

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ СЕНСОРИКИ КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
за освітньою програмою «Мікро- та наноелектроніка»
спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2021

Фізичні основи сенсорики: Конспект лекцій [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: В. М. Коваль. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,98 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 130 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 8 від 24.06.2021)
за поданням Вченої ради факультету електроніки (протокол № 05/2021 від 31.05.2021)*

Електронне мережне навчальне видання

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ СЕНСОРИКИ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

Укладачі: *Коваль Вікторія Михайлівна*, канд. техн. наук, доц.

Відповідальний редактор *Орлов А. Т.*, канд. техн. наук, доц.

Рецензенти: *Іванько К.О.*, канд. техн. наук, доц., доц., КПІ ім. Ігоря Сікорського

Метою навчального посібнику є ознайомлення студентів з фізичними ефектами, що лежать в основі роботи сенсорів, та їх основними характеристиками. Студентам пропонуються для вивчення електронні сенсори температури, деформації, вологості, газів, фізіологічних рідин та радіоактивного випромінювання. В лекційному матеріалі передбачено ознайомлення з рядом різних фізичних явищ, що можуть бути використані для реалізації кожного виду сенсора із зазначенням їх порівняльних характеристик з прикладної точки зору. Також в посібнику наведені контрольні запитання для перевірки знань до кожного розділу.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021

ЗМІСТ

| | |
|---|-----|
| ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ..... | 5 |
| ПЕРЕДМОВА..... | 6 |
| РОЗДІЛ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ СЕНСОРИКИ | 8 |
| РОЗДІЛ 2. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ СЕНСОРІВ ТЕМПЕРАТУРИ... | 11 |
| 2.1. Терморезистори..... | 11 |
| 2.2. Термопарні сенсори..... | 20 |
| 2.3. Сенсори температури на фотоефекті..... | 26 |
| 2.4. Теплові сенсори | 30 |
| 2.5. Діелектричні сенсори температури | 38 |
| 2.6. Сенсори температури на напівпровідникових структурах. | 43 |
| РОЗДІЛ 3. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ СЕНСОРІВ МЕХАНІЧНИХ ПОЛІВ..... | 48 |
| 3.1. Акустичні дослідження в медицині..... | 48 |
| 3.2. Реєстрація статичних та динамічних механічних напружень..... | 60 |
| РОЗДІЛ 4. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ | 72 |
| 4.1. Сорбційні сенсори..... | 74 |
| 4.2. Оптичні сенсори..... | 86 |
| 4.3. Каталітичні та калориметричні сенсори..... | 92 |
| РОЗДІЛ 5. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ СЕНСОРІВ ФІЗІОЛОГІЧНИХ РІДИН..... | 99 |
| 5.1. Електрохімічні сенсори..... | 99 |
| 5.2. Біосенсори..... | 111 |

| | |
|---|-----|
| РОЗДІЛ 6. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ СЕНСОРІВ | |
| РАДІОАКТИВНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ..... | 116 |
| 6.1. Види та параметри високоенергетичного випромінювання | 116 |
| 6.2. Детектори на основі іонізації газів | 120 |
| 6.3. Напівпровідникові та сцинтиляційні сенсори..... | 125 |
| ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ..... | 130 |

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

| | |
|-----|---|
| АЦП | — аналого-цифровий перетворювач |
| АЧТ | — абсолютно чорне тіло |
| ВАХ | — вольт-амперна характеристика |
| ВФХ | — вольт-фарадна характеристика |
| ЕМХ | — електромагнітна хвиля |
| ЕРС | — електрорушійна сила |
| ІМС | — інтегральна мікросхема |
| ІЧ | — інфрачервоне випромінювання |
| МДН | — структура метал-діелектрик-напівпровідник |
| ОПЗ | — область просторового заряду |
| ТКО | — температурний коефіцієнт опору |
| ТПТ | — тонкоплівковий транзистор |
| УФ | — ультрафіолетове випромінювання |
| УЗ | — ультразвук |
| ЦТС | — твердий розчин цирконат-титанат свинцю |

ПЕРЕДМОВА

Сенсори оточують нас повсюди – в побуті, транспорті, медицині тощо. Актуальність застосування сенсорів обумовлена потребою відслідковувати в реальному часі різноманітні аспекти стану оточуючого середовища, промислового процесу, людського організму. Якщо провести аналогію між процесами отримання, обробки та перетворення сигналів в біологічних та технічних системах, то органам відчуттів людини в автоматах відповідають саме сенсори, мозку – процесор, пам'яті – запам'ятовуючий пристрій, а функції активних органів виконуються виконавчими пристроями. Таким чином, сенсори в техніці слугують для одержання вхідного сигналу від зовнішнього середовища.

Області застосування сенсорів: екологічний контроль, контроль технологічних процесів на виробництві, медична техніка, транспортні засоби, робототехніка, побутова техніка, сільське господарство, контроль якості продукції в харчовій промисловості.

Даний навчальний посібник описує принцип дії, структуру та робочі характеристики різних видів сучасних електронних сенсорів. Розглянуті сенсори для вимірювання температури, газів, механічних полів, фізіологічних рідин та радіаційного випромінювання. В межах кожного класу сенсорів наведено загальноприйнятую класифікацію та здійснено порівняння їх за робочими характеристиками. Особливу увагу в посібнику приділено фізичним явищам, які лежать в основі роботи сенсорних приладів.

Для перевірки засвоєння матеріалу студентам в кінці кожного розділу пропонується дати відповіді на контрольні запитання, а для більш поглибленого вивчення курсу – в кінці наведеного перелік літератури.

Навчальна дисципліна “Фізичні основи сенсорики” належить до циклу професійної та практичної підготовки. Забезпечується навчальними дисциплінами “Фізика твердого тіла”, “Фізика напівпровідників”, “Фізика діелектриків”, “Матеріали і компоненти електроніки” та “Твердотільна електроніка”, в свою чергу знання, отримані при вивченні дисципліни “Фізичні основи сенсорики”, використовуються у дисциплінах “Електронні сенсори”, “Функціональна електроніка” та “Оптоелектроніка”.

Метою навчальної дисципліни є формування у студентів наступних компетенцій: давати фізичне обґрунтування механізму перетворення певних фізичних величин (температури, тиску, концентрації, переміщення, швидкості, прискорення тощо) в електричний сигнал, що використовується для побудови сенсорів та датчиків та самостійно розробляти на основі вивчених фізичних ефектів нові види сенсорів та датчиків фізичних величин.

У підсумку слід відмітити, що така галузь знань як сенсорика останнім часом набула бурхливого розвитку і втілюється практично у всі сфери життя людини. У перспективі передбачається, що одного дня всі ми матимемо портативні, мініатюрні та інтелектуальні пристрої для моніторингу практично всього, що нас оточує, включаючи нас самих. Наприклад, людина погано себе почуває. Для того, щоб встановити причину, слід буде просто торкнутися чутливої поверхні біосенсора, і одразу на його екрані висвітиться діагноз разом з призначенням ліків. Але поки це тільки майбутнє, яке може стати реальністю досить швидко і можливо саме завдяки Вам.

РОЗДІЛ 1.

ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ СЕНСОРИКИ

Сенсорика – це міждисциплінарна область знань, що знаходиться на межі фізики, хімії, біології та електроніки, яка представляє собою техніку конструювання та застосування датчиків (сенсорів). Датчики або сенсори у вузькому розумінні представляють собою чутливий елемент, що перетворює параметри середовища в придатний для технічного використання сигнал, як правило електричний, але й це може бути і оптичний, пневматичний тощо.

Більшість сенсорів проте є електричними, що обумовлено наступними перевагами електричних вимірювань:

- електричні величини зручно передавати на великі відстані, причому передача здійснюється з високою швидкістю;
- електричні величини є універсальними в тому розумінні, що будь-які інші фізичні величини можуть бути перетворені в електричні та навпаки;
- можливість використання цифрового коду, що забезпечує високу точність передачі інформації.

В більш широкому розумінні датчик – це завершений пристрій на основі чутливого елементу, який включає в себе за потреби пристрій підсилення сигналу, лінеаризації, калібрування, АЦП та інтерфейсу. В даному випадку сам чутливий елемент називається сенсором.

Всі сенсори можна поділити на 2 великі групи – фізичні та хімічні сенсори. Фізичні сенсори реагують на такі параметри, як температура, тиск, магнітне поле тощо. Хімічні сенсори реагують на специфічні хімічні реакції.

Класифікація сенсорів за вхідною величиною: датчики тиску, датчики температури, датчики концентрації, датчики вологості, датчики положення, датчики радіоактивності, датчики переміщення, датчики вібрації тощо.

В даний час розподіл долі вимірювань різних фізичних величин в промисловості виглядає наступним чином: вимірювання температури – 50 %, витрати – 15%, тиску – 10%, рівня – 5%, кількості (маси, об'єму) – 5 %, часу – 4%, електричні та магнітні величини – менше 4%.

Таблиця 1 – Приклади фізичних ефектів, які використовуються для побудови сенсорів

| Ефект або явище | Схема перетворення енергії | Фізична сутність перетворення енергії |
|------------------------|-------------------------------------|---|
| Теплове випромінювання | Теплова енергія → ІЧ випромінювання | При підвищенні температури фізичного об'єкту спостерігається оптичне випромінювання |
| Ефект Зеебека | Температура → електрика | Виникнення ЕРС в колі з біметалічними з'єднаннями за різної температури спаїв |
| Піроелектричний ефект | Температура → електрика | Виникнення електричних зарядів на гранях деяких кристалів при підвищенні температури |
| Ефект фотопровідності | Світло → електричний опір | Зміна електричного опору напівпровідника при опроміненні його світлом |
| Ефект Фарадея | Світло та магнетизм → світло | Поворот площини поляризації лінійно-поляризованого світлового променя, що проходить через парамагнітну речовину |
| П'єзоелектричний ефект | Тиск → електрика | Виникнення різниці потенціалів на гранях п'єзоелектрика, що знаходиться під тиском |

Класифікація сенсорів за вихідною величиною: електричні та неелектричні сенсори. Електричні сенсори в свою чергу поділяються на активні

(або генераторні) та пасивні (або параметричні). Генераторні сенсори здійснюють безпосереднє перетворення вхідного сигналу в електричний, а параметричні сенсори вхідну величину перетворюють в зміну відповідного електричного параметру сенсору (опору, індуктивності чи ємності).

