

formează un strat de acumulare prin atragerea de goli pozitive mobile lângă ionii pozitivi de oxigen.

Un gaz reducător (H_2) care chemisorbe pe suprafața unui oxid "p" va bloca golurile mobile și suprafața se va încărca pozitiv (H^+) ceea ce va îngreuna în continuare chemisorbția, căldura de absorbție va crește cu creșterea gradului de acoperire a suprafeței. Consecința va fi că suprafața se va acoperi doar parțial cu gaz reducător adsorbit.

Pe un catalizator oxidic de tip "n" adsorbția oxigenului determină transferul electronilor mobili către moleculele care se adsorb (O^- , O_2^- , O^{2-}). Suprafața solidului se polarizează negativ față de restul semiconductorului, conductivitatea scade și adsorbția de noi molecule necesită din ce în ce mai multă energie. Adsorbția oxigenului pe oxizii "n" se autoinhibă rapid, pe măsura creșterii cantității de oxigen adsorbit. Dacă în loc de oxigen se chemisorbe un gaz reducător atunci pe oxidul de tip "n" se observă o acoperire totală.

6. SENZORUL SEMICONDUCTOR PENTRU GAZ

6.1. Descrierea dispozitivului

Senzorii semiconductori pentru gaz inventați de Naoyoshi Taguchi sunt produși și comercializați de firma Figaro începând din anul 1968. Din 1968 până în 1990 numai în Japonia s-au utilizat 50 milioane de senzori. Senzorul semiconductor conține un filament de încălzire care aduce la temperatura de funcționare ($100 + 400$ °C) materialul semiconductor aflat pe tubul ceramic ce înconjoară acest filament. În prezența unui gaz reducător rezistența electrică a substanței semiconductoare se modifică drastic chiar pentru concentrații mici de gaz. Cel mai utilizat material semiconductor sensibil la gaze este bioxidul de staniu, o substanță relativ comună, mult utilizată pentru glazurarea de culoare albă a porțelanurilor. Mulți alți oxizi sunt sensibili față de gaze ca oxizii de fier, oxidul de zinc, oxizi de crom, etc. precum și compușii oxidici.

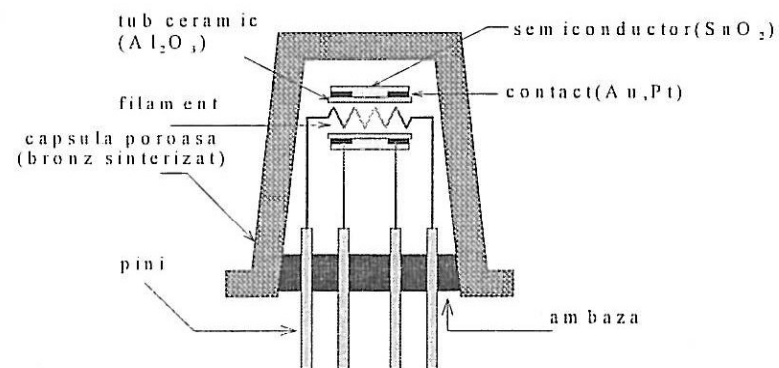


Fig. 6.1.

Materialul semiconductor este depus pe tubul ceramic din alumina fie ca o pastă ce este ulterior sinterizată, fie ca film subțire obținut prin evaporarea termică sau pulverizarea catodică în incinte vidate a substanței dorite. Pasta folosită pentru senzori se obține prin amestecarea pulberii cu granulație foarte fină (diametrul granulelor $< 1\mu m$) din bioxid de staniu cu un lichid care să

mențină pulberea în suspensie. Lichidul poate fi apa, dar mult mai bine este dacă se folosește un lichid de tipul uleiurilor volatile precum uleiul de lavandă și terbentina sau alcoolii grei de tipul alcoolului propilic, glicerinei, etc. La uscare pasta nu trebuie să crape, comportarea ei trebuind să fie asemănătoare cu cea a vopselelor din comerț.

