



MIKROELEKTRONIKAI ÉRZÉKELŐK II

Dr. Pődör Bálint

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

4. ELŐADÁS: GÁZÉRZÉKELŐK II

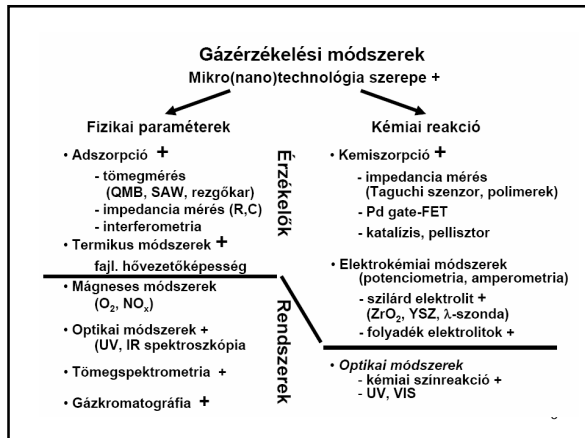
2008/2009 tanév 2. félév

1

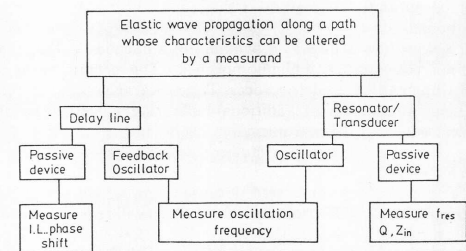
4. ELŐADÁS: GÁZÉRZÉKELŐK II

1. Akusztikus hullámokon alapuló érzékelés
2. Kalorimetrikus elvű érzékelés (pellisztor)
3. Optikai spektroszkópiai módszerek

2



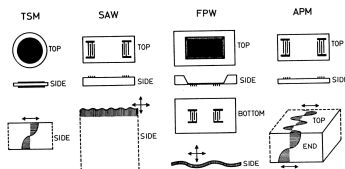
AKUSZTIKUS HULLÁMÚ ÉRZÉKELŐK



Mérési/érzékelési lehetőségek akusztikus rezonátorokkal és késleltető eszközökkel.

4

Hullám-és rezgési modulus akusztikus hullámú érzékelő eszközökben



TSM - thickness shear mode: tömbi transzverzális módus (más elnevezés: BAW - bulk acoustic wave, tömbi akusztikus hullám)

SAW - surface acoustic wave: AFH - akusztikus felületi hullám

FPW - flexural plate wave: Lamb-hullám ("meghajló" módus)

APM - acoustic plate mode: akusztikus "lemez" módus

5

QMB ÉS SAW GÁZÉRZÉKELŐK

A kvarc oszcillátor (tömbi akusztikus hullám, bulk acoustic wave, BAW) és az akusztikus felületi hullámú (AFH, surface acoustic wave, SAW) eszköz egyaránt használható tömegváltozás érzékelésére.

Különböző részecskék megkötődése a felületen tömegváltozást és így frekvenciaváltozást eredményez.

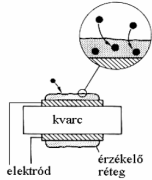
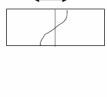
Ha a felületen adszorbens réteg van, akkor a kvarc mikromérleg vagy az AFH eszköz mint kémiai- vagy gázérzékelő funkcionál.

6

KVARC MIKROMÉRLEG GÁZÉRZÉKELŐ

QMB

TSM mód
MHz



AT metszet, $d = 200-400\mu\text{m}$
kis T függés

$$\Delta f/f_{\text{res}} = S \Delta m$$

S érzékenység

pl: $f_{\text{res}} = 6\text{MHz}$
 $\Delta m = 12\text{ng/cm}^2 \rightarrow$
 $\Delta f = 1\text{Hz}$
10-100ppm

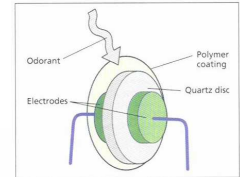
Tömbi akusztikus hullámú eszköz, síkkondenzátor jellegű szerkezet.

$$f_{\text{res}} = 2 v_{\text{hang}} / d$$

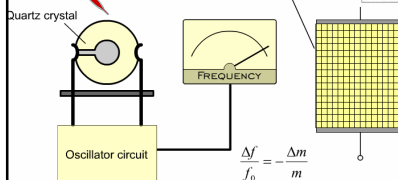
7

KVARC MIKRO- ÉS NANOMÉRLEG

Tömbi akusztikus hullámú eszköz,
síkkondenzátor jellegű szerkezet.