Класифікація сенсорів за принципом дії: магнітоелектричні сенсори, п'єзоелектричні сенсори, тензорезистивні сенсори, піроелектричні сенсори тощо.

В основу роботи сенсорів покладено певне явище або ефект, що дає змогу здійснити перетворення одного виду енергії в інший. В табл..1 наведені приклади таких явищ.

Контрольні запитання

1. Що являє собою сенсор у вузькому та широкому розумінні цього слова?
2. Які різновиди сенсорів Ви знаєте?
3. Чому більшість сенсорів є електричними? Назвіть переваги електричних сигналів.
4. Назвіть явища, в яких схема перетворення енергії температура-електрика.
5. Наведіть приклади параметричних та генераторних сенсорів.

РОЗДІЛ 2.

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ СЕНСОРІВ ТЕМПЕРАТУРИ

2.1. Терморезистори

Термометри опору або терморезистори – це резистивні елементи, виготовлені з провідникового або напівпровідникового матеріалу, в яких використовується залежність електричного опору матеріалу від температури. Відповідно до виду застосовуваного матеріалу розрізняють металеві та напівпровідникові терморезистори.

2.1.1. Вплив температури на електропровідність металів та сплавів.

В основі класичної електронної теорії металів Друде-Лоренца лежить уявлення про електронний газ, тобто вільні електрони, які рухаються всередині додатньо зарядженого остова кристалічної ґратки матеріалу. На основі цієї теорії питомий опір металу описується виразом:

$$\rho = \frac{m \cdot v_T}{q^2 \cdot n \cdot l_{cp}} \quad (1)$$

де m – маса електрона, v_T – середня швидкість теплового руху електрона всередині металу, l_{cp} – середня довжина вільного пробігу електрону, n – концентрація електронів, q – елементарний заряд. Однак на основі цього виразу важко встановити безпосередній вплив температури на електричні властивості металів, оскільки декілька фізичних величин в цьому виразі залежать від температури. Згодом на основі квантово-механічних розрахунків було отримано вираз для питомого опору металу, який містить лише одну фізичну величину, що залежить від температури (l_{cp}):

$$\rho = \frac{h}{K \cdot q^2 \cdot n^{2/3} \cdot l_{cp}} \quad (2)$$

де h – постійна Планка, K – числова стала.

Згідно виразу (2) впливає, що питомий опір металу визначається концентрацією носіїв заряду та довжиною вільного пробігу. Однак концентрація електронів в чистих металах не залежить від температури, тому головним термозалежним параметром є довжина вільного пробігу. Внаслідок зростання температури збільшується амплітуда коливань атомів у вузлах кристалічної ґратки, що зменшує довжину вільного пробігу електронів, а, отже, збільшує опір провідника.

На практиці допустима прямолінійна апроксимація цієї залежності і величина питомого опору може бути оцінена за формулою:

$$\rho_1 = \rho_0 [1 + \alpha \cdot (T_1 - T_0)] \quad (3)$$

де ρ_1 – питомий опір металу при температурі T_1 , ρ_0 – питомий опір металу при температурі 0°C , α – температурний коефіцієнт опору (ТКО), який показує відносну зміну питомого опору при зміні температури на 1 градус і визначається як:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}, \quad ^\circ\text{C}^{-1} (\text{або } K^{-1}) \quad (4)$$

Якщо цей вираз помножити на 100% , отримаємо ТКО у $\%/^\circ\text{C}$.

Досить часто в техніці використовують різноманітні металеві сплави. Розглянемо температурну залежність опору металевого сплаву найбільш поширеної структури – твердого розчину. В такому сплаві має місце флуктуація періодичного потенціального поля кристалу, що призводить до сильного додаткового розсіювання електронів. Питомий опір сплавів визначається на основі правила Маттіссена:

$$\rho = \rho_T + \rho_{\text{зал}} \quad (5)$$

де ρ_T – опір, обумовлений розсіюванням електронів на теплових коливаннях ґратки, $\rho_{\text{зал}}$ – залишковий опір, пов'язаний з розсіюванням електронів на неоднорідностях структури сплаву. Специфіка твердих розчинів полягає у тому,

що залишковий опір може значно перевищувати теплову складову. Для більшості двохкомпонентних сплавів концентраційна залежність опору описується законом Нордгейма:

$$\rho_{\text{зал}} = C \cdot x_A \cdot x_B = C \cdot x_B (1 - x_B) \quad (6)$$

де C – константа, що залежить від природи сплаву, x_A та x_B – атомні долі компонентів в сплавi. Графічне представлення цього закону наведено на рис.1.

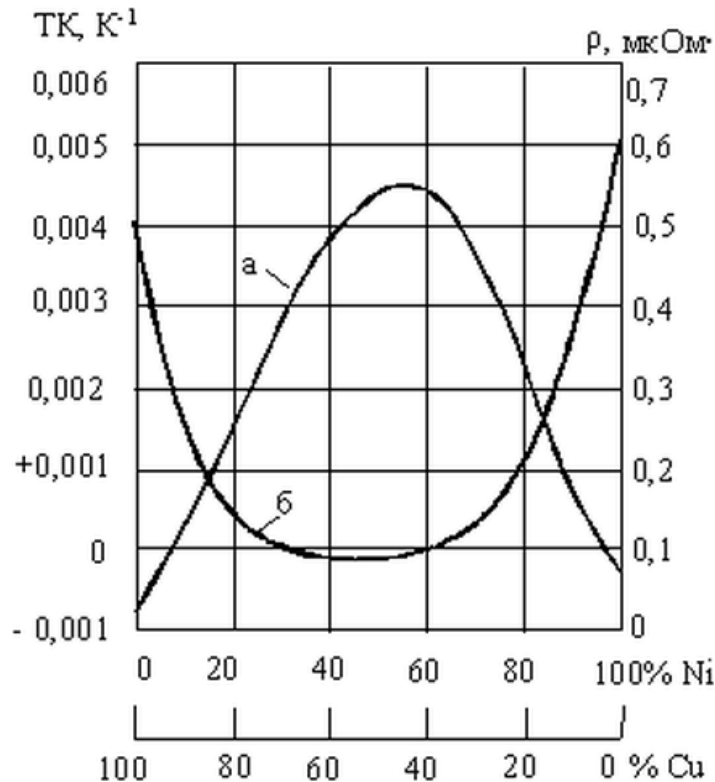


Рисунок 1 – Концентраційна залежність питомого опору (а) та ТКО (б) сплаву мідь-нікель

З рис.1 видно, що концентраційна залежність питомого опору та ТКО характеризується параболічною функцією. При цьому в бінарних твердих розчинах (А-В) залишковий опір збільшується як при додаванні металу В до металу А, так і при додаванні металу А до металу В. Для ТКО максимальні значення, навпаки, спостерігаються за мінімальної кількості домішків іншого металу, а мінімальне значення ТКО може бути нульовим або навіть від'ємним

при співвідношенні металів у сплаві 50:50. Спостережувані закономірності для металевих сплавів можуть бути пояснені наступним чином: сплави не можна розглядати як класичні метали, тобто зміна їх опору при зміні температури обумовлена не лише зміною довжини вільного пробігу електронів, а й деяким зростанням концентрації вільних електронів. В матеріалознавстві розробляють для спеціальних застосувань термостабільні сплави з нульовим ТКО. – це коли зменшення довжини вільного пробігу компенсується зростанням концентрації електронів при підвищенні температури. Однак для застосування в терморезисторах звичайно перевага віддається сплавам з мінімальним розчиненням одного металу в іншому, оскільки для такого застосування важливим є наявність великого ТКО.

2.1.2. Металеві термометри опору. Вимоги до матеріалів для виготовлення металевих терморезисторів: стабільний ТКО, відтворюваність опору при даній температурі, стабільні хімічні та фізичні властивості при нагріванні, інертність до впливу досліджуваного середовища.

Конструктивно металеві термометри опору поділяють на дротові та тонкоплівкові. Дротові термометри опору виготовляються у вигляді дроту з таких матеріалів, як платина, мідь, нікель, вольфрам, серед яких найбільш вирізняється платина. Даний матеріал навіть при високих температурах в окислювальному середовищі не змінює своїх хімічних та фізичних властивостей, має ТКО на рівні $3,91 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ та широкий робочий діапазон температур $-260 \dots +1300^\circ\text{C}$. До недоліків платинових перетворювачів температури відноситься висока забруднюваність платини за високих температур парами металів (особливо залізом та кремнієм).

Широко застосовуються також мідні терморезистори, ТКО яких становить $4,28 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, робочий діапазон температур – $-200 \dots +200^\circ\text{C}$. Однак мідь характеризується високою окислюваністю при нагріванні, тому мідні

терморезистори застосовуються у такому вузькому температурному діапазоні в середовищах з низькою вологістю та при відсутності агресивних середовищ.

Нікель хімічно стійкий матеріал навіть за високих температур, але має складну залежність опору від температури та невисоку її відтворюваність. Його ТКО становить близько $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ та значно більший робочий температурний діапазон, аніж у мідних терморезисторів, $-200 \dots +850^\circ\text{C}$.

