

# Сенсоры на основе полупроводниковых материалов

Химический факультет МГУ  
Лаборатория химии и физики полупроводниковых и  
сенсорных материалов  
[www.lssm.inorg.chem.msu.ru](http://www.lssm.inorg.chem.msu.ru)

Румянцева Марина Николаевна

# СЕНСОРНЫЕ ВОСПРИЯТИЯ ЧЕЛОВЕКА

## ЗРЕНИЕ

Вид Цвет Форма



## СЛУХ

Звуки, частота



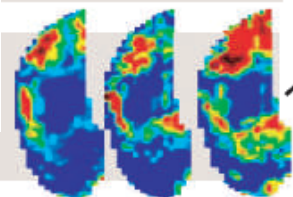
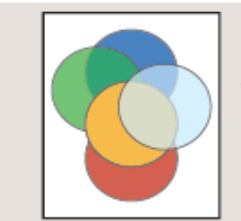
## ОСЯЗАНИЕ

Температура  
Шероховатость  
Твердость



## ВКУС

Сладкий  
Соленый  
Кислый  
Горький  
Мясной (Умами)



## ОБОНЯНИЕ

## ЗАПАХ

ГОЛОВНОЙ  
МОЗГ

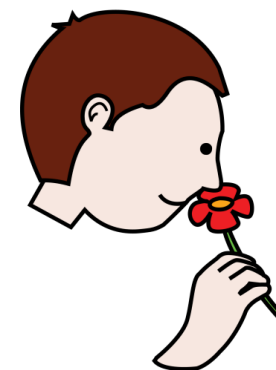
ГИПОТАЛАМУС

Система  
распознавания  
цвета, формы,  
вкуса

**ПАМЯТЬ**

банк данных вкуса и  
запахов  
Подсознательная  
идентификация

Система  
распознавания  
запаха



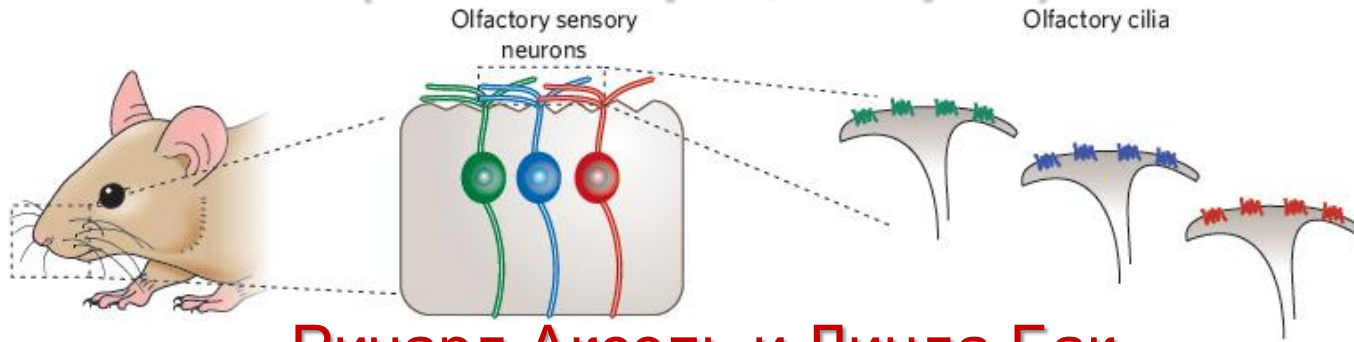
**ЭМОЦИИ**

**МОТИВАЦИИ**

**РЕАКЦИИ**

# СИСТЕМА ОБОНЯНИЯ МЫШЕЙ

(100 млн. рецепторов)



Ричард Аксель и Линда Бак

Нобелевская премия 2004 года по физиологии и медицине:

- ✓ Обнаружение огромного семейства из ~ 1000 генов, управляющих работой обонятельных рецепторов.
  - ✓ Каждый ген содержит информацию об одном-единственном обонятельном рецепторе.
- ✓ Рецептор реагирует с молекулой одорантом по принципу «ключ-замок»
  - ✓ Каждый рецептор может регистрировать молекулы различных одорантов, близких по структуре
  - ✓ Молекулы одного и того же одоранта могут активировать несколько разных рецепторов одновременно

## СИСТЕМА ОБОНЯНИЯ СОБАК:

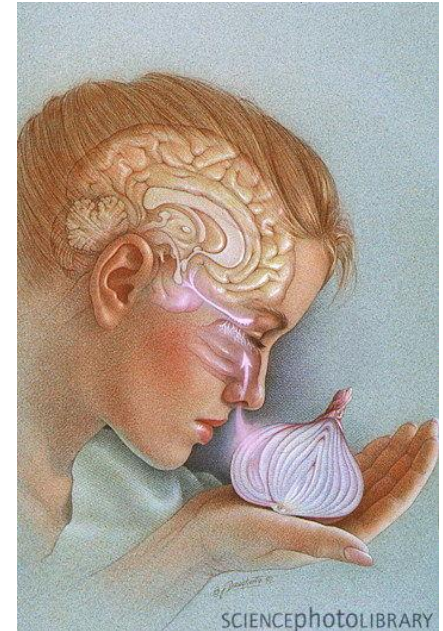
- ✓ 300 млн. рецепторов
- ✓ Площадь обонятельной зоны слизистой носа 85 см<sup>2</sup>
- ✓ Особенности строения – концентрирование одорантов
- ✓ Обонятельные доли головного мозга собаки в 4 раза больше по сравнению с мозгом человека.



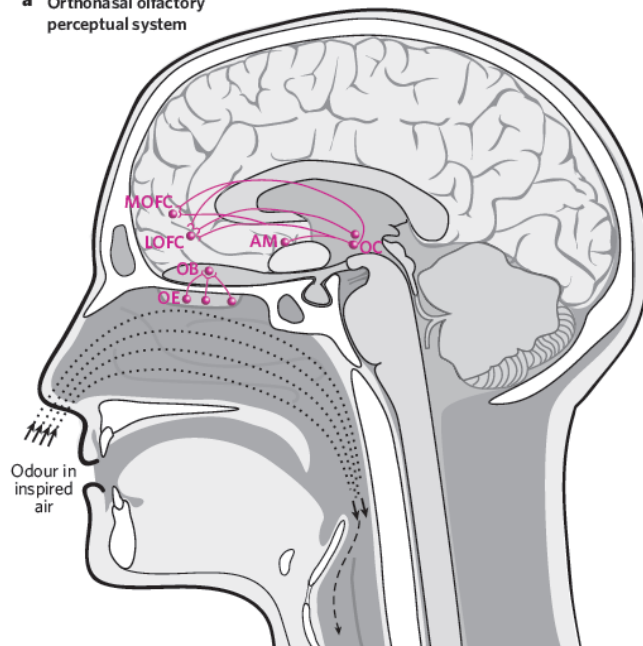


# СИСТЕМА ОБОНЯНИЯ ЧЕЛОВЕКА

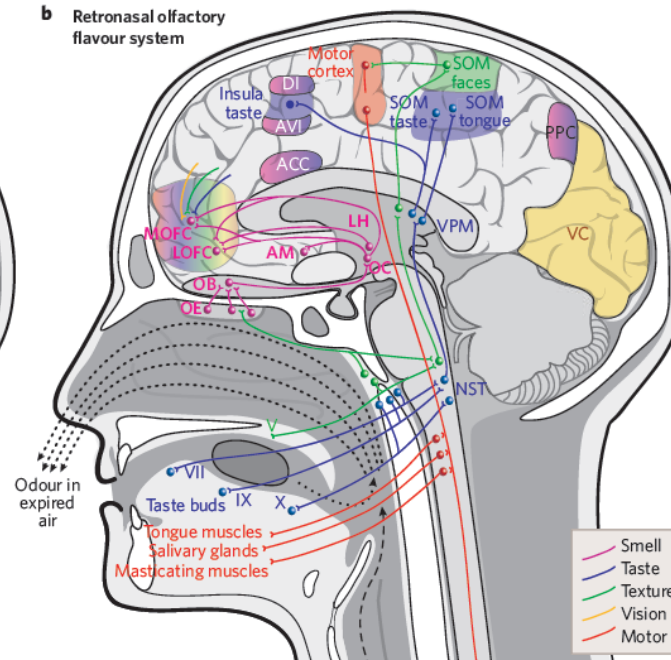
(10 млн. рецепторов)



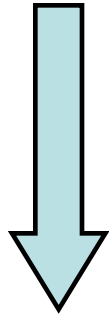
**a** Orthonasal olfactory perceptual system



