

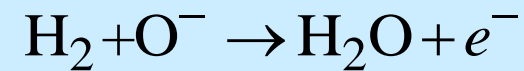


# Сенсори на основі метал-оксидних напівпровідників

проф. В.А.Скришевський

# БАЗОВІ ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ТРАНСДЬЮСЕРІВ

Яка фізична величина змінюється	Тип трансдюсера	Приклади сенсорної структури
Опір $\Delta R$ або імпеданс $\Delta Z$	Електричний (2-, 3-, 4-електродний)	Метал-оксидний напівпровідник, органічний напівпровідник, нанокристалічний напівпровідник
Ємність, $\Delta C$	Електричний (інтегрована ємність)	Метал–діелектрик (оксид)–напівпровідник (МДН, МОН)
Робота виходу, $\Delta \Phi$	Електричний (польова структура, метод Кельвіна)	GazFET, бар'єр Шотткі, МДН, МОН

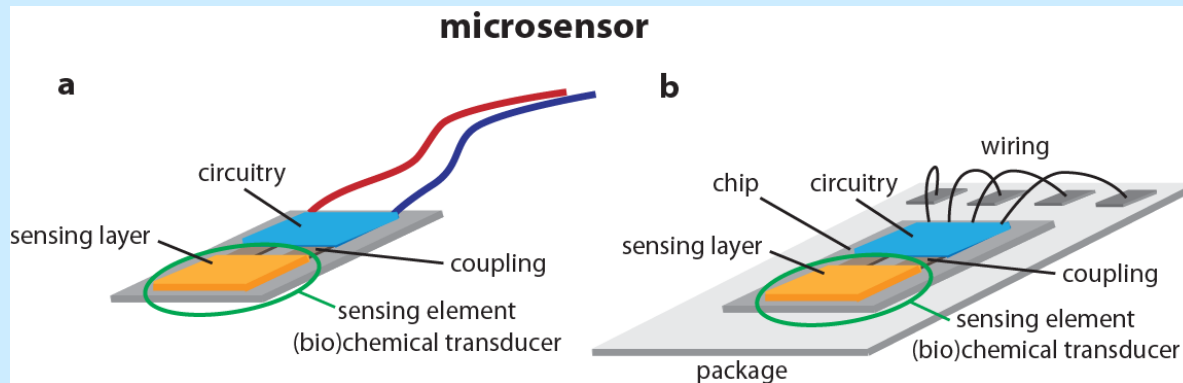


$$e\varphi_{Bn} = e(\varphi_m - \chi)$$

# БАЗОВІ ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ТРАНСДЬЮСЕРІВ

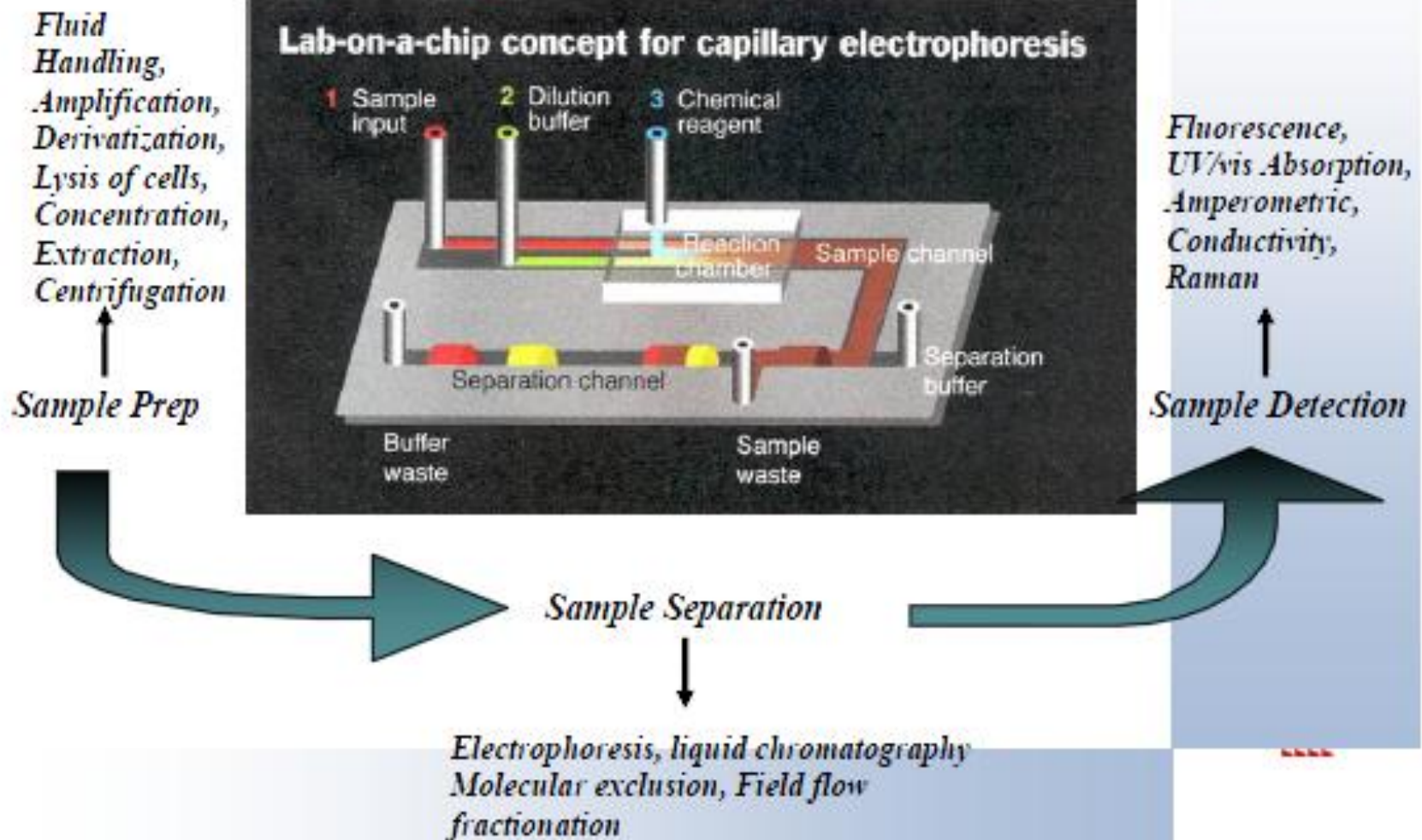
Маса, $\Delta m$	П'єзоелектричний	Кварцовий мікробаланс ( <b>QMB</b> ), поверхнева акустична хвиля ( <b>SAW</b> )
Температура, $\Delta T$	Калориметричний	Пелістор, термопара, терморезистор
Оптичне поглинання, коефіцієнт відбиття, оптична товщина $nd$	Спектрофотометричний, еліпсометричний	Нанокремній, кварцове оптоволокно, інтерференційний фільтр, поверхневий плазмонний резонанс
Параметри люмінесценції	Люмінесцентний	Нанокремній, оптод

# Приклади сенсорних структур

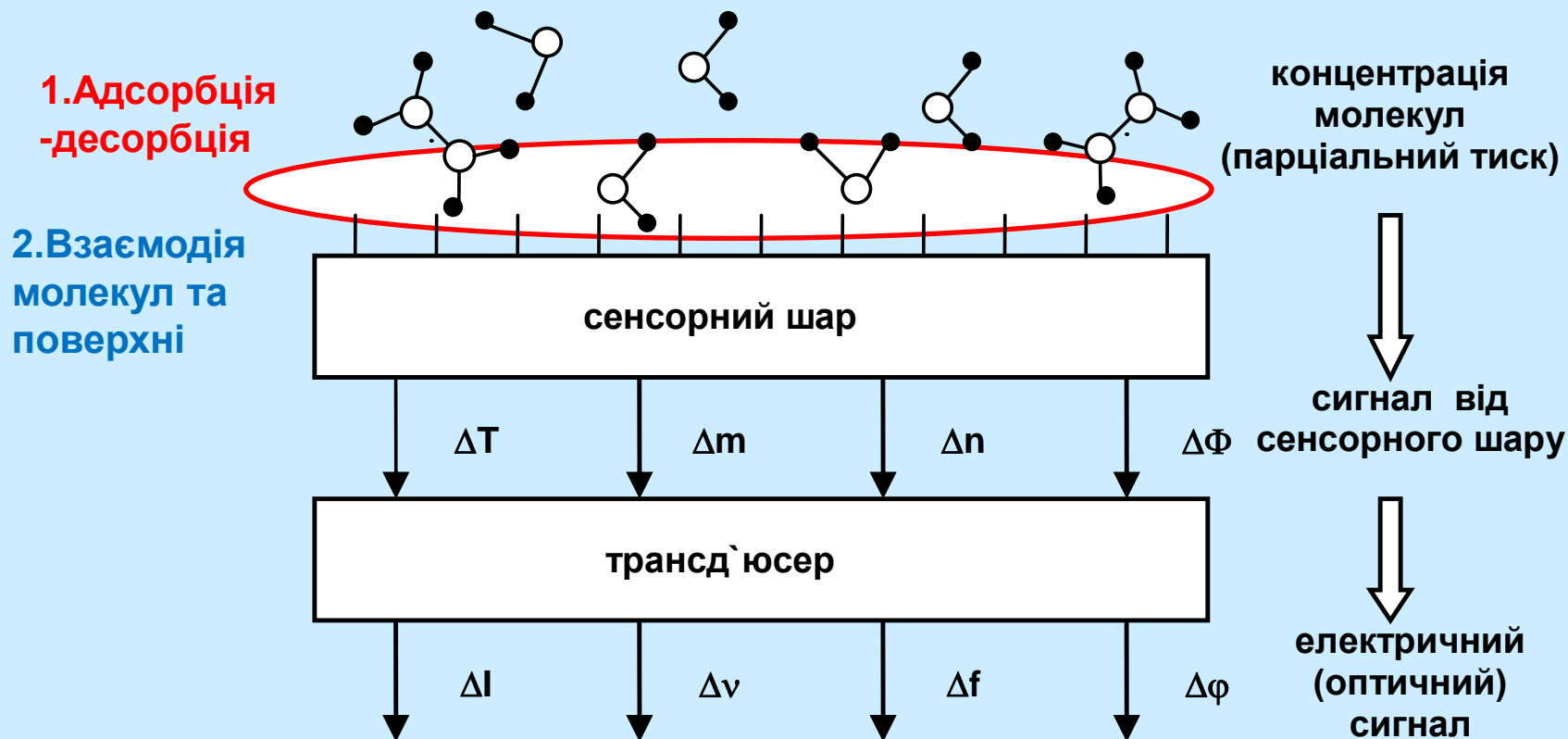


# Lab-on-a-Chip

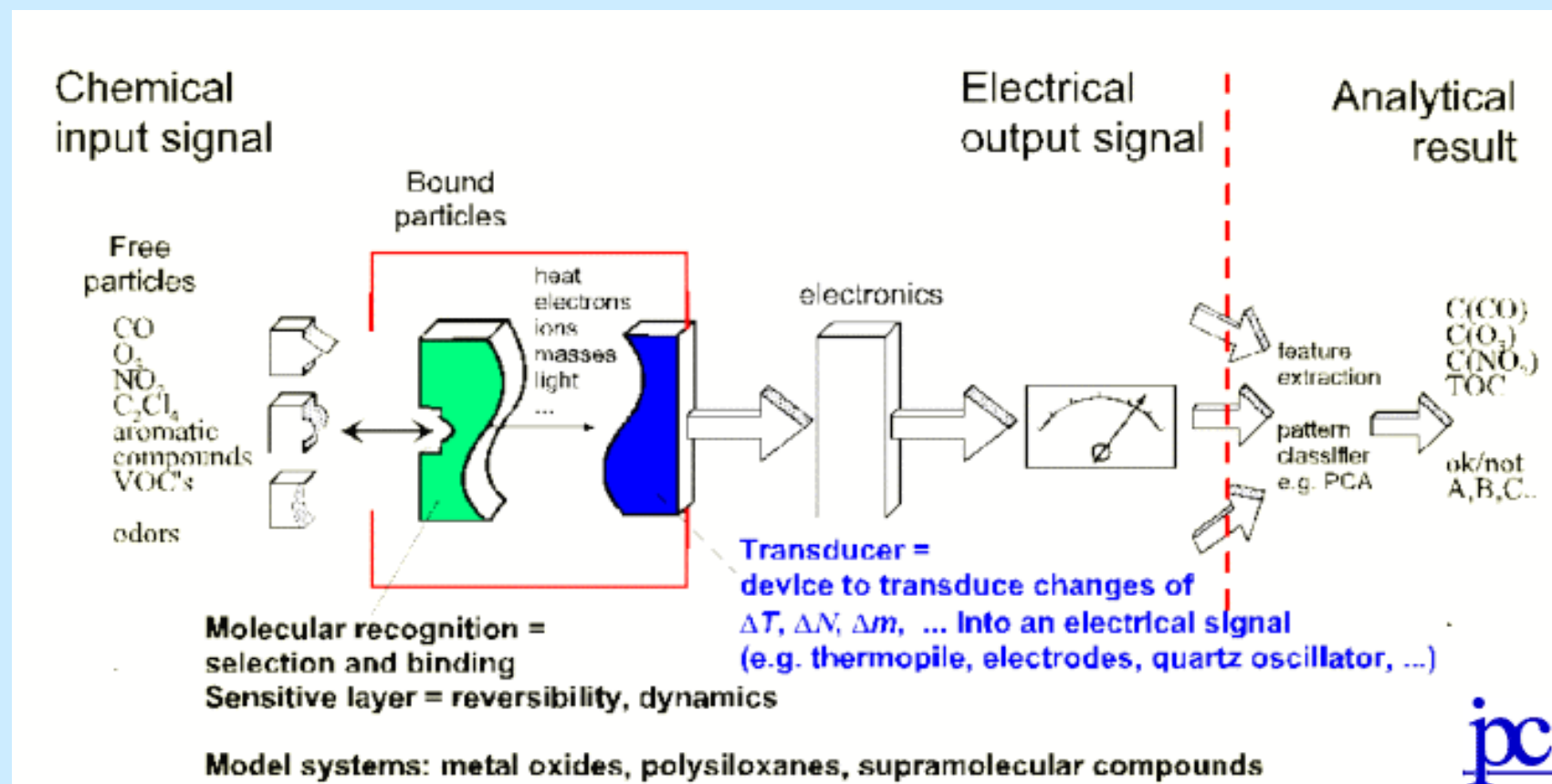
(Body Fluid In; Answer Out)



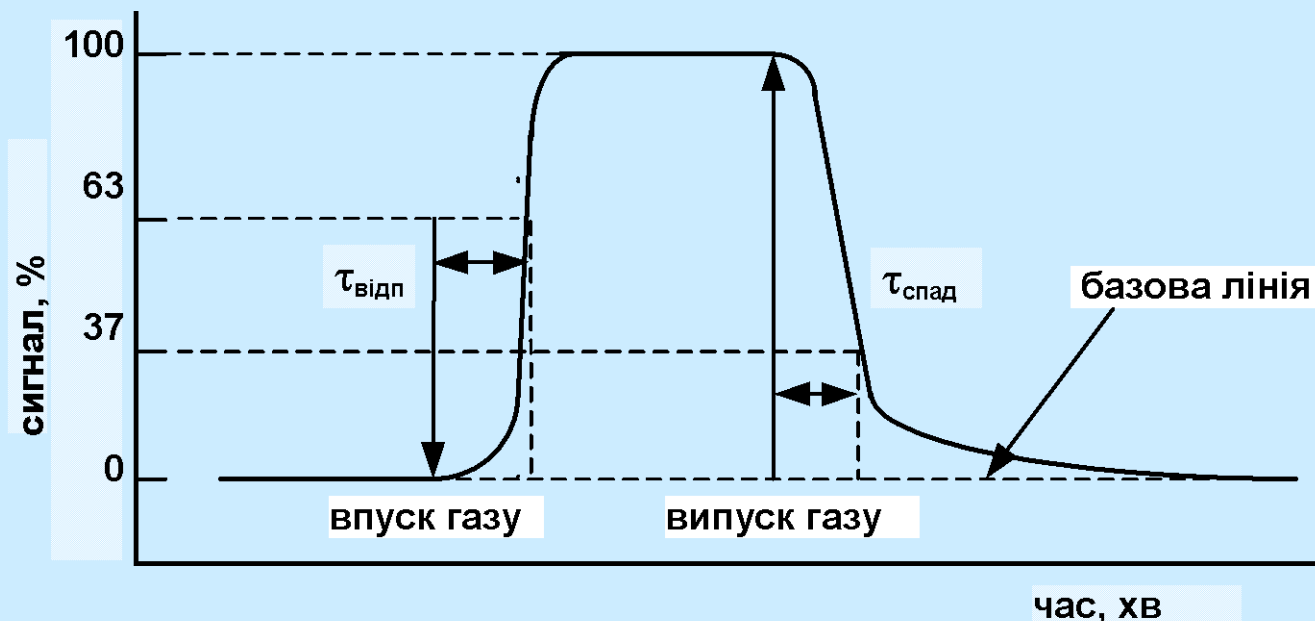
# Схема, яка пояснює принцип дії хімічного сенсора



# Схема, яка пояснює принцип дії хімічного сенсора



## ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ. МЕТРОЛОГІЯ

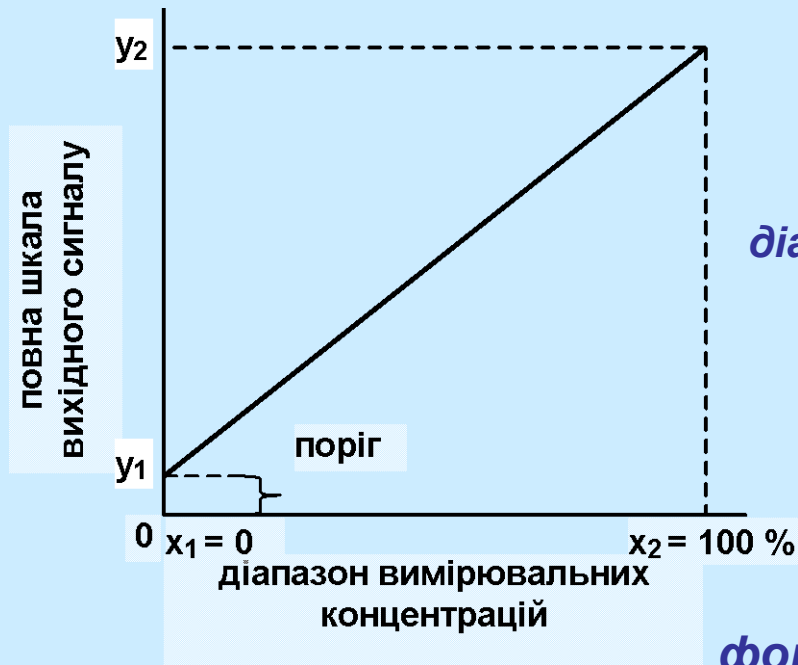


### Типова зміна сигналу сенсора при впуску та випуску газу

**Час відповіді сенсора** – це час, за який вихідний сигнал сенсора досягає 63 (90)% від максимальної величини при зміні концентрації (парціального тиску) вимірюваного газу від нуля до даної концентрації (парціального тиску).