На сьогодні для виготовлення терморезисторів широко застосовують тонкоплівкові технології, які своїми перевагами мають можливість інтегрального виконання датчиків та можливість нанесення безпосередньо на вимірювану поверхню, що усуває такий недолік дротових терморезисторів, як недосконалість теплового контакту чутливого елементу з поверхнею.

Недоліками плівкових терморезисторів порівняно з дротовими є на три порядки менший ТКО та вузький робочий температурний діапазон для одного і того ж матеріалу. Це обумовлено тим, що плівкові терморезистори наносяться на підкладку, в якій відмінний коефіцієнт розширення, аніж у плівки. В результаті спостерігається пластична деформація плівки у випадку значного зростання чи зниження температури, а відтак і відшарування плівки від підкладки. Для усунення цього недоліку в технології тонкоплівкових терморезисторів використовують багатошарові структури, тобто між термочутливою плівкою та підкладкою осаджують буферні плівки з проміжними значеннями ТКО.

2.1.3. Вплив температури на електропровідність напівпровідників.

Питома провідність власних та домішкових напівпровідників описується наступними рівностями:

$$\sigma = q \cdot n_i \cdot (\mu_n + \mu_p) \quad (7)$$

$$\sigma = q \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p) \quad (8)$$

де σ – питома електропровідність, q – елементарний заряд, n_i, n, p – концентрація носіїв заряду у власному та домішковому напівпровіднику (електронів та дірок відповідно), μ_n, μ_p – рухливість електронів та дірок. З рівностей 7 та 8 видно, що температурна залежність електропровідності напівпровідників визначається температурними залежностями концентрації та рухливості носіїв заряду.

Концентрація носіїв заряду в напівпровіднику описується експоненціальними залежностями:

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E_d}{2 \cdot k \cdot T}} \quad (9)$$

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{2 \cdot k \cdot T}} \quad (10)$$

$$n = p = n_i = n_{i0} \cdot e^{-\frac{\Delta E_g}{2 \cdot k \cdot T}} \quad (11)$$

де n_0, p_0, n_{i0} – сталі, $\Delta E_d, \Delta E_a$ – глибина залягання (або енергія активації) донорних та акцепторних домішок, ΔE_g – ширина забороненої зони, k – стала Больцмана, T – температура.

Для графічної побудови даних залежностей використовують напівлогарифмічний масштаб (рис.2, а). На рис. 2, а наведено температурну залежність концентрації електронів для донорного напівпровідника. В області низьких температур зі збільшенням температури зростає концентрація вільних носіїв заряду (електронів) за рахунок іонізації домішок (донорів) – ділянка а-б на рис.2,а. Кут нахилу цієї ділянки кривої характеризує енергію іонізації домішки. При подальшому збільшенні температури концентрація вільних носіїв заряду практично не змінюється, оскільки всі домішки вже іонізовані, а для власної іонізації недостатньо енергії. Тому ділянка (б-в на рис.2,а) називається ділянкою виснаження домішок. За відносно високих температур (після точки в на рис.2,а) концентрація вільних носіїв заряду зростає за рахунок переходу

електронів через заборонену зону (власну іонізацію). Нахил ділянки кривої (в-г на рис.2,а) залежить від ширини забороненої зони.

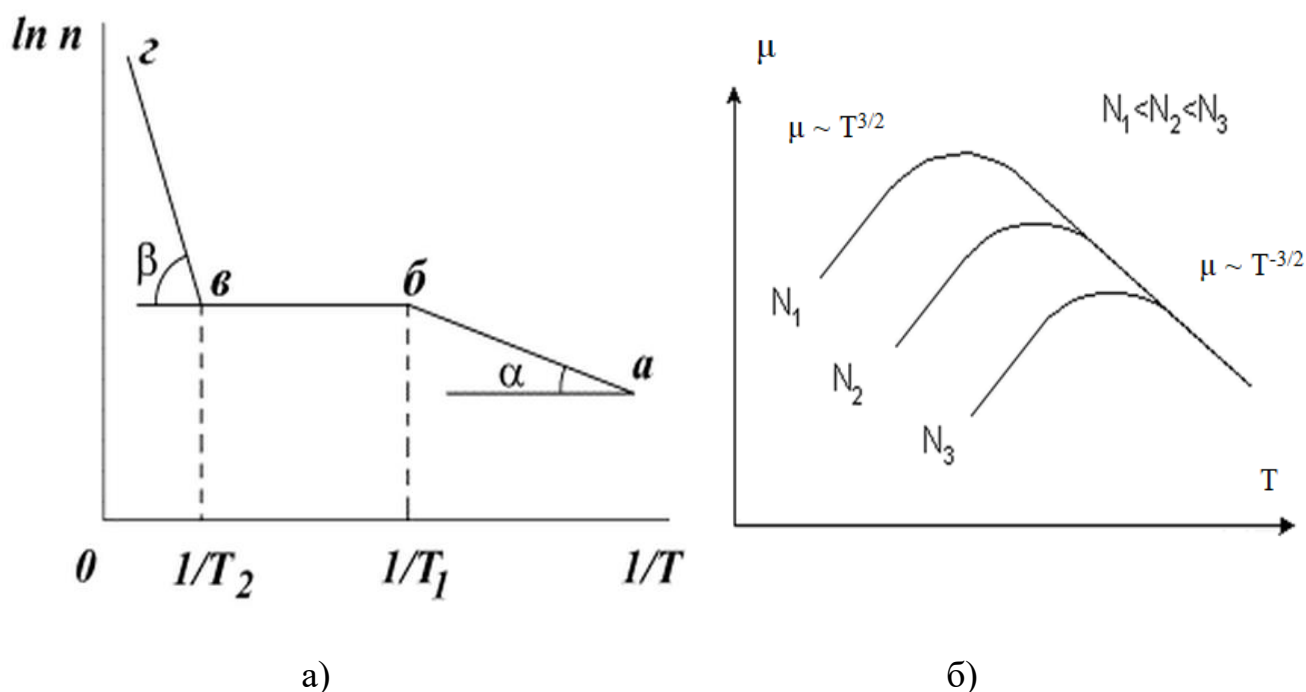


Рисунок 2 – Температурна залежність концентрації (а) та рухливості (б) носіїв заряду для напівпровідника з електронною провідністю

Рухливість носіїв заряду обумовлюється процесами розсіювання носіїв заряду у напівпровідниках. При цьому розглядають 2 механізми розсіювання, які математично описуються степеневими функціями (рис.2, б): розсіювання на теплових коливаннях ґратки (рівність 12) та розсіювання на іонізованих домішках (рівність 13):

$$\mu \approx T^{-\frac{3}{2}} \quad (12)$$

$$\mu \approx T^{\frac{3}{2}} \quad (13)$$

При зростанні температури амплітуда теплових коливань атомів ґратки зростає, а тому зростає розсіювання носіїв заряду на них, а рухливість відповідно

падає. Даний механізм розсіяння переважає за високих температур, а за низьких має нехтовний вплив (права гілка на кривій рис.2, б).

За низьких температур домінуючий вплив здійснює розсіяння на іонізованих домішках, оскільки навіть за низьких температур більша частина домішкових атомів знаходяться в іонізованому стані. Кожний іон створює навколо себе електричне поле, яке притягує або відштовхує носії заряду, тобто відхиляє траєкторію їх руху. Чим вища температура, тим більша швидкість носію заряду, а, отже, меншим є час його перебування під впливом відхиляючого поля іонізованих домішків, в результаті чого рухливість носіїв заряду зростає (ліва гілка на кривій рис.2, б).

Крім того, рухливість носіїв заряду визначається концентрацією домішків. Зі зростанням концентрації домішків рухливість носіїв заряду зменшується. В області високих температур даний вплив концентрації є незначним.

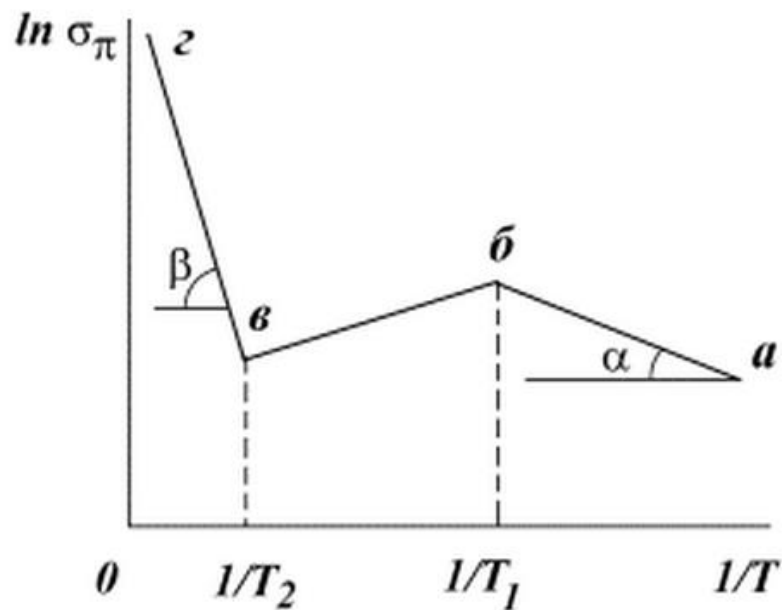


Рисунок 3 – Температурна залежність питомої електропровідності напівпровідника

Оскільки температурна залежність рухливості описується більш слабкою степеневою функцією, а температурна залежність концентрації – більш сильною

експоненціальною функцією, то в загальному підсумку температурна залежність питомої електропровідності описується температурною залежністю концентрації, а залежність рухливості від температури вносить свій вклад лише в області виснаження домішків (ділянка б-в на рис.3).

2.1.4. Напівпровідникові термометри опору. Напівпровідникові терморезистори в залежності від того, зростає чи зменшується опір при нагріванні, поділяються відповідно на позистори та термістори. Термістор – це напівпровідниковий терморезистор з від’ємним ТКО.

