

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет Електроніки та інформаційних технологій

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра Наноелектроніки та модифікації поверхні

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

О.Д.Погребняк

(підпис) (Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

_____ 2023 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»,

(код та назва)

Освітньо-професійної програми «Нанотехнології та біомедичні системи»

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: «Напівпровідникові газові сенсори»

Здобувача групи ФЕ-91 Шевеля Олександра Євгеновича

(шифр групи)

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)


Олександр ШЕВЕЛЬ

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник

доцент кафедри НЕтаМП,

д.ф.-м.н. Ю.О., доц. Космінська



Суми – 2023

Сумський державний університет

(назва вузу)

Факультет Електроніки та інформаційних технологій Кафедра Нанoeлектроніки та модифікації поверхні

Спеціальність 153 – «Мікро та наносистемна техніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедрою Нанoeлектроніки та модифікації поверхні

О.Д. Погребняк

« 12 » червня 2023 р.

ЗАВДАННЯ

НА БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Шевелю Олександрю Євгеновичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) «Напівпровідникові газові сенсори»
затверджена наказом по університету від « » 2023р. №
2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) 20.06.2023
3. Вхідні дані до проекту (роботи) газоаналізатори, процеси адсорбції, напівпровідникові матеріали, дослідження сенсорних характеристик
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити)
Газові сенсори, види газових сенсорів, характеристики газових сенсорів, принципи роботи газових сенсорів, методи і матеріали виготовлення сенсорів
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначення обов'язкових креслень)
31 рисунок для ілюстрації поданого матеріалу
6. Дата видачі завдання 10.04.2023

Керівник



Завдання прийняв до виконання

_____ (підпис)

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор. №	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Ознайомлення з газоаналізаторами та їх будовою	10.04 - 23.04	виконано
2	Дослідження методів роботи газових сенсорів	24.04 - 5.05	виконано
3	Визначення основних характеристик, які впливають на роботу сенсорів	6.05 - 14.05	виконано
4	Ознайомлення з видами газоаналізаторів та їх відмінностями	15.05 - 27.05	виконано
5	Написання звіту	28.05 - 26.06	виконано

Студент-дипломник

 (підпис)

Керівник проекту



Анотація звіту студента

Дипломна робота викладена на 48 сторінках друкованого тексту, містить 31 рисунок, 24 джерела літератури. Структура роботи містить вступ, чотири основні розділи, висновок і перелік використаної літератури.

Завданням роботи було дослідження сучасного розвитку галузі напівпровідникових газових сенсорів. Опис видів газових аналізаторів, вивчення їх характеристик, ознайомлення з процесом роботи сенсорів, а саме процеси які пов'язані з адсорбцією, обчислення динамічних характеристик перетворювачів різного типу. Також було досліджено матеріали і методи виготовлення газових сенсорів.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ГАЗОВІ СЕНСОРИ, НАПІВПРОВІДНИКИ, АДСОРБЦІЯ, СЕНСОРИКА, ДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ ВИГОТОВЛЕННЯ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ	42
4.1. Матеріали чутливих елементів напівпровідникових газових сенсорів	42
4.2. Методи виготовлення напівпровідникових газових сенсорів.	43
ВИСНОВКИ	45
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	47

ВСТУП

Газоаналізатор – це прилад для визначення якісного і кількісного складу сумішей газів. Вони поділяються на 3 види: індикатори, сигналізатори і газові сенсори, або власне газоаналізатори. Індикатори надають якісну оцінку газової суміші, визначаючи наявність контрольованого компонента. Частіше всього такі прилади відображають інформацію за основі лінійки із кількома точковими індикаторами. Сигналізатори так само дають приблизну оцінку щодо концентрації аналізованого газу, але при цьому мають один або декілька порогів для сповіщення про наявність газу у певному обсязі. При досягненні газом певного рівня концентрації, спрацьовують елементи сигналізації. Робота газового сенсора ґрунтується на вимірюванні фізичних, фізико-хімічних характеристик газової суміші або її окремих компонентів.

Газові сенсори використовуються в різних сферах діяльності людини, наприклад у екології, медицині, промисловості, енергетиці, агрокультурі та в інших сферах, де вплив різних газів може призвести до небажаних або фатальних наслідків. Тому не дивно, що наразі активно проводяться дослідження цих приладів, що відображається стрімким розвитком газової сенсорики.

Для виготовлення газових сенсорів частіше всього використовують напівпровідники, тому що завдяки їх властивостям, є можливість зменшити розмір сенсорів для встановлення їх у портативні прилади.

На сьогоднішній існує велика кількість різних типів газових сенсорів в будові яких використовуються напівпровідники. Таким чином широкий вибір сенсорів дає можливість використовувати найбільш доречний сенсор з потрібними характеристиками.

У цій роботі розглянуто види напівпровідникових газових сенсорів, їх характеристики, процес роботи, методи виготовлення, а також призначення сенсорів щодо їх використання для обробки певних газів.

РОЗДІЛ 1 ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ

Можливості газових сенсорів виражаються їхніми характеристиками. Вони відображають їх ефективність при використанні для певних процесів. Такі характеристики відображені у першій частині цього розділу. У другій частині описані методи впливу на характеристики сенсорів шляхом так званих ефективних факторів.

1.1. Основні характеристики газових сенсорів

Основними характеристиками для газового сенсора є його чутливість, поріг чутливості, стабільність, селективність, швидкодія, яка включає час відгуку і час релаксації, робоча температура, номінальна статична характеристика перетворення, лінійність.

Чутливість – характеристика сенсора, яка показує відношення зміни величини вихідного сигналу до зміни концентрації газу, який аналізується. Найчастіше мірою чутливості є відношення опорів сенсора у повітрі та у середовищі з аналізованим газом. Різні сенсори проходять вимірювання чутливості при однакових умовах, тобто за сталої концентрації газу, що потрібно аналізувати.

Поріг чутливості – мінімальне значення концентрації аналізованого газу, необхідне для можливості сенсорного відгуку сенсора.

Стабільність це здатність сенсора підтримувати основні параметри у робочому виді при довгій експлуатації. Ця характеристика необхідна для можливості використання сенсора у приладах, гарантуючи точні вимірювання.

Селективність є важливим параметром, оскільки вона відображає наскільки сенсор може ігнорувати всі гази, окрім аналізованого.

Швидкодія відображає час, який потрібен для набуття вихідним сигналом сенсора постійного значення при однаковій концентрації газу. Час відгуку ($t_{0.9}$) – проміжок часу, який потрібен сенсорю для досягання 90% від його сталого значення вихідного сигналу внаслідок зміни середовища з повітря на аналізований газ.

Також часто використовується значення $t_{0,7}$ яке показує час необхідний для 70% сталого значення вихідного сигналу сенсора при такому ж процесі. Час релаксації ($\tau_{p0,1}$) – час, за який сигнал сенсора повертається до 10% від його початкової величини, коли аналізований газ замінюється повітрям.

Робоча температура – це температура, якої досягає чутливий шар внаслідок нагрівання сенсора під час вимірювання. Вчені намагаються якомога сильніше знизити її у сучасних сенсорах, тому що це призведе до зменшення енергії, яка потрібна для роботи сенсора.

Номінальна статична характеристика перетворення (НСХП) – для газових сенсорів являє залежність сталого значення величини сигналу сенсора від концентрації досліджуваного газу. Найбільш бажаним видом номінальної статичної характеристики перетворення є лінійна залежність [1].

Лінійність визначає відносне відхилення експериментального графіка від ідеальної прямої лінії ідеальних параметрів [2].

Різні характеристики сенсорів залежать одна від одної і зміна однієї впливатиме на інші. Так зниження робочої температури викликає зниження швидкодії сенсора, а збільшення, як наслідок, знизить його стабільність.

1.2. Методи покращення характеристик газоаналізаторів

Вище описані характеристики гарно відображають недоліки і переваги певних газових сенсорів. А для описання та впливу на характеристики використовують наступні фактори: пористість, зернистість, легування і домішки, ефект з'єднання, вплив підкладки, площа активної поверхні.

Пористість. Структури пористої будови мають більшу площу реакції, що підвищує швидкість реакції та покращує чутливість сенсора. Також це допомагає активувати молекули газу на поверхні напівпровідника. Такий процес відбувається тому, що пори в мембранах починають діяти як канали для транспортування молекул газу, що відображається прискоренням часу відгуку та часу релаксації [3]. Результати тестів на чутливість щодо газового сенсора, виготовленого із суміші

оксиду срібла та індія з шарами пористого кремнію, показали, що сенсор має високу чутливість при будь-яких температурах [4].

Розмір часток. Основним процесом, який має залежність від поверхні сенсора, є адсорбція. Одним із найефективніших факторів впливу на адсорбцію на поверхні сенсора є розмір часток, а точніше відношення до площі його поверхні. При зменшенні розміру часток збільшується площа дотику, що позитивно відображається на характеристиках газового сенсору. Таким чином сенсори показують високу чутливість щодо аналізованих газів. Отже, якщо частки мембрани сенсора мають нанорозміри, співвідношення поверхні до об'єму збільшується. Таким чином, більшість досліджень спрямовані на виробництво напівпровідників газових сенсорів із намірами якомога сильніше зменшити розмір часток у газових сенсорах. Зменшення розміру призводить до збільшення межі дотику газу і адсорбата, що відповідно збільшує площу поверхні адсорбції, як наслідок відбувається прискорення хімічної взаємодії. В результаті газові сенсори з частками меншого розміру мають більшу швидкодію та кращу чутливість [5]. Залежність чутливості була досліджена на основі хімічно стійких газових сенсорів, виготовлених з використанням SnO_2 як носія заряду. За допомогою такого метода була відображена зміна чутливості датчиків відносно розмірів часток мембрани у газових сенсорах.

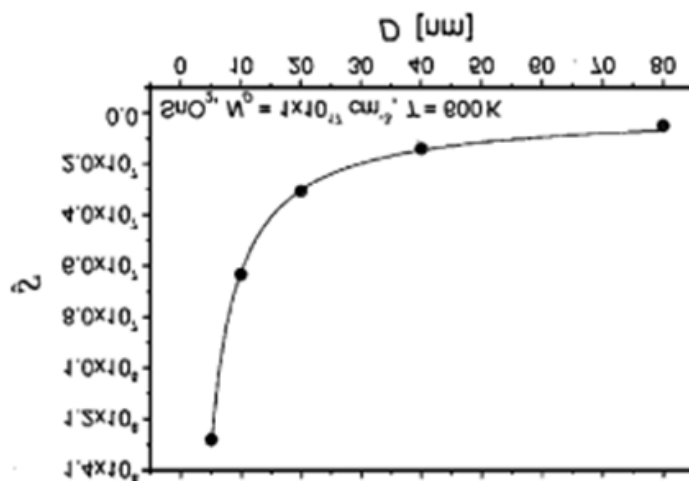


Рисунок 1.1 Залежність чутливості (S) газових сенсорів відносно розмірів частинок SnO_2 (D) [6]

Легування та змішування може визначатись як додавання домішок певного матеріалу до чистих напівпровідників для впливу на оптичні, електричні та/або конструктивні характеристики напівпровідників. При додаванні потрібних домішок відбувається поява певного типу носіїв заряду, який називають основним, і зменшення іншого типу – вторинного. Збільшення відносної кількості домішок у напівпровіднику призводить до зменшення розміру часток, як наслідок збільшується контактна площа поверхні газового сенсору, пришвидшується взаємодія сенсора з газом. Таким чином знижується бар'єр напруги, необхідної для пропускання струму в р-п-переході, а тому зменшується опір, провідність збільшується. Оскільки легуюча домішка збільшує кількість носіїв одного типу, тому електропровідність залежить від кількості атомів матеріалу, що додається, тобто ґрунтується на вільних електронах, які генеруються внаслідок легування [7].