Kvarc mikromérleg



Schematic view of quartz;
longitudinal waves are
shown inside

$$\frac{\Delta f}{f_0} = - \frac{\Delta m}{m}$$

8

ÉRZÉKENYSÉG

QMB tömegérzékenysége (Δm - egységnyi felületre eső tömegváltozás)

$$S_m = \frac{\Delta f}{f_0 \Delta m}$$

n a félhullámok száma, d a kristálylapka vastagsága, d' az adszorbeált réteg vastagsága, ρ és ρ' a megfelelő sűrűségek)

$$\frac{\Delta f}{f_0} \approx \left(1 + \frac{\rho d}{n \rho' d'}\right)^{-1} \approx -n \frac{\rho' d'}{\rho d}$$

Mivel $\rho' d' = \Delta m$, az érzékenység $S_m = -n/\rho d = -2/\rho \lambda$

9

ÉRZÉKENYSÉG

Példa:

Lapka tömege $M = 100\text{ mg}$,
 $f_0 \approx 5 - 10\text{ MHz}$,
legkisebb mérhető frekvencia-eltolódás
 $\Delta f = 0,1 - 1\text{ Hz}$,

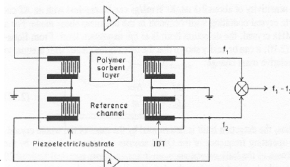
$\Delta f/f = -\Delta M/M$ alapján becsülve a legkisebb
detektálható adszorbeált gázmennyiség

$$\Delta M = 10 - 20\text{ ng.}$$

10

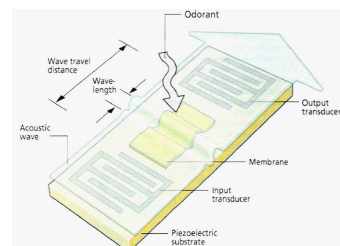
SAW TÍPUSÚ SZENZOR

Az AFH típusú érzékelőben egy szelektív gázadszorbens réteggel bevont és egy bevonat nélküli eszköz egy-egy RF oszcillátort alkot. Az adszorbeált gáz mennyiségétől függően megváltoznak a felületi akusztikus hullámok terjedési tulajdonságai (sebessége) és ez elhangelja az oszcillátort. A két oszcillátor jeléből egy keverővel a különbségi frekvenciával arányos jelet állítanak elő, mely egyben arányos az érzékelőretegben adszorbeált gáz mennyiségével.



11

AFH GÁZÉRZÉKELŐ



SAW eszközök: tömbi: LiNbO_3 , vékonyréteg: ZnO , AlN , PZT ($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$). Vékonyréteg szilíciumon is \rightarrow integrálhatóság, smart devices

12

ÉRZÉKENYSÉG

A relatív frekvenciaváltozás arányos az eszköz alapfrekvenciájával és természetesen az egységnyi felületre adszorbeált gáz tömegével, de ellentétben a QMB-al, független az eszköz saját tömegétől (mind a hullámterjedés és mind a szenzor működését meghatározó kölcsönhatás felületi jelenség).

$$\Delta f/f = \text{const} \times f \Delta m/A$$

$$S_m = (\Delta f/f)/\Delta m = \text{const} \times f$$

Az S_m érzékenység növelhető az f működési frekvencia növelésével.

