

## **Introduzione all'attività svolta nello stage.**

Le prime fasi di questo lavoro sono state prevalentemente teoriche, in quanto si tratta di argomenti altamente specialistici, che comportano anni e anni di studi. Introdotti in breve tempo alla conoscenza di vari tipi di sensori di gas abbiamo poi successivamente iniziato il nostro percorso pratico sotto la guida esperta, ma soprattutto molto paziente, del Dott. Elmi Ivan e del collega, il Dott. Zampolli Stefano.

Ad un occhio inesperto si potrebbe definire il ruolo del ricercatore come quello di un “topo da biblioteca”, sempre dedito a elaborare formule, invece niente di più sbagliato, dato che si utilizzano strumenti che spaziano da una saldatrice a elaborate macchine per il Wire Bonding, illustratici dettagliatamente dai nostri due supervisori.

Il nostro tangibile lavoro è iniziato il giorno 4 con l'inserimento del connettore (Fig. 1) (da noi realizzato saldandolo con stagno per fare in modo che la scheda acquisisse i dati corretti) all'interno del computer.

Durante la campagna di misure i sensori hanno dato in risposta ad ogni gas e variazione di umidità dei segnali elettrici. Questi segnali elettrici sono stati acquisiti da una opportuna elettronica e convertiti in dati.

In un secondo momento questi dati sono stati raccolti per poterli poi graficare, ovvero rappresentare le risposte con un grafico su un foglio di ORIGIN. Questo ci ha permesso di capire le caratteristiche, le risposte e le reazioni di ogni singolo sensore nei confronti dei gas e dell'umidità per diverse temperature di lavoro. (sempre in ascesa durante la prima misura).

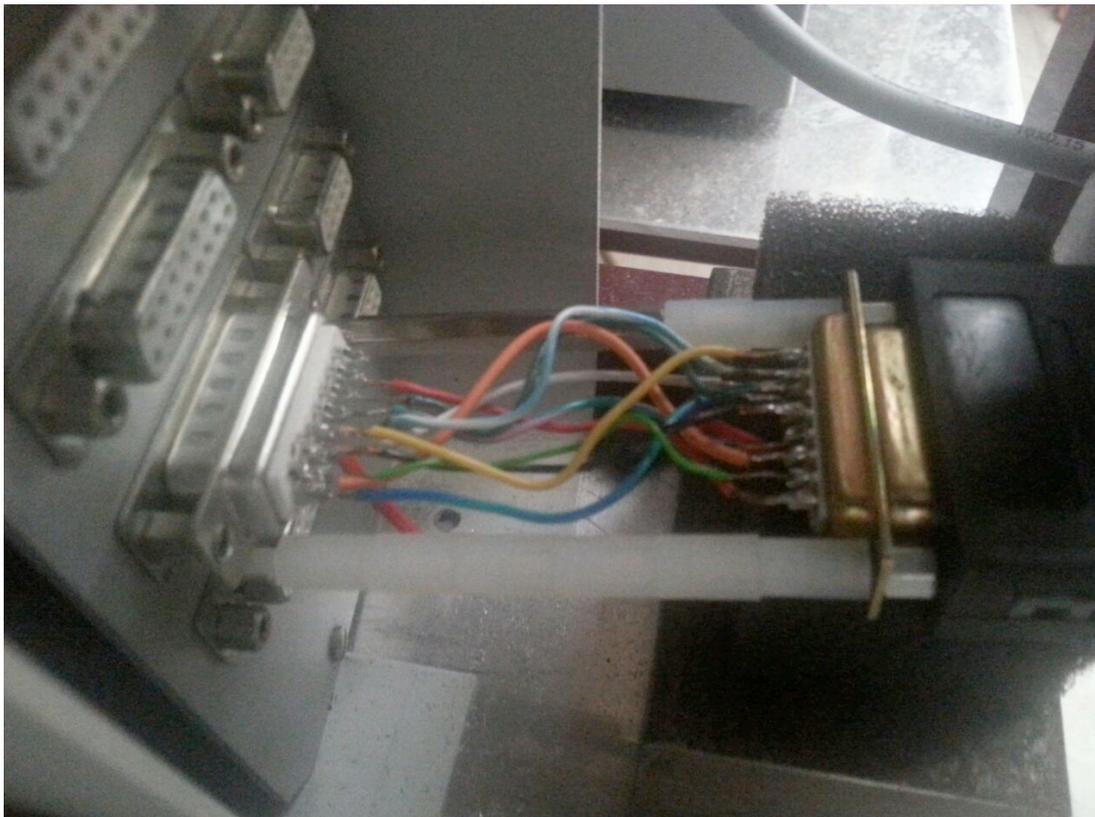


Fig. 1 – Connettore, realizzato da noi, collegato al computer da un lato e al sensore dall'altro,

## Caratterizzazione di sensori di gas: interazione con i Gas e il loro studio

### Scopo:

L'obiettivo di quest'attività è di studiare il comportamento della risposta dei sensori al variare della temperatura di lavoro mentre sono sottoposti a diverse concentrazioni di differenti tipi di gas.

