

DRAGAN M. DRAMLIĆ

Institut za fiziku,
Zemun–Beograd

NAUČNI RAD

621.315.59:546.811 (54–31)

ODREĐIVANJE DOMINANTNIH REAKCIJA I STEPENA DOPIRANJA KOD KOMERCIJALNIH POLUPROVODNIČKIH SnO_2 SENZORA U INTERAKCIJI SA VODONIKOM

Određivanje senzorskih mehanizama, odnosno dominantnih reakcija kod poluprovodničkih gasnih senzora, izvršeno je korišćenjem četiri Tagučijeva debeloslojna gasna senzora (TGS) iz grupe komercijalnih poluprovodničkih senzora "Figar Inc." – Japan. Ispitivani gas bio je vodonik u opsegu koncentracija 100–25000 ppm.

Određivanje vodonika, a i drugih gasova, pomoću poluprovodničkih gasnih senzora spada u grupu fizičkih mernih metoda kod kojih dolazi do interakcije molekula gasa sa čvrstom površinom, u ovom slučaju sa površinom kalaj(IV)–oksida u svojstvu poluprovodnika. Prilikom te interakcije, pretpostavlja se, na primer, za gas vodonik da molekuli ovog gasa mogu sa površinom poluprovodničkog senzora stupiti u interakciju putem dva procesa: procesa disocijacije ili procesa praćenog reakcijom sa već adsorbovanim kiseonikom. Prema radovima pojedinih autora iz ove oblasti [1, 2], dominacija jednog od navedenih procesa za pojedine tipove senzora, zavisi od više faktora. Jedan od odlučujućih faktora jeste stepen dopiranja senzora. Prema podacima proizvođača senzora, korišćenim u ovom istraživanju ("Figaro Inc."), njihovi komercijalni senzori su po pravilu dopirani ili sa 0,2% ili sa 1,5% paladijuma. Senzori dopirani sa 0,2% nazivaju se niskodopirani, a oni sa 1,5% visokodopirani. Koji su tipovi senzora nisko, a koji visokodopirani korisniku nije poznato, jer to, kao podatak, proizvođač ne daje. Cilj ovog istraživanja jeste određivanje stepena dopiranja komercijalnih TGS (Taguchi Gas Sensors) senzora koristeći dominantne procesa koji se odvijaju na površini senzora u interakciji sa molekulima vodonika. U ovim istraživanjima korišćen je postupak koji se prvi put pojavljuje u istraživanju tankoslojnih kalaj(IV)–oksidnih senzora dopiranih sa antimon(III)–oksidom [1]. Ova metoda koristi opšti tip Freundlich–ove krive za relativnu promenu provodnosti senzora u funkciji koncentracije gasa. U log–log koordinatnom sistemu, Freundlich–ova kriva relativne promene provodnosti senzora nastale usled prisustva vodonika predstavlja pravu liniju. Nalaženjem koeficijenta pravca te prave određuje se konstanta m za posmatrani senzor. Pomoću veličine m može se odrediti dominantna reakcija na površini senzora i stepen dopiranja.

POLUPROVODNIČKI GASNI SENZOR KALAJ(IV)–OKSIDNOG TIP A

Već duži niz godina je poznato da adsorpcija gasa na površini poluprovodničkog materijala prouzrokuje merljivu promenu u njegovoj električnoj provodnosti [3]. Ova pojava nastaje zbog formiranja hemijskih veza na granici poluprovodnika i adsorbovanog gasa koje uzrokuju promenu u raspodeli elektrona u poluprovodniku, odnosno uzrokuju promenu u njegovoj elektroprovodnosti [4]. Prva primena ove mogućnosti u izradi konkretnog senzora pominje se još 1962. godine [5], a nakon deset godina, patentiran je prvi poluprovodnički gasni senzor na bazi kalaj(IV)–oksida [6]. Do danas je, prema podacima [7], više od 12 miliona primeraka ovakvih senzora proizvedeno i ugrađeno u razne uređaje i sisteme za detekciju i merenje gasova.

Najčešće korišćeni poluprovodnici za ovu vrstu senzora su oksidi teških metala, kao što su kalaj, cink i niki. Poluprovodnički gasni senzori zasnovani na amorfnom kalaj(IV)–oksidnom materijalu predstavljaju grupu gasnih senzora, koja je danas u najširoj primeni. Njihova komercijalna varijanta poznata je kao TGS senzori japanskog proizvođača Figaro Engineering.

