



СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
ПЕРВЫЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЙ

XII Всероссийская Научно-практическая
конференция с международным участием
«Наука настоящего и будущего»

Сенсоры с фрактально- перколяционной структурой. Настоящее и будущее.

Налимова С.С.

к.ф.-м.н., доцент кафедры микро- и наноэлектроники

Мошников В.А.

д.ф.-м.н., проф., профессор кафедры микро- и наноэлектроники

Основные сферы применения газовых сенсоров



Автостоянки



Лаборатории



Производство
Опасных материалов



Электростанции



Фармацевтика



Автомобильное
производство



Медицинские
учреждения



План доклада

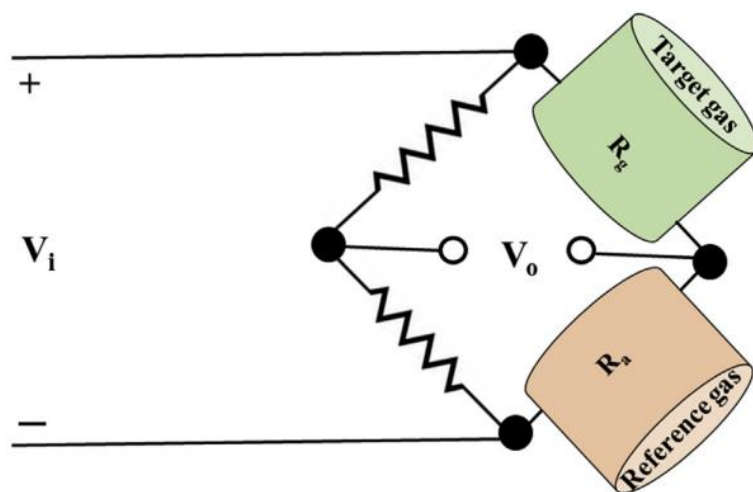
- Типы газовых сенсоров
- Сравнительные характеристики газовых сенсоров различного типа
- Принцип работы резистивных газовых сенсоров
- Сенсорные слои с фрактальной структурой
- Применение явления перколяции в сенсорике
- Исследование сенсорных свойств оксидов металлов, полученных химическим соосаждением
- Перколяционные кластеры на основе фракталов Мандельброта-Гивена
- Газочувствительные слои – перколяционные кластеры на пороге протекания
- Оптические сенсоры с фрактальной структурой
- Сенсоры на основе Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур

Типы газовых сенсоров



Типы газовых сенсоров

Принцип изменения теплопроводности



Электрохимический принцип

- Амперометрический тип



$$I = z \cdot F \cdot Q$$

- Потенциометрический тип

$$E = E^0 + \left[\frac{RT}{zF} \right] \ln \left(\frac{a}{a_0} \right)$$

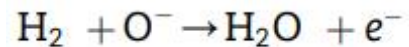
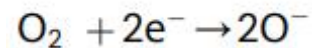
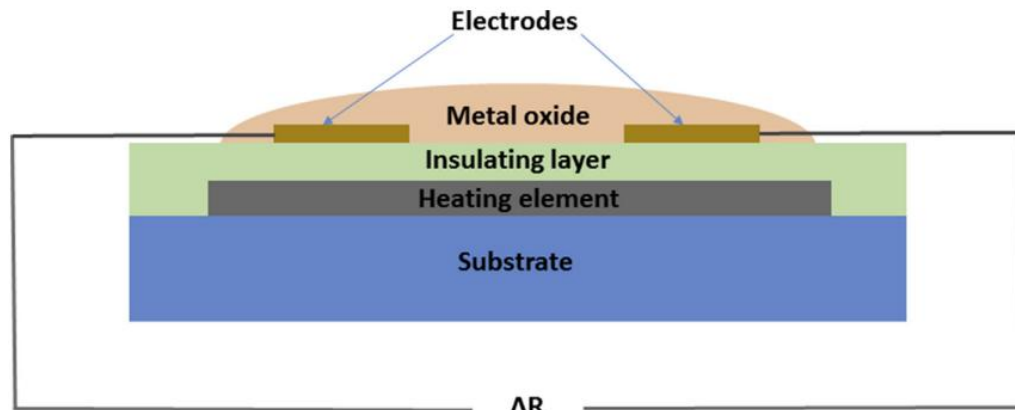
Arora K, Puri NK. Electrophoretically deposited nanostructured PdO thin film for room temperature amperometric H₂ sensing. Vacuum 2018;154:302e8.

Yi J, Zhang H, Zhang Z, Chen D. Hierarchical porous hollow SnO₂ nanofiber sensing electrode for high performance potentiometric H₂ sensor. Sens Actuators B Chem 2018;268:456e64.

Типы газовых сенсоров

Резистивный/кондуктометрический принцип

- Полупроводниковые оксиды металлов (ZnO , V_2O_5 , In_2O_3 , TiO_2 , VO_2 , WO_3)



- Использование наночастиц Pd (формирование PdH_x в присутствии водорода)

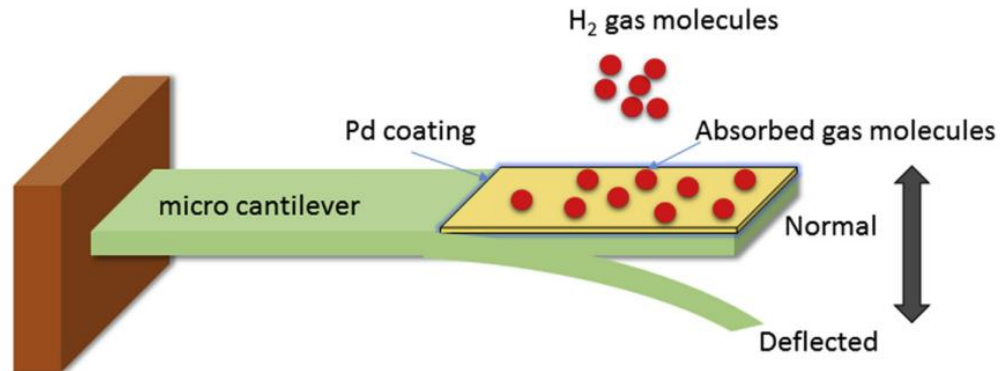
Детектирование на основе работы выхода

- Нанесение металла, чувствительного к водороду, поверх оксидного слоя
- Диод Шоттки
- МДП транзистор
- МДП конденсатор

Типы газовых сенсоров

Механическая схема детектирования

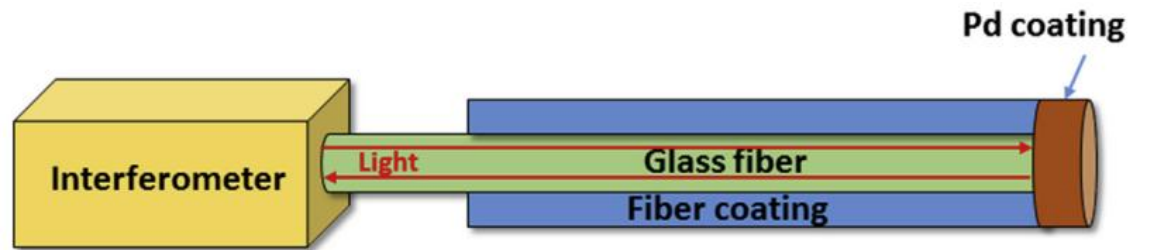
- Изменение физических свойств металла в присутствии водорода



- Непокрытый кремниевый микрокантилевер (UCMC)

Оптический метод

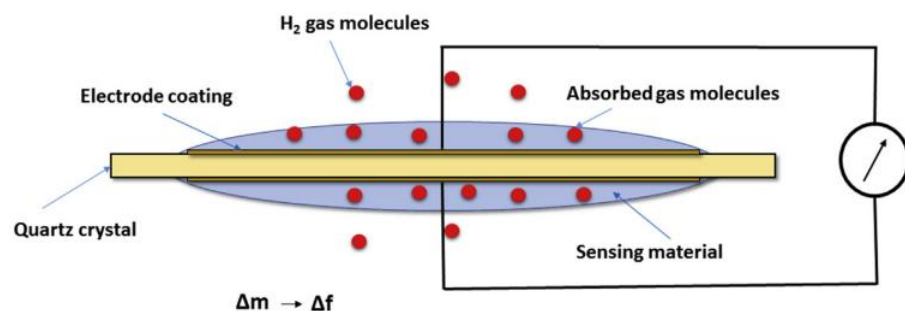
- Интерферометрические измерения
- Измерения отражательной способности с использованием микрозеркал
- Измерение локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPR)
- Хемохромные материалы и т.д.