**час відновлення** – це час, за який вихідний сигнал падає до 37 % (в е разів), чи до 10 % від максимального при зміні концентрації (парціального тиску) вимірюваного газу до нуля.





залежність сигналу лінійного сенсора від вологості

*діапазон вимірюваних концентрацій*

$$(x_1 - x_2)$$

*повна шкала вихідного сигналу.*

$$(y_1 - y_2)$$

*формат вихідного сигналу-аналоговий або цифровий*

**Чутливість** сенсора визначається як відношення зміни вихідного сигналу до відповідної зміни вимірюваної концентрації

$$S(x_a) = \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_a}$$

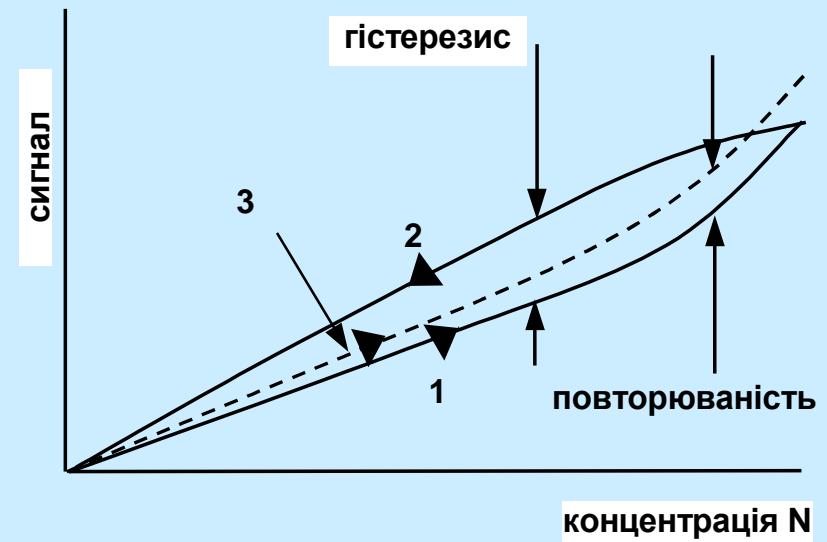
У випадку лінійного відгуку сенсора, тобто коли

$$y = kx + b$$

його чутливість стала для всього діапазону вимірюваних концентрацій

$$S = k$$

до пояснення ефектів гістерезису та повторюваності: 1 – перше вимірювання, коли  $N$  зростає, 2 – друге вимірювання, коли  $N$  зменшується, 3 –  $n$ -циклів вимірювання, коли  $N$  зростає



**лінійність** – це відхилення від прямої лінії градувальної характеристики даного сенсора, яке вимірюється у відсотках.

**Гістерезис** характеристики – це максимальна різниця вихідного сигналу в будь-якій точці, яка визначається при двох послідовних вимірюваннях, коли концентрація газів зростає та падає . Гістерезис визначають у відсотках до повної шкали вихідного сигналу

$$\Delta y(x_i) / (y_1 - y_2)$$

**Повторюваність** – це властивість сенсора показувати однакові вихідні характеристики в послідовності циклів вимірювання й визначається максимальною різницею між вихідними сигналами для різних циклів вимірювання. Так само як і гістерезис, визначається у відсотках щодо повної шкали вихідного сигналу

**Селективність** – це властивість сенсора визначати і вимірювати тільки одну хімічну компоненту за присутності інших у суміші газів чи розчинах. У загальному випадку хімічні сенсори характеризуються невисокою селективністю, тобто вони є скоріше неселективні ніж селективні, і одночасно реагують на присутність кількох газів. Тому хімічні сполуки розпізнають при спеціальній обробці сигналу від матриці сенсорів, використовуючи *алгоритм (методику) розпізнавання образів*

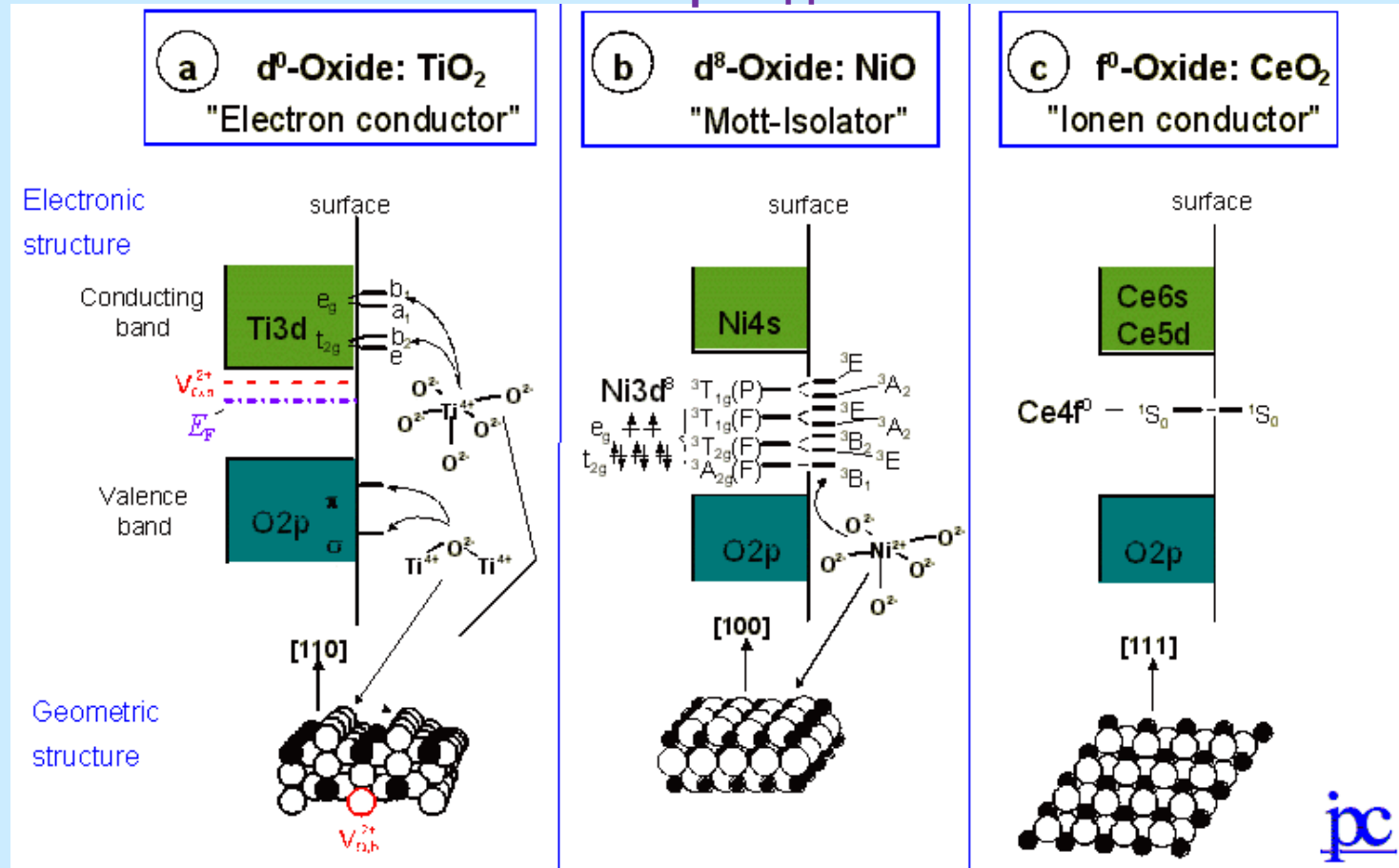
**Крос-чутливість** ( у відносних відсотках)- чутливість до певного газу при наявності іншого газу

**шуми, зовнішні умови його роботи** (температура, вологість, атмосферний тиск, наявність в атмосфері інших газів, електромагнітні поля, удари, вібрація), **гарантійний час роботи** (чи гарантійна кількість циклів вимірювань газ – повітря), **ціна** тощо.

Основними характеристиками хімічних сенсорів вважають: **чутливість, селективність, стабільність характеристики, час відповіді, діапазон вимірюваних концентрацій, мінімальна вимірювальна концентрація, ціна.**



# Типи метал- оксидів: електронний провідник, мотівський ізолятор, іонний провідник

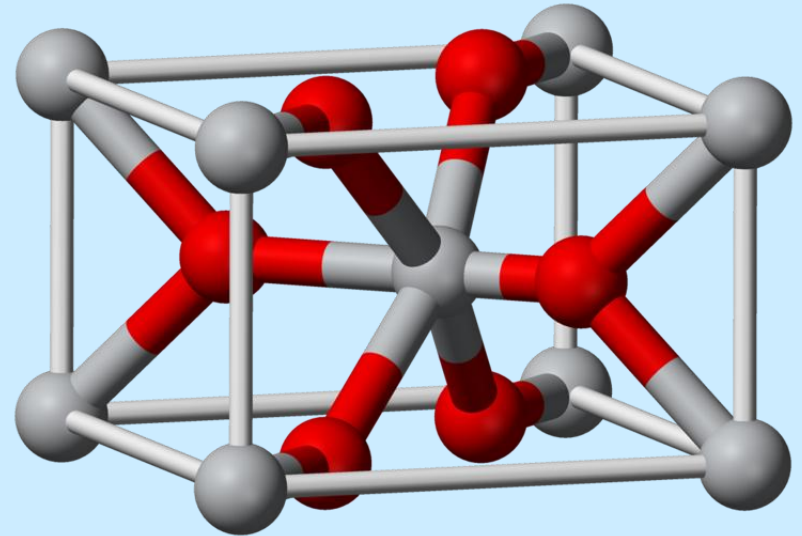


**МОТТОВСКИЕ ДИЭЛЕКТРИКИ-** При малой концентрации в электро-нейтральной системе электроны и дырки образуют связанные состояния –экситоны и вещество, лишённое носителей заряда, оказывается непроводящим - диэлектриком. При большей концентрации экранировка кулоновского взаимодействия приводит к исчезновению связанных состояний и происходит переход диэлектрик-металл ( переход Мотта)

**Твердые электролиты (ионные проводники, суперионники)** – твердофазные (кристаллические, поликристаллические или аморфные - стеклообразные) материалы, в которых ионы одной из подрешеток обладают достаточно большой подвижностью, что обуславливает величины проводимости, сравнимые с характеристиками сильных жидких электролитов

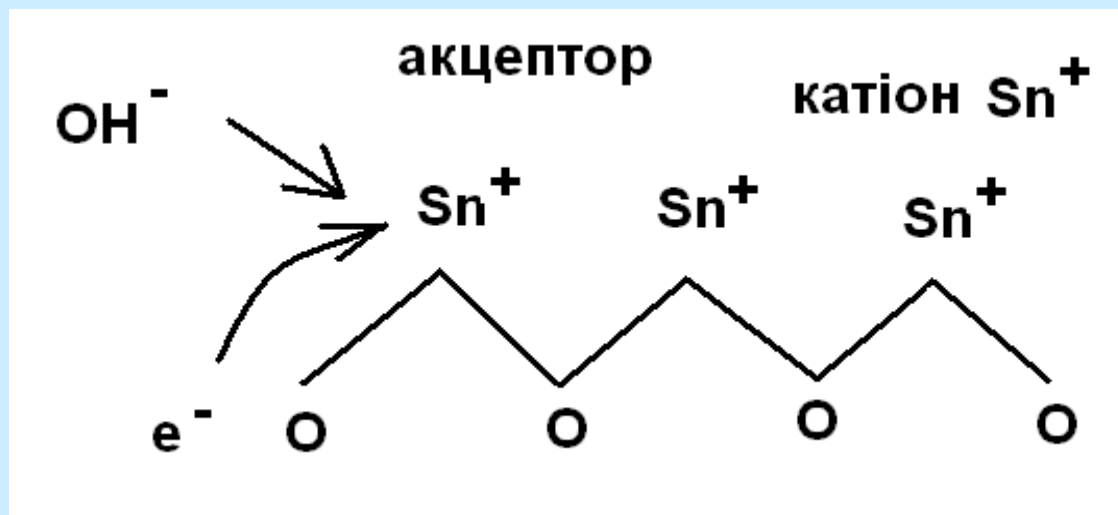
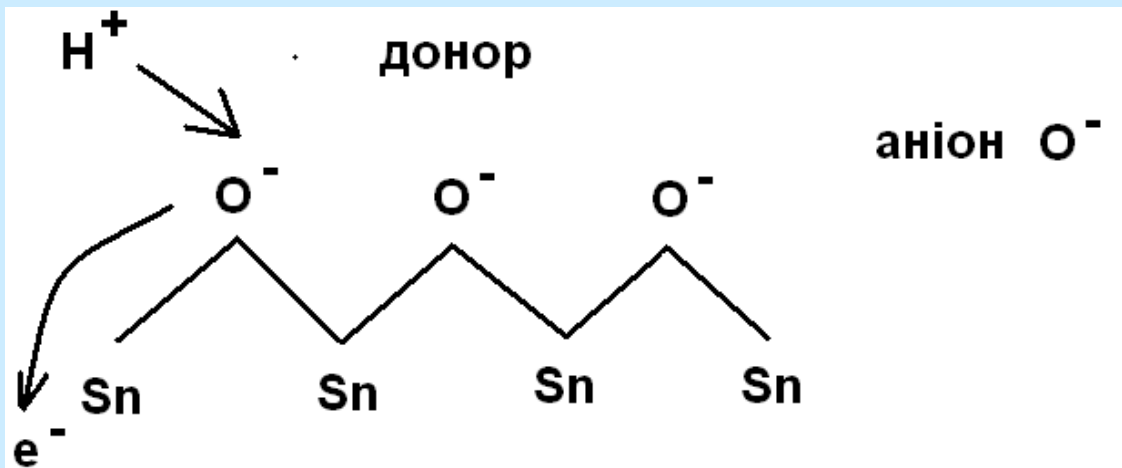


# Властивості $\text{SnO}_2$



It crystallises with the rutile structure, wherein the **tin atoms** are **six coordinate** and the **oxygen atoms three coordinate**

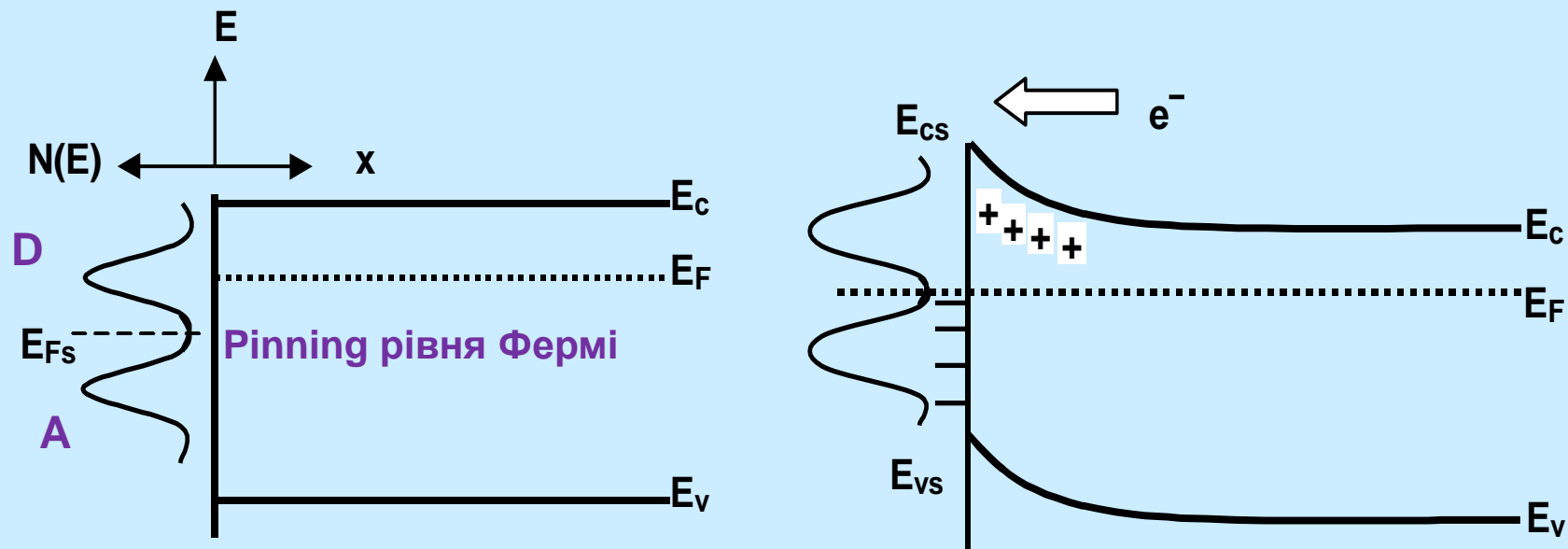
## Властивості поверхні іонного кристалу $\text{SnO}_2$



**модель центрної чи локалізованої адсорбції**, згідно з якою на поверхні адсорбенту існують центри адсорбції (нескомпенсований заряд поверхневих іонів: аніони  $\text{O}^-$  або катіони  $\text{Sn}^+$ ), тобто певні ділянки поверхні на яких утворюється сильний адсорбційний зв'язок або розподілені по поверхні двомірні комірки зі слабким адсорбційним полем сил міжмолекулярної взаємодії

При низьких температурах іонні кристали в реальній атмосфері покриті хімадсорбованою водою:  $\text{OH}^-$  зв'язані з поверхнею в катіонних вузлах і  $\text{H}^+$  в аніонних вузлах

