



MIKROELEKTRONIKAI ÉRZÉKELŐK II

Dr. Pődör Bálint

BMF KVK Mikroelektronikai és Technológia Intézet
és
MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutató Intézet

3. ELŐADÁS: GÁZÉRZÉKELŐK I

2008/2009 tanév 2. félév

1

3. ELŐADÁS

1. Bevezetés és áttekintés: gázérzékelők alkalmazási területei.
2. Gázérzékelőkben alkalmazott érzékelési elvek.
3. Általános jellemzők és problémák: szelektivitás, hosszúidejű reprodukálhatóság, keresztteffektusok (keresztérzékenység).
4. Vezetőképesség/ellenállás alapú gázérzékelők.
5. Piezoelektromos gázérzékelők, kvarc mikromérleg (QMB), felületi akusztikus hullámú (AFH) eszköz.
6. Optikai spektroszkópiai módszerek./ellenállás alapú gázérzékelők.

2

ÉRZÉKELÉSI ELEK

Gázérzékelőkben alkalmazott érzékelési elvek:

- vezetőképesség/ellenállás;
- piezoelektromos;
- térvezérlésű tranzisztor elv;
- optikai;
- spektrometriás.

3

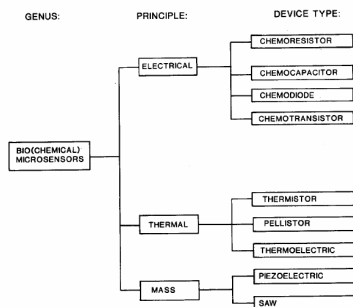
JELÁTALAKÍTÁS

Principle	Measurand	Typical sensor
Conductometric	Resistance/conductance	Tin oxide gas sensor
Potentiometric	Voltage/e.m.f.	Ion selective FET for pH
Capacitive	Capacitance/charge	Polymeric humidity sensor
Amperometric	Current	Electrochemical cell
Calorimetric	Heat/temperature	Pellistor gas sensor
Gravimetric	Mass	Piezoelectric or SAW sensors
Optical	Path length/absorption	Infra-red detector for methane gas
Resonant	Frequency	Surface plasmon
Fluorescent	Intensity	Fibre-optic

Kémiai érzékelőkben alkalmazott jelátalakítási elvek és jellegzetes alkalmazások

4

KÉMIAI ÉRZÉKELŐK CSOPORTOSÍTÁSA



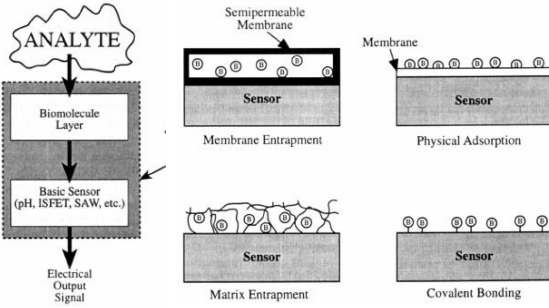
5

ÉRZÉKELŐK ANYAGAI

Active material	Examples	Sensing principles	Measurands
Thin oxide layer	SnO ₂ , ZnO	Surface conductance	Combustible gases
Thick porous oxide layers	SnO ₂ , ZnO, TiO ₂	Bulk conductance	Combustible gases
Catalytic metals	Pd-TiO ₂ , Pd-MOS, Pd-MOSFET	Surface potential Threshold voltage	H ₂ , CO H ₂ , NH ₃ , CO
Ion-selective devices	AgCl, AgBr	Electrochemical potential	Cl ⁻ , Br ⁻
Catalytic coating	ThO ₂ /Al ₂ O ₃	Heat of combustion	H ₂ , CH ₄
Organic films	Substituted phthalocyanines	Bulk conductance	NO _x
Langmuir-Blodgett films	Steric acid	Piezoelectric/SAW	Various polar molecules
Conducting polymers	Poly(pyrrole)	Bulk conductance /mass	Polar compounds, NH ₃

