

Poglavlje 4

Gasni Senzori u čvrstom stanju

Kada su naučnici vršili istraživanja u vezi sa poluprovodničkim $p-n$ spojevima³, oni su ustanovili da su ovi spojevi osjetljivi na spoljašnje okolne gasove. U to vreme, ovakvo ponašanje je tretirano kao problem. Ovaj problem, međutim, je rešen zatvaranjem poluprovodničkog čipa tako da isti više nije izložen spoljašnjoj atmosferi.

Zatim, neuspešni pokušaji su vršeni da bi se iskoristila osjetljivost poluprovodničkog spoja kao uređaja za gasnu detekciju.

Ovo nije uspevalo sve do 1968 kada je Mr. N. Taguchi izbacio na tržište jednostavni poluprovodnik, ili senzor u čvrstom stanju, za detekciju ugljovodonika u LEL opsegu zapaljivosti. Namena je bila obezbeđivanje alternative popularnim katalitičkim senzorima sa perlom, koji su bolovali od par problema, uključujući gubitak osjetljivosti tokom vremena zbog trovanja i pregorevanja kada su izloženi visokim gasnim koncentracijama.



Slika 1. Senzor u čvrstom stanju za detekciju više od sto toksičnih gasova

1972, International Sensor Technology (IST) iz Irvina, Kalifornija predstavio je senzor u čvrstom stanju za detekciju vodonik-sulfida za opseg 0-10 ppm. Par godina kasnije, IST je razvio senzore u čvrstom stanju za detekciju više od 100 različitih opasnih gasova za niske ppm nivoe. Ovo je bio značajni razvoj, pošto je OSHA osnovana otprilike u isto vreme i počeo da reguliše dozvoljene nivoe gasnih koncentracija za zaštitu na radu.

Danas, su senzori u čvrstom stanju dostupni za detekciju više od 150 različitih gasova, uključujući i senzore za gasove koji se jedino mogu detektovati pomoću skupih analitičkih instrumenata.

Sada postoji par proizvođača senzora u čvrstom stanju, ali svaki senzor poseduje različite karakteristike i različiti proizvođači nude različite nivoe osobina i kvaliteta. Pravilno proizvedeni, senzori u čvrstom stanju nude vrlo dug životni vek. Nije neuobičajena pojava da se sretnu potpuno funkcionalni senzori koji su instalirani pre 30 godina.

Popularizacija upotrebe senzora u čvrstom stanju. Tokom ranih 1980-ih, Japan je usvojio zakon koji nalaže instalaciju gasnih detektora u stanovima i kućama u kojima se koriste plinske boce. Za ovo ogromno tržište, takmičili su se poluprovodnički i katalitiki senzori sa perlom.

³ Pozitivni i negativni spojevi u poluprovodniku

Iako su postojala početna negodovanja oko senzora u čvrstom stanju zbog pojave lažnih alarma, oni su ubedljivo prevagnuli zbog njihovog dugog životnog veka.

Pošto katalitički senzori sagorevaju gas koji detektuju, senzorski materijal se troši i menja u radu i senzor na kraju pregoreva.

Kod senzora u čvrstom stanju, sa druge strane, gas se jednostavno “adsorbuje” na senzorskoj površini, menjajući otpor senzorskog materijala. Kada gasa nestane, senzor se vraća u njegovo originalno stanje. Nikakav senzorski materijal se ne troši tokom rada, i zbog toga senzori u čvrstom stanju poseduju dug životni vek.

Nakon par godina upotrebe, katalitički senzori su postali manje popularni za ovakve primene zbog potrebe za šestom zamenom senzora.