**b** Retronasal olfactory flavour system



# Тестирование запахов



Разложение на  
известные  
составляющие

**Анис**

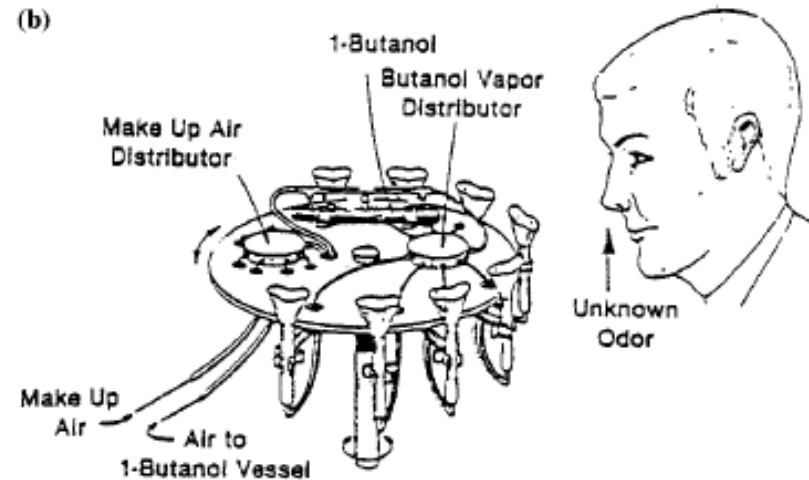
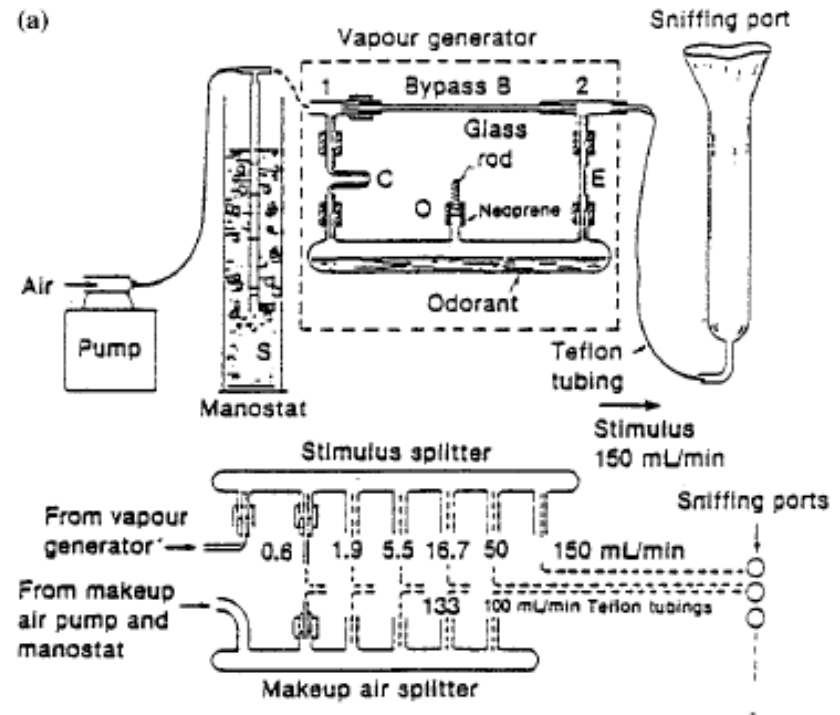
**Миндаль**

**Мята**

**Дыня**

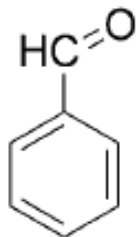
**Груша**

**Роза**



# Запахи и химические формулы

Бензальдегид



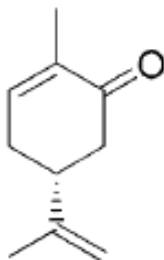
Запах миндаля

Синильная кислота



Запах миндаля

R(-)

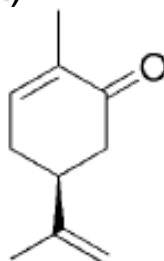


Запах мяты

Карвон

(п-мента-6,8(9)-диен-2-он)

S(+)



Запах тмина

# МИР ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Мониторинг  
окружающей  
среды

Медицина

Продукты  
питания

Жилье

Научные  
исследования

Транспорт  
Авиация  
Поезда  
автомобили

Производство  
материалов



Безопасность  
Системы  
оповещения

Борьба с  
терроризмом

Добыча и  
транспорт  
газа

Спорт



## **Анализатор**

- 1. Высокая стоимость**
- 2. Энергопотребление**
- 3. Квалифицированный персонал**
- 4. Габариты**

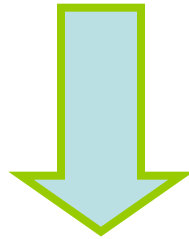
## **Сенсор**

- 1. Обратимость**
- 2. Низкая стоимость**
- 3. Простота конструкции**
- 4. Низкое энергопотребление**
- 5. Совмещение с информационными системами**
- 6. миниатюрность**

## **Предохранитель**

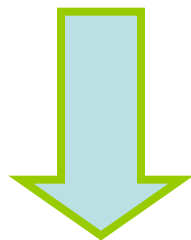
- 1. Одноразовое применение**
- 2. Низкая стоимость**
- 3. Простота конструкции**
- 4. Миниатюрность**

# Экологический мониторинг



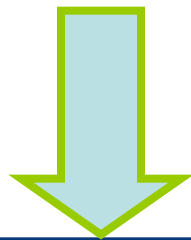
Загрязнители воздуха	Примеры	Источники
Оксиды азота	<i>NO, NO<sub>2</sub></i>	Дизельные двигатели
Оксиды углерода	<i>CO, CO<sub>2</sub></i>	Транспорт, ТЭС
Аммиак, амины	<i>NH<sub>3</sub></i>	Отходы
Сероводород	<i>H<sub>2</sub>S</i>	Канализация
Оксиды серы	<i>SO<sub>2</sub></i>	Утилизация отходов
Летучие органические соединения	<i>Бензин</i>	Бензозаправки, бензиновые двигатели
Озон	<i>O<sub>3</sub></i>	Электростанции, Типографии

# Жилые помещения



Загрязнители воздуха	Примеры	Источники
Спирты	<i>Этиловый, метиловый спирты</i>	Очистители
Альдегиды	<i>Формальдегид</i>	Строительные материалы, мебель
Кетоны	<i>Бутанон</i>	Краски
Эфиры	<i>Метилацетат</i>	Клеи
Ароматика	<i>Ксилол</i>	Клеи, краски
Углеводороды	<i>Метан, Бутан</i>	Утечки природного газа
Амины	<i>Аммиак, диэтиламин</i>	Отходы
Сульфиды	<i>Сероводород</i>	Отходы

# Системы безопасности



Взрывоопасные и токсичные продукты	Примеры	Источники
Водород	$H_2$	Аварии
Оксид углерода	$CO$ ,	Пожары
Аммиак, амины	$NH_3$ , диэтиламин, гидразин, гептил	Терроризм
Сероводород	$H_2S$	
Галогены, Галогеноводороды	$Cl_2$ , $F_2$ , $Br_2$ , $HCl$ , $HF$	
Взрывчатые вещества	Нитро-ароматика	
Отравляющие вещества	Фосфор-органика, цианистые, мышьяковистые соединения	



## ***Предел чувствительности запаха человека***

<b>Вещество</b>	<b>Предельная концентрация</b>
<b>Сероводород</b>	<b>1,1 ppb</b>
<b>Амил меркаптан,</b>	<b>0,3 ppb</b>
<b>Бензил меркаптан,</b>	<b>0,19 ppb</b>
<b>Этил меркаптан</b>	<b>0,19 ppb</b>
<b>Алил меркаптан</b>	<b>0,05 ppb</b>
<b>Диметил сульфид</b>	<b>0,1 ppb</b>
<b>Метил меркаптан</b>	<b>1,1 ppb</b>
<b>Пропил меркаптан</b>	<b>0,075 ppb</b>
<b>Бутил меркаптан</b>	<b>0,08 ppb</b>
<b>Тио фенол</b>	<b>0,062 ppb</b>



## СВОЙСТВА

$H_2S$  бесцветный горючий газ с широким спектром отравляющего воздействия на человека и животных,  $H_2S$  детектируется на уровне концентраций **1-10 ppb**.  
**Привыкание от 30 до 50 сек**