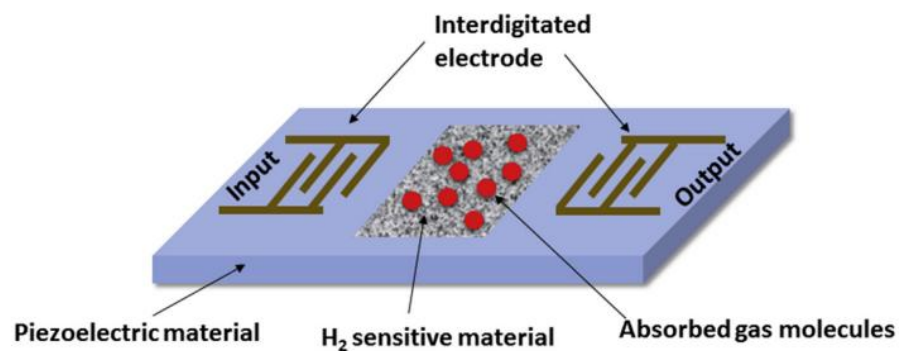
Типы газовых сенсоров

Акустический метод

- Микровесы из кварцевого кристалла (QCM)

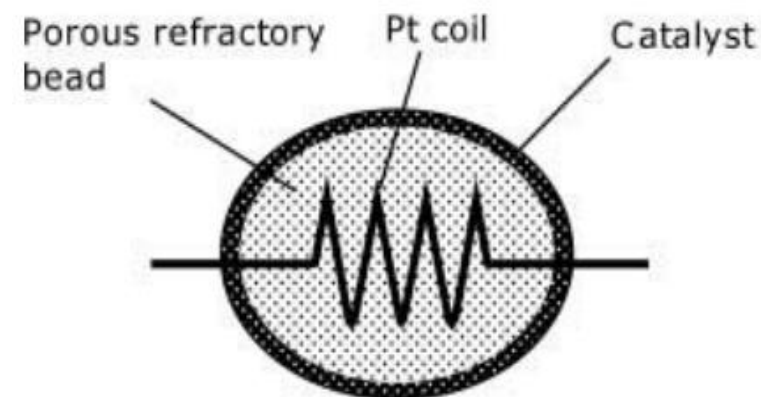


- Поверхностные акустические волны (SAW)



Каталитический метод

- Регистрация тепла, выделяемого в результате окисления горючих газов на поверхности катализатора
- Сенсоры пеллиторного типа
- Термоэлектрические сенсоры



Сравнительные характеристики газовых сенсоров различного типа



Тип	Принцип работы	Преимущества	Недостатки	Физические изменения
Термический	Калориметрический	<ul style="list-style-type: none"> - Быстрый отклик - Низкая цена - Стабильность - Измерения в широком диапазоне концентраций - Простая конструкция - Прочность 	<ul style="list-style-type: none"> - Чувствительность к другим газам - Нагревательный элемент реагирует с газом - Высокий предел детектирования 	<ul style="list-style-type: none"> Теплопроводность Сопротивление
Электрохимический	Амперометрический Потенциометрический	<ul style="list-style-type: none"> - Высокая чувствительность - Низкая потребляемая мощность - Возможность работы при высоких температурах - Нет необходимости в нагревательном элементе 	<ul style="list-style-type: none"> - Высокая цена - Малый срок службы - Кросс-чувствительность к другим газам - Особые требования к электролитам - Необходимость регулярной калибровки 	<ul style="list-style-type: none"> Ток Напряжения
Резистивный	Изменение сопротивления в присутствии газа	<ul style="list-style-type: none"> - Высокая чувствительность - Широкий диапазон рабочих температур - Низкая цена - Простота изготовления - Быстрый отклик - Низкая потребляемая мощность 	<ul style="list-style-type: none"> - Кросс-чувствительность к другим газам и влажности - Низкая селективность - Высокие рабочие температуры - Необходимость наличия O₂ - Влияние давления газа 	<ul style="list-style-type: none"> Сопротивление

Сравнительные характеристики газовых сенсоров различного типа



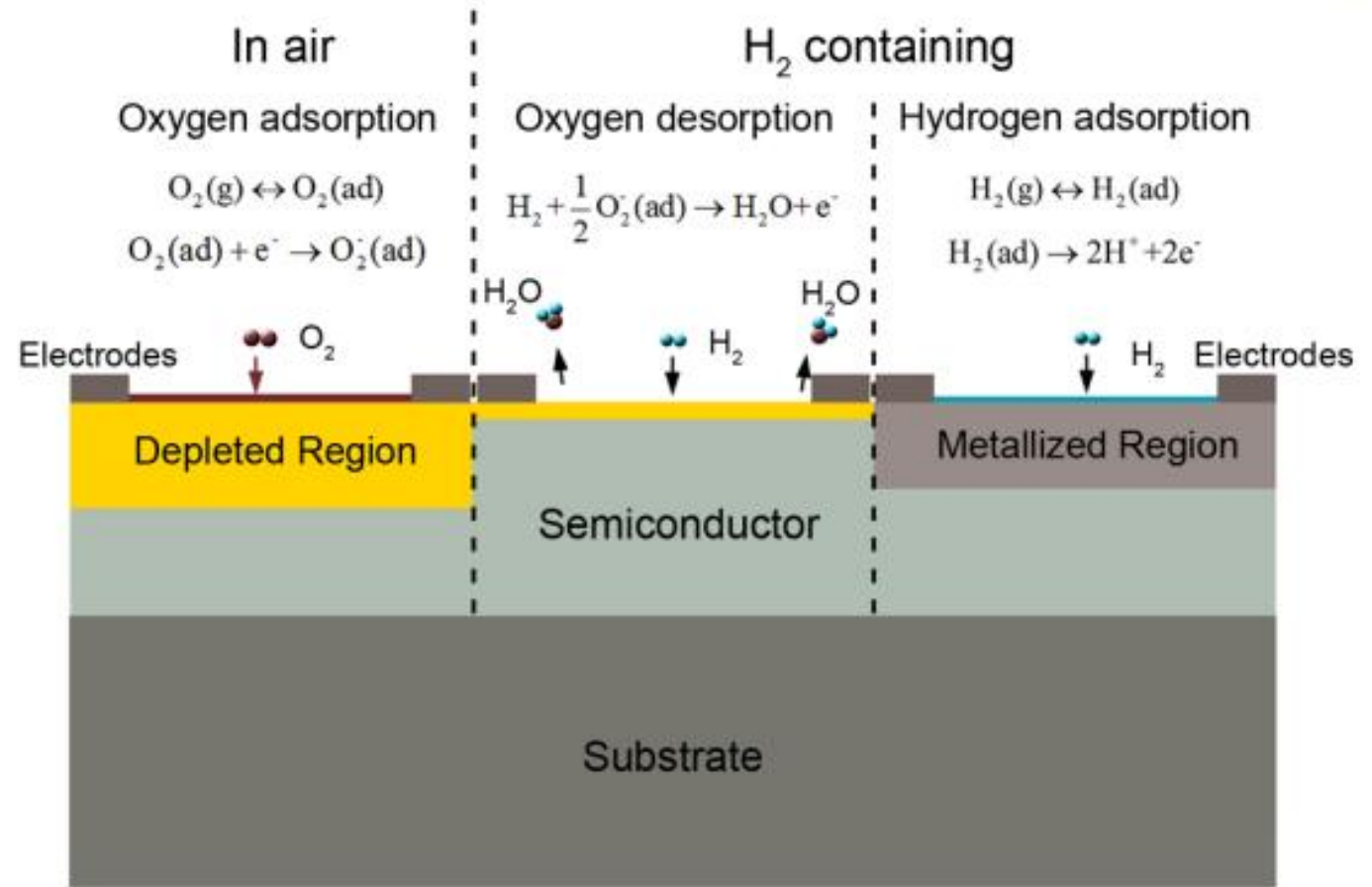
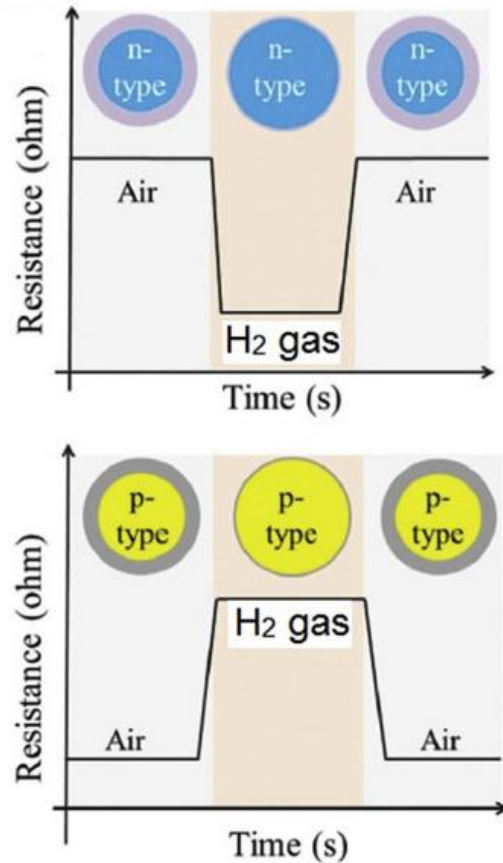
Метод	Принцип работы	Преимущества	Недостатки	Физические изменения
На основе работы выхода	Диод Шоттки MOSFET MIS конденсатор	<ul style="list-style-type: none"> - Малые размеры - Быстрый отклик - Низкие требования к мощности - Низкая цена - Слабое влияние условий окружающей среды 	<ul style="list-style-type: none"> - Наличие потерь на гистерезис - Нестабильность характеристик - Насыщение при средних концентрациях 	<ul style="list-style-type: none"> Напряжение Емкость Ток
Механический	Изгиб микроантилевера	<ul style="list-style-type: none"> - Малый размер - Нет необходимости в O₂ - Возможность работы во взрывоопасной атмосфере 	<ul style="list-style-type: none"> - Сложность изготовления - Кросс-чувствительность к другим газам - Медленный отклик - Эффект старения 	<ul style="list-style-type: none"> Изгиб Кривизна
Оптический	Оптоды/ Интерферометрический	<ul style="list-style-type: none"> - Возможность работы без взрыва - Быстрый отклик 	<ul style="list-style-type: none"> - Кросс-чувствительность к другим газам и свету 	<ul style="list-style-type: none"> Коэффициент отражения Длина волны Цвет SPR