# Зонна модель поверхні іонного кристалу $\text{SnO}_2$

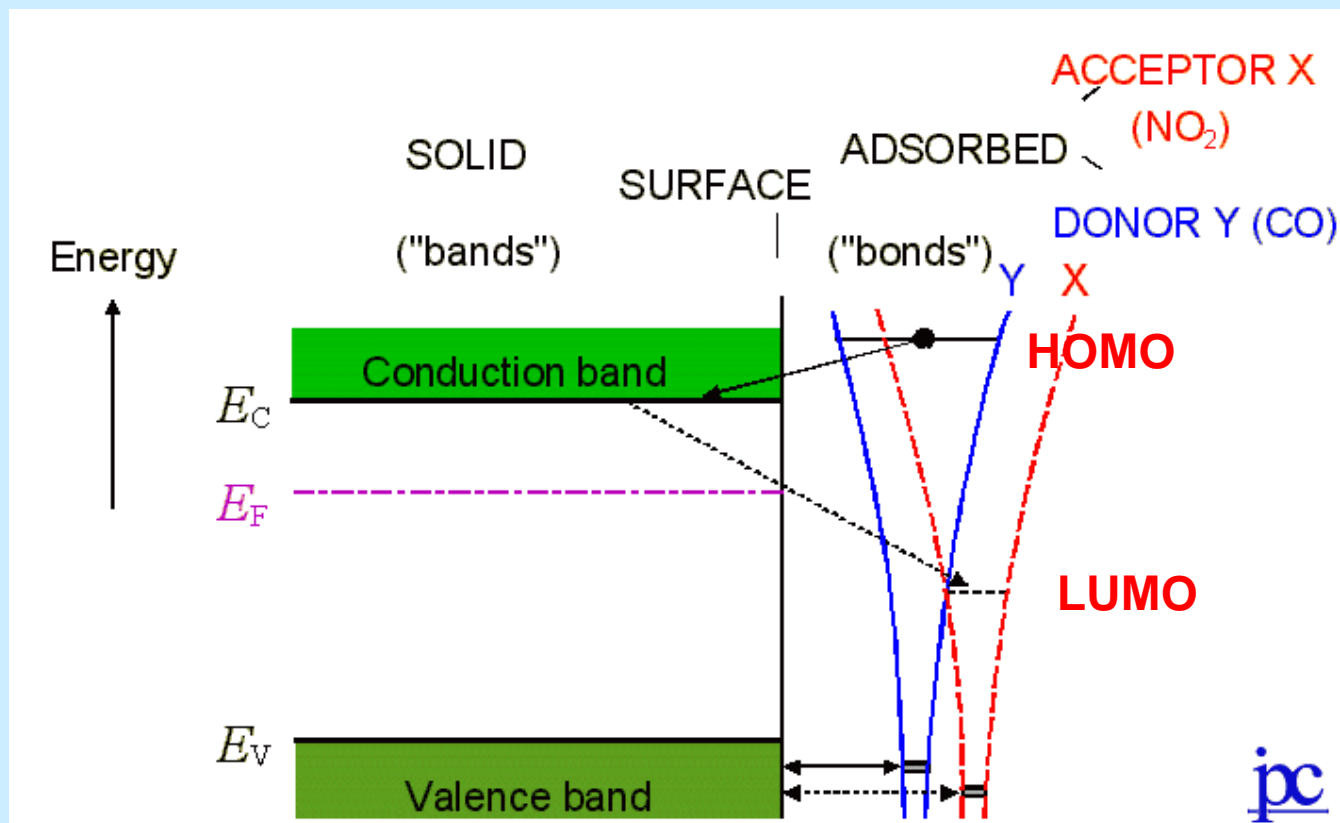


Зонна модель поверхні  $\text{SnO}_2$  для випадку плоских зон (немає обміну зарядами між об'ємом і поверхнею) (а) і випадку, коли електрони з приповерхневої області напівпровідника захоплюються на поверхневі стани (б).

$E_c$ ,  $E_v$ ,  $E_F$  і  $E_{cs}$ ,  $E_{vs}$ ,  $E_{Fs}$  – мінімум зони провідності, максимум валентної зони, рівень Фермі, відповідно, для об'єму та поверхні



# ЕНЕРГЕТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ АДСОРБЦІЇ

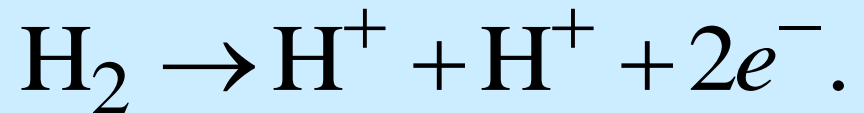


Енергетична модель, яка пояснює обмін зарядами між твердим тілом та молекулами донорного та акцепторного типу.

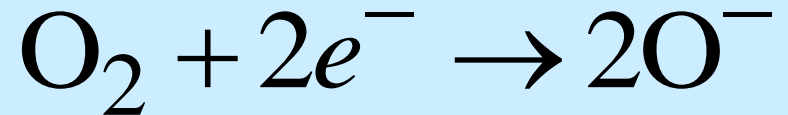
Молекули донорного типу при адсорбції інжектують електрон у зону провідності напівпровідника (*редокс-молекула*)

молекули акцепторного типу захоплюють вільний електрон із зони провідності напівпровідника (*оксид-молекула*)

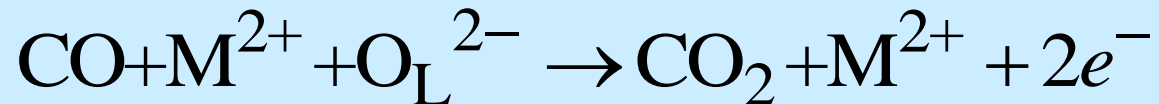
Донорна молекула водню  
адсорбується у вигляді двох  
протонів з інжекцією двох  
електронів в об'єм  
напівпровідника:

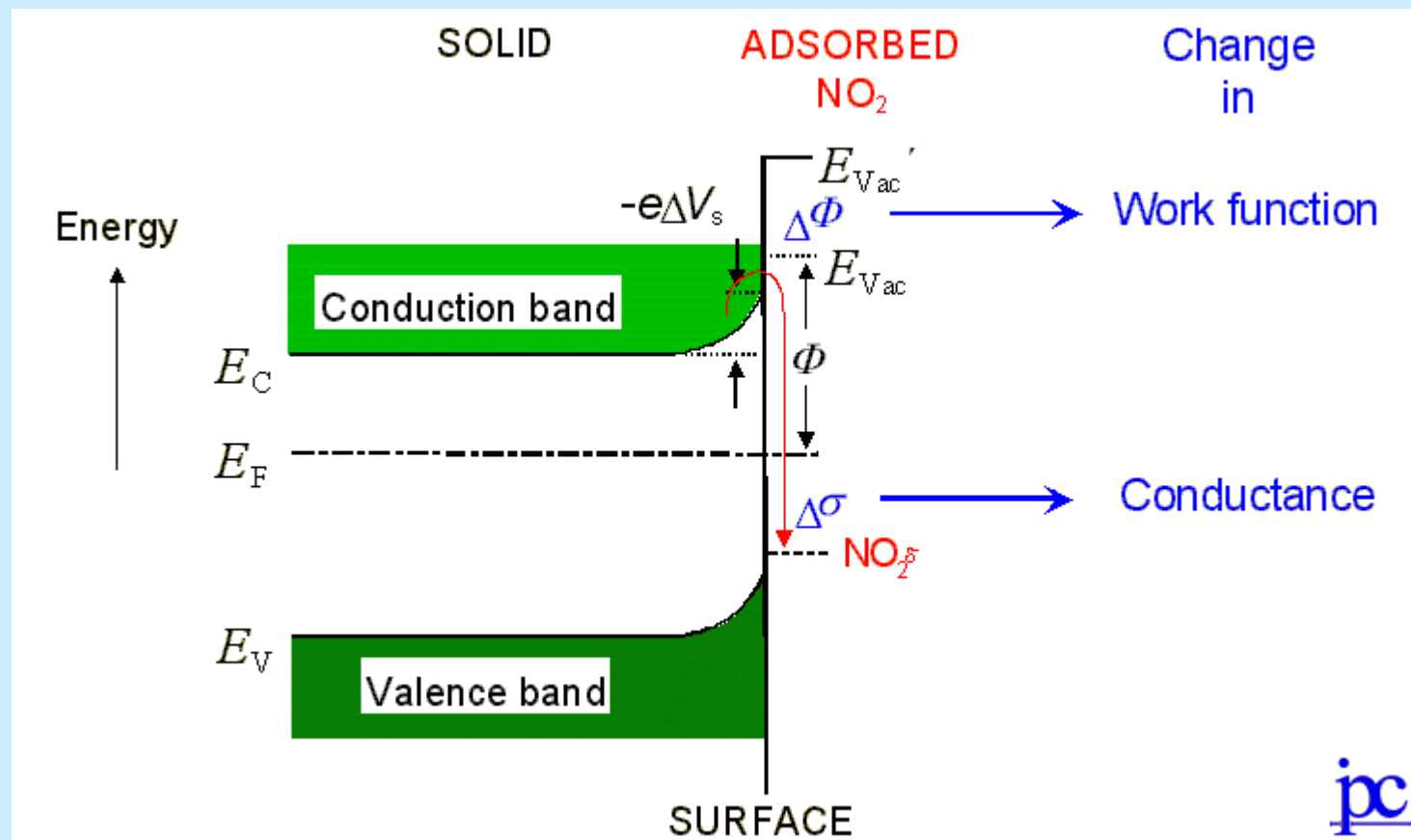


Акцепторна молекула кисню  
захоплює два електрони з об'єму та  
адсорбується як два іони  $\text{O}^-$ :

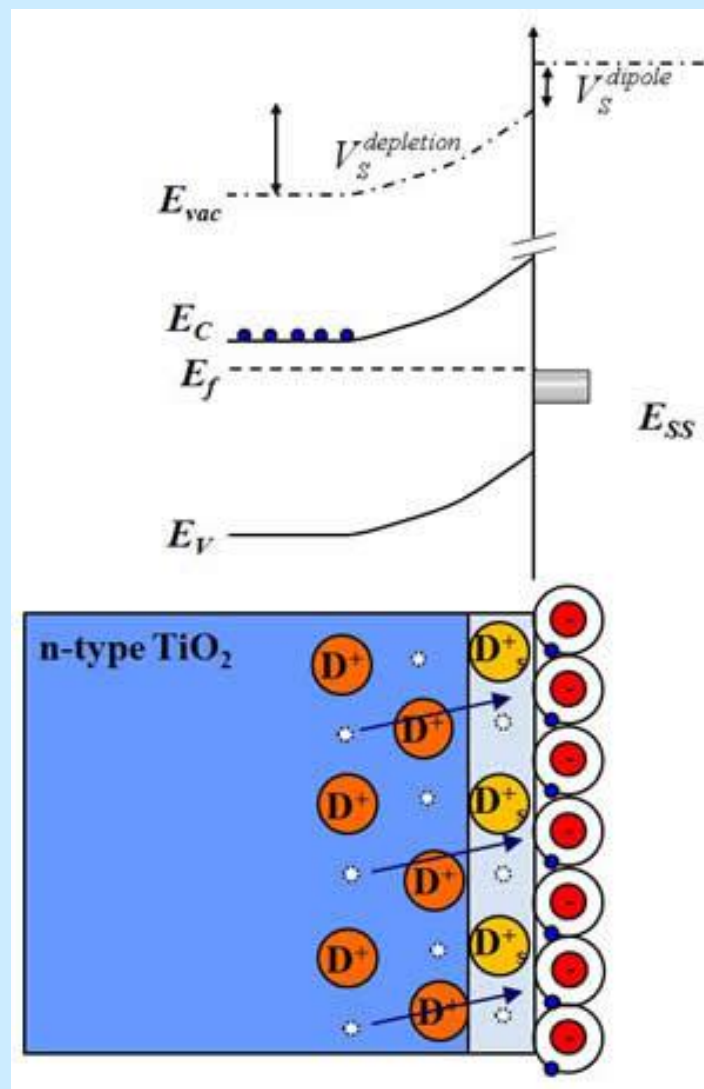


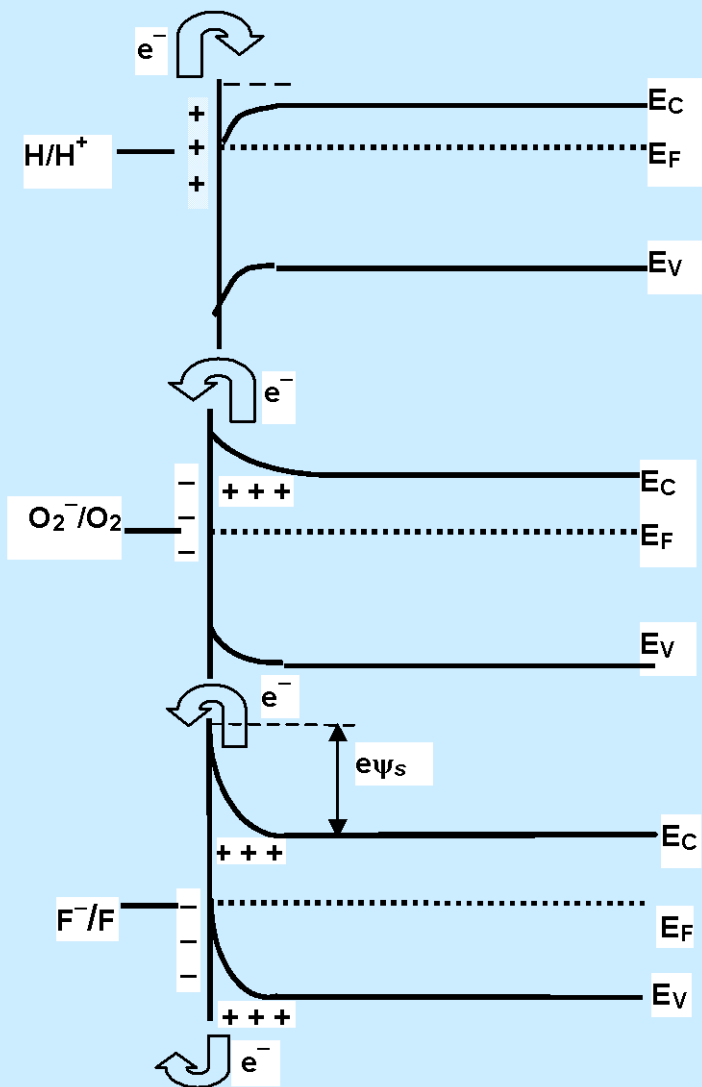
випадок більш складної взаємодії  
адсорбат–адсорбент, коли редокс-  
молекула типу CO вступає в  
поверхневу реакцію з катіоном  
металу та аніоном кисню ґратки  
оксидного напівпровідника з  
інжекцією двох електронів у зону  
провідності напівпровідника





**Space charge layer model of chemisorption at semiconductor surfaces**





Типи приповерхневого подвійного шару: а) акумуляція;  
б) збіднення; в) виникнення інверсного шару;

Поверхневі рівні для простоти представлено у вигляді одного рівня. Якщо рівень зайнятий, то адсорбована молекула є редокс-агентом (наприклад  $O_2^-$ ); якщо рівень не зайнятий, то адсорбована молекула є окислюючим агентом (наприклад  $O_2$ )

### Акумуляція

$N$  – густина поверхневих станів на одиницю площі,  $d$  – товщина шару акумуляції: долі нм.

Рівень Фермі на поверхні зсувається на величину  $d(e\psi)$   $\psi$  потенціал подвійного шару

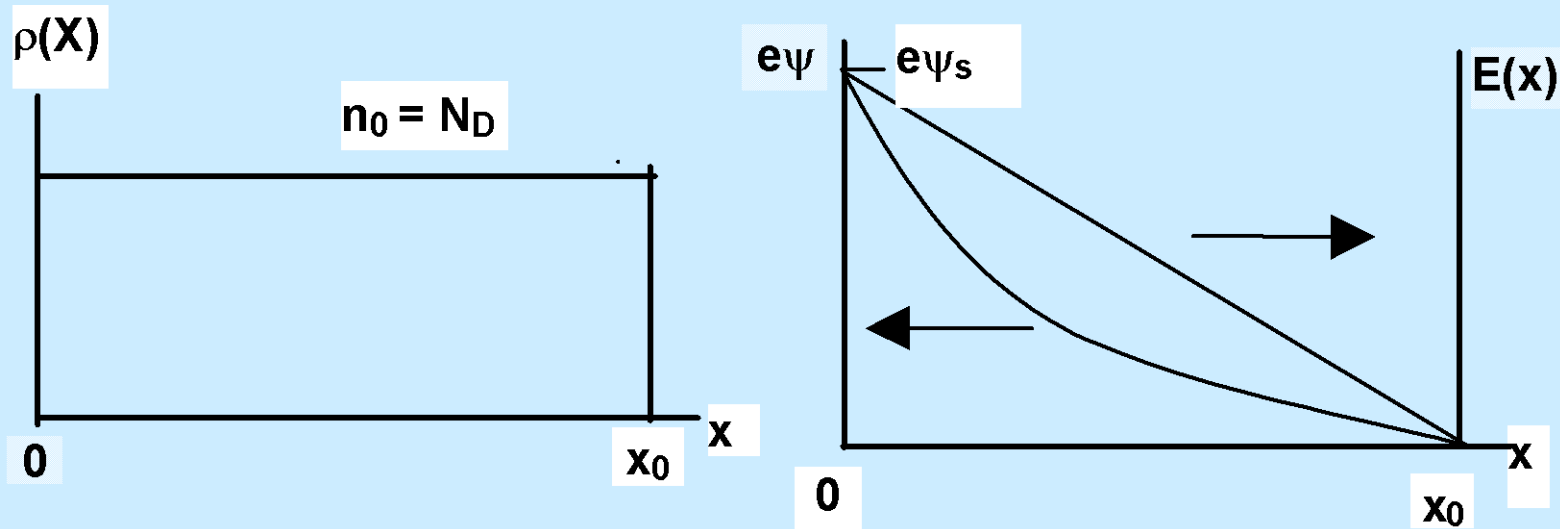
Ємність цього подвійного шару

$$Q = CV$$

$$C = \frac{dQ}{dV}$$

$$C = e \frac{dN}{d\psi} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d}$$

$$E(x) = \psi(x) / dx$$



розподіл заряду  $\rho(x)$ ; потенціальна енергія  $e\psi(x)$  і напруженість електричного поля в ОПЗ.

