

4: CHEMOCONDUTTORI

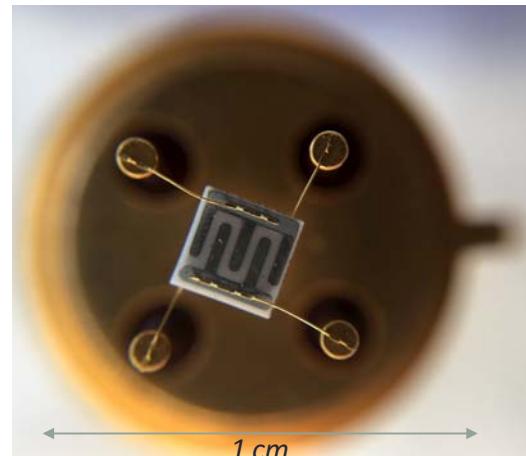
- Trasduttore di conducibilità
- Ossidi metallici semiconduttori
- Condizionamento della temperatura
 - Microriscaldatori integrati
- Il caso dell'ossido di stagno
 - Modello di sensibilità
 - doping con metalli catalitici
 - Film spesso e film sottile
 - Esempi commerciali
 - Modulazione termica
 - Materiali nanostrutturati
- Nanostrutture organico-MOx
- Nanotubi di carbonio e grafene
- Polimeri conduttori
 - Organic Thin Film Transistors

Relazione tra sensibilità chimica e conducibilità

- In alcuni materiali, l'adsorbimento in superficie di molecole altera la conducibilità elettrica
 - Simile al doping dei semiconduttori ma limitato alla superficie
- Tutti questi materiali sono semiconduttori:
 - Ossidi Metallici Semiconduttori
 - Chemisorbimento
 - Catalisi eterogenea
 - Conduttori organici: polimeri e film molecolari
 - Adsorbimento
 - Trasferimento di carica
 - Interazione eletrostatica (dipolo molecolare)
- Per i meccanismi di catalisi è necessario condizionare la temperatura di operazione
- Misura in d.c. o in a.c.
 - Resistenza o impedenza

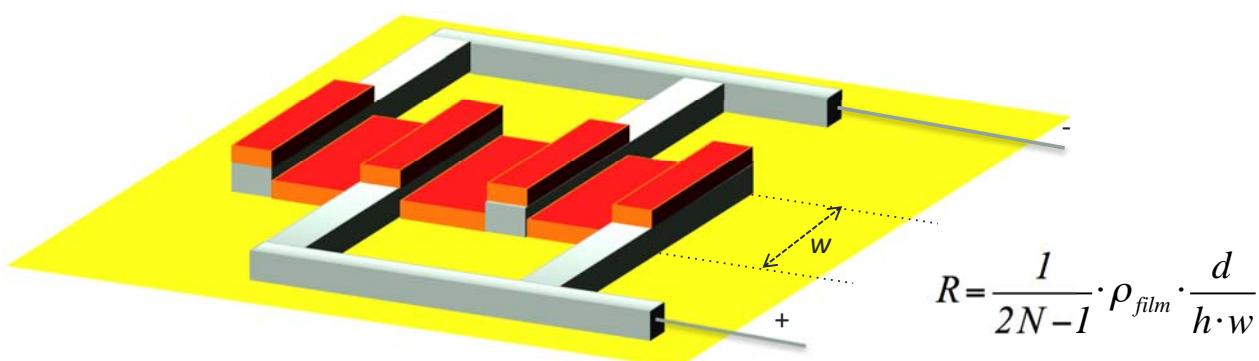
Trasduttore di impedenza

- La conducibilità del materiale sensibile è misurata attraverso una coppia di elettrodi
 - Tipicamente interdigitati per ridurre la resistenza totale
- La giunzione elettrodo/materiale sensibile può dar luogo a giunzioni rettificanti che inficiano il comportamento del sensore.
- Il substrato molto più isolante del film sensibile isolante assicura che la corrente scorra nel materiale.
 - Condizione non sempre incontrata nei materiali organici ed in alcuni ossidi metallici.



Trasduttore interdigitato

- Spessore del film < spessore dell'elettrodo



Spessore del film: h

Spessore dell'elettrodo >h

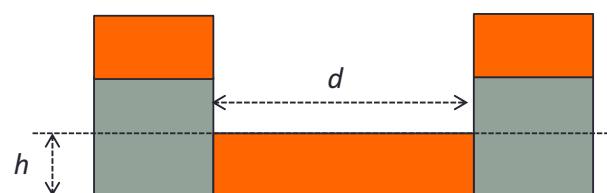
Distanza tra gli elettrodi: d

Lunghezza degli elettrodi: w

Resistività del film: r

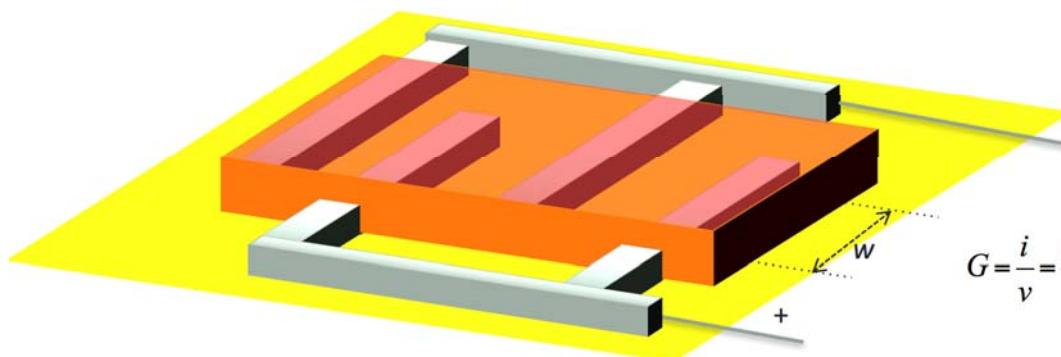
Numero di elettrodi: N

Coppia di resistenze in parallelo: 2N-1



Trasduttore interdigitato

- Spessore del film > spessore dell'elettrodo



$$G = \frac{i}{v} = \frac{\sigma_o}{\pi} N \cdot \ln \left[\frac{I + \sqrt{I + w^2/d^2}}{w/2d} \right]$$



Semiconduttori e adsorbimento di gas

ANALYTICAL CHEMISTRY VOL. 34, NO. 11, OCTOBER 1962

THE BELL SYSTEM
TECHNICAL JOURNAL

VOLUME XXXII JANUARY NUMBER 1

Copyright, 1962, American Telephone and Telegraph Company

Surface Properties of Germanium

By WALTER H. BRATTAIN* and JOHN BARDEEN†
(Manuscript received September 3, 1962)

The contact potential (c.p.) and the change of contact potential with illumination ($\Delta c.p.$) of several germanium surfaces have been measured. The reference electrode used was platinum. It was found that the c.p. could be cycled between two extremes about 0.5 volts apart by changing the gaseous ambient. Ozone or peroxide vapors gave the c.p. extreme corresponding to the largest dipole at the Ge surface. Vapors with OH radicals produced the other extreme. There is a one to one correlation between c.p. and $(\Delta c.p.)_L$. For 12-ohm cm n-type Ge $(\Delta c.p.)_L$ was large and positive when the surface dipole was largest, decreased to zero and became slightly negative as the surface dipole decreased to its smallest value. The variation for 12-ohm cm p-type Ge was just opposite as regards both sign and dependence on surface dipole. The surface recombination velocity was found to be independent of c.p. For a chemically prepared surface it was 50-70 cm/sec and 180-200 cm/sec for n and p-type surfaces respectively. A theory is given that explains the results in terms of surface traps, N_s per cm^2 donor-type traps near the conduction band and N_b per cm^2 acceptor-type traps near the filled band. A quantitative fit with experiment is obtained with only one free parameter. The results are direct evidence for the existence of a space charge layer at the free surface of a semiconductor.

A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films

TETSURO SEIYAMA
AKIO KATO
KIYOSHI FUJISHI
MASANORI NAGATANI

Department of Applied Chemistry
Faculty of Engineering
Kyushu University
Hakozaki-machi
Fukuoka-shi, Japan

RECEIVED for review May 3, 1962.
Accepted August 10, 1962.

in some degree, the authors found that at high temperatures (near 400°C) the adsorption and successive desorption processes on the surface of semiconductors take place very rapidly and may indicate a marked change in electrical conductivity by the use of thin film semiconductors. This property of thin films is applicable to the detection of gaseous components.

Therefore, the authors attempted to use thin films as a gas chromatographic detector instead of the ordinary thermal conductivity cell. The experimental arrangement is simple (Figure 1). The current, depending

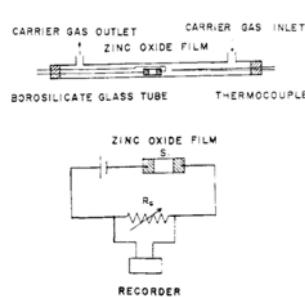


Figure 1. Experimental arrangement

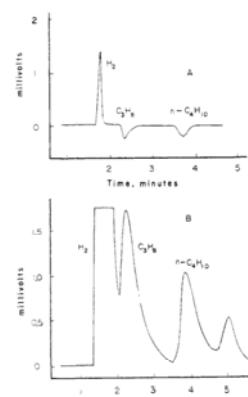
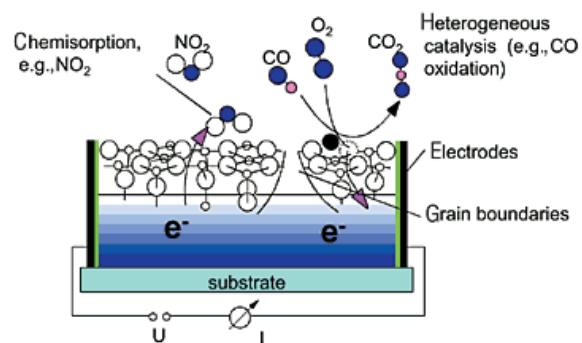


Figure 3. Results of a gas mixture (50% H_2 + 50% C_2H_6 + 5.5% $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$) using thermal conductivity cell (A) and zinc oxide film (B)

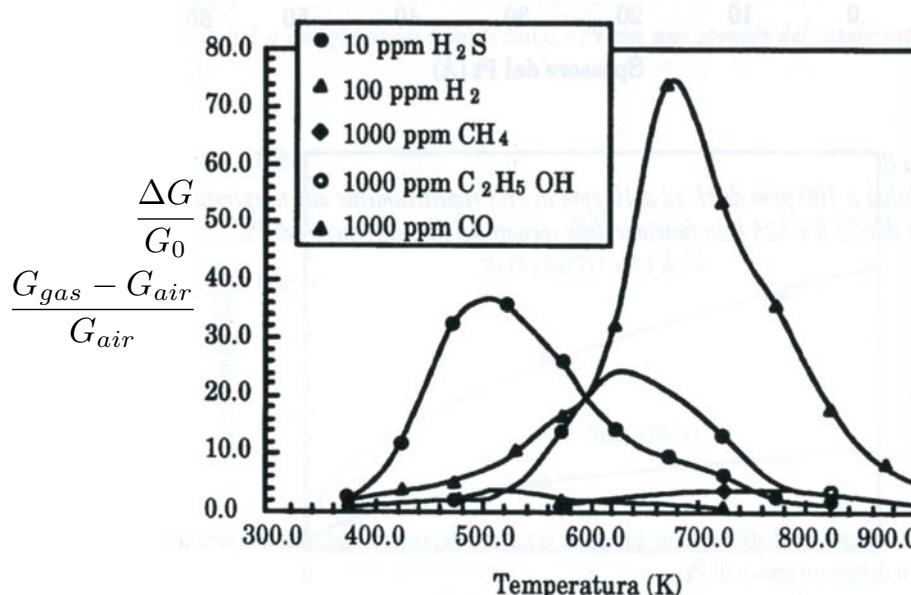
Ossidi metallici semiconduttori (MO_x)

- La conducibilità elettrica in questi materiali cambia in conseguenza dei fenomeni di chemisorbimento e di catalisi eterogenea che avvengono all'interfaccia con la fase gassosa.
- La sensibilità si attiva ad alta temperatura: $T=100 - 400^\circ\text{C}$.
- Questi sensori sono maggiormente sensibili verso gas combustibili (es. CH_4) e inquinanti ambientali (es. CO , NO_2).
- SnO_2 è l'ossido semiconduttore par excellence. Altri ossidi importanti sono: ZnO , TiO_2 , In_2O_3 , WO_3 , Fe_2O_3 e Ga_2O_3 .

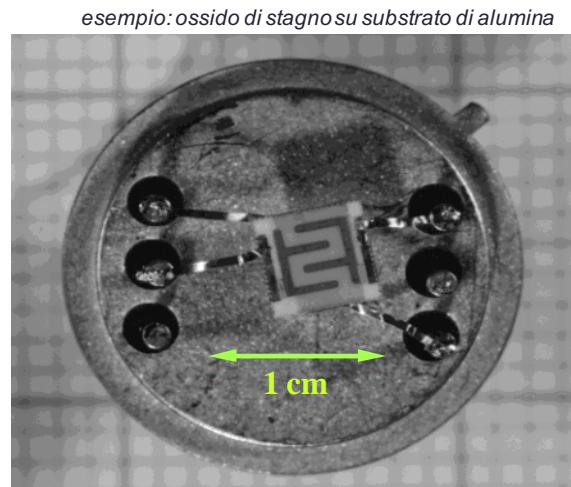
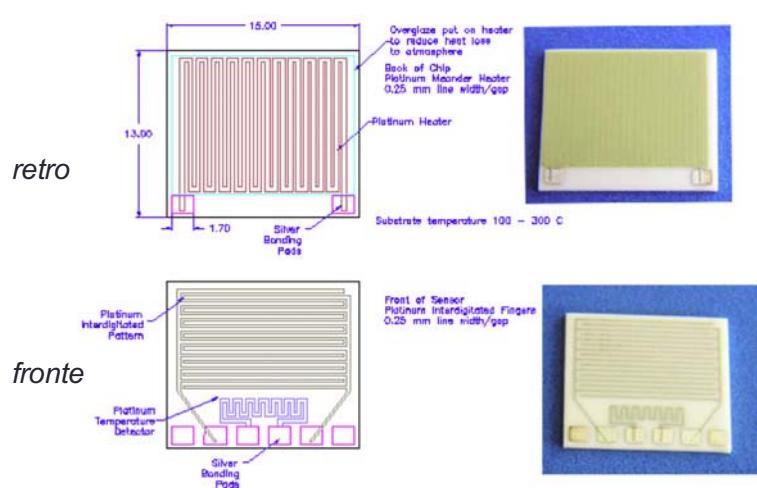


Relazione sensibilità - temperatura

- Per ogni gas esiste una temperatura ottimale di lavoro.
 - Equilibrio tra attivazione processi concorrenti
 - Catalisi eterogenea e scambio di carica favoriti dalla temperatura
 - Processi di adsorbimento sfavoriti dalla temperatura
- Cambiando la temperatura il sensore cambia caratteristica: "sensori virtuali".



Sensore con riscaldatore integrato



riscaldamento elettrico

$$\Delta Q_{abs} = \Delta Q_{acq} - \Delta Q_{lost};$$

$$dQ_{abs} = mc \cdot dT$$

$$dQ_{acq} = P_{el} \cdot dt = VI \cdot dt$$

$$dQ_{lost} = P_{diss}dt = \delta \cdot (T - T_A) \cdot dt$$

$$mc \cdot dT = VI \cdot dt - \delta \cdot (T - T_A) \cdot dt$$

$$mc \cdot \frac{dT}{dt} + \delta \cdot (T - T_A) = VI$$

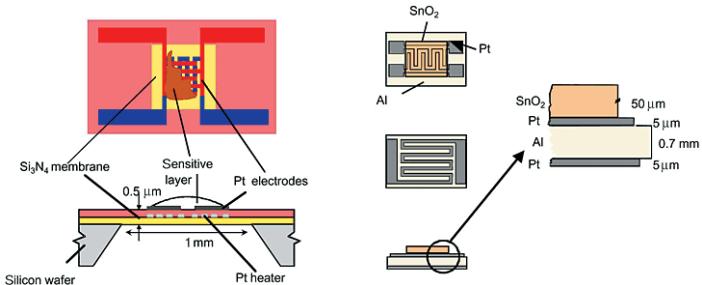
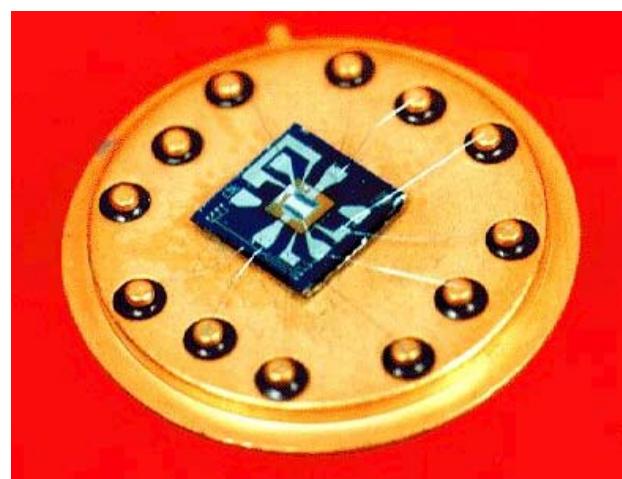
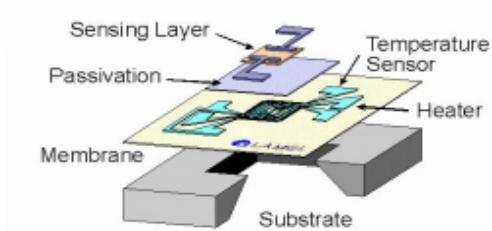
boundary condition : at $T(t=0) = T_A$