Ефект з'єднання виникає при змішуванні двох або більше оксидів для виготовлення газового сенсору. Між ними буде створена різниця через відмінності спорідненості і роботи виходу в залежності від типу електронної провідності для вибраних оксидів. Таким чином, кількість носіїв заряду збільшується вздовж переходу що призводить до збільшення або зменшення електричного опору сенсора [7].

Вплив підкладки: Підкладка має велике значення у будові сенсорів, вона впливає на чутливість плівок. Як правило використання різних типів підкладок залежить від того, які плівки використовуватися при аналізі газу у середовищі. Найчастіше використовуються кремній, кварц, скло та алюміній. Підкладка з пористого кремнію має гарні властивості при для покращення сенсорних характеристик аналізатора. Таким чином, використання кремнієвої підкладки для осадження на ньому плівок надає оксидам напівпровідникових матеріалів особливих властивостей за рахунок завдяки його впливу на поверхневі електричні заряди. Отже, вказані можливості роблять дослідження і використання кремнієвих підкладок при створенні газових сенсорів важливими і затребуваними у промисловості. Склона підкладка характерна своїми оптичними властивостями. оскільки поглинання при використанні таких підкладок наближається до нуля, і

вони мають високий коефіцієнт пропускання в межах видимого спектра. Такі властивості підкладки теж роблять її перспективною для вивчення оптичних і конструктивних властивостей готової плівки та її чутливості до газів у середовищі [8].

Площа активної поверхні та типи наноструктур. В багатьох газових сенсорах вихідні сигнали, що відображались на значення провідності сенсорів, залежать від каталітичних реакцій з аналізованим газом, які проходять на поверхні чутливих елементів. Як наслідок, одним з найбільш активно досліджуваних характеристик для розвитку сенсорів стала можливість контролю каталітичної активності у приладі. Але на практичному рівні оксиди матеріалів, які частіше всього використовуються у сенсорах, є найменш активними при реакціях з каталітичними матеріалами. Таким чином важливою темою для досліджень є адаптування матеріалів чутливих елементів і каталізаторів. Так зразки наноструктурного оксиду титану у різних формах показали різні властивості матеріалу, щодо його чутливості. Було виявлено, що наноструктурні матеріали діоксиду титану у різновимірних варіаціях показують унікальні характеристики щодо чутливості та детектування газів у середовищі. На додаток надзвичайно маленькі частинки цього матеріалу мають велику площу поверхні для взаємодії, що виявляється у різкому покращенні таких характеристик, як швидкодія і поріг чутливості щодо різних газів.

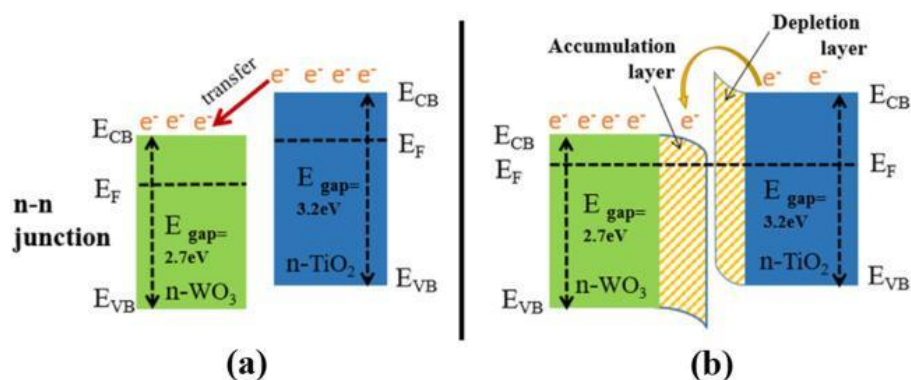


Рисунок 1.2 Утворення гетеропереходу n-n типу на межі взаємодії TiO_2 і WO_3 . а) спрямоване перенесення електронів; (б) утворення шару збіднення електронами у TiO_2 та шару накопичення електронів у WO_3 .

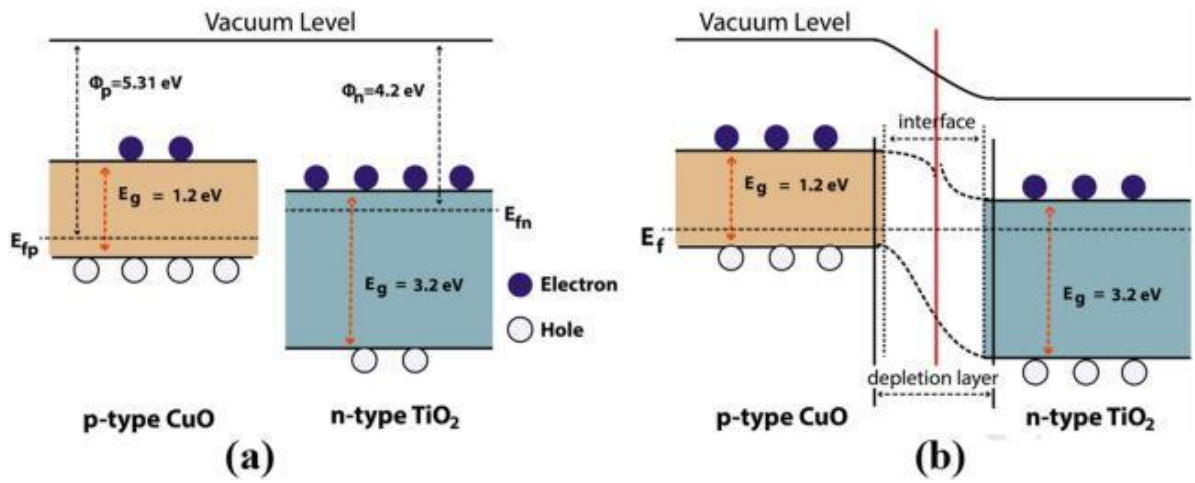


Рисунок 1.3 Утворення гетеропереходу n-p типу на межі взаємодії TiO₂ і CuO. а) перенесення між електронами та дірками; б) утворення збідненого шару [9]

РОЗДІЛ 2 ПРИНЦИПИ РОБОТИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СЕНСОРІВ

Як вже було зазначено, газові сенсори працюють з сумішами різних газів, які не вступають у хімічні реакції між собою. Існує декілька способів визначення концентрації певного газу у суміші. За міжнародним позначенням концентрація вимірюється у ppm та зазвичай відображається у мільйонних частках (10^{-6}) або у відсотках (10^{-4} %)

Відношення маси аналізованого газу (M_i) до маси суміші (M) називається ваговою концентрацією.

$$g_i = \frac{M_i}{M} = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^N M_i} \quad (2.1)$$

Вимірювання концентрації газів базується на понятті парціального тиску – тиск, під яким опинився б певний газ, якщо всі інші гази були прибрані із суміші, але об'єм та температура залишилися б без змін.

$$p_i = \frac{M_i RT}{\mu_i V} \quad (2.2)$$

V – об'єм суміші газів;

T – температура суміші;

R – універсальна газова стала, яка чисельно дорівнює роботі, що виконується одним молем універсального газу у разі ізобарного нагрівання на один градус.

Відповідно парціальний об'єм певного газу в суміші відображає об'єм, який мав би займати аналізований газ, якщо вилучити всі інші гази, а тиск і температуру не змінювати [10].

$$V_i = \frac{M_i RT}{\mu_i p} \quad (2.3)$$

2.1. Сорбційні процеси у газових аналізаторах. Вплив адсорбції на роботу газових сенсорів

Сорбційні процеси виникають у різних типах газових сенсорів, у тому числі напівпровідникових. Тому механізми перебігу цього явища при роботі газових сенсорів є важливими для опису їх роботи.

На межі поділу фаз газ-тверде тіло відбуваються так звані сорбційні процеси, які поділяються на адсорбцію та абсорбцію. Адсорбція – це поглинання однієї речовини іншою на поверхні другої. Абсорбцією називається процес при якому одна речовина поглинається всім об'ємом іншої.

Поглинаюча речовина називається адсорбентом, а речовина, яку поглинають – абсорбтивом. Коли речовина повністю адсорбувалась утворюється адсорбата. Зворотній від адсорбції процес називається десорбцією.

Важливо зазначити, що процес адсорбції є екзотермічним, тобто в процесі відбувається зменшення вільної енергії. Процес адсорбції продовжується доти, поки між різними речовинами, у даному випадку поверхнею сенсора та аналізованим газом, не утвориться рівновага.

Одним із методів визначення сорбції газу є ваговий (гравіметричний) методом. Він базується на зменшенні частоти коливань кварцового резонатора при процесі адсорбції молекул газу на його поверхні. Чутливим елементом для такого сенсора є п'єзоелектрична пластинка, яка найчастіше виготовляється з кварцу, і може бути змодельована абсолютно пружним тілом з масою m і коефіцієнтом пружності k . Коли до кварцової пластинки прикладають змінну електричну напругу, виникають коливання, так як пластинка є гармонійним осцилятором з власною частотою коливань

$$\omega_p^2 = \frac{k}{m} \quad (2.4)$$

Процес сорбції призводить до збільшення маси пластинки, як наслідок зменшенням коливань і резонансної частоти.

Адсорбція поділяється на два види: фізичну і хімічну в залежності від природи сил взаємодії речовин. Якщо причиною виникнення адсорбції є процес електростатичного походження то такий тип адсорбції є фізичним, а якщо виникають сили обмінної взаємодії – іонні або ковалентні зв'язки – така адсорбція є хімічною, яка також називається хемосорбцією.

Види адсорбції мають помітні відмінності. Хемосорбція, як хімічна реакція, для активації потребує певну кількість енергії. Через це для помітної швидкості реакції потрібно надати певну температуру, у той час як фізична адсорбція не потребує енергія для її перебігу. Сили хімічного зв'язку міцніші за сили притягання, таким чином виділення тепла при хемосорбції вище, ніж у фізичної. Одним з процесів перебігу хімічної адсорбції є перенесення електронів між адсорбентом і адсорбатом, чого не відбувається при фізичній адсорбції. Ще однією відмінністю є те, що хемосорбція не перевищує моношар молекул, так як хімічно ненасичена поверхня може стати насиченою в результаті адсорбції одного шару молекул. Такі обмеження не діють під час процесу фізичної адсорбції і в ситуації, коли величина адсорбції перевищує моношар, другий і третій рівень обов'язково розглядається як явище фізичної адсорбції, навіть якщо на першому рівні відбувається хімічна [11].

При взаємодії газу і напівпровідникового сенсора, процес адсорбції може відбуватися за участі обох видів: викликана силами електростатичного походження фізична адсорбція визначається енергією зв'язку молекули газу і поверхні аналізатора у рамках 0,01-0,1 еВ. Енергія хемосорбції, викликаної ковалентними силами може досягати кількох еВ. Внаслідок цих обох процесів утворюється зміна поверхневих ат/або електрофізичних властивостей напівпровідника.