Сравнительные характеристики газовых сенсоров различного типа



Метод	Принцип работы	Преимущества	Недостатки	Физические изменения
Акустический	QCM SAW Измерение скорости звука	<ul style="list-style-type: none"> - Высокая чувствительность - Низкая потребляемая мощность - Широкий диапазон газов - Быстрый отклик 	<ul style="list-style-type: none"> - Чувствительность к посторонним звуковым волнами вибрациям - Невозможность работы при высоких температурах 	<ul style="list-style-type: none"> Частота Время Скорость волны
Каталитический	Пеллистор Термоэлектрический	<ul style="list-style-type: none"> - Широкий диапазон рабочих температур - Стабильность 	<ul style="list-style-type: none"> - Высокие требования к мощности - Влияние других газов - Долгое время отклика 	<ul style="list-style-type: none"> Сопротивление Напряжение

Принцип работы резистивных газовых сенсоров

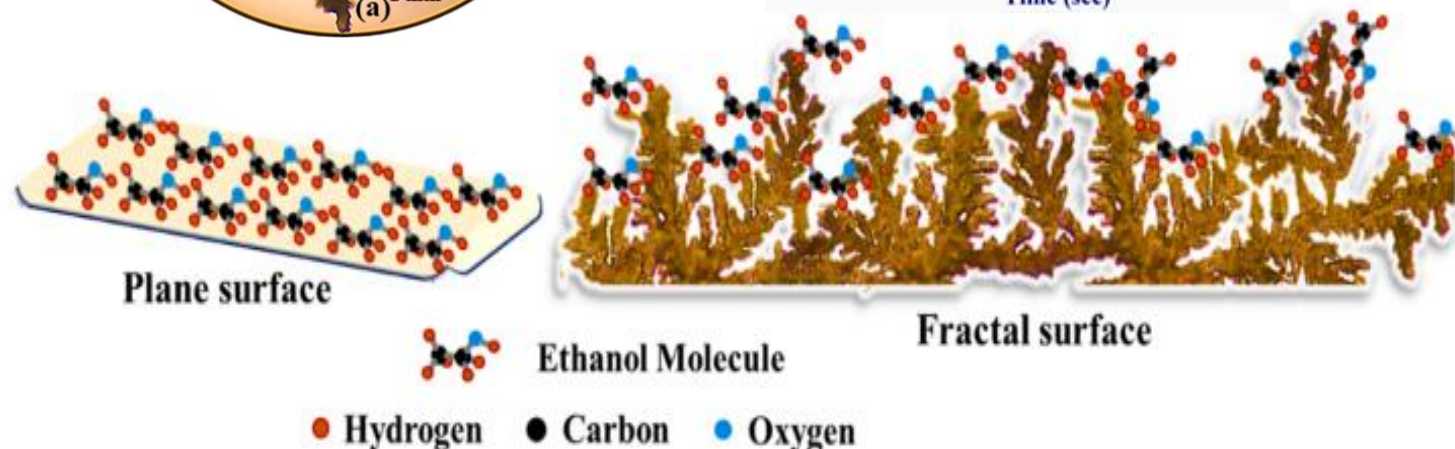
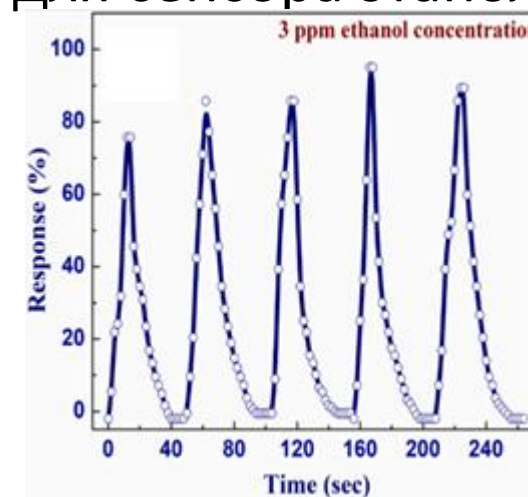
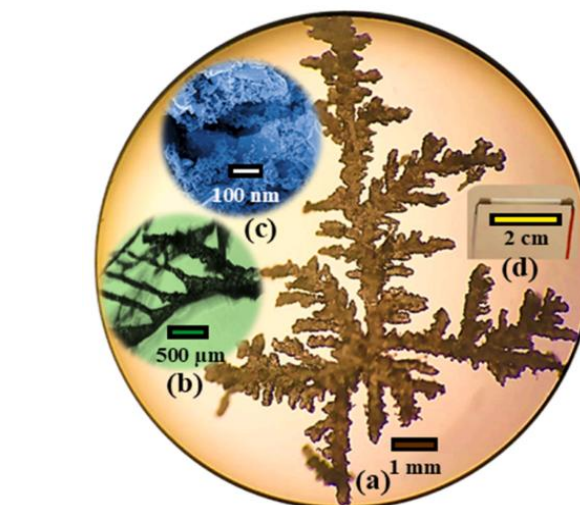
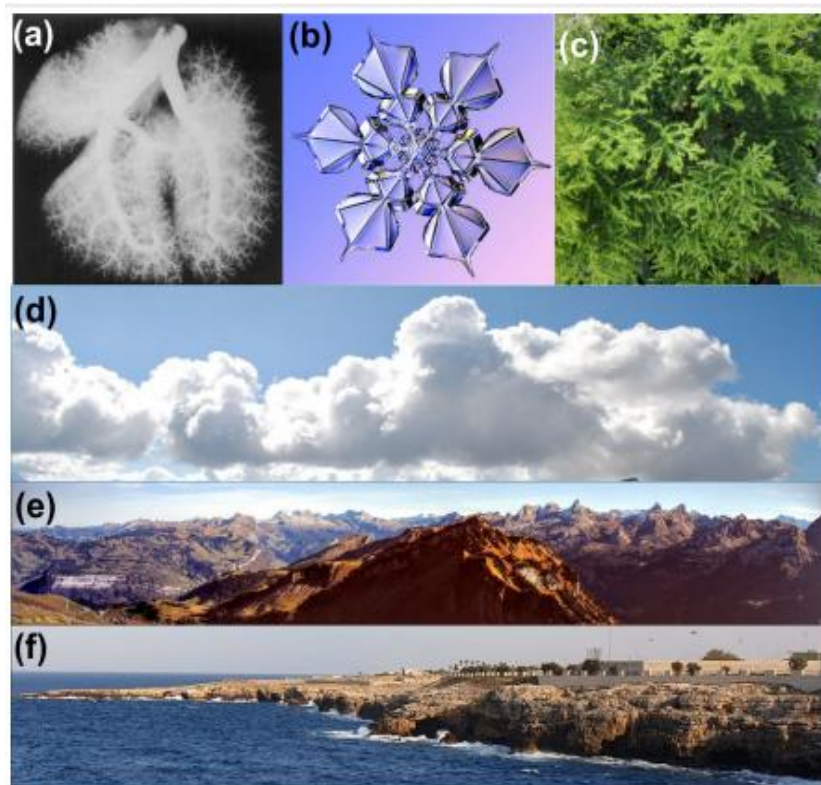