$$T - T_A = \frac{VI}{\delta} \cdot \exp(-\frac{\delta}{mc} t)$$

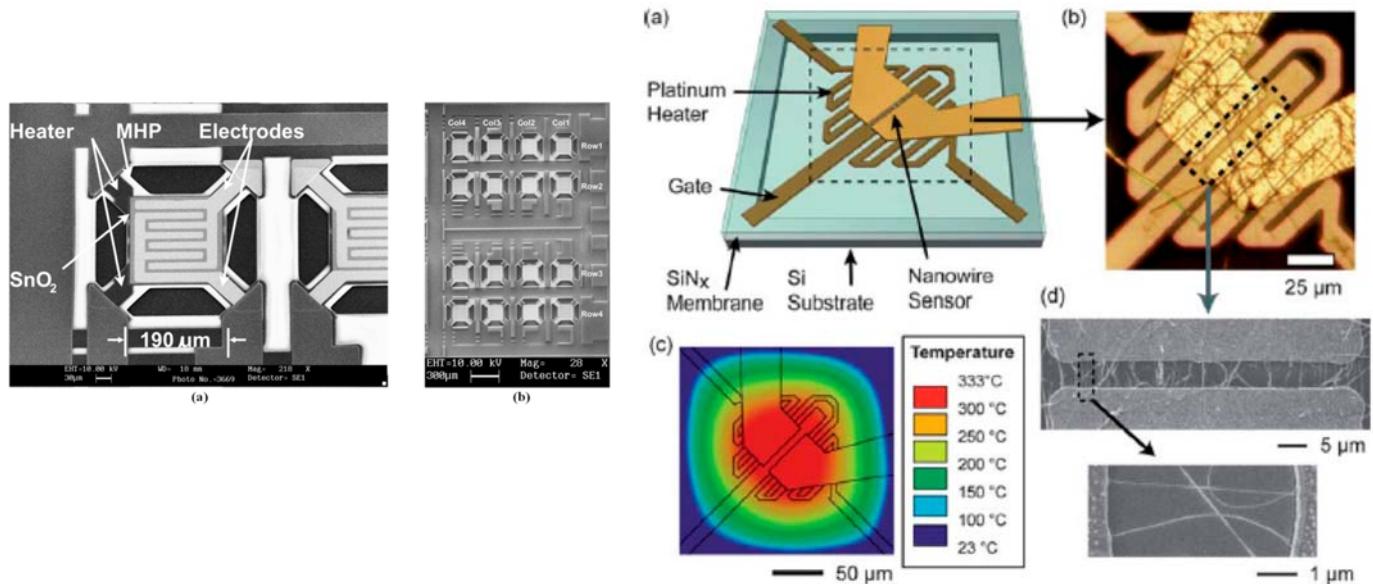
thermal time constant : $\tau = \frac{mc}{\delta}$

$$\text{steady state temperature} = T_A + \frac{VI}{\delta_9}$$

Microsensore conduttometrico

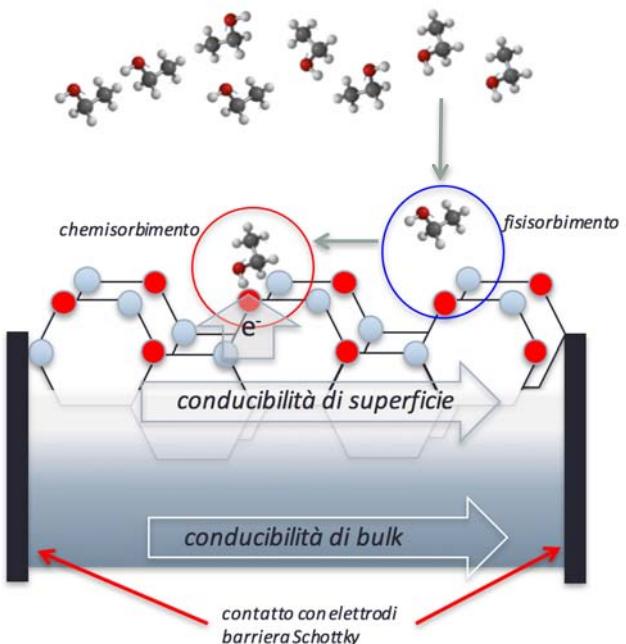
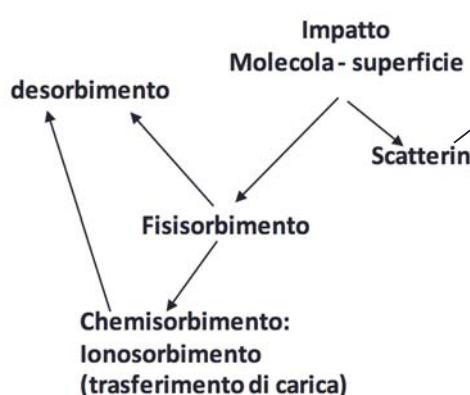


Micsensore integrato



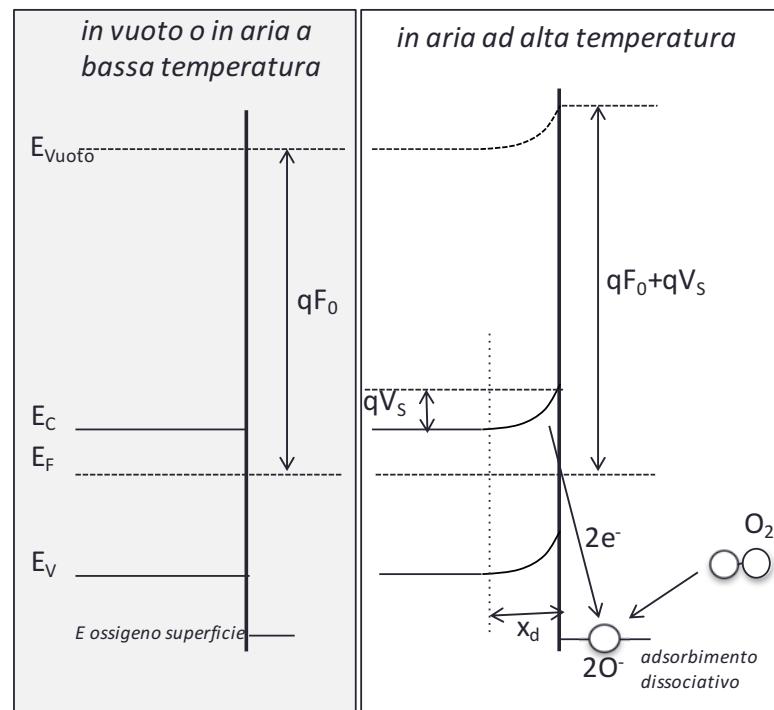
11

Processo di Adsorbimento



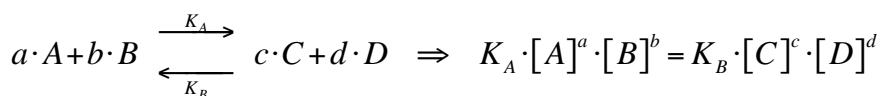
Ionosorbimento di ossigeno nell'SnO₂

- Nel SnO₂ i fenomeni di sensibilità sono principalmente mediati dagli atomi di ossigeno in superficie.
- Il materiale è caratterizzato da una mancanza superficiale di ossigeno rispetto all'equilibrio stechiometrico (SnO_{2-x}).
- La vacanza superficiale agisce da sito di adsorbimento.
- Ad alte temperature, l'ossigeno molecolare subisce un adsorbimento dissociativo che comporta un chemisorbimento dell'ossigeno atomico.
- Il chemisorbimento avviene grazie al trasferimento di un elettrone dal semiconduttore all'atomo adsorbito che diventa ionizzato (ionosorbimento).
- Allo ionosorbimento consegue la variazione della curvatura delle bande in superficie e quindi una variazione della funzione lavoro e la nascita di una barriera superficiale
- L'ossigeno presente alla superficie come O⁻ può interagire con altre specie gassose fisisorbite.



Chemisorbimento O₂ - superficie

- L'interazione tra ossigeno molecolare ed elettroni "liberi" in superficie si può descrivere come una reazione chimica

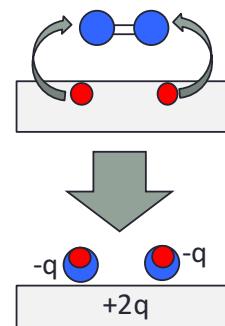


- Sulla superficie dell'ossido di stagno avviene la seguente reazione:

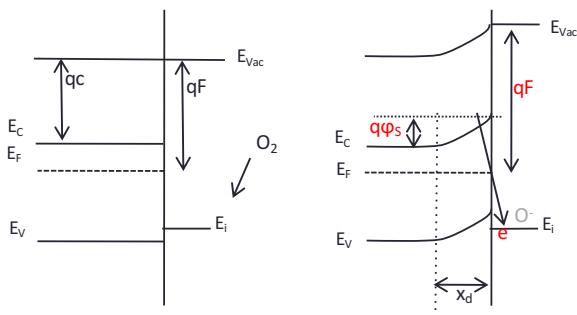


- Gli elettroni sono gli elettroni della banda di conduzione alla superficie, la concentrazione di ossigeno molecolare è la pressione parziale della specie gassosa.

$$K_A \cdot P_{O_2} \cdot n_S^2 = K_B \cdot [O^-]^2 \Rightarrow [O^-] = n_S \cdot \sqrt{K \cdot P_{O_2}} \quad \text{con } K = \frac{K_A}{K_B}$$



Modello di Schottky



La ricopertura superficiale di ioni O^- comporta uno svuotamento della banda di conduzione in superficie (depletion layer).

Il depletion layer si estende per x_d sotto la superficie ed è sede di una barriera di potenziale tra la superficie ed il bulk.

A causa della barriera superficiale, si modifica anche la funzione lavoro.

$$q\phi_s(x) = E_c(x) - E_c^{bulk}$$

La densità di elettroni nella banda di conduzione è:

Ipotesi: distribuzione costante del doping.

$$n(x) = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_c(x) - E_F}{kT}\right) = N_D \cdot \exp\left(-\frac{q\phi_s(x)}{kT}\right)$$

E la densità di carica totale nella zona di svuotamento è:

$$\rho = q \cdot N_D - qN_D \cdot \exp\left(-\frac{q\phi_s(x)}{kT}\right) = q \cdot N_D \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{q\phi_s(x)}{kT}\right)\right]$$

La barriera è calcolabile dalla equazione di Poisson

$$\frac{d^2\phi_s}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{q \cdot N_D}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{q\phi_s(x)}{kT}\right)\right]$$

Barriera Schottky

Ipotesi di deep depletion $\exp\left(-\frac{q\phi_s(x)}{kT}\right) \ll 1 \rightarrow \rho = q \cdot N_D \rightarrow \frac{d^2\phi_s}{dx^2} = \frac{q \cdot N_D}{\epsilon_0 \epsilon_r}$

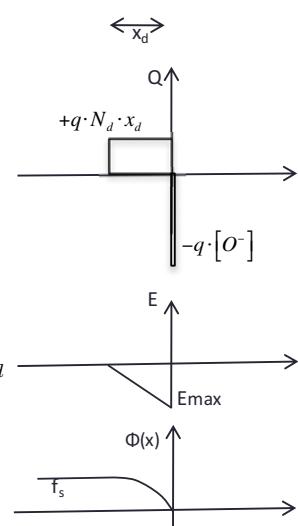
Calcolo della eq. di Poisson nel depletion layer

$$\frac{d\phi}{dx} = \mathcal{E}$$

$$\frac{d^2\phi_s}{dx^2} = -\frac{d\mathcal{E}}{dx} = \frac{q \cdot N_D}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

$$\mathcal{E}(x) = \frac{q \cdot N_D}{\epsilon_0 \epsilon_r} (x - x_d)$$

$$\phi_s(x) = - \int_0^x \mathcal{E} dx = -\frac{q \cdot N_D}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[\frac{1}{2} (x^2 - x \cdot x_d) \right]$$



Adsorbimento di Ossigeno e barriera superficiale

densità di O^- adsorbiti: $[O^-] = \sqrt{K \cdot P_{O_2}} \cdot n_s$

approssimazione di svuotamento $[O^-] = -\frac{Q_s}{q} = N_d \cdot x_d$

neutralità di carica: $\sqrt{K \cdot P_{O_2}} \cdot n_s = N_d \cdot x_d$

dalla equazione di Poisson la barriera di potenziale:

$$\phi_s = \frac{1}{2} q \frac{N_d \cdot x_d^2}{\epsilon_s} = \frac{1}{2} q \frac{[O^-]^2}{N_d \cdot \epsilon_s}$$

relazione tra potenziale e concentrazione di elettroni:

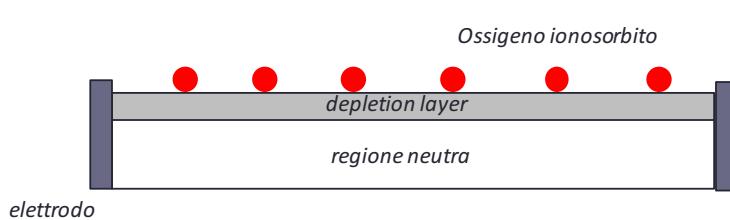
$$n_s = N_d \cdot \exp\left(-\frac{q\phi_s}{kT}\right) \text{ (approssimazione di Boltzmann della statistica di Fermi)}$$

$$n_s = \frac{N_d \cdot x_d}{\sqrt{k_A \cdot P_{O_2}}} = N_d \cdot \exp\left(-\frac{q\phi_s}{kT}\right) \Rightarrow x_d = \sqrt{k_A \cdot P_{O_2}} \cdot \exp\left(-\frac{q\phi_s}{kT}\right)$$

Barriera superficiale e conducibilità

- La barriera di potenziale in superficie può essere rivelata o come funzione lavoro o attraverso l'effetto sulla conducibilità elettrica
- La relazione tra conducibilità e barriera di potenziale dipende dalla struttura del materiale.

□ Materiale monocristallino



*La variazione di conducibilità dovuta all'adsorbimento di ossigeno è osservabile se lo spessore del film è paragonabile alla regione di svuotamento
Valore tipico: 100 nm*

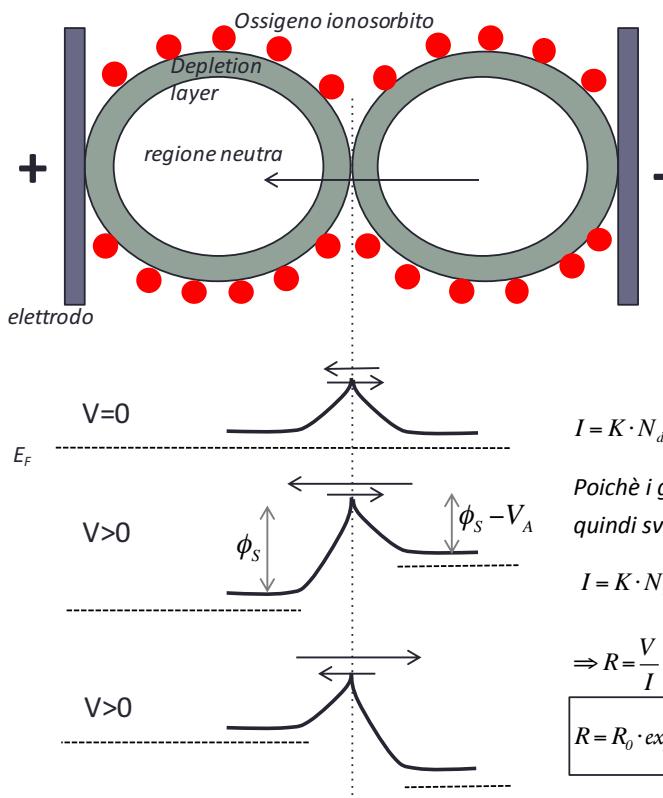
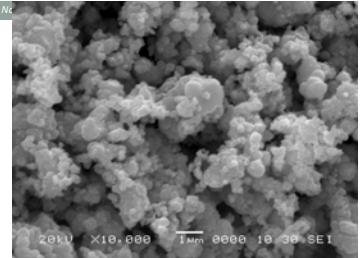
Se il film è molto sottile, il depletion layer occupa tutto il volume del cristallo (caso dei nanowires)

$$R_{surf} = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{q\mu_n n_s} \frac{l}{x_d * w} = \frac{1}{q\mu_n N_d} \frac{l}{x_d * w} \exp\left(\frac{q\phi_s}{kT}\right)$$

$$R_{bulk} = \rho \frac{l}{S} = \frac{1}{q\mu_n N_d} \frac{l}{(t - x_d) * w}$$

*l: lunghezza
t: spessore del film
w: lunghezza laterale*

Materiali poli-cristallini



- Modello termoionico: La corrente è proporzionale alla densità di elettroni all'interfaccia.
- La polarizzazione introduce una asimmetria nelle altezze di barriera.
- Diversamente dal diodo Schottky, la corrente è simmetrica rispetto al verso della batteria vale la formula del diodo Schottky ma con la tensione in valore assoluto.

$$I = K \cdot N_d \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot \phi_s}{k \cdot T}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{q \cdot |V_A|}{k \cdot T}\right) - 1 \right]$$

Poiché i grani sono molti, la caduta di tensione su ciascun grano è piccola, quindi sviluppando la parentesi al primo ordine:

$$I = K \cdot N_d \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot \phi_s}{k \cdot T}\right) \cdot \frac{q \cdot |V_A|}{k \cdot T}$$

$$\Rightarrow R = \frac{V}{I} = \frac{\sum V_A}{I} = \frac{k \cdot T \cdot q}{K \cdot N_d} \cdot \exp\left(\frac{q \cdot \phi_s}{k \cdot T}\right)$$

$$R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{q \cdot \phi_s}{k \cdot T}\right)$$

Sensibilità all'ossigeno

La quantità di atomi ionosorbiti dipende dalla disponibilità di elettroni nell'ossido, lo ionosorbimento raggiunge il valore massimo anche a bassa concentrazione di ossigeno, e per ricoperture del 5% dei siti comunque disponibili sulla superficie.

$$N_d = 10^{18} \text{ cm}^{-3}; \epsilon_r = 12; P = 1 \text{ atm}$$

$$k = 100 \text{ Pa}$$

$$\phi_s = 0.5V \Rightarrow [O^-] = 1.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}; x_d = 140 \text{ nm}; n_s = 4.4 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$$

$$x_d = \sqrt{K P_O} \cdot \exp\left(-\frac{q \phi_s}{k T}\right) \Rightarrow \exp\left(-\frac{q \phi_s}{k T}\right) = \frac{\sqrt{K P_O}}{x_d}$$

- Caso monocristallino
 - Film sottile

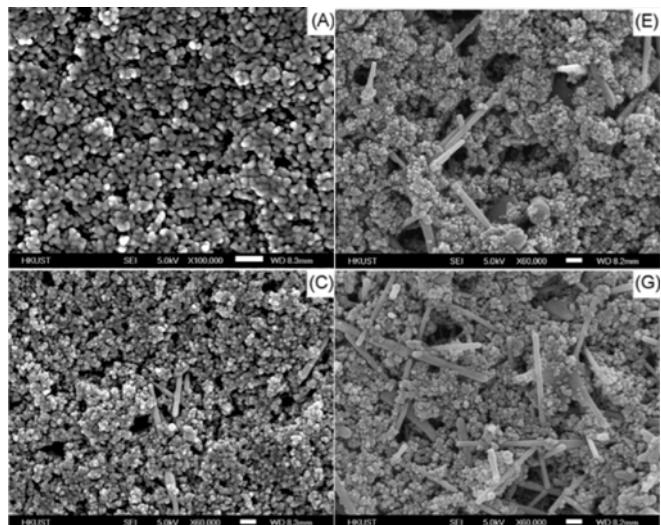
□ Caso policristallino

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{q \mu n_s} = \frac{1}{q \mu N_D} \cdot \exp\left(\frac{q \phi_s}{k T}\right) = \\ &= \frac{1}{q \mu N_D} \cdot \frac{\sqrt{k \cdot P_{O_2}}}{x_d} \end{aligned}$$

$$R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{q \phi_s}{k T}\right) = R_0 \cdot \frac{\sqrt{k \cdot P_{O_2}}}{x_d}$$

Metodi di deposizione

- Film spesso
 - Sinterizzazione e pellets (polveri pressate)
 - Sol-Gel
- Film sottile
 - Sputtering
 - CVD (Chemical Vapor Deposition)
 - RGTO (Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation)
 - Deposizione di Sn con sputtering tenendo il substrato a T maggiore della T di fusione dello stagno (505K). Poi, ossidazione in flusso di ossigeno con un ciclo termico fino a 793K.
- Il materiale risultante è policristallino con grani di dimensioni nanometriche e caratterizzato da una elevata porosità.