На графіку Леонарда-Джонса (рисунок 2.1) добре проілюстрована відмінність між видами адсорбції, зображаючи залежність потенційної енергії системи від відстані між центром маси частинки

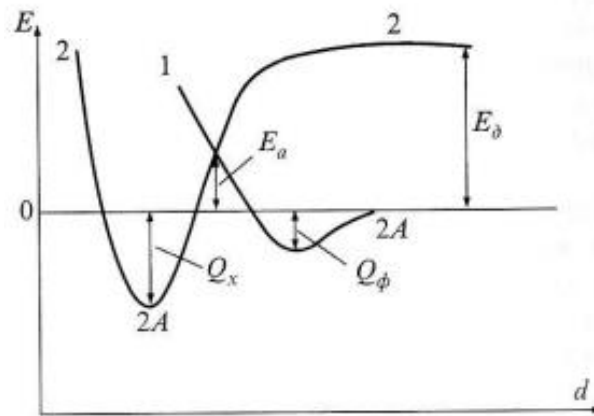


Рисунок 2.1 Графік Леонарда-Джонса. Функція 1 відображає потенційну енергію для фізичної адсорбції, а функція 2 для хімічної:

Q_x – тепло хемосорбції

Q_ϕ – тепло хімічної адсорбції

E_a – енергія активація хемосорбції

E_d – енергія дисоціації частинки A_2

На графіку можна побачити, що фізична адсорбція може бути початком хімічної. Як вже було зазначено явище адсорбції сильно залежить від інтервалу температури протікання.

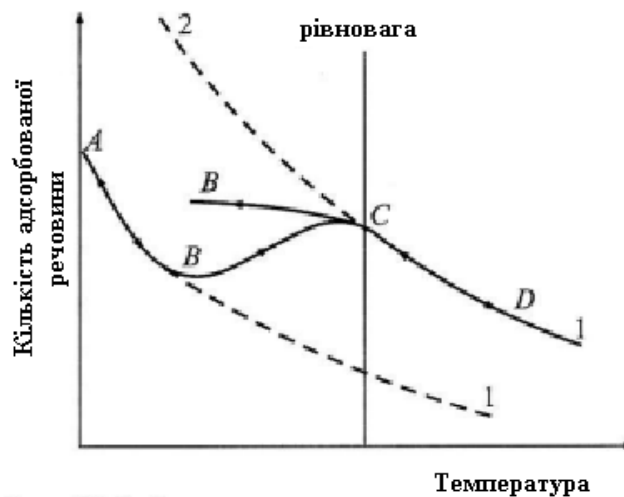


Рисунок 2.2 Ізобара адсорбції: 1 – фізична, 2 – хімічна.

На рисунку 2.2 зображена ізобара – залежність кількості адсорбованої речовини від температури при незмінному тиску. При низьких температурах переважає фізична адсорбція, але швидкість хемосорбції поступово зростає. У

певний момент досягається рівновага між швидкістю адсорбції і десорбції, а далі зі зростанням температури кількість речовини, що адсорбується стає меншою [10].

Більшість газових сенсорів використовують для своєї основи роботи явище хемосорбції, тому процеси, що виникають під час цього явища є важливими для розуміння. При хімічній адсорбції утворюється хімічний зв'язок між частинкою з газової фази та адсорбційним центром поверхні. Такий процес є звичайною хімічною реакцією, яка супроводжується виділенням тепла, яке дорівнює енергії утвореного зв'язку. Частіше всього процес хемосорбції є активованим, тобто для перебігу хімічної реакції на поверхні потрібно витратити запас енергії – енергія активації. Вона потрібна лише у випадках, коли адсорбція супроводжується розривом молекули на атоми або радикали і при такому процесі виділяється енергія, рівна енергії зв'язку. Адсорбційна здатність поверхні виражається кількістю молекул газу, що можуть утримуватися одиницею поверхні при певній температурі та рівні тиску. Вона визначається кількістю центрів, на яких відбувається адсорбція (адсорбційних центрів).

Адсорбційними центрами є поверхневі стани. На поверхні підкладки існує система неперервно розподілених енергетичних рівнів – поверхневих станів. Вони існують внаслідок структурних дефектів, які значно поширені на реальних поверхнях. Структурні дефекти створюють додаткові дозволені енергетичні рівні на зонній діаграмі. Але навіть на ідеальній поверхні кристалу не виключається існування поверхневих станів, які можуть бути викликаними обривом кристалічної ґратки. При цьому існують системи енергетичних рівнів – рівні Тамма та рівні Шоклі.

Походження першої системи викликане порушенням періодичності потенціалу ґратки у кристалах, внаслідок чого спотворюється найближчий до поверхні рівень потенційного бар'єру. Таким чином це призводить до утворення додатковий дозволеніх станів електронів, що викликають появу енергетичних рівнів у забороненій зоні кристалу.

Походження рівнів Шоклі викликане обривом кристалічної ґратки кристалів, що призводить до появи обірваних валентностей. Якщо параметр ґратки достатньо

малий виникає перекриття дозволених енергетичних зон, які відповідні різним атомним рівням. Внаслідок цього процесу у забороненій зоні кристалу з'являється два енергетичних рівня, один з яких походить від нижньої дозвленої зони у кристалі, а другий – від верхньої [11].

У процесі хемосорбції аналізованого газу на поверхні адсорбенту утворюється заряд, характеристики якого (величина і знак) залежать від типу молекул, ступеня заповнення поверхні аналізатора і від положення рівня Фермі у напівпровіднику.

Коли процес хемосорбції протікає на поверхні напівпровідника n-типу за участі газів-акцепторів електронів, поверхня сенсора заряджається негативно внаслідок того, що, атоми газів та адсорбовані молекули локалізують електрони поблизу поверхні напівпровідників. Через це енергетичні рівні приповерхневого шару напівпровідника викривляються, що призводить до збільшення висоти потенційних бар'єрів, як наслідок зменшення електронів провідності і електропровідності напівпровідника у цілому.

Якщо виникає хемосорбція газів-донорів то замість електронів в приповерхневому шарі напівпровідника локалізуються дірки. Для напівпровідника з n-типом провідності процеси протилежні описаним вище. Такий саме ефект зберігається і для напівпровідників p-типу, за єдиним виключенням – зміною знака носіїв заряду.

У напівпровідниковому сенсорі розглядається опір у якості його вихідного електрофізичного параметра через простоту його вимірювання і високої чутливості щодо змін у напівпровіднику.

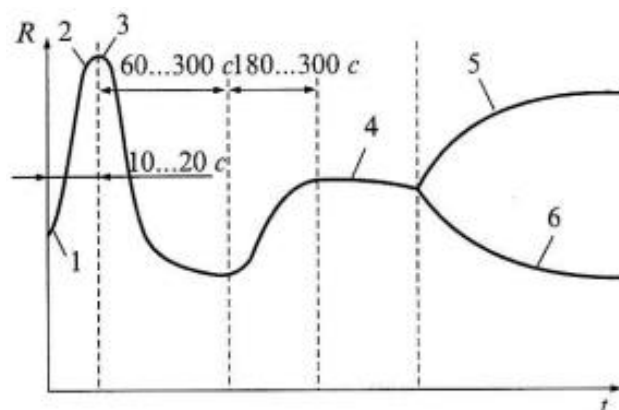


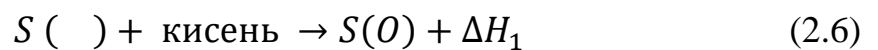
Рисунок 2.3 Зміна опору у напівпровідниковому адсорбційному сенсорі за часом:

1- опір на початку; 2- початкова точка пропускання газу; 3 – вплив вологи і домішкових газів на опір напівпровідника; 4- стійкий стан; 5 (6)- зміна опору при адсорбції акцепторного (донорного) газу.

На кількість молекул, які адсорбуються на поверхні напівпровідника впливають парціальний тиск і робоча температура напівпровідника. З цього можна виразити залежний вихідний електрофізичний параметр опору R відносно вхідного інформативного – парціального тиску P

$$R = f(P) \quad (2.5)$$

При взаємодії напівпровідника з чистим повітрям виникає підвищення опору сенсора, а при достатній концентрації відновного газу, газ він вступає у реакцію з киснем, що призводить до зниження опору на поверхні напівпровідника і сенсора в цілому. Відповідно процес такої реакції можна виділити два стани в залежності від присутності газу-відновника. На першому етапі відбувається нагромадження кисню на поверхні сенсора відповідно до наступної реакції:



де $S()$ характеризує вільні для адсорбції місця;

ΔH_1 – зміна ентальпії

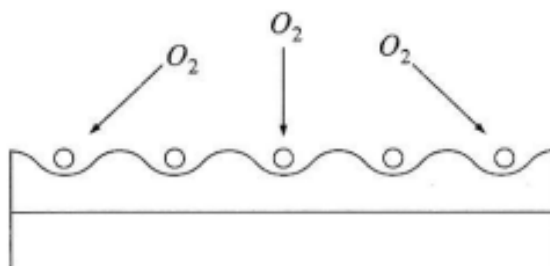


Рисунок 2.4 Процес адсорбції кисню на поверхні напівпровідника

Під час другого етапу електрони залишаються зв'язаними з киснем, що призводить до появи потенційного бар'єра на поверхні напівпровідника n-типу.

При робочих температурах аналізатора (570-720 К) виникає хемосорбція, яка представлена наступною реакцією:

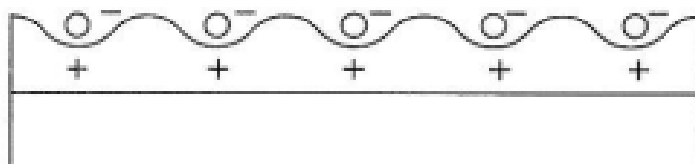
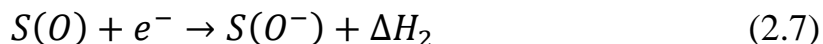


Рисунок 2.5 процес хемосорбції на поверхні напівпровідника

Таким чином кисень займає поверхневі стани поблизу рівня Фермі. Утворені негативні поверхневі заряди призводять до вигину зонної моделі угору, зменшуючи кількість рухомих носіїв заряду, як наслідок і зменшення поверхневої провідності. Не все виявляється у збільшенні енергії, яка потрібна для перенесення носіїв заряду з валентної зони до зони провідності.

При реакції напівпровідника з газом-відновником розглядаються дві теорії: теорія Віндішмана і Марка та теорія Гьопеля. Основою для першої є дослідження полікристалічного SnO₂. При зіткненні поверхні напівпровідника і газу виникає нагромадження молекул газу у вільних місцях кристалічних дефектів за рахунок сил Ван-дер-Ваальса.

