DRAGAN M. DRAMLIĆ[1]
MARKO M. VUKOLIĆ[2]

[1]Institut za fiziku, Zemun,
[2]Beogas Aquaterm, Beograd

NAUČNI RAD

681.586.72+66.074.5.081.3:661.975

IMPULSNI REŽIM RADA TGS POLUPROVODNIČKIH GASNIH SENZORA

Promenom radne temeperature poluprovodničkih gasnih senzora menja se brzina adsorpcije i desorpcije gasova na njegovoj površini. U dosadašnjoj primeni ovih senzora, radna temperatura održavana je konstantnom. To je bilo ostvareno konstantnom strujom kroz "grejač" senzora. U ovom radu prikazan je impulsni režim rada "grejača" u kome radna temperatura senzora nije stalna. Ispitivano je ponašanje senzora u takvom režimu za slučaj detekcije ugljen–monoksida. Rezultati tog ispitivanja kao i prednosti ovog režima rada prezentirani su u ovom radu.

Pod pojmom "senzor" podrazumeva se naprava koja fizička ili hemijska svojstva neke sredine prevodi u merljivi električni ili optički signal [1]. Mehanizmi na kojima se zasniva promena provodnosti senzora relativno su poznati.

Poluprovodnički gasni senzori na bazi amorfnog kalaj(IV)–oksida predstavljaju grupu gasnih senzora koja je danas u najširoj primeni. U tu grupu spadaju i poluprovodnički senzori u literaturi poznatiji kao TGS (Thaguchi Gas Sensors) [2], koji su i korišćeni u ovom ispitivanju. Kod ovog tipa senzora, kao i kod drugih poluprovodničkih senzora, brzina promene provodnosti zavisi od brzine adsorpcije gasa, a veličina promene zavisi od količine gasa adsorbovanog na površini.

Brzina ovih procesa, osetljivost i selektivnost za posmatrani gas kao i vreme odgovora izrazito zavisi od temperature na kojoj se nalazi površina poluprovodničkog senzora. Radna temperatura površine senzora (u daljem tekstu "radna temperatura senzora") postiže se protokom struje kroz "grejač" senzora.

U dosadašnjoj praksi radna temperatura senzora održavana je konstantnom. U ovom radu prikazan je impulsni režim rada "grejača" senzora u kome radna temperatura senzora nije konstantna. Time se uticalo na brzinu adsorpcionih procesa na površini senzora a time i na promenu provodnosti senzora. Cilj je bio da se bez oštećenja senzora poveća struja kroz grejač, to jest, radna temperatura. To je rešeno tako što se grejač senzora napaja "snažnim" kratkim impulsima sa relativno velikom međusobnom pauzom (u odnosu na vreme trajanja impulsa) dok se promena provodnosti senzora prati za vreme trajanja impulsa. Dobijeni rezultati diskutovani su sa stanovišta brzine procesa na površini senzora to jest vremena uspostavljanja stabilne provodnosti. Razmatran je i uticaj parametara "impulsnog režima" na osetljivost senzora (na gasove) u konkretnom slučaju na ugljen–monoksid. Takođe je upoređivan rad senzora u kontinualnom i "impulsnom režimu" sa stanovišta potrošnje i snage disipacije (rasipanja) u toku rada.

TEMPERATURA I ADSORPCIONI PROCES

Katalitički efekti igraju jednu od najvažnijih uloga u detekciji gasova. Rad svih čvrstih gasnih senzora, u principu, se zasniva na reakciji gasa sa površinom čvrstog tela. Ovaj fenomen heterogene katalize povezan je sa adsorpcijom, prirodom i koncentracijom adsorbovanog gasa, dužinom veza nastalih pri adsorpciji i kinetici adsorpcionih procesa [3].

Fenomen adsorpcije se javlja kada atomi ili joni površine čvrste faze nemaju zasićena valentna i koordinaciona stanja, zbog čega čestice iz gasne faze adsorbuju na površini da bi smanjili slobodnu energiju sistema. Ukoliko je to privlačenje slabo, dolazi do fizičke adsorpcije (fizisorpcije) uz građenje slabih Van Der Waals–ovih veza, a ukoliko je to privlačenje jače dolazi do hemisorpcije (adsorpcija uz hemijske reakcije), uz građenje jakih jonskih ili kovalentnih veza [4]. Adsorpcija je pojava pri kojoj se "materijal" iz okružujuće fluidne sredine, koja se naziva adsorbat, adsorbuje na površinu čvrstog tela koja se u tom slučaju naziva adsorbent [5]. Kao rezultat ove pojave na površinskom sloju adsorbenta, povećava se koncentracija adsorobata.