6

MŰKÖDÉSI ELVEK



7

TIPIKUS ALKALMAZÁSOK

Field of application	Typical example
Automotive	Engine control, air quality in car, emission
Aerospace	Engine control, air quality in cabin, emission
Agriculture	Fertiliser and pesticide control
Chemical analysis	Laboratory testing of materials
Safety (fire)	Fire warnings in mines, buildings, houses etc.
Process control	Production of chemicals, foodstuffs, etc.
Environmental monitoring	Detection of pollutants in air, water and soil
Medicine	Anaesthetic gases, diagnostics, biochemistry
Customs	Illegal and dangerous substances (explosives)
Quality control	Smell/flavour of drinks, foodstuffs, tobacco

8

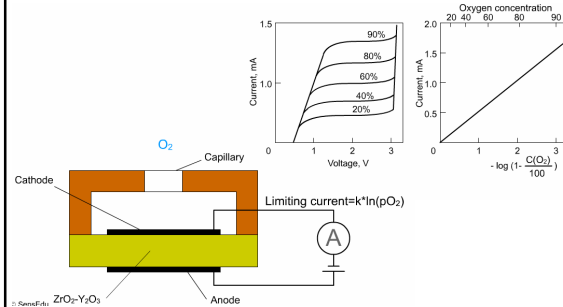
SZILÁRDTEST (FÉLVEZETŐ) GÁZÉRZÉKELŐK

Minden szilárdtest alapú gázérzékelő működése a gáz és a szilárdtest felületén lejátszódó reakción illetve kölcsönhatáson, (adszorpció, deszorpció, ionizáció, kémiai reakció, stb.) és a szilárd test valamely mérhető tulajdonsága ennek hatására való megváltozása mérésén alapul.

A legelterjedtebbek a (fém-oxid) félvezető gázérzékelők (elektromos ellenállás változás) és a szilárd fázisú elektrolitos érzékelők, melyek többnyire cirkónium-oxid (ZrO_2) alapúak (elektromotoros erő elv alapján). Ezek az ún. amperometrikus gáz- (főleg oxigén) érzékelők, ilyen pl. a Clark-féle oxigénszonda.

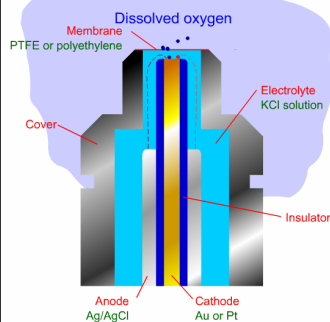
9

ZrO₂ ALAPÚ AMPEROMETRIKUS OXIGÉNÉRZÉKLEŐ



10

CLARK-FÉLE OXIGÉNSZONDA



Reakció a katódon



A cella árama elméletileg arányos az oxigén parciális nyomásával.

11

VEZETŐKÉPESSÉG/ELLENÁLLÁS ALAPÚ GÁZÉRZÉKELŐK

Az érzékelő vezetőképesség-változással reagál valamely gáz jelenlétére.

Két típus:

- fém-oxidok (ezek félvezető tulajdonságúak);
- vezető polimerek.

12

POLIMER ALAPÚ GÁZÉRZÉKELŐK

Az adalékoltatlan polimerek vezetőképessége kicsi, az adalékoltaké nagy. A lehetséges vezetőképességek tartománya igen széles (10^{-14} - 10^2 ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$, átfogja a szinte teljes félvezető - szigetelő tartományt).

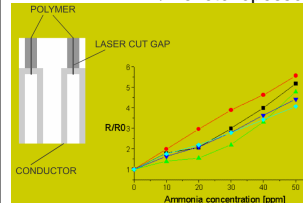
Tipikus anyagok

- PPP - poly-phenylene
- PPS - poly-phenylene-sulfide
- PANI - poly-aniline,

13

MŰKÖDÉSI MECHANIZMUS, KONSTRUKCIÓ

Az érzékelendő gázmolekulák ionos (néha kovalens) kötéssel megkötődnek a polimer vázszerkezetén,
⇒ elektrontranszfer
⇒ vezetőképesség megváltozik.



Kialakítása: mikromegmunkálás, elektródok közötti távolság kb. 10 - 20 μ m.

Ammónia (NH₃) érzékelő karakterisztikái

14

MŰKÖDÉS

Működés: normál környezeti hőmérsékleten (nem kell fűtőttest, így egyszerűbb az előállítás is).