## Збіднення

Подвійний зарядовий шар виникає між негативно зарядженими поверхневими станами та позитивно зарядженими нерухомими донорами в напівпровіднику. Оскільки в напівпровіднику кількість нерухомих іонізованих донорів обмежена, то електричне поле подвійного шару може бути зосереджено на великій глибині напівпровідника, тобто значення величини  $d$  велике. У випадку виникнення збідненого шару густина поверхневих станів може бути відносно невеликою.

на відміну від польового транзистора, де інверсний шар виникає при прикладанні напруги до затвора, при адсорбції сильно окислюючих молекул на поверхневі стани інверсний шар виникає без прикладання додаткового потенціалу до напівпровідника!!!

## РОЗРАХУНОК КОНЦЕНТРАЦІЇ АДсорбованих молекул кисню

Хід потенціалу  $\psi$  в області просторового заряду (ОПЗ) будь-якого напівпровідника можна знайти з **рівняння Пуассона**, яке для одновимірного випадку можна записати як:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0}$$

де  $\rho(x)$  – густина об'ємного заряду

рівняння можна записати й для знаходження ходу потенціальної енергії електронів біля країв дозволених зон

$$-e\psi \quad \frac{d^2(e\psi(x))}{dx^2} = \frac{e\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0}$$

Густина заряду в будь-якій точці однорідного напівпровідника  $n$ -типу

$$\rho(x) = e[(p - p_0) - (n - n_0)]$$

$n_0, p_0$  – рівноважні концентрації електронів і дірок

У термодинамічно рівноважному стані, коли не протікає струм і нема виродження, для електронів виконується **розподіл Максвелла**. Тоді концентрацію електронів і дірок для рівномірного розподілу домішок в ОПЗ можна записати як

$$n(x) = n_0 e^{-\frac{e\psi(x)}{kT}} \quad p(x) = p_0 e^{\frac{e\psi(x)}{kT}}$$

ці рівняння розв'язуються аналітично, якщо в системі реалізується *шар Шотткі*. Це означає, що в ОПЗ можна знехтувати зарядом вільних електронів і дірок порівняно із зарядом іонізованих домішок:

$$n_0 \gg n_0 e^{-\frac{e\psi(x)}{kT}} \quad n_0 \gg p_0 e^{\frac{e\psi(x)}{kT}}$$

для шару Шотткі при рівномірному розподілі домішок можна записати, що

$$\rho(x) = en_0$$

$$\frac{d^2(e\psi)}{dx^2} = \frac{e^2 n_0}{\epsilon \epsilon_0}$$

$$\frac{d(e\psi(x))}{dx} = \frac{e^2 n_0}{\epsilon \epsilon_0} (x + A)$$

$$e\psi(x) = \frac{e^2 n_0}{\epsilon \epsilon_0} \left( \frac{x^2}{2} + Ax + B \right)$$

З урахуванням першої граничної умови для випадку на межі області збіднення  $x = x_0$  потенціальна енергія електрона

$$e\psi = 0 \quad d(e\psi)/dx = 0$$

$$\text{маємо } A = -x_0 \text{ та } B = x_0^2/2$$



отримуємо такий розв'язок рівняння

$$e\psi(x) = \frac{e^2 n_0}{2\epsilon\epsilon_0} (x_0 - x)^2$$

З другої граничної умови, що на поверхні  $x = 0$  потенціальна енергія дорівнює приповерхневому вигину зон

$$e\psi = e\psi_s$$

$$e\psi_s = \frac{e^2 n_0}{2\epsilon\epsilon_0} x_0^2$$

Загальна кількість заряду в ОПЗ визначається зарядом нерухомих іонізованих донорів

$$N_D$$

$$n_0 = N_D$$

Цей заряд дорівнює концентрації адсорбованих іонів кисню, який, у свою чергу, дорівнює густині електронних станів на поверхні  $N_s$  (в одиницях  $\text{см}^{-2}$ ):

$$1) \quad [\text{O}_2] = A [\text{O}_2^-] = N_s = N_D x_0$$

отримуємо значення приповерхневого вигину зон

$$2) \quad e\psi_s = \frac{e^2 N_D}{2\epsilon\epsilon_0} x_0^2 = \frac{e^2 N_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_D}$$

Рівняння показує залежність приповерхневого вигину зон від концентрації адсорбованого на поверхні кисню

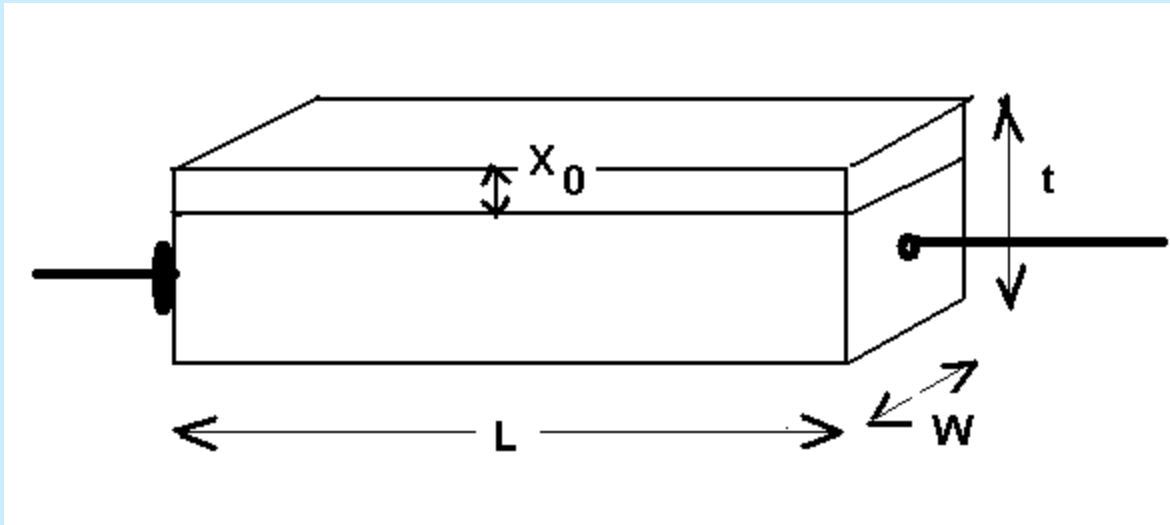
Густина носіїв на поверхні  $n_s$  задається розподілом Больцмана:

$$3) \quad n_s = N_D \exp\left(-\frac{e\psi_s}{kT}\right)$$

Із початком адсорбції концентрація адсорбованих молекул кисню зростає до рівноважної величини, яка визначається збігом рівня Фермі в об'ємі напівпровідника та рівня Фермі на поверхні, згідно зі *статистикою Фермі*

$$\frac{[\text{O}_2^-]}{[\text{O}_2]} = \exp\left(-\frac{(E_F - E_{\text{O}_2})}{kT}\right)$$

Якщо сенсор буде тонкоплівковим зразком з питомим опором  $\rho$ , товщиною  $t$ , довжиною  $L$ , і шириною  $W$ , то провідність цього сенсора можна записати як:



$$G = \frac{1}{\rho} \frac{Wt}{L} \left(1 - \frac{x_0}{t}\right)$$

Припускаючи, що тільки один бік зразка знаходиться під дією атмосфери кисню, а товщина області збіднення  $x_0$  залежить від концентрації адсорбованого кисню та ступеня легування напівпровідника при

$$x_0 \rightarrow t$$

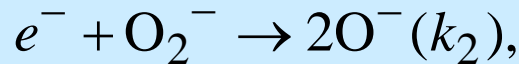
4) 
$$\frac{dG}{G} = - \frac{dx_0}{t - x_0}$$

5) 
$$G = e\mu n_s$$

## КОАДСОРБЦІЯ КИСНЮ ТА РЕДОКС-ГАЗУ

при адсорбції окиснюючого агента кисню можливе утворення двох типів негативних іонів  $O^-$  та  $O_2^-$

Для поверхні без каталізатора можна записати можливі реакції



де  $k_1, k_{-1}, k_2, k_3$  – константи швидкості для відповідних реакцій,  $R$  – редокс-агент,  $n_s$  – концентрація електронів на поверхні

зміна концентрації  $[O^-]$  та  $[O_2^-]$ :

$$\frac{d[O_2^-]}{dt} = k_1 n_s [O_2] - k_{-1} [O_2^-] - k_2 n_s [O_2^-]$$

$$\frac{d[O^-]}{dt} = 2k_2 n_s [O_2^-] - k_3 [O^-] [R]$$

За рівноважних умов

$$\frac{d[O_2^-]}{dt} = \frac{d[O^-]}{dt} = 0$$

Кількість адсорбованих молекул кисню дорівнює густині електронних станів на поверхні  $N_s$

$$N_s = [\text{O}^-] + [\text{O}_2^-]:$$

$$N_s = \frac{k_1 n_s [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 n_s} \left(1 + \frac{2k_2 n_s}{k_3 [R]}\right)$$

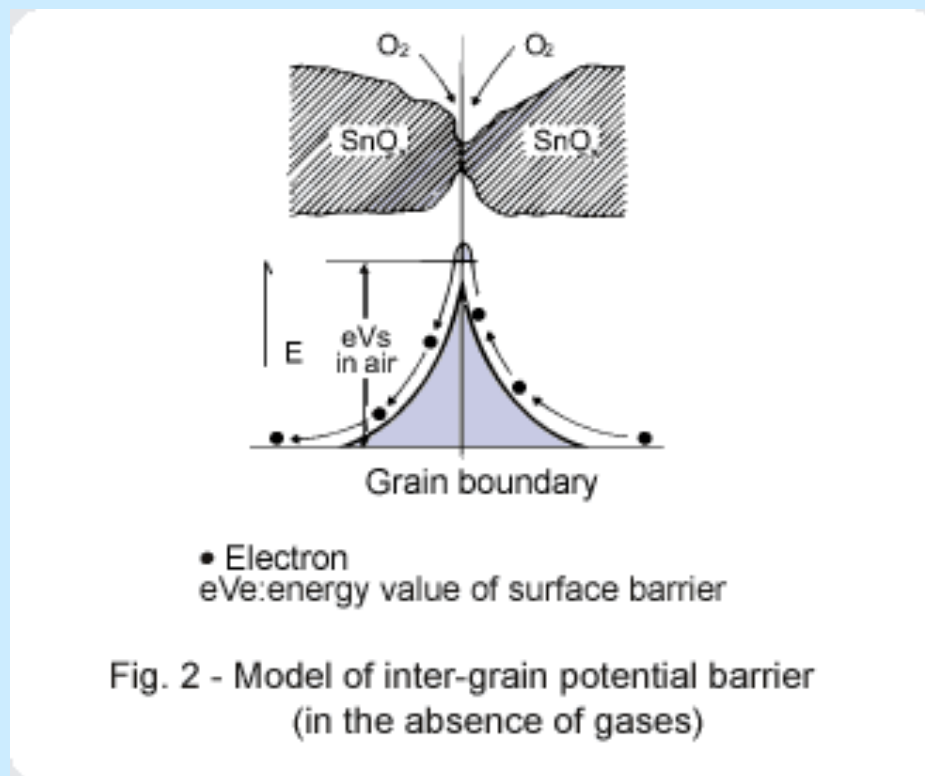
якщо змінюється концентрація  $[R]$ , то змінюється густина поверхневих станів  $N_s$  і концентрація вільних електронів на поверхні  $n_s$ . Фактично рівняння встановлює залежність концентрації поверхневих зарядів  $n_s$  від концентрації редокс-газу (наприклад, горючого газу – водню, вуглеводнів тощо)  $[R]$

Більш складний випадок реалізується коли редокс-агент взаємодіє з киснем ґратки метал-оксидного напівпровідника, створюючи донорні кисневі вакансії:



Утворення мобільних дефектів типу кисневих вакансій веде до дрейфу параметрів сенсора із часом !!!!

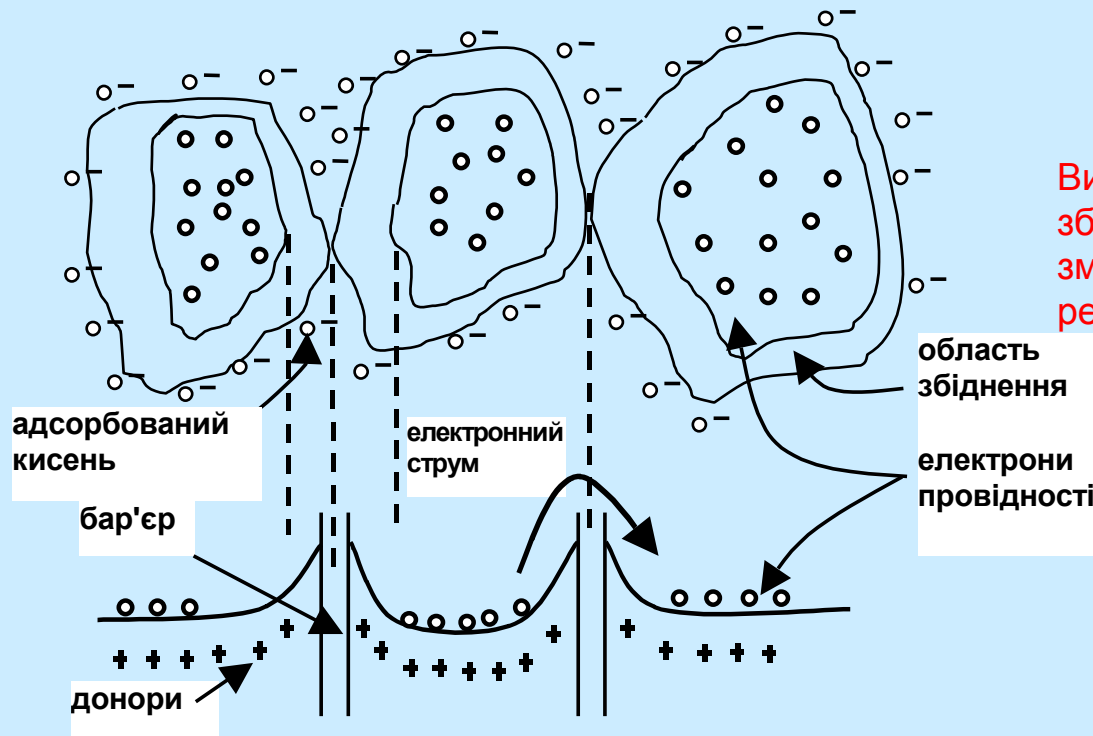
## Міжгранульний бар'єр



*керамічні сенсори.* При високих температурах електропровідність у таких матеріалах можна вивчати в моделі тісного електричного контакту між гранулами порошку. Модель утворення контактів типу Шотткі між гранулами справедлива, коли *дебаївська довжина екранування*  $L_D$

*менше радіуса гранули*  $L_D < r$ .

# СЕНСОРИ ПРОВІДНОСТІ ПОРОШКОВОГО ТИПУ



Висота потенціального бар'єра збільшується при адсорбції кисню й зменшується при адсорбції редукованих молекул

$$G = \frac{1}{R} = G_0 \exp\left(-\frac{e\psi_s}{kT}\right)$$

Чутливість сенсора

$$s = \frac{d(\log R)}{d(\log P_R)}$$

Бар'єри на міжгранульному контакті в пресованому порошку. Три гранули з адсорбованим киснем утворюють поверхневу збіднену область. Ці збіднені шари викликають високий контактний опір. Внизу – відповідна зонна модель для кількісного аналізу переносу електронів над поверхневим бар'єром

# СЕНСОР ВОЛОГОСТІ

вимоги: діапазон вимірювання вологості – від десятків ppm до 100 % вологості, зміна опору сенсора від  $10^2$  до  $10^7$  Ом, невеликий гістерезис, час відповіді – у межах кількох хвилин, мала ціна, висока надійність і довготривалість роботи.