Meccanismo di rivelazione dei gas

- La conducibilità in funzione della concentrazione del gas è del tipo:

$$G \propto P_{gas}^{\pm 1/m}$$

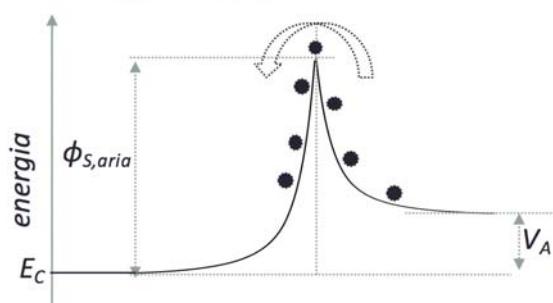
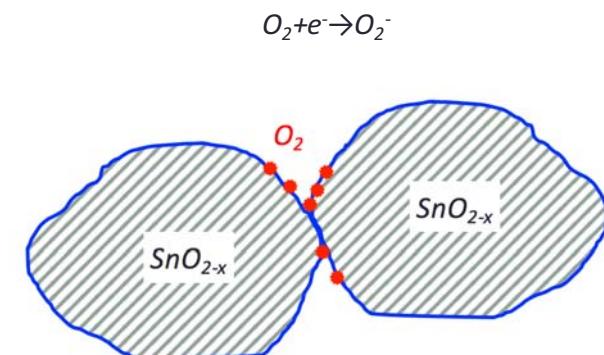
- Dove: - gas ossidanti (NO₂) +gas riducenti (H₂, CO)
- Per i gas riducenti e per concentrazioni inferiori a 1000 ppm si trova:

$$G = G_o + \gamma \cdot P^{1/2}$$

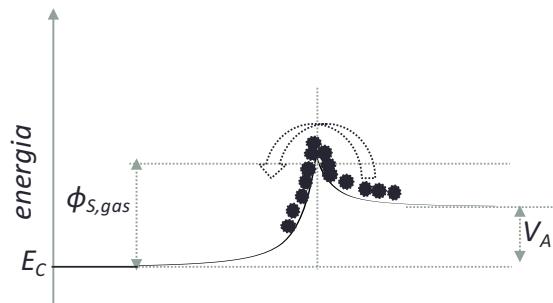
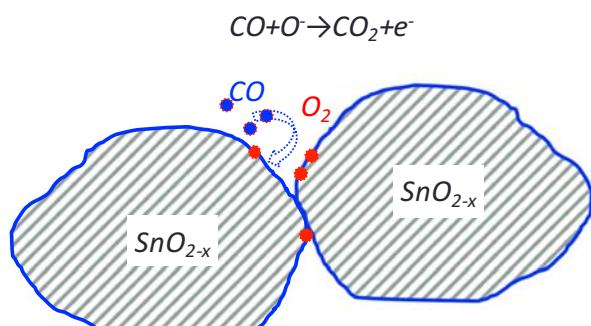
- Il meccanismo di rivelazione coinvolge la presenza dell'ossigeno sulla superficie del sensore.

Sensibilità dei materiali policristallini catalisi eterogenea di gas riducenti

Assorbimento dell'ossigeno sulla
superficie del film sottile

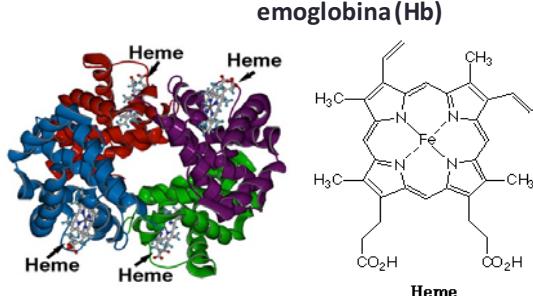
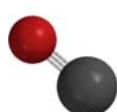


Effetto di un gas riducente
sulla superficie del grano



Case study: monossido di carbonio

Prodotto dei processi incompleti di combustione



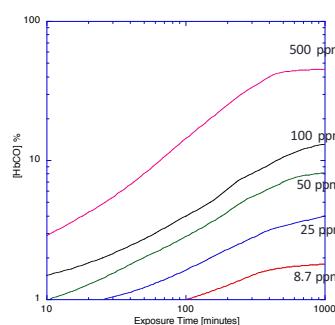
Modello fisiologico dell'avvelenamento da CO

modello di Coburn-Forster-Kane: stima della percentuale di HbCO nel sangue

$$\frac{A \cdot [HbCO](t)}{M \cdot [HbO_2](t)} + B(P_{CO} - P_{COendog}) = \exp \left[t \cdot \left(\frac{A \cdot B \cdot V_B}{M \cdot [HbO_2](t)} \right) \right]$$

$$\frac{A \cdot [HbCO](0)}{M \cdot [HbO_2](0)} + B(P_{CO} - P_{COendog})$$

[HbCO]: concentrazione di carbossiemoglobina;
[HbO₂]: concentrazione di ossiemoglobina;
M: rapporto tra le affinità di Hb nei confronti di CO ed O₂ (M≈218);
B: coefficiente di diffusione del CO nei polmoni;
V_B=volume del sangue;
P_{CO}=Concentrazione di CO nell'aria inalata;
P_{COendog}=Concentrazione endogena di CO.



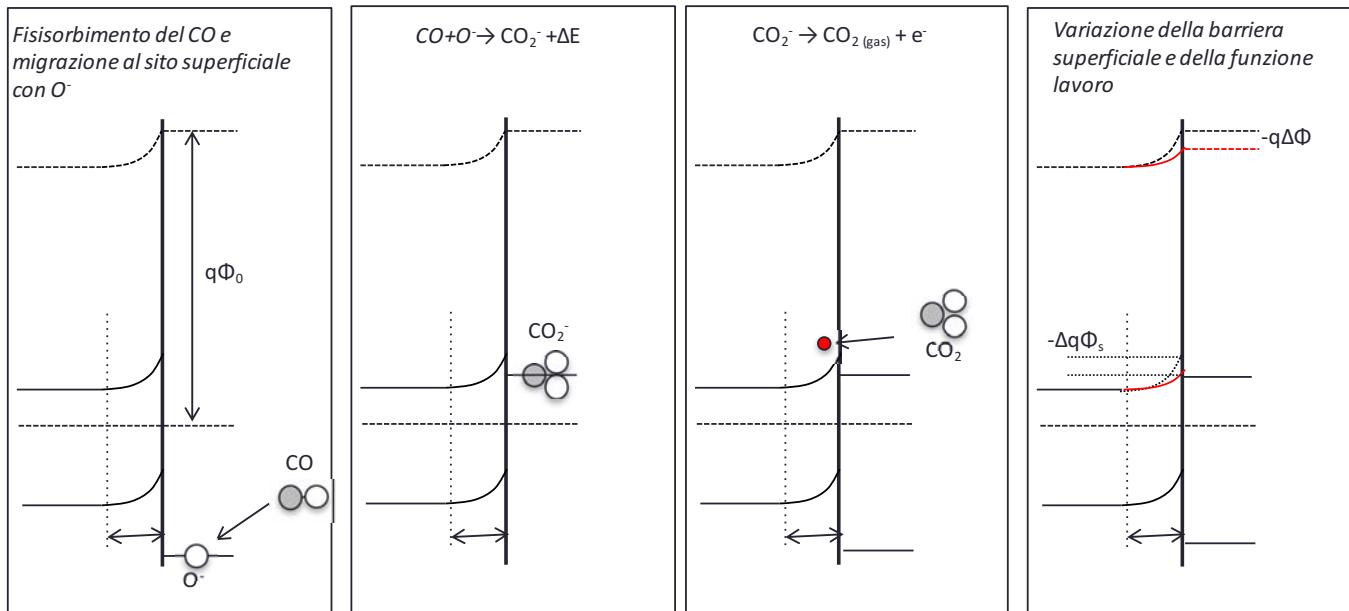
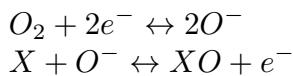
Effetti fisiologici della percentuale di Carbossiemoglobina (HbCO) nel sangue:

- 50% danni cerebrali permanenti, morte
- 45% coma e danni cerebrali permanenti
- 40% collasso
- 35% vomito
- 30% vertigini
- 25% cefalea e nausea
- 15% leggera cefalea
- <10% nessun sintomo

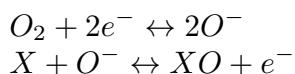
Concentrazioni limite in aria urbana

Soglia di allarme: 10 mg/m³≈ 8.8 ppm
(DLgs 155/10)

Processo di rivelazione di gas riducenti (es. CO)



Analisi quantitativa



$$K_{AO}[O_2]n_s^2 = K_{BO}[O^-]^2$$

$$K_{AX}[X][O^-] = K_{BX}[XO]n_s$$

$$K_{AO}[O_2]n_s^2 - K_{BX}[XO]n_s = K_{BO}[O^-]^2 - K_{AX}[X][O^-]$$

$$K_{AO}P_{O2}N_d \cdot \exp\left(-2\frac{q\phi}{kT}\right) = K_{BO}N_d^2x_d^2 - K_{AX}P_XN_dx_d$$

$$\exp\left(-2\frac{q\phi}{kT}\right) = \frac{K_{BO}N_d^2x_d^2 - K_{AX}P_XN_dx_d}{K_{AO}P_{O2}N_d}$$

$$\exp\left(\frac{q\phi}{kT}\right) = \frac{\sqrt{K_{AO}P_{O2}N_d}}{\sqrt{K_{BO}N_d^2x_d^2 - K_{AX}P_XN_dx_d}}$$

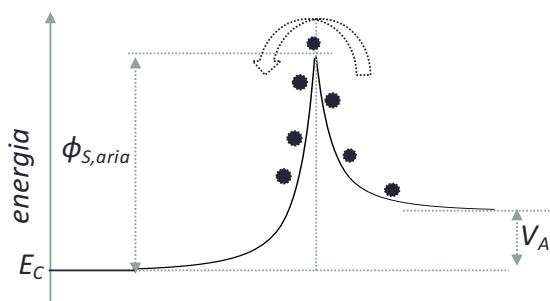
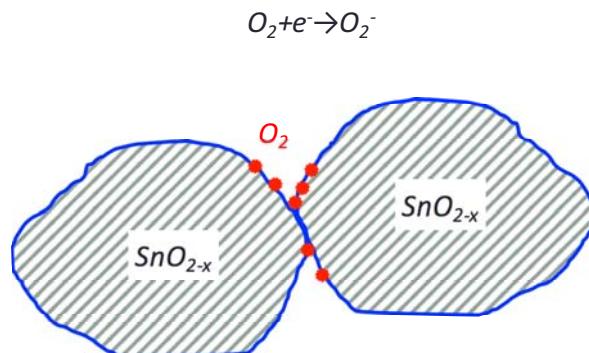
$$R = R_0 \cdot \exp\left(\frac{q\phi}{kT}\right) = R_0 \cdot \frac{\sqrt{K_{AO}P_{O2}N_d}}{\sqrt{K_{BO}N_d^2x_d^2 - K_{AX}P_XN_dx_d}} \approx \Gamma P_X^{-1/2}$$

In un sensore policristallino

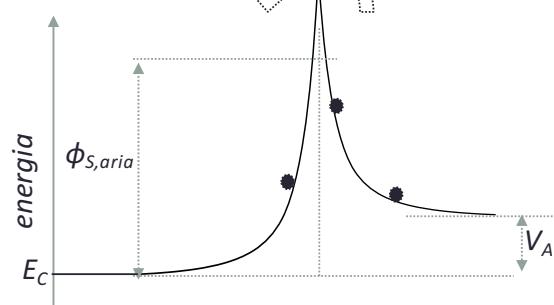
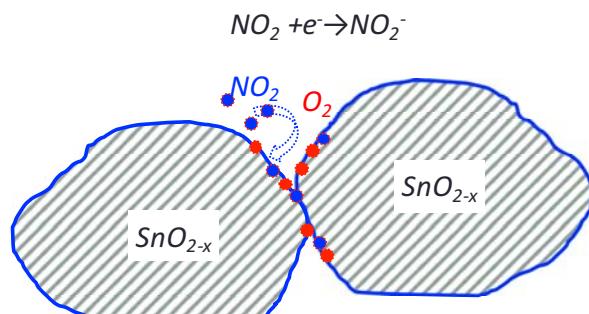
In aria la concentrazione di ossigeno è tale che si può ritenere P_{O2} e x_d costante

Sensibilità dei materiali policristallini adsorbimento di accettori di elettroni

Assorbimento dell'ossigeno sulla
superficie del film sottile

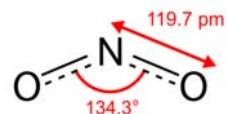


Effetto di un gas riduttore
sulla superficie del grano

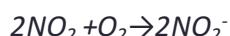


Case study

NO₂



- In ambiente reazione spontanea di ossigeno e azoto ad alta temperatura (es. combustione)



- Principalmente prodotto dai motori a combustione interna (inquinante urbano)

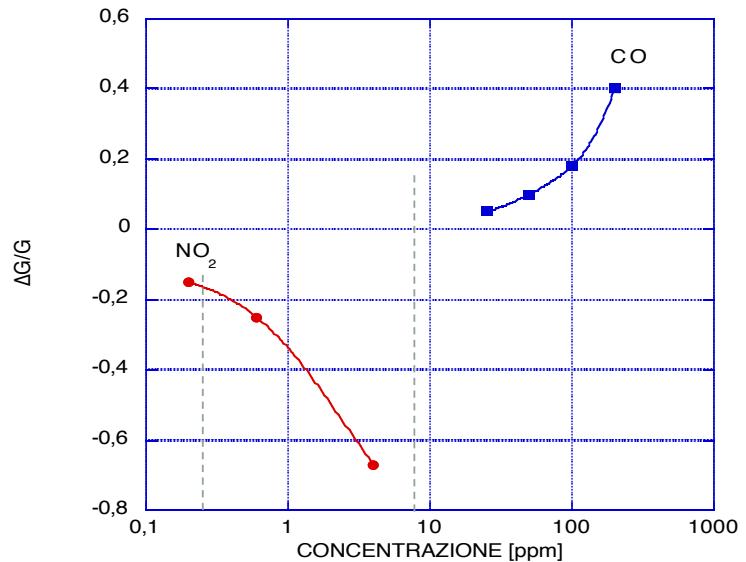
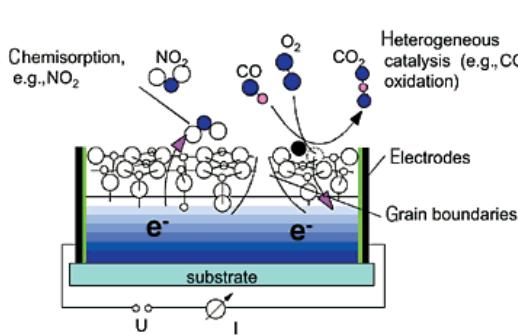
- Danno biologico: reazione con molecole antiossidanti dell'organismo che danno luogo a molecole altamente reattive che provocano danno alle tessuti dell'apparato respiratorio.