Sensors 2012, 12, 5517-5550; doi:10.3390/s120505517

Сенсорные слои с фрактальной структурой

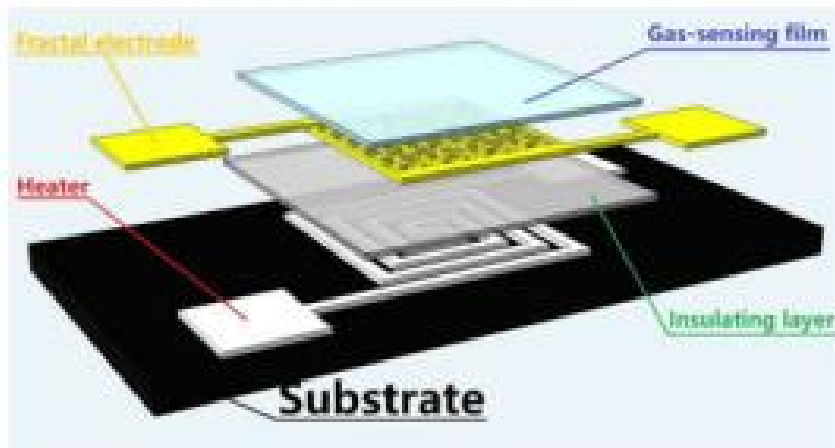
Пример SnO_2 с фрактальной структурой для сенсора этанола

Фракталы в природе

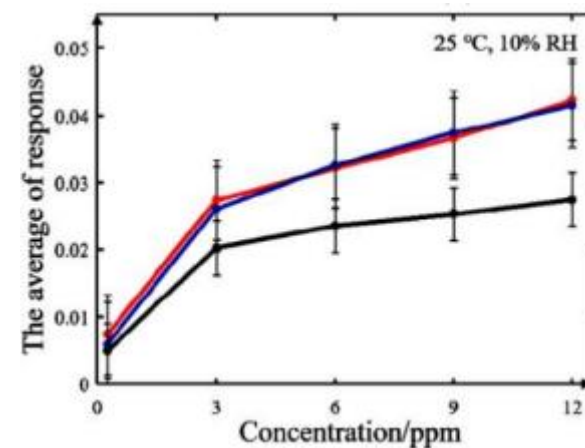
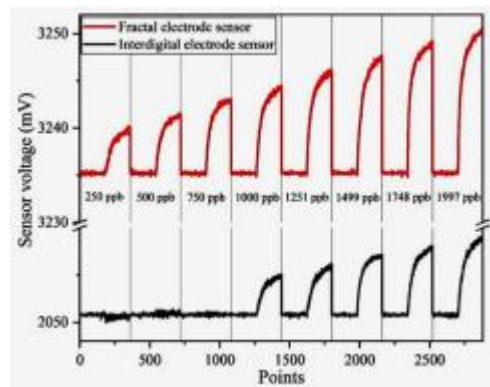
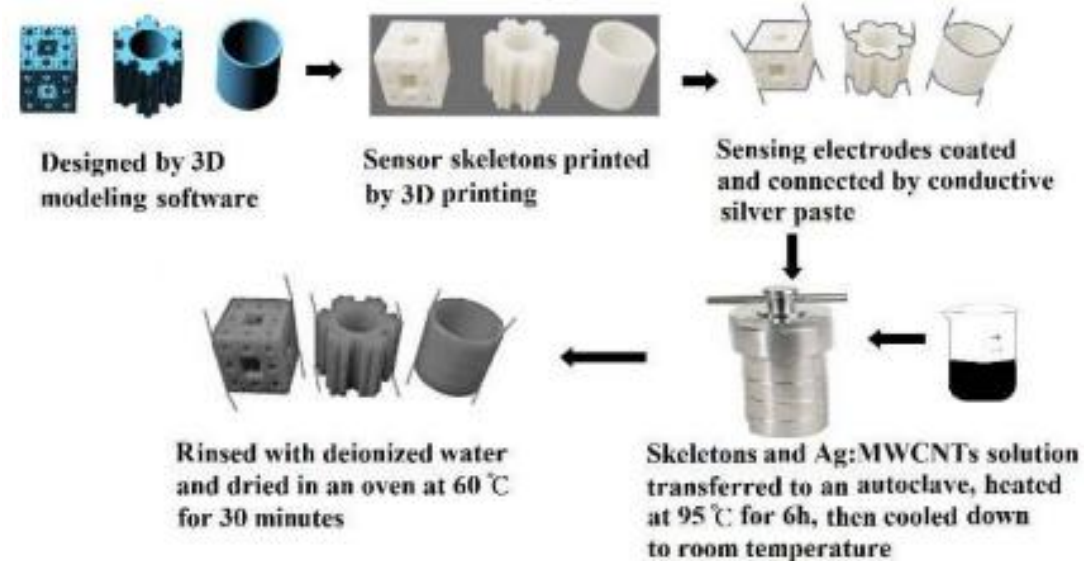


Применение фрактальных структур в газовой сенсорике

Фрактальная структура электродов



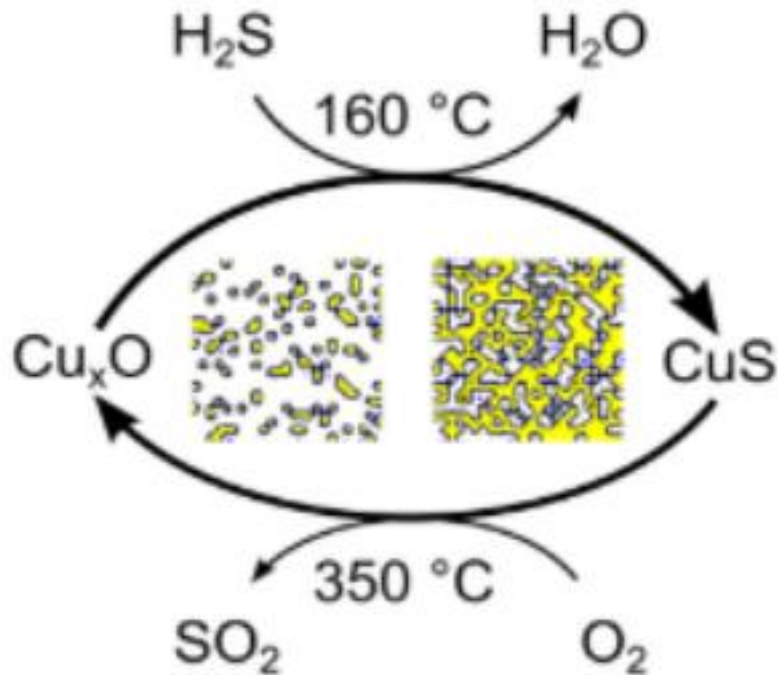
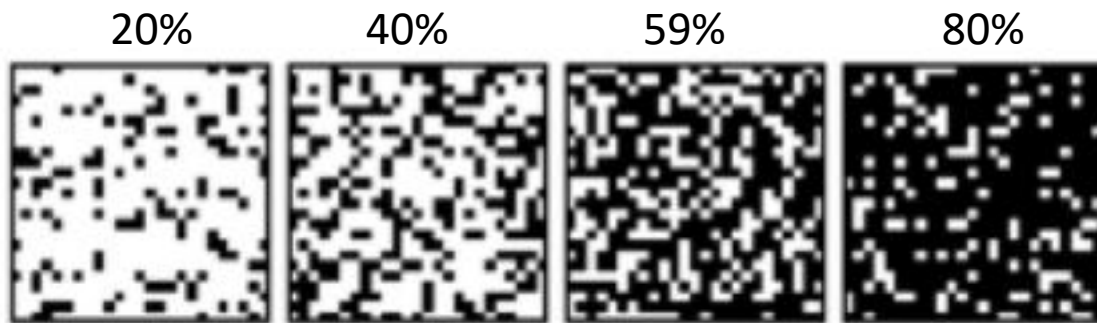
Фрактальная структура подложки