Princip Rada

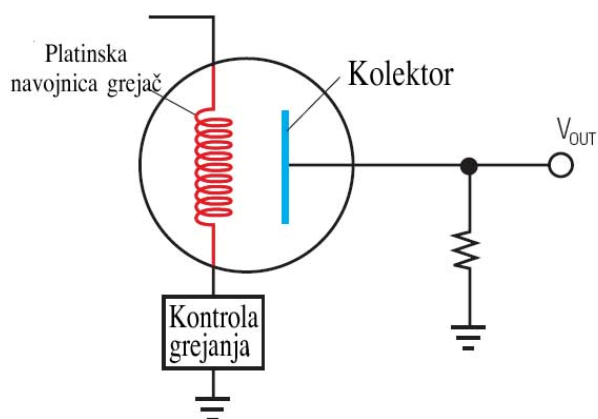
Senzor u čvrstom stanju se sastoji od jednog ili više oksida prelaznih metala, kao što su kalajni oksid, aluminijumski oksid, itd. Ovi metalni oksidi su pripremljeni i obrađeni u masu koja se koristi za pravljenje senzora sa perlom. Alternativno, debeli ili tanki film-čip senzori se prave kada se metalni oksidi depoziciraju u vakuumu na silicijumski čip, na sličan način kao kod proizvodnje poluprovodnika.

Grejni element se koristi za regulaciju temperature senzora, pošto gotovi senzori pokazuju različitu karakteristiku odziva na gasove na različitim temperaturama. Ovaj grejni element može biti žica od platine ili njene legure, otpornog metalnog oksida, ili tankog sloja depozicionirane platine. Senzor zatim radi na specifično visokoj temperaturi koja određuje specifične karakteristike gotovog senzora.

U prisustvu gasa, metalni oksid izaziva disocijaciju gasa na naelektrisane jone ili komplekse koji rezultuju prebacivanjem elektrona. Ugrađeni grejač, koji greje metal-oksidni materijal na radnu temperaturu koja je optimalna za gas koji se detektuje, je regulisan i kontrolisan od strane odgovarajućeg elektroskog kola.

Par prednaponskih elektroda su ugrađene u metalni oksid za merenje njegovih promena u provodnosti. Promene u provodnosti senzora izazvane interakcijom sa gasnim molekulima se mere kao signal. Tipično, senzor u čvrstom stanju daje vrlo jak signal, a naročito pri visokim gasnim koncentracijama.

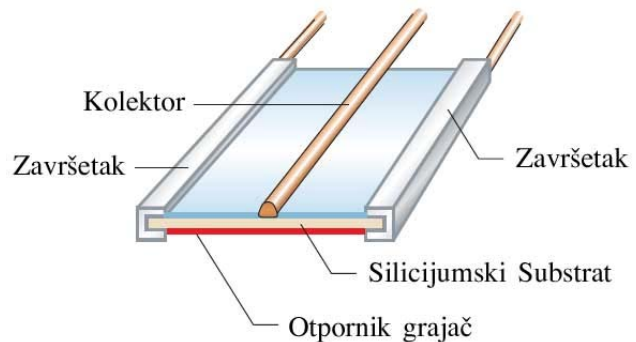
Postoje razni načini proizvodnje senzora u čvrstom stanju, svaki raspored čini karakteristike različitim.



Slika 2. Šematski dijagram tipa senzora sa perlom

Dva tipična načina su sledeća:

1. *Tip senzora sa perlom (Slika 2)*
2. *Čip-tip senzora (Slika 3)*



Slika 3. Čip-tip senzora

Većina senzora u čvrstom stanju poseduje tri ili četiri nožice, u zavisnosti od toga kako su povezane elektrode za grejanje i merenje.

Karakteristike

Senzori u čvrstom stanju su najprilagodljiviji od svih senzora, pošto oni detektuju širok spektar gasova, i mogu se koristiti u puno različitih primena. Različite karakteristike odziva su postignute upotrebom različitih poluprovodnih materijala, procesnih tehnika, i radnom temperaturom senzora.

Među jedinstvene atribute senzora u čvrstom stanju su sposobnosti senzora da detektuje i niske ppm nivoe gasova, kao i visoke zapaljive nivoe.