Elektronikus áramkör/interface: egyszerű, hordozható/kézi műszer könnyen építhető.

Érzékelési küszöb: tipikusan 0,1 ppm.

Normális működési tartomány: 10 - 100 ppm.

Hátrányok:

- nehezen biztosítható a gyártás egyenletessége;
- érzékeny a nedvességre.

15

MENNYI ?

Fontos mérési tartományok (általában):
ppm – 100, 1000 ppm

Példa: szén-monoxid (CO) koncentrációja levegőben

Foglakozási egészségügyi határérték (Nagy-Britannia) szén-monoxidra 8 órás munkaidőre 50 ppm.

Halálos koncentráció levegőben kb. 1000 ppm (0,1 %).

16

FÉLVEZETŐ FÉM-OXID GÁZÉRZÉKELŐK: ÁLTALÁNOS ELVEK

Félvezető és környező gázatmoszféra kölcsönhatása:

- oxidáció;
- redukció;
- adszorpció;
- anion csere.

Lényeges gyakorlati követelmény a reverzibilitás. A félvezető gázérzékelőkben a domináns reakció a reverzibilis gázadszorpció.

17

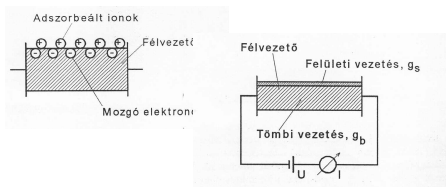
FÉLVEZETŐ FÉM-OXID GÁZÉRZÉKELŐK: ÁLTALÁNOS ELVEK

A gázérzékelők tipikusan oxigént is tartalmazó atmoszférában (pl. levegő) működnek, működési elvükből kifolyólag megemelt hőmérsékleten, ezért csak *fém-oxid* félvezetők jöhetnek számításba.

A nemesfémek kivételével minden más anyag oxidálódik, azaz egy oxidréteg alakul ki a felületén, és így a felület lényegében oxiddá konvertálódik.

18

p- és n-típusú fém-oxidban a gázadszorpció hatására megváltozik a vezetőképesség.



19

VEZETŐKÉPESÉG

p- és n-típusú fém-oxidban a gázadszorpció hatására megváltozik a vezetőképesség.

Az n-típusú oxid előnyösebben alkalmazható, mivel az oxigén adszorpció növeli az ellenállást, míg a redukáló hatású gázok csökkentik azt (pl. CH_4 , CO , H_2 , etil-alkohol, izobután, stb.). Ekkor egyszerűbb a mérőáramkör, és maga a szenzor is jobban reprodukálható.

A p-típusú oxidok levegőn instabilak.

Két gyakran használt bináris oxid: SnO_2 és TiO_2 . Az SnO_2 hibacentrumok által dominált félvezető, tiltott sávja kb. 3 eV .

FÉM-OXID GÁZÉRZÉKLŐK

Alkalmazás típusai:

1. Különböző atmoszférák, az elsődlegesen érdekes komponens az oxigén (parciális nyomás).
2. Egyéb gázok érzékelése olyan gázkörnyezetben, ahol az oxigén parciális nyomása rögzített.

Domináns érzékelési mechanizmus a hőmérséklettől függ.

Oxigén érzékelés:

- magasabb hőmérsékleteken (>700 °C)
- alacsonyabb hőmérsékleteken (400-600 °C)

Más gázok:

- alacsonyabb hőmérsékleteken (300-500 °C)

21

REAKCIÓK A FELÜLETEN

Reakciók az n-típusú fém-oxid felületén:

1. A levegőből oxigén adszorbeálódik a felületen, és ott disszociál és megkötődik O^- ion formájában

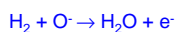


a reakció elektronokat von el a félvezető oxidból, annak ellenállása tehát megnő.