Фізичні явища, які лежать в основі роботи термісторів: збільшення концентрації носіїв зарядів; збільшення інтенсивності обміну електронами між іонами зі змінною валентністю; фазові перетворення напівпровідникового матеріалу.

Перше явище характерне для термісторів, виготовлених з монокристалів ковалентних напівпровідників (кремнію, германію, карбїду кремнію, з’єднань A^3B^5). Такі термістори працюють в області температур, що відповідають домішковій електропровідності. Однак найчастіше термістори виготовляють з порошків оксидів Mn, Fe, Ni, Cu, Zn та Co. Електропровідність таких матеріалів пов’язана з обміном електронів між сусідніми іонами. Енергія, необхідна для такого обміну, експоненційно зменшується зі зростанням температури. В оксидах ванадію за температур фазового переходу спостерігається зменшення питомого опору на декілька порядків, що також може використовуватись в термісторах.

Позистор – це напівпровідниковий терморезистор з додатнім ТКО. Позистори виготовляють на основі кераміки з титанату барію, який є діелектриком з питомим опором за кімнатної температури $10^{10}...10^{12}$ Ом*см. Якщо ж до складу кераміки ввести домішки рідкісноземельних металів (лантана, церія) або інших домішків (тантал, ніобія, сурьми), то це призведе до зменшення питомого опору до $10...10^2$ Ом*см. Напівпровідниковий титанат

барію характеризується аномальною температурною залежністю питомого опору – у вузькому діапазоні температур при нагріві вище точки Кюрі питомий опір збільшується на декілька порядків. Крім титаната барію, використовують кремній для виготовлення позисторів, які працюють в області виснаження домішків.

Напівпровідникові терморезистивні перетворювачі мають ряд переваг порівняно з металевими терморезисторами: малі габарити, мала інерційність та висока чутливість. Однак напівпровідникові перетворювачі поступаються металевим в точності.

2.2. Термопарні сенсори

2.2.1. Фізична сутність ефекту Зеебека у металах та напівпровідниках. Ефект Зеебека полягає у виникненні термоЕРС в колі з двох різнорідних провідників чи напівпровідників, які називаються термоелектродами, якщо температура місця з'єднання електродів (так званий робочий або гарячий спай) та температура вільних (або холодних) кінців є різною. Коло, що містить два різних провідники, називається термопарою. В загальному випадку термоЕРС контуру визначається рівністю:

$$e_T = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{12} dT \quad (14)$$

де e_T – термоЕРС, T_1 та T_2 – температура холодного та гарячого спаю, α_{12} – коефіцієнт термоЕРС металу 1 по відношенню до металу 2 (або термоелектрична здатність пари металів, або питома термоЕРС, або коефіцієнт Зеебека, В/К або В/°С). Коефіцієнт Зеебека показує електрорушійну силу, яка виникає в замкненому колі, що складається з двох різнорідних провідників, при різниці температур 1 К. На практиці визначення коефіцієнту термоЕРС таким

чином є не дуже зручним. Тому прийнято було визначати абсолютні коефіцієнти (α_1 та α_2) металів по відношенню до еталону, звідки відносний коефіцієнт термоЕРС визначається рівністю:

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 \quad (15)$$

В якості еталону обирають свинець, оскільки для зразку зі свинцю не виникає різниці потенціалів між холодним та нагрітим кінцем. Абсолютні величини коефіцієнтів термоЕРС зростають зі зменшенням концентрації носіїв заряду, а тому ці величини для чистих металів досить малі і становлять декілька мкВ/К в той час, як для металевих сплавів – декілька десятків мкВ/К, а в напівпровідників ці величини можуть сягати 1000 мкВ/К.

З виразу (14) видно, що термоЕРС визначається як різницею температур, так і властивостями термоелектродів. У вузькому температурному діапазоні (0 – 100°C), коли коефіцієнт термоЕРС не залежить від температури, можна записати вираз (14) у вигляді:

$$e_T = \alpha_{12}(T_2 - T_1) \quad (16)$$

Якщо термопару замкнути, то в ньому потече електричний струм, який називається термострумом. Напрямок термоструму визначається наступним чином. На гарячому спаї струм тече від металу з меншим значенням α до металу, в якого абсолютний коефіцієнт термоЕРС більший. Наприклад, для термопари залізо – константан абсолютні коефіцієнти термоЕРС рівні +15 мкВ/°C та -38 мкВ/°C відповідно. Тому струм в гарячому спаї направлений від константана до заліза.

Поява термоЕРС в ефекті Зеебека обумовлена наступними причинами:

1. температурна залежність рівня Фермі (контактна складова термоЕРС),
2. дифузія носіїв заряду від гарячого до холодного кінця (об'ємна складова термоЕРС),
3. процес захоплення електронів фононами (фонона складова термоЕРС).

На контактi двох рiзнорiдних металiв положення рiвня Фермi вирiвнюється, в результатi чого виникає контактна рiзниця потенцiалiв. Коли обидва спаї термопари знаходяться за однакової температури, то контактнi рiзницi потенцiалiв на обох межах рiвнi i мають протилежний знак, а тому компенсують один одного. За рiзної температури спаїв, порушується електрична рiвновага i виникає контактна складова термоЕРС. Слiд зазначити, що хоча в провiдниках рiвень Фермi мало залежить вiд температури (оскiльки електронний газ вироджений), в даному ефектi ця залежнiсть має визначне значення.

За наявностi градиєнту температури буде здiйснюватись перенесення теплоти вiд холодного до гарячого кiнця. В металах цей перенос здiйснюють електрони, бо тепловi швидкостi електронiв на гарячому кiнцi вищi, аниж на холодному. В напiвпровiдниках до того ж зростає концентрацiя вiльних носiїв заряду на гарячому спаї. В результатi виникає дифузiйний потiк вiльних носiїв заряду, направлений проти градиєнта температури. Всерединi провiдника виникне електричне поле, яке протилежне градиєнту температури i яке перешкоджає подальшому роздiленню зарядiв. Електричне поле в даному випадку виникає всерединi зразку, а не на контактах, тому цю складову термоЕРС i називають об'ємною.

За наявностi градиєнту температури вздовж термоелектроду виникає дрейф фононiв вiд гарячого до холодного кiнця. Зiштовхуючись з електронами фонони надають їм направленою руху, захоплюючи за собою. В результатi поблизу холодного кiнця накопичуватиметься надлишковий вiд'ємний заряд, а поблизу гарячого – додатнiй заряд. Це вiдбуватиметься до тих пiр поки рiзниця потенцiалiв не врiвноважить ефект фононного захоплення. Ця рiзниця потенцiалiв становить фононну складову термоЕРС, вклад якої стає визначним за низьких температур.

Слід відмітити, що об'ємна та фонова складова термоЕРС мають однаковий знак, а контактна складова протилежна їм за знаком. В металевих термопарах основний внесок в термоЕРС вносить контактна складова, в напівпровідникових термопарах – об'ємна складова.

Виділяють три основні області застосування ефекту Зеєбека в техніці. Оскільки в термопарах має місце перетворення теплової енергії в електричну, то даний ефект використовується для створення термоелементів. Для цього застосовують напівпровідникові матеріали, оскільки їх коефіцієнти термоЕРС є набагато більшими, ніж у металів. Також ефект Зеєбека використовують для визначення типу провідності напівпровідників. Так, в напівпровіднику діркового типу провідності внаслідок дифузії дірок на гарячому кінці буде залишатись від'ємний заряд іонізованих акцепторів, а на холодному – додатний заряд дірок. В напівпровіднику електронного типу провідності навпаки. Таким чином, по знаку на гарячому спаї можна визначити тип провідності напівпровідника. Крім того, даний ефект широко використовується в сенсориці, про що піде мова в наступному підрозділі.

2.2.2. Металеві термопарні термометри та їх основні характеристики. Термопара складається з двох послідовно з'єднаних пайкою або зварюванням металевих різнорідних провідників. У поєднанні з електровимірювальними приладами термопара утворює термоелектричний термометр, шкала якого градується безпосередньо в градусах К або °С. Принцип дії таких термометрів оснований на вимірюванні термоЕРС термопар, один кінець якої термостатований (як правило, при 0°C), та співставленні цієї величини з табличними даними для даної пари термоелектродів. Визначення досліджуваної температури в таких сенсорах може здійснюватися за рівністю (16).

Для виготовлення термопар використовуються наступні сплави: копель (56% мідь, 44% нікель), алюмель (95% нікель, 5% алюміній), хромель (90%

нікель, 10% хром), платинородій (90% платина, 10% родій), константан (59% мідь, 39% нікель, 2% марганець).

Технічні вимоги до термопар викладено у міжнародних стандартах, встановлених Американським інститутом національних стандартів (ANSI). У табл.1 наведено ряд термопар, що випускаються промисловістю.

Таблиця 1 – Приклади термопар згідно класифікації Американського інституту національних стандартів (ANSI)

| Позначення ANSI | Матеріал термопари | Робочий діапазон, °C |
|--------------------|---|----------------------|
| C | вольфрам-реній(5%) – вольфрам-реній(26%) | –50...+2320 |
| E | хромель – константан | –270...+1000 |
| J | Залізо – константан | –210...+1200 |
| K | хромель – алюмель | –270...+1300 |
| S | платинородій– платина | –50...+1768 |
| T | мідь – константан | –270...+400 |

З табл.1 видно, що термопари типу C на основі сплаву вольфрам-ренію можуть працювати за найбільш високих температур (більше 2300°C), що має величезне значення на металургійних комбінатах для вимірювання температури розплавленого металу. Термопари типу K на основі сплавів хромель-алюмель широко застосовуються в мультиметрах.

