

# FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SEMICONDUCTIVE TIN DIOXIDE GAS SENSOR

**Imrich Gablech**

Master Degree Programme (2), FEEC BUT

E-mail: xgable00@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Jan Prášek

E-mail: prasek@feec.vutbr.cz

**Abstract:** This paper is aimed at semiconductive gas sensors based on tin dioxide for isobutane detection in the atmosphere. It describes gas sensor construction and characterization. In the conclusion differences in functionality between modified and unmodified gas sensor are described.

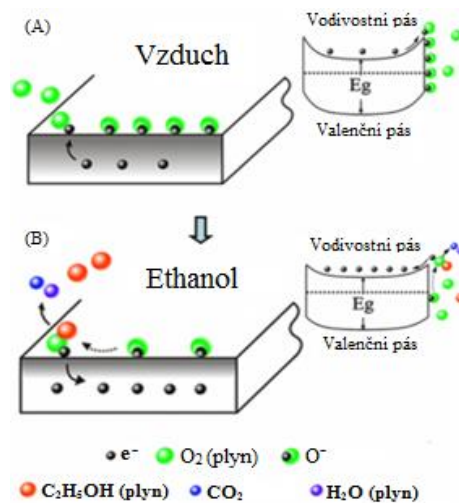
**Keywords:** semiconductor gas sensor, tin dioxide, carbon nanotubes, isobutane detection

## 1. ÚVOD

V dnešní době je stále více míst, kde se mohou vyskytovat nebezpečné výbušné plyny, jako je například butan nebo metan, které mohou ohrozit majetek nebo lidské životy. Proto je nezbytné tyto plyny detekovat již při nízkých koncentracích a v nejkratším možném čase, aby bylo možno včas předejít krizové situaci. K tomuto účelu je nutné vytvořit dostatečně citlivý a spolehlivý senzor.

## 2. PRINCIP FUNKCE POLOVIČOVÉHO $\text{SnO}_2$ SENZORU

Senzor pracuje na principu tzv. chemisorpce. Jedná se o chemickou vazbu mezi molekulami plynu a povrchem aktivní vrstvy. Tato vazba je mnohem pevnější než absorpce nebo adsorpce a vyžaduje určitou aktivační energii, a proto je nutné senzor vyhřívat na určitou teplotu, která je obvykle v rozmezí 150 - 450 °C. V případě popisovaného senzoru je aktivní vrstva v základním stavu pokryta anionty kyslíku, které odčerpají elektrony z polovodiče. Za přítomnosti redukčního plynu, jako je například metan nebo isobutan, dojde k chemické reakci. Produkty této reakce jsou oxid uhličitý, vodní pára a přebytečný náboj, který zvýší vodivost vrstvy (viz obrázek 1). U vyrobeného senzoru je tato změna detekována jako změna odporu aktivní vrstvy, jedná se tedy o senzor patřící do kategorie tzv. chemorezistorů. [1][2]



**Obrázek 1:** Princip chemisorpce polovodičového senzoru [3]

### 3. VYHŘÍVACÍ PODLOŽKA SENZORU

Vzhledem k nutnosti vyhřívát senzor až na teplotu dosahující 450 °C musí být využito technologie, která spolehlivě tuto potřebu umožní. Vyhřívací podložka proto byla realizována kombinací tlustovrstvé a LTCC technologie (viz obrázek 2).



**Obrázek 2:** LTCC podložka s heaterem z horní a spodní strany včetně realizace na pouzdře

Do rámečku vyhřívané LTCC podložky s topným elementem z platinové pasty ESL 5545-G lze upevnit křemíkový nebo keramický substrát s nanosenou aktivní vrstvou o maximálním rozměru 8 × 8 mm. Tento substrát je mechanicky zafixován pomocí tlustovrstvé pasty Ferro 11-036. Vodivé propojení je realizováno pomocí wirebondingu mezi zlatými ploškami na substrátu a na LTCC podložce. Podložka je připevněna ke kovarovému pouzdru TO-8 od firmy SCHOTT pomocí tlustovrstvé AgPd pasty (viz obrázek 2).

### 4. INTERDIGITÁLNÍ STRUKTURA

Pro dosažení vyšší citlivosti byly pomocí tenkovrstvé technologie na křemíkovém substrátu o tloušťce 525 μm se 475 nm vrstvou oxidu křemičitého zhotoveny hřebínkové elektrody, které zaujímají plochu 6 x 6 mm. Mezi jednotlivými 100 μm širokými hřebínky jsou mezery 50 μm (viz obrázek 3).



**Obrázek 3:** Celkový návrh, detail návrhu a zhotovený substrát s interdigitální strukturou

Hřebínkové elektrody jsou tvořeny 100 nm vrstvou titanu, která má vysokou teplotní odolnost a zároveň slouží jako adhezivní vrstva pro zlato. Na titanovou vrstvu bylo napařeno 250 nm zlata, které zvyšuje vodivost elektrod a umožňuje kontaktování zlatým drátkem metodou wirebondingu.