Dugovečnost. Najjača strana senzora u čvrstom stanju je njihov dug životni vek, pošto senzor tipično traje 10 godina ili duže kod primena u čistim uslovima. Ovo je velika prednost u poređenju sa ostalim tipovima senzora, kao što su katalitički sa perlom ili elektrohemiski senzori, koji tipično traju samo od jedne do dve godine.

Međutim, dok senzori u čvrstom stanju poseduju duži životni vek, oni su takođe osetljiviji na interferentne gasove od drugih tipova senzora. Zbog toga, u primenama gde su ostali gasovi prisutni, senzori u čvrstom stanju mogu aktivirati lažne alarme.

U određenim slučajevima, interferencije od ostalih gasova se minimizuju upotrebom odgovarajućih materijala za filtraciju koji absorbuju sve ostale gasove izuzev gasa koji se detektuje.

Na primer, senzor u čvrstom stanju za monitoring ugljen-monoksida i vodonika se može opremiti sa filterom sa aktivnim ugljem koji eliminiše većinu interferentnih gasova. Na ovaj način senzor radi vrlo dobro i postaje veoma selektivan za ova dva gasa.

Prilagodljivost. Prilagodljivost senzora u čvrstom stanju je jedna od njegovih glavnih prednosti. Na primer, u hemiskim postrojenjima, gas monitoring sistem može obuhvatati monitoring puno različitih gasova i opsega, ili čak istog gasa u više opsega.

Često, niži opsezi se moraju nadgledati za određene gasove za toksične koncentracije dok istovremeno, isti gas mora da se prati u zapaljivom opsegu za eksplozivne koncentracije.

Senzor u čvrstom stanju je sposoban da detektuje gas u oba opsega. Ovo u mnogome pojednostavljuje dizajn sistema i neophodno održavanje jer eliminiše ili minimizuje upotrebu višestrukih senzorskih tehnologija koje se moraju projektovati i održavati posebno.

Lista gasova koji se mogu detektovati upotrebom IST-ovih senzora u čvrstom stanju je prikazana u Tabeli 1.

Tipični ppm opsezi koji se biraju su tri do pet puta veći od dozvoljene granice izloženosti za osmočasovno radno vreme ili opsezi koji se mogu bazirati na osetljivosti kao i na karakteristici interferencija senzora, koja je najpraktičnija za praktičnu primenu.