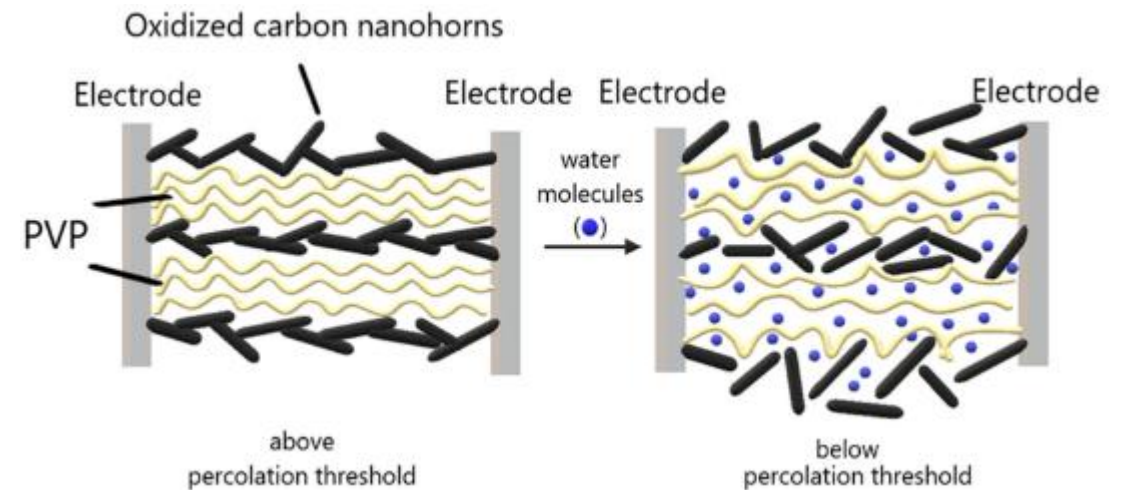
DOI: 10.1109/IDITR54676.2022.979593

Сенсорные слои перколяционного типа

Взаимодействие CuO с H₂S



Взаимодействие нанокompозита PVP/C с водой



<https://doi.org/10.3390/s21041435>

Исследование сенсорных свойств оксидов металлов, полученных химическим соосаждением



$$S = (R_{\text{возд}} - R_{\text{газ}}) / R_{\text{газ}}$$

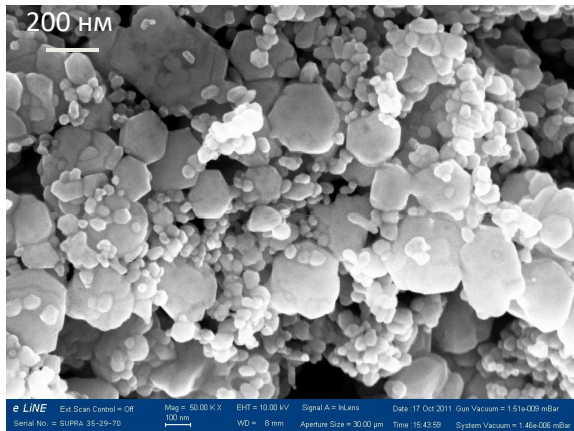
Температура детектирования – 300 ° С

$R_{\text{возд}}$ – сопротивление в атмосфере воздуха

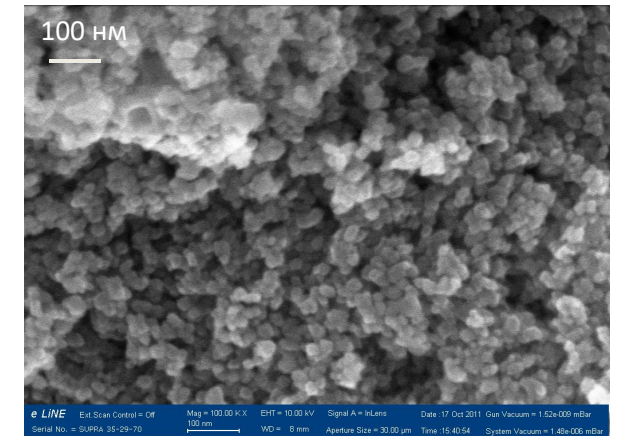
$R_{\text{газ}}$ – сопротивление в присутствии детектируемого газа

ZnO

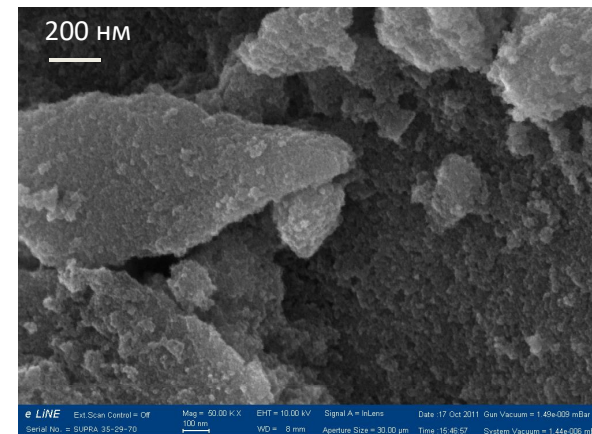
ZnFe₂O₄



Образец	S (этанол)	S (ацетон)
ZnO	35	80
Fe ₂ O ₃	8	1500
ZnFe ₂ O ₄	200	100000



Fe₂O₃



1. [ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ ZNO, FE2O3 И ZNFE2O4 НА ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ПАРАМ ЭТАНОЛА](#)

Налимова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мякин С.В., Казанцева Н.Е.

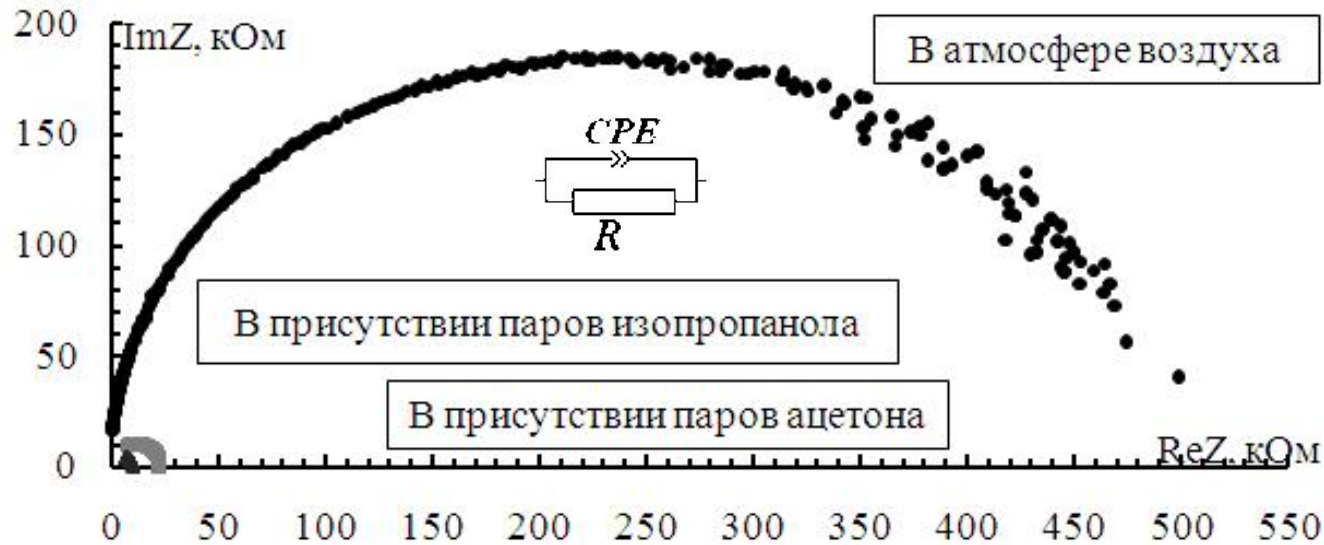
Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 8. С. 1022-1026.

2. [ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ZNO, FE2O3 И ZNFE2O4](#)

Карпова С.С., Мошников В.А., Мякин С.В., Коловангина Е.С.