Легко воспламеняется

## Токсичность

**150 ppm** → полностью парализует обоняние

**300 ppm** → блокирует легкие

**500 ppm** → потеря сознания и смерть

## Источники

Нефть, газ

Продукт распада, гниения органических и биологических веществ

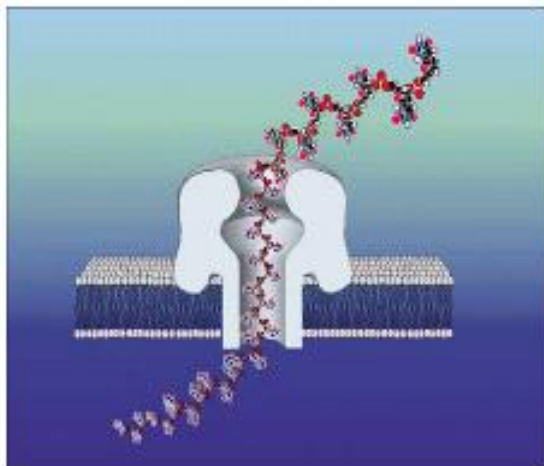
# ***Ограничения системы обоняния***

- 1. Привыкание**
- 2. Опасность токсичной и взрывоопасной атмосферы**
- 3. Возможность ложной идентификации (похожие запахи)**
- 4. Низкая чувствительность к опасным продуктам (без запаха)**
- 5. Сложность идентификации веществ в смеси по запаху**
- 6. Влияние влажности атмосферы**
- 7. Влияние температуры окружающей среды**