Залежно від призначення термоелектричні перетворювачі поділяються на занурювані, які призначені для вимірювання температури газоподібних та рідких середовищ, та поверхневі – для вимірювання температури поверхні твердого тіла. Залежно від інерційності вони поділяються на малоінерційні,

показник теплової інерції яких не перевищує для занурюваних сенсорів 5 с та 10 с для поверхневих, середньої інерційності – відповідно не більше 60 та 120 с і великої інерційності – 180 та 300 с.

2.2.3. Порівняння терморезистивних та термопарних сенсорів.

Переваги термопарних сенсорів температури:

1. висока точність (до $\pm 0,01$ °C),
2. широкий температурний діапазон вимірювання ($-200\dots+2500$ °C),
3. можливість проводити точкові вимірювання,
4. для вимірювання сигналу (термоЕРС) не потрібно пропускати струм крізь сам сенсор, а отже усувається похибка вимірювання, обумовлена саморозігрівом сенсору,
5. простота конструкції,
6. невелика вартість.

Недоліки термопарних сенсорів температури:

1. для вимірювання температури необхідно термостабілізувати температуру холодного спаю,
2. даний метод вимірювання є контактним,
3. для отримання високої точності вимірювання необхідне індивідуальне градуювання термопари,
4. наявність таких процесів як корозія, механічні напруження тощо призводять до суттєвої похибки у вимірюванні температури,
5. за рахунок значної протяжності термоелектродів та подовжуючих проводів може виникати ефект "антени" для існуючих електромагнітних полів.

2.3. Сенсори температури на фотоефекті

2.3.1. Власне поглинання ІЧ-випромінювання. Фотопровідність у напівпровідниках. В напівпровідниках розрізняють декілька механізмів поглинання оптичного випромінювання, кожному з яких відповідає певна область спектру: власне поглинання, екситонне поглинання, поглинання світла носіями заряду, домішкове поглинання та поглинання світла ґраткою. В сенсорах температури на фотоефекті використовуються, як правило, фотоприймачі на основі власного поглинання.

Власне поглинання світла в напівпровіднику обумовлено переходами електронів з валентної зони в зону провідності, тобто енергія квантів світла йде на іонізацію власних атомів напівпровідника. Власне поглинання є можливим лише за умови, коли енергія фотону перевищує ширину забороненої зони напівпровідника:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \geq \Delta E_g \quad (17)$$

Звідси гранична довжина хвилі, за якої має місце даний вид поглинання:

$$\lambda_{gr}(\mu m) = \frac{1,24}{\Delta E_g(eV)} \quad (18)$$

де E – енергія фотона, h – стала Планка, c – швидкість світла, λ – довжина хвилі випромінювання, ΔE_g – ширина забороненої зони, λ_{gr} – гранична довжина хвилі.

В залежності від ширини забороненої зон даний механізм поглинання спостерігається у видимій або ІЧ області спектру. Для реєстрації ІЧ-випромінювання необхідно обирати напівпровідники з вузькою забороненою зоною. Однак треба враховувати, що за досить малої ширини забороненої зони, власна фотопровідність спостерігається лише за низьких температур. Як видно з

табл., для InSb та твердих розчинів на основі свинцю та ртуті, необхідними робочими температурами є азотні.

Таблиця 2 – Ширина забороненої зони та відповідна їй гранична довжина хвилі найбільш поширених напівпровідників

| Напівпровідник | $T_{\text{роб}}, \text{K}$ | $\Delta E_g, \text{eV}$ | $\lambda_{\text{гр}}, \text{мкм}$ |
|---|----------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| CdS | 295 | 2,4 | 0,52 |
| CdSe | 295 | 1,8 | 0,69 |
| CdTe | 295 | 1,5 | 0,83 |
| GaP | 295 | 2,24 | 0,56 |
| GaAs | 295 | 1,35 | 0,92 |
| Si | 295 | 1,12 | 1,1 |
| Ge | 295 | 0,67 | 1,8 |
| PbS | 295 | 0,42 | 2,9 |
| PbSe | 195 | 0,23 | 5,4 |
| InAs | 195 | 0,39 | 3,2 |
| InSb | 77 | 0,23 | 5,4 |
| $\text{Pb}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{Te}$ | 77 | 0,1 | 12 |
| $\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$ | 77 | 0,1 | 12 |

Наступним процесом після поглинання електромагнітного випромінювання є поява фотопровідності в напівпровіднику. Зміна електричної провідності речовини під дією електромагнітного випромінювання називають фотопровідністю. Під дією світла в напівпровіднику генеруються надлишкові вільні носії заряду, які утворюють фотострум при прикладенні електричного поля. Вимірявши питому провідність напівпровідника у повній темряві (σ_T) та

при опроміненні світлом ($\sigma_{\text{св}}$), можна визначити величину питомої фотопровідності ($\sigma_{\text{ф}}$):

$$\sigma_{\text{ф}} = \sigma_{\text{св}} - \sigma_{\text{т}} = q \cdot (\Delta n \cdot \mu_{\text{n}} + \Delta p \cdot \mu_{\text{p}}) \quad (19)$$

З курсу фізики напівпровідників відомо, що питома фотопровідність залежить від інтенсивності опромінення та фізичних параметрів матеріалу за наступним співвідношенням:

$$\sigma_{\text{ф}} = q \cdot \eta \cdot \alpha \cdot I \cdot \tau \cdot (\mu_{\text{n}} + \mu_{\text{p}}) \quad (20)$$

де τ – час життя нерівноважних носіїв заряду, η – квантовий вихід внутрішнього фотоефекту, α – коефіцієнт поглинання матеріалу, I – інтенсивність поглинутого світла.

2.3.2. Фотонні сенсори температури. Відомо, що нагріте тіло віддає тепло трьома способами: шляхом теплопровідності, шляхом конвекції та шляхом ІЧ випромінювання. В даному класі сенсорів для реєстрації температури тіла використовується саме останній спосіб теплопередачі (ІЧ випромінювання).

Всі ІЧ-фотоприймачі можна поділити на два класи: теплові та фотонні. В теплових приймачах ІЧ випромінювання, що поглинається, викликає нагрівання чутливого елемента, що в свою чергу викликає зміну певних характеристик детектора. В фотонних приймачах поглинуте ІЧ випромінювання призводить до переходів між певними енергетичними станами кристалу (наприклад, з валентної зони в зону провідності). Історично першими були створені теплові сенсори, однак на сьогодні обидва класи приладів широко застосовуються.

Відомо, що чим вища температура тіла, тим менша довжина хвилі ІЧ випромінювання, яке реєструється ІЧ-фотоприймачем. Тобто існує однозначна відповідність температури досліджуваного об'єкта з величиною фотоструму на виході фотонного сенсору. Прикладами фотонних сенсорів є фоторезистори та фотодіоди. Фоторезистор – це напівпровідниковий резистор, принцип дії якого

базується на зміні опору напівпровідника під дією світла. При цьому чим інтенсивнішим є опромінення, тим більша генерація фотоносіїв у ньому і тим більший фотострум. Фоторезистор являє собою діелектричну підкладку з нанесеним на нього шаром напівпровідника з двома омичними контактами. Фоторезистори є досить чутливими приймачами, однак з низькою швидкодією. Для швидкого відгуку на ІЧ-опромінення використовують фотодіоди. Фотодіод – це напівпровідниковий діод, зворотній струм якого залежить від рівня освітленості. Конструктивно такий приймач являє собою звичайний діод зі світловим вікном.

Таблиця 3 – Робочі спектральні діапазони різних видів фотонних сенсорів температури

| Тип приймача | Матеріал | Робочий спектральний діапазон, мкм |
|--------------|----------|------------------------------------|
| фотодіод | Si | 0,5...1,1 |
| | Ge | 0,8...1,8 |
| фоторезистор | PbS | 1,3...3 |
| | PbSe | 2...5 |
| | InSb | 3...5,5 |
| | PbSnTe | 2...14 |
| | HgCdTe | 2...12 |

Щоб підсилити власну фотопровідність напівпровідникового матеріалу використовують спеціальні домішки, які називаються сенсibilізаторами, а створювані ними домішкові центри – центрами сенсibilізації. Такі домішки легко захоплюють неосновні носії заряду, в результаті чого зростає час життя основних носіїв заряду і фотовідгук таких сенсорів значно зростає.

Для розширення спектрального діапазону відгуку фотоприймача, використовують тверді розчини, в яких ширина забороненої зони, а отже, і гранична довжина хвилі, змінюється в залежності від складу сплаву.