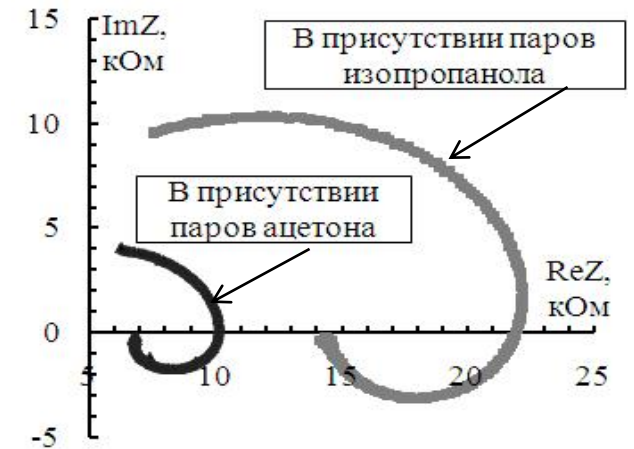
Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 3. С. 369-372.

Спектроскопия импеданса оксидов металлов, полученных химическим соосаждением



$$S_{Im} = \text{Im}Z_B / \text{Im}Z_\Gamma$$

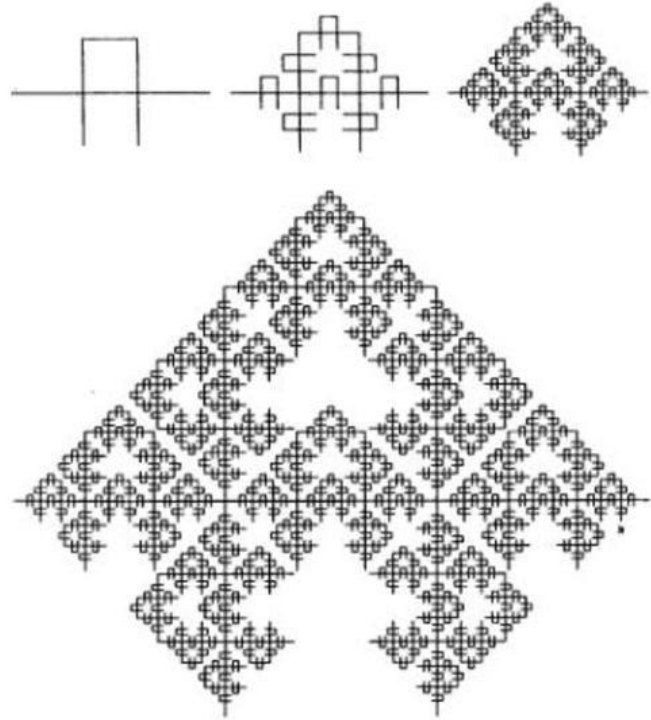
$$S_{Re} = \text{Re}Z_B / \text{Re}Z_\Gamma$$



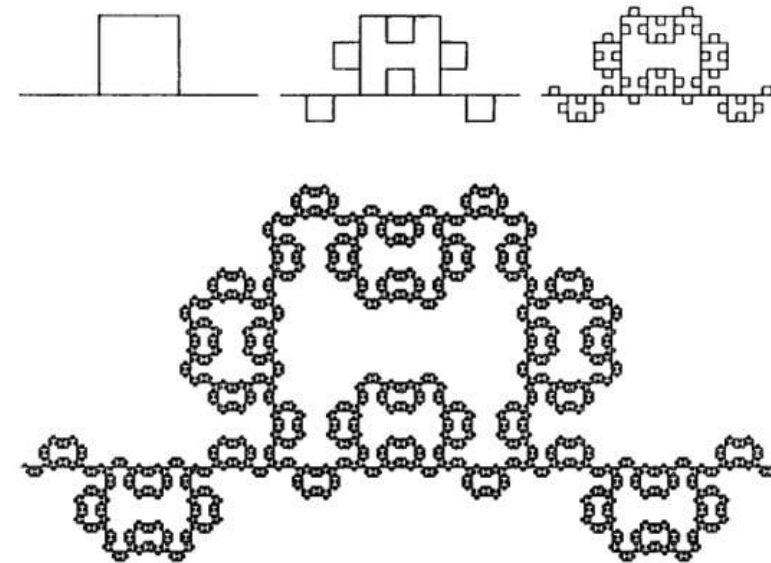
- Bobkov, A.; Luchinin, V.; Moshnikov, V.; Nalimova, S.; Spivak, Y. Impedance Spectroscopy of Hierarchical Porous Nanomaterials Based on por-Si, por-Si Incorporated by Ni and Metal Oxides for Gas Sensors. *Sensors* 2022, 22, 1530. <https://doi.org/10.3390/s22041530>
- Мошников В.А., Налимова С.С., Селезнев Б.И. Газочувствительные слои на основе фрактально-перколяционных структур // *Физика и техника полупроводников*. 2014. Т. 48. № 11. С. 1535-1539.

Атмосфера	Изопропанол		Ацетон	
Частота, Гц	1123	46616	7175	10147
S_{Re}	34,54	3,04	90,20	4,12
S_{Im}	125,25	2448,70	533,6	5242,90

Модель Мандельброта-Гивена

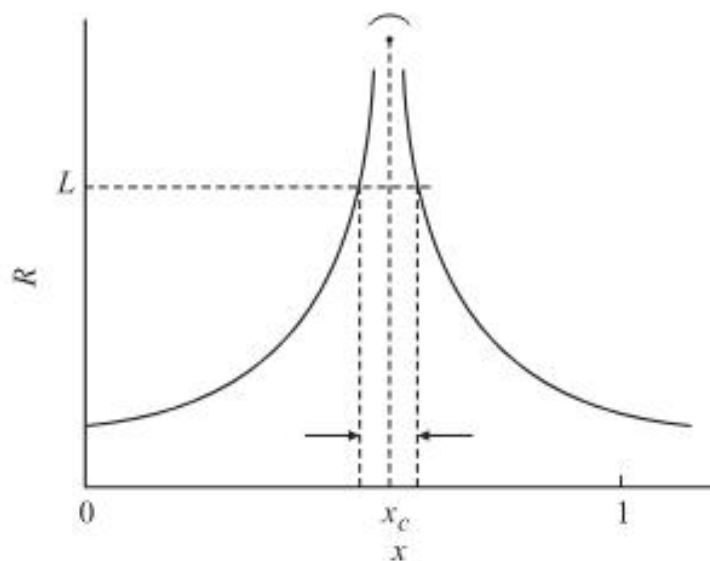


$$D = \ln 8 / \ln 3 = 1.89$$

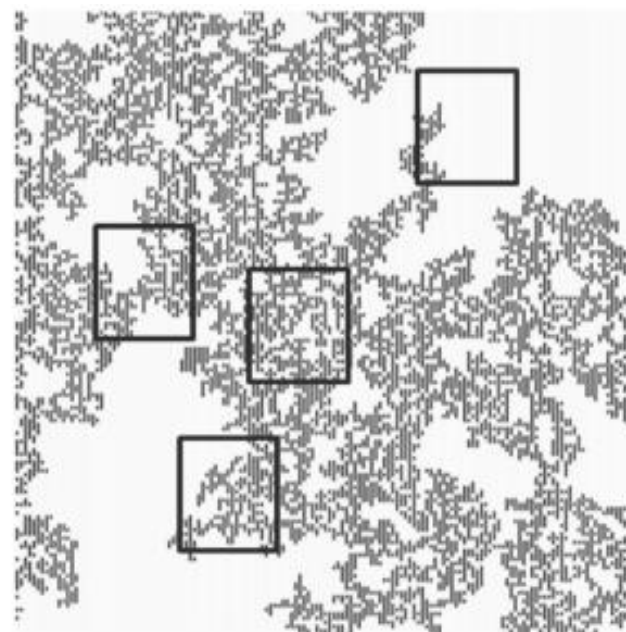


$$D = 1.62$$

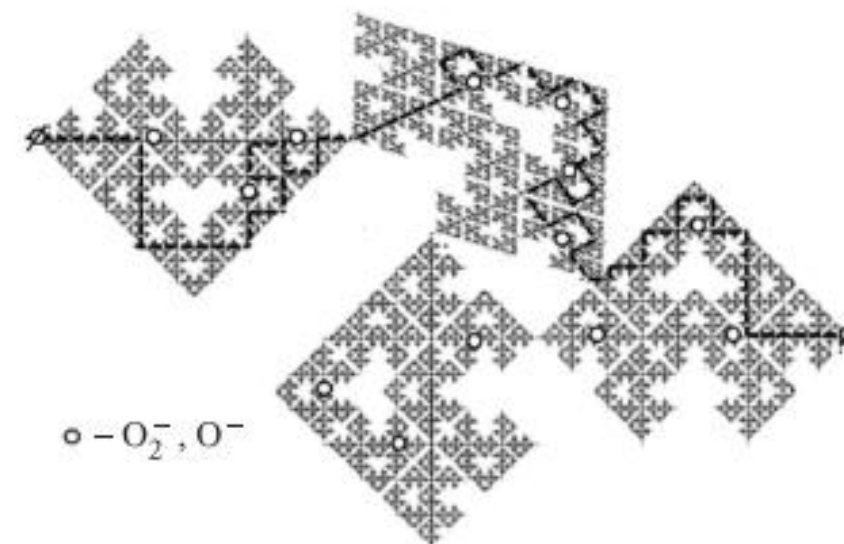
Перколяционные кластеры на основе фракталов Мандельброта-Гивена