Ukratko će biti opisani adsorpcioni procesi i njihova veza sa radnom temperaturom senzora da bi se lakše razumeli i diskutovali dobijeni rezultati.

Sa povećanjem radne temperature senzora raste broj elektrona koji sa donorskih nivoa prelaze u provodnu zonu. Naime, najviši donorski nivoi se nalaze na svega 0,03 eV ispod dna provodne zone [6,7], tako da je za njihovu ekscitaciju u provodnu zonu dovoljna temperatura od svega 70°C, dok je za elektrone iz najnižih donorskih nivoa potrebna temperatura od oko 1500°C. Na temperaturama ne mnogo većim od sobnih, deo elektrona sa donorskih nivoa nalazi se u provodnoj zoni i formira određenu provodnost za datu temperaturu.

Adresa autora: D.M. Dramlić, Institut za fiziku, 11080 Zemun, Pregrevica 118, E–mail: dramlic@phy.bg.ac.yu
Rad primljen: Januar 21, 2001.
Rad prihvaćen: Mart 23, 2001.

Pri nižim temperaturama molekuli kiseonika se adsorbuju na površini SnO_2 u neutralnom stanju, tj. procesom fizisorpcije, odnosno sa malim energijama vezivanja [8]. Kada se SnO_2 zagreje na dovoljno visoku temperaturu, dolazi do promene adsorpcije kiseonika na njegovoj površini. Proces sorpcije, u slučaju SnO_2, na povišenoj temperaturi, u suštini je proces hemisorpcije. Istovremeno, na njemu se odigrava adsorpcija i disocijacija molekula kiseonika. Kako je elektronski afinitet kiseonika veći nego kod SnO_2, elektroni iz unutrašnjosti poluprovodnika prelaze na površinu i vezuju se za adsorbovani kiseonik. Ovako adsorbovani atomi kiseonika na površini SnO_2 postaju površinski centri akceptorskog tipa. Oni zahvataju elektrone iz poluprovodnika (zbog elektronskog afiniteta), te u poluprovodniku blizu površne dolazi do nagomilavanje elektrona. Tako se stvara oblast prostornog naelektrisanja. Na taj način se na površini SnO_2 formira potencijalna barijera koja ima važnu ulogu pri određivanju provodnosti senzora. Barijera se povećava sa povećanjem gustine sorbovanog kiseonika (proces istovremene adsorpcije i jonizacije). Usled formiranja potencijalne barijere, stvara se unutrašnje (dipolno) polje koje ima smer da elektrone, vezane za akceptorske primesne centre, vrati u poluprovodnik. Zbog ovog polja, elektron trpi odbojnu silu, energija elektrona na površini veća je od one u poluprovodniku.

Na površini poluprovodnika gasovi se, uglavnom, ne adsorbuju kao joni, tako da na radnim temperaturama senzora (300–500 ^{o}C) nema dovoljnog "prekrivanja" površine fizisorbovanim molekulima gasa koji bi mogli značajno da utiču na provodnost poluprovodnika [8].

Kada molekul ugljen–monoksida ili nekog drugog redukcionog gasa, koji se nalazi u vazduhu, dođe u dodir sa površinom senzora nastaju oksido–redukcioni procesi. Prilikom interakcije molekula CO gasa sa površinom TGS senzora mogu se odvijati dva procesa. Prvi od njih je disocijacija molekula ugljen–monoksida, posle sorpcije na površini poluprovodnika [7,9]. Drugi proces je interakcija molekula ugljen–monoksida sa kiseonikom adsorbovanim na površini poluprovodnika [10].