### Descrizione dell'attività

Il nostro compito all'interno di questo stage è di caratterizzare funzionalmente dei sensori di gas, nominati con la sigla ULP-MOX (Ultra Low Power; MetalOxide Semiconductor). Questi sensori sono stati progettati e prodotti nel 2006, ma il loro comportamento non è mai stato analizzato in modo approfondito. Infatti questo sarà il nostro compito.

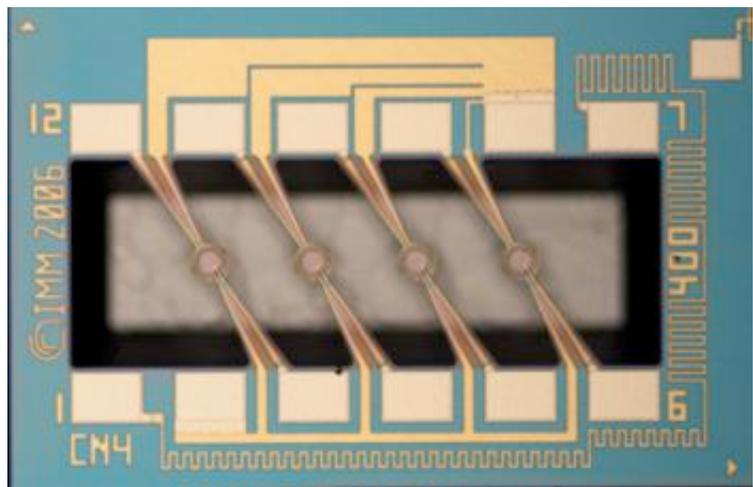
All'interno di un sensore ci sono 4 elementi sensibili, ognuno dei quali è scaldato da una propria resistenza. Il supporto in silicio è di piccolissime dimensioni (1,5X1mm), e al centro di esso è stato scavato un buco, sopra al quale sono letteralmente sospesi i nostri elementi sensibili, tenuti “in piedi” dai fili che vanno ad alimentare i riscaldatori ed a rilevare il comportamento degli elementi sensibili.

I circuiti dei riscaldatori sono fatti di platino, che ha la caratteristica di mantenere praticamente costanti le proprie caratteristiche elettriche al variare della temperatura; gli elementi sensibili sono fatti di **ossido di stagno** ( $\text{SnO}_2$ ), al quale è stato aggiunto uno strato di **oro** (Au) per renderli più o meno sensibili a certe sostanze, in modo da aumentare la selettività verso i gas e quindi di poter rilevare un buon numero di speci con un solo sensore; sul nostro sensore abbiamo tre membrane composte di  $\text{SnO}_2+\text{Au}$  e una sola di ossido di stagno.

Per rendere un elemento sensibile più o meno selettivo si può procedere in diversi modi: si può deporre uno strato di un ulteriore elemento sul film sensibile, come è stato fatto sul nostro sensore, oppure si possono far lavorare le varie membrane in modi diversi. Ad esempio utilizzandole a temperature diverse ma costanti, applicando al riscaldatore una corrente continua (DC), oppure variando rapidamente la temperatura nel tempo, applicando una corrente pulsata (FPT); insomma, le possibilità sono tante.

Caratteristica molto vantaggiosa di questo tipo di sensore è il bassissimo consumo di corrente elettrica (per portare in temperatura di regime ( $450^\circ\text{C}$ ) le membrane sensibili bastano 9mW), le dimensioni ridottissime (in un supporto di 1,5X1mm ci stanno 4 sensori) e una buona sensibilità ai gas, che però deve ancora essere studiata.

Fig. 2 - Immagine ingrandita di un sensore ULP-MOX: gli elementi sensibili sono i quattro elementi rotondi al centro; la parte grigia al centro è il buco scavato nel silicio (bordo nero)



La misura è stata fatta all'interno di un laboratorio, sottoponendo il sensore a flussi di gas. Il sensore era inserito in una piccola capsula dove fluivano i gas. La capsula è stata posta in una cappa chiusa con aspiratore acceso, in quanto per eseguire la prova sono stati usati anche gas pericolosi, come il monossido di carbonio (CO) o il toluene (presunto gas cancerogeno con proprietà simili a quelle del benzene).

Il nostro sensore è collegato ad un supporto che mette in collegamento il sensore stesso con la scheda di rilevazione dati, la quale controlla le modalità di lavoro (resistenze, temperature, modo d'uso della corrente, cioè se in DC o in FPT, etc...) e che invia i dati ai computer. I computer utilizzati sono due, uno, in cui è scritta la sequenza di gas da inviare al sensore, l'altro, che fa girare il programma in cui sono scritti i parametri e le modalità di funzionamento dei sensori e che rileva i segnali elettrici degli stessi in risposta ai gas inviati.

### Prima campagna di misure: ricerca delle migliori condizioni di lavoro

Osservando ed analizzando le risposte dei sensori durante le misurazioni dei gas, abbiamo potuto notare come vi siano state risposte migliori da parte di specifici elementi sensibili nei confronti di alcuni gas. Pertanto portiamo qui di seguito alcune misurazioni, tabelle e grafici esemplificativi, al fine di mostrare i risultati ottenuti.