13

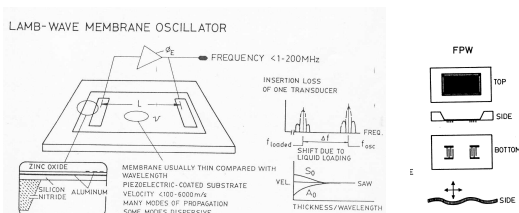
ÉRZÉKENYSÉG

Példa:

Pd-bevonattal ellátott hidrogénérzékelőben (a bevonat vastagsága néhány száz nm, mely kb. (5-15)-szöröse a felületen terjedő akusztikus hullámok hullámhosszának), a hidrogén-nitrogén gázelegyenben lévő 1 ppm-nyi hidrogén az adszorbens réteg vastagságától függően $(1-10) \times 10^{-6}$ relatív frekvenciaváltozást okoz, mely pl. már 100 MHz-es alapfrekvenciánál is jelentős mértékű, 0,1-1 kHz frekvencia-eltolódást jelent.

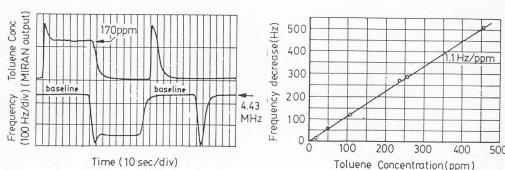
14

LAMB-HULLÁMÚ ÉRZÉKELŐ



15

GÁZÉRZÉKELÉS LAMB-HULLÁMÚ (FPW) ESZKÖZZEL



Érzékelő válaszele touloul (szerves oldószer) gőzben nitrogén vivőgázban. Fent: referencia (IR spektrofotométer, lent: érzékelő frekvencia csökkenése.

16

GÁZÉRZÉKELŐ TÍPUSOK ÖSSZEHAONLÍTÁSA

Ón-dioxid (SnO₂), TGS

Általában jó az érzékenysége az éghető/robbanó (redukáló) gázokra, tipikus mérési tartományok 5 - 500 ppm.

Ez a tartomány megfelel a legtöbb alkalmazási igénynek, pl. a hazai előírások szénmonoxid (CO) esetén 20 mg/m³ (kb. 20 ppm) értékben limitálják a munkahelyen (egy műszak, max. 8 óra) megengedhető maximális koncentrációt.

Vagy pl. 0,1 térfogat % propán levegőben (1000 ppm, ez az alsó robbanási határ kb. 1/20-ada) kb. 20-szoros ellenálláscsökkenést okoz.

Áruk alacsony (tömeggyártás, kereskedelmi forgalom).

Kéntartalmú gázok problémát okozhatnak, mivel irreverzibilisen megkötődnek.

17

GÁZÉRZÉKELŐ TÍPUSOK ÖSSZEHAONLÍTÁSA

QMB + polimer bevonat

A szenzor válaszele lineáris, dinamikus tartomány nagy. Nem (nagyon) függ a hőmérséklettől.

Érzékenysége igen jó, a fenti képletekből is becsülhetően néhány nanogramm/cm². Ez pl. adszorbeált víz esetén egy atom réteget, vagy akár annak törtrészt jelentheti.

Az abszorbens réteggel "hangolható" adott gázra. Pl. SiO_x abszorbens réteggel nedvességérzékelésre, palládium (Pd) bevonattal hidrogénérzékelésre használható.

Az eszköz elkészítése MEMS processzálast igényel.

A szükséges elektronika viszonylag bonyolult.

Működési frekvenciatartomány 5 - 15 MHz.

18

GÁZÉRZÉKELŐ TÍPUSOK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

AFH eszköz + adszorbeáló bevonat

Működési frekvenciatartomány 100 MHz - 1 GHz.

Előnye, hogy felületi effektuson alapul, planáris kialakítás és a félvezetőknél szokásos planáris technológia (pl. fotolitográfia) alkalmazható.

Tömeggyártás, olcsóbb, mint a QMB.

Hátrány, a nagy felület/térfogat arány, emiatt zajosabb (az elektronikus zajok nagyrészt felületi eredetűek).

A szükséges elektronika bonyolult.

19

PELLISZTOR – KALORIMETRIKUS GÁZÉRZÉKLÉS

Pellistors operate with the **calorimetric transduction principle** by detecting the generated heat in exothermic catalytic oxidation or the heat loss of the device due to the heat conduction in the ambient gas, respectively.