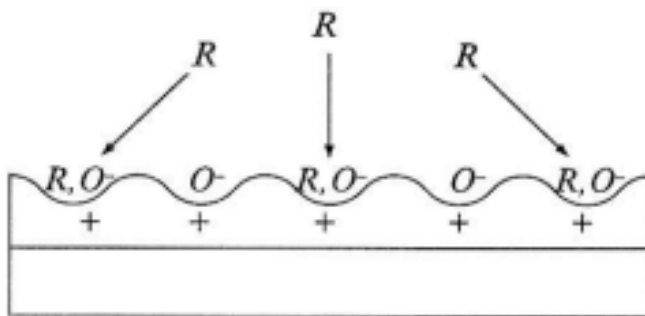
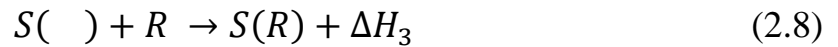
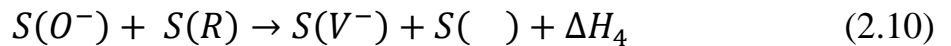


Рисунок 2.6 Фізична адсорбція аналізованого газу

Реакція адсорбції при цьому має наступний вигляд:



Навідміну від процесів відновлювального газу, у такому процесі спостерігаються фізична адсорбція. Тільки при необхідному нагромадженні частинок газу відбудеться їх реакція з хімічно сорбованим киснем, що супроводжується утворенням наступних зв'язків:



де V – новостворений хімічний зв'язок

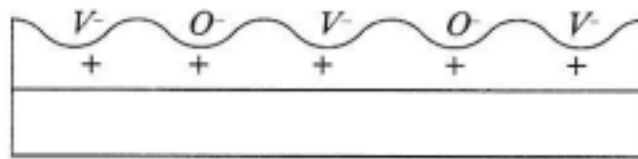


Рисунок 2.7 Реакція газу з киснем

Теорія Гьопеля базується на дослідженнях взаємодії газів-відновників і монокристалічного оксиду цинку, а пізніше було досліджено таку взаємодію з полікристалами цинку. Теорія визначає, що при взаємодії газу та напівпровідника, на поверхні утворюється комплекс адсорбції, що викликає підвищення кількості вільних носіїв руху, і як наслідок зміну провідності різних шарів у газовому сенсорі.

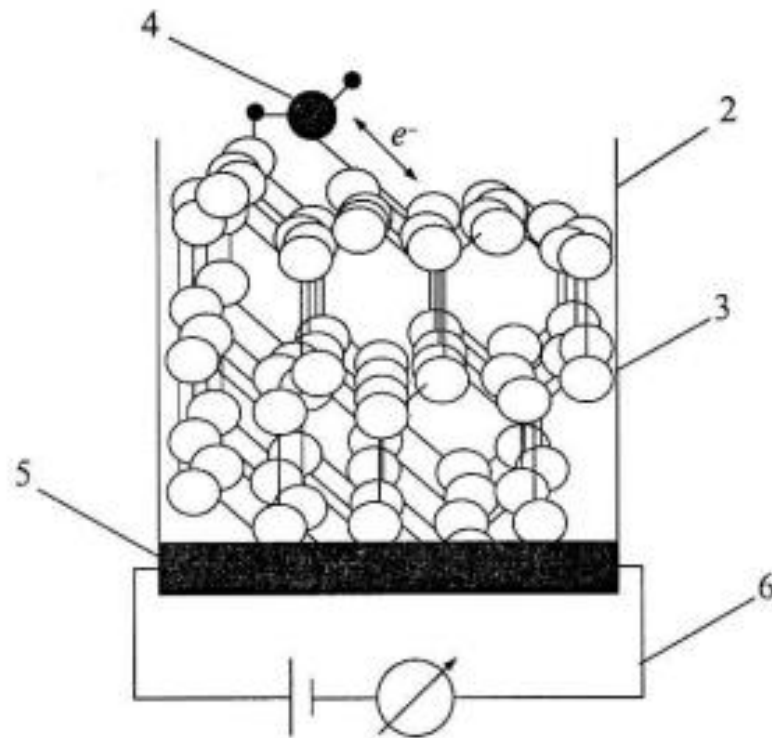


Рисунок 2.8 Схематичне зображення напівпровідникового газоаналізатора,

де 1 – вільні молекули газу;

2 - поверхня;

3 – напівпровідниковий сенсор;

4 – адсорбована частинка з урахуванням обміну від електронів;

5 – контакт;

6 – електричне поле.

При зіткненні CO з поверхнею напівпровідника виникають реакції атомів кристалічної ґратки. Внаслідок такої взаємодії виділяється двоокис вуглецю, що є причиною утворення окисних вакансій. Тому напівпровідник може мати більше вільних електронів, як наслідок відбувається збільшення провідності аналізатора [10].

2.2. Динамічні процеси у газових сенсорах

Робота газових сенсорів також пов'язана з динамічними перетвореннями, тобто з змінними у часі характеристиками, які називаються динамічними. Основна характеристика, яку використовують для опису роботи сенсора як лінійної стаціонарної динамічної системи, що має зосереджені параметри, є диференціальне рівняння з постійними коефіцієнтами.

$$a_n \frac{d^n Y}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} Y}{dt^{n-1}} + \dots + a_0 Y = b_m \frac{d^m X}{dt^m} + b_{m-1} \frac{d^{m-1} X}{dt^{m-1}} + \dots + b_0 X, \quad (2.11)$$

де $a_n \dots a_0$ – постійні коефіцієнти.

Таке диференціальне рівняння необхідного порядку здатне повністю характеризувати поведінку динамічної системи у часовій області, але недоліком є складність визначення коефіцієнтів для нього.

Для аналізу рівняння використовується перетворення за Лапласом. Припускаючи, що операторні зображення вхідної і вихідної величин за Лапласом дорівнюють $L[X(t)] = X(s)$ і $L[Y(t)] = Y(s)$, можна визначити відношення зображень цих величин і називається передавальною функцією.

$$\frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{b_m s^m + b_{m-1} s^{m-1} + \dots + b_0}{a_n s^m + a_{n-1} s^{m-1} + \dots + a_0} = W(s), \quad (2.12)$$

Передавальна функція є вичерпною характеристикою динамічних властивостей сенсорів у частотній області. Але вона також є недостатньо наочною і складно визначається для використання як експериментальне значення. Таким чином на практиці користуються іншими характеристиками, які можна вважати розв'язками (2.1) для заданих видів вхідних сигналів і початкових умов. Найчастіше такі сигнали це одиничний стрибок, лінійно зростаючий або синусоїдний вхідний сигнал, короткий імпульс одиничної площі.

Відгук незбудженого сенсора на сигнал від одиничного стрибка $l(t)$ називають перехідною функцією $h(t)$. Швидкість

наближення перехідної функції аналізатора до сталого значення дорівнює $h(\infty) = K_0$ і є мірою інерційності сенсорів. Таким чином найчастіше для нормування динамічних характеристик визначається проміжок часу, підходящий певній ординаті перехідної функції.

Реакція аналізатора на дію, яка представлена коротким імпульсом одиничної площі $X(t) = \delta(t)$. Вона називається імпульсною перехідною функцією ваги $g(t)$. Між нею та перехідною функцією є залежність:

$$g(t) = \frac{dh(t)}{dt} \quad (2.13)$$

або

$$h(t) = \int_0^1 g(t)dt \quad (2.14)$$

В залежності від диференціального рівняння (2.1), а саме показників n і m , існують аналізатори першого другого і вищих порядків.

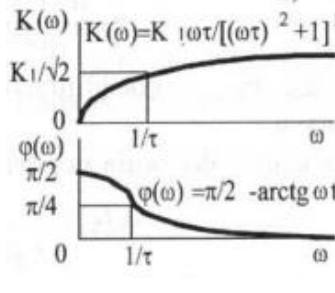
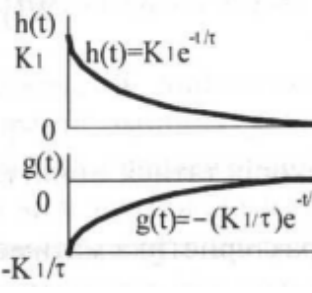
Для відображення властивостей сенсора час від часу використовують характеристики ідеального аналізатора, реальні динамічні похибки розглядаються як наслідок їх відхилення відносно ідеальних характеристик.

При низьких частотах ($\omega\tau \ll 1$) амплітудно-фазові характеристики ідеального та реального диферціюючого сенсора співпадають, а при високих частотах ($\omega\tau \gg 1$) реальний аналізатор є практично безінерційним.

Розглянутий неперіодичний характер перехідного процесу відноситься до теплових і хімічних сенсорів. В таких сенсорах, як механічні, акустичні або електричні спостерігається також коливальний характер перехідного процесу, тобто коли $Y(t)$ перед набуттям сталого рівня змінює його то вище то нижче кілька разів.

Таблиця 2.1 Основні види реальних та ідеальних аналізаторів першого порядку, аналітична і графічна залежність їхніх динамічних характеристик

Вид аналізатора	Рівняння динаміки	Номинальна передавальна функція	Частотні характеристики	Часові характеристики
1	2	3	4	5
Безінерційний	$a_0 Y(t) = b_0 X(t)$	$W(s) = K_0$ $K_0 = \frac{b_0}{a_0}$		
Ідеальний диференційуючий	$a_1 \frac{dY(t)}{dt} = b_0 X(t)$	$W(s) = \frac{1}{T}$ $T = \frac{a_1}{b_0}$		
Реальний інтегруючий	$a_1 \frac{dY(t)}{dt} + a_0 Y(t) = b_0 X(t)$	$W(s) = K_0 \frac{1}{\tau s + 1}$ $K_0 = \frac{b_0}{a_0}$ $T = \frac{a_1}{a_0}$		
Ідеальний інтегруючий	$a_0 Y(t) = b_1 \frac{dX(t)}{dt}$	$W(s) = \tau$ $T = \frac{a_1}{b_0}$		
1	2	3	4	5

Реальний диференці ючий	$a_1 \frac{dY(t)}{dt} + a_0 Y(t) = b_1 \frac{dX(t)}{dt}$	$W(s) = K_1 \frac{1}{\tau s + 1}$ $K_1 = \frac{b_1}{a_1}$ $T = \frac{a_1}{a_0}$		
-------------------------------	--	---	--	---

Робота вище вказаних аналізаторів описується диференціальними рівняннями другого порядку. Важливо зазначити, що вид рівняння не залежить від природи сенсора:

$$a_2 \frac{d^2 Y(t)}{dt^2} + a_1 \frac{dY(t)}{dt} + a_0 Y(t) = b_0 X(t) \quad (2.15)$$

де a_0, a_1, a_2, b_0 є коефіцієнтами, їх значення від особливостей сенсора.

Передавальна функція другого порядку виглядає так:

$$W(s) = \frac{b_0}{a_2 s^2 + a_1 s + a_0} = K_0 \frac{1}{T_2^2 s^2 + T_1 s + 1}; \quad (2.16)$$

а комплексний коефіцієнт перетворення так:

$$W(j\omega) = K_0 \frac{1}{T_2^2 (j\omega)^2 + T_1 j\omega + 1}, \quad (2.17)$$

де $T_2^2 = \frac{a_2}{a_0}$, а $T_1 = \frac{a_1}{a_0}$.

Позначимо $2\beta = \frac{T_1}{T_2}$ ступінь прискорення сенсора, $\omega_0 = \frac{1}{T_2}$ власна частота

коливань:

$$W(j\omega) = K_0 \frac{1}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + j2\beta \frac{\omega}{\omega_0}\right)} \quad (2.18)$$

Скористаємося поняттям відносної частоти $\eta = \frac{\omega}{\omega_0}$ вхідного впливу. Таким чином частотна характеристика набуває наступного вигляду:

$$W(j\eta) = K_0 \frac{1}{(1-\eta^2)+j2\beta\eta} = A(\eta)e^{j\varphi(\eta)}, \quad (2.19)$$

де $A(\eta) = \frac{K_0}{\sqrt{1-\eta^2+j2\beta\eta}}$ – амплітудно-частотна характеристика, а $\varphi(\eta) = -\arctg \frac{2\beta\eta}{1-\eta^2}$ – фазочастотна характеристика аналізатора.