I gas utilizzati come tester sono Toluene (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), Monossido di carbonio (CO) e Ossido di azoto (NO<sub>2</sub>), che per ragioni a noi non chiare non è stato rilevato da nessuno dei 4 sensori.

Qui di seguito riportiamo, in Tabella 1, la sequenza di gas a cui abbiamo sottoposto i sensori.

Durata [Min]	Gas	Concentrazione
30	A.S.	--
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	10 ppb
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	40 ppb
20	A.S.	--
10	CO	5 ppm
10	CO	20 ppm
20	A.S.	--
10	NO <sub>2</sub>	25 ppb
17,292	A.S.	--

La sequenza è stata eseguita a due valori di umidità relativa (RH): a RH30, poi RH60. La durata complessiva di un singolo ciclo è di 300min, ovvero 5 ore; le temperature di esercizio utilizzate variano da 200°C a 450°C, aumentate, alla fine di ogni ciclo, a step di 25°C.

### Analisi dei risultati ottenuti

**Membrana 1(m1):** la prima membrana presa in esame, funzionante in DC, presenta una sensibilità medio/bassa sia per Toluene che per CO ad una temperatura di 450°C che abbiamo stimato come temperatura in cui questo sensore lavora col massimo rendimento. Purtroppo il sensore presenta parecchi disturbi da presenza di altri gas o variazione di umidità, risultando scarsamente utilizzabile. Inoltre presenta una risposta più "convincente" nei confronti del toluene invece che per la CO, cosa che non sarebbe dovuta succedere in quanto una membrana senza oro non dovrebbe vedere il toluene e dovrebbe vedere bene la CO. Questo ci fa pensare che ci possano essere stati degli errori in fase di produzione di questi sensori, e che quindi un po' di oro sia stato depositato anche sulla membrana ora considerata. Questa cosa la verificheremo tra qualche giorno osservando il sensore al microscopio

elettronico.

Qua sotto è riportato il grafico (fig. 3) della risposta della membrana 1 a temperatura di 450°C, temperatura alla quale sono stati rilevati i dati migliori per questa membrana; come si può vedere tutte e due le risposte sono abbastanza deboli, e la prima “salita”, che è causata dalla rilevazione di toluene, non ci dovrebbe essere, mentre dovrebbe essere più grande la seconda, quella della CO.

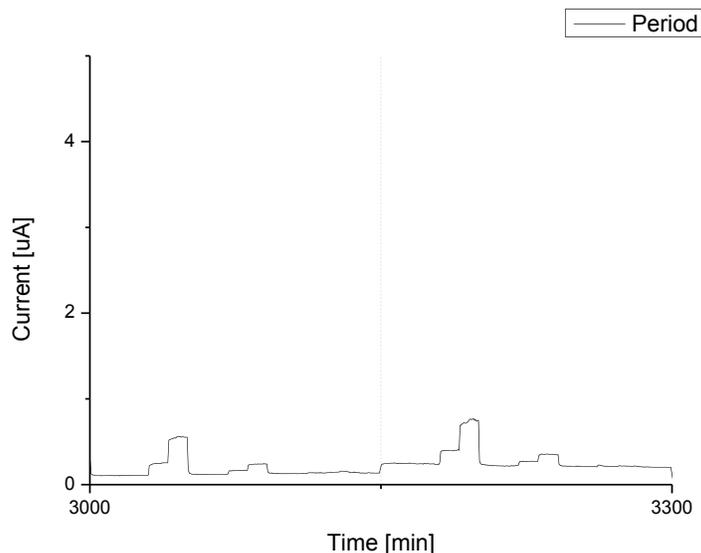


Fig. 3 - Grafico della risposta della membrana 1, temperatura 450°C, prima ad RH30 po RH60

**Membrana 2(m2):** è emerso che la membrana 2 (anch'essa funzionante in DC) è rappresentativa della risposta al Toluene, soprattutto ad RH=30% e ad una temperatura di 450°C, preferita a quella inferiore(425°C), temperatura nella quale il sensore rileva in modo ottimale il toluene a concentrazione 10ppb, ma nella quale inoltre mostrava un gap troppo evidente tra le due concentrazioni di Toluene e subiva una maggiore influenza dovuta alla variazione di umidità ed alla presenza di CO.