22

REAKCIÓK A FELÜLETEN

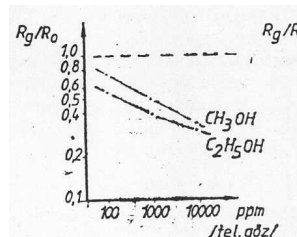
2. Ha redukáló (gyúlékony, éghető) gáz van jelen, pl. hidrogén, az reagál a felületen kötött oxigénionokkal vízképződés és elektron-felszabadulás kíséretében



minél nagyobb a H_2 koncentrációja (parciális nyomása) annál kisebb a felületi O^- koncentráció, és annál nagyobb a félvezető oxidban az elektronkoncentráció, és így annál kisebb az ellenállása.

23

ÉRZÉKELÉSI KARAKTERISZTIKA



Félvezető (oxid) gázérzékelő ellenállása az érzékelendő gáz koncentrációja függvényében

24

VEZETÉSI MECHANIZMUSOK

Két lényegesen különböző vezetési mechanizmus:

- tömbi vezetés kb. 700 oC felett;
- felületi vezetés az alacsonyabb hőmérsékleteken.

Tömbi vezetés:

$$\sigma = \text{const} \times \exp(-E/kT)p(\text{O}_2)^{1/N}$$

E - a tömbi vezetés aktivációs energiája;

N - az oxigénnel egyensúlyban lévő domináns fém-oxidbeli hibahely jellemzője (reakciókinetika).

Felületi vezetés:

a felületen lévő oxigén ionok koncentrációja (O^{2-} és O^-) határozza meg az adszorbeált gázok és a felület reakcióját. Így a vezetőképesség változásait a felületi oxigén ionok keltése illetve eltávolítása határozza meg.

25

SZELEKTIVITÁS

Az oxid alapanyag önmagában nem biztosít jelentős szelektivitást. Azonban különböző oxidokban a különböző gázokra elég erősen változik a relatív válasz (érzékenység), így érzékelőmátrixszal többé-kevésbé megoldható a kérdés.

Másik út a szelektivitás elérésére:

- szűrő alkalmazása;
- katalízis jelenség kihasználása;
- specifikus adalékolás.

26

Oxid félvezető	Adalék	Érzékelendő gáz
SnO_2	Pt+Sb	CO
SnO_2	Pt	alkoholok
SnO_2	Sb_2O_3 +Au	H_2 , O_2 , HS
ZnO	V, Mo	halogénezett szénhidrogének
WO_3	Pt	NH_3
Fe_2O_3	Ti-adalékolás + Au	CO

27

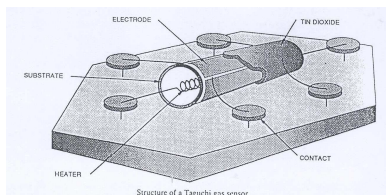
TECHNOLÓGIAI REALIZÁLÁS

Standard vékony- és vastagréteg technológiák

Mikroelektronikai technológia (szilícium felületén), integrálás

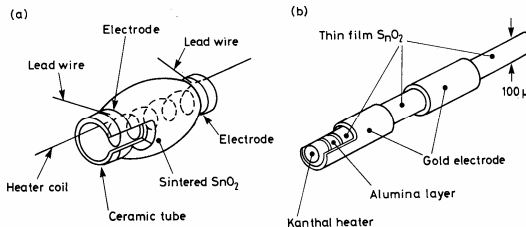
28

SnO_2 ALAPÚ (TAGUCHI-) GÁZÉRZÉKELŐ



Taguchi-típusú gázérezkelő felépítése. Kerámiacső, felületére leválasztott arany elektródákkal, kívül szinterelt SnO_2 +Pd vastagréteg borítással, belül fűtőszállal.