При статичній вхідній дії:

$$A(\eta)_{\eta=0} = K_0 \quad (2.20)$$

Таким чином амплітудно-частотна характеристика аналізатора другого порядку у відносних координатах має вигляд:

$$M(\eta) = \frac{A(\eta)}{K_0} = \frac{1}{\sqrt{(1-\eta^2)^2+4\beta^2\eta^2}} \quad (2.21)$$

В цьому виразі не застосовується ніяке значення параметрів аналізатора, таким чином можна використовувати вираз для опису роботи будь-якого сенсора, будь-якої природи. Важливо вказати, що необхідною умовою є можливість вираження параметрів у відносних значеннях (рисунок 2.9)

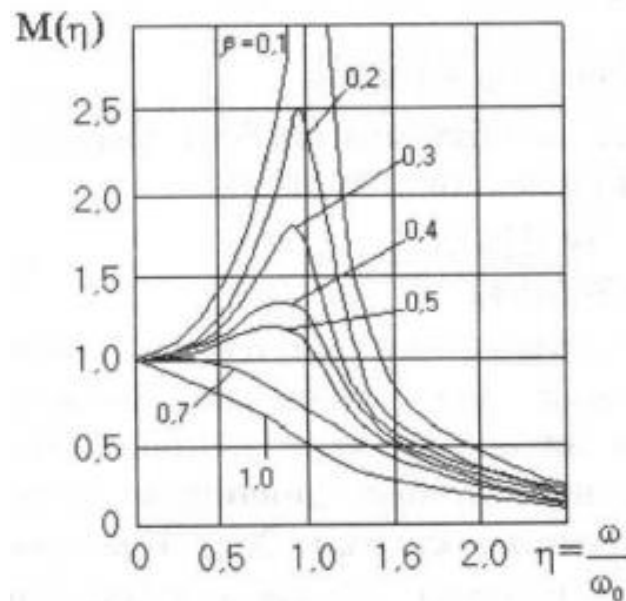


Рисунок 2.9 Частотні характеристики аналізатора другого порядку

Похибка в динамічному режимі – похибка, яка з'являється у змінних з плином часу. Вони з'являються внаслідок інерційних властивостей аналізатора, як наслідок значення похибки залежить від швидкості зміни перетворюваної величини. Найчастіше під час аналізу динамічних похибок, статичні нехтуються, а значення динамічних вважають за суму похибок сенсора в динамічному режимі.

Розглядаючи динамічні похибки аналогічно до статичних можна отримати вираз:

$$\Delta x_{\text{дин}}(s) = \frac{Y(s)}{W_{\text{ном}}(s)} - X(s) = \frac{W_{\text{д}}(s)X(s)}{W_{\text{ном}}(s)} - X(s) = X(s) \left[\frac{W_{\text{д}}(s)}{W_{\text{ном}}(s)} - 1 \right] \quad (2.22)$$

$$\Delta x_{\text{д}}(s) = X(s)W\Delta(s) \quad (2.23)$$

де $\Delta x_{\text{дин}}$ - динамічна похибка;

$W_{\text{д}}(s)$ - дійсна передавальна функція;

$W_{\text{ном}}(s)$ - номінальна передавальна функція;

$W\Delta(s) = \left[\frac{W_{\text{д}}(s)}{W_{\text{ном}}(s)} - 1 \right]$ передавальна функція похибки передавача.

Якщо вхідний сигнал гармонічний то динамічна похибка також буде гармонічною функцією часу.

$$\Delta x_{\text{дин}}(t) = \Delta X_{\text{max}}(\omega) * \sin [\omega t + \varphi + \varphi\Delta(\omega)] \quad (2.24)$$

де $\Delta X_{\text{max}}(\omega)$ – амплітуда функції;

$\varphi\Delta(\omega)$ - її фаза

Їх можна виразити з комплексної амплітудо-фазової характеристики похибки:

$$\Delta X_{\text{max}}(\omega) = |W\Delta(j\omega)| * X_{\text{max}} \quad (2.25)$$

$$\varphi\Delta(\varphi) = \arg \arg W\Delta(j\omega). \quad (2.26)$$

Цей вирах визначає часову характеристику миттєвого значення динамічної похибки. При умові, що значення вихідного сигналу не потрібне, динамічна похибка визначається як різниця між миттєвими значеннями $X(t)$ і $x(t)$, відтвореного через час $\tau_3 = \frac{\varphi\Delta(\omega)}{\omega}$, що рівний середньому часу запізнення вихідного сигналу. У такому випадку абсолютна амплітуда динамічної похибки має вигляд:

$$\Delta X_a(\omega) = \frac{Y_{\text{max}}}{K_{\text{НОМ}}(\omega)} - X_{\text{max}} = \left[\frac{K_d(\omega)}{K_{\text{НОМ}}(\omega)} - 1 \right] \quad (2.27)$$

А відносна амплітудна похибка

$$\delta(\omega) = \frac{\Delta X_a(\omega)}{X_{\text{max}}} = \frac{K_d(\omega)}{K_{\text{НОМ}}(\omega)} - 1 = \frac{|W_d(j\omega)|}{|W_{\text{НОМ}}(j\omega)|} - 1 \quad (2.28)$$

де $K_d(\omega)$ та $K_{\text{НОМ}}(\omega)$ - дійсне і номінальне значення модулів дійної і комплексної амплітудно-частотної характеристики сенсора. Вигляд фазової похибки:

$$K_{\text{НОМ}}(\omega) = \arg \arg W_d(j\omega) - \arg W_{\text{НОМ}}(j\omega) \quad (2.29)$$

де \arg це аргумент функції $W(j\omega) = K(\omega) e^{j\varphi(\omega)}$

При відомих відносній амплітудній та фазовій динамічних похибках можна представити динамічні похибки перетворення гармонічної функції наступним чином [12]:

$$\Delta X_{max}(\omega) = \sqrt{[1 + \delta(\omega)]^2 - 2[1 - \delta(\omega)]\cos\Delta\varphi(\omega) + 1} \quad (2.30)$$

$$\varphi\Delta(\omega) = \arctg \frac{[1 - \delta(\omega)]\sin\Delta\varphi(\omega)}{1 - [1 + \delta(\omega)]\cos\Delta\varphi(\omega)} \quad (2.31)$$

РОЗДІЛ 3 ВИДИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ

На сьогоднішній день існує багато видів газових сенсорів. Їх можуть будувати на основі як традиційних так і нетрадиційних напівпровідникових елементів. Також вони мають низку особливостей за якими їх можна розрізнити. Але найчастіше щоб класифікувати газові сенсори використовують один із наступних методів: за хімічним складом, за типом чутливості, за принципом дії або за методом контролю.

3.1. Газові сенсори за типом чутливості

Одним з видів розподілу газових сенсорів є їх класифікація за типами чутливості. Різниця полягає у тому, на якій основі сенсори отримують інформацію про середовище і вплив газу на нього та як взаємодіють з ними. Таким чином їх розрізняють на: каталітичні, електрохімічні, механічні, теплопровідні, акустичні, оптичні, тощо. Кожен з цих видів має певні переваги та недоліки через їх характеристики та вид даних, що аналізуються.

Каталітичні сенсори вимірюють зміну кількості виділеної теплоти при каталітичній реакції окиснення аналізованого газу. Вони зазвичай складаються з двох ключових компонентів: каталізатора та нагрівального елемента. Матеріал каталізаторів підбирають відносно аналізованого газу. В основному ці сенсори використовуються для газів, які більш активні за низької температури.

Теплопровідні сенсори досліджують швидкість теплових витрат у середовищі газів з різною теплопровідністю. Вони часто використовуються у промисловості, системах контролю навколишнього середовища, пристроях безпеки та домашніх приладах, таких як газові детектори, датчики витоку газу, контролери вентиляції та інших. Одним з недоліків цих газових сенсорів є те, що вони вимагають калібрування для конкретних газів і повинні бути використані відповідно до вказівок виробника для досягнення точних результатів вимірювань [11].

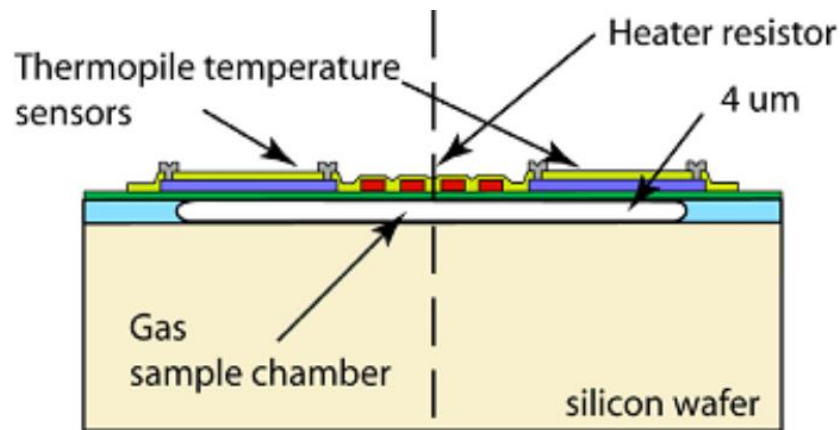


Рисунок 3.1 Приклад схеми теплопровідного газового сенсора [13]

Механічні сенсори виявляють наявність та зміну концентрації газів на основі механічних властивостей або ефектів, викликаних взаємодією з газом, наприклад зміну об'єму металу під час адсорбції газів фіксують такими сенсорами.

Акустичні газові сенсори використовують звукові хвилі для виявлення та аналізу газів. Вони працюють на основі принципу зміни швидкості звуку у газі при взаємодії з іншими газами. Коли газ взаємодіє з акустичним сенсором, він змінює швидкість звуку середовищі, що впливає на характеристики звукової хвилі.

3.2. Газові сенсори за фізико-хімічним складом

За фізико-хімічним складом газові сенсори загалом поділяються на 6 категорій: резистивні, електрохімічні, на основі МДН-структур, з бар'єром Шотткі, чутливі до змін маси та оптичні. Кожна з цих категорій має свої розділення в залежності від будови, призначення та методу, яким визначають концентрацію газу. Майже повна таблиця розподілу зображена на рисунку 3.2.