Ugljen–monoksid hemijski reaguje sa adsorbovanim kiseonikom i, kao rezultat ove reakcije, oslobađa se ugljen–dioksid sa površine poluprovodnika. Kao posledica oslobađanja ugljen–dioksida, dolazi do istovremenog oslobađanja elektrona na površini koji su bili vezani za adsorbovani kiseonik. Pošto su elektroni oslobođeni, na njih deluje unutrašnje dipolno polje takvog smera da vraća elektrone u poluprovodnik, čime se menja koncentracija slobodnih nosilaca, a time i provodnost SnO_2. Pošto se broj nosilaca u provodnoj zoni povećava na račun smanjenja elektrona u oblasti naelektrisanja, dolazi do smanjenja krivljenja granica zona, odnosno povećanja provodnosti.

Procesi adsorpcije i desorpcije na površini senzora imaju uticaj na provodnost senzora, a obzirom da su ove pojave izrazito zavisne od temperature i koncentracije kiseonika, to je neophodno voditi računa o "optimalnoj" radnoj temperaturi senzora.

EKSPERIMENTALNA APARATURA I RADNI USLOVI

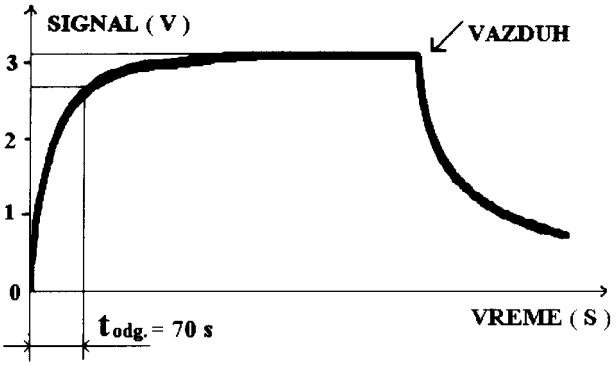
Šematski izgled korišćene aparature i njen detaljan opis dat je u literaturi [11]. Razlika između korišćene i prikazane aparature u literaturi [11] je u tome što je napajač grejača posedovao namenski konstruisan elektronski sklop koji mu je omogućavao da radi u impulsnom režimu.

U toku ispitivanja, senzor je bio izložen promenljivim i konstantnim parametrima. Konstantni parametri bili su: koncentracija ugljen–monoksida od 200 ppm, temperatura vazduha unutar eksperimentalne komore bila je 25°C, relativna vlažnost 65 % i koncentracija kiseonika 21 %. Promenljivi parametri (odnosili su se samo na sistem napajanja) tokom ispitivanja bili su: širina impulsa napajanja grejača (vreme trajanja impulsa t_i), naponski nivo impulsa napajanja (U_N) i širina pauze između dva uzastopna impulsa (vreme trajanja pauze t_p).

DOBIJENI REZULTATI I DISKUSIJA

Opisani mehanizam interakcije ugljen–monoksida sa površinom senzora, važi i za druge redukcione gasove. Kao posledica, često se javlja potpuno identična veličina promene provodnosti za različite gasove [12]. Zbog toga se poluprovodničkim senzorima, kao najveći nedostatak, pripisuje neselektivnost. Problem neselektivnosti ublažava se time što se SnO_2 senzorima prilikom tehnološke izrade dodaju, najčešće, plemeniti metali (Pt, Pd, Au, Ag), kao i neki drugi (Mn, Co, Ni, Cu, Ru, Rh) ili radom senzora na tzv. optimalnoj radnoj temperaturi za odredeni gas [13,14,15]. Obzirom da su korišćeni senzori bili komercijalni, nije se moglo uticati na vrstu i stepen dopiranja, već samo za promenu radne temperature. Promenom radne temperature menjaju se procesi na površini, tako da se može doći do optimalne radne temperature konkretno za svaki gas ili grupu gasova. Radna temperatura senzora, kao što je već rečeno, menja se promenom struje kroz grejač. Pronalaženjem adekvatnih parametara impulsnog režima, moguće je uspostaviti radnu temperaturu, na kojoj će adsorpcioni procesi biti dominantni čime se povećava osetljivost senzora.