Brzina promene provodnosti zavisi od brzine adsorpcije gasa, a veličina promene zavisi od količine gasa adsorbovanog na površini. Poluprovodnički senzor može da bude osetljiv na veliki broj različitih gasova i para tečnosti. Ako je provodnost poluprovodničkog materijala dovoljno niska ($10^{-5} \Omega^{-1}$), tada se može ostvariti dovoljno velika relativna promena provodnosti, a senzor može da bude osetljiv i na veoma male koncentracije gasova u vazduhu. Nedostatak ove vrste senzora je što su neselektivni pa se danas radi mnogo na tome da se poveća i poboljša njihova selektivnost. To se, uglavnom, postiže pažljivim izborom vrste oksida, izborom njihove radne temperature i dodavanjem odgovarajućih nečistoća koje utiču na kvalitet provodnika.

Promene provodnosti senzora u funkciji promene koncentracije gasa, data je izrazom, poznatim kao Freundlich–ova jednačina:

Adresa autora: D. M. Dramlić, Institut za fiziku, Centar za eksperimentalnu fiziku, 11080 Zemun–Beograd
Rad primljen: Decembar 10, 1998.
Rad prihvaćen: Avgust 30, 1999.

$$\Delta G = G_i K [\text{GAS}]^m; \quad m > 1 \quad (1)$$

gde su:

K – koeficijent osetljivosti senzora za odgovarajući gasni uzorak,

G_i – početna provodnost senzora pre izlaganja ispitivanom gasu,

m – konstanta senzora za ispitivani gas na određenoj temperaturi i

$[\text{GAS}]$ – koncentracija gasa.

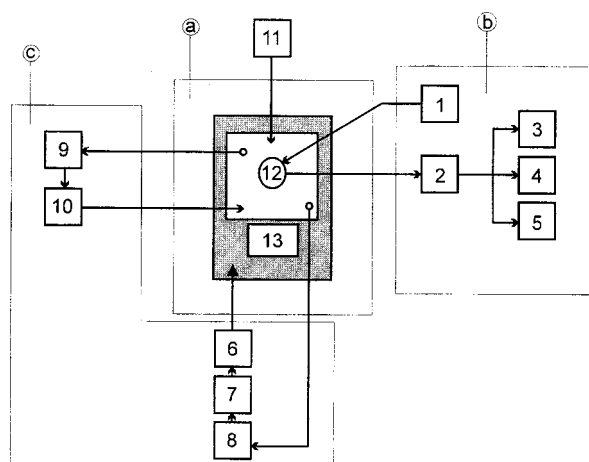
EKSPERIMENTALNA APARATURA I RADNI USLOVI U TOKU ISPITIVANJA

U ovim istraživanjima ispitivane su sledeće vrste poluprovodničkih TGS senzora: TGS 109, TGS 812, TGS 813 i TGS 815D. Eksperimentalna aparatura morala je da zadovolji sledeće uslove: dobro zaptivanje eksperimentalne komore i potpunu izolaciju od laboratorijskog vazduha, precizan i jednostavan način ubacivanja gasa u eksperimentalnu komoru, lako i tačno podešavanje kontrolisanih parametara vazduha unutar komore, stabilno napajanje senzora i precizno registrovanje signala sa senzora.

Osnovi delovi aparature su: 1) napajač senzora, 2) elektronika, 3) digitalni voltmetar, 4) X-Y pisač, 5) Y-t pisač, 6) grejač komore, 7) automatika za grejač, 8) merač temperature, 9) merač vlage, 10) regulator vlage, 11) vodonik, 12) senzor, 13) komora. Šematski prikaz aparature prikazan je na slici 1. Aparatura je koncipirana tako da ima tri bitna sklopa, i to: a) komoru sa senzorima (12. i 13.), b) napajač senzora sa sistemom za registrovanje signala (1, 2, 3, 4. i 5.) i c) sistem za određivanje kontrolisanih parametara vazduha unutar komore (6, 7, 8, 9. i 10.).

Detaljan opis rada aparature, kao i eksperimentalne procedure, koja je sprovedena tokom ispitivanja, dat je u literaturi [9].