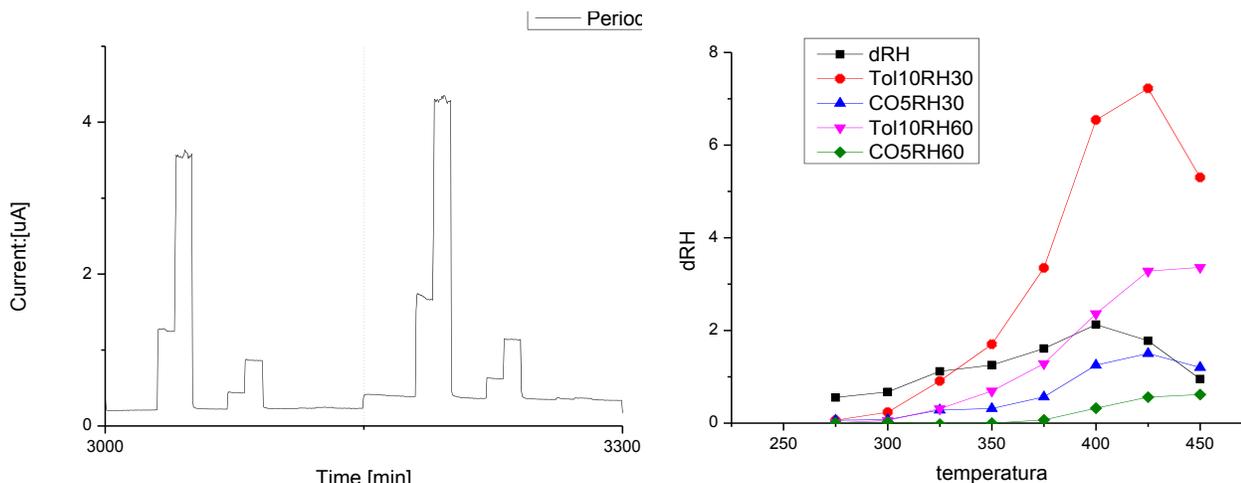


Fig. 4 - Qua sopra il grafico delle risposte del sensore alla temperatura di 450°C alle due concentrazioni di umidità RH=30% , RH=60% (a sinistra) e il grafico della sensibilità alle varie temperature (a destra)

Qua sopra (Fig.4) il grafico delle sensibilità della membrana 2, nel quale si può osservare quello detto da noi finora e il perché utilizziamo la temperatura di 450°C.

**Membrana 3(m3):** la membrana 3, funzionante ad impulsi di durata 0,1s, ha presentato notevoli variazioni di risposta al variare dell'umidità, ma nessun tipo di risposta analizzabile nei confronti dei 3 gas utilizzati; anche nei confronti dell'umidità la risposta risulta molto instabile e “rumorosa”.

Come si può vedere anche dal grafico qua sotto (Fig.5), le risposte ai gas (queste sono le migliori risposte date dal sensore) sono quasi inesistenti; buona la sensibilità al variare dell'umidità nella fase dell'impulso, ma il dato rimane inutilizzabile, in quanto la baseline risulta molto instabile.

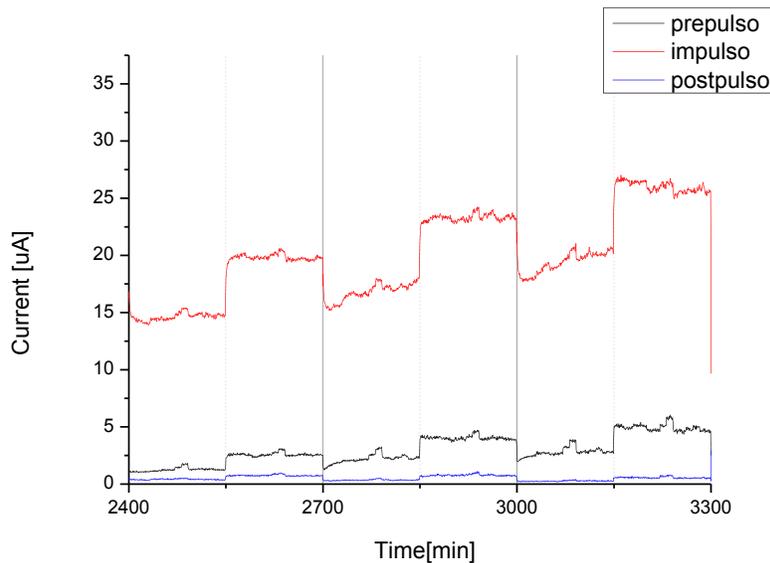


Fig. 5 Grafici delle risposte membrana 3, temperature 400°C, 425°C, 450°C, prima ad RH30 poi RH60

NB: Prepulso: fase subito prima dell'impulso;  
Postpulso: fase subito dopo l'impulso.

**Membrana 4(M4):** la quarta membrana, funzionante ad impulsi di durata 1s, ha presentato risposte molto interessanti in presenza della CO, soprattutto nella fase del postpulso (subito dopo l'impulso), presentando inoltre una bassa variazione della risposta al variare dell'umidità. La temperatura in cui funziona in modo ottimale è di 450°C.