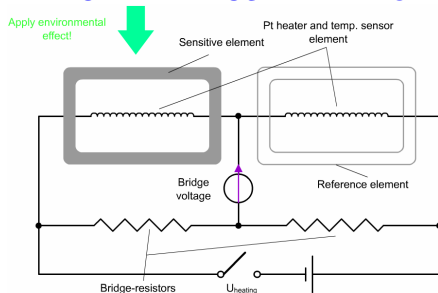
Pellistors measure gas concentrations up to several volume percent, without a significant effect of relative humidity on the response. Their operation conditions are, however, determined by strict safety limitations like the LEL.

In the pellistor design, the risk of ignition in case of malfunctioning can be minimized by the reduction of its power consumption, and by an appropriate driver electronics.

Pellistors, however, inherently provide false reading when the stoichiometry of the catalytic process (oxidation) is not fulfilled. Therefore, even the optimal pellistor has to be used in combination with sensors of different transduction principle.

20

KALORIMETRIKUS ÉRZÉKELŐK



Kalorimetrikus érzékelők elvi felépítése.

21

KALORIMETRIKUS ÉRZÉKELŐK

Működési módok:

Adiabatikus működési mód: A két fűtőteljesítmény megegyezik, a hőmérsékletkülönbséget detektálják.

Izotermikus működési mód: az érzékelő elem fűtőteljesítményét változtatják míg a hőmérséklete meg nem egyezik a referenciaelemével. A fűtőteljesítmény változását detektálják.

22

PELLISZTOR

Pellisztor: éghető gázok katalizált oxidációja során felszabaduló hő mérése

Katalizátorok:
Pt fémek VIII/2:

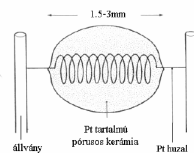
Rh (d8s1),

Ir (d7s2),

Pd (d10),

Pt (d8s2)

O₂, H₂, szénhidrogén kemiszorpció,
magas T - instabil felületi oxidok

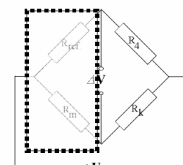


23

Jelátalakítás: katalizátorral borított fűtőszál - T függő - ellenállásának mérése → TCR, Pt

Hőmérséklet változás okai:

- kémiai reakció ✓
- közeg hőmérsékletének változása ✓
- gázösszetétel változása ✓
- áramlás ✓



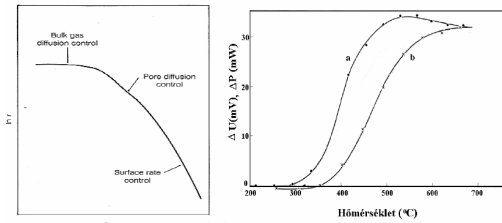
Wheatstone-híd: mérő (aktív), referencia elem, kompenzátor, $\Delta V \propto p_{red}$

Diffúziós fej: mérőelemek terében csak diffúzió



24

ÉRZÉKLŐ KARAKTERISZTIKÁJA



Diffúziós fejrel ellátott Wheatstone-hidas pellistor válaszejele 1% metánt tartalmazó szintetikus levegőben.

1/T vs. ln v

Állandó feszültségen (a) és állandó teljesítménynél (b).

MFA Pellistor (EU FP5, "SAFEGAS")

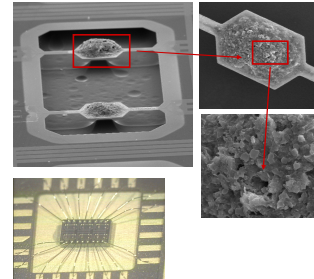
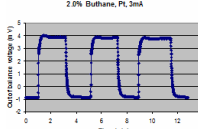
Heterogen catalysis, exotherm reaction (elevated T)
- measuring of the generated heat (T) (Wheatstone-bridge)

Requirements

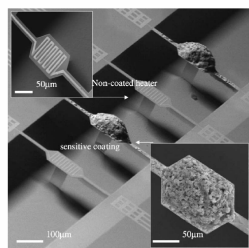
- reduced heat dissipation
- sensitivity from 20% LEL
- methane, propane-butane, hexane
- explosion proof operation