Kriva odgovara senzora na ugljen–monoksid kada se nalazi u režimu kontinualnog napajanja grejača prikazana je na Slici 1. Napon napajanja grejača senzora u kontinualnom režimu iznosio je 5 V. U ovom slučaju vreme odgovora, t_{odg}, (što predstavlja vreme za koje senzor dostigne 90 % od svog stabilnog ili u literaturi poznatijeg pod nazivom saturacionog signala) iznosi 70 s. U "kontinualnom" režimu senzor je stalno izložen visokoj temperaturi, jer se grejač stalno napaja konstantnom strujom. Iz Tabele 1. vidimo da je u tom režimu "potrošnja" senzora najveća, što je bilo i očekivano, a takođe i snaga disipacije. Što se tiče snage disipacije, u sva četiri



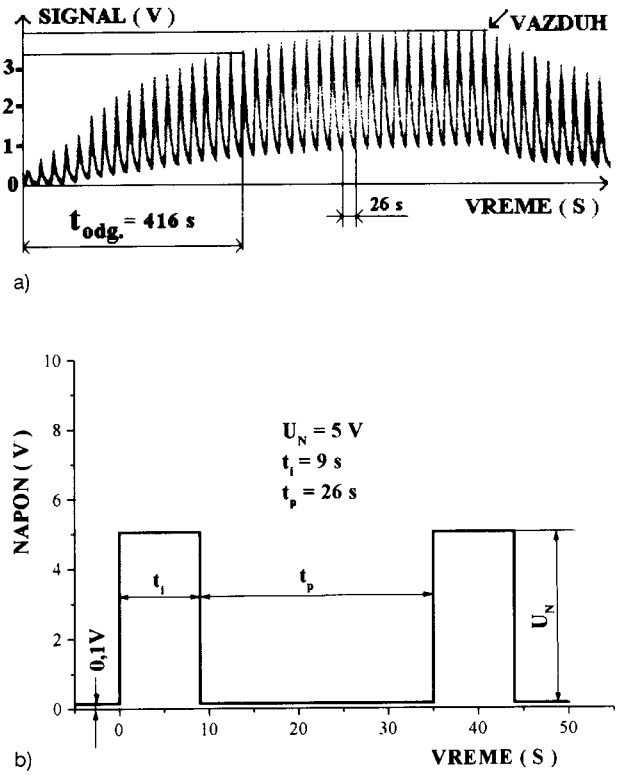
Slika 1. Odgovor TGS senzora za 200 ppm ugljen–monoksida u kontinualnom režimu rada grejača pri naponu napajanja senzora od 5 V
Fig. 1. Dynamic response of the TGS sensor for 200 ppm carbon monoxide in a continuous working regime of the heater for a sensor voltage of 5 V

Tabela 1. Dobijeni rezultati
Table 1. Obtained results

Parametri impulsnog režima prikazani na	Vreme odgovora za 200 ppm CO	"Potrošnja" senzora	Snaga rasipanja
	(s)	mWh	mW
Slika 1	70	980,00	1,56
Slika 2	416	243,00	1,31
Slika 3	350	330,30	1,35
Slika 4	45	287,25	1,07

ispitivana slučaja ona je bila zadovoljavajuća, jer se uklapala u preporuke proizvođača (max 15 mW).

Na Slici 2 prikazan je slučaj impulsnog režima kada je naponski nivo impulsa napajanja zadržan na 5 V (kao i kontinualnom), vreme trajanja impusa iznosila je 9 s, a vreme trajanja pauze između dva uzastopna impulsa iznosila je 26 s (U_N = 5 V; t_i = 9 s; t_p = 26 s). Odmah se može uočiti da odgovor senzora nije "glatka" kriva kao u predhodnom slučaju. U ovom slučaju kriva promene provodnosti senzora je "testerasta" kriva, što je posledica diskontinualnog napajanja grejača. Gornja ivica "testere" predstavljala bi odgovor senzora pri radnoj temperaturi koja bi se uspostavila za vreme trajanja impulsa napajanja, u ovom slučaju u periodu od 9 s. Donja ivica bi bila odgovor senzora na 200 ppm ugljen–monoksida, na radnoj temperaturi za vreme trajanja pauze. Razmak između dve "testere" na gornjoj ili donjoj ivici predstavlja pauzu i u ovom slučaju iznosi tačno 26 s. Ovo važi i za naredna dva slučaja. Za vreme pauze napon napajanja grejača je u ovom slučaju 0,1 V, što znači da napajanje nije u potpunosti prekinuto. Kada nastupi pauza u napajanju, površina senzora počinje da se hladi, kao posledica pada radne temperature tako da se procesi na površini senzora usporavaju što povlači smanjenje osetljivosti a time i provodnosti. I pored toga što se senzor i dalje nalazi u atmosferi ugljenmonoksida kao i u periodu