- 10-20 ppm irritazione vie aeree
 - 25-50 ppm bronchiti, polmoniti
 - >100 ppm morte per asfissia

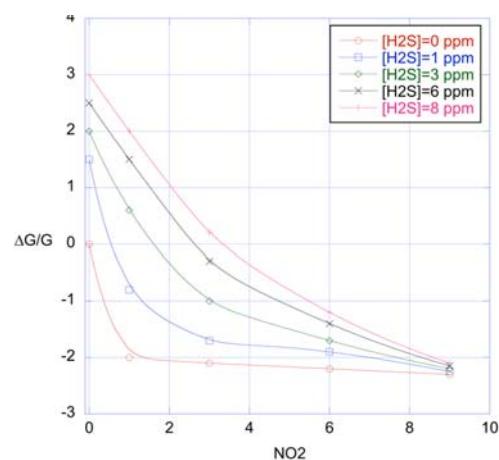
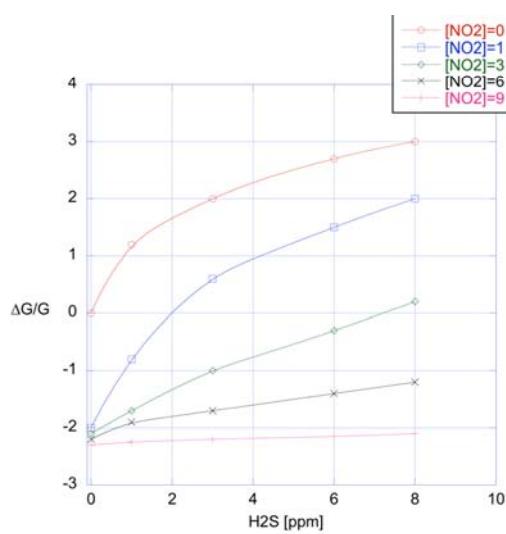
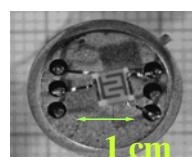
- Concentrazioni limite in aria urbana

- Soglia di allarme: 400 µg/m³ ≈ 330 ppb (DLgs 155/10)

Risposta a CO ed NO₂

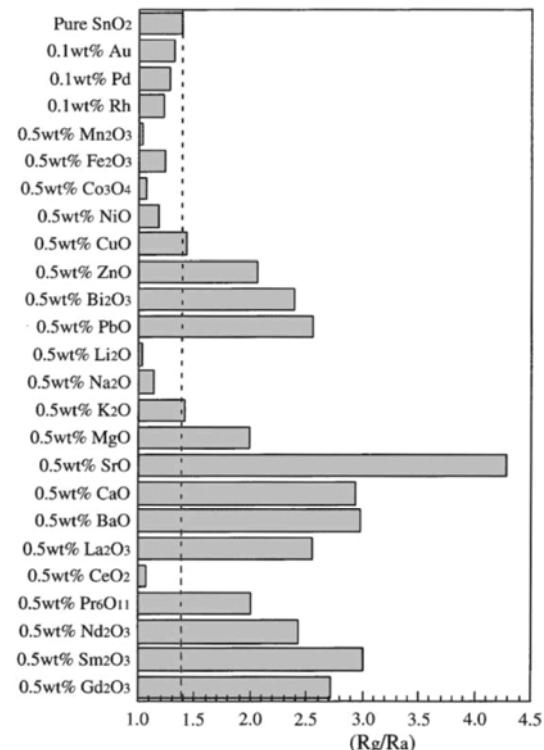
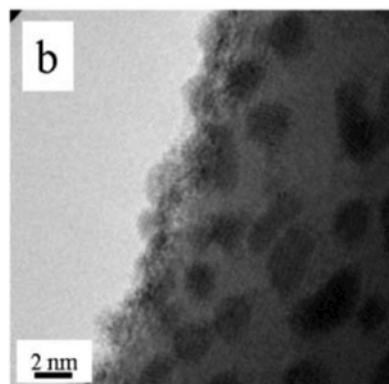


Miscele di gas riducenti [H₂S] e ossidanti [NO₂]



Additivi superficiali

- La sensibilità degli ossidi metallici può essere alterata dalla deposizione di sottili strati di metalli catalitici (Ag, Au, Pd, Pt,...) o altri ossidi.
- Alla temperatura di deposizione, gli atomi vengono fisisorbiti sulla superficie. La interazione tra atomi uguali è più forte dell'interazione con il substrato e quindi gli atomi metallici tendono a formare dei clusters che lasciano scoperte parti dell'ossido.
- I metalli agevolano la decomposizione delle molecole di gas, e attivano i fenomeni di spillover che veicolano i prodotti della decomposizione sulla superficie dell'ossido (es. interazione H₂ – Pd)

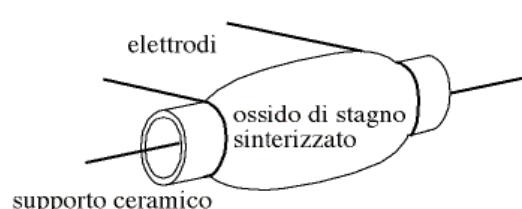


Effetto di additivi superficiali sulla risposta all'NO₂ normalizzata al SnO₂ puro

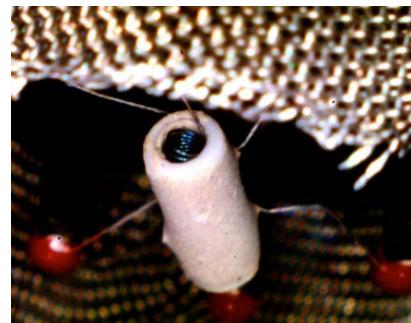
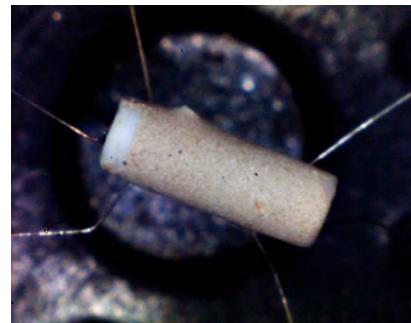
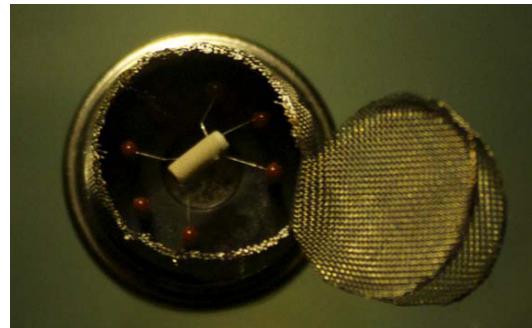
Fine et al. Sensors, 10 (2010) 5469

Taguchi Gas sensor

- Maggior produttore mondiale di sensori di gas
- Prodotti dalla Figaro Engineering (Giappone). Milioni di pezzi sul mercato.
- Nel 1971 introduce i sensori ad ossidi metallici basati sulla tecnologia del film spesso.
- Possono essere accoppiati a filtri per aumentare la selettività.
- Successivo sviluppo di tecnologie MEMS

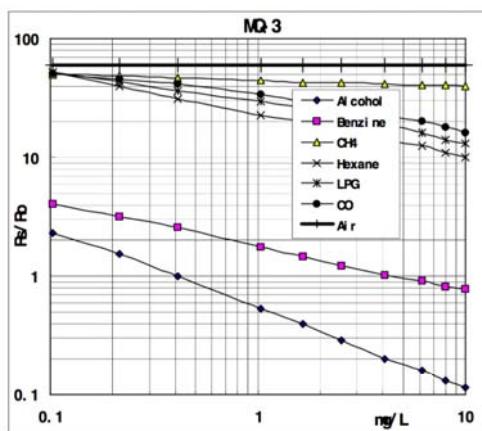
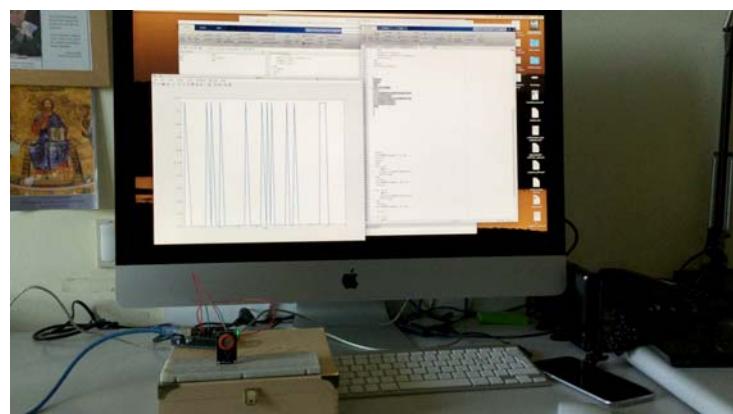
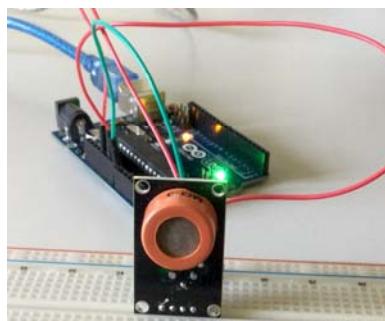


Figaro TGS



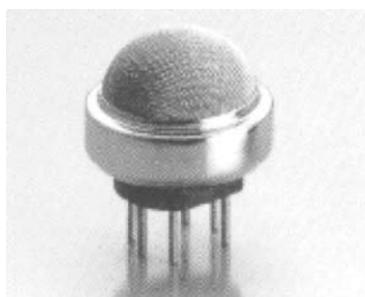
Serie MQ low-cost TGS-like

- Cloni dei sensori Figaro
- Pronti per Arduino



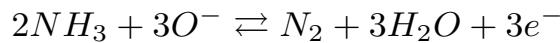
Esempio: TGS 826

FIGARO



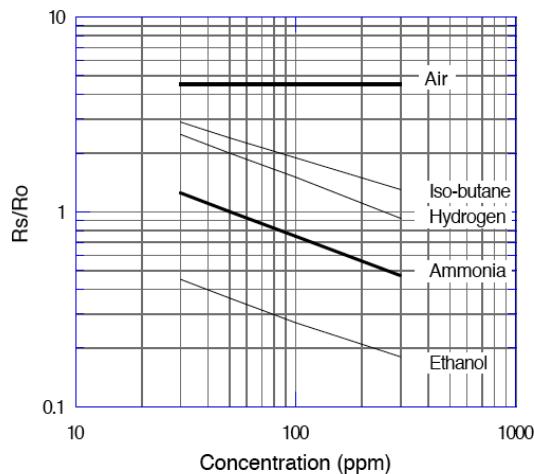
Applications:

- * Ammonia leak detection in refrigerators
- * Ventilation control for the agricultural and poultry industries

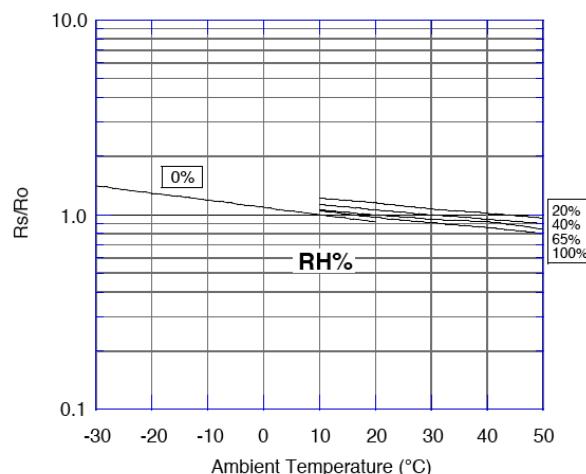


Sensitivity Characteristics:

$$\frac{R}{R_0} = \gamma \cdot c^{-n}$$



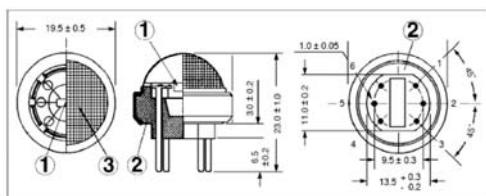
Temperature/Humidity Dependency:



TGS 826 datasheet

FIGARO

Structure and Dimensions:

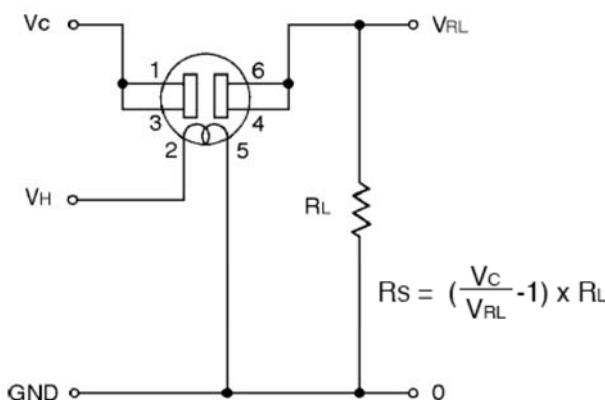


- (1) Sensing Element:
Metal oxide is sintered to form a thick film on the surface of an alumina ceramic tube which contains an internal heater.
- (2) Sensor Base:
Alumina ceramic
- (3) Flame Arrestor:
100 mesh SUS 316 double gauze

Specifications:

Model number		TGS 826	
Target gases		Ammonia	
Typical detection range		30 ~ 300 ppm	
Standard circuit conditions	Heater Voltage	V _H	5.0 ± 0.2V DC/AC
	Circuit voltage	V _C	Max. 24V (DC only) Ps ≤ 15mW
	Load resistance	R _L	Variable Ps ≤ 15mW
Electrical characteristics under standard test conditions	Heater resistance	R _H	30 ± 3Ω at room temp.
	Heater current	I _H	167mA
	Heater power consumption	P _H	833mW VH = 5.0V DC
	Sensor resistance	R _S	20 ~ 100kΩ in 50ppm ammonia
	Sensitivity (change ratio of R _S)	0.55 ± 0.15	R _S (150ppm), R _S (50ppm)
	Test gas conditions	Ammonia in air at 20 ± 2°C, 65 ± 5%RH	
Standard test conditions	Circuit conditions	V _C = 5.0 ± 0.01V DC V _H = 5.0 ± 0.05V DC R _L = 33kΩ ± 1%	
	Conditioning period before test	7 days	

Basic Measuring Circuit:



TGS 2442

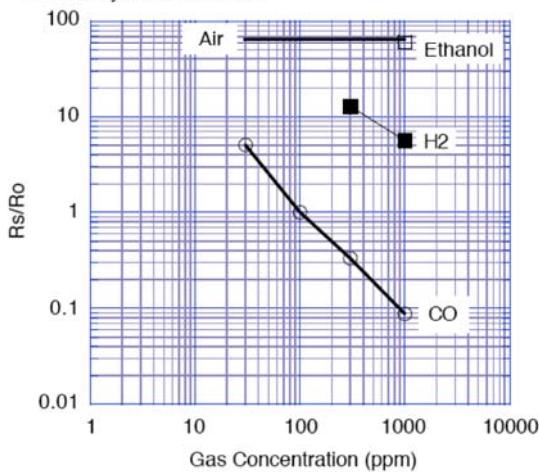
FIGARO



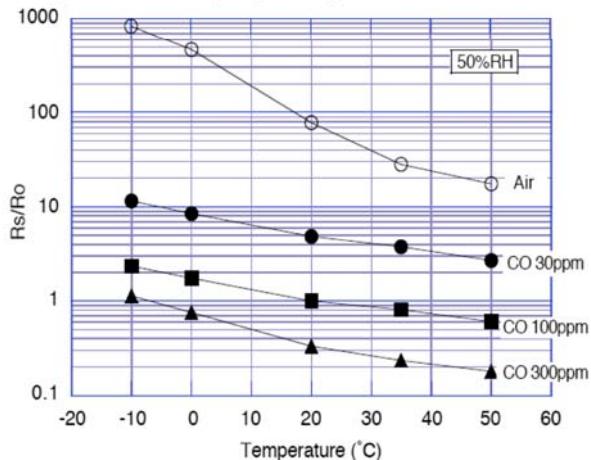
Applications:

- * CO detectors
- * Air quality controllers
- * Indoor parking lot ventilation

Sensitivity Characteristics:

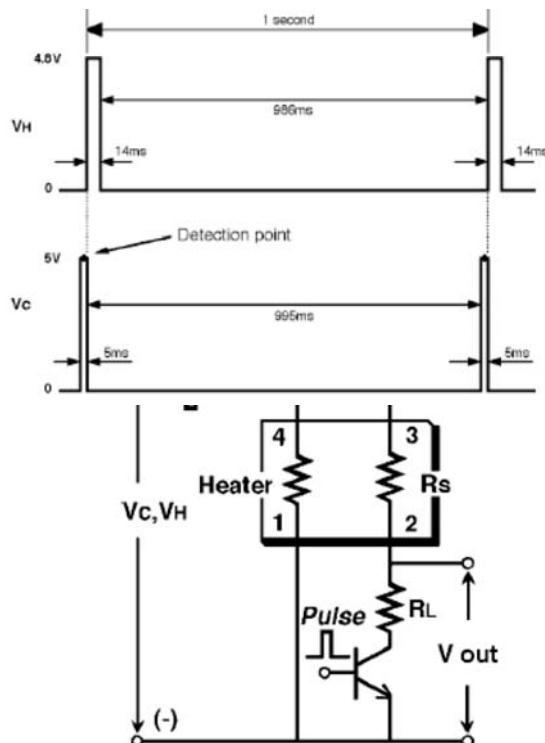


Temperature/Humidity Dependency:



TGS 2442

FIGARO

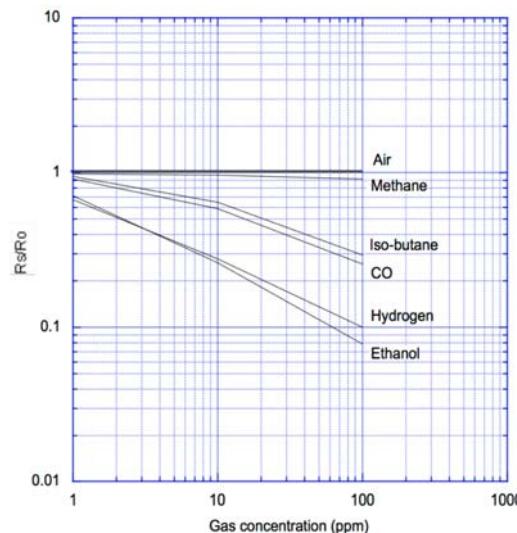


Specifications:

Model number	TGS 2442	
Sensing element type	M1	
Standard package	TO-5 metal can	
Target gases	Carbon monoxide	
Typical detection range	30 ~ 1000 ppm	
Standard circuit conditions	Heater voltage cycle	$V_H = 4.8V \pm 0.2V$ DC, 14ms $V_{HL} = 0V, 986ms$
	Circuit voltage cycle	$V_c = 0V$ for 995ms, $V_c = 5.0V \pm 0.2V$ DC for 5ms
	Load resistance	R_L variable ($\geq 10k\Omega$)
Electrical characteristics under standard test conditions	Heater resistance	$R_H = 17 \pm 2.5\Omega$ at room temp.
	Heater current	I_H approx. 203mA(in case of V_{HH})
	Heater power consumption	P_H approx. 14mW (ave.)
	Sensor resistance	R_s 6.81 k Ω ~ 68.1 k Ω in 100ppm of carbon monoxide
	Sensitivity (change ratio of R_s)	β 0.23 ~ 0.49
Standard test conditions	Test gas conditions	Carbon monoxide in air at $20 \pm 2^\circ C$, $65 \pm 5\%$ RH
	Circuit conditions	Same as Std. Circuit Condition (above)
	Conditioning period before test	> 2 days (under review)

TGS 8100

MEMS technology



Model number		TGS8100	
Sensing principle		MOS type	
Standard package		Ceramic	
Target gases		Air contaminants (hydrogen, ethanol, etc.)	
Typical detection range		1 ~ 30ppm Hz	
Standard circuit conditions	Heater voltage	V _H	1.8V DC±2%
	Circuit voltage	V _C	max 3.0V DC for 2msec 0v ≥ 998msec
	Load resistance	R _L	variable (10kΩ min.)
Electrical characteristics under standard test conditions	Heater resistance	R _H	approx. 110Ω at room temp.
	Heater current	I _H	8mA (typical)
	Heater power consumption	P _H	15mW (typical)
	Sensor resistance	R _S	10kΩ ~ 300kΩ in air
	Sensitivity (change ratio of R _S)	~0.6	R _S (10ppm H ₂) / R _S air
Standard test conditions	Test gas conditions	normal air at 20±2°C, 65±5%RH	
	Circuit conditions	same as std circuit conditions	
	Conditioning period before test	1 hour or longer	

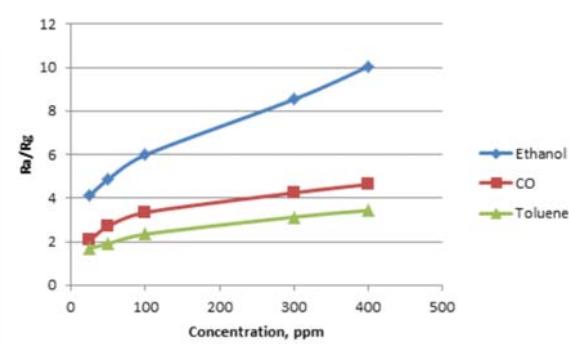
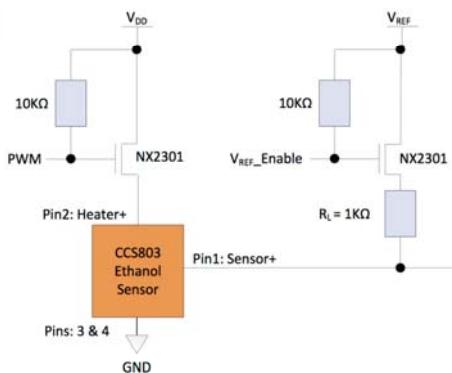
<http://www.figaro.co.jp/en/product/feature/tgs8100.html>

CCS 801

am



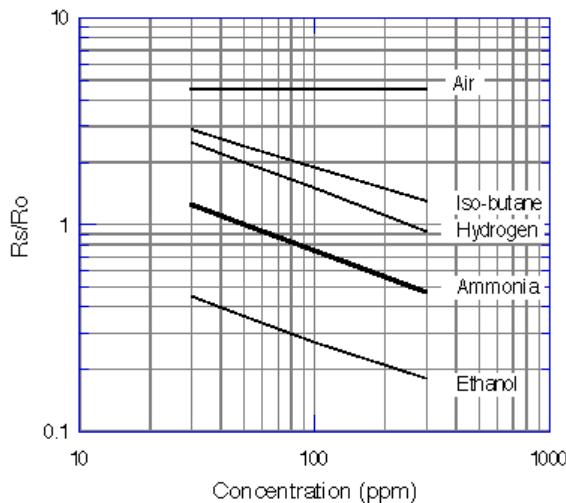
Parameters	Conditions	Min	Typ	Max	Units
Maximum heater voltage (V _H) ¹				1.8	V
Recommended ambient operating temperature		-5		50	°C
Recommended ambient operating humidity	Non-Condensing	15		85	%RH
Storage temperature range		-40		125	°C
Recommended heater voltage (V _H)			1.4		V
Average power consumption (P _{AV})	Pulsed heating mode ²		0.9		mW
Peak power consumption (P _{DC})	Constant power mode V _H = 1.4V		33		mW
Heater resistance (R _H)	V _H = 1.4V @ 50% RH	50	58	66	Ω
Sensor resistance in clean air (R _s)	V _H = 1.4V @ 50% RH	0.2		1.4	MΩ
Lifetime	V _H = 1.4V			>5	years



<http://ams.com/eng/Products/Environmental-Sensors/Gas-Sensors/CCS801>

Calcolo della caratteristica dal data-sheet

Sensitivity Characteristics:



Esercizio: Ricavare da una legge lineare in scala log-log la legge di potenza in scala lineare.

Consideriamo la caratteristica dell'ammoniaca

Scegliamo due punti fissi per calcolare i parametri della retta in scala log-log

$$\frac{R_s}{R_0} = k \cdot C^n \Rightarrow \log \frac{R_s}{R_0} = \log k + n \cdot \log C$$

fit lineare

$$\log 50 = 1.698 \quad \log 1 = 0$$

$$\log 80 = 1.903 \quad \log 0.8 = -0.096$$

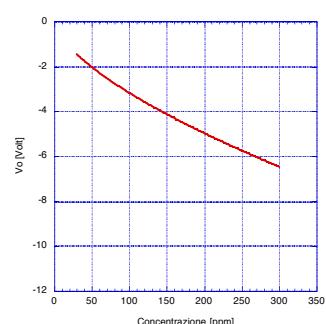
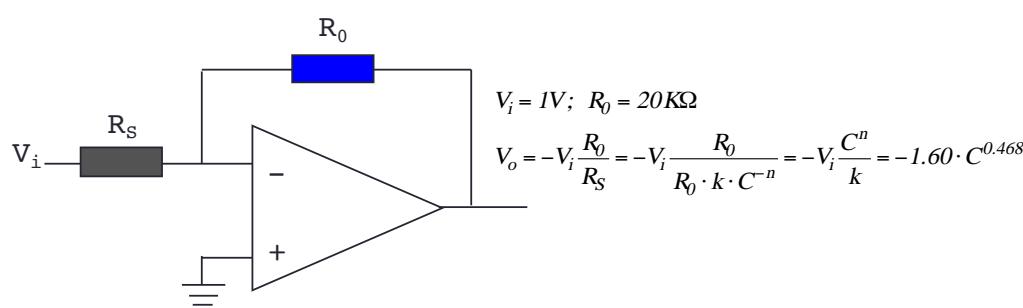
$$n = \frac{\log 1 - \log 0.8}{\log 50 - \log 80} = -0.468$$

$$\log k = -n \cdot \log 50 = -0.468 \cdot 1.698 = 0.795 \Rightarrow k = 10^{0.795} = 6.23$$

$$\frac{R_s}{R_0} = 6.23 \cdot C^{-0.468}$$

Sensor resistance	Rs	20–100kΩ in 50ppm ammonia	Supponiamo $R_0 = 20K\Omega$
-------------------	----	------------------------------	------------------------------

Circuito di misura, curva di risposta e risoluzione



Calcolo della risoluzione ai due estremi del range di concentrazione

$$\Delta V = \frac{\text{range}_V}{2^{10}}$$

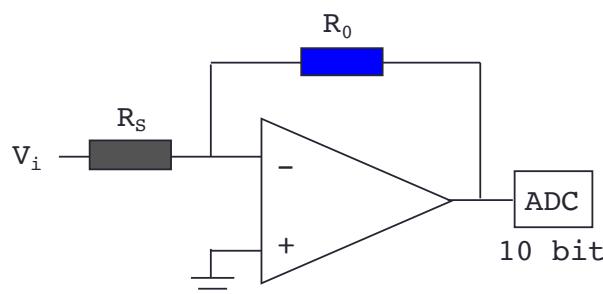
$$\text{range}_V = V_0(30 \text{ ppm}) - V_0(300 \text{ ppm}) = 4.59 \text{ V}$$

$$\Delta V = \frac{4.59}{2^{10}} = \frac{4.59}{1024} \approx 4 \text{ mV}$$

$$S = -\frac{V_i}{k} \cdot n \cdot C^{n-1} \Rightarrow S_{30 \text{ ppm}} = 13 \frac{\text{mV}}{\text{ppm}}; \quad S_{300 \text{ ppm}} = 4 \frac{\text{mV}}{\text{ppm}}$$

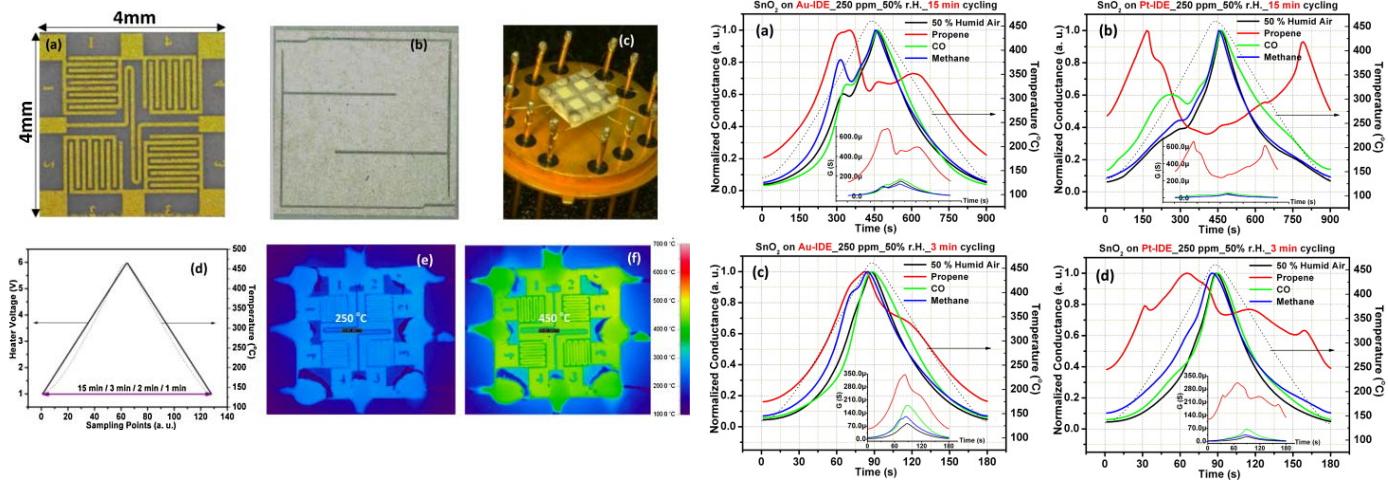
$$R_{30 \text{ ppm}} = \frac{4}{13} = 0.3 \text{ ppm}; \quad R_{300 \text{ ppm}} = \frac{4}{4} = 1 \text{ ppm}$$

$$\epsilon_{r30 \text{ ppm}} = \frac{0.3}{30} = 1\%; \quad \epsilon_{r300 \text{ ppm}} = \frac{1}{300} = 0.3\%$$



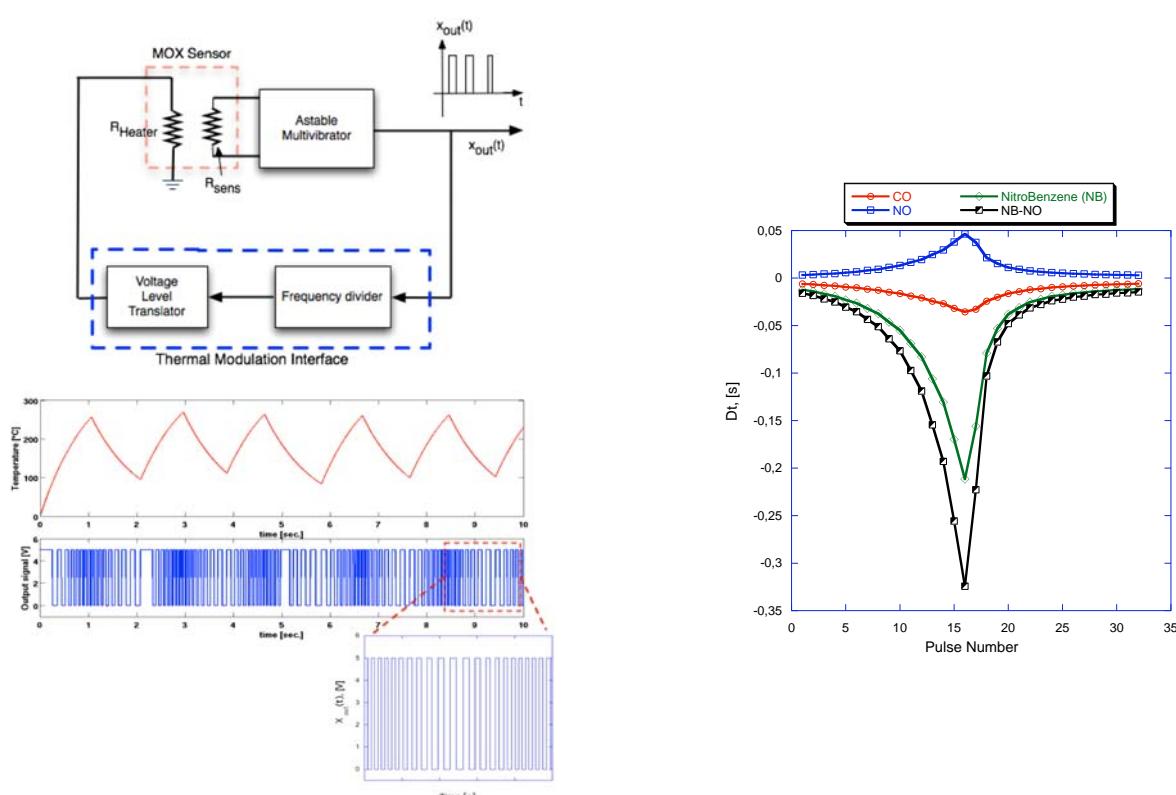
Modulazione termica

- Combinazione tra relazione sensibilità-temperatura e inerzia termica del riscaldatore.
- Profili temporali di temperatura producono profili specifici per gas aumentando la selettività del singolo sensore
- serve un riscaldatore “veloce” con piccola massa termica
 - MEMS



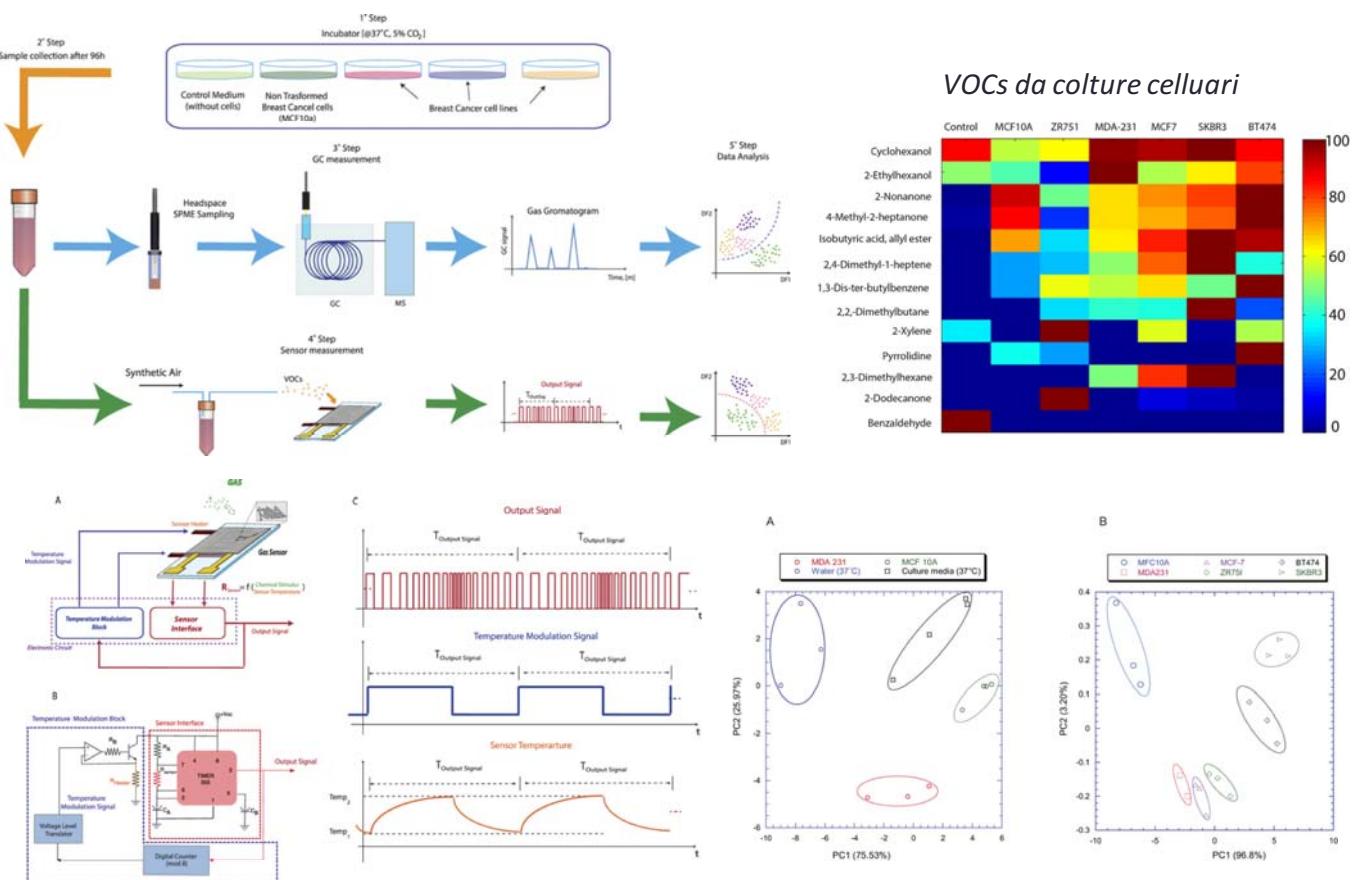
Iliasakutty et al. Sensors and Actuators B, 217 (2015) 2

Auto-modulazione della temperatura



Martinelli et al. Sensors and Actuators B, 161 (2012) 534

Applicazione: identificazione colture cellulari



Lavra et al. Scientific Reports, 5 (2015) 13246

Altri ossidi: Esempio WO₃

- la fase cristallina detta ϵ -WO₃ è dotata di un forte dipolo superficiale che la rende molto sensibili a molecole con elevato dipolo (es. acetone) ma è instabile ad alte temperature
- Il drogaggio con SiO₂ aumenta la stabilità

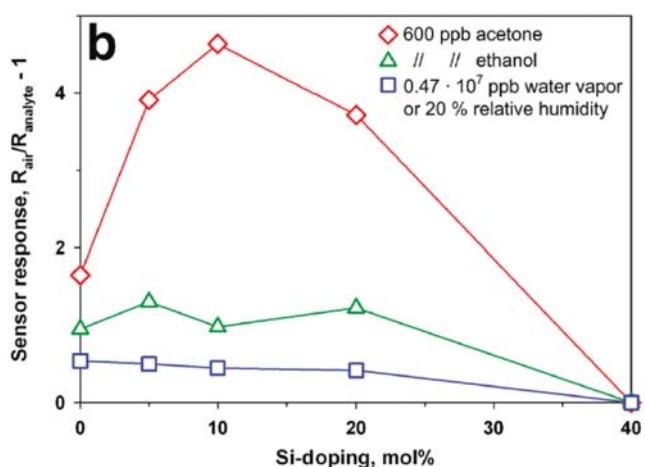
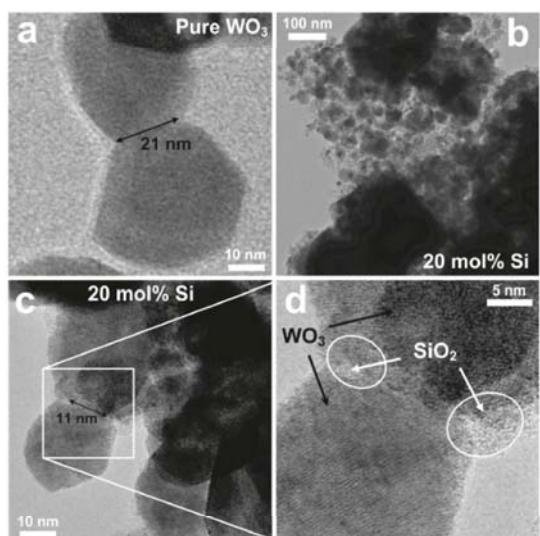


Figure 5. TEM images of (a) pure and (b–d) 20 mol % Si-doped WO₃ at different magnifications after annealing at 600 °C for 5 h in air. Neck growth between WO₃ nanoparticles is inhibited by Si doping (c,d).

Righetto et al. Chemistry of Materials, 22 (2010) 3152

Acetone

- L'acetone è uno dei VOCs più abbondanti nel respiro umano
- concentrazioni tipiche nell'espirato: 300-900 ppb ma nel diabete può arrivare a 1800 ppb.

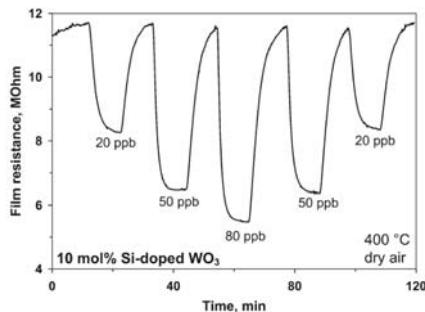
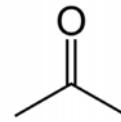
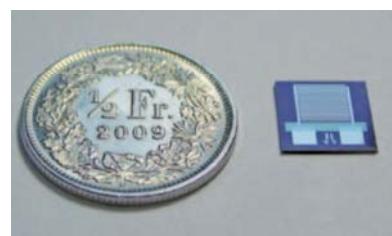
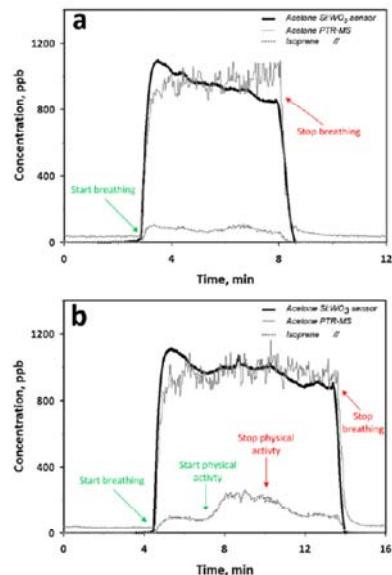
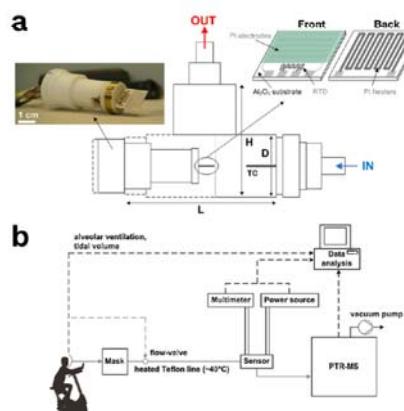
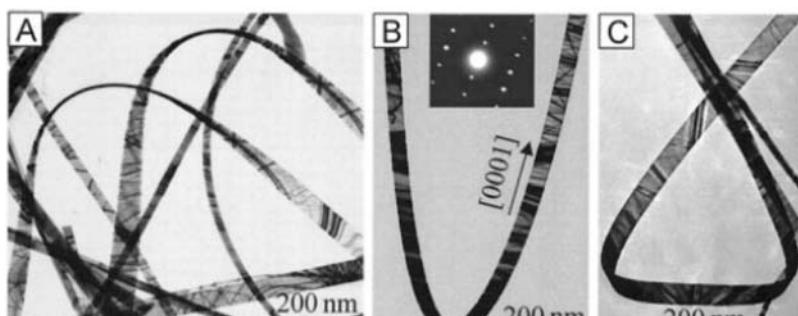


Figure 8. Resistance of 10 mol % Si-doped WO_3 sensor exposed to different ultra low acetone concentrations (20, 50, and 80 ppb) in dry air at 400 °C.

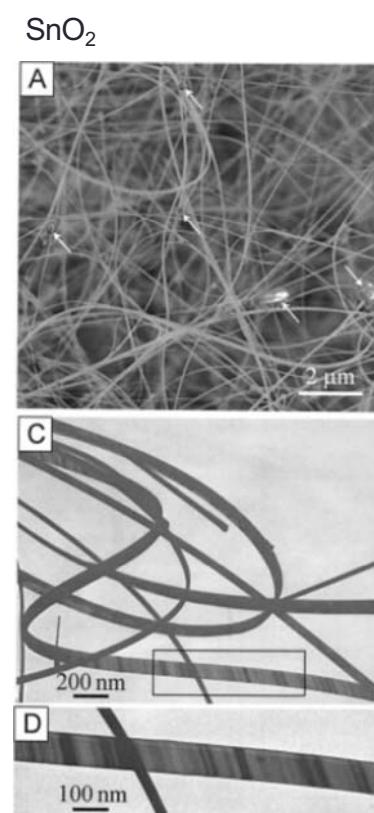
Righetto et al. *Analytica Chimica Acta*, 738 (2012) 69



Nanostrutture di ossidi metallici



ZnO



SnO₂

Sensori a nanofilo

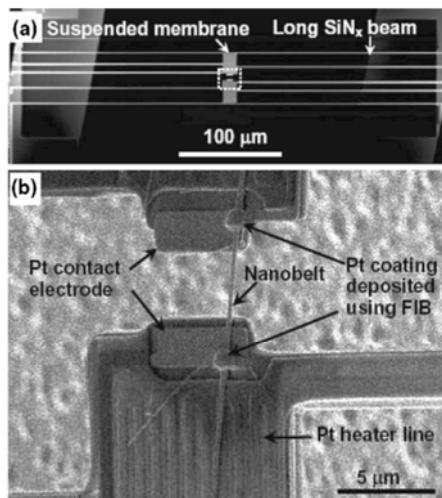
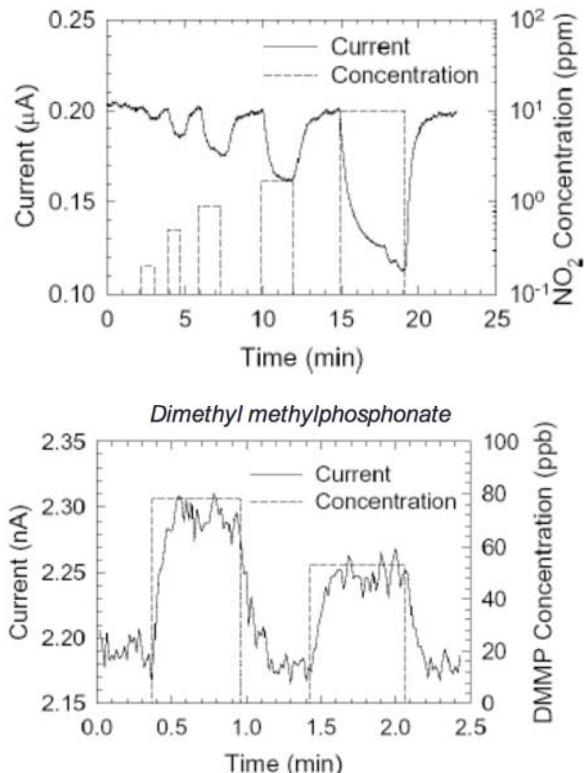


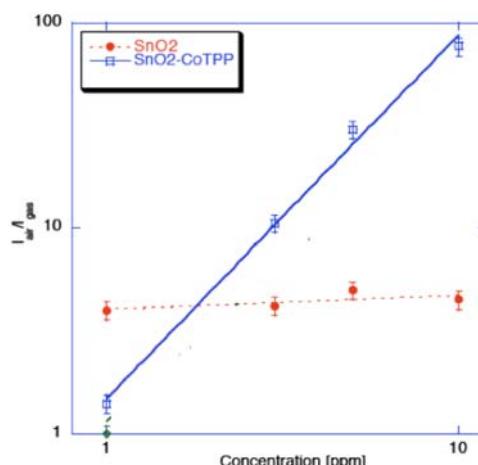
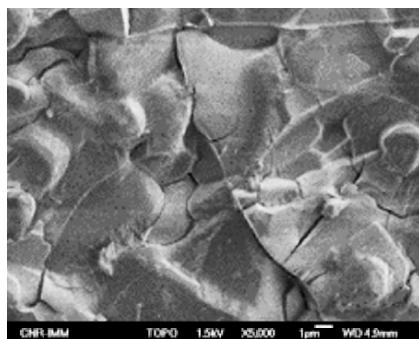
FIG. 1. (a) Scanning electron micrograph of the microheater device, (b) an enlarged image showing the region inside the white dashed rectangle in (a).



Yu et al. *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 63101

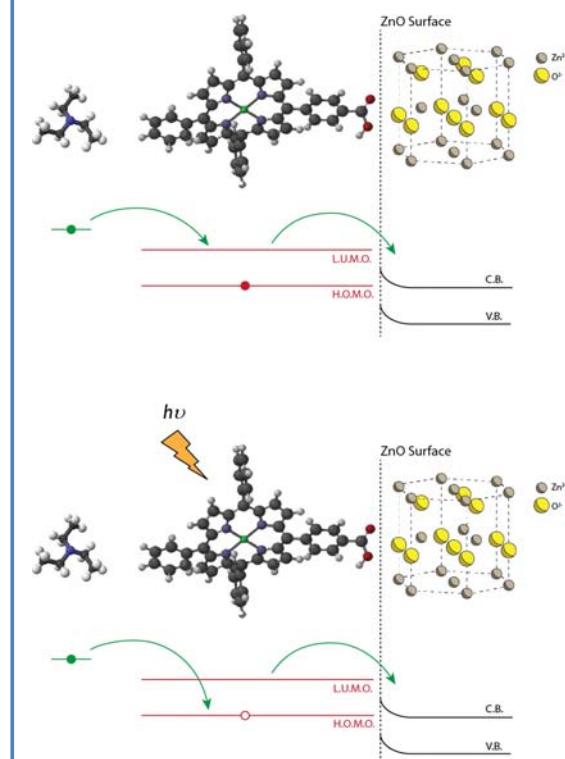
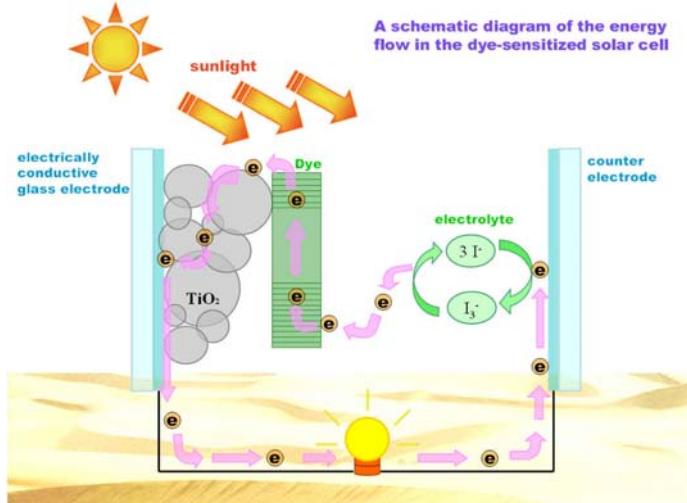
Doping organico di ossidi metallici

- Ossido di stagno “drogato” con nanogranuli di porfirina (Cobalto-porfirina)
- l’azione catalitica dello ione cobalto abbassa la temperatura di esercizio del sensore fino a 150°C.

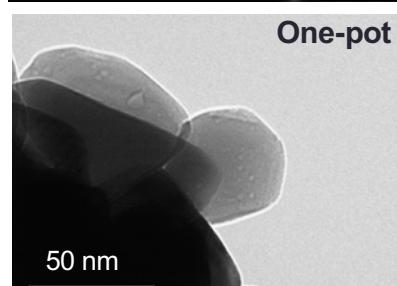
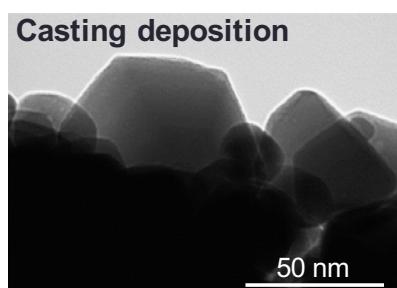
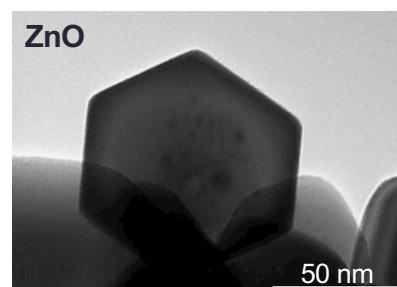
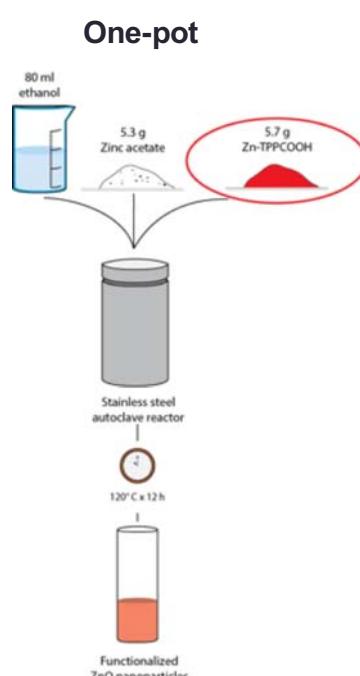
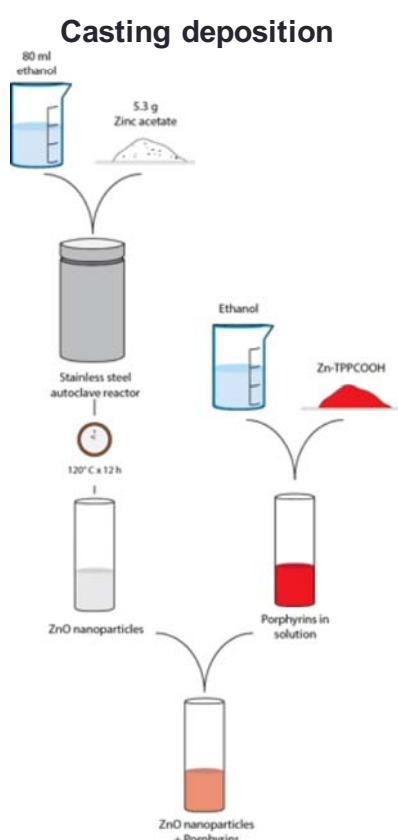


Nardis et al. *Sensors Actuators B*, 103 (2004) 339

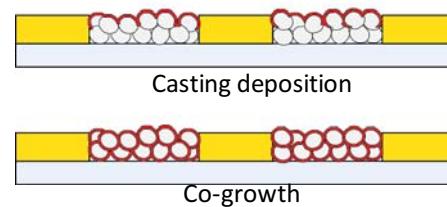
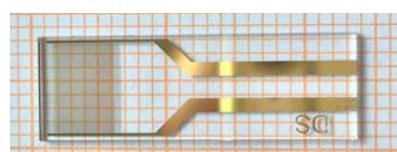
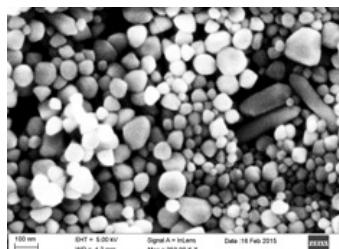
ZnO – porfirina dalle DSSC ai sensori di gas



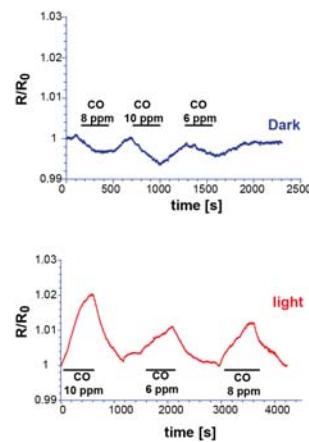
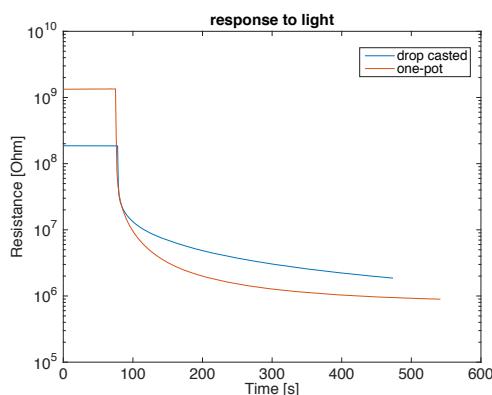
Nanoparticelle di ossido di zinco e porfirine



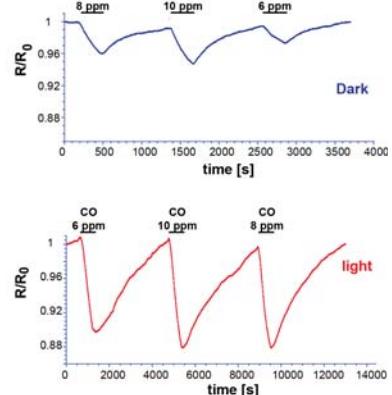
Nanoparticelle di ossido di zinco funzionalizzati con porfirina



*fotoconducibilità
LED bianco*



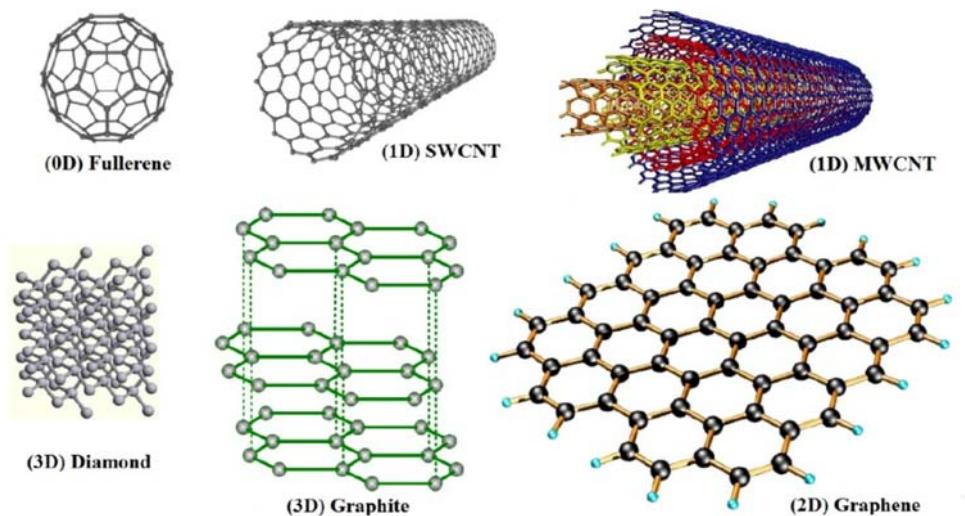
Risposta al CO



53

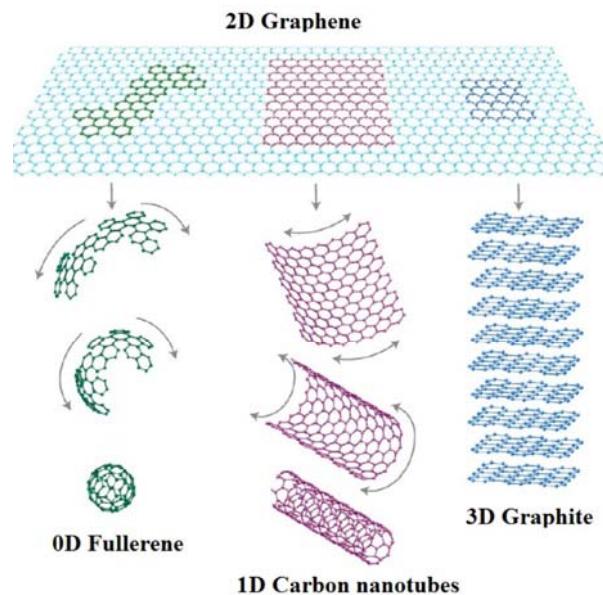
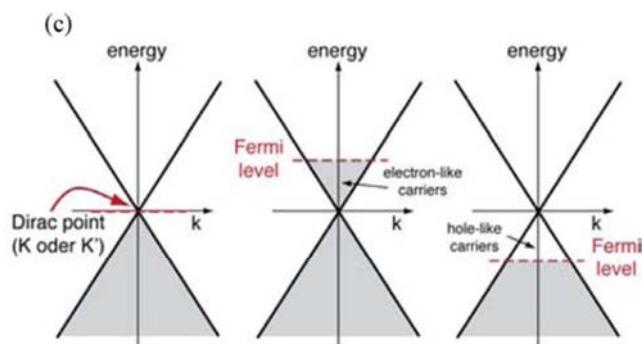
Carbonio

- L'elemento carbonio forma strutture solide di diversa morfologia e con differenti proprietà
- Data l'alta affinità del carbonio con le altre specie chimiche tutte le forme del carbonio hanno interessanti proprietà sensibili

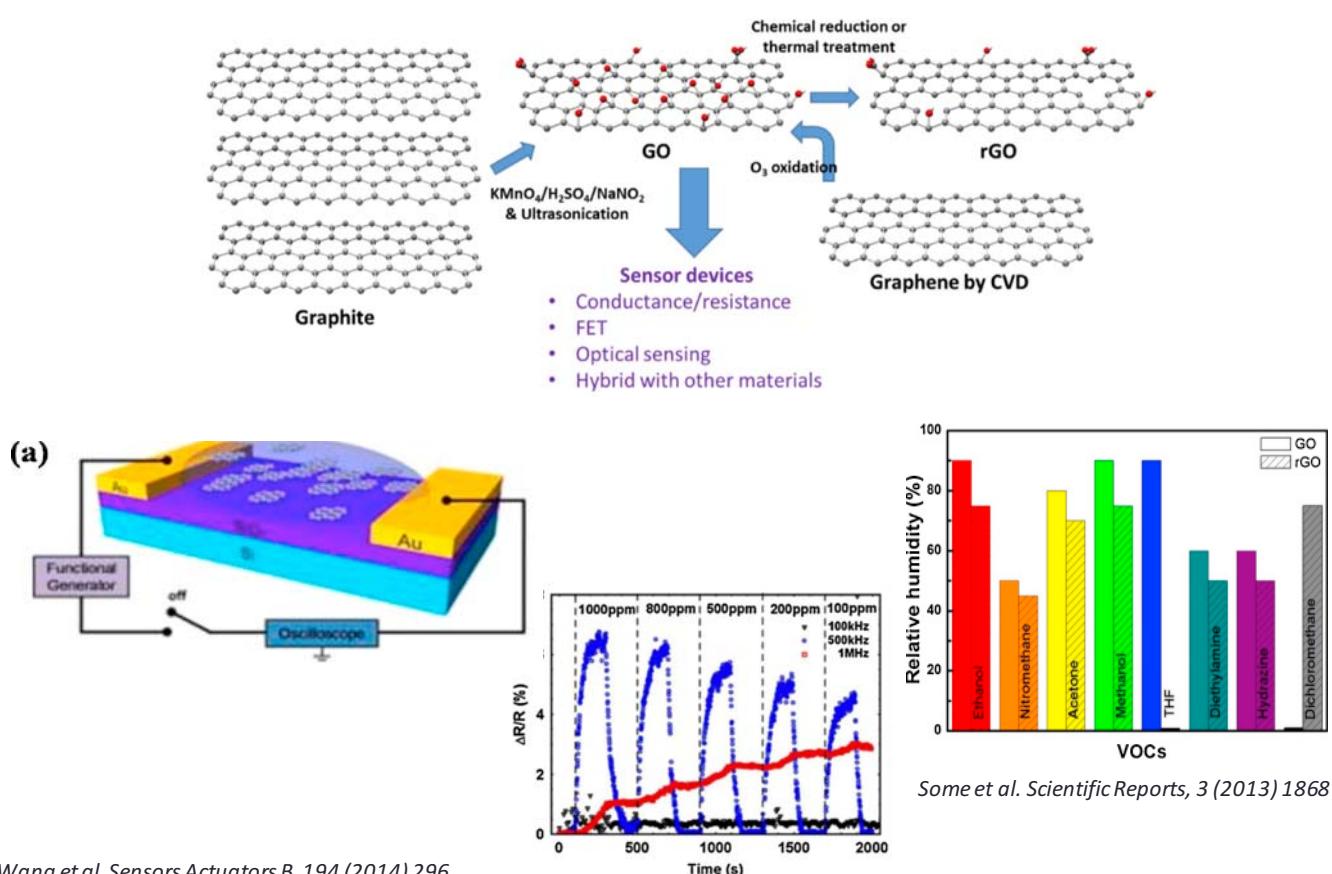


Grafene

- Il grafene è un cristallo bidimensionale
- precursore di alcune strutture del carbonio
- ha proprietà uniche sia meccaniche che elettriche
 - semiconduttore senza band-gap
 - conducibilità N o P a seconda della polarizzazione

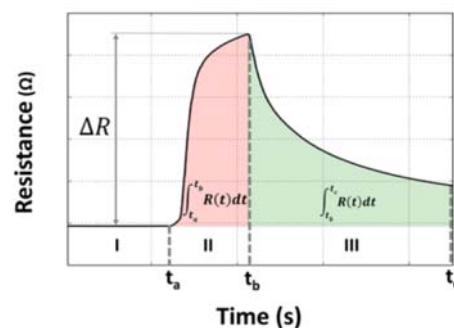


Sensore di gas a grafene ossido

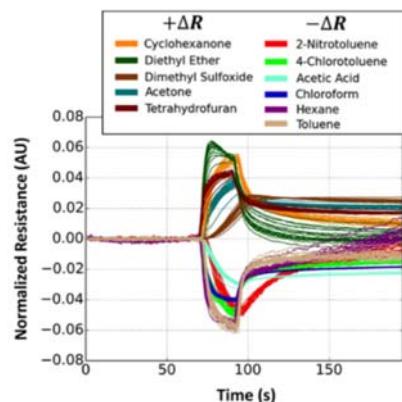


Cross-sensibilità del grafene

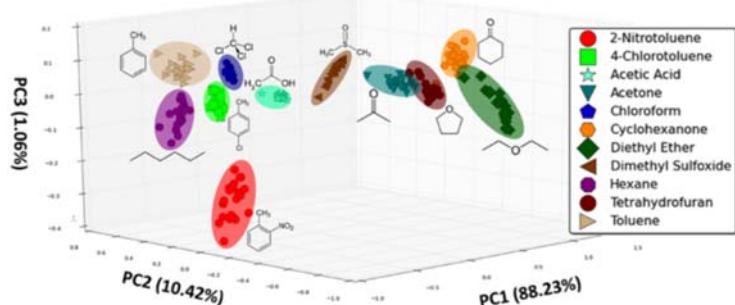
- un singolo sensore al grafene
- monolayer su SiO₂
- elettrodo interdigitato
- 16 fingers
- dimensione: 1000 μm * 50 μm
- spaziatura: 50 μm
- misura di tutta la risposta
- multifeature: max ΔR/R; area I, area II,



alcuni gas doping N altri doping P



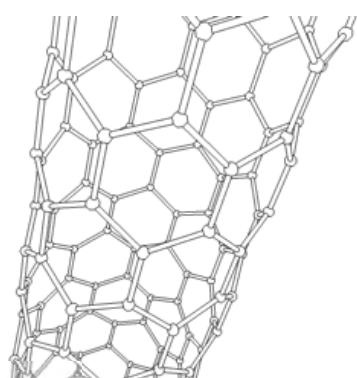
analisi delle componenti principali



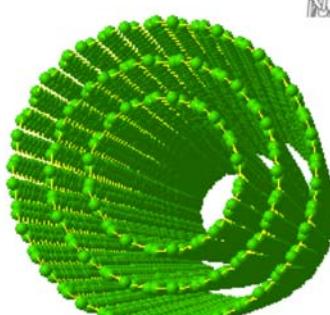
Nallan et al. ACS Sensors, 1 (2016) 26

Nanotubi di carbonio

- alta area superficiale
- struttura cava
- alta mobilità elettronica
- alta reattività chimica
- alta stabilità



Single-walled
carbon nanotube



Multi-walled
carbon nanotube

Sensori di gas con nanotubi di carbonio

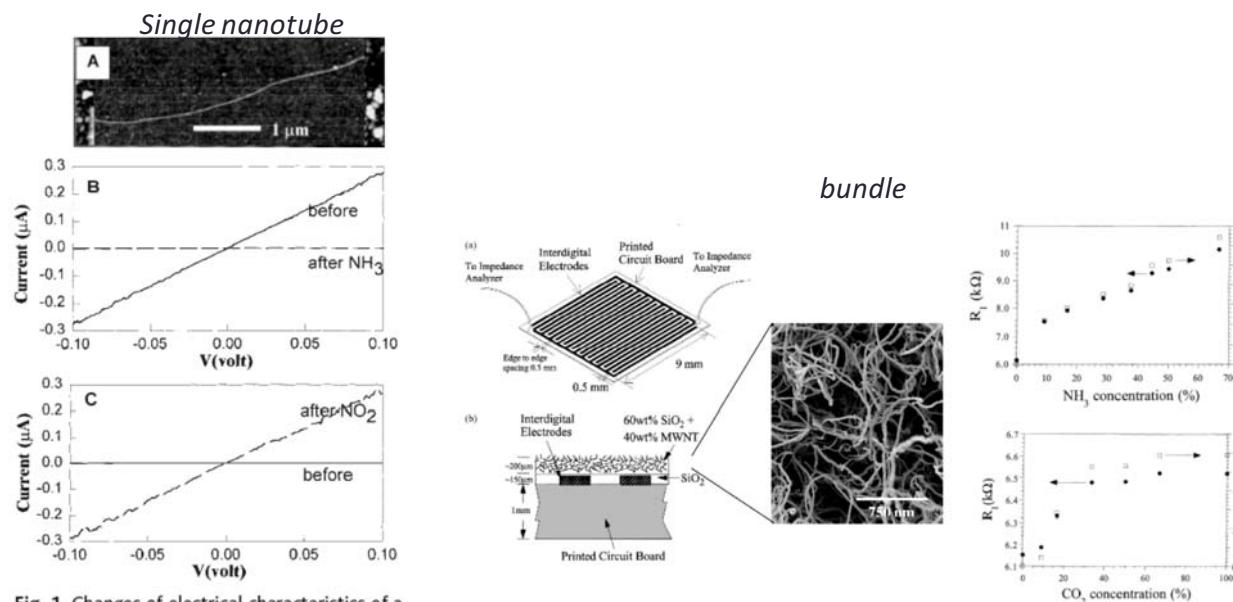
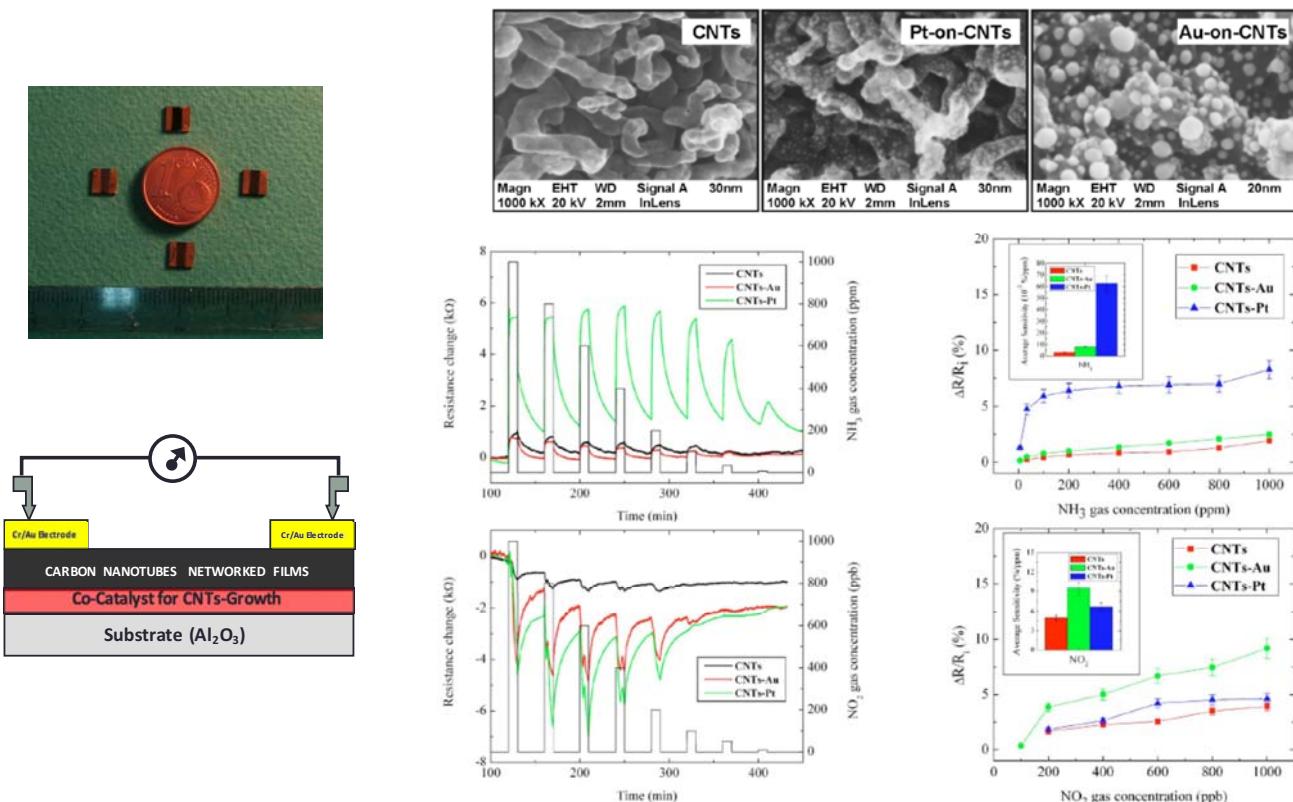


Fig. 1. Changes of electrical characteristics of a semiconducting SWNT in chemical environments. (A) Atomic force microscopy image of a metal/S-SWNT/metal sample used for the experiments. Nanotube diameter is ~ 1.8 nm. The metal electrodes consist of 20-nm-thick Ni, with 60-nm-thick Au on top. (B) Current versus voltage curves recorded before and after exposure to NH_3 . (C) Current versus voltage curves recorded under $V_g = +4$ V, before and after NO_2 exposure.