### 5. VÝROBA AKTIVNÍ VRSTVY

Byly vyrobeny celkem 3 typy aktivních vrstev – 1 nemodifikovaná (SnO<sub>2</sub> – 100 hm%) a 2 modifikované vícecestnými uhlíkovými nanotrubicemi (SnO<sub>2</sub>/MWCNTs - 1,5 hm% a SnO<sub>2</sub>/MWCNTs - 3,0 hm%). Vrstvy byly nastříkány na křemíkový substrát s interdigitálními elektrodami z 1 ml suspenze nanoprášku od firmy Sigma Aldrich rozptýleného v dimethylformamidu (viz obrázek 4).

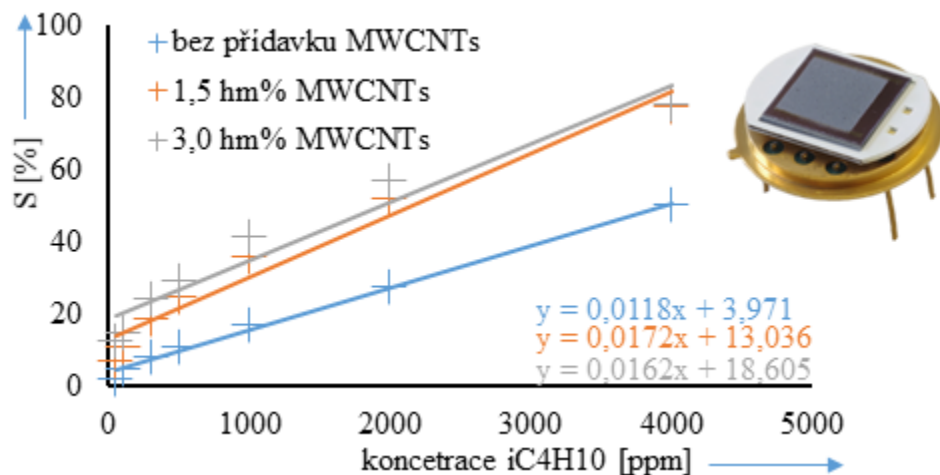


**Obrázek 4:** Nastříkané aktivní vrstvy (zleva: bez modifikace; 1,5% MWCNTs a 3,0% MWCNTs)

Senzory byly poté vloženy na 48 hodin při teplotě 450 °C do vakuové pece, aby došlo ke stabilizaci aktivní vrstvy a částečnému ustálení odporu. Po vyjmutí z vakuové pece byly senzory vloženy do testovací plynové stanice, do které byl přiváděn proud plynů (500 ml/min) a vyhřátý na 350 °C, aby došlo k úplné stabilizaci vrstvy. Stabilizace nastala cca 4 hodiny po střídání průtoku syntetického vzduchu a syntetického vzduchu s příměsí 2500 ppm isobutanu.

## 6. CHARAKTERIZACE SENZORŮ

Senzory byly charakterizovány při teplotě 350 °C na detekci isobutanu v rozmezí koncentrací od 50 ppm do 4000 ppm v syntetickém vzduchu. Po změně koncentrace nastalo ustálení odporu aktivní vrstvy vždy nejdéle do 120 sekund. Z naměřených hodnot byl sestrojen graf s kalibračními křivkami, ze kterého je zřejmá vyšší citlivost modifikovaných aktivních vrstev (viz obrázek 5).



**Obrázek 5:** Graf kalibračních křivek aktivních vrstev včetně kompletně zhotoveného senzoru

## 7. ZÁVĚR

Ze získaných výsledků měření je patrné, že modifikované senzory mají vyšší citlivost, což umožňuje detekci nižších koncentrací (50 ppm a 100 ppm) isobutanu v syntetickém vzduchu. Nemodifikovaný senzor dosahoval uspokojivé citlivosti (8,01 %) až při koncentraci 300 ppm. Všechny tři typy senzorů by byly schopné včasné detekce isobutanu, protože meze výbušnosti isobutanu ve vzduchu jsou cca 1,4 až 8,3 objemových %, tedy 14000 až 83000 ppm.

## PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl na infrastruktuře výzkumného centra SIX CZ.1.05/2.1.00/03.0072 a za podpory projektu GAČR P205/10/1374.

## REFERENCE

- [1] HUSÁK, M.: Mikrosenzory a mikroaktuátory. Praha, Academia, 2008, ISBN 978-80-200-1478-8-0
- [2] VYSLOUŽIL, F.: Vodivostní senzory. Vysoká škola chemickotechnologická v Praze, Fakulta chemicko – inženýrská, Ústav fyziky a měřicí techniky, 2010, Dostupné na Internetu: [http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/na\\_no/predmety/senzory/09\\_vodivostni\\_senzory.pdf](http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/na_no/predmety/senzory/09_vodivostni_senzory.pdf)
- [3] ZHANG , Y., et al.: The ethanol sensing characteristics of ZnO thin films with low operating temperatures synthesized by pulsed laser deposition . Measurement Science and Technology. 2012, vydání 23, č. 10, Dostupné na internetu: <http://iopscience.iop.org/0957-0233/23/10/105107>