Зависимость радиуса корреляции от доли проводящих ячеек в системе



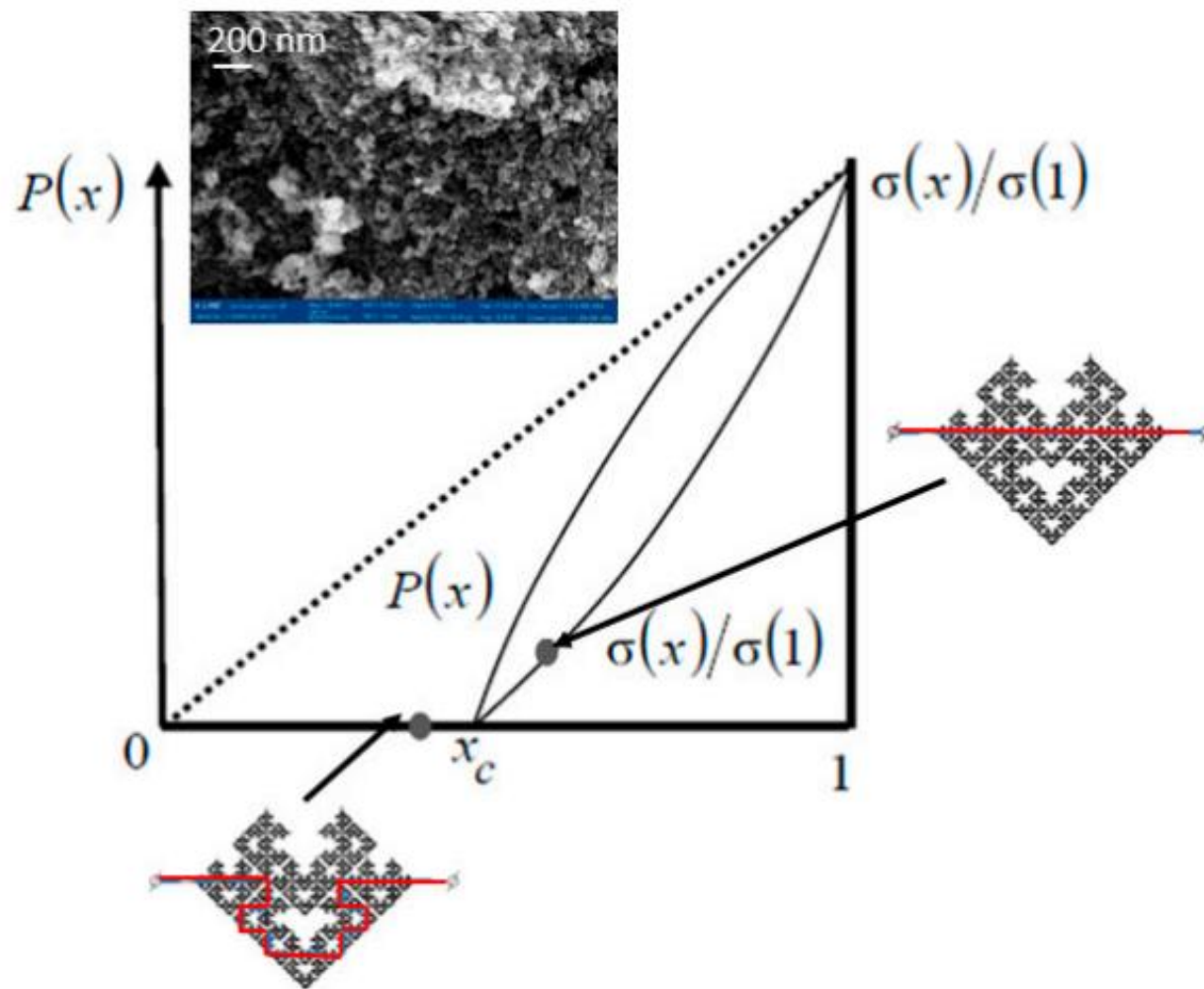
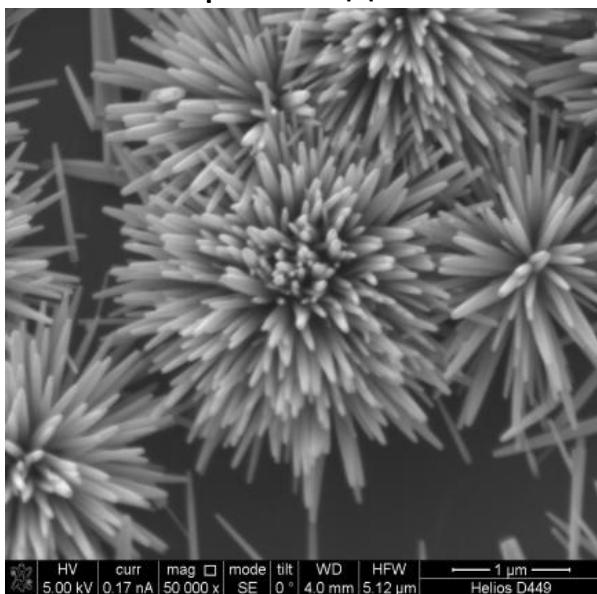
Бесконечный перколяционный кластер на пороге протекания и несколько возможных состояний кластеров ограниченного размера



Фрактально-перколяционная модель сенсорного слоя с блокированными молекулами кислорода центрами

Газочувствительные слои – перколяционные кластеры на пороге протекания

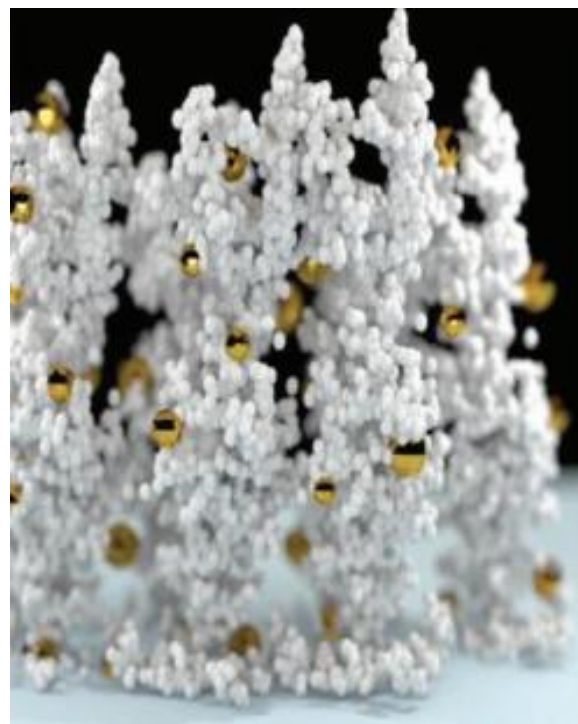
Существует возможность улучшения
воспроизводимости



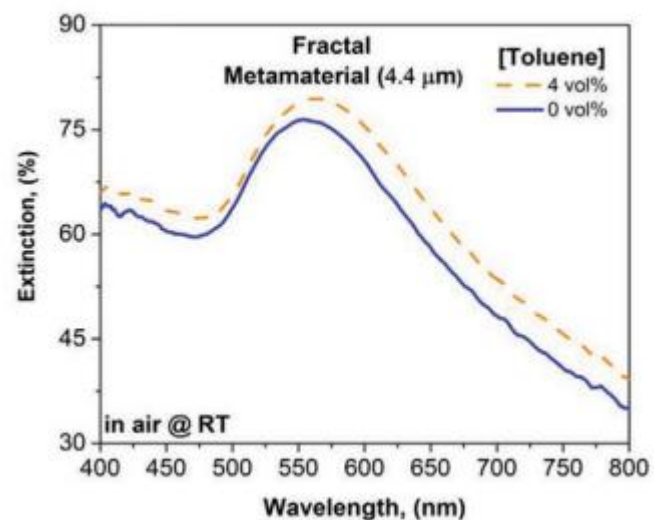
Бобков А.А. [ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА](#) // Дисс. канд. техн. наук / Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина). Санкт-Петербург, 2019.