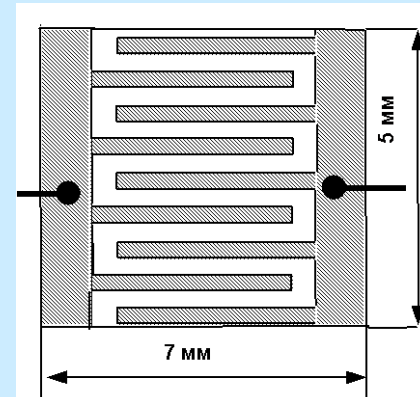
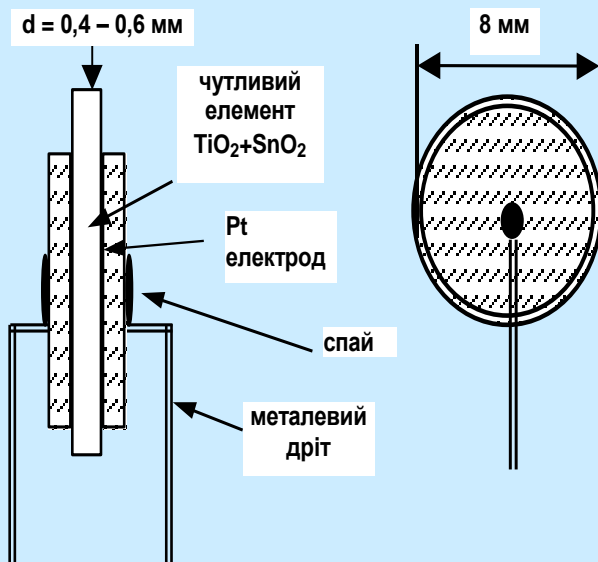
При малих концентраціях води провідність може змінюватись з парціальним тиском пари води як

$$G \sim P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad \text{недисоціативна адсорбція води}$$

$$G \sim P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3}$$

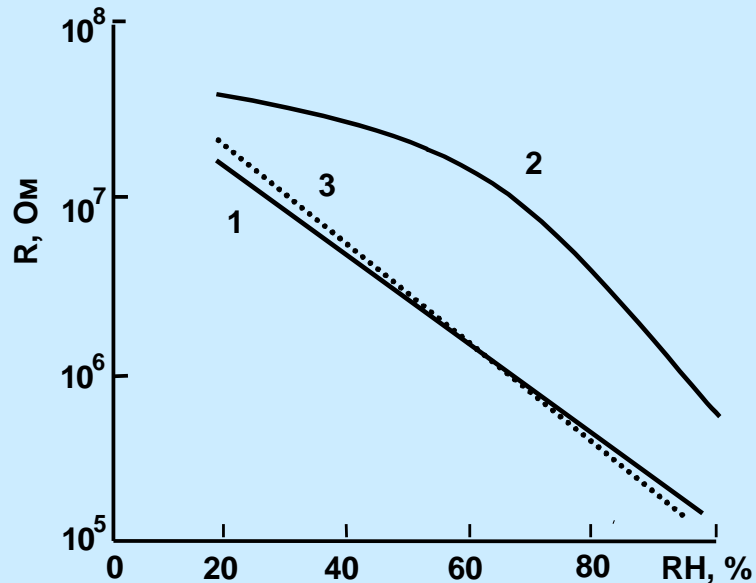
$$\text{або} \quad G \sim P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/4}$$

дисоціативна адсорбція

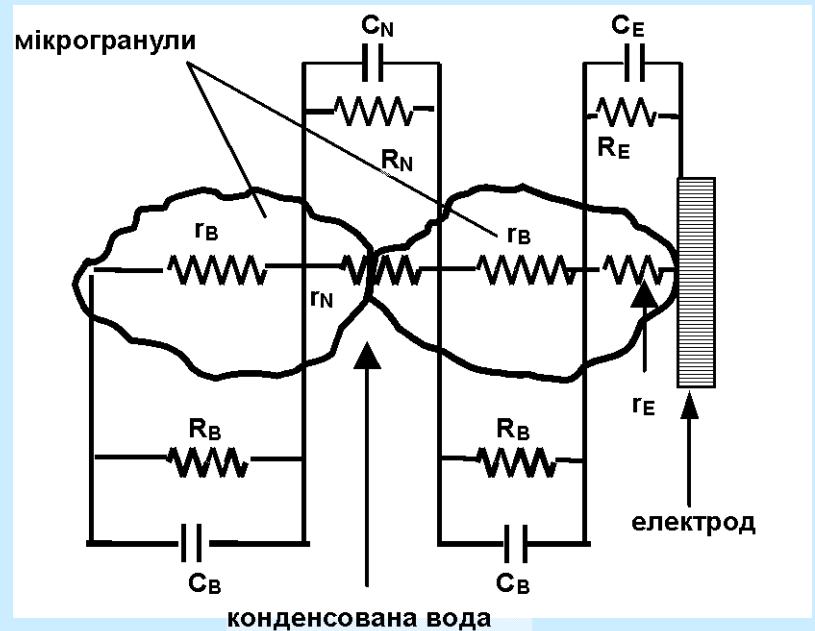


Структура сенсора вологості  $\text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$  дискового типу (а),  
сенсор вологості з гребінчастими електродами на поверхні чутливого шару (б)





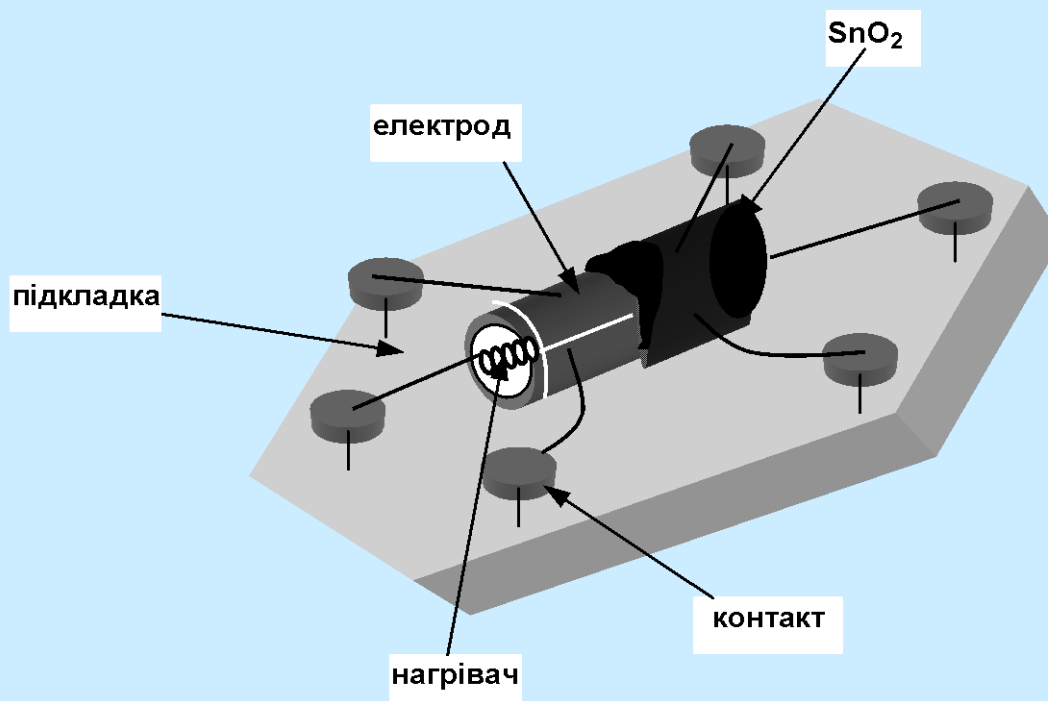
Залежність опору структури гребінчастого типу від відносної вологості: 1 – початкова, 2 – після 500 год роботи при  $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$  та 80 % вологості, 3 – після прогрівання при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 5 хв



**Еквівалентна схема для контакту гранула-гранула-електрод**

поверхнева іонна провідність фізично адсорбованої води на поверхні ( $R_B$ ,  $C_B$ ), іонна провідність води як рідини, яка капілярно конденсувалася в горловині між гранулами ( $R_N$ ,  $C_N$ ), опір та ємність подвійного шару в інтерфейсі метал–вода ( $R_E$ ,  $C_E$ ), опори об'єму гранул ( $r_B$ ) і приконттактних областей металевий електрод – гранула ( $r_E$ ) та гранула – гранула ( $r_N$ )

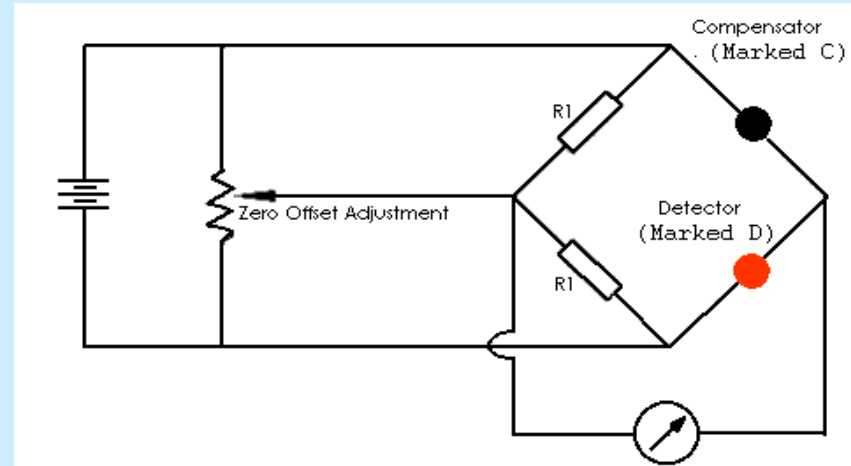
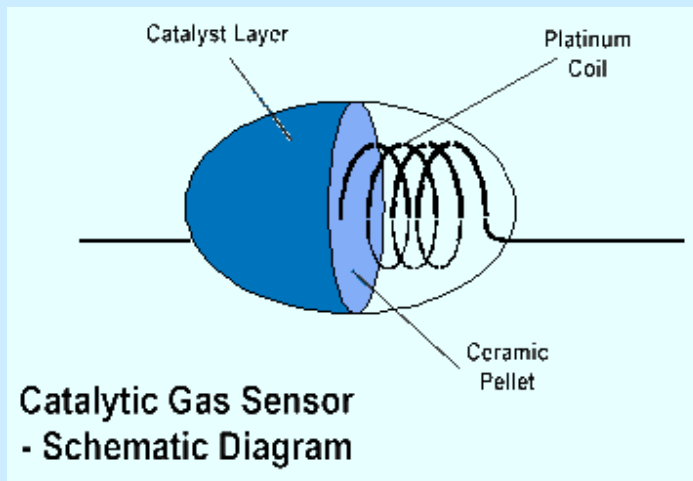
## СЕНСори ПРовідності ПЛІВКОВОГО ТИпу ДЛя ДЕТЕКЦІЇ ЧАДНОГО ГАЗУ



Сенсор Тагучі (патент компанії Фігаро, Японія, 1974): керамічна трубка з нанесеною пастою  $\text{SnO}_2 + \text{Pd}$  ззовні та нагрівачем усередині

Такі сенсори створюють також при використанні інших метал-оксидних напівпровідників –  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Як каталізатори використовують благородні метали, оксиди перехідних металів та ін.

# Пелістор



**Пеллистор** состоит из спиралевидной платиновой проволоки, встроенной в шаровидную керамическую капсулу бусинку. На поверхность капсулы наносится слой благородного металла, который при нагревании действует как катализатор, способствуя экзотермическому окислению горючего газа. Нагрев керамической капсулы и каталитического слоя происходит за счет прохождения тока через платиновую спираль. При прохождении газовой смеси на поверхности каталитического слоя возникает горение и выделяющееся тепло повышает температуру керамической капсулы. Вызванное этим увеличение сопротивления платиновой спирали регистрируется измерительной аппаратурой.

## Приклади напівпровідникових сенсорів для детекції газів

Газ, який контролюється	Напівпровідник сенсора	Каталізатор	Робоча температура, °C
H <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	—	400
H <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	Pt (Pd)	150
O <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Au	Не вказана
CH <sub>4</sub>	SnO <sub>2</sub>	—	500
CH <sub>4</sub>	SnO <sub>2</sub>	Pt	300
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	SnO <sub>2</sub>	Pt (Pd)	280
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	SnO <sub>2</sub>	—	300
CH <sub>3</sub> COOH	SnO <sub>2</sub>	—	500
CO	SnO <sub>2</sub>	Sb	300
CO	F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti+Au	Не вказана
H <sub>2</sub> S	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Au	Не вказана
NO, NO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	—	300
NH <sub>3</sub>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO	Ir	450
NH <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	Pt	Не вказана
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	ZnO	Al	400
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	TiO <sub>2</sub>	In	400
Вуглеводневі газы	ZnO	V, Mo	Не вказана

**Чутливість промислових SnO<sub>2</sub> сенсорів до органічних газів становить (2010):**

0,01-0,1 ppm (NO, NO<sub>2</sub>)

0,1-1,0 ppm (H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CO),

10-100 ppm (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH<sub>3</sub>SH, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>),

при постійному парціальному тиску кисню та робочій температурі, експериментальні залежності між провідністю та парціальним тиском моногазу добре апроксимуються залежністю:

$$G = G_0 + \gamma(P_{gas})^m$$

$\gamma$

постійна, яка залежить від матеріалу

$P_{gas}$

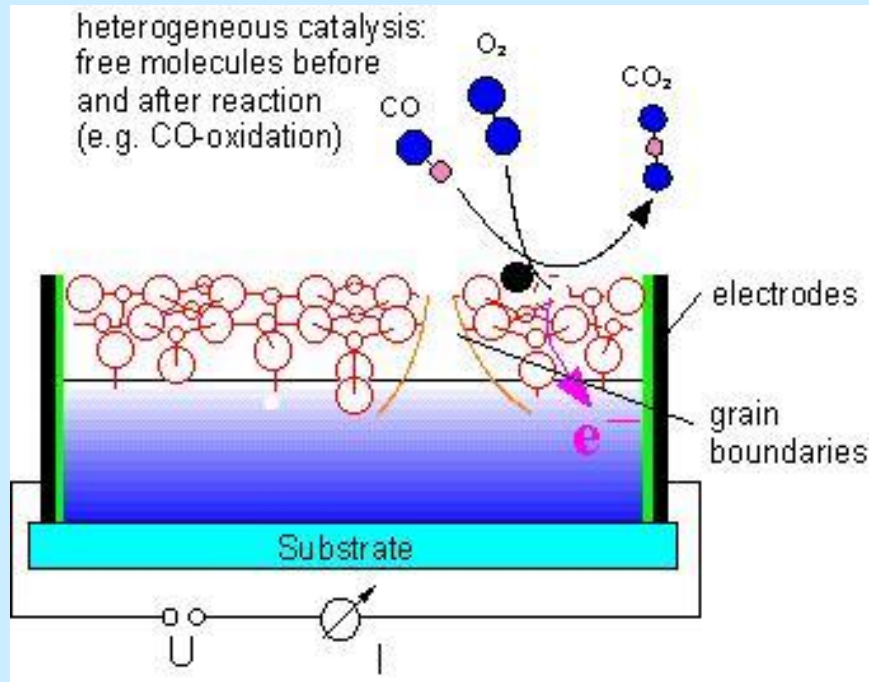
парціальний тиск газу

$m$  – стала, яка характеризує чутливість напівпровідника до адсорбції даного типу молекул.

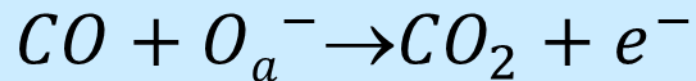
Якщо монокристалічний шар напівпровідника повністю збіднений електронами, то для адсорбції CO (у присутності сталого тиску кисню) величина  $m = 1/2$ .

Проте для полікристалічних тонких плівок метал-оксидів (SnO<sub>2</sub> з каталізатором Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $T = 723$  K), величина  $m = 1/3$  для адсорбції H<sub>2</sub>, CO та CH<sub>4</sub> в області концентрацій 10<sup>2</sup>–10<sup>4</sup> ppm.

# CO Thick Film Sensor

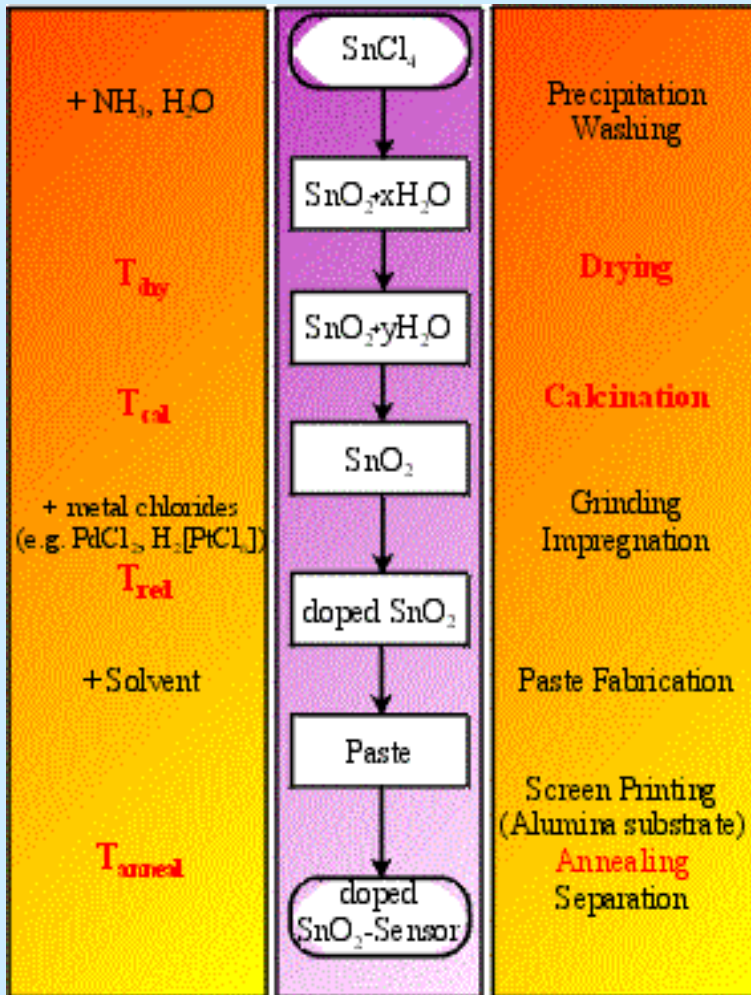


The electrical conduction takes place via individual SnO<sub>2</sub> grains. SnO<sub>2</sub> is a n-type semiconductor with a large band gap. **The absorption of oxygen traps electrons at the surface of individual grains. These electrons can not contribute to the electrical conduction.** CO reacts with chemisorbed oxygen at the surface of the individual grains. CO<sub>2</sub> is produced as a result of this and electrons are released into the bulk of the grain. The charge carrier concentration increases and the resistance of the sensor drops.