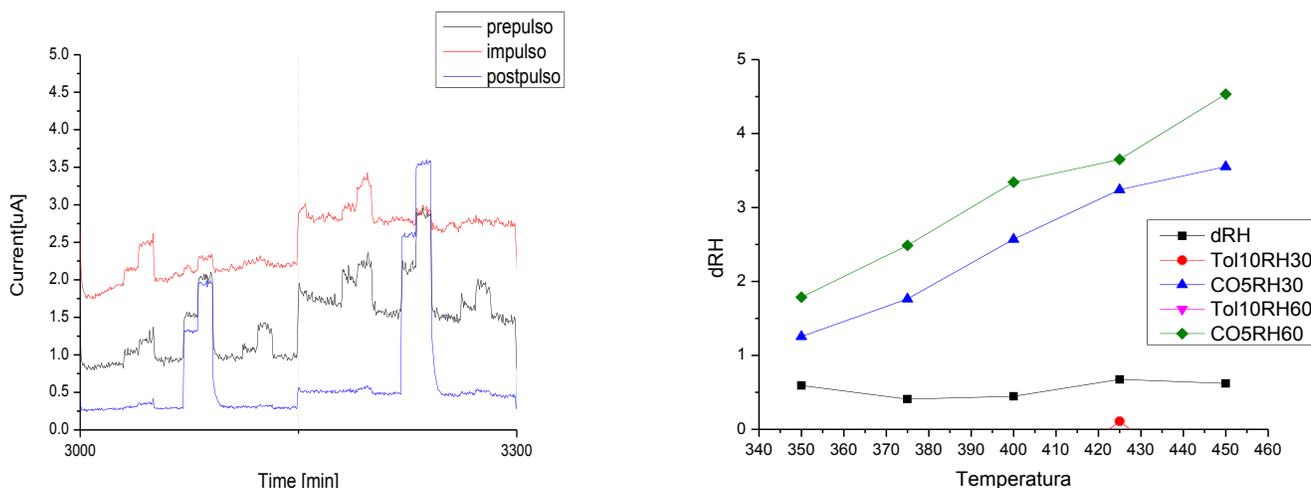


Fig. 6 - Qui sopra il grafico della risposta del sensore a 450°C (a sinistra) e il grafico della sensibilità alle varie temperature (a destra).

In conclusione, dopo aver osservato e analizzato i dati, abbiamo deciso di utilizzare le membrane 2 e 4 anche nella seconda campagna di misure con le stesse modalità di funzionamento della prima campagna “preliminare”, cioè una per il toluene, funzionante in DC, a temperatura di 450°C, l'altra funzionante in FPT da 1s per la rilevazione della CO. Per quel che riguarda le altre due membrane, vi riportiamo nell'introduzione alla seconda campagna di misure (qua sotto) come le abbiamo utilizzate. Inoltre sono da segnalare risposte strane all'ossido di azoto, che non è stato rilevato da nessuna delle 4 membrane. Nella seconda campagna di misure verificheremo se questo è dovuto a un malfunzionamento del nostro sensore o se questo è causato dal gas deteriorato dentro alla bombola nel corso del tempo.

## Seconda campagna di misure: analisi del comportamento del sensore a miscele di gas

La prova preliminare si è conclusa con molti risultati inaspettati, alcuni molto positivi, altri negativi, altri “strani”.

Un risultato molto positivo l'abbiamo ottenuto con la membrana 2, che è risultata ottima per la rilevazione del toluene.

Un risultato altrettanto positivo, quanto inaspettato, è l'ottima risposta della membrana 4 alla CO in pulsata; questo è un ottimo risultato, in quanto la membrana 4 non solo è un ottimo sensore di CO, ma possiamo dire che sia un ottimo sensore di CO a consumi veramente bassissimi! Le membrane funzionanti in DC a 450° consumano già pochissimo (solo 9mW). Questo sensore offre ottime prestazioni consumando 1/30 rispetto a quelli (comunque ottimi in quanto a consumi) funzionanti in

DC.

Un risultato strano, come è già stato detto sopra, l'abbiamo ottenuto con la membrana 1: questa membrana non dovrebbe sentire il toluene e dovrebbe sentire molto meglio la CO, mentre in realtà la situazione è capovolta. Questo ci fa pensare che sulla membrana 1 sia stato depositato accidentalmente dell'oro in fase di produzione. Per la seconda prova comunque si è deciso di utilizzare questa membrana nel nuovo sensore che abbiamo collegato, per verificare se questo errore succede in tutti i sensori o se era soltanto un malfunzionamento del nostro primo sensore.

Infine alcune considerazioni sulla membrana 3: questa non ha offerto alcuna risposta analizzabile, quindi abbiamo deciso di utilizzarla comunque nel nuovo sensore, ma ovviamente modificando i parametri: infatti questa membrana sarà utilizzata sempre in FPT ma questa volta ad impulsi di 5s.

Per eseguire la seconda prova abbiamo utilizzato un nuovo sensore ULP-MOX, con caratteristiche identiche al primo; le membrane 1 e 2 funzioneranno in DC, la membrana 3 in FPT di durata 5s e la membrana 4, come nella prova precedente (FPT da 1s), e funzioneranno tutte a temperatura 450°C . Inoltre abbiamo collegato in serie con esso un già collaudato sensore a 4 membrane (di cui ormai si conosce molto bene il funzionamento) per verificare se le strane risposte all'ossido di azoto che abbiamo osservato nella prima campagna di misure sono dovute a un malfunzionamento del sensore ULP o al gas degenerato nel tempo.