Оптические сенсоры с фрактальной структурой

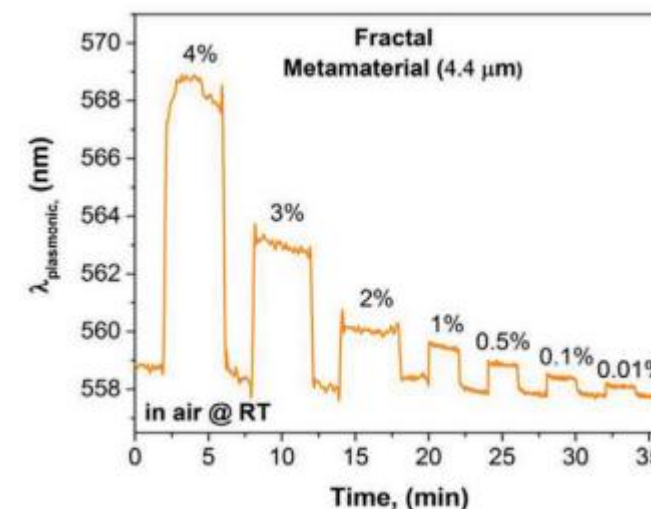
Схема фотонного фрактального метаматериала Au-TiO₂



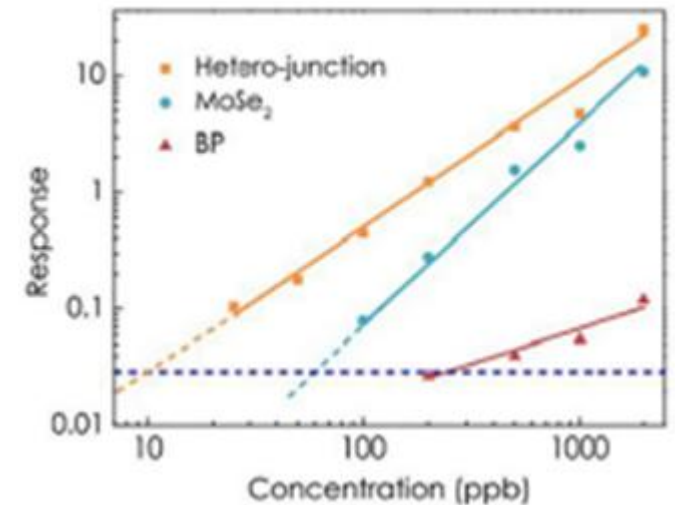
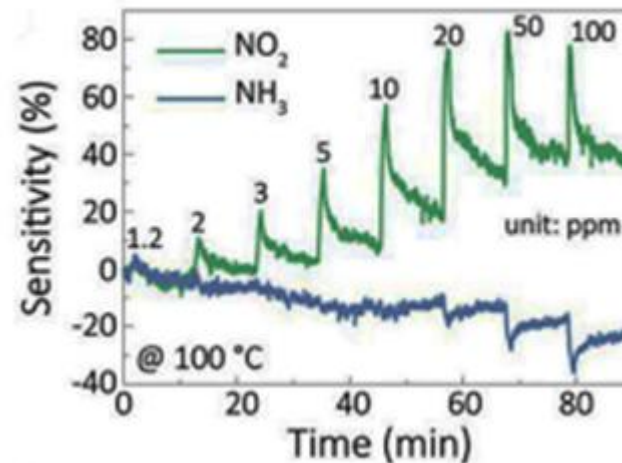
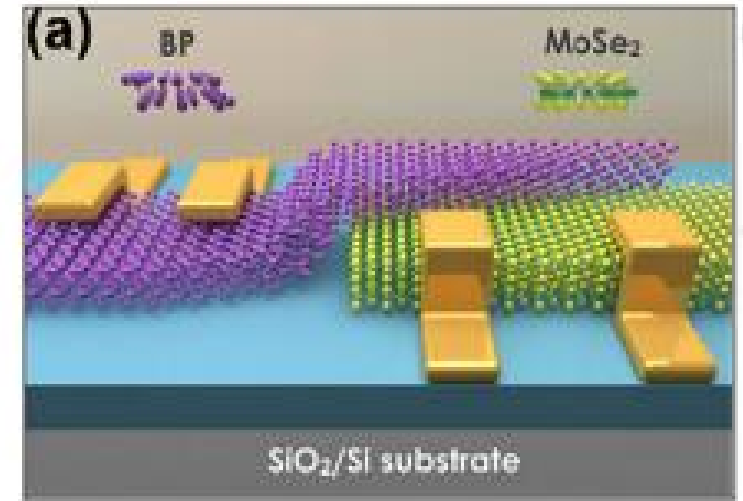
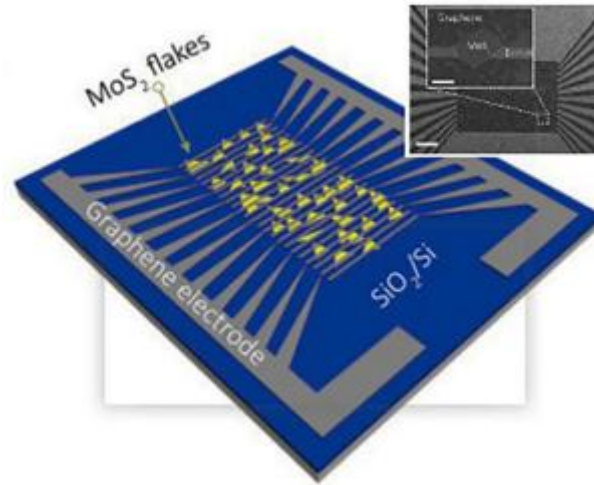
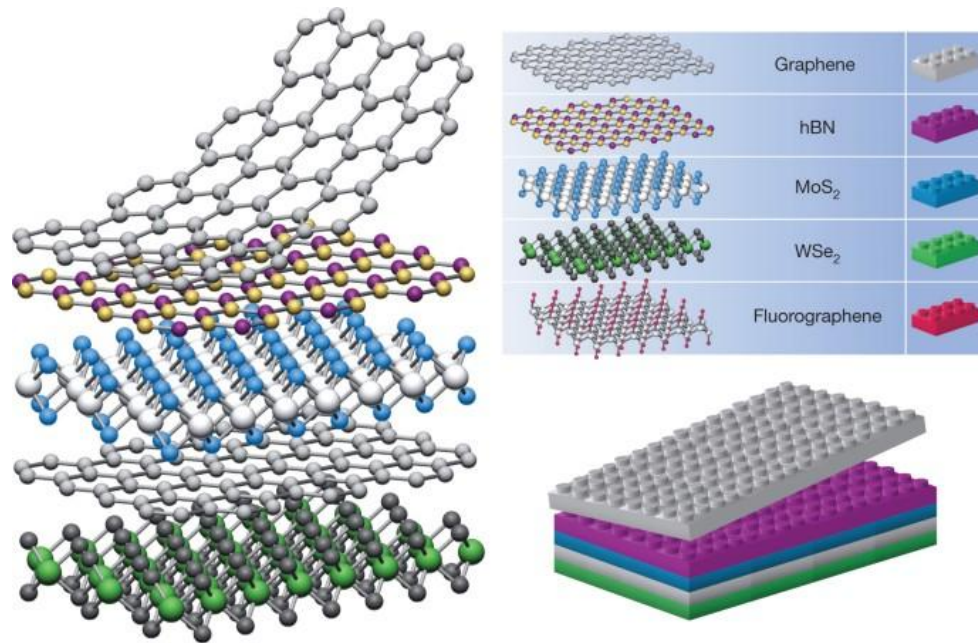
UV-vis спектр фрактального метаматериала в воздухе и при воздействии 4 % толуола при комнатной температуре



Динамическая характеристика



Сенсоры на основе Ван-дер-Ваальсовых гетероструктур



Спасибо за внимание!