# Искусственные системы обоняния

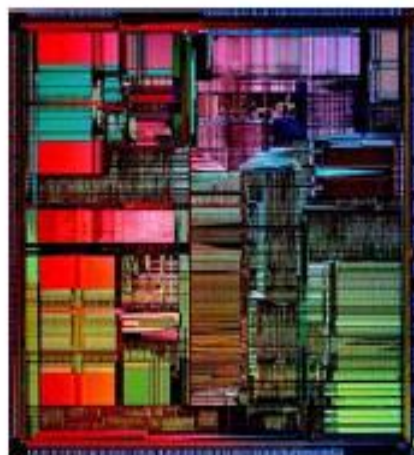
Эмоции

Sense



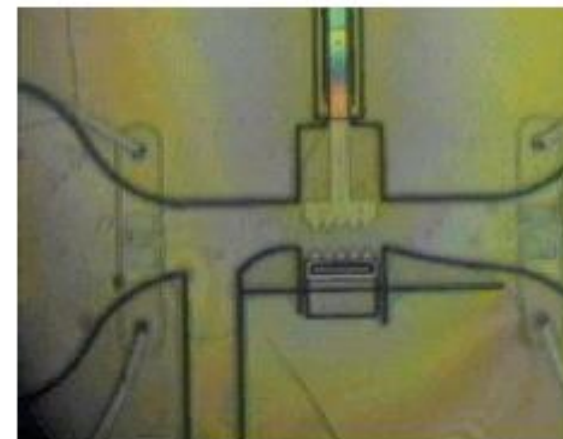
Мотивации

Think



Действия

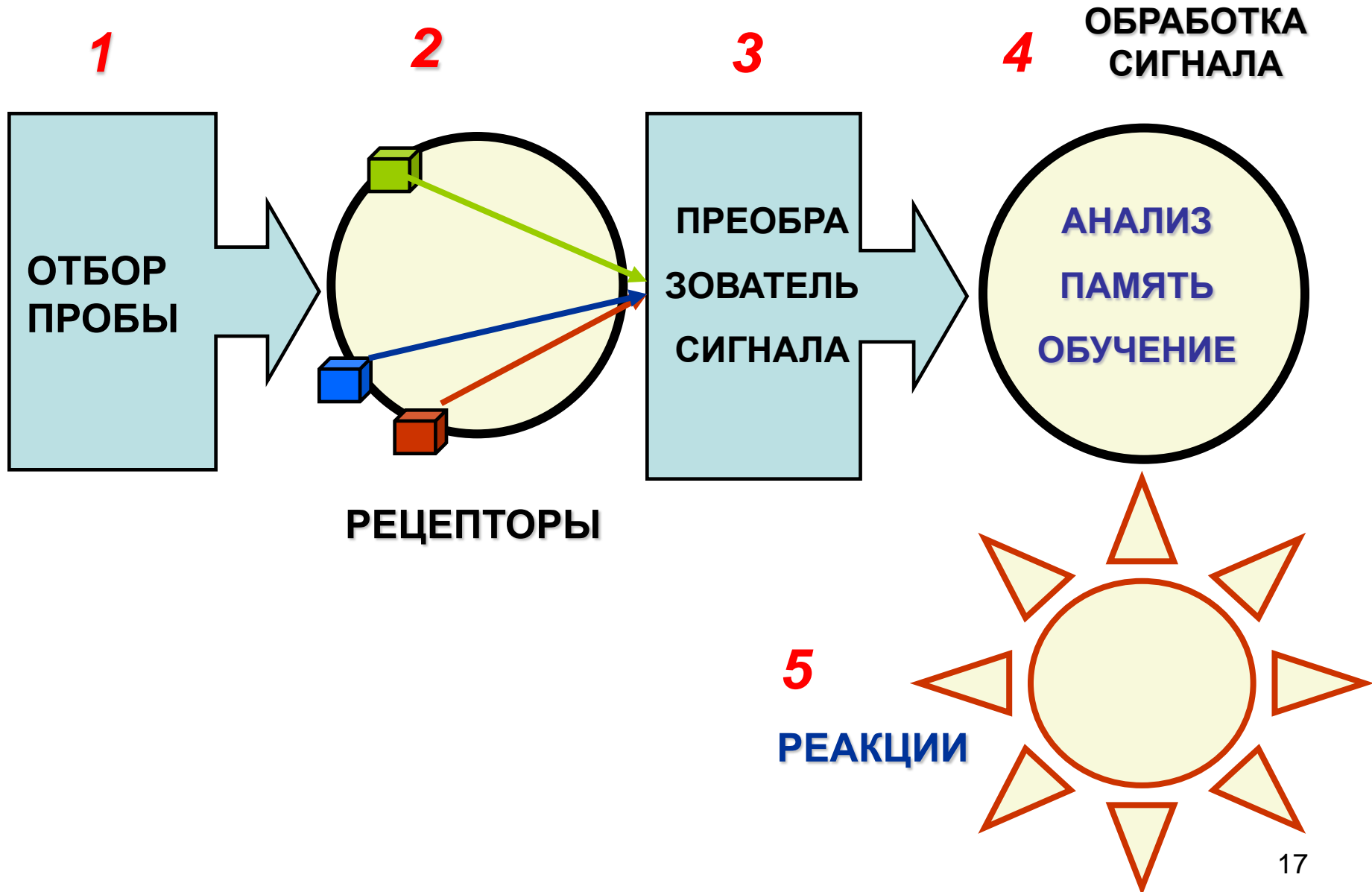
Act



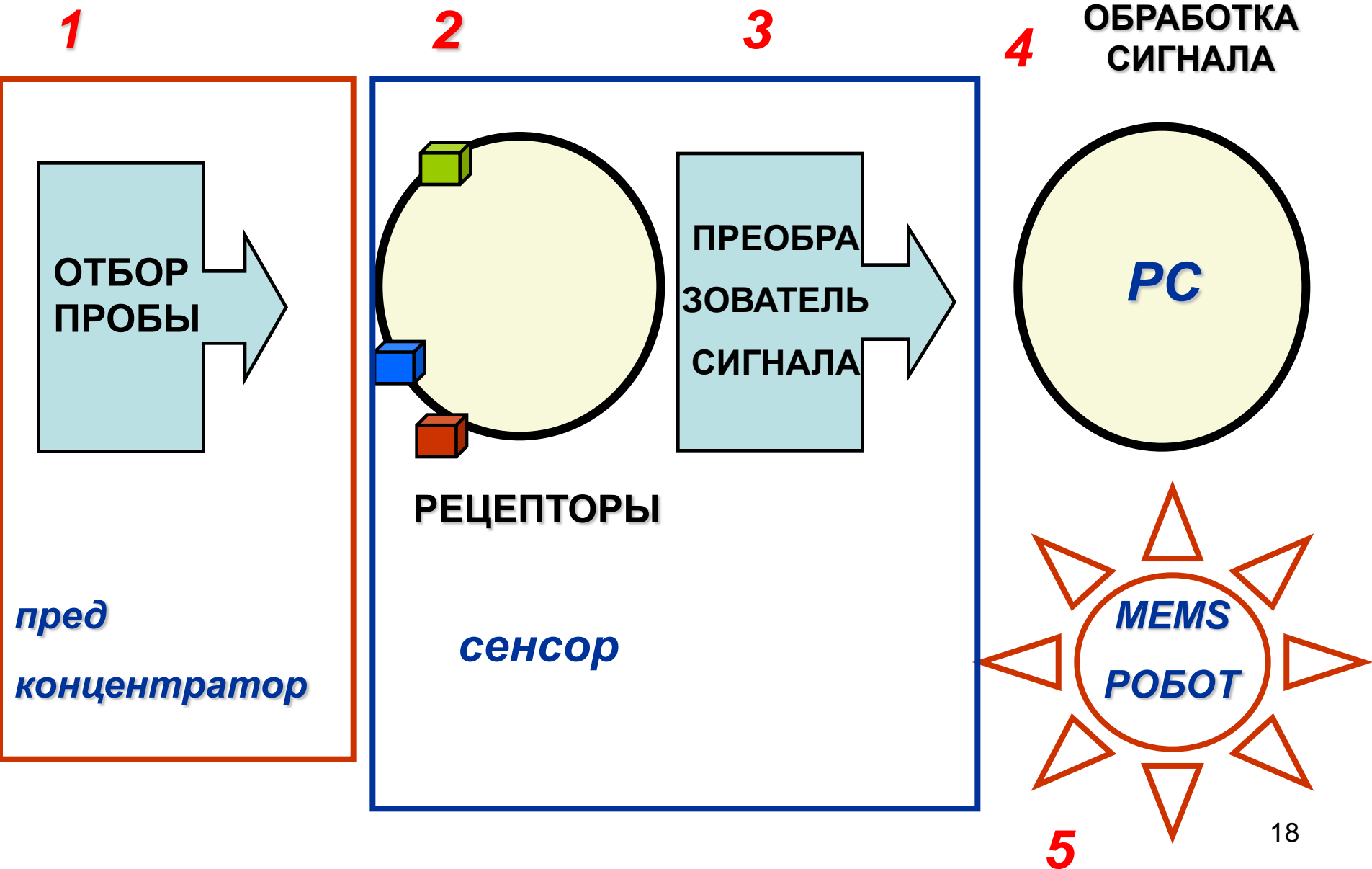
← communication →



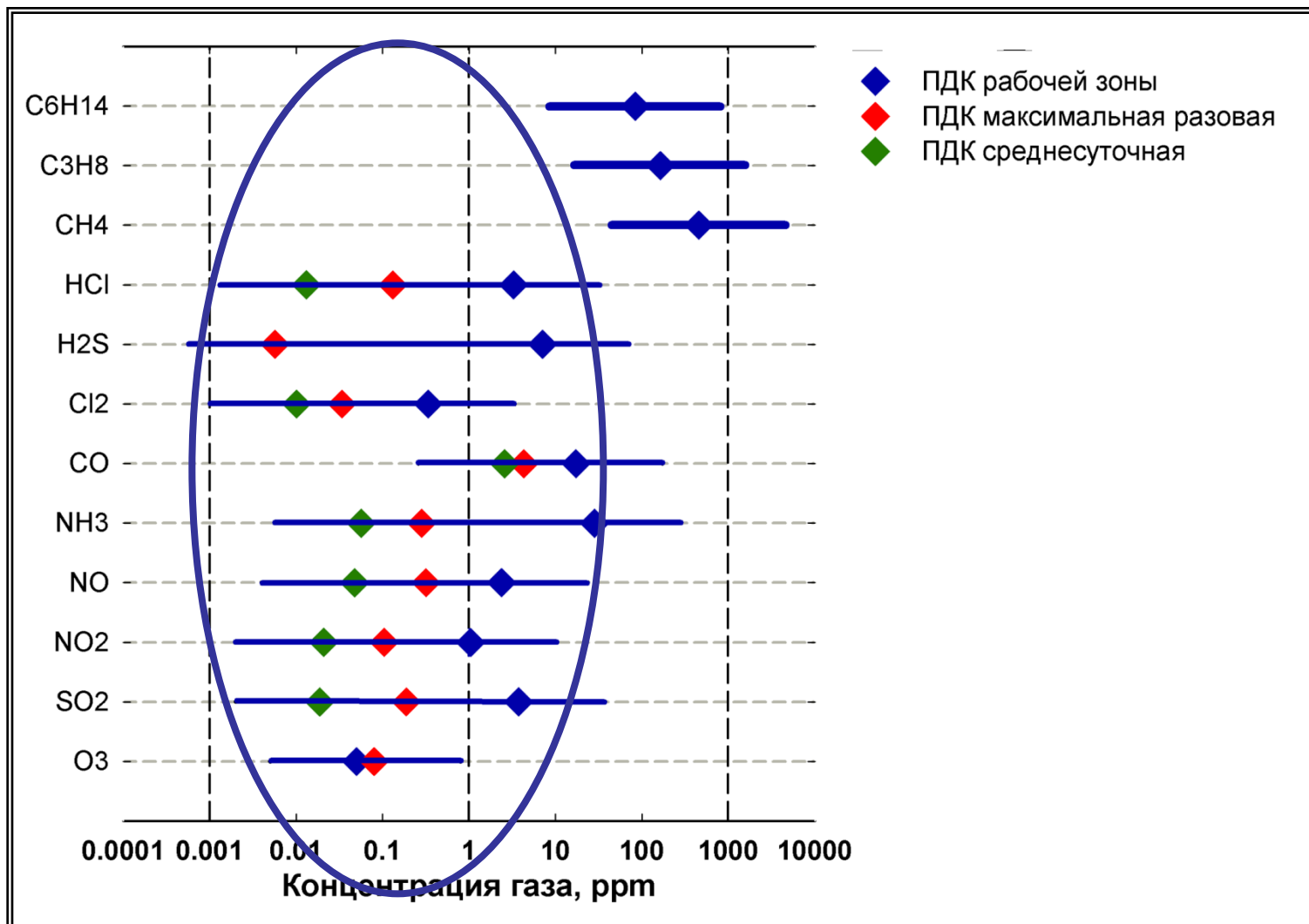
# СХЕМА ЭЛЕКТРОННОГО НОСА



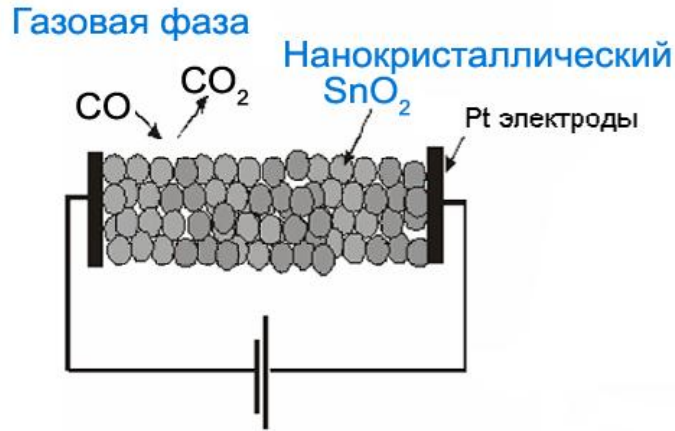
# СХЕМА ЭЛЕКТРОННОГО НОСА



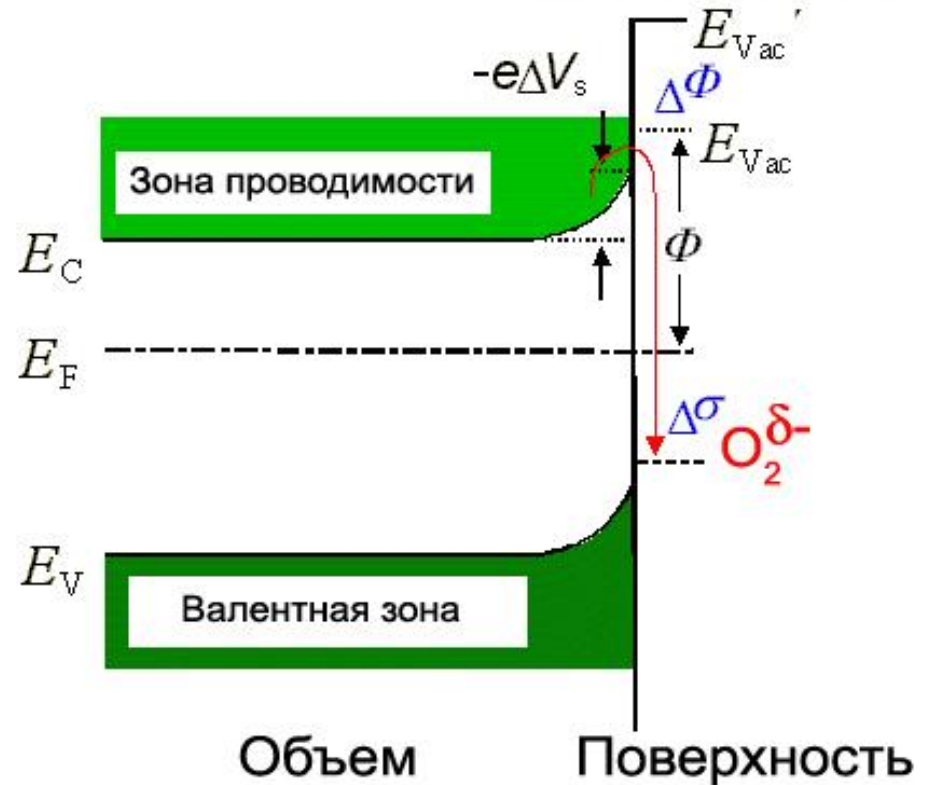
# Предельно допустимые концентрации



# Механизм газовой чувствительности полупроводников

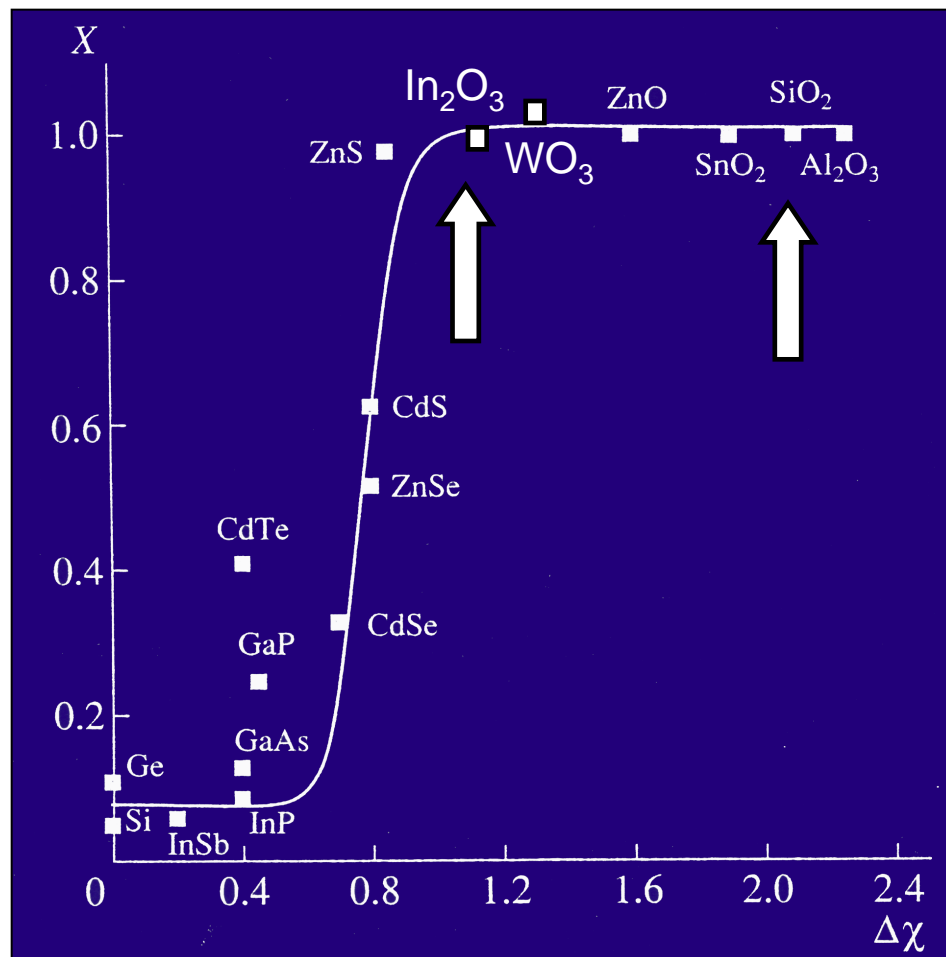