## Preparation

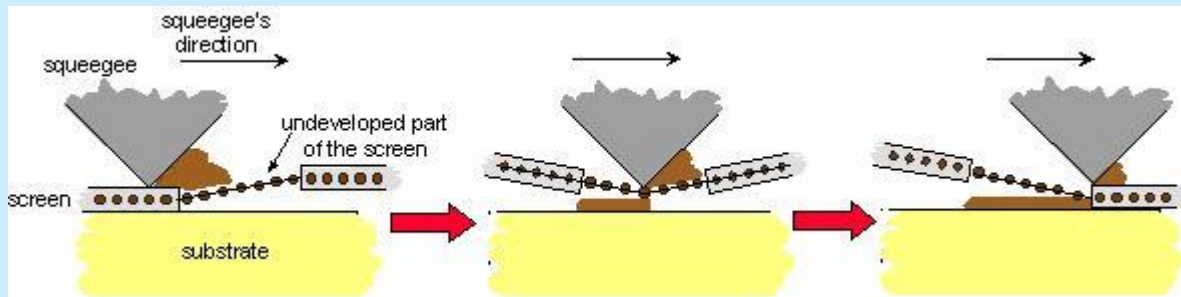
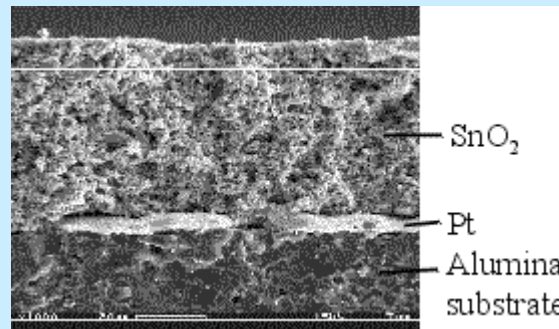
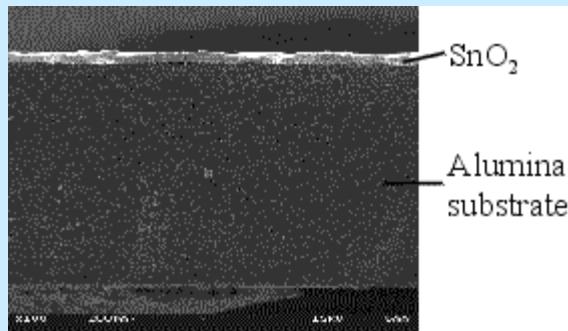
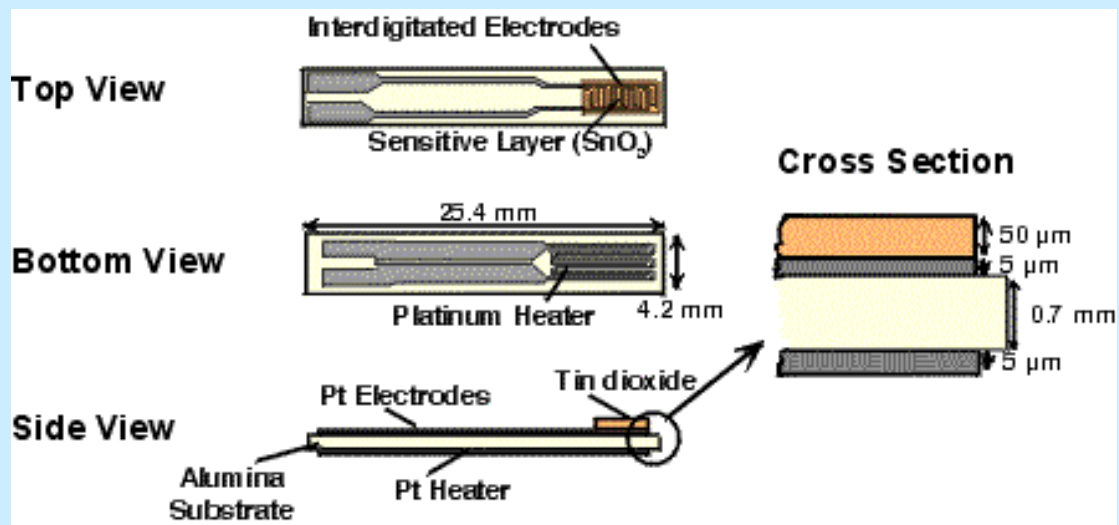
The "mass production" of  $\text{SnO}_2$  sensors ensures the availability of highly sensitive and highly reproducible sensors for both gas monitoring and basic science investigations.



The preparation can be described as follows:

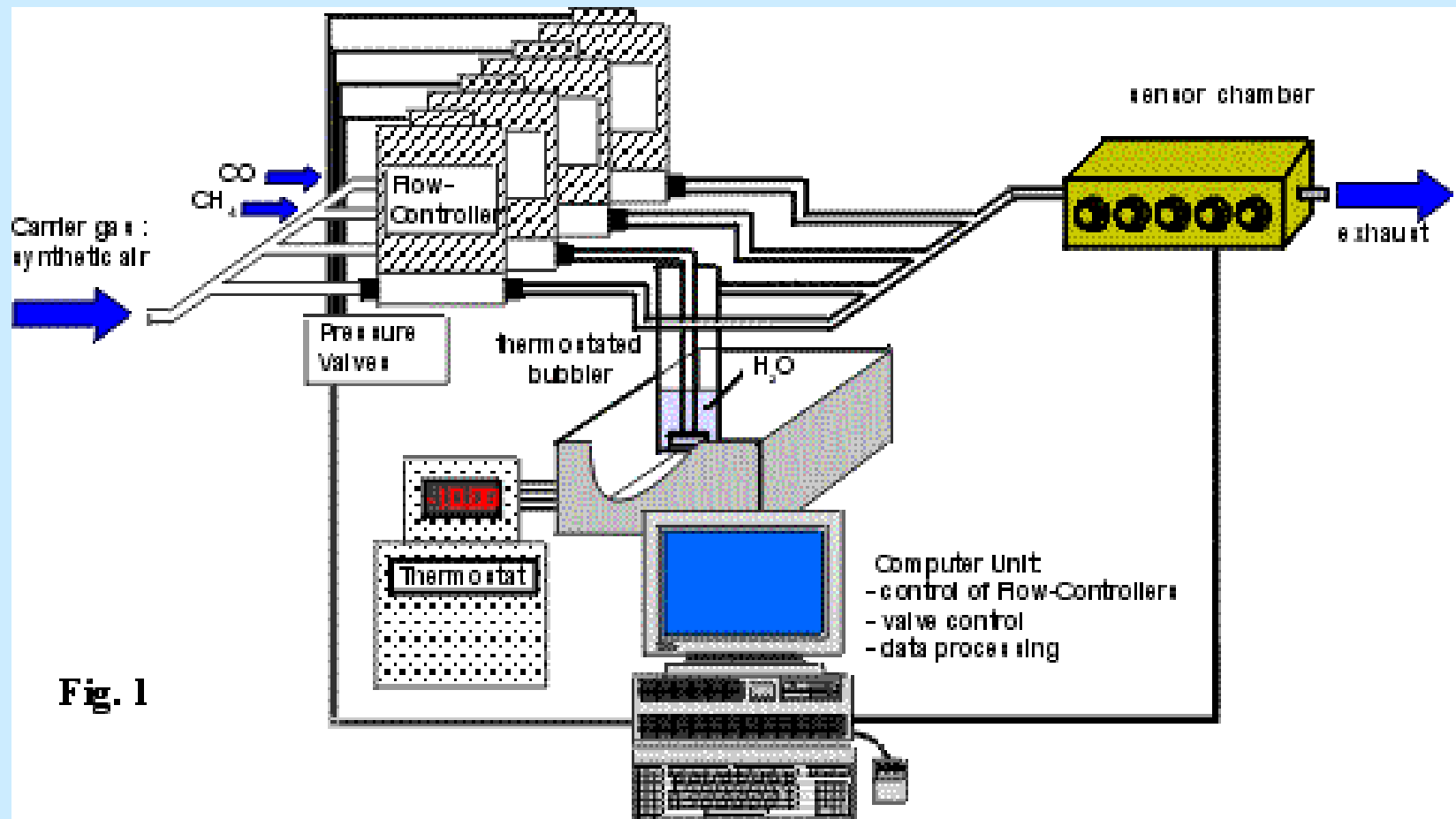
Starting from  **$\text{SnCl}_4$  nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  powder** is prepared by a modified **SOL-GEL process**. Hereby hydrated  $\text{SnO}_2$  is **precipitated by adding ammonia** to an aqueous solution of tin chloride. After thorough **washing**, the **precipitate is calcinated** at elevated temperatures. The **surface doping (e.g. Pd, Pt)** of the obtained tin dioxide is performed by **powder impregnation using corresponding metal chlorides**. An additional heat treatment reduces the metal chlorides to metallic Pt or Pd and removes the chlorine. Afterwards the **powder is mixed with solvent** until a homogeneous, **printable paste is obtained**. The paste is afterwards transferred onto an planar alumina substrate by an **automatic screen printer**. The front side of the alumina substrate is provided with interdigitated electrodes onto which the paste is deposited. The Pt-heater on the backside of the substrate enables the operation of the sensor at a well-controlled temperature. The final annealing removes the solvent and binds the sensing layer to the substrate. Each Substrate holds 20 sensors. The individual substrates can easily be separated mechanically





By **screen printing layers with a thickness in the range of a few micrometers to around 100  $\mu\text{m}$**  result. During screen printing the paste is pressed by means of a **squeegee** through the openings of a screen. After a heat treatment (annealing) a very porous layer results. This allows an intense gas interaction. The layer is typically deposited onto ceramic substrates with electrodes on the front for measuring the resistance and a heater on the back to keep the sensor at the operation temperature. As sensitive material  $\text{SnO}_2$  doped with Pd and consisting of grains with an average diameter of 15 nm is used.

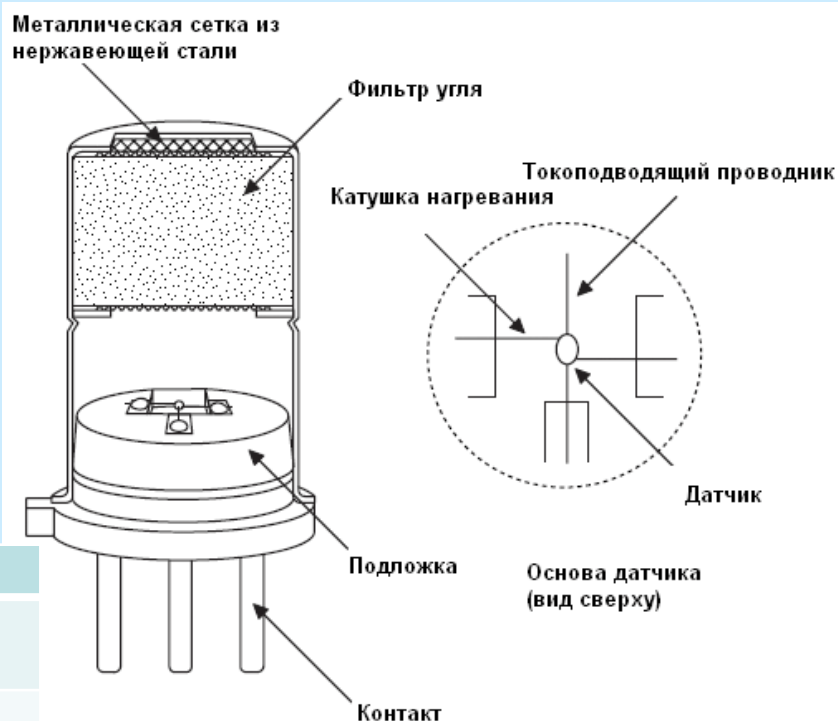




**Fig. 1**

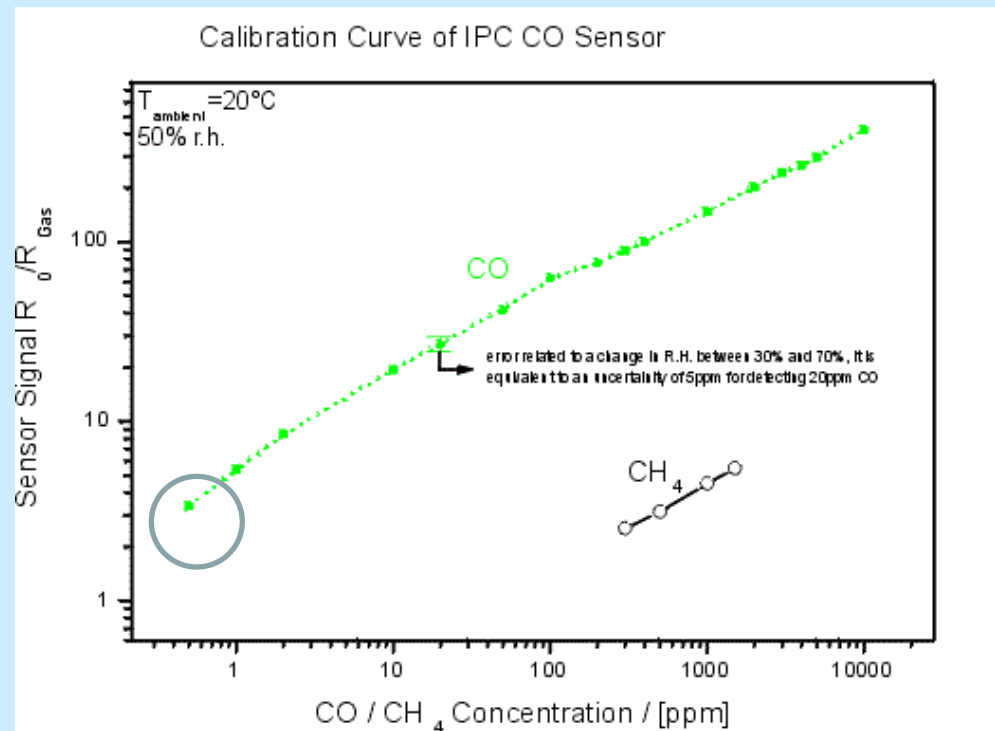
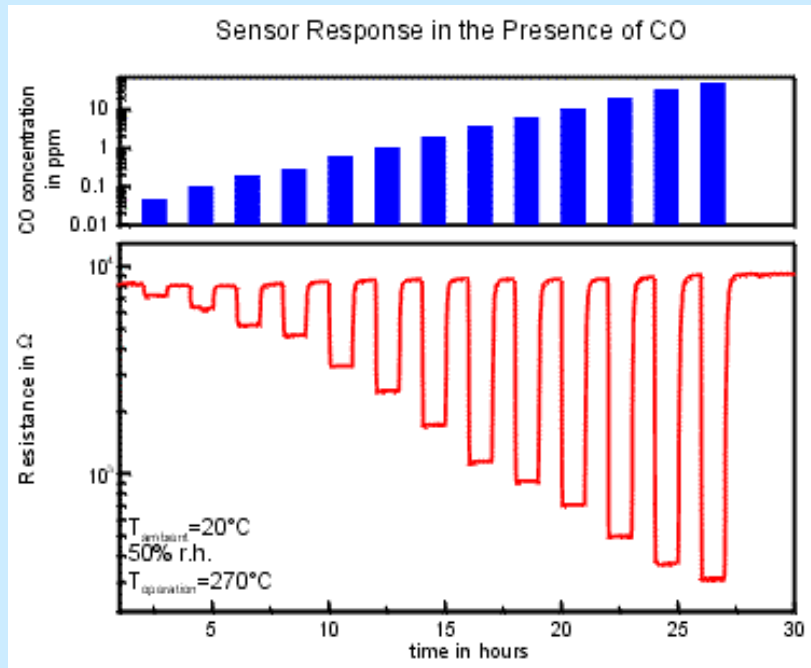
For the electrical characterisation, the sensors were mounted in a brass chamber. The resistances were measured with a scanner multimeter. The adjustment of the desired gas mixtures was performed by means of a gas flow system with computer driven mass flow controllers. The humidity was adjusted by bubbling synthetic air through a column of water and mixing it subsequently with dry air in a gas blender. Between two successive expositions to test gases the sensors were purged for 1h with synthetic air to allow the sensors to recover

# TGS3870 — датчик метана ( $\text{CH}_4$ ) и угарного газа (CO) от компании Figaro



Тип сенсорного элемента	Микрокапля
Стандартный тип корпуса	Металлический на пластиковом основании
Детектируемые газы	$\text{CH}_4$ , CO
Напряжение в цепи	$V_c = 5,0 \text{ В} \pm 0,2 \text{ В}$ (постоянный ток)
Сопротивление нагрузки	$R_l > 0,75 \text{ кОм}$
Диапазон рассеиваемых мощностей	$P_h = 11 \dots 120 \text{ мВт}$
Сопротивление датчика	$R_s = 0,35 \dots 3,5 \text{ кОм}$ в 3000 ppm в $\text{CH}_4$ ; $R_s = 1,8 \dots 24 \text{ кОм}$ в 150 ppm CO
Чувствительность	$\beta = 0,50 \dots 0,65$ (для метана с 1000 ppm и 3000 ppm) $\beta = 0,1 \dots 0,6$ (для угарного газа с 150 ppm и 300 ppm)

Данный датчик обладает миниатюрным размером, низкой потребляемой мощностью, высокой чувствительностью к метану и угарному газу с низкой чувствительностью к парам алкоголя, а также длительным периодом эксплуатации

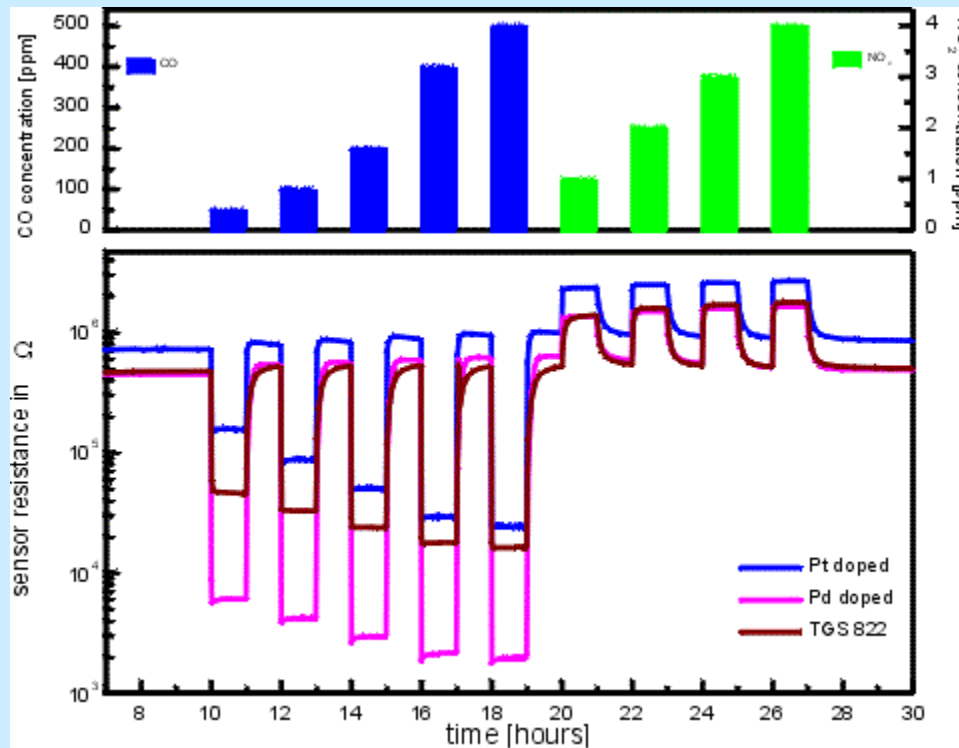


**Calibration curve of a CO sensor for CO concentrations between 500ppb and 10.000ppm (with CH<sub>4</sub> as interfering gas).**

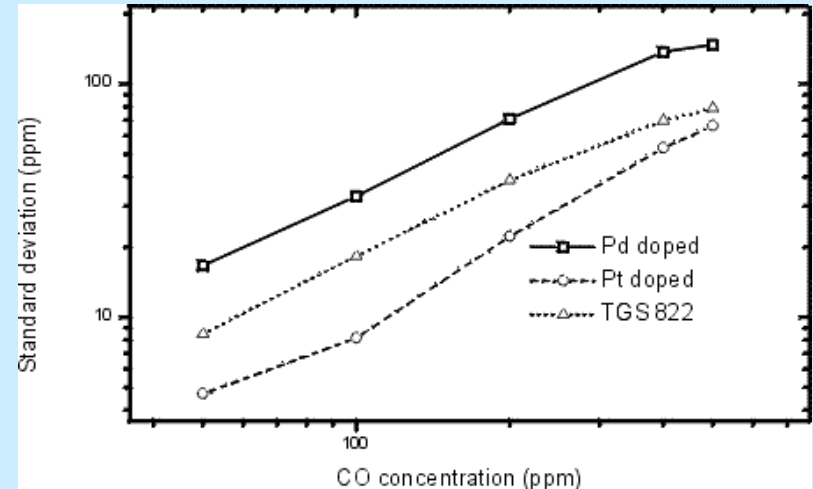
The obtained sensors were characterised electrically by means of gas mixing stations. **Typical operation temperatures for the sensors are 200°C-400°C. The humidity can be varied between 0 and 100% RH.** In the presence of CO, the sensor resistance decreases. **CO concentration down to the ppb range can be detected.**

The impact of a gas as a sensor can be measured by the sensor signal. For reducing gases the sensor signal is defined as the ratio of the resistance in air ( $R_0$ ) to the resistance in an ambient containing CO ( $R_{Gas}$ ). The calibration curve shows the dependence of the sensor signal to CO and CH<sub>4</sub> on their concentrations.