U eksperimentalnoj komori radni uslovi kojima su izloženi senzori bili su: temperatura $t = 25^\circ\text{C}$, i relativna



Slika 1. Šema eksperimentalne aparature
Figure 1. Experimental set-up

vlažnost $H_r = 65\%$ na atmosferskom pritisku, dok je koncentracija vodonika bila u opsegu od 100–25000 ppm.

ANALIZA DOBIJENIH REZULTATA

Prilikom interakcije molekula vodonika sa površinom TGS senzora mogu se odvijati dva procesa. Prvi od njih je da molekul vodonika posle sorpcije na površini poluprovodnika može da se disosuje. Taj proces može se prikazati sledećom jednačinom:



Drugi proces je interakcija molekula vodonika sa kiseonikom adsorbovanim na površini poluprovodnika, što se može prikazati sledećom jednačinom:



Primenom zakona dejstva masa na ove dve reakcije, dobiće se:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{e}]^2}{[\text{H}_2]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{e}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2^-]} \quad (5)$$

Iz stehiometrijskih uslova za reakciju (2) i (3) uzima se da je

$$[\text{H}^+] = [\text{e}], \quad (6)$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1}{2} [\text{e}] \quad (7)$$

Preuređivanjem relacije (7) dobija se

$$[\text{H}_2\text{O}]^2 = \frac{[\text{e}]^2}{4} \quad (8)$$

Iz relacije (4) i (6) dobija se konstanta K_1

$$K_1 = \frac{[\text{e}]^2 [\text{e}]^2}{[\text{H}_2]} = \frac{[\text{e}]^4}{[\text{H}_2]} \quad (9)$$

a kombinacijom (5) i (8) konstanta K_2

$$K_2 = \frac{\frac{[\text{e}]^2}{4} [\text{e}]}{[\text{H}_2]^2 [\text{O}_2^-]^2} \quad (10)$$

Za koncentracije vodonika, kao u ovom slučaju, koncentracija adsorbovanih molekula kiseonika je dovoljno velika, tako da će u toku reakcije ostati konstantna i može se pridružiti vrednosti konstante K_2 koja sada glasi

$$K_2 = \frac{[\text{e}]^3}{4[\text{H}_2]^2} \quad (11)$$

Iz relacije (9) dobijamo da je broj slobodnih nosilaca naelektrisanja (elektrona) usled disocijacije molekula vodonika na površini poluprovodničkog senzora

$$[e] = \sqrt[4]{K_1 [H_2]} = K_1^* [H_2]^{\frac{1}{4}} \quad (12)$$

Iz relacije (11) dobijamo broj ovih nosilaca kao

$$[e] = \sqrt[3]{4K_2 [H_2]^2} = K_2^* [H_2]^{\frac{2}{3}} \quad (13)$$

ukoliko se odvija reakcija (3).

Znajući da je provodnost senzora srazmerna broju slobodnih nosilaca (elektrona) u proizvodnoj zoni, po jednačini [8]:

$$G_i \propto \mu [e_i] \quad (14)$$

gde je: G_i – početna provodnost TGS senzora, μ – pokretljivost slobodnih nosilaca naelektrisanja; $[e_i]$ – početna koncentracija slobodnih nosilaca u provodnoj zoni. U jednačini (14) nije naznačeno naelektrisanje zato što je to konstanta i naelektrisanje nije bitno za dalje razmatranje. U daljem razmatranju aproksimativno će biti uvaženo da je i pokretljivost slobodnih nosilaca konstanta, mada pokretljivost zavisi od koncentracije svih slobodnih nosilaca. Ako se krajnja provodnost (final, F) senzora na ispitivani gas, u ovom slučaju vodonik, definiše kao:

$$G_F = G_i + \Delta G \quad (15)$$

a krajnja koncentracija slobodnih nosilaca naelektrisanja, kao:

$$[e_F] = [e_i + \Delta e] \quad (16)$$

tada se može napisati da je:

$$G_F = G_i + \Delta G \propto \mu [e_i + \Delta e] \quad (17)$$

Iz ovog sledi da je relativna promena provodnosti TGS-senzora:

$$\frac{\Delta G}{G_i} \propto [\Delta e] \propto [e] \quad (18)$$

gde je $\Delta G = G_F - G_i$, što pokazuje da je relativna promena provodnosti senzora proporcionalna priraštaju koncentracije slobodnih nosilaca naelektrisanja (elektrona) u provodnoj zoni, odnosno količini nastalih elektrona u reakcijama (2) i (3). Kombinujući jednačine (12) i (18) dobija se da je

$$\frac{\Delta G}{G_i} \propto K_1^* [H_2]^{\frac{1}{4}} \quad (19)$$

ukoliko se radi o procesu (2) kao dominantnom. U tom slučaju molekuli vodonika disosuju na površini senzora bez ikakve interakcije sa adsorbovanim kiseonikom. Promena provodnosti senzora, isto kao i broj oslobođenih elektrona, proporcionalna je četvrtom korenu prisutnih molekula vodonika na njegovoj površini.