Адсорбция  $O_2$



- ✓ адсорбция
- ✓ реакции на поверхности
- ✓ электронный транспорт
- ✓ кислородный транспорт

# Относительная газовая чувствительность полупроводниковых материалов



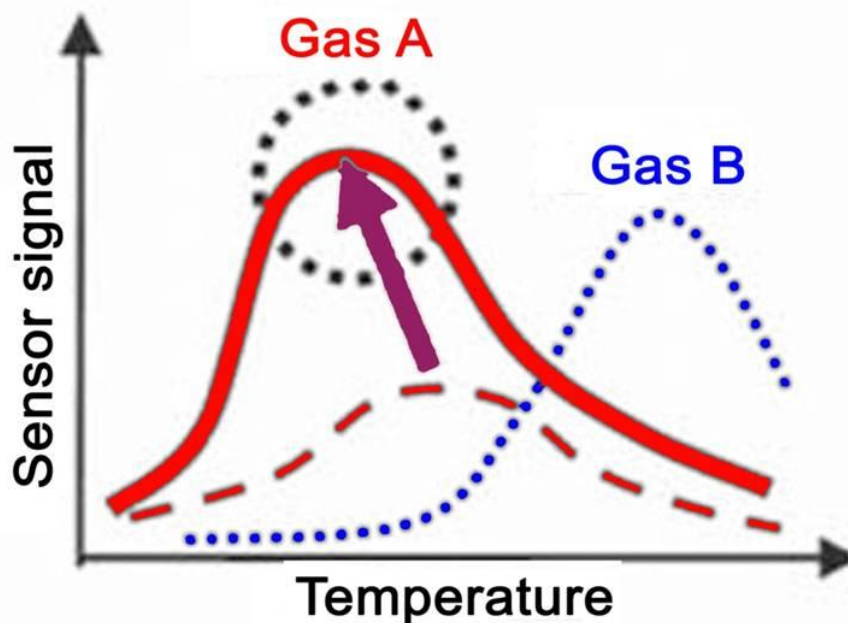
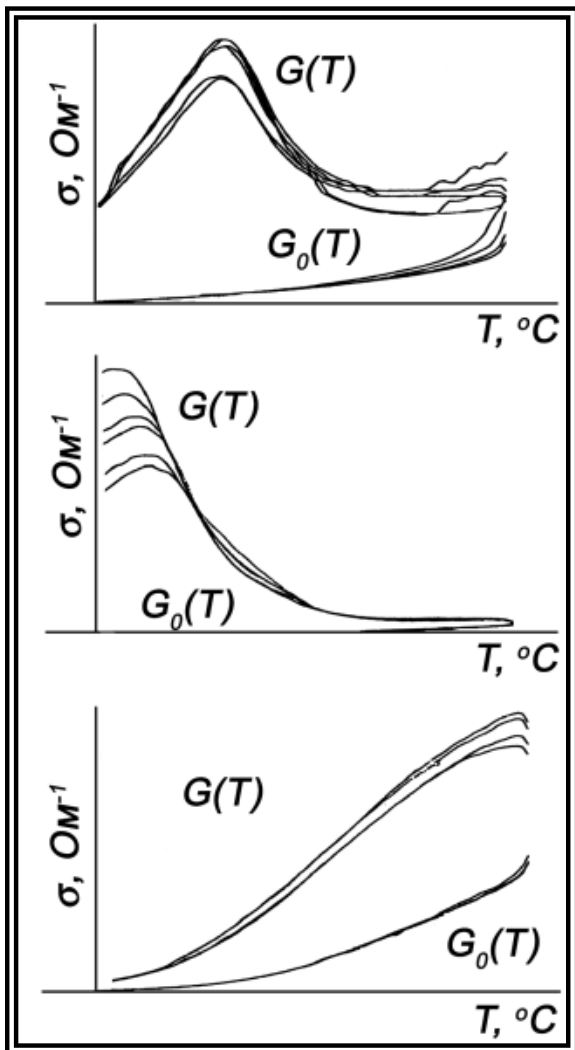
## Оксиды металлов ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>

1. Полупроводники (n-type)  
 $E_g = 2.5 - 3.5$  eV
2. Реакции окисления /восстановления на поверхности
3. Амфотерные кислотнo-основные свойства
4. Стабильность на воздухе