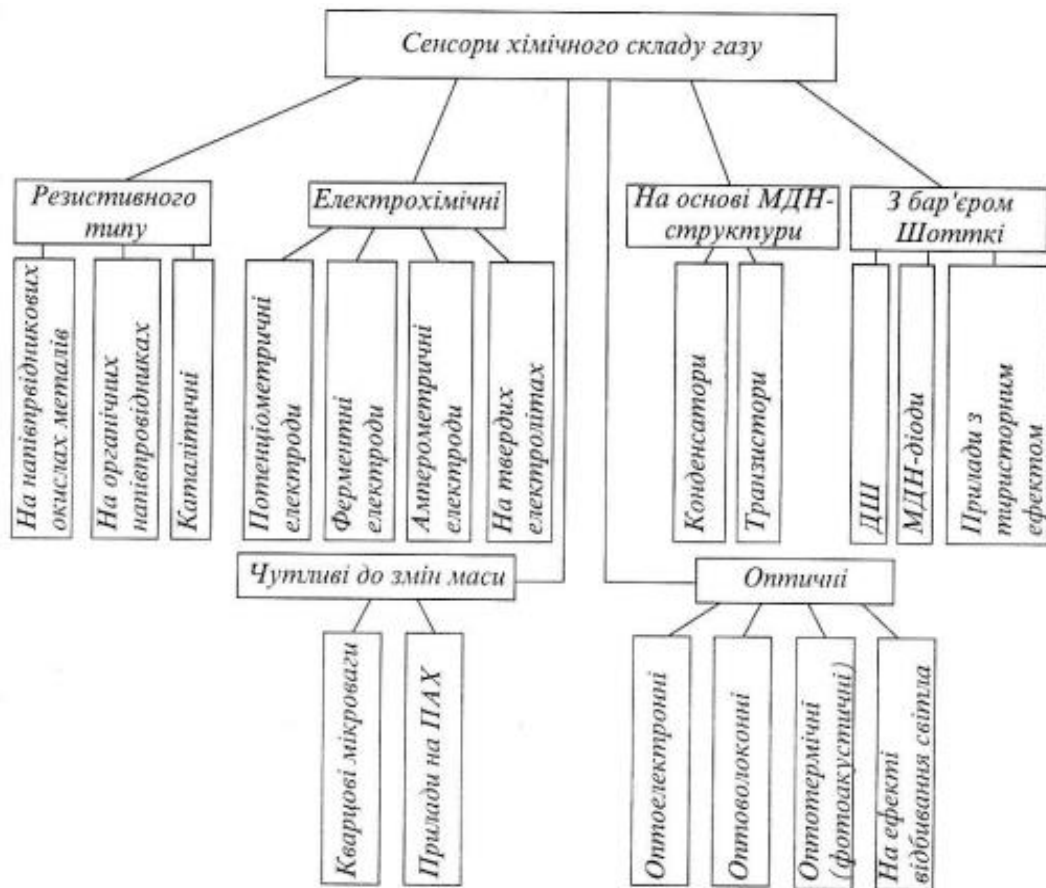


Рисунок 3.2 [10]

3.2.1. Резистивні газові сенсори

Резистивні газові сенсори - це тип газових детекторів, які вимірюють зміну електричного опору напівпровідника для виявлення та вимірювання концентрації газів. Вони ґрунтуються на зміні електричних властивостей матеріалу сенсора при взаємодії з газами.

Як слідує із назви, сенсори на напівпровідникових оксидах металу використовують їх у якості чутливого матеріалу. Для цього застосовують наступні сполуки: SnO_2 , ZnO , WO_3 , Co_3O_2 тощо. При хемосорбції кисню на поверхні таких напівпровідників утворюється локальний заряд внаслідок захоплення електронів газу. Такий процес є причиною збіднення приповерхневої області оксидів, що суттєво знижує повну провідність напівпровідників. При сорбції іншого газу, який каталітично взаємодіє з киснем провідність суттєво збільшується. Швидкість і зворотність цих процесів сильно залежить від температури [10].

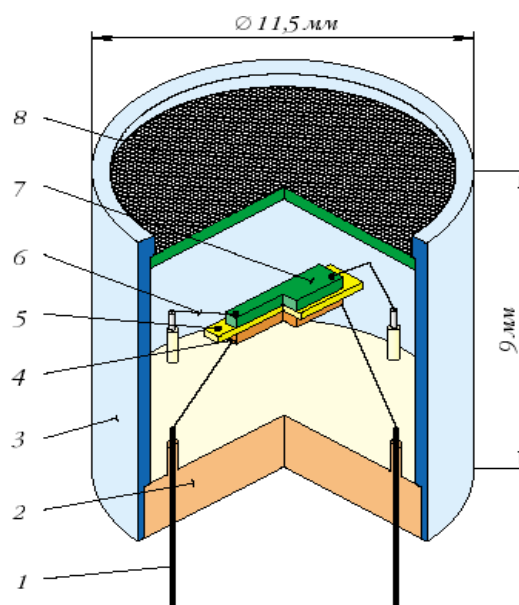


Рисунок 3.3 Приклад схеми резистивного газового сенсора [11]:

1 – електровиводи, 2 – скляна панель, 3 – металевий корпус, 4 – нагрівач, 5 – підкладка, 6 – проволока, 7 – чутливий елемент, 8 – вибухозахисна металева сітка.

Найчастіше чутливим матеріалом у органічних напівпровідниках резистивного типу використовується плівка фталоціанінів - кільцевих пігментів з центральним металевим іоном, найчастіше металом перехідного ряду. Такі матеріали мають високу хімічну і термічну стійкість. Вони є напівпровідниками р-типу, а їх провідність сильно залежить від кисню. Таким чином у присутності газів, у яких спорідненість до електрона більше, ніж у кисню провідні здатності фталоціанінових плівок змінюється. Найкраще такі сенсори виявляють присутність NO_2 , а також використовуються для детектування галогенів та галогеновмісних газів. Сенсори на органічних напівпровідниках модифікуються легуванням плівок різними важкими металами, що підвищує чутливість до конкретних газів і знижує її для інших.

Одна із конструкцій каталітичних сенсорів фіксує зміну опору плівки каталізатора, або розміщеного поблизу тонкого платинового дроту, тому за хімічним складом їх зазвичай відносять до резистивних сенсорів, але можливі й інші варіації.

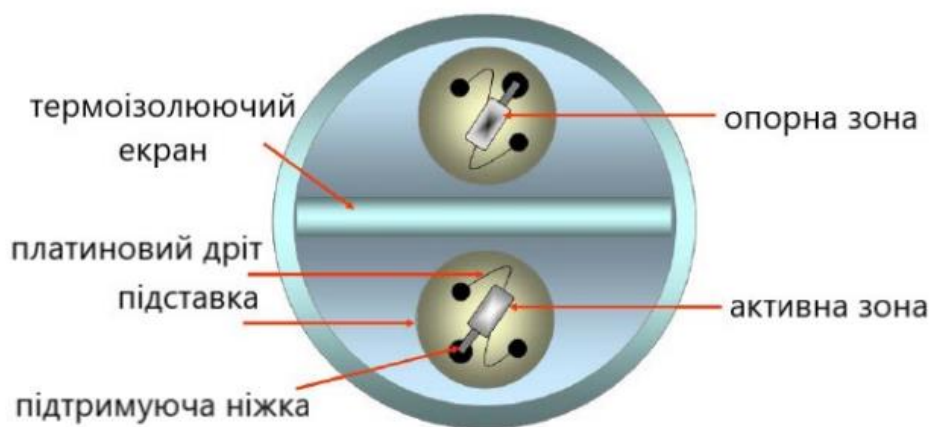


Рисунок 3.4 Приклад схеми каталітичного газового сенсора [14]

3.2.2. Електрохімічні газові сенсори

Дані, які отримують електрохімічні сенсори отримуються на основі зміни потенціалу електродів або величини електричного струму внаслідок окисно-відновних реакцій під впливом газу, що розташований на електродах електрохімічних комірок.

Іоноселективні електроди використовують іоноселективні мембрани для виявлення певних газів. Їх чутливість проявляється на основі принципу, що певні гази можуть взаємодіяти з іонами в мембрані, що викликає зміну електричних властивостей сенсора: коли газ потрапляє на поверхню такої мембрани, певні іони газу починають взаємодіяти з іонофорами в мембрані. Ця взаємодія може мати як фізичний, так і хімічний прояв, і призводить до зміни електричних властивостей мембрани.

Ферментні електроди є модифікацією іоноселективних. У шарі іммобілізованого ферменту протікає ферментативна реакція, внаслідок чого досліджуване середовище з газом відокремлюється від іоноселективного електрода. Таким чином утворюються продукти ферментивної реакції, що і є об'єктами дослідження.

Принцип роботи амперометричних газових сенсорів базується на можливості певних газів взаємодіяти з поверхнею електрода, викликаючи електрохімічні реакції чи зміну провідності електрода. Такі зміни можуть бути виміряні як зміна

електричного струму, що протікає через амперометричний електрод. Для роботи газового амперометричного сенсора, на поверхню електрода наноситься функціональне покриття або специфічний каталізатор. Цей каталізатор або покриття зазвичай взаємодіє з цільовим газом, викликаючи електрохімічні реакції або зміни провідності, в залежності від концентрації газу в середовищі.

На основі амперметричних сенсорів застосовуються і сенсори на твердих електролітах. Такі сенсори здебільшого визначають в середовищі вміст кисню або окисів сірки.

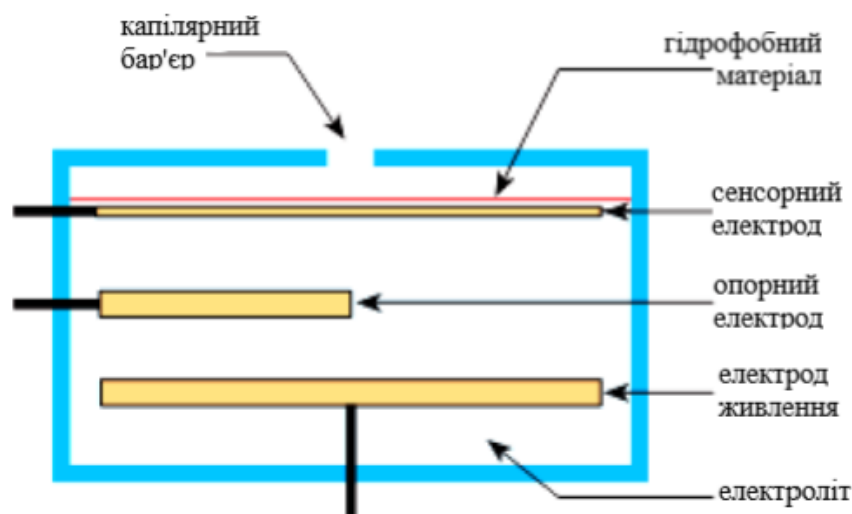


Рисунок 3.5 Приклад схеми електрохімічного газового сенсора [15]

3.2.3. Газові сенсори на основі МДН-структур

МДН-прилади засікають зміну концентрації носіїв заряду напівпровідника в приповерхневій області через вплив прикладеної напруги. Таким чином їх використовують у тому числі як газові сенсори. МДН-конденсатори визначаються зсувом $C-U$ -характеристики вздовж осі напруг без змін форми. В МДН-транзисторах відбувається зміна порогової напруги, що відображається на ВАХ. Принцип дії МДН-структур у якості газових сенсорів базується на зміні реального потенціалу на границі гетеропереходу відносно прикладеної напруги у зв'язку зі зміною роботи виходу з металу затвору під дією адсорбованого газу.

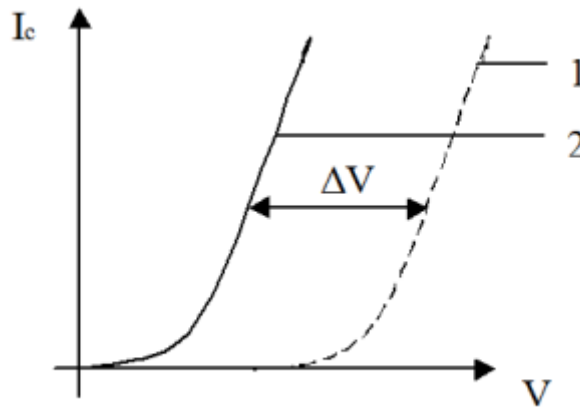


Рисунок 3.6 Зміна вольт-амперної характеристики МДН-структур: 1 – до подачі газу; 2 – після подачі газу.