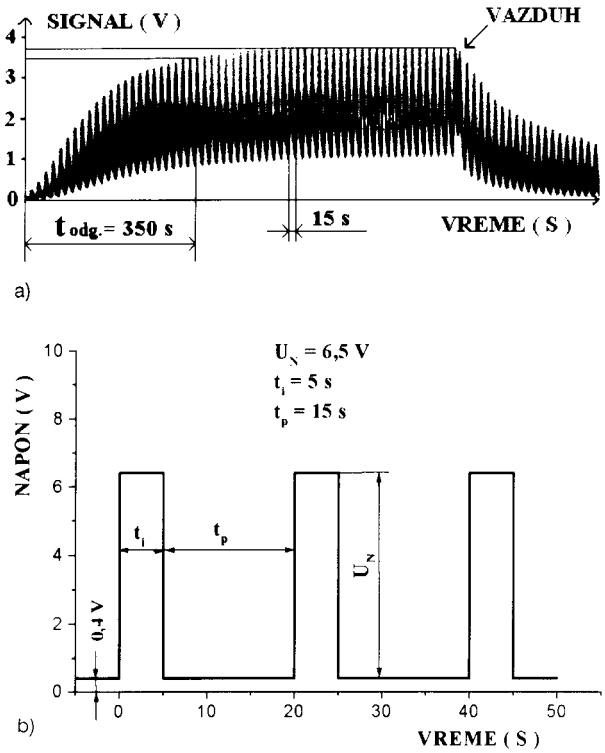


Slika 2. a) Odgovor TGS senzora za 200 ppm ugljen–monoksida u impulsnom režimu rada grejača, b) Parametri impulsnog režima U_N = 5 V; t_i = 9 s; t_p = 26 s.
Figure 2. a) Dynamic response of the TGS sensor for 200 ppm carbon monoxide in the impulsive working regime of the heater; b) Parameters of the impulsive regime U_N = 5 V; t_i = 9 s; t_p = 26 s.

trajanja impulsa, njegov signal u periodu trajanja pauze znatno je niži.

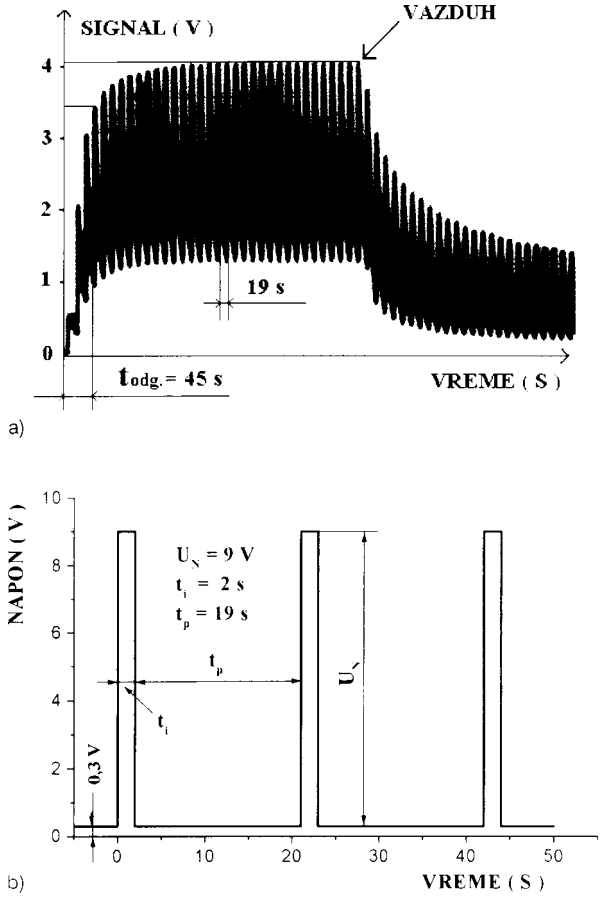
Kriva na Slici 2a) predstavlja promenu signala senzora pri datim parametrima impulsnog napajanja, dok su na Slici 2b) prikazani ti parametri. Iz ovog primera vidimo da parametri impulsnog režima nisu dobro odabrani jer vreme odgovora senzora iznosi 416 s što senzor čini veoma tromim i skoro neupotrebljivim u realnim uslovima. U ovom slučaju "potrošnja" senzora je najmanja što je posledica najduže pauze dok je snaga disipacije neznatno manja. Što se tiče osetljivosti senzora na ugljen–monoksid, stiče se utisak da je ona nešto bolja nego u predhodnom slučaju. Međutim, to ne mora biti tačno, jer su pauze između impulsa prilično velike pa može doći do efekta "početnog dejstva senzora". Naime efekat "početnig dejstva" uvek se javlja u trenutku uključenja senzora u električno kolo. U tom trenutku nagli porast, a zatim nešto sporiji pad provodnosti, do neke konstantne vrednosti u vazduhu, u vezi je sa razlikom energije potrebne za prelaz elektrona sa donorskog nivoa u provodnu zonu i energije koja je potrebna za intenzivniji proces hemisorpcije [8]. Na sobnoj temperaturi gustina elektrona u provodnoj zoni je mala. Međutim, kada se senzor "zagreje", elektroni sa donorskih nivoa vrlo brzo prelaze u provodnu zonu, tako da se njihova