# Ageing Measurements on CO with SnO<sub>2</sub> thick film sensors

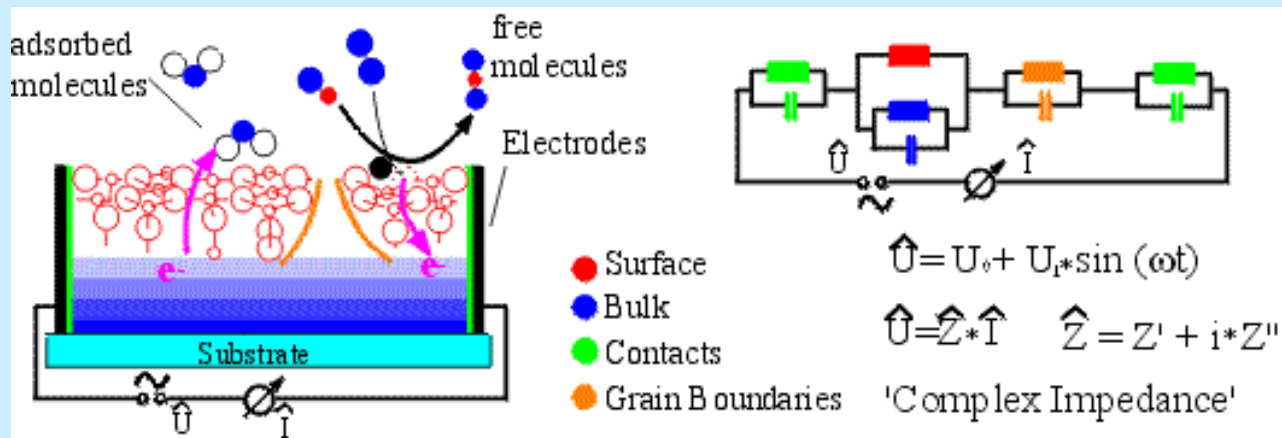
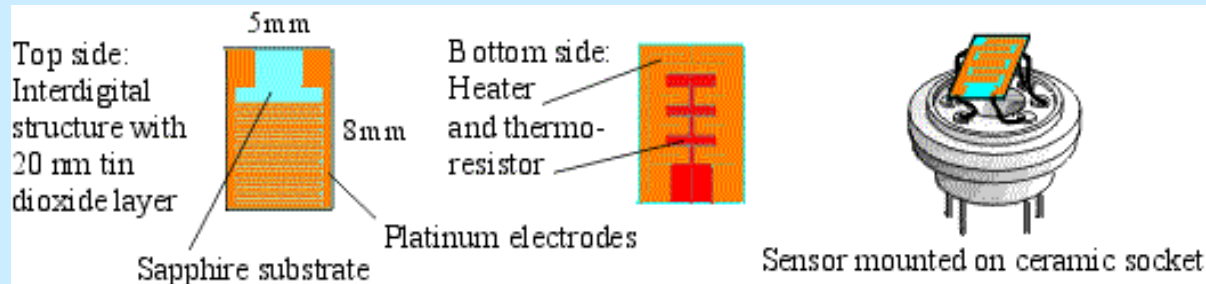


Typical measurement result for a performance characterisation of IPC sensors (Pt doped, Pd doped ) and a commercial CO sensor (TGS 822).

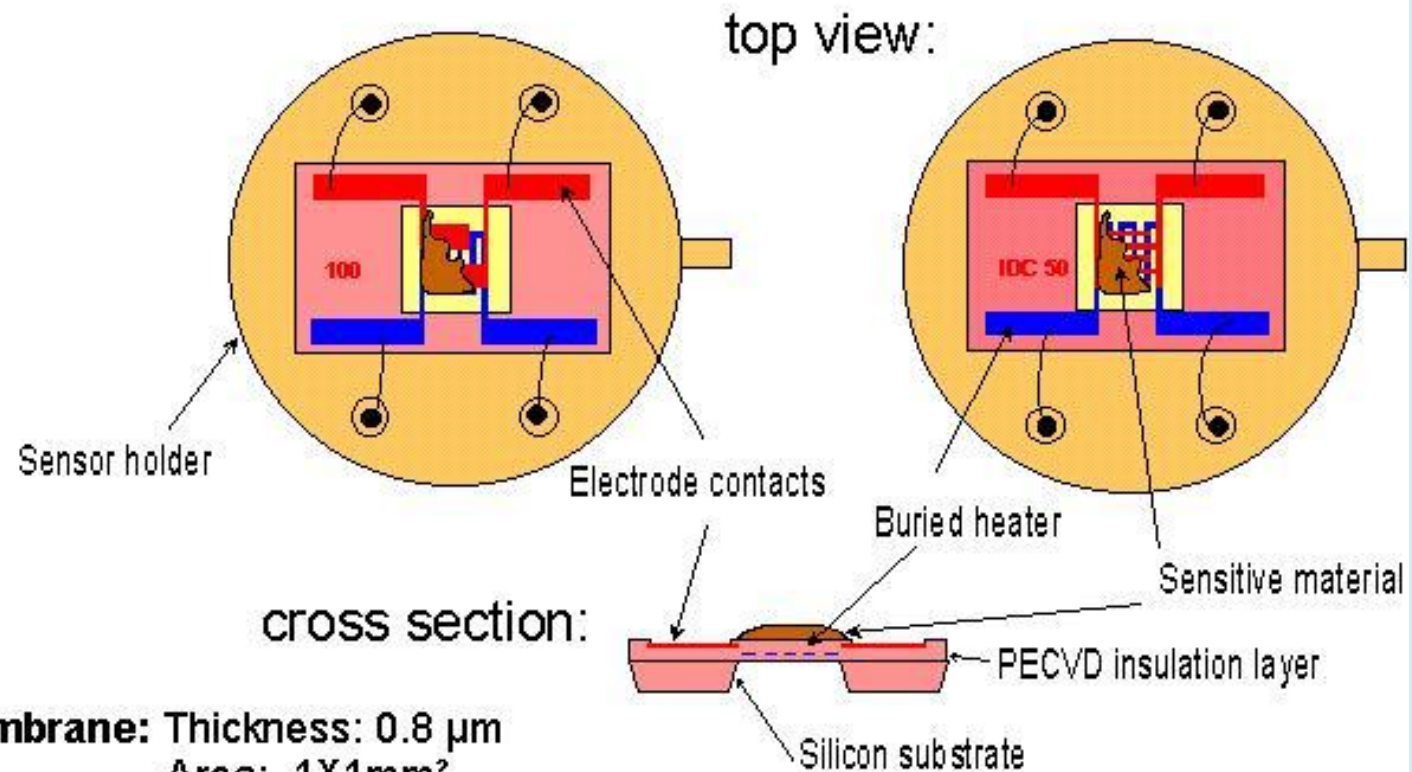


Accuracy of the sensors. The precision with which a gas concentration can be determined is plotted as a function of the gas concentration

# Interdigital structure for Conductivity Measurements







# Micromachined Sensor

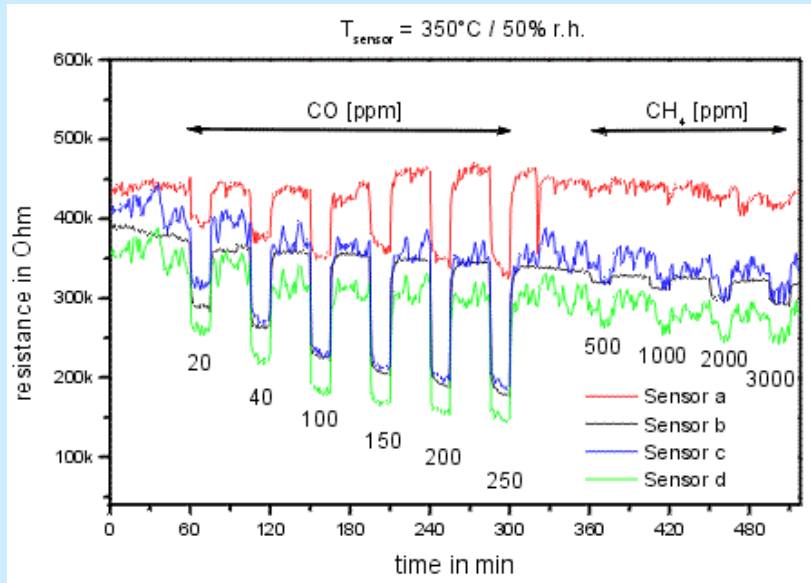
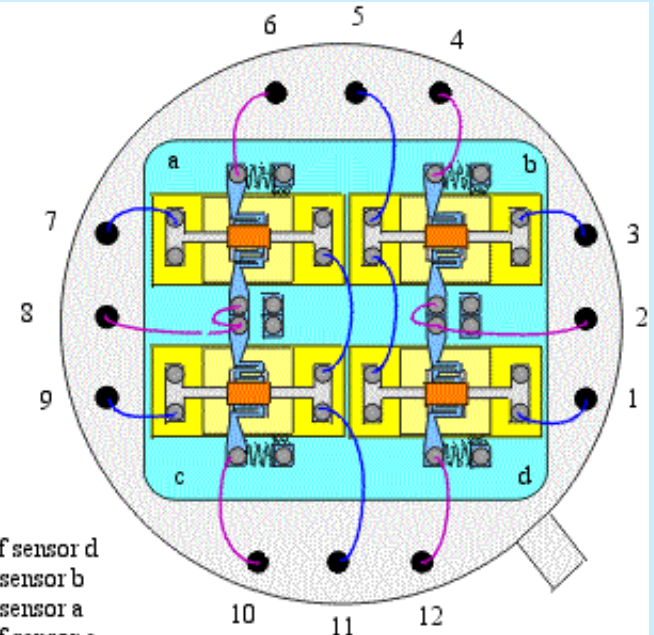


# Micromachined SnO<sub>2</sub> sensor array

## Set-up:

-  etched membrane
-  sensitive layer
-  heater
-  electrodes

- Pins:**
- 1 u. 5 sensor d
  - 3 u. 5 sensor b
  - 7 u. 11 sensor a
  - 9 u. 11 sensor c
  - 2 u. 12 heater of sensor d
  - 2 u. 4 heater of sensor b
  - 6 u. 8 heater of sensor a
  - 10 u. 8 heater of sensor c



## ЛЯМБДА-СЕНСОРИ

**Лямбда-зонд (λ-зонд)** — датчик кисню у випускному колекторі двигуна. Дозволяє оцінити кількість залишкового кисню у вихлопних газах.

фірма Бош (Bosch) у 1976 р. створила перший лямбда-сенсор кисню на основі  $ZrO_2$  для контролю систем вихлопу у двигунах внутрішнього згорання



Сигнал используется системой управления для поддержания оптимального (стехиометрического, около **14,7:1**) соотношения воздух/бензин в камерах сгорания. В стехиометрии —  $\lambda = (\text{реальное к-во воздуха}) / (\text{необходимое к-во воздуха})$ .

$\lambda=1$  — стехиометрическая (теоретически идеальная) смесь;

$\lambda>1$  — бедная смесь;

$\lambda<1$  — богатая смесь (избыток бензина, воздуха не хватает для полного сгорания).



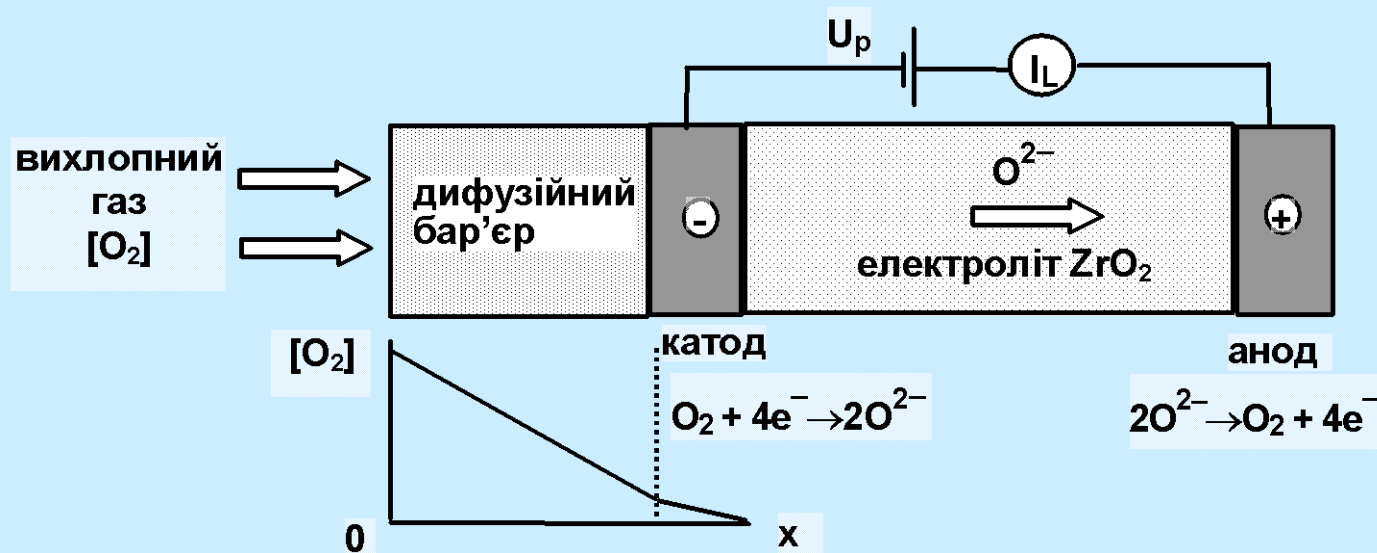
**У резистивних лямбда-сенсорах** співвідношення між провідністю та парціальним тиском кисню можна записати як:

$$G = C e^{-\frac{E_a}{kT}} P_{O_2}^m$$

де **C** – стала, **E<sub>a</sub>** – активаційна енергія для об'ємної провідності. Величина чутливості **m** до **кисню** визначається типом дефектів, які беруть участь у електричній провідності. Якщо дефектами є двічі іонізовані вакансії кисню, то  $m = -1/6$ , якщо дефектами є вакансії металів, то величина чутливості буде іншою. Цікавою є поведінка сенсора на основі SrTiO<sub>2</sub>, який має різні механізми провідності в трьох областях концентрацій кисню. Зі збільшенням парціального тиску кисню  $m$  зростає від  $-1/6$  до  $-1/4$  і дорівнює  $+1/4$  при  $P_{O_2}=1$  атм, **тобто при підвищенні парціального тиску кисню провідність спочатку зменшується, а потім починає збільшуватись.**

Напівпровідник	Чутливість до кисню	E <sub>a</sub> , eV	Температура, К
TiO <sub>2</sub>	-1/4, -1/6	1,5	973–1073
TiO <sub>2</sub> (Nb,Cr)	-1/4, -1/6		1273
SrTiO <sub>2</sub>	-1/6, -1/4, +1/4	1,24	973–1373
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1/4	1,9	1173–1273
GeO <sub>2</sub>	-1/6, -1/4		973–1373
BaTiO <sub>3</sub> (Nb)	-1/4		

**У потенціометричних -сенсорах** використовують твердотільний електроліт  $\text{ZrO}_2$ , який має високу іонну та майже відсутню електронну провідність



Принцип дії сенсора на основі  $\text{ZrO}_2$

У ньому відбувається рух (прокачування) іонів кисню від катода до анода крізь твердотільний електроліт за рахунок прикладання зовнішньої напруги прокачування  $U_p$ . Електричний струм  $I_p$  відповідає струму іонів  $\text{O}_2^-$  кисню і, відповідно, потоку іонів кисню  $\frac{dN_{\text{O}_2}}{dt}$  які дифундують до катода з вихлопного газу:

$$I_p = 4F \frac{dN_{\text{O}_2}}{dt} \quad \text{де } F - \text{ стала Фарадея.}$$

Кисень з вихлопу направляється на катод крізь дифузійний бар'єр, який уповільнює потік молекул кисню до електрода. Тому дифузійний струм молекул кисню залежить від градієнта концентрації кисню

$$\frac{d[O_2]}{dx} \quad \text{уздовж дифузійного бар'єра, ефективного дифузійного перерізу } S$$