# Подходы к повышению селективности:

## I. Температура измерений

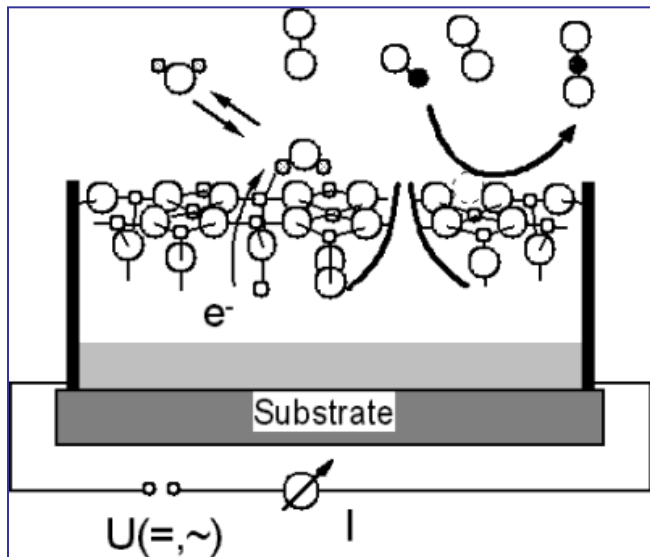
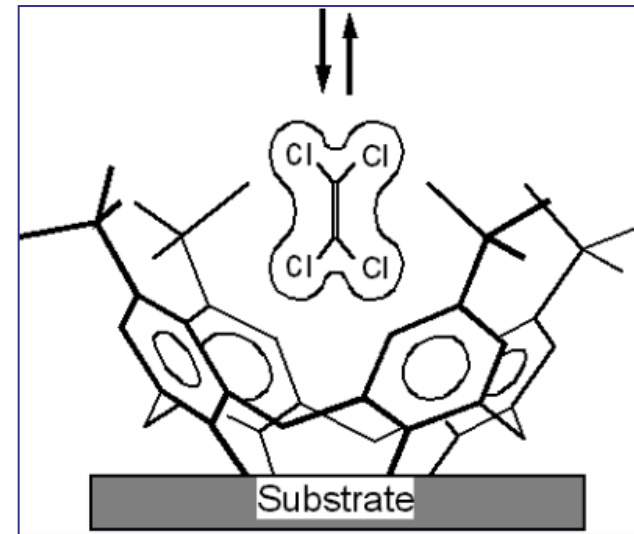
- ✓ Хемосорбция кислорода
- ✓ Глубина обедненного слоя
- ✓ Скорость реакций
- ✓ Механизм реакций



# Подходы к повышению селективности:

## II. Фильтрующий слой

- ✓ Модификация органическими молекулами
- ✓ Пассивный фильтр (размерный эффект)
- ✓ Активный фильтр (каталитический эффект)



Комплексообразование

Системы «гость-хозяин»



Молекулярное распознавание

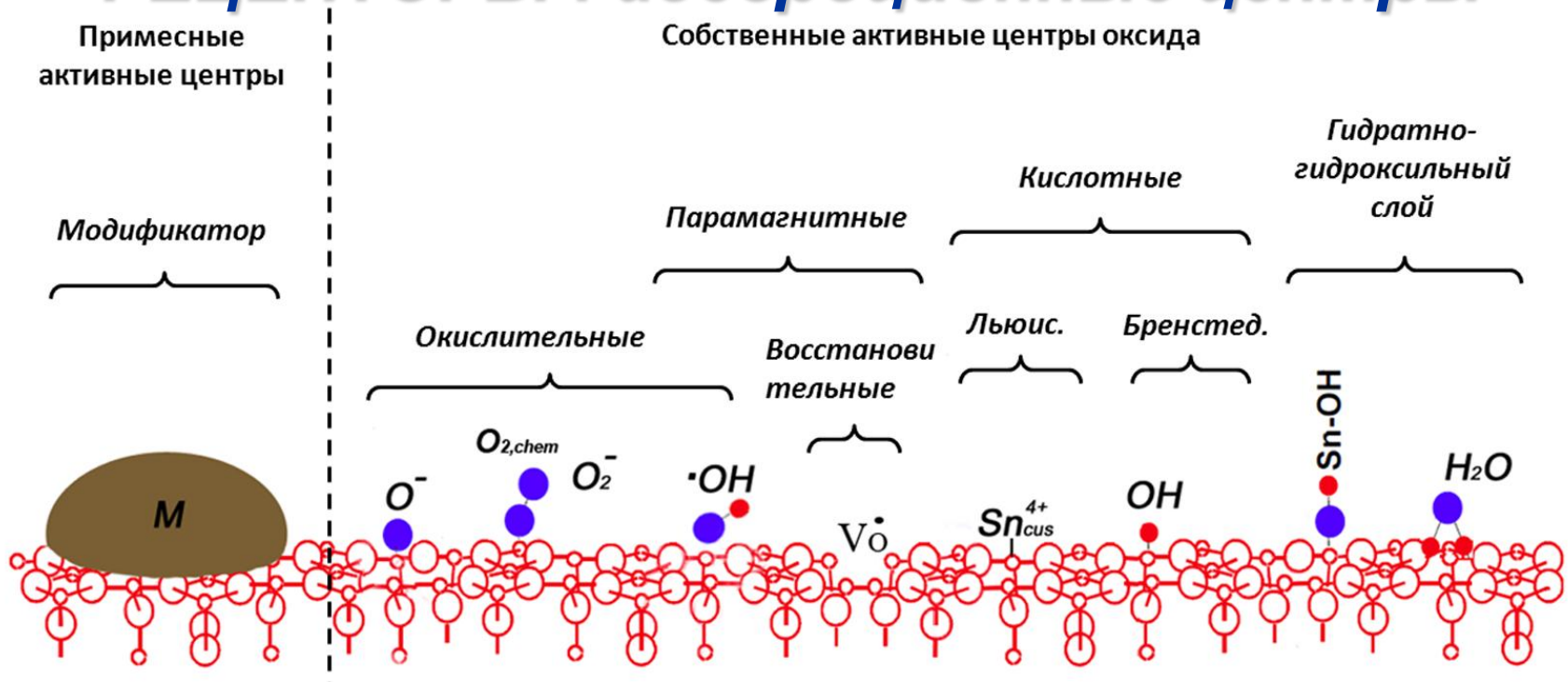


# Подходы к повышению селективности:

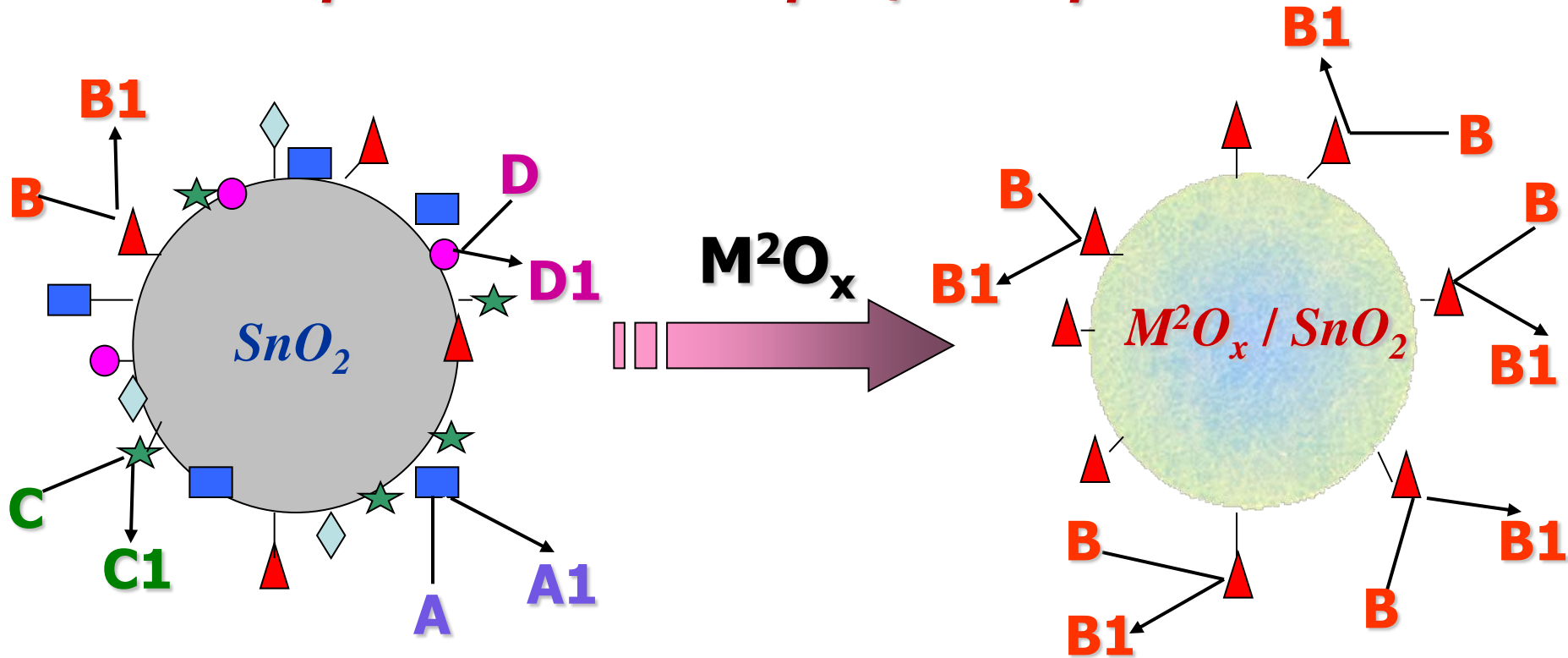
## III. Введение катализатора

- ✓ Хемосорбция кислорода
- ✓ Изменение кислотно-основных свойств поверхности
- ✓ Глубина обедненного слоя
- ✓ Скорость реакций
- ✓ Механизм реакций