La sequenza di gas è la seguente:

Durata [Min]	Gas	Concentrazione
20	A.S.	--
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	10 ppb
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + CO	10 ppb + 5ppm
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + CO	10 ppb + 10ppm
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + CO	10 ppb + 20ppm
20	A.S.	--
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	20 ppb
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + CO	20 ppb + 5ppm
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + CO	20 ppb + 10ppm
20	A.S.	--
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	40 ppb
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + CO	40 ppb + 5ppm
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + CO	40 ppb + 10ppm
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> + CO	40 ppb + 20ppm
20	A.S.	--
10	NO <sub>2</sub>	100 ppb
10	NO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	100 ppb + 40 ppb
10	NO <sub>2</sub>	100 ppb
10	NO <sub>2</sub> + CO	100 ppb + 20 ppm

Tab. 2 Sequenza dei gas

La sequenza di gas è di una durata complessiva di 560min teorici.

### Analisi delle risposte della seconda campagna di misure

**Membrana 1 (m1):** questa membrana, come nella prima campagna di misure, non ha prodotto grandi risultati. Essa è stata capace di rilevare presenza e variazione di concentrazione di toluene, la cui misura risulta essere molto influenzata dalla presenza di CO. Inoltre la baseline si mostra un po' instabile. Come successo nella prima misura, la membrana si comporta in modo simile (ovviamente con risposte molto meno pulite) a una membrana fatta di  $\text{SnO}_2+\text{Au}$ , quindi sospettiamo che veramente sia finito un po' di oro anche su questa membrana, cosa che non doveva succedere.

Qui sotto il grafico della risposta della membrana 1 (Fig.7): come si può vedere le risposte sono accettabili, ma la risposta al toluene non dovrebbe esserci (se non appena percettibile), e comunque risulta influenzata dalla CO. Inoltre questa è molto influenzata dalla variazione di umidità (minuto 280) e in quel punto la baseline è un po' instabile.

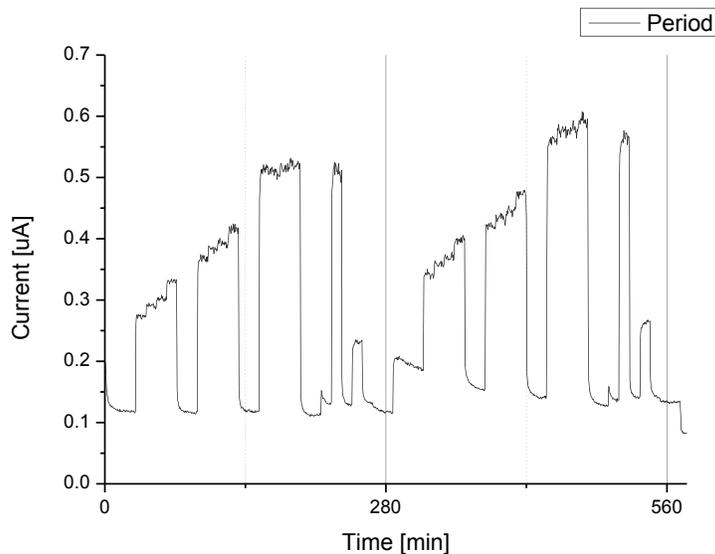


Fig. 7 - Grafico della risposta membrana 1, primo ciclo, ad RH 30 e 60

*Membrana 2 (m2)*: ha confermato quanto visto nella prima misura, cioè di essere ottima per la rilevazione del toluene. Unica pecca, la risposta è un po' influenzata dal CO. Caratteristica molto buona di questa membrana è il fatto di rispondere in modo quasi identico al variare dell'umidità, con la baseline che risulta essere molto bassa e stabile. Inoltre i dati rilevati risultano senza variazioni nel tempo, quindi deduciamo che la membrana nel tempo non si sia degradata.

Qua sotto il grafico della risposta durante un singolo ciclo (Fig.8).

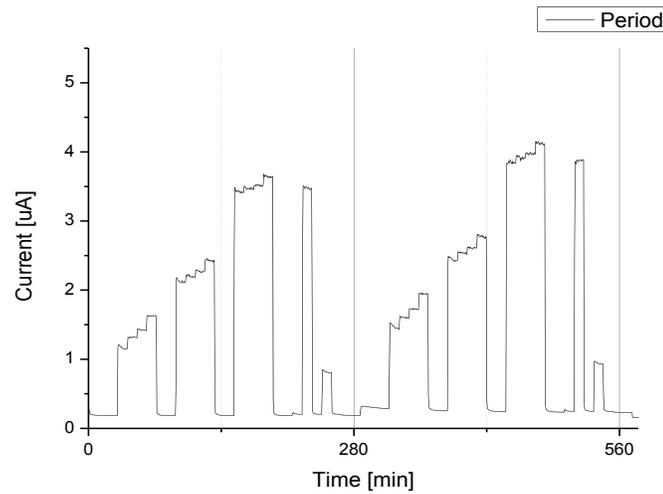


Fig. 8 - Grafico della risposta, membrana 2, primo ciclo, ad RH 30 e 60

Qua sotto il grafico della risposta lungo tutto il ciclo (Fig.9): come si può ben vedere le risposte sono pressoché uguali nel tempo, la misura è molto stabile.