2.4. Теплові сенсори

Для порівняння теплових та фотонних приймачів ІЧ-випромінювання слід звернутись до порівняльної діаграми, наведеної на рис.4:

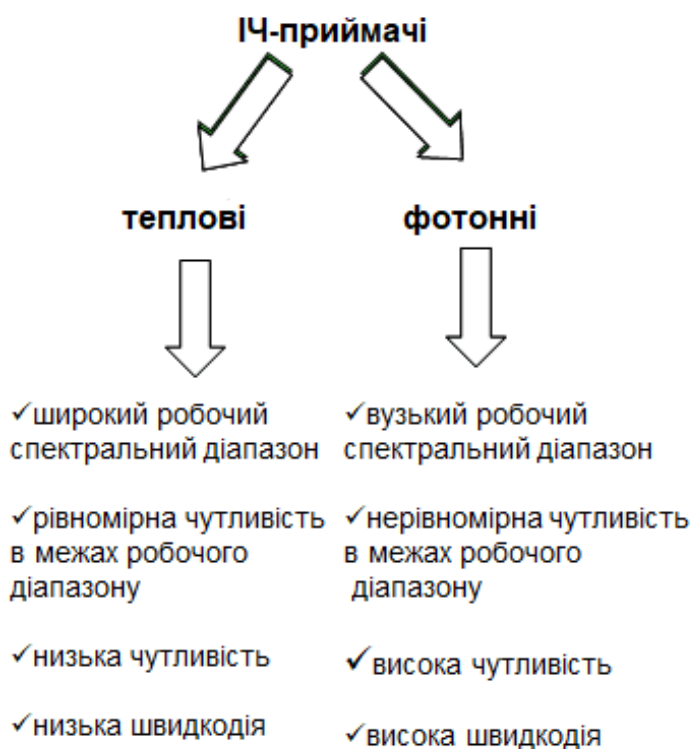


Рисунок 4 – Порівняльна діаграма теплових та фотонних сенсорів температури

Фотонні приймачі відрізняються високою селективною чутливістю, в той час як теплові приймачі характеризуються нижчою, однак однорідною чутливістю в широкому діапазоні спектру. Яке це має значення для конкретних застосувань? Тіло людини за нормальної температури $36,6^{\circ}\text{C}$ випромінює ІЧ

хвилі довжиною 10 мкм. На таку довжину хвилі практично не реагують фотонні ІЧ-приймачі, за винятком приймачів на основі твердих розчинів ртуті, кадмію та телуру, однак вони не працюють за кімнатної температури. Тому для реєстрації температури людського тіла, для датчиків відкривання-закривання дверей, в охоронних системах від крадіжок тощо використовують ІЧ приймачі з широким спектральним робочим діапазоном.

2.4.1. Основні закони поглинання та випромінювання, сформульовані для абсолютно чорного тіла. Абсолютно чорне тіло (АЧТ) – це тіло, що поглинає все падаюче на нього електромагнітне випромінювання. Спектр випромінювання АЧТ визначається його температурою і описується рядом законів – перший закон Віна, другий закон Віна, закон Релея-Джинса, закон Планка, закон Стефана-Больцмана та закон зміщення Віна.

Перший закон випромінювання Віна:

$$u_\nu = \nu^3 \cdot f\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad (21)$$

де u_ν – густина енергії випромінювання, ν – частота випромінювання, T – температура тіла, що випромінює, $f(\nu, T)$ – функція, що залежить лише від частоти ІЧ-випромінювання та температури тіла.

Історично першим був відкритий перший закон Віна, що встановлює характер залежності випромінювальної здатності абсолютно чорного тіла від частоти і температури. Конкретний вираз для функції $f(\nu, T)$ не був встановлений. Проте даний закон є фундаментальним, з якого згодом були виведені всі інші закони теплового випромінювання.

Другий закон Віна – це частковий випадок першого закону Віна, справедливий в області високих частот або малих довжин хвиль:

$$u_\nu = C_1 \cdot \nu^3 \cdot e^{-C_2 \cdot \frac{\nu}{T}} \quad (22)$$

C_1, C_2 – деякі константи, числовий вираз яких був встановлений пізніше
Максом Планком і другий закон Віна набув вигляду:

$$u_\nu = \frac{8 \cdot \pi \cdot h \cdot \nu^3}{c^3} \cdot e^{-\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}} \quad (23)$$

де h – стала Планка, c – швидкість світла.

Закон Релея-Джинса – це частковий випадок першого закону Віна, справедливий в області низьких частот або великих довжин хвиль:

$$E(\nu, T) = \frac{2 \cdot \pi \cdot k \cdot T \cdot \nu^2}{c^2} \quad (24)$$

При прямуванні частоти до нуля даний закон переходить в закон Планка:

$$I = \frac{2 \cdot h \cdot \nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}} - 1} \quad (25)$$

I – інтенсивність випромінювання АЧТ.

Таким чином, закон Планка визначає спектр випромінювання АЧТ. Інтегрування даного закону по всьому спектру дає можливість одержати інтегральну енергію теплового випромінювання, що йде від нагрітого тіла. Таким чином, було встановлено закон Стефана-Больцмана:

$$j = \sigma \cdot T^4 \quad (26)$$

де j – потужність випромінювання на одиницю поверхні, σ – постійна Стефана-Больцмана. Даний закон говорить про те, що інтегральна потужність випромінювання АЧТ, що припадає на одиницю площі поверхні, прямо пропорційна четвертій степені температури тіла. Для нечорних тіл у вираз (26) вводиться додатковий коефіцієнт, який враховує нижчу випромінювальну здатність реальних тіл у порівнянні з АЧТ:

$$j = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (27)$$

де ε – ступінь чорноти, для всіх тіл $\varepsilon < 1$, для АЧТ $\varepsilon = 1$.

Із закону Планка шляхом диференціювання випливає закон зміщення Віна. Даний закон полягає в тому, що довжина хвилі, за якої енергія випромінювання АЧТ є максимальною, визначається виразом:

$$\lambda_{\max} = \frac{0,0028999}{T} \quad (28)$$

На основі виразу (28) визначають співвідношення між температурою АЧТ та кольором його випромінювання (табл.4).

Таблиця 4 – Співвідношення температури АЧТ та кольору його випромінювання

| Температурний інтервал, К | Колір |
|---------------------------|------------------|
| до 1000 | червоний |
| 1000 – 1500 | оранжевий |
| 1500 – 2000 | жовтий |
| 2000 – 4000 | блідо-жовтий |
| 4000 – 5500 | жовтувато-білий |
| 5500 – 7000 | білий |
| 7000 – 9000 | голубувато-білий |
| 9000 – 15000 | біло-голубий |
| 15000 – ∞ | голубий |

За цією ж формулою з деякими поправками, визначають довжину хвилі ІЧ-випромінювання людського тіла, що становить близько 10 мкм.

2.4.2. Теплові перетворювачі. Оптична пірометрія – це метод вимірювання температури, який базується на встановленні співвідношення між температурою тіла та його оптичним випромінюванням. Перевага оптичної пірометрії полягає в тому, що вона дає можливість визначити температура

об'єкту без контакту з ним. В яких випадках вимірювання температури безконтактним шляхом є вкрай необхідним:

- високі вимірювані температури (більше 2000°C) (металургійні комбінати),
- агресивне середовище, температуру якого потрібно виміряти (кислоти) (хімічна промисловість),
- матеріали, що погано проводять тепло (скло, дерево, пластмаси),
- частини обладнання чи мереж, що знаходяться під високою напругою,
- рухомі тіла (наприклад, листовий матеріал в прокатному виробництві металу).

Пірометр – це прилад для безконтактного вимірювання температури тіла, принцип дії якого ґрунтується на вимірюванні потужності теплового випромінювання, яке йде від нагрітого об'єкту.

Класифікація пірометрів:

- Радіаційні пірометри – це теплові перетворювачі, що визначають температуру нагрітого об'єкту шляхом перерахунку інтегральної потужності його випромінювання,
- Яскравісні (квазімонохроматичні) пірометри – це теплові перетворювачі, що дозволяють встановити температуру досліджуваного об'єкту візуально на основі співставлення його кольору з кольором еталонної нитки розжарювання,
- Пірометри спектрального відношення – це теплові перетворювачі, що здатні встановлювати температуру досліджуваного об'єкту на основі співставлення його теплового випромінювання в різних частинах спектрах.

В основі роботи радіаційних пірометрів лежить закон Стефана-Больцмана. Радіаційні пірометри є найпростішими за будовою, однак найменш точними. Радіаційний пірометр складається з оптичної системи, первинного перетворювача потоку випромінювання в електричний сигнал і вторинного

вимірювального приладу. В якості первинного перетворювача використовують зачорнені термоелектричні перетворювачі або болометри, які чутливі до всіх довжин хвиль.

Радіаційні пірометри градууються за чорним випромінювачем. Тому при вимірюванні реальних нечорних тіл через їх меншу випромінювальну здатність радіаційні пірометри показують не дійсну температуру досліджуваного об'єкту, а нижчу, так звану радіаційну температуру. Із закону Стефана-Больцмана для АЧТ та реального об'єкту випливає, що досліджувана та радіаційна температура пов'язані таким співвідношенням:

$$T_x = T_p \cdot \sqrt[4]{\frac{1}{\varepsilon}} \quad (29)$$

де T_x – вимірювана температура реального об'єкту, T_p – радіаційна температура, ε – ступінь чорноти. Поправка, яку необхідно додати до виміряної пірометром радіаційної температури для отримання дійсної температури, визначається виразом:

$$\Delta T = T_x - T_p = T_p \cdot \left(\sqrt[4]{\frac{1}{\varepsilon}} - 1 \right) \quad (30)$$

Сумарна похибка радіаційного пірометра визначається виразом:

$$\delta T = \left(\frac{\Delta T}{T_p} \right) \cdot 100\% = \left(\sqrt[4]{\frac{1}{\varepsilon}} - 1 \right) \cdot 100\% \quad (31)$$

Наприклад, сумарна похибка радіаційного пірометра становить 3% для ε 0,9, 6% для ε 0,8, 35% для ε 0,3.

Структура та принцип дії яскравісних пірометрів полягає в наступному. Випромінювання від досліджуваного об'єкту через об'єктив фокусується на нитку розжарення пірометричної лампи. Зображення об'єкту дослідження та нитки пірометричної лампи спостерігаються пірометристом через окуляр. Регулюючи струм розжарення за допомогою реостата, змінюють розжарення нитки пірометричної лампи. Значення цього струму вимірюється приладом,

проградує в одиницях вимірюваної температури. Як і для радіаційних пірометрів, температура, вимірювана яскравісним пірометром, відрізняється від температури реального об'єкту. Для встановлення похибок та поправок користуються другим законом Віна аналогічно тому, як це було зроблено для радіаційних пірометрів. Яскравісні пірометри мають відносну похибку вимірювання на порядок меншу, аніж у попередньому випадку.