Tipične Karakteristike za senzore u čvrstom stanju

Preciznost: 3 do 10% punog opsega

Vreme odziva: T_{80} opsezi od 20 sek. do 90 sekundi

Temper. opseg: -20°C to $+50^{\circ}\text{C}$

Vlažnost: 5–9%

Životni vek: 10+ godina

Potrošnja: Približno 300mW

*Realne vrednosti će varirati u zavisnosti od gasa i opsega

Tabela 1: IST-ova lista gasova za senzore

GAS	PUN OPSEG		GAS	PUN OPSEG	
	Nizi ppm iii višiji	LEL		Nizi ppm iii višiji	LEL
Acetic Acid	100	—	Deuterium	—	yes
Acetone	100	yes	Diborane	10	—
Acetonitrile	100	—	Dibromoethane	50	—
Acetylene	50	yes	Dibutylamine	—	yes
Acrolein (Acrylaldehyde)	50	—	Dichloroethane (EDC)	50	yes
Acrylic Acid	100	—	Dichlorofluoroethane	100	—
Acrylonitrile	50	yes	Dichloropentadiene	50	—
Allyl Alcohol	—	yes	Dichlorosilane	50	—
Allyl Chloride	200	—	Diesel Fuel	50	yes
Ammonia	x50	yes	Diethyl Benzene	—	yes
Anisole	100	—	Diethyl Sulfide	10	—
Arsenic Pentafluoride	5	—	Difluorochloroethane	—	yes
Arsine	1	—	Difluoroethane (152A)	—	yes
Benzene	50	yes	Dimethyl Ether	—	yes
Bophenyl	50	yes	Dimethylamine (DMA)	20	—
Boron Trichloride	500	—	Epichlorohydrin	50	—
Boron Trifluoride	500	—	Ethane	1000	—
Bromine	20	—	Ethanol	200	yes
Butadiene	50	yes	Ethyl Acetate	200	yes
Butane	400	yes	Ethyl Benzene	200	yes
Butanol	1000	yes	Ethyl Chloride	100	yes
Butene	—	yes	Ethyl Ether	100	yes
Butyl Acetate	100	yes	Ethylene	100	yes
Carbon Disulfide	50	—	Ethylene Oxide	5	yes
Carbon Monoxide	50	yes	Fluorine	20	—
Carbon Tetrachloride	50	—	Formaldehyde	15	—
Cellosolve acetate	100	—	Freon-11	1000	—
Chlorine	10	—	Freon-12	100	—
Chlorine Dioxide	10	—	Freon-22	100	—
Chlorobutadiene	—	yes	Freon-113	100	—
Chloroethanol	200	—	Freon-114	1000	—
Chloroform	50	—	Freon-123	1000	—
Chlorotrifluoroethylene	—	yes	Fuel Oil or Kerosene	—	yes
Cumene	—	yes	Gasoline	100	yes
Cyanogen Chloride	20	—	Germane	10	—
Cyclohexane	100	yes	Heptane	1000	yes
Cyclopentane	50	—	Hexane	50	yes
Hexane	100	yes	Nitric Oxide	20	—
Hydrazine	5	—	Nitrogen Dioxide	20	—
Hydrogen	50	yes	Nitrogen Trifluoride	50	—
Hydrogen Bromide	50	—	Nonane	2000	—
Hydrogen Chloride	50	—	Pentane	200	yes
Hydrogen Cyanide	20	—	Perchloroethylene	200	—
Hydrogen Fluoride	20	—	Phenol	100	—
Hydrogen Sulfide	5	yes	Phosgene	50	—
Isobutane	1000	yes	Phosphine	3	—
Isobutylene	—	yes	Phosphorus Oxychloride	200	—
Isopentane	1000	—	Picoline	—	yes
Isoprene	—	yes	Propane	100	yes
Isopropanol	200	yes	Propylene	100	yes
JP4	1000	yes	Propylene Oxide	100	yes
JP5	1000	yes	Silane	10	—
Methane	100	yes	Silicon Tetrachloride	1000	—
Methanol	200	yes	Silicon Tetrafluoride	1000	—
Methyl Acetate	30	—	Styrene	200	yes
Methyl Acrylate	60	—	Sulfur Dioxide	50	—
Methyl Bromide	20	—	Tetrahydrofuran	200	yes
Methyl Butanol	—	yes	Tetraline	100	—
Methyl Cellosolve	—	yes	Toluene	50	yes
Methyl Chloride	100	yes	Toluene Diisocyanate	15	—
Methyl Ethyl Ketone	100	yes	Trichloroethane	50	—
Methyl Hydrazine	5	—	Trichloroethylene	50	yes
Methyl Isobutyl Ketone	200	yes	Triethylamine (TEA)	100	—
Methyl Mercaptan	30	—	Trifluoroethanol	25	—
Methyl Methacrylate	100	yes	Trimethylamine (TMA)	50	—
Methyl-Tert Butyl Ether	—	yes	Tungsten Hexafluoride	50	—
Methylene Chloride	20	yes	Turpentine	—	yes
Mineral Spirits	200	yes	Vinyl Acetate	1000	yes
Monochlorobenzene	—	yes	Vinyl Chloride	20	yes
Monoethylamine	30	—	Vinylidene Chloride	50	—
Morpholine	500	—	Xylene	100	—
Naptha	1000	yes			
Natural Gas	1000	yes			