Kombinacijom jednačina (13) i (18) nalazi se da je u ovom slučaju relativna promena provodnosti senzora jednaka:

$$\frac{\Delta G}{G_i} \propto K_2^* [H_2]^{\frac{2}{3}} \quad (20)$$

što odgovara dominantnom procesu na površini opisanim jednačinom (3). U ovom drugom slučaju ne dolazi do disocijacije molekula vodonika na površini poluprovodnika, već dolazi do preovlađujuće interakcije molekula vodonika sa već adsorbovanim kiseonikom na površini poluprovodnika.

Koja će od reakcija biti dominantna, ona opisana relacijom (2) ili ona relacijom (3), zavisi od više faktora. Jedan od odlučujućih faktora jeste stepen dopiranja senzora [1]. Ukoliko je senzor manje dopiran, sve ukazuje na to da se u njegovom slučaju odvija reakcija (3) i da se njegova promena provodnosti menja po relaciji (20). Ukoliko je senzor više dopiran, njegova promena provodnosti će se odvijati po relaciji (19), što znači da je u ovom slučaju dominantni proces disocijacija molekula vodonika na površini poluprovodnika.

Vidi se da se relacije (19) i (20) pokoravaju zakonitosti jednačine (1), tako da se može napisati da je promena provodnosti senzora u funkciji koncentracije vodonika data jednačinom:

$$\frac{\Delta G}{G_i} \propto K [H_2]^{\frac{1}{m}}, m > 1 \quad (21)$$

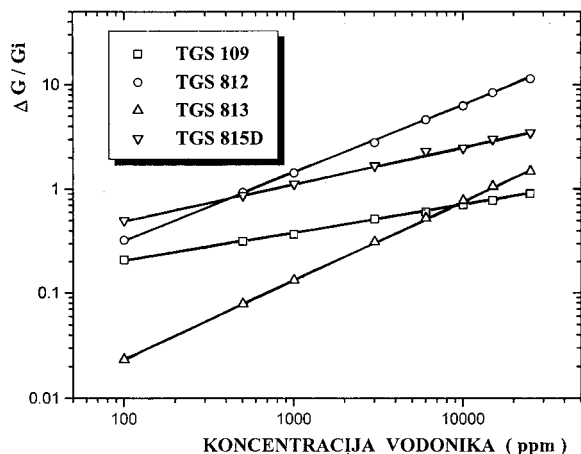
U log-log koordinatnom sistemu ovaj izraz predstavlja pravu liniju. Nalaženjem koeficijenta pravca te prave, po jednačini:

$$\frac{1}{m} = \frac{\log \frac{\Delta G_1}{G_i} - \log \frac{\Delta G_2}{G_i}}{\log [H_2]_1 - \log [H_2]_2} \quad (22)$$

Tabela 1. Dominantne reakcije i stepen dopiranja za ispitivane senzore

Table 1. Dominant reaction and the degree of doping for the investigated sensors

Red. broj	Vrsta senzora	Teorijska vrednost konstante m	Eksperimentalna vrednost konstante m	Dominantna reakcija	Stepen dopiranja
1	TGS 109	4,0	3,8652	disocijacija molekula vodonika	visoko dopiran
2	TGS 812	1,5	1,5484	interakcija H ₂ sa O ₂	nisko dopiran
3	TGS 813	1,5	1,3194	verovatna interakcija H ₂ sa O ₂	nestandardno nisko dopiran
4	TGS 813	4,0	2,8127	verovatna disocijacija molekula H ₂	nestandardno visoko dopiran



Slika 2. Promena provodnosti ispitivanih senzora u funkciji koncentracije vodonika

Figure 2. Change of conductivity for the investigated sensors as a function of the hydrogen concentration

može se odrediti konstanta – m , a samim tim dominantna reakcija i stepen dopiranja za svaki tip senzora.