6.2. Principiul de funcționare

Materialul semiconductor al senzorului de gaz este de obicei bioxidul de staniu (SnO_2) sub forma unei ceramici poroase. Staniu se află în stare de oxidare maximă în bioxidul de staniu (Sn^{4+}), existând și oxidul de staniu (SnO) unde staniu este în stare inferioară de oxidare (Sn^{2+}). Ca regulă generală oxizii superiori au deficit de atomi de oxigen, din această cauză rămân electroni liberi în banda de conducție de la atomii de staniu de lângă care lipsesc atomii de oxigen. În acest fel SnO_2 este un semiconductor de tip "n" cu o zonă interzisă mare (3,6 eV).

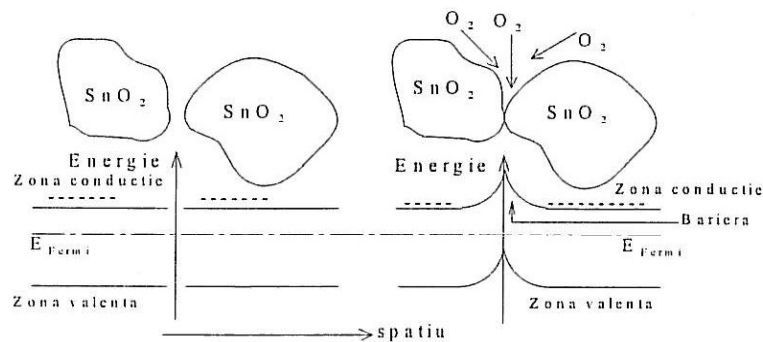


Fig.6.2.

Pe suprafața granulelor de bioxid de staniu se adsorb moleculele de oxigen care preiau electroni din banda de conducție și din această cauză conductivitatea electrică la suprafața granulelor scade foarte mult. În plus suprafața se încarcă negativ față de restul semiconductorului îngreunând adsorbția în continuare a oxigenului. Din punct de vedere energetic benzile de energie ale electronilor se curbează în sus, către energii mai mari, astfel ca poziția nivelului Fermi din interiorul semiconductorului să coincidă cu cea de la suprafață. Energia de extracție devine mai mare în prezența oxigenului adsorbit. În acest mod se formează la zona de contact dintre 2 granule de SnO_2 o barieră de potențial ce împiedică trecerea electronilor de la o granulă la alta.

Bioxidul de staniu sub formă de film gros ceramic este materialul de bază în senzorii pentru gaze din sistemele de alarmare folosite pentru monitorizarea concentrației gazelor inflamabile sau toxice. Conductanța acestui material de tip "n" în funcție de temperatură este:

$$G = G_0 \cdot e^{-eV_s / (kT)} \quad (1)$$

unde eV_s este energia barierei de potențial de suprafață dintre granulele de SnO_2 , iar G_0 este un factor care include geometria materialului și conductivitatea în volum din interiorul granulei. În ecuația (1) s-a presupus o cădere de potențial pe care fiecare contact intergranular mai mică decât kT/e astfel încât dependența dintre curent și tensiune să fie liniară (ohmică).

Nivelele donoare de la $0,03 \pm 0,034$ eV și $0,14 \pm 0,15$ V sub banda de conducție, datorate ionizării simple sau duble a vacanțelor de oxigen se presupune că sunt complet ionizate la temperatura de lucru (sute de grade Celsius). Acest fapt face G_0 practic independent de temperatură comparativ cu termenul exponențial. Pe baza acestui model influența diferitelor gaze se manifestă asupra barierei de energie eV_s . Înălțimea barierei de potențial eV_s la suprafața semiconductorului este descrisă de ecuația Schottky [1]:

$$e \cdot V_s = N_t^2 \cdot e^2 / (2 \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot N_d) \quad (2)$$

unde:

- N_t - densitatea pe suprafață a oxigenului ionosorbit (O_2^- , O^-);
- $\epsilon_r \cdot \epsilon_0$ - permitivitatea de volum a materialului;
- N_d - densitatea de volum a donoarelor;
- E_t - nivelul de energie al oxigenului ionosorbit

Conform statisticii Fermi - Dirac avem:

$$N_t = N_s(p_{\text{O}_2}, T) e^{-(E_t - F)/(kT)}$$

$$N_s(p_{\text{O}_2}, T) \cong N_0 \cdot (a \cdot p_{\text{O}_2})^{kT/E_0}$$

unde:

- N_0 - numărul moleculelor de O_2 adsorbite pe unitatea de suprafață;
- $E_0 \cong 0,2$ eV - energie caracteristică suprafeței.

