	Уточняется (не более \$40 по предварительной оценке)

редачи информации в труднодоступных или подвижных частях оборудования. В данном направлении ведутся активные исследования, результаты которых в ближайшие годы помогут достичь стадии коммерциализации.

А высокая газочувствительность SmS уже сейчас позволила реализовать столь полезное свойство при создании первых прототипов датчиков концентрации кислорода. По результатам проведенных экспериментальных

исследований позволили измерительные характеристики и конкурентные преимущества прототипов заслужили высокие оценки в сравнении с коммерческими аналогами лидирующих зарубежных фирм. ■

Литература

1. Смирнов И. А. Редкоземельные полупроводники — перспективы развития и применение. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. Т. XXVI. 1981. № 6.
2. Соловьев С. М. Особенности электрических и термоэлектрических свойств моносulfида самария, связанные с переменной валентностью ионов самария. Автореферат диссертации и диссертация на соискание ученой степени к. ф.-м. н. Санкт-Петербург, 2007.
3. Тензометрия в машиностроении. Справочное пособие // Под ред. канд. техн. наук Р. А. Макарова. М.: Машиностроение, 1975.
4. Каминский В. В., Молодых А. А., Степанов Н. Н., Соловьев С. М., Володин Н. М., Иванов В. А. Особенности применения полупроводниковых тензо- и барорезисторов на основе сульфида самария // Научное приборостроение. Т. 21. 2011. № 2.
5. Сысоева С. С. Устройства для безбатарейного и беспроводного питания автономных узлов // Электронные компоненты. 2011. № 6, 7.
6. Казанин М. М., Каминский В. В., Соловьев С. М. Аномальная термо-ЭДС в моносulfиде самария // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5.
7. Kadota M. & Yamamoto K. in Advanced Hybrid Vehicle Powertrain 2008-01-310 (SAE International, 2008).
8. Казаков С. А., Каминский В. В. Полупроводниковые газовые датчики кислорода на основе поликристаллических пленок сульфида самария // Доклады 33-го Всероссийского семинара по озону «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии».