# **ФИЗИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СЕНСОРИКА** МИКРОСИСТЕМОТЕХНИКИ

ЧАСТЬ 2

И.Лазер, к.т.н., доц., Н.Иванов, к.т.н., В.Калинин, к.т.н.

Пограничные оптоэлектронное и акустоэлектронное преобразования, рассмотренные в первой части этой статьи<sup>\*</sup>, достаточно широко используются в практике микросистемотехники, позволяют в серийных изделиях реализовать непревзойденные конкурентные преимущества по массогабаритным и функциональным характеристикам. Предлагаемый в этом номере журнала материал относится к магнитоэлектронному, микроэлектромеханическому и хемотронному преобразованиям. Особое внимание уделяется перспективам сенсорного рынка, который по оптимистическим оценкам к 2022 году может достигнуть 1 трнл.долл.

## МАГНИТОЭЛЕКТРОННОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ

Магнитоэлектронное преобразование основано на использовании эффекта Холла, сущность которого состоит в том что, на движущиеся в твердом теле под действием электрического поля Е носители заряда – электроны или дырки (обладающие зарядом q или –q соответственно) при наличии поперечного магнитного поля с индукцией В действует сила Лоренца F, определяемая уравнением:

$$\mathbf{F} = (q \oplus -q)\mathbf{E} + (q \oplus -q)[\mathbf{v} \times \mathbf{B}],$$

где ⊕ – символ, обозначающий логическую операцию "исключенное ИЛИ", v – скорость дрейфа основных носителей.

В случае электронной проводимости твердого тела скорость дрейфа v<sub>n</sub> зависит от подвижности электронов µ<sub>n</sub> и вычисляется по формуле:

 $\nu_n = \mu_n E$ .

Тогда поток электронов с концентрацией п создает ток плотностью J<sub>n</sub>, определяемой уравнением:

$$J_n = q \mu_n n E.$$

На носители тока, движущиеся в магнитном поле с индукцией **B**, действует сила Лоренца **F**<sub>n</sub>, определяемая выражением:

$$F_n = q \mu_n [E \times B].$$

Причем эта сила будет коллинеарна как к направлению электрического поля дрейфа носителей, так и к направлению внешнего магнитного поля **В**. Возникший градиент концентрации носителей увеличивается до тех пор, пока определяемое им (градиентом) поперечное электрическое поле **E**<sub>x</sub> и соответствующее ему магнитное поле не будут уравновешены с внешним магнитным полем согласно уравнению:

$$q\left[\nu \times \mathbf{B}\right] + q\mathbf{E}_{x} = 0.$$

<sup>\*</sup> ЭЛЕКТРОНИКА: НТБ, 2014, № 5, с. 58–65

Созданное таким образом поперечное электрическое поле E<sub>x</sub> называется полем Холла и для носителей-электронов представляется как:

$$\mathbf{E}_{\mathbf{x}} = -\mu_{n} [\mathbf{E} \times \mathbf{B}].$$

Поле Холла может быть выражено как функция плотности тока носителей заряда уравнением:

$$\mathbf{E}_{\mathrm{x}} = -\frac{1}{qn} [\mathbf{J} \times \mathbf{B}] = -\mathbf{R}_{\mathrm{x}} [\mathbf{J} \times \mathbf{B}].$$

R<sub>x</sub> – это коэффициент Холла и в общем случае вне зависимости от типа носителей заряда для сильно легированного примесного полупроводника определяется в виде:

$$\mathbf{R}_{\mathrm{x}} = (q \oplus -q) \mathbf{D}_{\mathrm{r}} / q^{2} \mathbf{n}.$$

Здесь D<sub>r</sub> – коэффициент квантового рассеивания носителей за счет теплового колебания кристаллической решетки и ионизированных примесей, он равен 1,18–1,93.

Если ввести конструктивный параметр ширины элемента Холла – d и интегрировать поле Холла по поперечной оси у относительно направления движения носителей заряда, то можно получить уравнение напряжения Холла U<sub>x</sub> в виде:

$$\mathbf{U}_{\mathrm{x}} = \int_{0}^{\mathrm{d}} \mathbf{E}_{\mathrm{x}} \, \mathrm{d}y = \mu_{\mathrm{n}} \mathbf{E}_{\mathbf{x}} \mathbf{B} \mathrm{d}.$$

Другой конструктивный параметр δ – толщина элемента Холла – позволяет определить напряжение Холла через ток основных носителей:

$$\mathbf{U}_{\mathrm{x}} = \mathbf{R}_{\mathrm{x}} / \delta (\mathbf{J} \mathrm{d} \delta \mathbf{B}) = \mathbf{R}_{\mathrm{x}} \mathbf{J} \mathrm{d} \mathbf{B}.$$

Магнитоэлектронное преобразование характеризуется чувствительностью S<sub>xн</sub>, которая определяется формулой:

$$S_{m} = R_{u}\mu D_{d}/l,$$

где l – длина элемента Холла.

Для собственных полупроводников, когда выполняется условие равенства концентраций электронов и дырок (n=p), коэффициент Холла имеет вид:

$$\mathbf{R}_{\mathrm{x}} = \frac{\mathbf{D}_{\mathrm{r}} \left(\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{n}} - \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{p}}\right)}{q n \left(\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{n}} + \boldsymbol{\mu}_{\mathrm{p}}\right)},$$

Чувствительность по току смещения преобразования Холла определяется формулой:

$$S_{xr} = \frac{D_r |R_x|}{\delta}.$$

Таким образом, значение магнитной характеристики среды можно преобразовать в электронный сигнал для последующего управления параметрами среды.

Значительных успехов в области магнитной микроскопии достигла фирма SENIS GmbH, разработавшая трехмерный зонд Холла (рис.12), в котором первичный чувствительный элемент имеет размер 150×150 мкм [18].

Дальнейшее развитие эти работы получили в создании интегрального микрозонда Холла с размерами чувствительной зоны 2,4×2,4 мкм (рис.13), что позволило реализовать сканирующий магнитный микроскоп с шагом сканирования 5-10 мкм [19].

## МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ

Успехи микроэлектронных технологий в области электронно-лучевой эпитаксии и прецизионной фотолитографии для создания электронных структур привели к идее использования этих технологий и для изготовления микромеханических устройств, технологически



Рис.12. Трехмерный зонд Холла с чувствительным элементом 150х150 мкм



**Рис.13.** Трехмерный зонд Холла с чувствительной зоной 2,4×2,4 мкм

однородных с электронными элементами, реагирующими на электрические воздействия электронной системы, либо на некоторые, например, термические свойства среды. В связи с такой интегральной композицией микроэлектроники и микромеханики возник термин микроэлектромеханические системы (МЭМС). Основной целью в МЭМС-технике является создание актюаторов - устройств, преобразующих различные виды энергии в механические перемещения. Однако, при переходе от макромеханики (классической механики) к микромеханике возникает парадокс изменения отношений различных физических категорий, с помощью которых описывается поведение механических систем. Такие свойства микромеханических устройств были названы законами пропорциональной миниатюризации [20, 21], поскольку они существенно зависят от масштаба длины, определяемого размерами микромеханических объектов L. Соотношение некоторых важнейших физических категорий механики описывается безразмерными числами Коши, Вебера, Фруда, Фурье и Рейнольдса.

**Число Коши (Са)** отражает соотношение инерционных сил и сил упругости или, в более общем виде, отношение кинетической энергии к энергии сжатия среды и в макромеханике определяется формулой:

$$Ca = \frac{\rho \omega^2}{E},$$

где: р - плотность среды,

ω – характеристическая частота колебаний,

Е - модуль упругости Юнга.

Для микромеханических систем число Коши Са<sub>м</sub> приобретает вид:

$$Ca_M = \frac{\rho\omega^2}{E}L^2.$$

Поскольку Са<sub>м</sub> зависит от квадратов частоты и длины, МЭМС обладают очень высокими собственными частотами и улучшенными динамическими характеристиками, но более низким временем реакции на возмущение.

Число Вебера (We) отражает соотношение инерциальных сил и сил поверхностного натяжения в соответствии с формулой:

We = 
$$\frac{\rho v^2}{\sigma_s} L$$
,

где v – скорость, σ<sub>s</sub> – поверхностное натяжение.

В соответствии с законом пропорциональной миниатюризации число Вебера We<sub>м</sub> приобретает вид:

$$We_M = \frac{\rho v^2}{\sigma_s} L^2$$
.

Следовательно, в микросистемах силы поверхностного натяжения преобладают над силами инерции.

**Число Фруда (Fr)** отражает соотношение силы инерции и силы гравитации согласно формуле:

$$Fr = \frac{v^2}{gL},$$

где д – ускорение силы тяжести.

В связи с тем, что число Фруда обратно пропорционально характеристической длине механического объекта, то в микросистемах эффектом гравитации можно пренебречь.

Число Фурье (Fo) определяет соотношение между скоростью изменения тепловых условий в окружающей среде и скоростью изменения поля температуры внутри рассматриваемого микромеханического элемента, что описывается выражением:

$$Fo = \frac{\lambda t}{c_p \rho L^2}.$$

Здесь t - время, λ - коэффициент теплопроводности, c<sub>p</sub> - удельная теплоемкость, ρ - плотность. Причем последние параметры относятся к микромеханическому элементу. Поскольку число Фурье обратно пропорционально квадрату характеристического размера, тепловые процессы в микромеханических элементах имеют настолько большую скорость, что их возможно использовать в качестве быстродействующих актюаторов, управляемых параметром температуры среды.

**Число Рейнольдса (Re)** характеризует соотношение между инерционными силами и силами трения микромеханического элемента относительно

окружающей среды или вязкостью среды, что определяется формулой:

$$\operatorname{Re} = \frac{vL}{v}$$
,

где и – кинематическая вязкость среды.

В связи с прямо пропорциональной зависимостью значения числа Рейнольдса от характеристического размера в микромеханических структурах возможен только ламинарный поток, а поэтому в уравнениях Навье-Стокса, описывающих движение вязкой жидкости, допустимо исключение нелинейной части, что приводит к упрощению их решения.

В соответствии с программой Союзного государства "Микросистемотехника" (включала разработку групповой технологии изготовления МЭМСустройств) был создан микромеханический акселерометр (рис.14), имеющий диапазон измерения линейных ускорений 2g в полосе пропускания 100 Гц по одной оси измерения.

Такой датчик ускорения может применяться в системах навигации и управления подвижными объектами, например, автотранспортом, а также в устройствах обеспечения безопасности зданий и сооружений.

#### ХЕМОТРОННОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ

Этот тип пограничного физического явления, как правило, используется для определения газовых характеристик окружающей среды на основе хемосорбционного взаимодействия газов среды с поверхностью (или объемом) полупроводникового материала, приводящего к увеличению (в случае газов восстановительного типа) или уменьшению (в случае газов окислительного типа) концентрации электронов в его зоне проводимости. Основным полупроводником с наиболее ярко выраженным хемосорбционным эффектом является двуокись олова SnO<sub>2</sub> (проводимость n-типа). При изменении концентрации компонента газов в воздухе основным активизирующим элементом для работы пленки металлооксида SnO<sub>2</sub> выступает кислород. Наличие сенсибилизирующего поверхность пленки газа O<sub>2</sub> - обязательное условие устойчивой работы сенсора. Сенсор на основе SnO<sub>2</sub> реагирует на изменение концентрации О<sub>2</sub> в воздушной среде в диапазоне концентрации кислорода 0-20%.

Исследования электронного спинового резонанса на поверхности SnO<sub>2</sub> [22] показали, что форма хемосорбции изменяется в последовательности  $O_2^- \rightarrow O^- \rightarrow O_2^-$ с увеличением температуры, причем эти переходы имеют резкий характер. Пленка SnO<sub>x</sub> – полупроводник п-типа, что объясняется многовалентностью катиона олова (Sn) и нестехиометричностью ее состава. А это означает, что пленка SnO<sub>x</sub> содержит 85% SnO<sub>2</sub> и 15% SnO. Ион Sn<sup>2+</sup> с двумя избыточными электронами действует в решетке Sn<sup>4+</sup> как донор: Sn<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  Sn<sup>4+</sup>  $\rightarrow$  2ē.

Когда электроотрицательные молекулы, такие как кислород или NO<sub>X</sub> (NO или NO<sub>2</sub>), достигают поверхности полупроводника, а энергия, выделяющаяся при образовании отрицательного иона из нейтрального атома и электрона, больше работы выхода, они стремятся получить электроны из зоны проводимости полупроводника и, таким образом, хемосорбируются на поверхности. При дальнейшей адсорбции поверхность заряжается все в большей степени отрицательно, а в объеме полупроводника образуется положительно заряженный слой. В результате адсорбции акцепторных молекул O<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> энергетические уровни смещаются.

Если запрещенная зона материала подложки значительно шире, чем у газочувствительного слоя, то подложка остается электрически инертной. Толщина области пространственного заряда L связана с концентрацией доноров N и высотой потенциального барьера U<sub>S</sub> выражением:

$$L = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 \sqrt{U_s}}{qN},$$

где ε - диэлектрическая проницаемость полупроводника, q - заряд электрона.

Так как газочувствительная пленка SnO<sub>x</sub> обладает значительным сопротивлением (10 кОм-10 МОм) и малой (150-200 нм) толщиной, область пространственного заряда ионизированных доноров (газовых компонентов) распространяется на всю толщину пленки. Относительно полное обеднение тонкого высокоомного полупроводника ведет



Рис.14. Микромеханический акселерометр

к увеличению сопротивления, происходит более полное смещение цепи Sn  $\rightarrow$  SnO  $\rightarrow$  SnO<sub>2</sub>.

Кроме описанного выше механизма проводимости существует и другая усредненная проводимость, создаваемая более глубокими частично ионизированными донорами и обусловленная термической ионизацией хемосорбированных ионов целевого газа А. Практически нет необходимости в полном обеднении пленок SnO<sub>x</sub>, как предполагается зонной диаграммой. Газочувствительный слой сенсора полностью обеднен при обеднении границы между зернами, диаметр которых (в зависимости от технологии формирования) 30–80 нм. Сопротивление поликристаллических пленок, к которым относится и SnO<sub>x</sub>, определяется формулой [23]:

$$R = \frac{g}{n_{eff}q\mu_{eff}},$$

где n<sub>eff</sub> – эффективная концентрация носителей заряда в отдельном зерне;

m<sub>eff</sub> – эффективная подвижность в межзонной области;

g - геометрический фактор.

Хемосорбционный перенос заряда критически зависит от размера зерна (геометрический фактор g) и от числа свободных носителей, участвующих в проводимости и поверхностных реакциях. Для кристаллов малого размера объемная концентрация поверхностных акцепторов может быть сравнима и даже больше, чем объемная плотность свободных носителей внутри слоя. В этом случае подвижность m<sub>eff</sub> в таких пленках не зависит от температуры и парциального давления, т.е. чем меньше размер зерна SnO<sub>x</sub>, тем это обстоятельство сильнее проявляется. Однако, компонент n<sub>eff</sub> зависит от температуры.

Согласно описанию, представленному в последней работе, хемосорбция O<sub>2</sub> на поверхности SnO<sub>x</sub> происходит в два этапа:

- физическая сорбция:  $S_A(A) + A_{(ra3)} \rightarrow S_A(A) + \Delta H_1$ ;
- хемосорбция, сопровождающаяся захватом электрона: S<sub>A</sub>(A) + e → S<sub>A</sub>(A<sup>-</sup>) = ΔH<sub>2</sub>.

Здесь  $\Delta H_1$  – экзотермическая энергия образования физически сорбированной, но электрически нейтральной частицы газа;  $\Delta H_2$  – экзотермическая энергия образования хемосорбированных ионов газа А. При этом должно соблюдаться условие  $|\Delta H_1| \ge kT_x$ , где  $T_x$  – температура рабочей зоны термосорбционнокаталического датчика на основе SnO<sub>x</sub>.

По условию Вейца на поверхности пленки располагается 10<sup>13</sup> хемосорбированных поверхностных ионов [24]. Так как на 1 см<sup>2</sup> поверхности приходится 10<sup>15–</sup> 10<sup>16</sup> поверхностных состояний, то на первых этапах реакции можно пренебречь взаимодействием между хемосорбированными ионами О<sup>-</sup><sub>2.</sub> В этом случае можно воспользоваться уравнением Еловича [22]:

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}_2]}{\mathrm{d}t} = \alpha \mathrm{e}^{\beta} [\mathrm{O}_2],$$

где [O<sub>2</sub>] – количество адсорбированного кислорода за время t; α, β, - константы.

Решение последнего уравнения может быть представлено в виде:

$$[O_2] = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta \left( t + \frac{1}{\alpha \beta} e^{\beta [O_2]_0} \right) = \frac{1}{\beta} \ln \alpha b (t + t_0) + \gamma,$$

где t<sub>0</sub> - константа, учитывающая начальные условия.

Так как каждая молекула кислорода (O<sub>2</sub>), сорбированная полупроводником, получает из объема полупроводника (SnO<sub>x</sub>) один электрон, то [e]=[O<sub>2</sub>], где [e] – концентрация электронов.

Удельное сопротивление материала SnO<sub>x</sub> при фиксированной температуре пропорционально [O<sub>2</sub>]. Тогда сопротивление R(t) металлооксидного полупроводника SnO<sub>x</sub> определяется уравнением:

$$R(t)|_{T=const} = A \log(t+t_0) + B,$$

где А, В - константы, зависящие от температуры.

Как уже отмечалось выше, отсутствие кислорода в газовой смеси приводит к потере чувствительности вплоть до полной нечувствительности к повышенным концентрациям других компонентов воздуха. Следовательно, кислород играет определяющую роль в процессе термосорбционнокаталитической чувствительности SnO<sub>x</sub>.

Процесс взаимодействия сорбированного на SnO<sub>x</sub> кислорода [O<sup>-</sup><sub>2</sub>] с газовыми компонентами воздушной смеси можно представить следующим образом. При взаимодействии условного газа В с кислородом [O<sup>-</sup><sub>2</sub>] на первом этапе происходит реакция физической сорбции:

$$S_R(R) + R_{(ra3)} \rightarrow S_R(R) + \Delta H_{3}$$

где S<sub>R</sub> – вакантный уровень,  $\Delta H_3$  – экзотермическая энергия физической сорбции. Необходимое условие физической сорбции –  $|\Delta H_3| \ge kT_x$ . Затем следует взаимодействие физически сорбированной частицы R с S<sub>A</sub>(A):

$$S_A(A^-) + S_R(R) \rightarrow S_A(B^-) + S_R(R) + \Delta H_4.$$

Здесь ∆H<sub>4</sub> – экзотермическая энергия реакции; В<sup>-</sup> – хемосорбированные продукты реакции между А<sup>-</sup> и R, A<sup>-</sup> = O<sup>-</sup><sub>2</sub>. Далее происходит эмиссия электрона в зону проводимости, причем эмиссия будет термической, если уровень хемосорбированной частицы В лежит в запрещенной зоне:  $S_A(B^-) + \Delta H_5 \rightarrow S_A(B) + \overline{e}$ . При этом необходимо выполнение условия  $|\Delta H_5| < H_4$ . Именно этот этап является ответственным за модуляцию проводимости "SnO<sub>x</sub>-O<sup>-</sup><sub>2</sub>" и одновременно локальной температуры рабочей зоны.

Последним четвертым этапом является термическая десорбция продукта реакции В: S<sub>A</sub>(B) + ΔH<sub>6</sub> → S<sub>A</sub>(B) + B<sub>(газ)</sub>. Для прохождения последнего процесса необходимо выполнение условия |ΔH<sub>6</sub>| ≤ kT<sub>x</sub>, иначе реакционные состояния будут "отравлены" физически сорбированными продуктами реакции. Таким образом, суммарная реакция детектирования на SnO<sub>x</sub> представляется в виде:

$$R(ra3) + S_A(O_2) + \Delta H_5 + \Delta H_6 \rightarrow \overline{e} + S_A(B) \cdot B_{(ra3)} + \Delta H_3 + \Delta H_4.$$

Из этого выражения следует, что в результате взаимодействия с молекулой активного газа генерируется один электрон на каждом реакционном состоянии.

Скорость генерации электронов на единицу площади определяется соотношением:

$$\frac{\mathrm{dn}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{g} - \mathrm{r},$$

где: g – скорость генерации, пропорциональная плотности потока анализируемого компонента газа g = α · p<sub>R</sub>;

α<sub>s</sub> - коэффициент "прилипания";

p<sub>R</sub> – парциальное давление анализируемого компонента газа R.

Скорость г образования хемосорбированных частиц O<sub>2</sub> определяется выражением:

$$\mathbf{r} = \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{A}}(\mathbf{O}_{2}^{-}),$$

где: S<sub>A</sub>(O<sup>-</sup><sub>2</sub>) – концентрация физически сорбированных (нейтральных) сенсибилизирующих частиц;

β<sub>s</sub> - коэффициент поверхностной реакции.

При равновесии  $\frac{dn}{dt} = 0$ ; g = r и, полагая  $n = S_A(O_2)$ , получим:

$$n = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\beta_s}} P_R.$$

Полная проводимость G термосорбционно-каталитического сенсора на основе SnO<sub>x</sub> – это комбинация фоновой проводимости, обусловленной концентрацией электронов, и проводимости электронов, освобожденных в результате реакции:

$$\mathbf{C} = \mathbf{n}_0 \mathbf{e}_0 \mu \mathbf{t} + \mathbf{n}_0 \mathbf{e}_0 \mu \mathbf{t} \sqrt{\frac{\alpha_s}{\beta_s}} \mathbf{P}_{\mathbf{R}} = \mathbf{n}_0 \mathbf{e}_0 \mu \mathbf{t} \left( 1 + \sqrt{\frac{\alpha_s}{\beta_s}} \mathbf{p}_{\mathbf{R}} \right).$$

Динамические характеристики металлооксидных термосорбционно-каталитических сенсоров зависят от величины поверхностного барьера Шотки U<sub>s</sub>. Чем она больше, тем меньше скорость электронного переноса и, следовательно, скорость реакции металлооксида. Аналогично поведение SnO<sub>x</sub> с такими газовыми компонентами, как галогениды (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, J<sub>2</sub>).

Взаимодействие термосорбционно-каталитического сенсора на основе SnO<sub>x</sub> с газом-восстановителем, например, с водородом (H<sub>2</sub>) имеет ряд специфических особенностей. Возможны два типа реакции H<sub>2</sub> на поверхности SnO<sub>x</sub>:

- диссоциация водорода после сорбции на поверхности и передача электронов в зону проводимости H<sub>2</sub>→2H<sup>+</sup>+2e;
- взаимодействие водорода с адсорбированным кислородом 2H<sub>2</sub>+O<sup>-</sup><sub>2</sub>→2H<sub>2</sub>O+2ē.

Для первой реакции концентрация электронов [e] определяется формулой:

$$[e] \sim \sqrt[4]{[H_2]},$$

где [H<sub>2</sub>] - концентрация водорода.

Для второй реакции - [e] ~  $\sqrt[3]{[H_2]^2}$ , при этом концентрация (O<sup>-</sup><sub>2</sub>) должна быть достаточно велика и постоянна. Выделяющийся в результате поверхностных реакций водород может поглощаться в материалах в следующем количестве:

- Sn 5-12%; Ni - 80-660%;
- Zn 80-2000%;
- Pd 860-23000%;
- Cr до 26000%.

Надо отметить, что при этом в  $SnO_x$  концентрируется и кислород, причем, если в структуре пленки  $SnO_x$  присутствует Рt или Pd, то они способны удерживать на каждой молекуле до 70-100 молекул кислорода.

Взаимодействие CO с термосорбционно-каталитическими пленками SnO<sub>x</sub> происходит аналогично взаимодействию с H<sub>2</sub>: CO→CO<sup>+</sup>+ē, и тогда [e]~∜[CO]. А в случае реакции 2CO+O<sup>-</sup><sub>2</sub>→2CO<sub>2</sub>+ē

имеем [e] ~ ∛[CO]<sup>2</sup>.

Исследования чувствительности SnO<sub>x</sub>-детекторов в чистом азоте (N<sub>2</sub>), когда нет адсорбируемых

#### www.electronics.ru

ионов O<sup>-</sup>2, показали, что основным механизмом реакции SnO<sub>x</sub> с H<sub>2</sub> и CO является диссоциация.

Особое значение и особый отпечаток на работу SnO<sub>x</sub> оказывает влага. Помимо сорбционпроцессов, влажность ных за счет конденсации на поверхности сенсора характеризуется дополнительно через параметры поверхностного натяжения конденсированной пленки Н<sub>2</sub>О. Свободная энергия поверхности сенсора описывается, как приращение проводимости ΔG<sub>S</sub> через поверхностное натяжение  $\sigma_S$  и суммарную площадь локальных островков ΔS конденсации H<sub>2</sub>O, следующим образом:



**Рис.15.** Термокаталитический сенсор ТКС-2-А (а), газоанализатор АВУС-КОМБИ (б)

$$\Delta G_{\rm S} = \sigma_{\rm S} \times \Delta S.$$

При повышении температуры происходит ослабление сил взаимного притяжения, что приводит к тому, что поверхностное натяжение уменьшается с увеличением температуры материала. Эта зависимость поверхностного натяжения от температуры в большинстве случаев не линейна:

$$\sigma_{\rm S}({\rm T}) = \sigma_{\rm S}(0) - (\delta \sigma_{\rm S} / \delta {\rm T}) {\rm T}$$

Температура  $T_{kp}$ , при которой выполняется условие  $\sigma_S(0) = (\delta \sigma_S / \delta T) \cdot T_{Kp}$ , называется критической, когда  $\sigma_S(T_{KP}) = 0$ . При таких условиях поверхности раздела фаз не существует. В конденсированном состоянии  $H_2O$  не сможет находиться при  $T_{kp} = 374^{\circ}C$ . За счет же микрорельефа поверхности  $T_{kp}$  для  $H_2O$  поднимается до 475°C.

В присутствии влаги изменяется система поверхностных состояний, описанная выше. Кроме того с повышением температуры происходит парение воды от поверхности и разложение воды за счет каталитизма пленки SnO<sub>x</sub>.

Таким образом, хемотронное преобразование позволяет получить однозначную характеристику химического состояния газовой среды в электронном представлении. Термокаталитические сенсоры, разработанные ОАО "Авангард" [25], реализуют чувствительность, например по метану не менее 20 мВ/1% об. при изменении чувствительности не более чем на ±25% в диапазоне температур от -40 до 60°С. Серийный образец термокаталитического сенсора ТКС-2-А показан на рис.15а. На основе этих сенсоров разработаны [26] и производятся серийно газоанализаторы АВУС-КОМБИ (рис.15б), позволяющие осуществлять измерения концентрации горючих и опасных газов (метана – СН<sub>4</sub>, пропана – С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, угарного газа – СО) в диапазоне измерений 0–50% НКПР (СН<sub>4</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>), 0–300 мг/м<sup>3</sup> (СО) с пределами основной абсолютной погрешности ±2,5% НКПР и ±20мг/ м3 в широком диапазоне температур и разной степени влажности окружающей среды.

### ПЕРСПЕКТИВЫ РЫНКА МСТ-ИЗДЕЛИЙ

Очевидная перспективность микросистемотехнического направления развития электроники определила тему 10-го ежегодного Симпозиума по МЭМСтехнологиям "Сенсоры: основа ускоренного развития рынка МЭМС до 1 триллиона долларов". Следует заметить, что, исходя из этимологического значения термина МЭМС, в сенсорах такого типа должен присутствовать механический эффект: линейное перемещение, изгиб (кантилеверы), вращение. Однако существуют микросистемотехнические сенсоры, реализующие фотоэлектронное, акустоэлектронное, магнитоэлектронное, термоэлектронное, хемотронное преобразования, не связанные с механическими эффектами. Такие сенсоры следует рассматривать как чувствительные элементы, преобразующие некоторое состояние среды в электронный сигнал, тогда как МЭМС-элементы представляются в качестве исполнительных частей (актюаторов) микросистемы, хотя и могут создавать сигнал о какой-то характеристике контролируемой среды. Например, с помощью микрокантилевера получают сигнал о молекулярном

рельефе поверхности твердого тела [27]. Однако, как правило, чувствительный микроэлемент интегрирован в микросистему и поэтому, зачастую, физически неразделим с общей конструкцией микросистемотехнического устройства [28]. В общем случае следует различать просто сенсоры (физические, химические, биологические) и микроэлектромеханические сенсоры, которые, по существу, представляют собой физические сенсоры.