Test-chip:

- array of 6
- chip size: 2x3 mm²



SI MEMS PELLISTOR



SEM views of the suspended hotplates with deposited porous matrix activated by Pt (Al₂O₃ + kaolin). The reference element is similarly coated by chemically passive porous matrix

27

PELLISZTOR KARAKTERISZTIKÁI

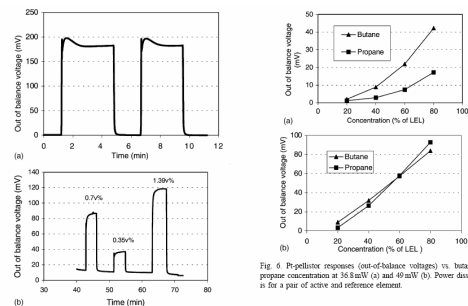


Fig. 5. Typical response curves (out-of-balance voltages) of micropellistor. Porous ceramics are deposited on both elements, the active element contains dispersed Pt. Note that $\tau_{90\%} < 15$ s in all cases. (a) 60% LEL of butane, $P = 49$ mW (with the reference element); (b) at different propane concentrations $P = 36.8$ mW (with the reference element).

Fig. 6. Pt-pellistor responses (out-of-balance voltages) vs. butane and propane concentration at 36.8 mW (a) and 49 mW (b). Power dissipation is for a pair of active and reference element.

OPTIKAI SPEKTROSZKÓPIAI MÓDSZEREK

A legtöbb gáz rendelkezik jellegzetes elnyelési sávokkal a közeli infravörös (NIR, 1100-1700 nm), és/illetve a közepes infravörös (MIR, 1500-4500 nm).

Egyszerű mérés/érzékelés valósítható meg megfelelő hullámhosszúságú fényt kibocsátó fénydióddal (LED) vagy lézerdíóddal (LD).

A módszer különböző gázok illetve gőzök kimutatására alkalmas, a megfelelő elnyelési sávoknál elvégzett méréssel.

29

AZ INFRAVÖRÖS SPEKTRUM ÉS AZ ALKALMAS FÉLVEZETŐK

| | | |
|------------------------------------|---|--------------------|
| Near-infrared (NIR) (IR-A DIN) | 0,75-1,4 µm | Si |
| Short-wave IR (SWIR) (IR-B DIN) | 1,4-3 µm (ezen belül 1530-1560 nm, nagytávolságú optikai átvitel) | InGaAs |
| Mid-wave IR (MWIR) (IR-C DIN) | 3-8 µm | InSb, HgCdTe, PbSe |
| Long-wave IR (LWIR) (IR-C DIN) | 8-15 µm | HgCdTe |
| Far-infrared (FIR) | 15-1000 µm | adalékolt Si, Ge |

30

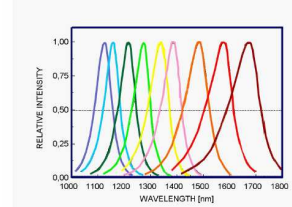
FÉNYFORRÁSOK

| Félvezető | Hullámhossz (nm) |
|---------------------|------------------|
| GaAs LED, LD | 830 |
| InGaAsP/InP LED, LD | 1100 - 1700 |
| InGaAsSb/GaSb LED | 1700 - 2400 |

31

InGaAsP/InP LED

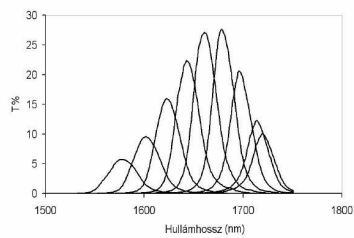
Emission wavelength tailoring by bandgap engineering in compound semiconductor diodes