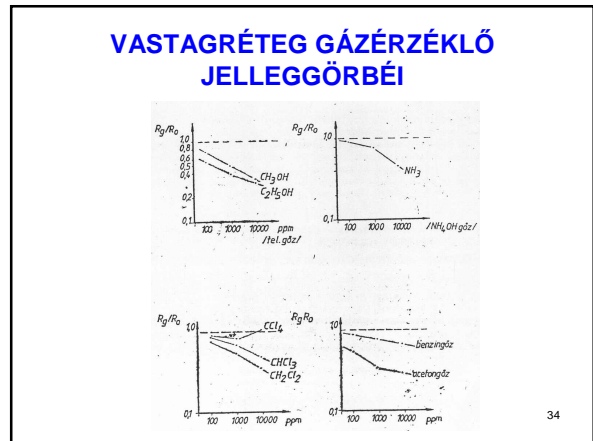
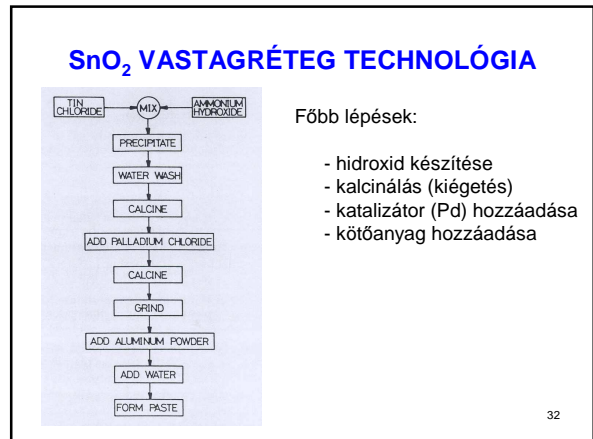
29



30

Model	Category	Measurand	Range (ppm)
TGS 815	Combustible gases	Methane	500 to 10,000
TGS 821	Combustible gases	Hydrogen	50 to 1,000
TGS 824	Toxic gases	Ammonia	30 to 300
TGS 825	Toxic gases	Hydrogen sulphide	5 to 100
TGS 822	Organic solvents	Alcohol, toluene	50 to 500
TGS 830	CFCs	R-113, R-22	100 to 3,000
TGS 800	Air quality	Cigarette smoke	< 10
TGS 550	Odour	Sulphur compounds	0.1 to 10

Kereskedelmi forgalomban lévő ón-dioxid alapú gázérzékelők



SZELEKTIVITÁS

Több, különböző típusú érzékelő együttes alkalmazásával .

Alkalmazási példa: integrált érzékelő

- szén-monoxid,
- metán, és
- etilalkohol-gőz

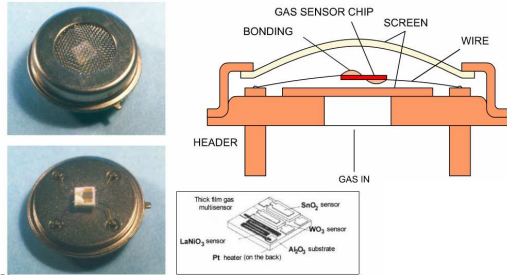
koncentrációjának egyidejű mérésére.

LaNO₃ - csak alkoholgőz
WO₃ - alkoholgőz és szén-monoxid
SnO₂ - mindhárom gáz

Érzékenységek és keresztérzékenységek, μ P-os jelfeldolgozás



VASTAGRÉTEG GÁZÉRZÉKLŐ

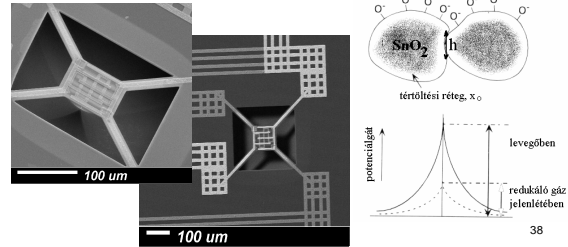


37



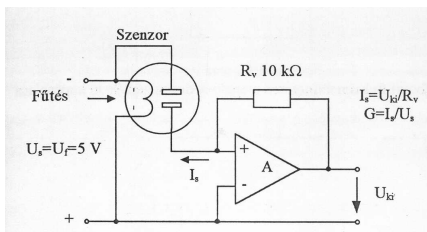
Fém-oxid félvezető (Taguchi) gázérezéklők

- SiN₃ membrán
- interdigitalis elektródok a vezetőképességméréshez
- fém-oxid érzékelő réteg, adalékolt SnO₂, ZnO, WO₃
- 100-400 °C a mikro-fűtőtest segítségével



38

FÉMOXID GÁZÉRZÉKELŐ ÁRAMKÖRE



Belső fűtésű fémoxid gázérezékelő működtető-mérő áramköre

39

VÉGE

40