Ukoliko je konstanta $m \cong 4$, radovi [1, 11, 12] ukazuju da je dominantna reakcija na površini TGS-senzora disocijacija molekula vodonika, što odgovara visokodopiranom senzoru. Ukoliko je $m \cong 1,5$, – dominantna reakcija je interakcija molekula vodonika sa adsorbovanim O_2 , odnosno senzor je niskodopiran. Rezultat istraživanja za sva četiri ispitivana tipa senzora prikazani su na slici 2. i tabeli 1.

ZAKLJUČAK

Za svaki od ispitivanih tipova senzora određena je dominantna reakcija i stepen dopiranja. Dobijeni rezultati ukazuju na to da je senzor TGS 109, visoko dopiran, s obzirom da je konstanta $m \cong 4$. Dominantna reakcija na njegovoj površini je disocijacija molekula vodonika. Sen-

zor TGS 812 je nisko dopiran, s obzirom da konstanta m ima vrednost približno 1,5. Sprovedena merenja su pokazala da je dominantna reakcija na njihovoj površini interakcija molekula vodonika sa adsorbovanim kiseonikom. Senzor TGS 813 je po rezultatima merenja, "nestandardno nisko dopiran", s obzirom da dobijene vrednosti za konstantu m sugerišu da se na njihovoj površini, najverovatnije, kao dominantan proces, odvija interakcija vodonika sa adsorbovanim kiseonikom. Dobijeni rezultati za senzor TGS 815 D ukazuju da je on "nestandardno visoko dopiran". Vrednosti za konstantu m sugerišu da se na njegovoj površini, najverovatnije, odvija proces disocijacije H_2 molekula.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je urađen u okviru projekta br. 02M14 "Modeliranje, kontrola i zaštita životne sredine" a na podprojektu "Fizika atmosfere" koji je finansiran od strane Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] R.B. Cooper, G.N. Advani, A.G. Jordan, J. Electronic Mat. **10** (1981) 455–472.
- [2] M. Nitta, M. Naradome, J. Electronic Mat. **8** (1979) 571–579.
- [3] W.E. Garner, Chemistry of Solid State, Butterworths, London, 1955.
- [4] K. Ihokura, new Mat. & New Proc., **1** (1981) 43–50.
- [5] T. Seiyama, A. Koto, K. Fujushi, M. Nagatani, Anal. Chem. **3** (1962) 1502–1503.
- [6] N. Taguchi, U.S. Patent 3676820, 1972.
- [7] S. Yasunaga, S. Sunahara, K. Ihokura, Sensor and Actuators, **9** (1986) 133–145.
- [8] Ž. Spasojević, Z. Popović, Elektrotehnički i elektronski materijali, Naučna knjiga, Beograd, 1979.
- [9] D.M. Dramlić, Magistarska teza, Centar za multidisciplinarnu studiju, Beogradski univerzitet, 1985.
- [10] D.M. Dramlić, J.M.J. Kurepa, Proceeding of the Conference on Sensors and Their Application, Southampton, 1985, pp. 29.
- [11] D.M. Dramlić, Hemijska Industrija, **49**(3) (1995) 105–108.
- [12] D.M. Dramlić, I.S. Čirić, Izmer. Tehn., **11** (1996) 39–42.

SUMMARY

DETERMINATION OF DOMINANT REACTIONS AND THE DEGREE OF DOPING IN COMMERCIAL SEMICONDUCTOR SnO_2 SENSORS IN INTERACTION WITH HYDROGEN

(Scientific paper)

Dragan M. Dramlić, Institute of Physics, Zemun–Beograd

Procedure of determining the sensing mechanisms and therefore, the dominant reactions in semiconductor gas sensors, has so far used in the investigations of thin films SnO_2 gas sensors doped with Sb_2O_3 . The applying this procedure, a complete analysis of four models of "thick" semiconductor gas sensors doped with palladium produced by "FIGARO Inc.", was accomplished. The aim was to determine, for every investigated sensor, the degree of doping and also the dominant reaction for the applied gas. Models of sensors used in this investigation were commercial semiconductor sensors produced by Japanese firm "Figaro Inc." Hydrogen in concentration range 100–25000 ppm was chosen for testing.

Key words: Dominant reaction • Degree of doping • Semiconductor sensors • Hydrogen.
Ključne reči: dominantna reakcija • stepen dopiranja • poluprovodnički senzori • vodonik.