9-diode LED set covering emission in 1.1 to 1.8 μm range

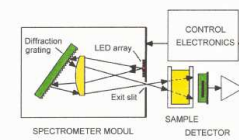
32

Interferencia szűrővel ellátott LED

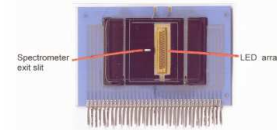


33

LED-ARRAY SPEKTROMÉTER

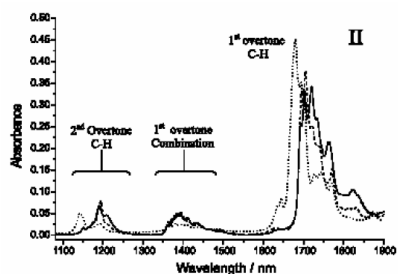


Schematic of LED array spectrometer



34

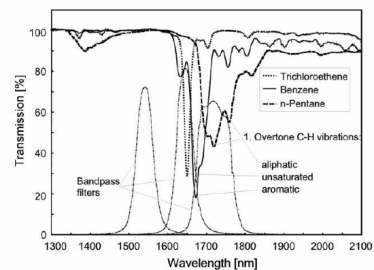
ABSZORPCIÓS SÁVOK



A szénhidrogének abszorpciós sávjai a közeli infravörös tartományban

35

ABSZORPCIÓS SÁVOK



Alifás, aromás és telítetlen szénhidrogének jellemző elnyelési sávjai az 1700 nm körüli hullámhossztartományban

36

Alkalmazások

Gáz spektroszkópia (víz, szénhidrogének, ammónia, CO, CO₂, foto-akusztikus, NIR abszorpció)
Élelmiszerek, termények összetétele
víz, szénhidrát, olaj, fehérje, alkohol
Orvosi alkalmazások
oxigén, vércukor, karbamid
Műanyagok azonosítása

37

MIR KÖZEPES INFRAVÖRÖS HULLÁMHOSSZAK

High power LEDs and photodiodes at the spectral range of 1.6-4.6 μm are very promising devices for the different applications such as **medical diagnostics** (noninvasive method for measuring glucose in blood) **environment monitoring** (measuring contents of oil in water, measuring contents of water in oil) and so on.

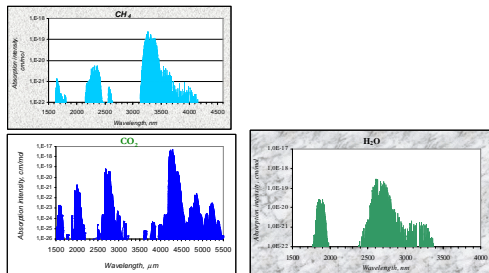
A number of such relevant gases as H₂O, CO₂, CO, CH₄, N₂O, SO₂, NH₃, HF and others have strong fundamental absorption lines in the mid-infrared spectral range that are 50-500 times stronger in comparison with near-infrared overtone bands at shorter wavelength.

Therefore such mid-Infrared LEDs and PDs can be used for creation of optical low power consumption portable gas analyzers.

38

Absorption bands of gases in the range 1.6-5.0 μm

In Mid Infrared spectral range 1600-5000 nm lies strong absorption bands of such important gases and liquids as CH₄, H₂O, CO₂, CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₃Cl, HCl, HOCl, HBr, H₂S, HCN, NH₃, NO₂, SO₂, glucose and many others.



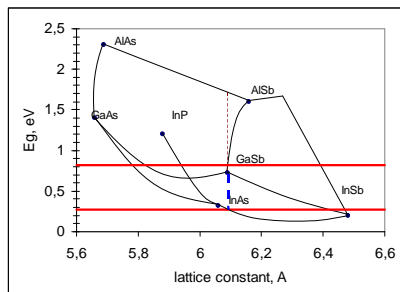
MIR LED ÉS DETEKTOR DIÓDÁK

Narrow band gap solid solutions based on III-V compounds (GaSb-InAs, GaSb-AlSb) are an attractive material for use in light emitting diodes (LED) operating at the spectral range 1.6-4.6 μm.

Energy band gap for this spectral range changes at the interval from 0.7 up to 0.5 eV that allows to use simple bulk double heterostructure for LEDs and PDs operating in room temperature.