Прийнятою теорією щодо зміни роботи виходу матеріалу затвору під дією аналіту є утворення дипольного шару на межі поділу метал – діелектрик. На затворі відбувається явище каталітичної адсорбції молекул газу з їх наступною дисоціацією. Через високий коефіцієнт дифузії атомів аналізованого газу у металі, з якого виготовлений затвор, газові частинки адсорбуються не лише зовнішньою поверхнею металу, а внутрішньою, тобто на межі поділу. Знаходячись на цій межі поділу, атоми поляризуються та, накопичуються під час процесу встановлення рівноваги з газовмісним середовищем, утворюючи подвійний електричний шар, що вважається причиною зміни роботи виходу металу. [11]

Найчастіше використовується структура із паладієвим заслоном. Її повний відгук складається з явища часового дрейфу i , здатної до зворотної зміни, роботи виходу електронів. Потрапивши в перші шари МДН-структури протони не просуваються вглиб діелектрика SiO_2 через сильне електричне поле. При регенерації в безкисневому середовищі активні центри внутрішньої поверхні паладію швидко звільняються і протони з глибоких шарів діелектрика повільно виходять. Значно підвищити ефективність такого процесу можна додаванням кисню завдяки його взаємодії з воднем. Таким чином водень видаляється з внутрішньої поверхні паладію і утворюється вода. Значним недоліком такої структури є відшарування паладієвої плівки від поверхні SiO_2 у процесі роботи, що

знижує термін придатності сенсорів. Також загальну селективність газових сенсорів на МДН-структурах можна покращити завдяки нанесенню додатково шару цеоліту на метал.

3.2.4. Газові сенсоры з діодом Шотткі

Головною перевагою таких сенсорів є велика швидкість відгуку та порівняно невеликі робочі температури (приблизно 80°C). Також такі прилади є дуже чутливими через значну залежність струму діода Шотткі від висоти його потенціального бар'єру [10]. Головною причиною, що змінює висоту бар'єру Шотткі в сенсорах на основі іонних напівпровідників, є зміна роботи виходу з металу затвора. Механізм зміни роботи виходу з металеві плівки при дії газу аналогічний тому, що й для МДН-структур. Діод Шотткі встановлюється на підкладку, яка найчастіше виготовлена з матеріалу з високою теплопровідністю для забезпечення ефективного відведення тепла [11]. Контакти підключаються до діода і вимірюють зміну його електричних властивостей. Для покращення взаємодії з певними газами, можна покрити поверхню діода Шотткі різними матеріалами або функціональними шарами відповідно до газу, який аналізується.

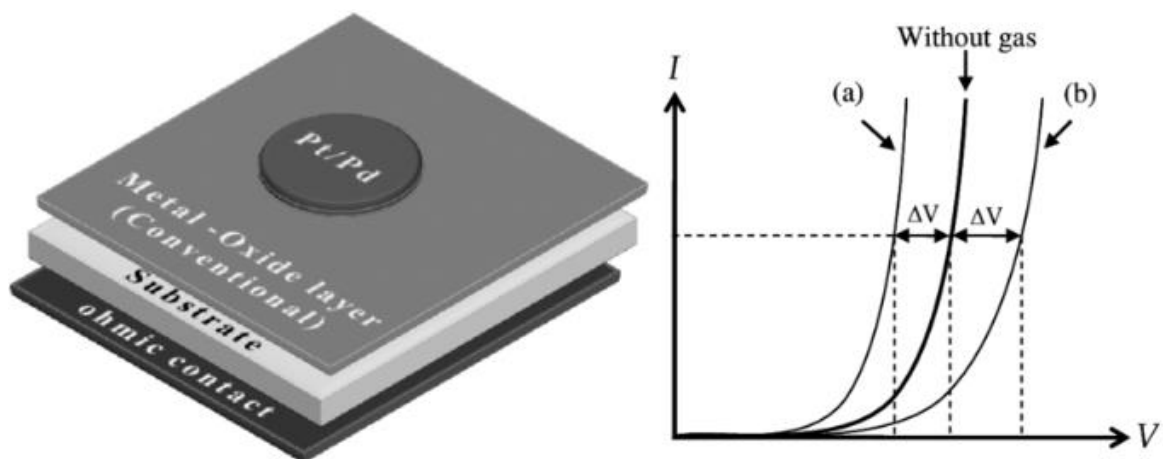


Рисунок 3.7 Приклад схеми газового сенсора з діодом Шотткі та зсув напруги в прямих ВАХ датчика в бік (а) відновлювальних та (б) окислювальних газів. [16]

3.2.5. Оптичні сенсоры

В оптичних сенсорах за допомогою вбудованого спектроскопа реєструється зміна величини світлопропускання при подачі газу на чутливий шар такого

сенсора. В іншому випадку такі сенсори фіксують зміну інтенсивності флуоресценції. Оптичні газові сенсори зазвичай мають високу чутливість і специфічність до певних газів, і їх широко застосовують у галузі медицини, екології, промисловості тощо [1].

Оптоелектронні і оптоволоконні сенсори складаються з джерела світла та фотоприймача і визначають концентрацію газів в середовищі у якому знаходяться. Оптикоелектронні реагують на зміну вихідного сигналу, а оптоволоконні на оптичні властивості оптоволоконна вздовж якого поширюється світло.

Оптотермічні сенсори складаються з п'єзоелектричного кристалу з наскрізним отвором та сапфірової підкладки. Під час дії світла, що поглинається накладкою, змінюються механічні властивості сапфіру. Зміну цих властивостей реєструє п'єзокристал, що дозволяє визначити концентрацію газу [10].

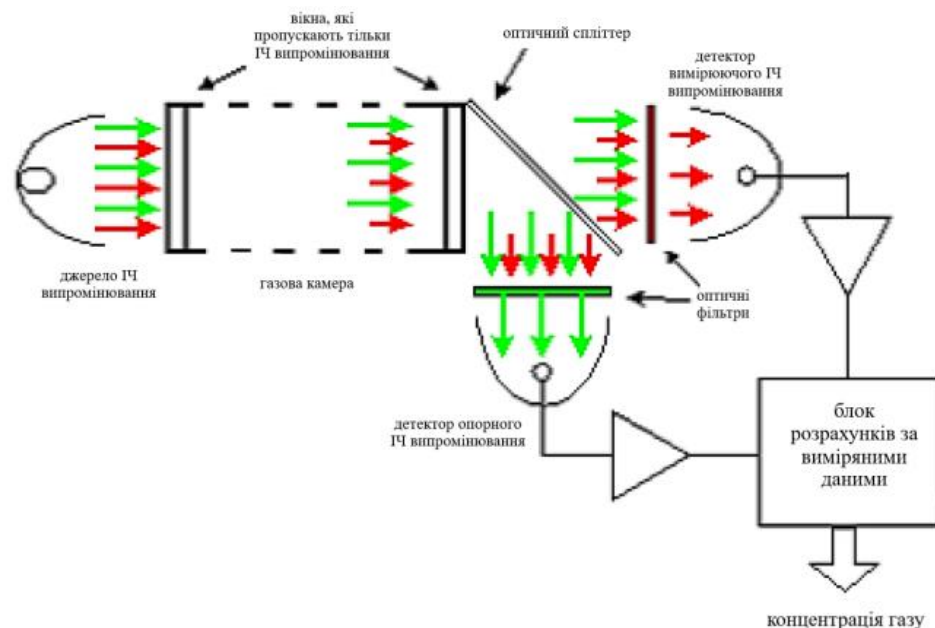


Рисунок 3.8 Приклад схеми оптичного газового сенсора [17]

3.2.6. Чутливі до зміни маси сенсори

Чутливі до змін маси газові сенсори діляться на так звані кварцові мікроваги та прилади на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ). Мікроваги покривають тонким шаром адсорбата і коли в досліджуваному середовищі концентрація газу збільшується, зменшується частота вихідного сигналу генератора. Така система дозволяє вимірювати вагу у діапазоні нанограмів [10].

3.2.7. Графенові газові сенсори

Розвиток нанотехнологій спричинив значний вплив на конструктивні рішення майже будь-яких приладів. Таким чином для створення газових сенсорів почали використовувати синтезовані з металів нанопроволки, квантові точки на основі сполук кадмію, вуглецеві нанотрубки. Тому не можна не зазначити графен, як підходящий матеріал для створення газових сенсорів. Графен - це двовимірна структура атомів карбону, одна з його алотропних форм. Він являє собою моноатомний шар атомів вуглецю із гексагональною ґраткою і є основним структурним елементом графіту, карбонових нанотрубок та фулеренів.

Ще одним матеріалом, сімейства графенів, є оксид графену. Він є шаруватим матеріалом, здатним містити функціональні групи кисню, епоксиду, гідроксилів, карбоксилів а також спирти, розташовані на краю та поверхні структури із співвідношенням вуглецю до кисню приблизно 3:1 [18]. Важливо зазначити, що наявність функціональних груп кисню на поверхні графену спричиняє підсилення гетерогенної швидкості передачі заряду і електронів [19].

Графен має низку унікальних властивостей: велика поверхнева площа, механічна міцність, що вища за сталь у 200 разів, висока пружність електро- та теплопровідність. Такі характеристики роблять цей матеріал ефективним для виготовлення газових сенсорів на його основі, особливо при розробці низькотемпературних датчиків. Важливо зазначити, що адсорбція є важливою характеристикою при проектуванні та роботі газових сенсорів, а електронні властивості графену мають сильний вплив на неї [20]. Встановлено, що адсорбція молекул газу з навколишньої атмосфери супроводжується легуванням графенових шарів електронами або дірками залежно від природи адсорбованого газу. Таким чином, на основі змін питомого опору є можливість для вимірювання концентрації газів у середовищі. Графен має неймовірну питому площу поверхні 2630 м²/г, що робить одним із найкращих матеріалів у відношенні площі до об'єму. Ця властивість може сильно відобразитись на чутливості сенсорів. Також графен показує високу стабільність та гарну сумісність з іншими мікроелектронними технологіями [21,22].