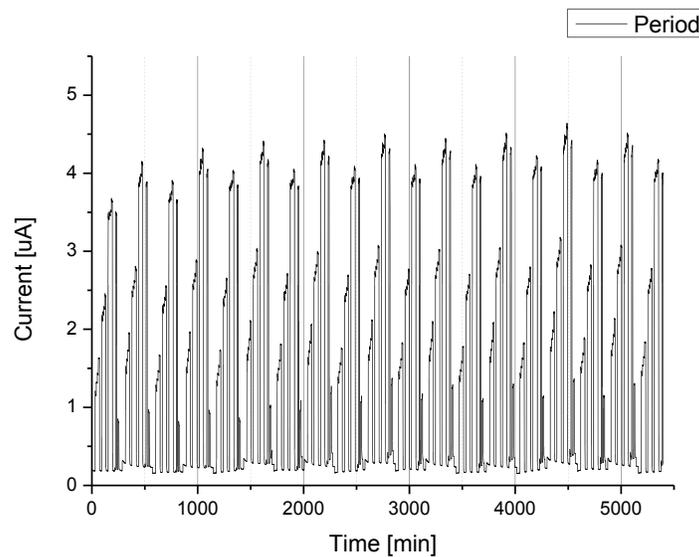


Fig. 9 -Grafico delle risposte membrana 2, durante tutto il ciclo

**Membrana 3(m3):** modificando la durata dell'impulso a 5s, come si può ben vedere dal grafico qui sotto (Fig.10), abbiamo ottenuto ottimi risultati nella rilevazione della CO: la baseline è bassa e stabile, il salto dovuto alla variazione di umidità è appena percettibile nel postpulso e rilevante nell'impulso, ma comunque la baseline dopo aver “finito la salita” rimane stabile, e la misura risulta essere molto poco influenzata dal toluene.

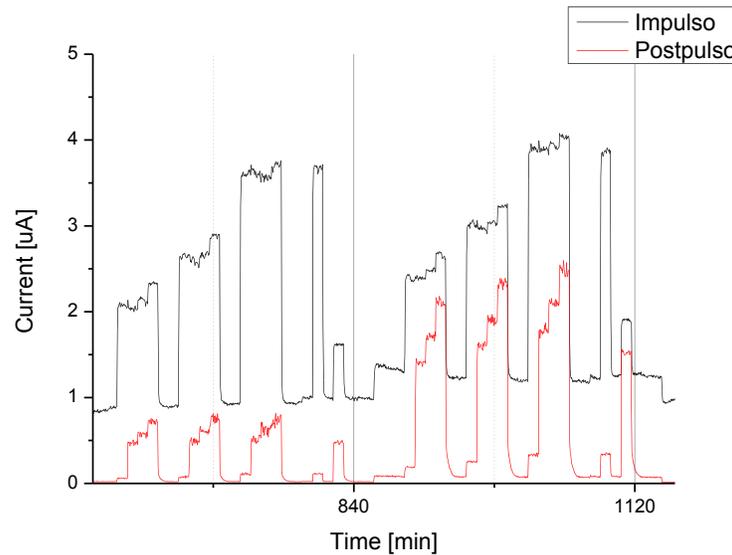


Fig.10 - Grafico della risposta, membrana 3, ad RH 30 e 60

L'unico difetto di questa misura è che la risposta nel tempo fornita dalla membrana, come si può ben vedere dal grafico di Fig.11, risulta essersi deteriorata, perdendo le sue caratteristiche di sensibilità e stabilità: infatti, andando avanti nel tempo, la baseline (soprattutto nella fase dell'impulso) è sempre più instabile. In questa fase il calo di sensibilità è molto più lento rispetto a quello nella fase del postpulso, dove si può vedere che la sensibilità cala vertiginosamente dopo il secondo ciclo.

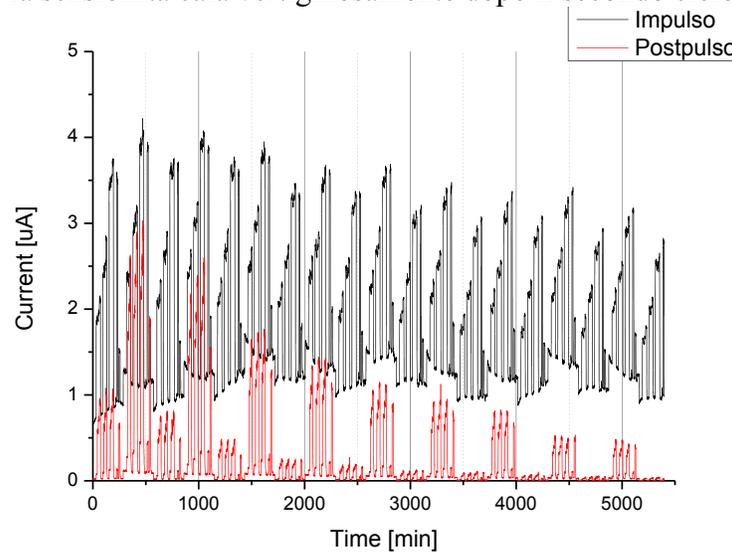


Fig.11 - Grafico delle risposte durante tutto il ciclo, membrana 3, dove si può vedere il calo della sensibilità nel tempo

**Membrana 4(m4):** da questa membrana ci aspettavamo risposte più pulite rispetto a quelle che possiamo vedere qua sotto, ma comunque sono molto buone: nella fase dell'impulso non c'è niente di rilevante da analizzare, mentre nella fase del postpulso questa membrana ha mostrato una notevole sensibilità alla CO, senza essere influenzata dal toluene. Purtroppo la risposta è influenzata molto dall'umidità: all'aumentare di essa aumenta sensibilmente anche la risposta, però tutto sommato rimane un ottimo risultato.