În general astfel de materiale au o comportare neohmică, dependența curent - tensiune nu este liniară. Dependența de presiunea de oxigen a rezistenței electrice este:

$$R = R_0 e^{E_0 / (kT)} p^{1/n}(\text{O}_2)$$

La temperatura de funcționare a senzorului de $300 \div 400^{\circ}\text{C}$, prezența unei anumite cantități de gaz reducător în atmosferă declanșează reacția de oxidare a gazului pe suprafața semiconductorului. Îndepărtând o parte din oxigenul adsorbit, gazul reducător reduce bariera de potențial și scade drastic rezistența electrică a materialului. Dependența conductanței materialului de concentrația gazului reducător este de tipul

$$G = G_0 + \gamma p^S$$

unde S este un indice subunitar în general aproape de 0,5, p presiunea parțială a gazului reducător, G_0 , γ constante. Cum conductanța în aer curat (G_0) este mică se poate scrie că:

$$G \sim p^S \quad \text{sau} \quad R \sim p^{-S}$$

Graficul logaritmului rezistenței electrice în funcție de logaritmul concentrației de gaz reducător este o linie dreaptă cu panta $-S$.

Gazele detectabile cu senzori semiconductorii sunt reducătoare (metan, propan, butan, hidrogen, alcool, acetonă, benzine), toxice (CO , SO_2 , H_2S), tehnice (freoni, NH_3).

6.3. Răspunsul senzorului

Pe suprafața materialului oxidic de tip "n" (SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnO) se adsorb oxigen, care imobilizează un electron din banda de conducție. Un gaz reducător (H_2 , CO , hidrocarburi) prezent în aer se poate combina cu oxigenul adsorbit (ardere catalitică). Fiecare atom de oxigen ce părăsește suprafața senzorului eliberează un electron în banda de conducție a semiconductorului, mărindu-i conductivitatea. Purtătorii de sarcină generați termic sunt neglijabili față de cei datorati impurităților, care în acest caz sunt vacanțele de oxigen de la suprafața senzorului. Viteza de generare a vacanțelor este proporțională cu numărul ciocnirilor atomilor reducători în unitatea de timp, pe unitatea de suprafață a semiconductorului, adică cu concentrația gazului reducător "c", dar și cu numărul pozițiilor ocupate de oxigen "n₀" pe unitatea de suprafață a oxidului semiconductor [2]. Viteza de anulare a vacanțelor de oxigen va fi proporțională cu concentrația de oxigen "c₀", dar și cu numărul vacanțelor pe unitatea de suprafață "n". Combinând cele două tendințe găsim următoarea relație pentru numărul vacanțelor de oxigen de la suprafața semiconductorului:

$$dn/dt = An_0 c - Bnc_0$$

unde A și B sunt constante fenomenologice. Numărul total de poziții N ocupabile de oxigen pe unitatea de suprafață a semiconductorului rămâne constant, adică:

$$n_0 + n = N$$

La echilibru $dn/dt = 0$ de unde rezultă :

$$n = cAn_0/(Bc_0)$$

adică conductanța senzorului va fi proporțională cu concentrația gazului reducător c dacă $c \ll c_0$ deci $n \ll N$ și $n_0 \cong N$.

Soluția generală a ecuației este [3]:

$$n(t) = [cAN/(Ac+Bc_0)] [1 - e^{-(Ac+Bc_0)t}]$$

care cu aproximația precedentă la timpi mici are forma:

$$n(t) = cANt$$

Din cele expuse rezultă următoarele concluzii:

- conductivitatea de echilibru este proporțională cu concentrația gazului reducător;
- creșterea conductivității la timpi mici este proporțională cu concentrația;
- timpul de revenire (când $c=0$) este mai mare decât timpul de creștere (când $c \neq 0$) fiindcă:

$$Bc_0 < Bc_0 + Ac$$

6.4. Circuitul electric

Alimentarea senzorului se face de la o sursă de tensiune stabilizată, de obicei de 5V (tip 7805 sau 7905). Circuitul de sesizare este realizat prin înserierea unei rezistențe de valoare corespunzătoare cu senzorul. Valoarea rezistenței trebuie aleasă astfel ca în aer tensiunea la borna de măsură B să fie sub 0,6V, tensiunea de deschidere a tranzistorului, iar la concentrația periculoasă de gaz să fie mai mare decât 0,6V.