Реалізація пірометрів спектрального відношення набагато складніша, аніж у двох попередніх випадках, однак такий прилад забезпечує максимально можливу точність пірометрів (відносна похибка становить менше 0,5%). Структура та принцип дії таких пірометрів полягає в наступному. Випромінювання від досліджуваного об'єкту через об'єктив та біхроматичний модулятор фокусується на приймачі випромінювання. З біхроматичного модулятора на приймач випромінювання по чергові потрапляють потоки випромінювання в двох різних ділянках спектру, для чого використовуються два світлофільтри, які закріплені у диску біхроматичного модулятора, що обертається за допомогою двигуна. Отже, сигнал приймача – це послідовність імпульсів, що чергуються, і пропорційних енергетичній світності досліджуваного об'єкту в двох різних діапазонах спектру.

За площею сканування розрізняють лінійки та матриці ІЧ-сенсорів, які дають змогу фіксувати розподіл температури вздовж певного напрямку або по поверхні нагрітого об'єкту. Більш поширеними на сьогодні є тепловізори, які дають змогу аналізувати розподіл температури по поверхні досліджуваного об'єкту. Розподіл температури відображається на дисплеї тепловізора як кольорове поле, де певній температурі відповідає окремий колір. Розрізняють спостережувальні та вимірювальні тепловізори. Спостережувальні тепловізори візуалізують ІЧ випромінювання, що йде від нагрітого об'єкту, з градацією вища-нижча температура. Вимірювальні тепловізори вказують розподіл

температур по поверхні досліджуваного об'єкту. Роздільна здатність сучасних тепловізорів становить $0,1^{\circ}\text{C}$.

Тепловізори застосовуються в різноманітних областях народного господарства: будівництво (за допомогою тепловізора можна визначити області найбільших теплових втрат будівлі), промисловість (тепловізори дають змогу встановити місце відходів контактів в системах електропроводки, місця навантаження та відповідного перегріву механічних частин обладнання тощо), військова галузь (для виявлення живої сили та техніки в будь-який час доби не дивлячись на застосовувані противником засоби маскування у видимому діапазоні (камуфляж) чи засвітки (в нічний час доби)), медицина (для виділення з натовпу людей, інфікованих вірусом).

Термоіндикатори – це речовини, що характеризуються здатністю різко змінювати свій колір за певної температури, що називається температурою переходу.

За принципом дії термоіндикатори поділяють на 4 основних типа:

- термохімічні індикатори – це складні речовини, які при досягненні певної температури різко змінюють свій колір за рахунок хімічної взаємодії компонентів,
- термоіндикатори плавлення – це складні речовини, які різко змінюють свій колір в результаті плавлення одного чи декількох компонентів,
- рідкокристалічні термоіндикатори – це рідкокристалічні речовини, які в певному інтервалі температур змінюють свою структуру, в результаті чого падаючий на них промінь розпадається та відбивається зі зміною кольору,
- люмінесцентні термоіндикатори – це різновидність люмінофорів, які в залежності від температури змінюють або яскравість, або колір світіння.

Термоіндикатори застосовуються в медицині, харчовій промисловості та побуті. Наприклад, в медицині термоіндикатори застосовуються для розмежування стерилізованих та нестерилізованих приладів. У побуті яскравим

прикладом застосування термоіндикаторів є використання термохромних фарб на пляшечках з дитячим харчуванням для визначення оптимальної температури молочної суміші. Особливо важливим є застосування термоіндикаторів в харчовій промисловості. Більшість продуктів повинні зберігатись у певних температурних режимах. Тому наклейки з термоіндикаторів, нанесені на упаковку харчових продуктів, дадуть змогу встановити, чи не порушувались умови зберігання та транспортування продукту, а також ступінь його зіпсованості. Такий індикатор містить подушечку, просочену термохромною фарбою, яка при нагріванні активізується і заповнює прозорі віконця індикатора. Якщо продукт зберігався правильно, віконця індикатора залишаються прозорими. В протилежному випадку відбувається поступове зафарбовування віконця індикатора червоним кольором. В залежності від кількості зафарбованих віконць визначають ступінь зіпсованості продукту. Коли всі віконця термоіндикатора зафарбовані, продукт є зіпсованим повністю.

2.5. Діелектричні сенсори температури

2.5.1. Сегнетоелектричні сенсори температури. Сегнетоелектрики – це тверді діелектрики, які характеризуються наявністю спонтанної поляризації, напрямок якої може бути змінений за допомогою зовнішнього електричного поля. При відсутності зовнішнього електричного поля сегнетоелектрики мають доменну структуру. Домени представляють собою макроскопічні області, які виникають під впливом внутрішніх процесів в діелектрику, і які характеризуються наявністю спонтанної поляризації. Оскільки без прикладення зовнішнього електричного поля напрямки електричних моментів доменів різні, то вектор поляризації всього кристалу сегнетоелектрика дорівнює нулю.

Зовнішнє електричне поле змінює напрямок електричних моментів окремих доменів, що викликає досить сильну поляризацію кристалу. Цим пояснюється надвисокі значення відносної діелектричної проникності сегнетоелектриків (до сотень тисяч).

На рис.5 наведено графік залежності поляризації кристалу від величини напруженості зовнішнього електричного поля. При прикладенні електричного поля виникає доменна поляризація, яка полягає в зміщенні доменних границь і переорієнтації напрямків електричних моментів доменів вздовж напрямку прикладеного електричного поля. За низьких значень напруженості має поворот доменів, напрямок поляризації яких складає найменший кут із напрямком електричного поля. Тому на цьому етапі відбуваються процеси оберненого зміщення доменних границь, а зв'язок між P та E на рис.5 є майже лінійним (лінійна ділянка кривої AB).

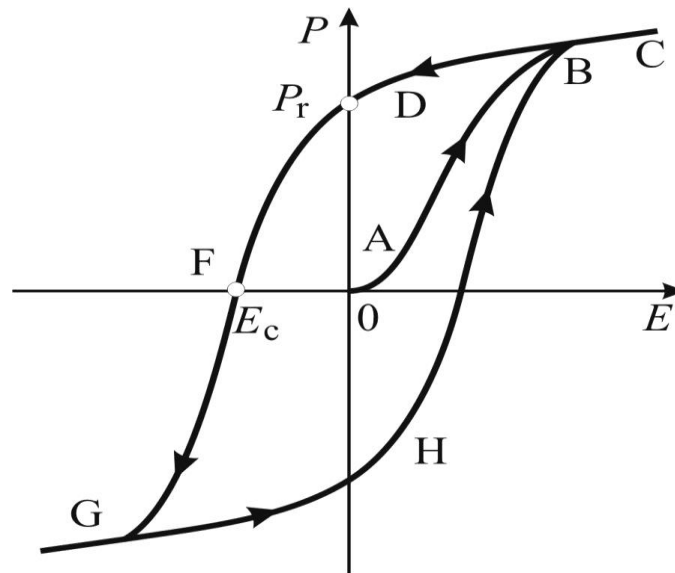


Рисунок 5 – Залежність вектора поляризації від вектора напруженості електричного поля

В області більш сильних полів цей процес має вже необернений характер (нелінійна ділянка кривої AB), тобто зміщаються вздовж поля домени, напрямок поляризації яких сильно відрізняється у вихідному стані від напрямку

зовнішнього електричного поля. За деякої напруженості електричного поля всі домени орієнтовані вздовж поля (точка В). Цю точку називають станом технічного насичення або однодомений (монодоменізований) стан. Крива АВ – основна крива поляризації сегнетоелектрика.

Якщо в поляризованому до насичення сегнетоелектрику зменшити напруженість поля до нуля, то поляризація не зникне, а матиме якесь залишкове значення (P_r). Для того, щоб повернути сегнетоелектрик у вихідний стан, потрібно прикласти електричне поле зворотної полярності. Напруженість поля, за якої поляризація кристалу сегнетоелектрика обертається в нуль, називається коерцитивною силою. Подальше зростання напруженості електричного поля переводить сегнетоелектрик знову в стан насичення і т.д. Тобто переполіаризація сегнетоелектрика в змінних електричних полях супроводжується діелектричним гістерезисом.

На властивості сегнетоелектриків значний вплив здійснює температура, адже при досягненні певної температури, так званої температури Кюрі, зникає спонтанна поляризація в кристалі. В неполярній фазі температурна залежність поляризованості визначається законом Кюрі-Вейсса:

$$\alpha = \frac{C}{T - T_0} \quad (32)$$

де α – поляризованість, T_0 – температура Кюрі-Вейсса, T – температура оточуючого середовища. В полярній фазі на температурній залежності відносної діелектричної проникності реальних діелектриків з'являються декілька побічних максимумів, що ускладнює використання цієї фази для побудови сенсорів температури. Прикладами сегнетоелектричних матеріалів є: BaTiO_3 , PbTiO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 , $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сегнетова сіль).

На основі практично лінійної залежності відносної діелектричної проникності сегнетоелектриків від температури в неполярній фазі (вище точки Кюрі) можна реалізувати ємнісні сенсори температури. Конструктивно такі

сенсори являють собою конденсатор, між обгортками якого розміщують сегнетоелектрик. При впливі температури змінюється відносна діелектрична проникність діелектрика, яка викликає зміну ємності конденсатора, що далі відображається на проградуйованому в температурних одиницях екрані сенсора. До переваг таких сенсорів слід віднести простоту конструкції та високу чутливість, однак дані сенсори характеризуються вузьким робочим діапазоном (в околі точки Кюрі).