gustina na površini značajno povećava. Do veoma brze ekscitacije donorskih nivoa dolazi zato što je za taj proces potrebna veoma mala energija. Zbog veoma brzog povećanja broja elektrona na površini, dolazi i do veoma brzog povećanja provodnosti poluprovodnika. S druge strane, slobodni elektroni na površini stupaju u interakciju sa prisutnim atomima kiseonika, tako da dolazi do njihove hemisorpcije na materijalu. Brzina adsorpcije kiseonika je mala u odnosu na brzinu ekscitacije donorskih nivoa jer je proces istovremene adsorpcije O_2 i disocijacije u O^- sporiji i zahteva znatno veću energiju. Provodnost senzora se drastično povećava sa porastom broja elektrona u provodnoj zoni, a zatim opada sa porastom adosrbovanog kiseonika. Ovaj proces, koji traje od trenutka uključenja senzora u električno kolo, pa sve dok vrednost provodnosti senzora ne dostigne konstantnu vrednost, naziva se "početno dejstvo" senzora. U literaturi se često naziva i vremenom stabilizacije senzora i, obično, iznosi od 60 do 90 s. Zbog tog efekta se mora voditi računa prilikom određivanja odnosa impuls–pauza. U predhodnom slučaju pauza je iznosila 26 s što je približno jednako polovini vremena stabilizacije senzora. To u suštini nije dobro jer se senzor može "podhladiti" u tom periodu, tako da kad stigne novi impuls napajanja on se ponaša kao da se tek uključuje.



Slika 3. a) Odgovor TGS senzora za 200 ppm ugljen–monoksida u impulsnom režimu rada grejača; b) Parametri impulsnog režima U_N = 6,5 V; t_i = 5 s; tp = 15 s

Figure 3. a) Dynamic response of the TGS sensor for 200 ppm carbon monoxide in the impulsive working regime of the heater; b) Parameters of the impulsive regime U_N = 6,5 V; t_i = 5 s; t_p = 15 s



Slika 4. a) Odgovor TGS senzora za 200 ppm ugljen–monoksida u impulsnom režimu rada grejača; b) Parametri impulsnog režima U_N = 9 V; t_i = 2 s; t_p = 19 s

Figure 4. a) Dynamic response of the TGS sensor for 200 ppm carbon monoxide in the impulsive working regime of the heater; b) Parameters of the impulsive regime U_N = 9 V; t_i = 2 s; t_p = 19 s

U narednom slučaju (Slika 3) parametri impulsnog režima bili su: naponski nivo impulsa 6,5 V, širina impulsa 5 s a pauza između impulsa 15 s. Vreme odgovora u ovom slučaju je nešto bolje nego u predhodnom (350 s), dok je potrošnja nešto veća a snaga disipacije kao i predhodnom slučaju. Osetljivost senzora u ovom slućaju je neznatno bolja nego u predhodnom (Slika 2), ali sa većom verovatnoćom da ne dolazi do "početnog dejstva" jer je pauza između impulsa skoro upola manja nego u prethodnom slučaju.