## РЕЦЕПТОРЫ : адсорбционные центры



# Модификация поверхности наночастиц: каталитическими кластерами органическими рецепторами



**Неселективное  
взаимодействие**

**Селективное  
взаимодействие**

# Выбор модификаторов для повышения специфичности взаимодействия с газами

Восстановители

Окислители

$O_2$ ,  $NO_2$

$Au$ ,  $Pd_nO_m$ ,  
 $Pt_nO_m$ ,  $RuO_2$ ,  $NiO$

Основания  
 $NH_3$ , амины

Кислотные оксиды:  
 $MoO_3$ ,  $V_2O_5$

Сложные молекулы с различными функциональными группами  
 $C_2H_5OH$ ,  $CH_3COCH_3$

Кислоты  
 $H_2S$

Основные оксиды:  
 $In_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  
 $La_2O_3$

Не обладающие выраженными кислотно-основными свойствами  
 $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$

$Au$ ,  $Pd_nO_m$ ,  $Pt_nO_m$

Основные оксиды:  
 $CuO$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $La_2O_3$

# ЭЛЕКТРОННЫЙ НОС

## *Неселективные взаимодействия*

Вычислительная техника

Нейронные сети

Метод главных компонент

Обонятельные образы

Неселективные сенсоры

## *Селективные взаимодействия*

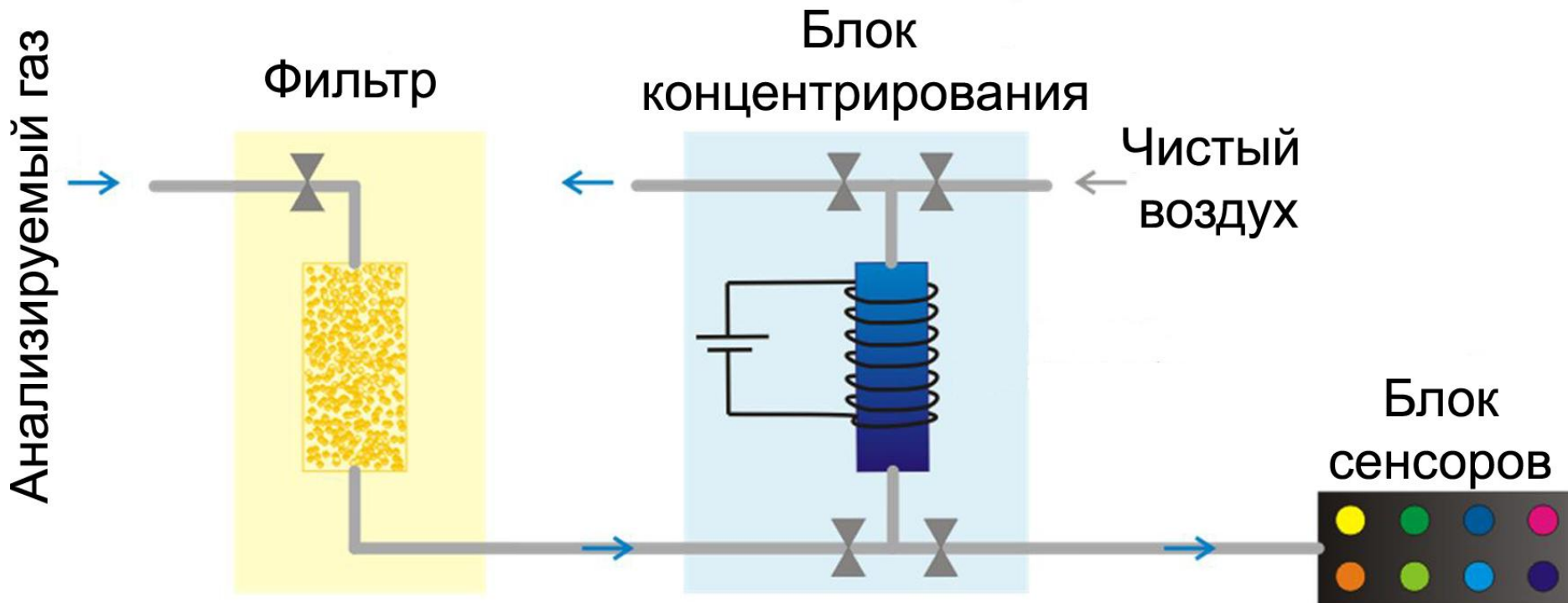
Пробоотбор

Фильтры

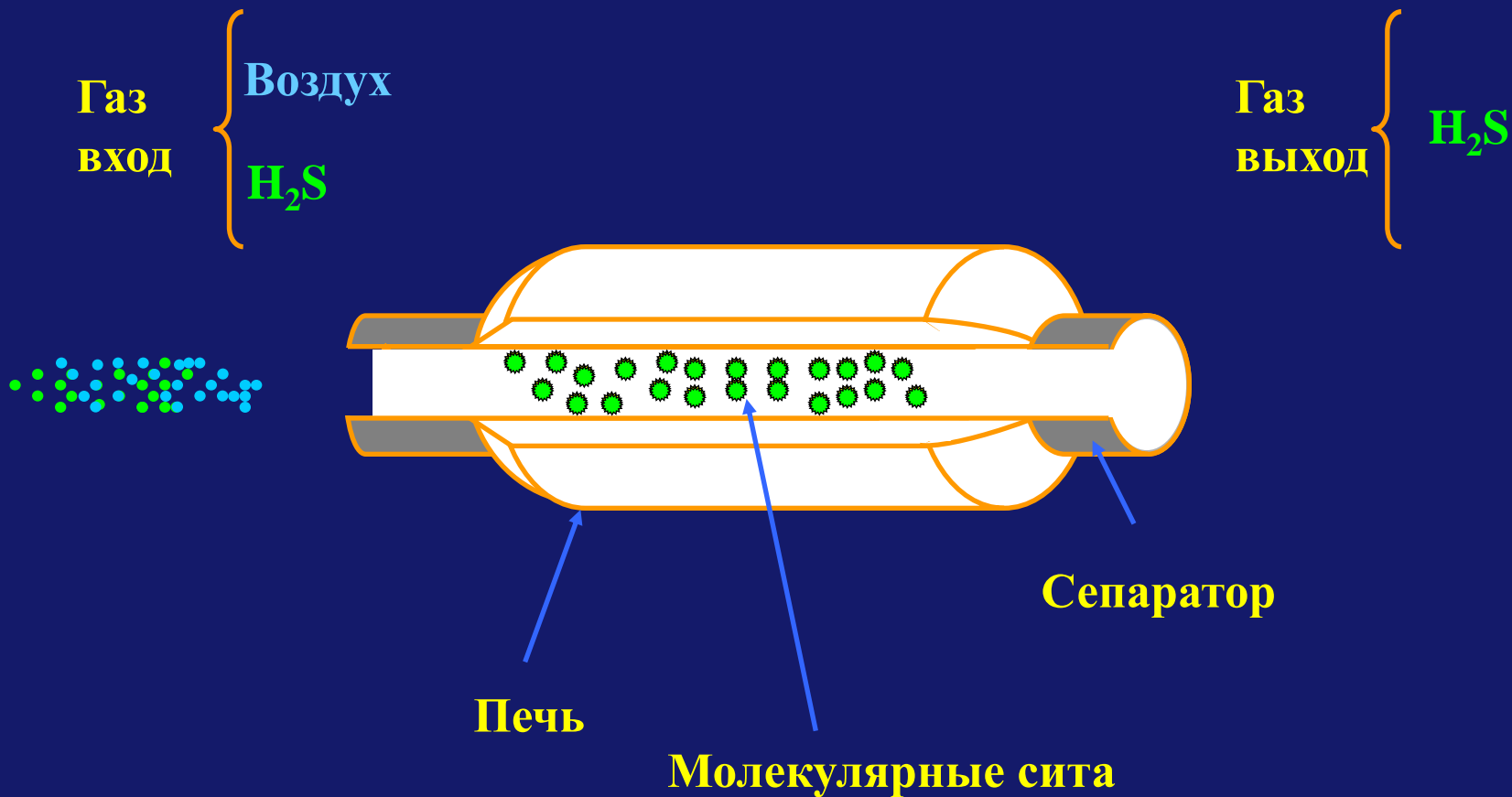
Селективные концентраторы

Селективные сенсоры

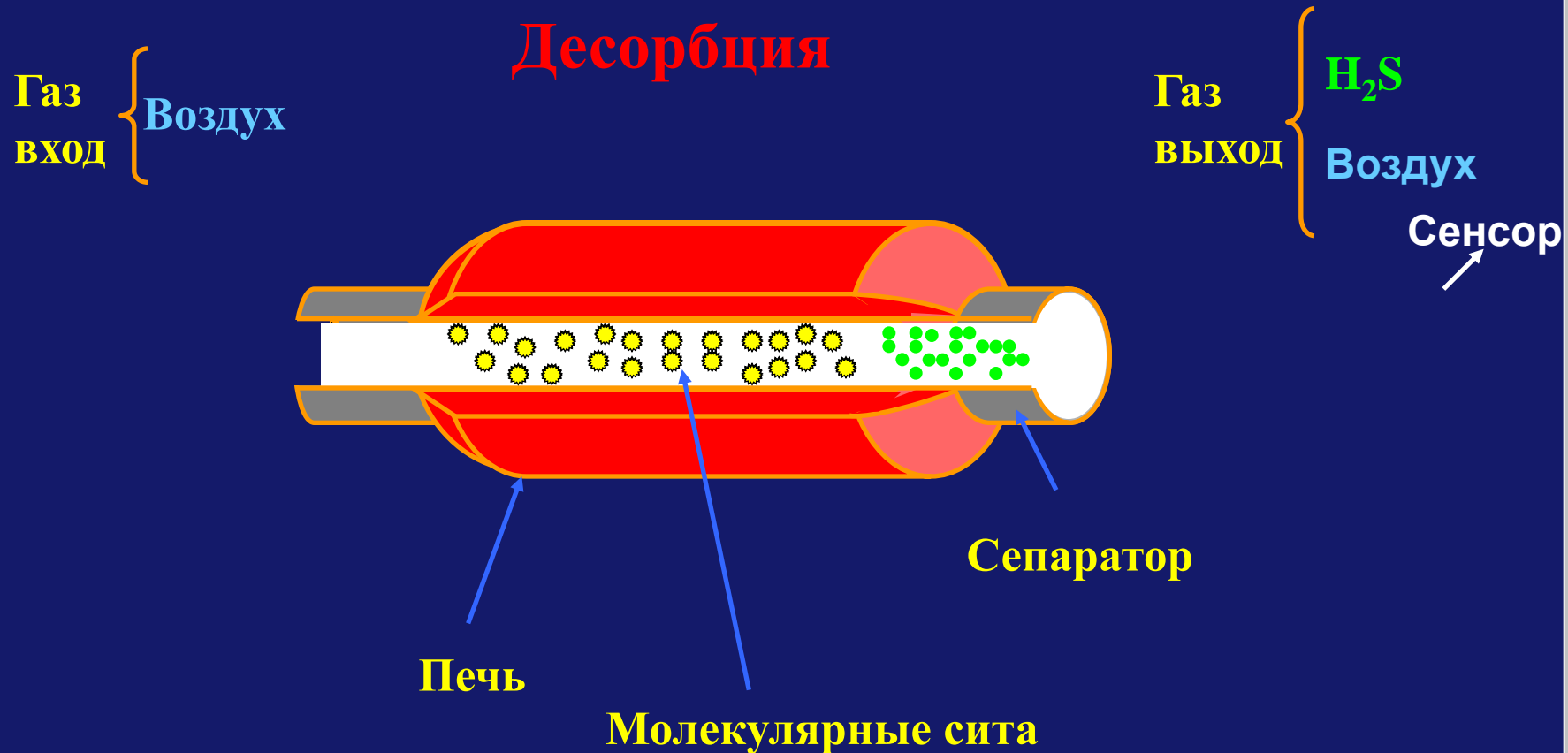
# Комбинирование сенсора и предконцентратора



# Предварительное концентрирование: принцип действия



# Предварительное концентрирование: принцип действия



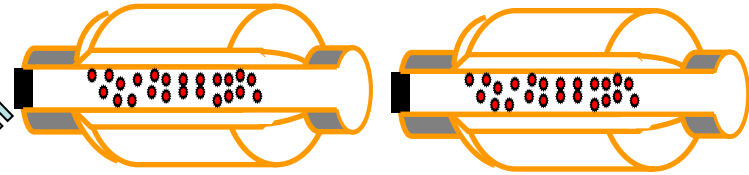


# Адаптация для решения конкретной задачи

Синтез и модификация чувствительного материала сенсора

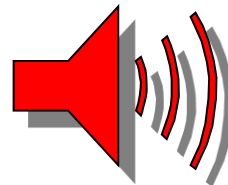


Синтез материала концентратора/катализатора

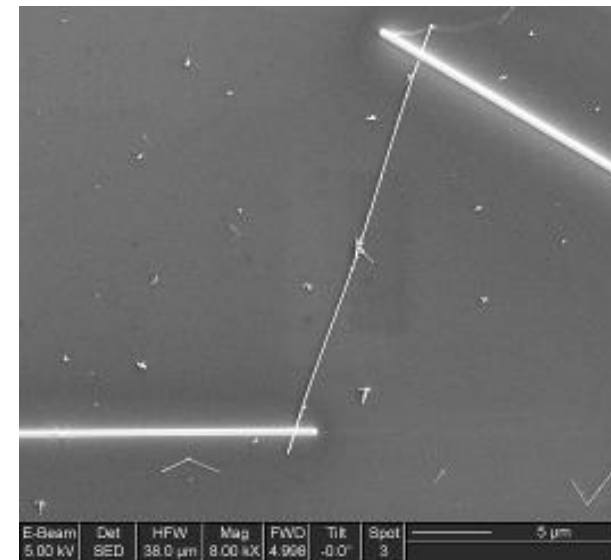
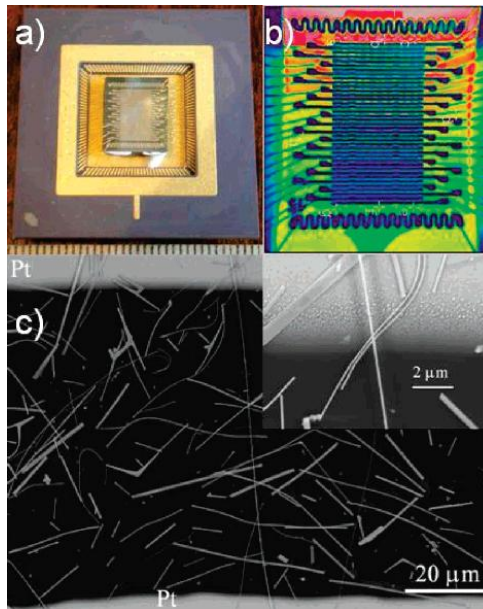


Оптимизация режима работы

Интеграция в систему мониторинга и раннего обнаружения токсичных веществ в воздухе

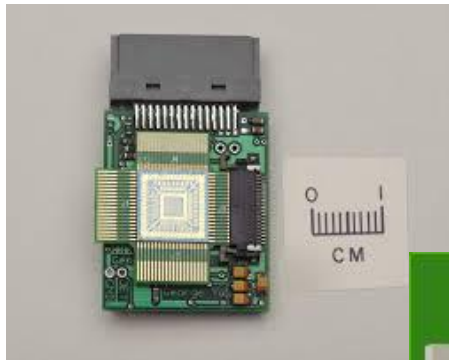


# Нано электронный нос



# Мотивации для уменьшения энергопотребления

1. Совмещение сенсора с телефоном
2. Разработка переносных, автономных детекторов
3. Пожарные извещатели



СПАСИБО  
ЗА ВНИМАНИЕ!