Varghese et al. Sensors Actuators B, 81 (2001) 32

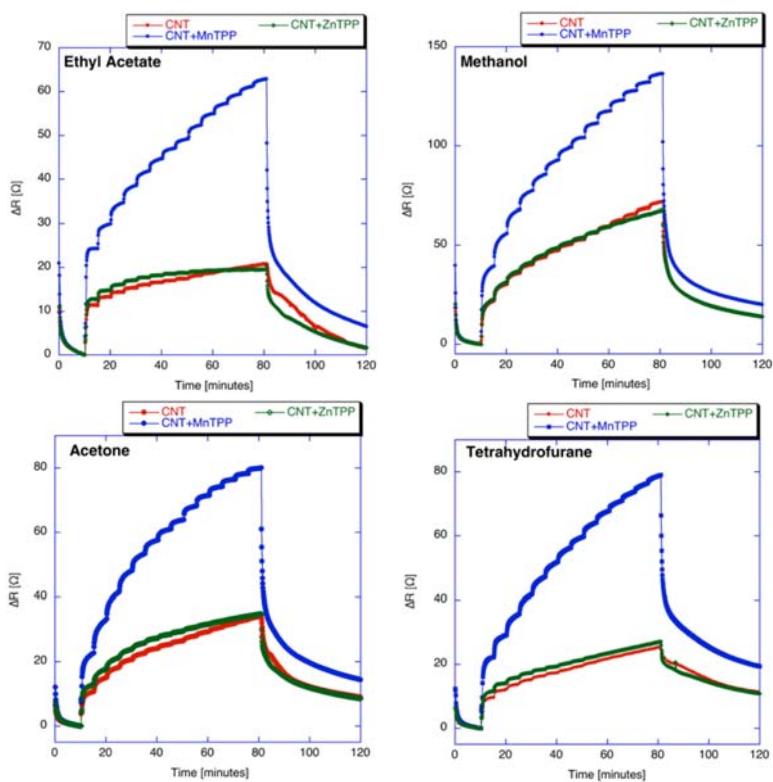
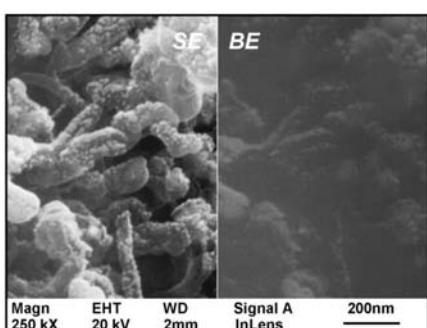
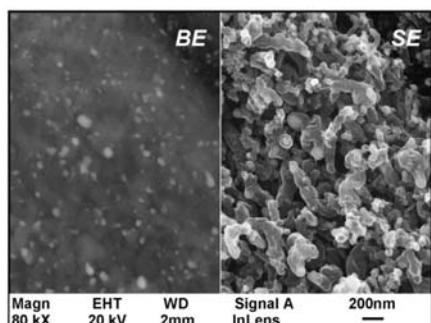
Kong et al. Science, 287 (2000) 622

Nanotubi di carbonio e metalli catalitici



Penza et al. Nanotechnology, 21 (2010) 105502

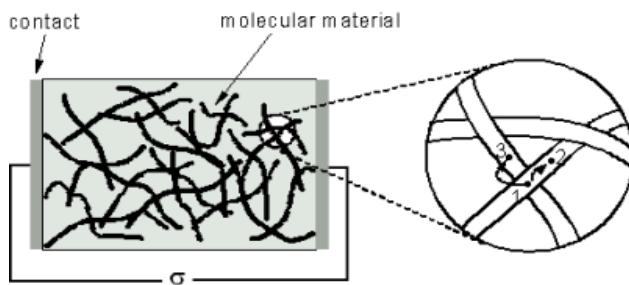
Nanotubi di carbonio e porfirine



Penza et al. Nanotechnology, 22 (2011) 125502

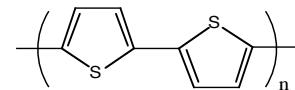
Conduttori organici

- Polimeri conduttori
- Film molecolari conduttori
- In generale, gli adsorbimenti specifici (Langmuir) inducono un trasferimento di carica e quindi una variazione della conducibilità.
- Materiali :
 - Polimeri conduttori: polipirrolo, polianilina, politiofene
 - Film molecolari: ftalocianine, porfirine

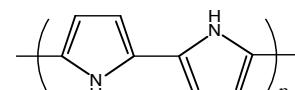


Polimeri conduttori

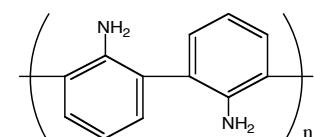
- Sistemi aromatici π -coniugati. La coniugazione forma una densità elettronica libera di muoversi lungo la catena polimerica
- Attraverso legami tra diverse catene polimeriche (cross-linking) si ottiene una conducibilità globale del film di polimeri.
- La struttura del polimero può essere modificata in modo da modulare la sensibilità verso le varie specie in fase gassosa e per aumentare la conducibilità (doping).
- Vantaggi:
 - Vasta scelta di monomeri
 - Ampia gamma di sensibilità
 - Basso costo
- Svantaggi:
 - Scarsa riproducibilità
 - breve life-time



Polytiophene

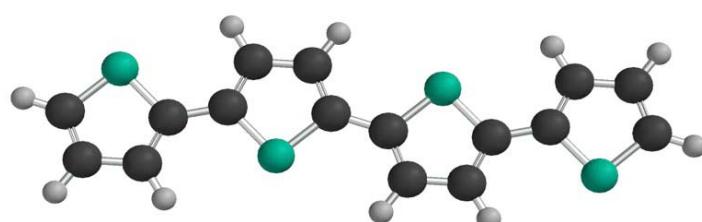


Polypyrrole

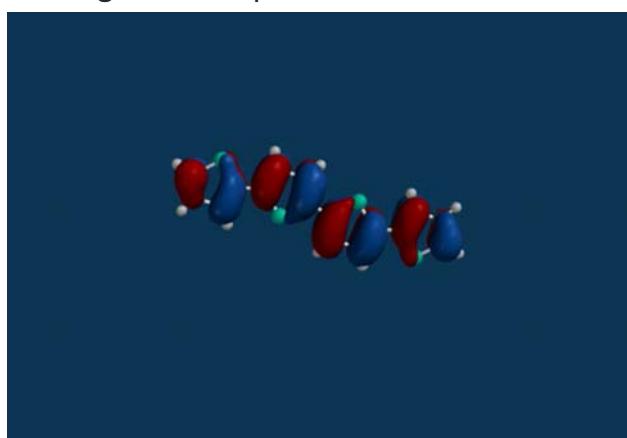


Polyaniline

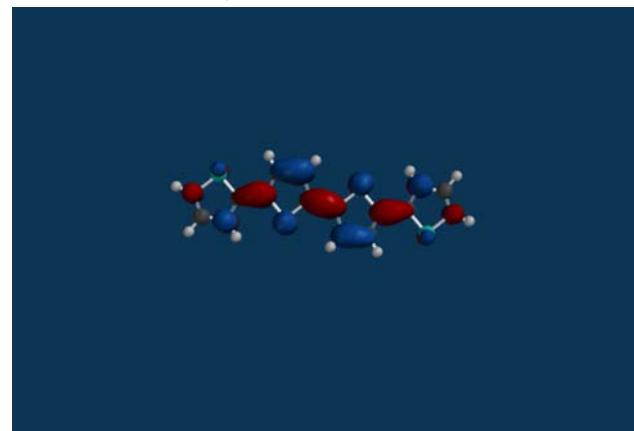
Esempio: politiofene



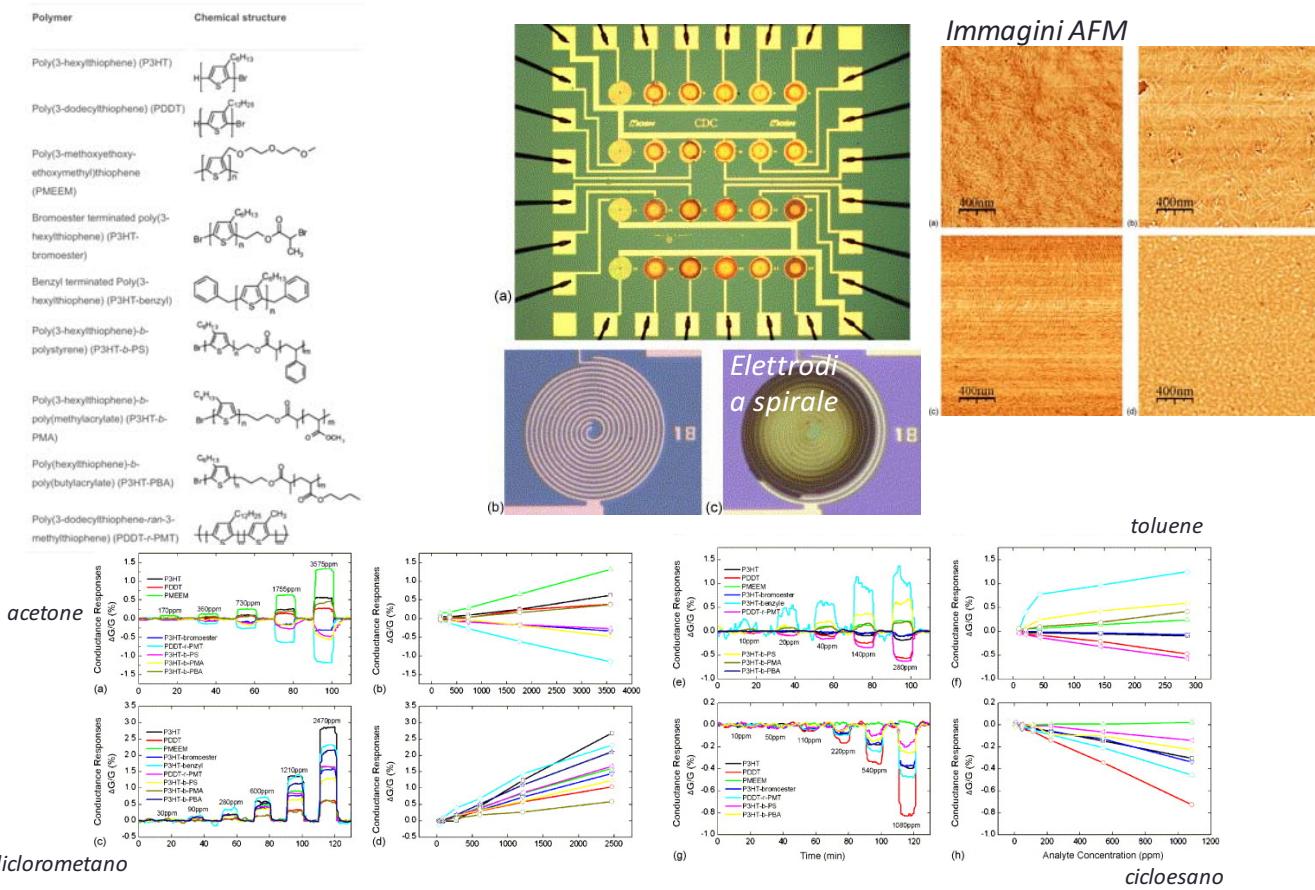
Highest Occupied Molecular Orbital



Lowest Occupied Molecular Orbital



Esempio: matrice di politiofeni



Organic Thin Film Transistor

- Nel ChemFET il materiale sensibile è depositato sul gate mentre il semiconduttore non partecipa alla sensibilità chimica.
- Nei transistor a film sottile si sfrutta invece il principio opposto. Il semiconduttore è il materiale sensibile ed il contatto di gate serve ad attivare il transistor.
- Nell'ultimo decennio la mobilità dei semiconduttori organici ha raggiunto il silicio amoro rendendo possibile lo sviluppo di dispositivi.
- Rispetto ai MOSFET al silicio, gli OTFT lavorano in condizioni di accumulo. La tensione di gate è utilizzata per formare un canale di cariche all'interfaccia con il dielettrico. E' necessario che il film organico sia sottile in modo da non cortocircuitare con il bulk il canale all'interfaccia.
- La corrente segue le stesse equazioni del MOSFET

$$I_D = \frac{WC_i\mu}{L} \left[V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right] V_D$$

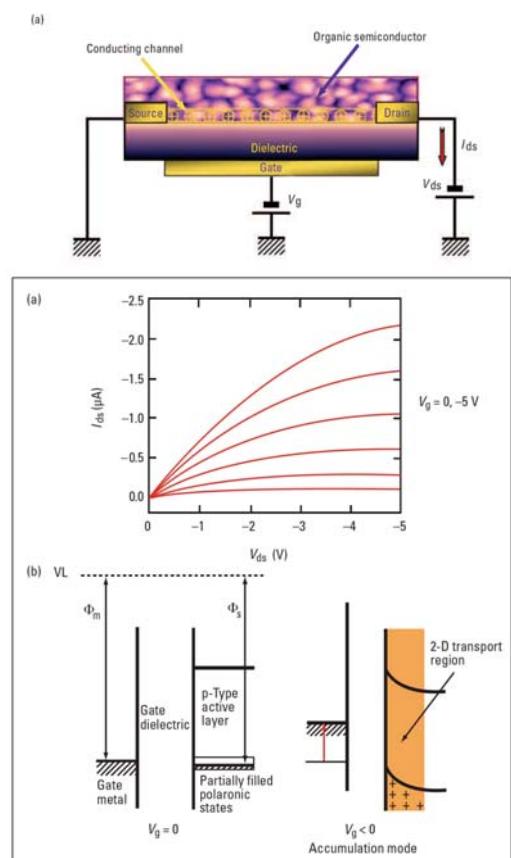
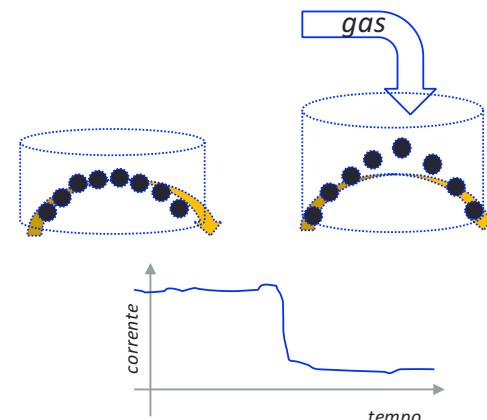
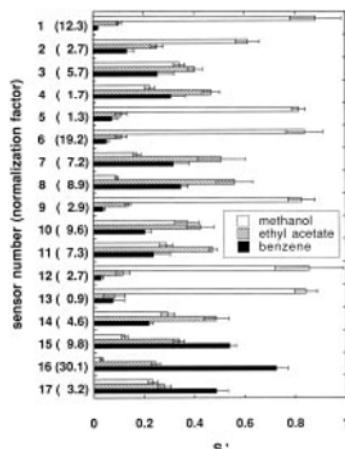


FIGURE 2. (a) $I-V$ characteristics of a p -type DHoGT TFT (V_g = 0 to -5 V). (b) Schematic energy band diagram for a p -type TFT: (left) no gate bias; (right) gate voltage negatively biased with respect to the source.

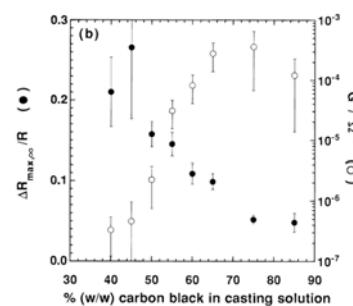
Compositi polimero-grafite

- Miscela di polimero non-conduttore con un materiale conduttore (es. polvere di grafite).
- La quantità di grafite determina la conducibilità
 - percolazione
- Il polimero assorbe le molecole volatili, modifica il volume del materiale composito e allontana i grani di grafite, di conseguenza la resistenza aumenta.

Al variare del polimero si ottengono differenti sensibilità



Relazione tra sensibilità, conducibilità e percentuale di grafite



Lonergan et al. *Chemistry of Materials*, 8 (1996) 2298

Nanoparticelle metalliche funzionalizzate con molecole organiche

- Particelle nanometriche di metalli (es. oro) ricoperte di molecole organiche.
- La conducibilità avviene per tunneling tra le particelle d'oro ed è quindi molto sensibile alla distanza tra particelle.
- L'assorbimento avviene grazie alla interazione con le molecole organiche, e modifica la distanza tra le nanoparticelle aumentando la resistenza del sensore.

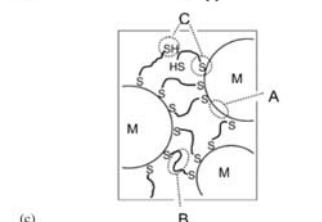
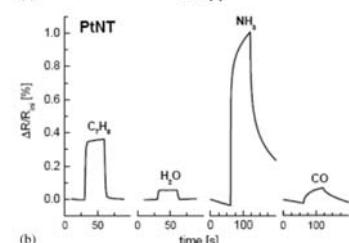
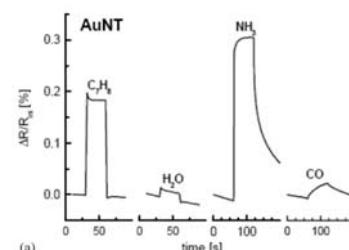
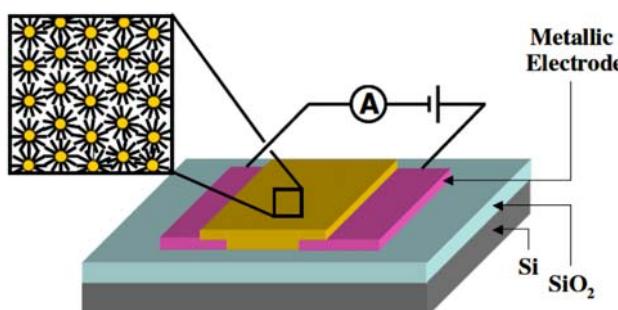


Figure 9. Responses of (a) Au- and (b) Pt-MCNP-based chemiresistor to exposure with 400 ppm toluene vapour (C_6H_5), water vapour (H_2O), ammonia (NH_3) and carbon monoxide (CO). (c) Illustrative drawing of a metal nanoparticle/alkanedithiol composite material providing three different binding sites A, B and C. Sites A are vacant sites on the metal particle surfaces, Sites B are hydrophobic alkyne chains of the linker molecules, and sites C are polar thiol and thiolate groups of the linker molecules. (Reprinted from [100], copyright (2003), with permission from Elsevier.)