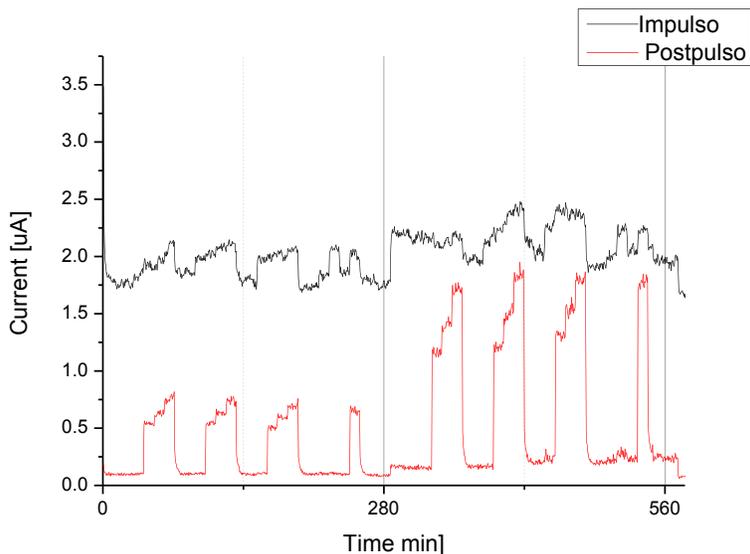


Fig.12 Grafico della risposta membrana 4, primo ciclo, ad RH 30 e 60

Purtroppo però (vedi Fig. 13), come è successo per la membrana 3, che dopo un po'di tempo ha perso sensibilità, lo stesso è avvenuto per questa membrana, tra l'altro in modo molto più evidente e molto più in fretta, diventando inutilizzabile dopo poco più di un giorno.

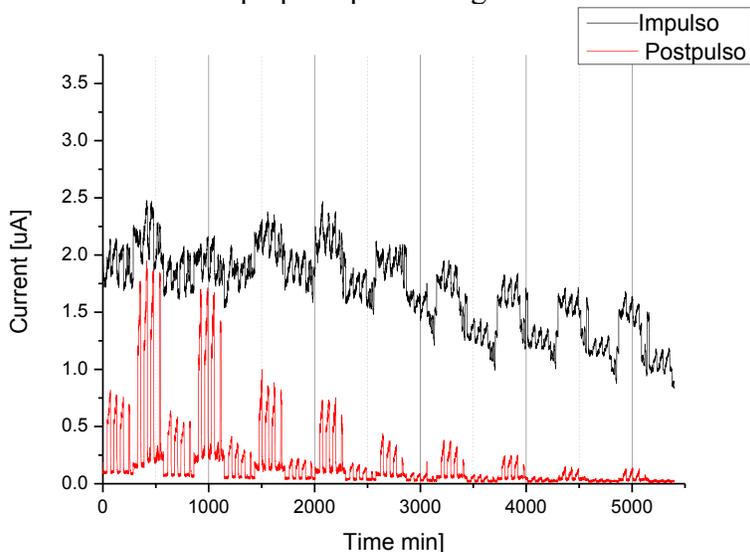


Fig.13 Grafico delle risposte nel tempo, membrana 4, dove si può vedere il forte calo di sensibilità nel giro di 2 o 3 cicli

## Conclusioni

Riassumendo i risultati ottenuti possiamo dire che la membrana 1 (DC, 450°C) è un discreto sensore di toluene, nonostante non avesse dovuto vederlo. Noi sospettiamo che su questa membrana si sia quindi veramente depositato dell'oro in fase di produzione dei chip. Verificheremo nei prossimi giorni analizzando il sensore al microscopio a scansione elettronica (SEM); la membrana 2(DC, 450°C) si è dimostrata molto buona per la rilevazione del toluene; le membrane 3 e 4 (la prima funzionante in FPT di 5s, 450°C, la seconda in FPT di 1s, 450°C) sono ottimi rilevatori di CO, ma risultano inutilizzabili perché i segnali si degradano in poco tempo, infatti queste membrane diventano inutilizzabili una dopo pochi giorni, l'altra addirittura solo dopo un giorno.

Per quel che riguarda la rilevazione dell'ossido di azoto (NO<sub>2</sub>) abbiamo visto che neanche il vecchio sensore a 4 membrane l'ha rilevato, quindi supponiamo che non sia un malfunzionamento dei sensori, ma semplicemente il gas che si è degradato nel tempo dentro la bombola.