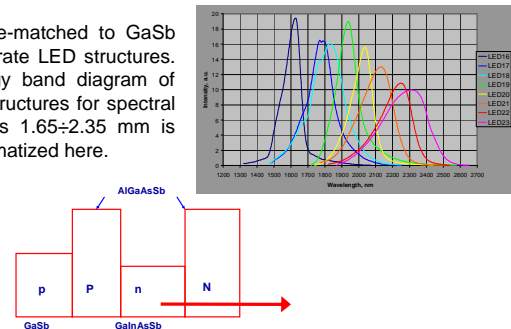
40

Materials for Mid Infrared LED



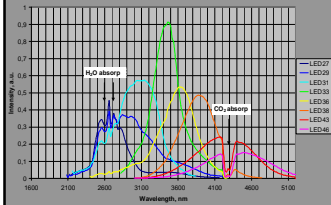
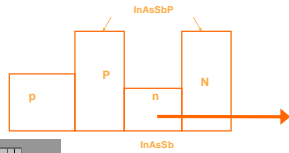
LED Structure for the Spectral Range 1.6-2.4 μm

Lattice-matched to GaSb substrate LED structures. Energy band diagram of the structures for spectral ranges 1.65÷2.35 μm is schematized here.



LED Structure for the Spectral Range 2.7-5.0 μm

Light Emitting Diodes for the spectral range 2.7-5.0 μm are based on InAs substrates. Quaternary solid solutions InAsSbP, lattice-matched to InAs substrate are used in active layer for the range 2.7-3.3 μm.

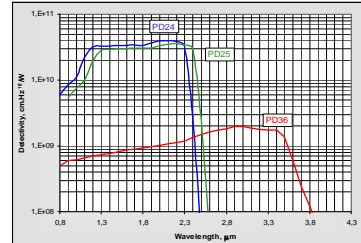


Ternary solid solutions InAsSb are used for covering the spectral range 3.6-5.0 μm.

Mid Infrared Photodiodes

MIR photodiodes are based on heterostructures with wide band-gap window. PD24 and PD25 models are based on GaInAsSb/GaAlAsSb structure, PD36 is based on InAs/InAsSbP structure, with thermocooler inside and can be equipped with the parabolic reflector.

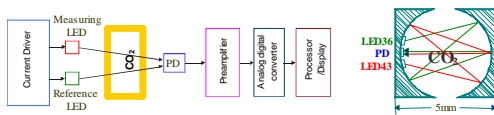
Here are presented curves of detectivity vs wavelength at room temperature. With decreasing temperature (using thermo-electric cooler) detectivity increases and cut-off wavelength shifts to shorter wavelengths.



Application of MIR LED and PD in Gas Sensors

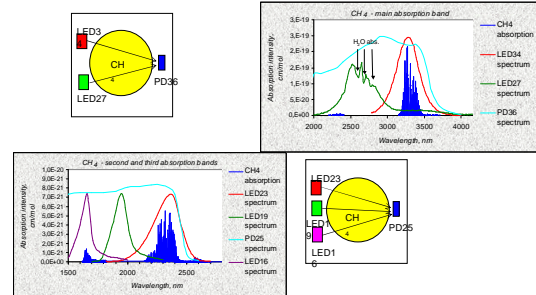
Optical sensors are the only ones, which are truly gas specific. But up to now wide application of portable gas sensors is limited by imperfections of incandescent lamp IR with filters. They have poor spectral efficiency, low operation speed, large sensor size because of complicated optical scheme and high heat dissipation.

NEW mid infrared sources for gas sensors- Mid-IR LEDs cover all spectral range 1.6-5.0 μm. This light source is much smaller, high speed, with low power consumption and don't need filters.

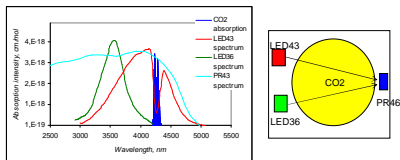


Light Emitting Diodes and Detectors for CH₄ Sensors

Methane has main absorption band in the range 3200-3400 nm. Other not so strong absorption bands that can be used for measuring are placed around 2300 nm and 1650 nm.



Light Emitting Diodes and Detectors for CO₂ Sensors



Carbon dioxide has very strong absorption band in the range 4200-4320 nm. Other not so strong absorption bands that can be used are placed around 2700 nm and 2000 nm.

VÉGE