Графенові сенсори ефективні при взаємодії з газами з великими енергіями зв'язку. До таких можна віднести NO_2 , NH_3 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O . Графенові газові сенсори також мають можливості виявлення різних парів, серед яких ацетон, неанол, октанова кислота, три метиламін, йод, етанол та інші. Важливим зауваженням є те, що для використання у газових сенсорах краще підходить оксид графену, ніж його чиста версія, через різницю у стійкості, хоча це і має певний негативний вплив на провідні характеристики сенсорів [23]

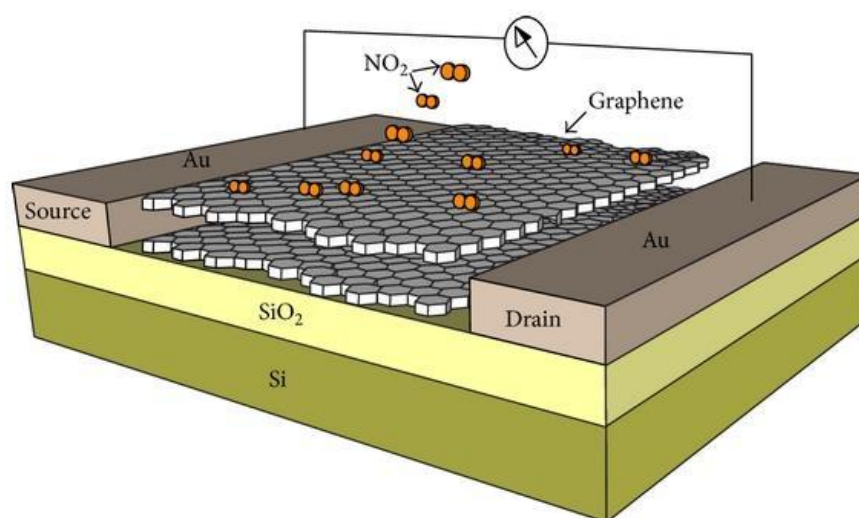


Рисунок 3.9 Приклад схеми графенового газового сенсора [24]

Найбільш перспективними наразі вважаються напівпровідникові газові сенсори сорбційного типу завдяки низці переваг: малі розміри, економне споживання потужності, проста конструкція, низька вартість виготовлення. Серед недоліків такі аналізатори мають досить низьку стабільність та селективність, а робоча температура чутливого елемента є високою, але при використанні певних конструктивних методів удосконалення сенсору, можна позбавитись від недоліків, чи хоча б зменшити їх вплив.

РОЗДІЛ 4 МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ ВИГОТОВЛЕННЯ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ

4.1. Матеріали чутливих елементів напівпровідникових газових сенсорів

Вибір чутливого матеріалу має критичне значення щодо визначення характеристик газового сенсора. Від нього залежать швидкодія, чутливість, потужність споживання, вхідний та вихідний опори передавальна функція тощо. При цьому матеріал повинен мати високу селективність щодо аналізованого газу, а також стабільні термодинамічні, хімічні і електрофізичні параметри.

Найчастіше для досягнення таких вимог активним матеріалом виступають окиси металів з напівпровідниковими властивостями. Але їх властивості також різняться в залежності від типу напівпровідника. В основному використовують напівпровідники n-типу, до яких належать прості окиси: SnO_2 , ZnO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , а ще складні комплексні окиси. Такі матеріали зменшують свій опір при взаємодії з редуційними газами: H_2 , CH_4 , CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ тощо, а під впливом окиснювальної атмосфери опір вищевказаних оксидів збільшується. Оксиди p-типу найчастіше є складними окисними структурами перовскіту і реагують на газу протилежно напівпровідникам n-типу.

Активне використання у промисловості отримали напівпровідникові сенсори, виготовлені на основі SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , серед яких двоокис стронцію є найпопулярнішим.

Як вже було зазначено у роботі, часто для покращення характеристик газових аналізаторів до напівпровідників додаються каталізатори. Наприклад паладій, платина та солі цих матеріалів використовуються як каталізатори водневих сенсорів. Також платина, її солі, а ще оксид торію підвищують селективність сенсорів відносно оксиду вуглецю при введенні в основу чутливих елементів.

Можна підсумувати, що для ефективного використання матеріал чутливого елемента напівпровідникових газових сенсорів повинен мати наступні властивості: високу чутливість, селективність, фізично-хімічну сумісність з іншими

матеріалами, які використовуються у сенсорі, високу термо- та хімічну стійкість, низьку пружність пари [10].

4.2. Методи виготовлення напівпровідникових газових сенсорів.

Виготовлення напівпровідникових газових сенсорів включає кілька основних методів і технологій, які включають створення структури і сенсора.

Літографія: Літографія - це ключовий процес, який використовується для створення мікроструктур на поверхні напівпровідникового матеріалу. Цей метод включає застосування фоточутливої резистентної поверхні матеріалу, його експозицію під впливом ультрафіолетового або електронного променя через маску з потрібним малюнком та подальшу обробку для формування бажаної структури.

Депонування матеріалів Для створення активних елементів газового сенсора на поверхні напівпровідникового матеріалу необхідно депонувати різні шари матеріалів. Наприклад, метали можуть бути випарені або напилені на поверхню для створення електродів або контактних шарів. Тонкі шари активного матеріалу, наприклад окиси металів, можуть бути отримані методами хімічного осадження розчинів, фізичного осадження з пари (PVD) або хімічного осадження з газової фази (CVD).

Травлення: Травлення - процес видалення матеріалу з поверхні з метою створення певних структур або модифікації поверхні. Методи травлення, такі як мокре травлення або плазмове травлення можуть бути використані для формування виїмок, каналів або отворів на поверхні напівпровідникового матеріалу.

Термічна обробка Термічна обробка, також відома як відпал, є важливою частиною процесу виготовлення напівпровідникових сенсорів. Вона включає нагрівання сенсора до певної температури та подальше охолодження з метою активації домішок, а також створення бажаних структур матеріалу.

Монтаж та зв'язування: Після виготовлення активних елементів газового сенсора необхідно провести їх монтаж та зв'язування для створення робочого пристрою. Цей процес включає в себе монтаж сенсора на підкладку, підключення

електродів та дротів для передачі сигналу та живлення, а також герметизацію для захисту сенсора від зовнішніх впливів.

ВИСНОВКИ

У ході даної роботи був проведений аналіз сучасних надбань у галузі напівпровідникових газових сенсорів. Такі прилади є досить розповсюдженими у промисловості, науковій діяльності, так і в повсякденному житті, тому у наш час постійно проводяться різноманітні дослідження стосовно цих приладів. Їх метою є вдосконалення та універсалізація газоаналізаторів.

Однією з їх спільних особливостей є невеликий розмір, що дозволяє таким приладам бути портативними, що було відображено на схемах приладів. Також в процесі розгляду різних типів газових сенсорів можна зробити висновок, що більшість таких сенсорів мають високий рівень швидкодії і чутливості. Але важливих характеристик газових сенсорів досить багато, які були зазначені у ході роботи. Також були описані методи впливу на певні характеристики газових сенсорів, які покращують їхні властивості.

У роботі зазначається про те, що на цей час найбільш ефективними і перспективними газовими аналізаторами є напівпровідникові газові сенсори сорбційного типу. У зв'язку з цим було розкрито типи адсорбції, які виникають у ході аналізу газових сумішей. Було описано процеси, за допомогою яких працюють такі сенсори.

У роботі зазначені методи за якими виготовляються напівпровідникові газові аналізатори. Також були описані матеріали, які найчастіше використовуються при створенні газових сенсорів і деякі їх властивості.

Проведено обчислення динамічних сенсорних характеристик для перетворювачів різного характеру, а саме передавальної функції, частотних та часових характеристик.

Незважаючи на те, що є порівняно ефективніші газоаналізатори, універсальних газових сенсорів на наш час не існує і потрібно знати їх види, властивості та характеристики для правильної роботи в одній з численних сфер використання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Газові сенсори та застосування наноматеріалів у сенсориці : навч. посіб. / Л. П. Олексенко, Н. П. Максимович, І. П. Матушко, Г. П. Федоренко. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2019. – 143с
2. Lo Dayekh, M., & Azara Hussain, S. (2023). Gas Sensor and Sensitivity. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.10804
3. Wang C, Yin L, Zhang L, Xiang D, Gao R. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. Sensors. 2010;10(3):2088-2106
4. Nayel HH, AL-Jumaili HS. Fabrication of highly sensitive NH₃ sensor based on mixed In₂O₃–Ag_xO Nanostructural Thin Films deposited on porous silicon. Journal of University of Anbar for Pure Science. 2019;13(2): 40-47
5. Korotcenkov G, Cho BK, Gulina LB, Tolstoy VP. Gas sensing properties of SnO₂ thin films modified by Ag nanoclusters synthesized by SILD method. International Journal of Materials and Metallurgical Engineering. 2011;5(9):776-779
6. Rothschild A, Komem Y. The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors. Journal of Applied Physics. 2004;95(11): 6374-6380
7. Anand K, Kaur J, Singh RC, Thangaraj R. Preparation and characterization of Ag-doped In₂O₃ nanoparticles gas sensor. Chemical Physics Letters. 2017;682:140-146
8. Gründler P. Chemical Sensors: An Introduction for Scientists and Engineers. New York: Springer Science & Business Media; 2007
9. Tian X, Cui X, Lai T, Ren J, Yang Z, Xiao M, et al. Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review. Nano Materials Science. 2021;7:396
10. Фізичні основи електронної техніки: Підручник/ З.Ю та ін. - Львів: Видавництво "Бескид Біт", 2004. - 880 с,

11. Фізичні основи сенсорики: Конспект лекцій [Електронний ресурс]: навч. посіб. / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: В. М. Коваль, 2021. – 130 с. (дата звернення: 12.06.2023)
12. Мікроелектронні сенсори фізичних величин: Науково-навчальне видання. В 3 т. Т 1 / Вуйцік В. та ін. ; За редакцією З.Ю. Готри. – Львів: Ліга-Прес, 2002. – 475 с.
13. Yunusa, Zainab & Hamidon, Mohd Nizar & Kaiser, Ahsanul & Awang, Z.. (2014). Gas Sensors: A Review. *Sensors and Transducers*. 168. 61-75.
14. Infrared Technology for Fail-To-Safe Hydrocarbon Gas Detection / Шанкар Баліга [Електронний ресурс] <http://s7d9.scene7.com/is/content/minesafetyappliances/IR%20Gas%20Detection%20T echnology%20White%20Paper> (дата звернення: 03.06.2023)
15. Gas sensors, A Review / Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang, Rui Gao, Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, 2014. – 3-12 p. – ISSN 1424-8220
16. Shafiei, Mahnaz. (2023). Investigation of Nanostructured Thin Film Based Schottky Diodes for Gas Sensing Applications.
17. How infrared gas detectors work. [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://www.enggcyclopedia.com/2011/11/infrared-gas-detectors/> – (дата звернення: 10.06.2023)
18. J. Chang, G. Zhou, E.R. Christensen, R. Heideman, J. Chen Graphene-based sensors for detection of heavy metals in water: a review *Anal. Bioanal. Chem.*, 406 (2014), pp. 3957-3975
19. Deng, Xianghua & Tang, Hao & Jiang, Jianhui. (2014). Recent progress in graphene-material-based optical sensors. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 406. 10.1007/s00216-014-7895-4.
20. Lin YM, Avouris P Strong suppression of electrical noise in bilayer graphene nanodevices. *Nano Lett* (2008) 8 2119–2125

21. Marchenko D, Varykhalov A, Rybkin A, Shikin AM, Rader O Atmospheric stability and doping protection of noble-metal intercalated graphene on Ni(111). (2011) *Appl Phys Lett* 98:122111
22. Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi AY, Feng R, Dai Z, Marchenkov AN, Conrad EH, First PN, de Heer WA Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J Phys Chem B* 108:19912–19916
23. Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S Graphene based materials: past, present and future. *Prog Mater Sci* (2011) 56 1178–1271.
24. Akbari, Elnaz & Yusof, Rubiyah & Ahmadi, Mohammad & Enzevae, Aria & Kiani, Mehran & Karimi, Hedyeh & Rahmani, Meisam. (2014). Bilayer Graphene Application on NO₂ Sensor Modelling. *Journal of Nanomaterials*. 2014. 10.1155/2014/534105.