та ефективного коефіцієнта дифузії  $D_{O_2}$

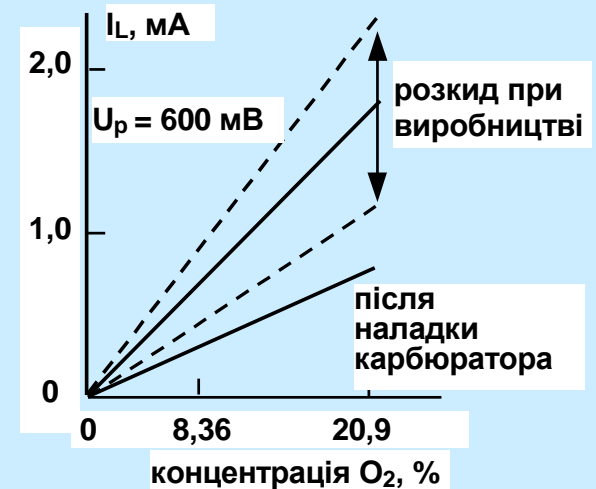
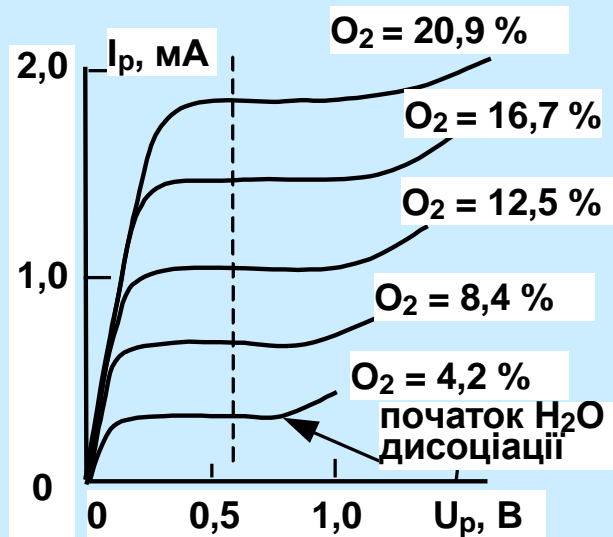
**(1 закон Фика)**

$$\frac{dN_{O_2}}{dt} = -D_{O_2}S \frac{d[O_2]}{dx}$$

Зі збільшенням напруги прокачування струм лінійно зростає відповідно до величини внутрішнього опору комірки. При цьому концентрація кисню на катоді зменшується до нуля і в результаті спостерігається насичення (обмеження) струму при напругах, вищих за порогову. Струм обмеження  $I_L$

який визначається з умови  $[O_2] = 0$  на катоді пропорційний концентрації кисню в газах вихлопу  $[O_2]$

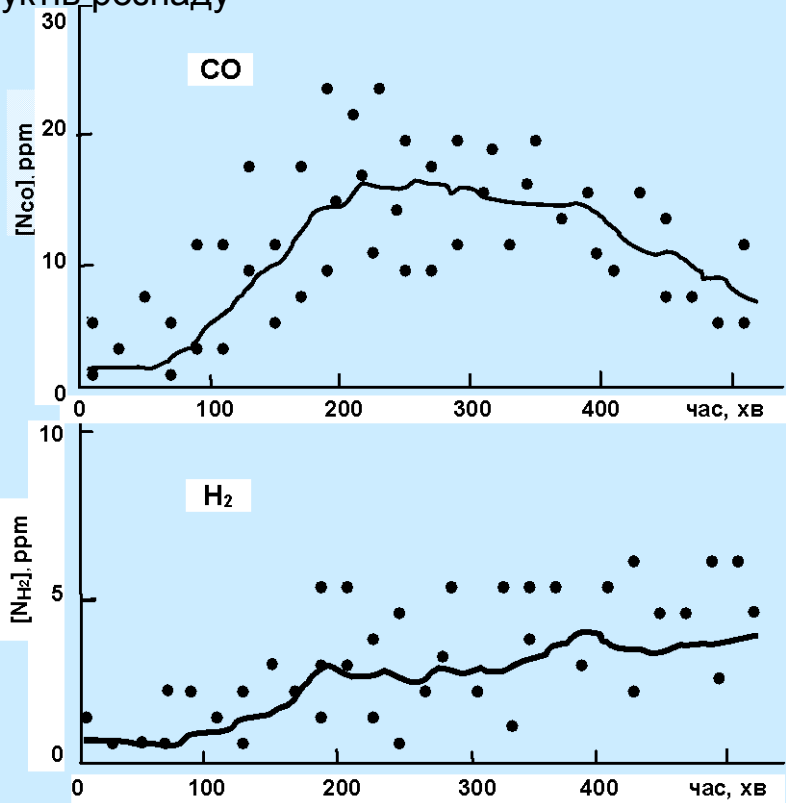
$$I_L = 4FD \frac{S}{L} [O_2] \quad L - \text{ефективна дифузійна довжина}$$



ВАХ (а) і вихідна характеристика сенсора: залежність струму обмеження від концентрації кисню сенсора до та після калібровки приладу (б)

## СЕНСОРИ КОНТРОЛЮ ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ

Перші спроби створити газові сенсори для систем протипожежної безпеки були здійснені компанією Сіменс у 1983 р. і базувалися на вимірюваннях концентрації CO, H<sub>2</sub> та CO<sub>2</sub> і вуглеводневих газів, які утворювалися при горінні різних матеріалів (деревина, папір, бавовна), перегрівання трансформаторів тощо. Залежно від типу матеріалу, який горить, температури та кількості кисню в зоні горіння, можливі суттєві варіації продуктів розпаду



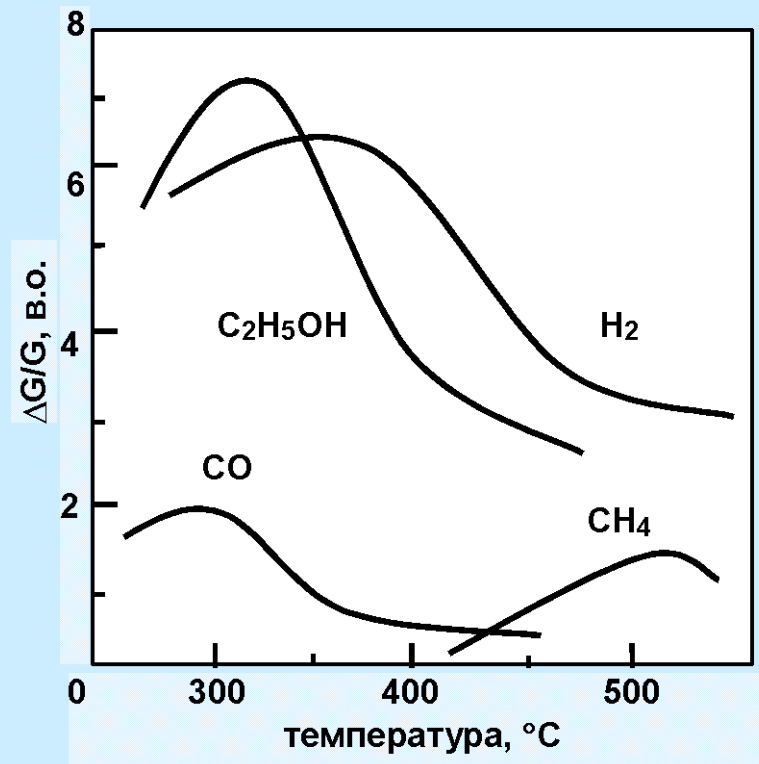
Зміна концентрації CO та H<sub>2</sub> із часом при експериментальному тлінні зразків бурого вугілля. Точками показано максимальні флуктуації сигналу

тліюче буре вугілля виділяє частково окисдовані газоподібні продукти, монооксид вуглецю, ненасичені вуглеводневі молекули, альдегіди, органічні кислоти та алкоголь, оскільки при тлінні не вистачає кисню для повного згоряння цих продуктів. Крім того, вугілля, яке перебувало кілька днів на повітрі, десорбує суттєву кількість метану; відбувається також процес холодного окиснення та адсорбція молекул води з атмосфери



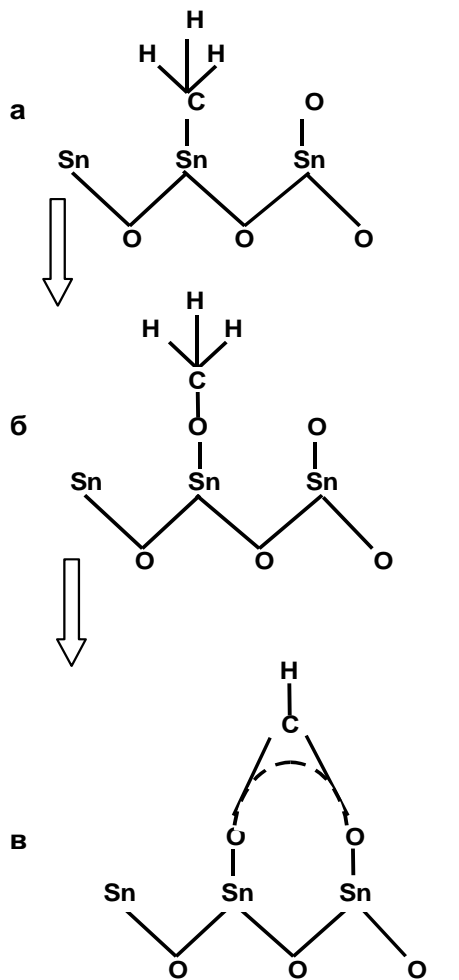
# Проблеми

## 1) Селективність сенсорів



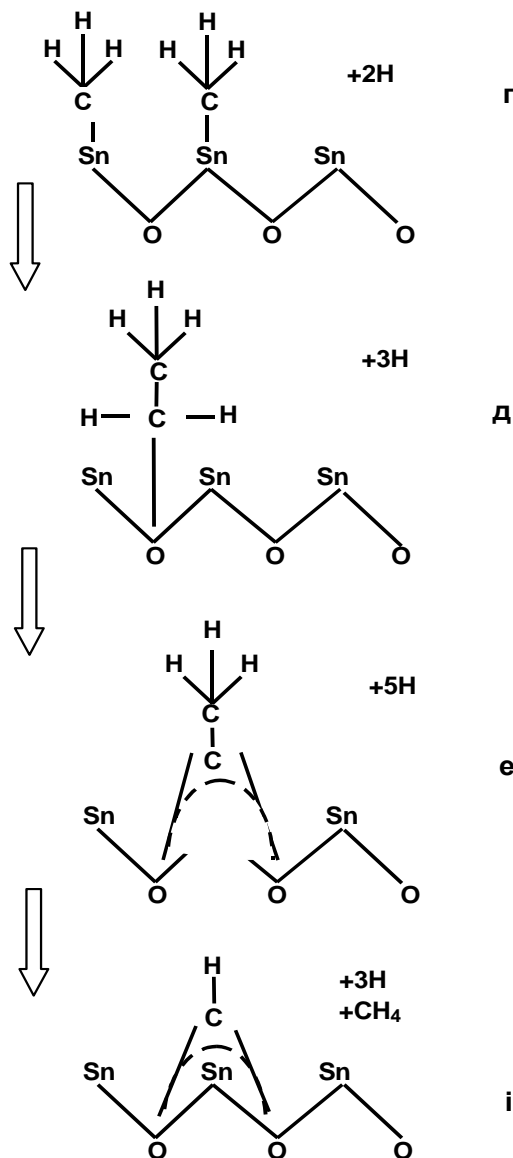
Відносна зміна провідності сенсора (плівка  $SnO_2$  з каталізатором Sb) залежно від температури в атмосфері 1000 ppm редокс-газів  $C_2H_5OH$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$

окиснення за рахунок  
адсорбованого кисню



монооксид вуглецю та двооксид  
вуглецю десорбуються

окиснення за рахунок кисню  
кристалічної ґратки метал-оксиду



монооксид вуглецю та двооксид  
вуглецю десорбуються

## 2) Неадитивність сигналу

Реакція взаємодії метану  
з киснем на поверхні  
 $\text{SnO}_2$  при 770 К.

Ліва колонка показує  
розпад молекули метану  
на поверхні, яка  
частково вкрита  
адсорбованим киснем:

а) метилова група, б)  
метокс-група, в) формат-  
група.

Права колонка показує  
розпад молекули метану  
на поверхні без  
адсорбованого кисню:

г) суміжні метилові групи,  
д) етилова група, е)  
занурена ацетатна  
група, і) занурена  
формат-група

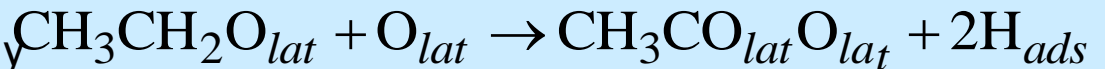
За відсутності адсорбованого кисню метан дисоціює на метилову групу та водень



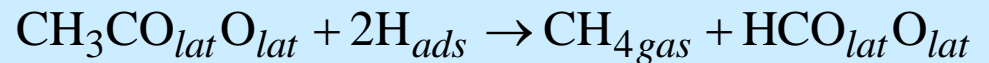
Дві сусідні метилові групи взаємодіють з киснем ґратки й утворюють етилову групу



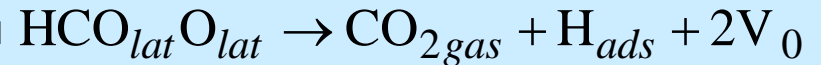
При високих температурах вона перетворюється на ацетатну групу знову при взаємодії з киснем ґратки



Надлишковий водень, адсорбований на поверхні, веде до реакції утворення формат-груп

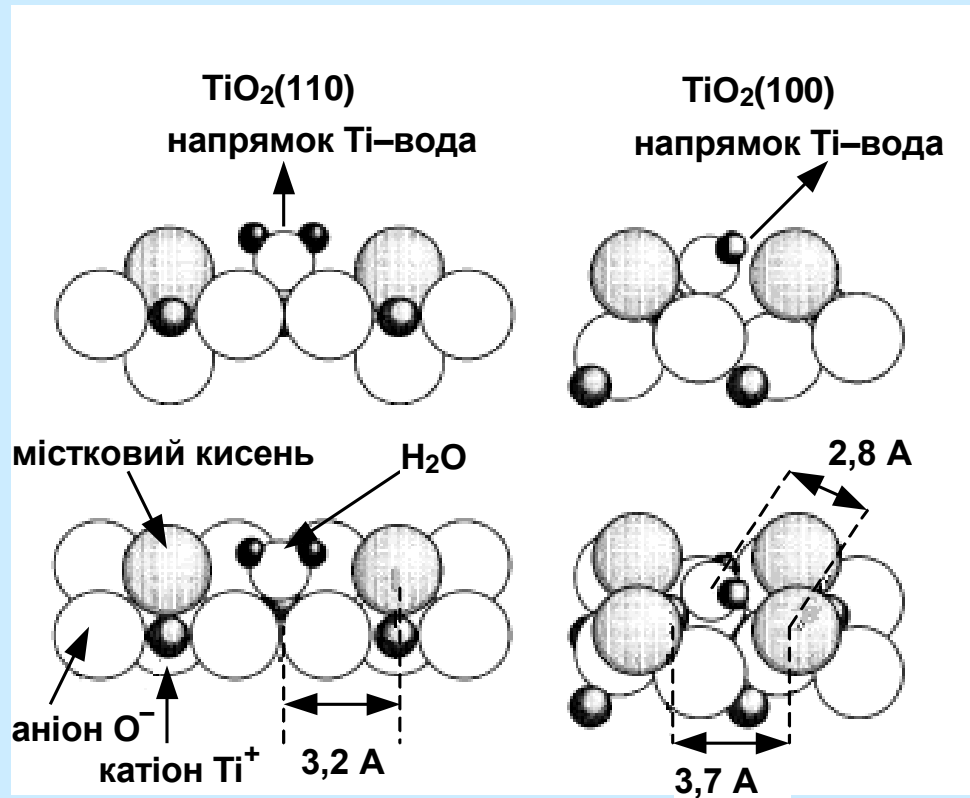


які, у свою чергу, розпадаються з виділенням газоподібного монооксиду чи діоксиду вуглецю



За присутності в атмосфері молекул кисню розпад молекули метану також веде до формування формат-групи з виділенням газоподібного монооксиду чи діоксиду вуглецю, проте вакансії кисню на поверхні не утворюються. **Залежно від типу реакцій при адсорбції метану сигнал від сенсора буде різний, навіть для однакової концентрації метану в атмосфері, оскільки утворення вакансій кисню веде до додаткового зростання провідності**

### 3) Вплив структурної орієнтації



Схематичне зображення моделі взаємодії адсорбованої води на поверхні  $\text{TiO}_2$  (110) та (100)

Оскільки взаємодія завдяки водневим зв'язкам між адсорбованими молекулами та містковими атомами кисню поверхні сприяють транспорту протонів, то відносна відстань між молекулами води та найближчим містковим атомом кисню визначає процес адсорбції.



#### 4) Дрейф та "отруєння" поверхні

За рахунок хімадсорбції відбуваються деякі зміни властивостей об'єму чи приповерхневої області напівпровідникового матеріалу. Тому повністю задовольнити вимоги до хімічного сенсора – чутливість тільки для детектованого газу та повна нечутливість і стабільність щодо всіх інших газів, які присутні в атмосфері, не вдається. Слабкі зміни властивостей матеріалу, які виникають унаслідок зміни температури або складу атмосфери називають **дрейфом**. Метал-оксид  $\text{SnO}_2$  найчастіше обирають як сенсорний матеріал завдяки його найкращій стабільності стосовно інших метал-оксидів. На відміну від  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , об'ємні властивості  $\text{SnO}_2$  не змінюються при адсорбції пропілену та деяких кислот. Проте термічний відпал при спіканні порошку  $\text{SnO}_2$  чи робота сенсора при температурах, оптимальних для каталізаторів (близько  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ), може призводити до генерації об'ємних вакансій і зміни рівноважної провідності. Крім того,  $\text{SnO}_2$  та інші оксиди можуть бути нестабільними завдяки так званому ефекту **"отруєння" поверхні**. Наприклад, незначна концентрація сірчаного газу  $\text{H}_2\text{S}$  або хлоринів блокує каталітичну активність Pd на поверхні  $\text{SnO}_2$  і спотворює характеристики таких сенсорів.