Теперь о самом существенном критерии перспективности любого нового продукта – о его рыночной конъюнктуре. Различные фирмы просматривают возможные пути достижения рынка сенсоров и актюаторов объемом в 1 трлн долл., исходя из сформулированных ими целевых установок [29]. Так, фирма Hewlett Packard связывает это событие с созданием так называемой "Центральной нервной системы Земли" (Central Nervous System for the Earth – CeNSE). Эта система включает следующие элементы:

- мониторинг климата;
- поисково-разведывательные работы и добыча нефти;
- активы и прослеживание системы поставок;
- интеллектуальная инфраструктура транспортных магистралей;
- предупреждения о цунами и землетрясениях;
- интеллектуальные дома и энергосистемы;
- структуральный мониторинг здоровья;
- увеличение в 1000 раз процессорно-сенсорной информации Интернета в течение 2013 года.

Специалисты фирмы Bosch перспективы 1 трлн. рынка МСТ-изделий связывают с 7 млрд. приборов, содержащих множество сенсоров и подключенных к Интернету, пользователями которого к 2017 году будут 7 млрд. людей. Кроме того уже в 2010 году сети мобильной связи обслуживали 7 млрд. абонентов, значительная часть которых также являлась пользователями Интернета. Исходя из таких предпосылок, были введены понятия "Интернет людей" (социальные человеческие сети) и "Интернет вещей" ("социальные" машинные сети), и в таком сценарии рынка на каждую персону должно, в среднем, приходиться 1000 сенсоров. Среди крупных потребителей сенсоров также выделены:

- современные автомобили до 100 сенсоров на каждый;
- интеллектуальные дома от десятков до сотен сенсоров на каждый;
- медицинская диагностика десятки различных сенсоров, которые должны будут мигрировать в каждом пациенте.

В результате, чтобы достигнуть триллионного рынка в 2022 году, ежегодный прирост должен составлять 56%. Естественно, возникает вопрос о достоверности таких прогнозов, но, в любом случае, можно сделать вывод о технической обоснованности, объективной востребованности и исключительной перспективности микросистемотехнического направления развития электроники.

### ЛИТЕРАТУРА

- Kejik P., Schurig E., Bergsma F., Popovic R.S. First fully SMOS-integrated 3D Hall probe. – Proceedings of the 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 5–9 June, Seoul, South Korea, 2005.
- Drljaca P., Kejik P., Vincent F., Piguet D., Gueissaz F., Popovic R.S. Single core fully integrated. CMOS micro-fluxgate magnetometer. - Sensors and Actuators A: Physical, 2004, 110, 236-241.
- 20. **Морисон С.** Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980, 488 с.
- 21. **Chang Liu, Bar-Cohen Y.** Scaling Laws of Microactuators and Potential Applications of Electroactive Polymers in MEMS. - Proceedings of SPIE's 6<sup>th</sup> Annal International Symposium on Smart Structures and Materials, 1999.
- 22. Lewis D.H., Janson S.W., Cohen R.B., Antonsson E.K. Digital micropropulsion. – Proc. Int. Conf. on MEMS, 1999, p.517.
- 23. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача / изд. 4-е перераб. и доп. – М.: Энергоиздат, 1981, 415 с.
- 24. Шилова О.А. Чепик Л.Ф., Бубнов Ю.З. Свойства пленок, получаемых из растворов на основе тетраэтоксилиана, в зависимости от технологических аспектов их формирования. – ЖПХ, 1995, т. 68, вып. 10, с. 1608–1612.
- Патент РФ №2189043. Устройство для измерения концентрации окислительно-восстановительных компонентов в газовой смеси / Ю.3.Бубнов, В.Б.Васильев, В.А. Шубарев. Опубл. 19.04.2000 г.
- Патент РФ № 3411511. Устройство для контроля концентрации опасных газов / В.И.Дикарев, В.А.Шубарев, В.А.Мельников, В.Н.Петрушин, А.Н.Михайлов. Опубл. 15.02.2010 г.
- 27. Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Раков А.В., Тодуа П.А. Нанометрология линейных измерений в атомно-силовой микроскопии. – РАН, Труды института общей физики им. А.М. Прохорова, т. 6, 2006, с. 212–144.
- 28. **Зенюк Д.А., Федирко В.А.** Моделирование микроэлектромеханического термосенсора. Вестник МГТУ "СТАНКИН", 2011, т. 2, № 4, с. 64–68.
- Bryzek Janusz. Emergence of a \$Trillion MEMS Sensor Market. www.sensorscon.org/English/Archives/201203/ Presentations/Janusz\_Bryzek\_Sensors Con2012.pdf