U narednom slučaju (Slika 4) parametri su bili sledeći: nivo impulsa 9 V, vreme trajanja impulsa 2 s, a pauza 19 s. Vreme uspostavljanja stabilne provodnosti u ovom slučaju je najkraće i iznosi 45 s što je brže nego i u kontinualnom režimu. Osetljivost senzora u ovom slučaju je znatno poboljšana. Potrošnja senzora, kao i snaga disipacije pri navedenim parametrima, je neznatno niža nego u predhodnom slučaju (Tabela 1).

ZAKLJUČAK

Iz ovih ispitivanja dolazi se do zaključaka da je moguće poluprovodničke gasne senzore koristiti u impul-

snom režimu rada i pored toga što oni po tehničkim karakteristikama nisu predviđeni za takav režim. Ovakvim režimom rada može se uticati na brzinu reagovanja, odnosno vreme odgovora senzora. Parametri impulsnog režima prikazani na Slici 4a, omogućuju skraćenje vremena odgovora, u odnosu na kontinualni režim, za 25 s. Takođe se smanjuje i potrošnja senzora za približno 700 mWh, uzimajući u obzir iste parametre. Očekivati je da se vreme života senzora produžava, s obzirom da grejač i površina senzora nisu permanentno izloženi visokoj temperaturi. Dobijeni rezultati daju osnovu za dalja ispitivanja (selektivnost, opseg primenljivosti, ometajući efekti, prag osetljivosti itd.), koja bi dovela do potvrde opravdanosti primene ovakvog režima rada senzora.

LITERATURA

[1] C. Nylander, J. Phys. E: Sci. Instrum., **18** (1985) 736–750.

[2] N. Taguchi, Japan, Patent, 45–38200, 1962.

[3] J.W. Davenport, P.J. Estrup, "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", Vol. 3, Eds. D.A. King and D.P. Woodruff, Elsevier, Amsterdam, 1990.

[4] V. Dondur, "Hemijska kinetika", Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1992.

[5] M.J.D. Low, Chem. Rev., **60** (1960) 276–312.

[6] G. Heiland, Sensors and Actuators, **2** (1982) 343–361.

[7] R.B. Cooper, G.N. Advani, A.G. Jordan, J. Electronic Mat., **10** (1981) 455–472.

[8] P.K. Clifford, Mechanisms of Gas Detection by Metal Oxide Surffaces, PhD, Carnegie–Mellon University, Pittsburgh, 1981.

[9] D.M. Dramlić, Hem. Ind., **49** (3) (1995) 105–108.

[10] D.M. Dramlić, I.S. Ćirić, Izmer. Teh., **11** (1996) 39–42.

[11] D.M. Dramlić, Hem. Ind., **53** (2–3) (1999) 62–68.

[12] J.G. Firth. A. Jones, T.A. Jones, Ann. Occup. Hyg., **18** (1975) 63–68.

[13] R. Lalauze, C. Pijolat, Sensors and Actuators, **5** (1984) 55–63.

[14] M. Nitta, S. Ohtani, M. Haradome, J. Electronic Mat., **8** (4) (1980) 727–743.

[15] M. Nitta, M. Haradome, J. Electronic Mat., **9** (5) (1979) 571–579.

SUMMARY

IMPULSIVE WORKING REGIME OF TGS SEMICONDUCTOR GAS SENSORS

(Scientific paper)

Dragan M. Dramlić[1], Marko M. Vukolić[2]
[1]Institute of physics, Zemun, [2]Beogas Aquaterm, Beograd

By changing the surface temperature of a semiconductor gas sensor, the rate of adsorption and desorption of gases on their surface can also be changed. The use of semiconductor gas sensors up to the present has been limited to constant temperatures of operation. This has usually been achieved by knowing the constant current through the "heater" of the sensor. This paper presents an "impulsive" working regime in which the heater temperature of the TGS gas sensor is not constant. The behaviour of the sensor in this regime for the case of carbon monoxide detection was tested.

Key words: Semiconductor sensor • Impulsive working regime • Adsorption • Desorption • Carbon-monoxide •
Ključne reči: Poluprovodnički senzor • Impulsni režim rada • Adsorpcija • Desorpcija • Ugljen–monoksid •