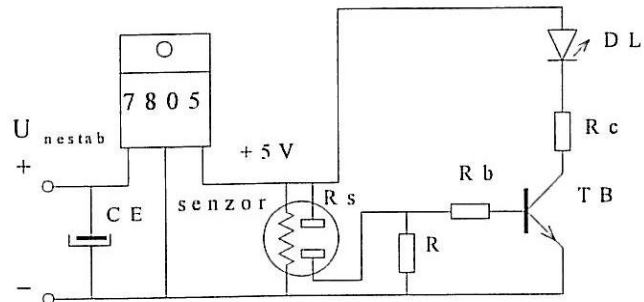


Fig.6.3.

Exemplu:

Rezistența electrică a senzorului în aer curat este $20\text{k}\Omega$.
 Rezistența electrică a senzorului în aer cu $0,5\%$ metan este $5\text{k}\Omega$.
 Curentul prin rezistența senzorului va fi:

$$5\text{V} = (R_s + R) \cdot I \quad \Rightarrow \quad I = 5\text{V} / (R_s + R)$$

care împreună cu condiția impusă pentru alarmare:

$$R \cdot I = IV \text{ (tensiunea de alarmare)} \quad \Rightarrow \quad I = IV/R$$

fixează valoarea rezistenței R :

$$I = IV/R = 5\text{V} / (R_s + R) \quad \Rightarrow \quad R = R_s/4 = 1,2\text{ k}\Omega.$$

În varianta a doua amplificatorul operațional AO1 aplică pe rezistența senzorului R_s o tensiune constantă, cea de deschidere a diodei D , $U_D \approx 0,65\text{ V}$ prin intermediul curentului I_1 injectat cu tranzistorul T_1 . Acest curent este preluat ca o cădere de tensiune pe rezistența R de intrarea "+" a operaționalului AO2. Curentul prin tranzistorul T_2 este comandat de AO2 astfel ca potențialele pe intrările "+" și "-" să fie egale $R I_1 = R_1 I_2$. Căderea de tensiune pe rezistența R_2 va fi $U_2 = R_2 I_2 = U_D (R_2/R_1) (R/R_s)$ proporțională cu inversul rezistenței senzorului ceea ce asigură un răspuns al circuitului mult mai aproape de liniaritate și un domeniu de măsurare mai larg.

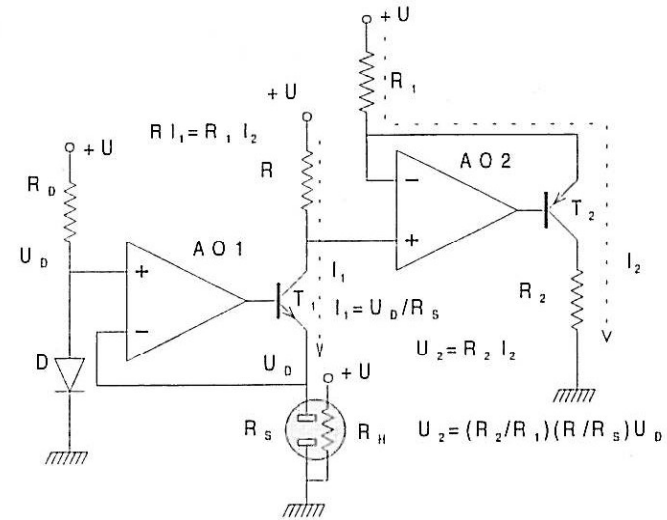


Fig.6.4.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Lantto, P. Romppainen, S. Leppavuori, "A study of the temperature dependence of the barrier energy in porous tin dioxide", *Sensors & Actuators*, 14, (1988), 149-163
2. S.E. Fredericks, R.S. Scott, "Design for a combustible gas measuring circuit", *Rev. Scientific Instruments*, 46(6), 657, (1975)
3. N.M. Bârlea, M.L. Bârlea, "Model de funcționare a senzorilor semiconductori pentru gaze", Sesiunea de comunicări științifice "Tineretul - valorile științifice și tehnice actuale și de perspectivă", Bistrița 11 - 13 octombrie 1988, program lucrarea 30.