2.5.2. Піроелектричні сенсори температури. Піроелектрики – це діелектричні матеріали, в яких зміна температури викликає зміну поляризованості. В піроелектричному кристалі при незмінній температурі спонтанний електричний момент скомпенсований вільними носіями протилежного знаку за рахунок процесів адсорбції заряджених частинок з повітря, з об'єму, електропровідності тощо. Вплив зміни температури на величину поляризованості піроелектричного кристалу описується наступним виразом:

$$-dP_{cn} = p \cdot dT \quad (33)$$

де P_{cn} – спонтанна поляризованість діелектрика, p – піроелектричний коефіцієнт, T – температура оточуючого середовища. Цей закон говорить про те, що зі зростанням температури спонтанна поляризованість діелектрика зменшується. Температурна зміна поляризованості обумовлена двома причинами:

1. Первинний або істинний піроелектричний ефект. При підвищенні температури порушується впорядкованість у розташуванні елементарних дипольних моментів, що викликає зменшення сумарної поляризованості діелектрика. Іншими словами, підвищення температури розвпорядковує вишикувані вздовж поля диполі.

2. Вторинний піроелектричний ефект. Нагрівання викликає зміну лінійних розмірів діелектрику, що супроводжується п'єзоелектричною поляризацією.

Іншими словами, внаслідок підвищення температури виникає деформація діелектрику та п'єзоелектричний ефект.

Отже, при зміні температури величина спонтанної поляризації змінюється, що викликає появу електричного поля, яке можна спостерігати до його компенсації вільними зарядами. Наприклад, в турмаліні при зміні температури на 1°C виникає поле 400 В/см.

Сегнетоелектричні матеріали проявляють піроелектричний ефект, однак лише в монокристалізованому стані. Монокристалізація здійснюється шляхом витримки кристалу в постійному електричному полі при температурі дещо нижчій, аніж температура Кюрі. Приклади діелектриків, в яких спостерігається піроелектричний ефект: тригліцинсульфат $((\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$, титанат барію (BaTiO_3), титанат свинцю (PbTiO_3).

Конструктивно піроелектричний сенсор температури являє собою конденсатор, між обгортками якого розміщено піроелектричний матеріал. На одну із обгорткок конденсатора наноситься зачорнений шар (платинова чорнота). В результаті поглинання теплової енергії між обгортками конденсатора з'являється електрична напруга, що реєструється і градується в градусах Цельсія або Кельвіна.

Сенсорний елемент розташовується в корпусі, що містить вікно, закрите прозорим для ІЧ-променів фільтром. Для збільшення просторової зони чутливості сенсора перед його вікном розташовують лінзу, що фокусує ІЧ-випромінювання на піроелектрику. Для отримання віялоподібної форми просторової області чутливості сенсора використовують лінзу Френеля.

За характеристиками спектральної чутливості всі піроелектричні сенсори температури поділяються на наступні класи:

- датчики з високою чутливістю на початку спектрального діапазону (датчики полум'я в протипожежних системах),

- датчики з високою чутливістю всередині спектрального діапазону (датчики переміщення живих об'єктів, наприклад, людини),
- датчики з невисокою рівномірною чутливістю у всьому спектральному діапазоні (дистанційні датчики температури).

Таким чином, піроелектричний ефект застосовується в піроелектричних датчиках, які реагують на зміну температури, наприклад, в приміщеннях для відкривання-закривання дверей, автоматичного вмикання освітлення в приміщенні при реєстрації рухомих теплових об'єктів в ньому, в системах охоронної та пожежної сигналізації, в дистанційних вимірювачах температури.

До особливостей піроелектричних сенсорів температури слід віднести наступні їх характеристики:

- В піродатчиках заряд виникає лише в моменти швидкої появи та зникнення випромінювання. Якщо ІЧ випромінювання не змінює інтенсивності, то електричний сигнал на виході практично рівний нулю. Це головна відмінність піроелектричних датчиків від інших видів термодатчиків.
- Піроелектричні датчики сприймають тепло практично не змінюючи свою температуру, тобто вони не нагріваються під час роботи.
- В піроелектричних датчиках спостерігається вища швидкість реагування на нагрітий об'єкт.

2.6. Сенсори температури на напівпровідникових структурах

2.6.1. Вплив температури на параметри р-п-переходу. Вольт-амперна характеристика р-п-переходу є термочутливою. Так, вираз для ВАХ ідеального р-п-переходу містить температуру навколишнього середовища у явному вигляді:

$$I = I_0 \cdot \left(\exp \frac{qU}{kT} - 1 \right) \quad (34)$$

де I – струм через р-п-перехід, I_0 – струм насичення, q – заряд електрона, U – прикладена до р-п-переходу напруга, k – стала Больцмана, T – температура навколишнього середовища. Причому термочутливими є обидві гілки ВАХ.

За зворотнього зміщення температура впливає на струм насичення, а при прямому зміщенні – на падіння напруги на переході при постійному прямому струмі.

2.6.2. Термодіоди та термотранзистори. Термодіод – це напівпровідниковий діод, робочі характеристики якого залежать від температури. Термотранзистор – це напівпровідниковий транзистор в діодному включенні, робочі характеристики якого залежать від температури. Як правило, застосовують транзистор, в якого колектор замкнутий на базу, оскільки сенсори температури на їх основі характеризуються кращими схемотехнічними та стабільністними характеристиками.

В сенсорах температури на основі термодіоду чи термотранзистору використовують пряму гілку ВАХ. Робочою функцією сенсора є залежність падіння напруги на р-п-переході від температури при постійному прямому струмі (рис.6). Чисельний вираз для цієї залежності можна отримати здійснивши відповідні алгебраїчні перетворення виразу (34):

$$U = \frac{kT}{q} \cdot \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (35)$$

Чутливість до температури термодіоду чи термотранзистору визначається виразом:

$$S = \frac{dv}{dT} \quad (36)$$

де S – чутливість термодіоду чи термотранзистору, v – падіння напруги, T – температура навколишнього середовища. В середньому величина

термочутливості таких приладів становить 2,5 мВ/К, а робочий діапазон обмежується допустимим робочим діапазоном р-п-переходу (-50...+150°C).

Якщо порівняти термодіоди (термотранзистори) з термопарними сенсорами температури, то помітною є значна різниця в чутливості, на 2 – 3 порядки (чутливість термопар становить 2 – 5 мкВ/К). Крім того, термодіоди (термотранзистори) мають малі габарити та вартість, а також сумісність з інтегральною технологією.

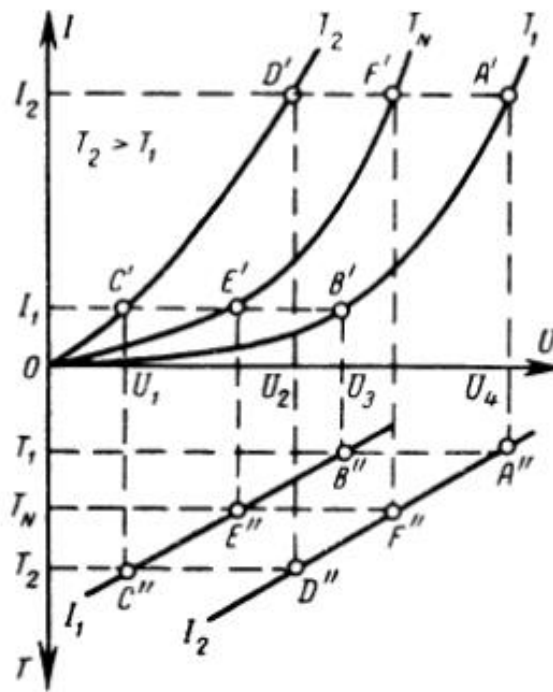


Рисунок 6 – Побудова робочої функції германієвого термодіоду

Розглянемо на прикладі германієвих термодіодів, як побудувати робочу функцію сенсора. В першому квадранті на рис.6 зображено сімейство ВАХ діоду для різних температур. Для фіксованого значення струму знайдемо значення напруги за різних значень температури. Для цього виберемо струм I_1 і проведемо уявну лінію вздовж сімейства кривих ВАХ, на перетині з якими можна знайти відповідні значення напруги (U_1 , U_2 , U_3). Четвертий квадрант на рис.6 побудований як залежність падіння напруги на р-п-переході від

температури навколишнього середовища. Тому відмітивши в четвертому квадранті відповідні температурні точки, одрежуємо робочу функцію термодіоду за даного фіксованого струму (I_1). Як видно з рис.6, робоча функція термодіода являє собою пряму лінію, що є необхідною умовою для використання приладу в сенсориці. Для кремнієвих термодіодів проводять аналогічні міркування.

Області використання термодіодів та термотранзисторів: портативні датчики температури, датчики температури, вбудовані в технологічне обладнання на виробництві, датчики температури, інтегровані в процесори ІМС, модулі пам'яті тощо.

Зокрема температурний моніторинг являється важливою складовою системи захисту комп'ютерних компонентів. Вбудовані в процесор термодіоди не дозволяють їх перегріватися при розгоні або виході з ладу вентилятора. Крім того, температурні сенсори дають змогу слідкувати за температурою процесора та плавно регулювати швидкість обертання вентилятора, знижуючи рівень шуму у хвилини простою. В багатоядерних процесорах кожне ядро має свій термодіод. Крім того, компанія Transcend приступила до випуску модулів пам'яті, обладнаних термосенсорами, які відслідковуватимуть температуру кожного модуля пам'яті та гнучко перерозподілятимуть навантаження, зберігаючи надійність системи на високому рівні.

Контрольні запитання

1. В чому полягає принцип дії металевого терморезистора?
2. Що собою являє температурна залежність концентрації носіїв заряду в напівпровідниках?

3. Якою є температурна залежність рухливості носіїв заряду в напівпровідниках?
4. Поясніть принцип дії позистора та термістора на основі температурної залежності електропровідності в напівпровідниках.
5. Порівняйте напівпровідникові та металеві терморезистори.
6. Що таке ефект Зеебека та його застосування в термометрії?
7. Перелічіть сенсори, які використовуються для контактного та безконтактного вимірювання температури.
8. Що собою являє болометр?
9. Які особливості теплових та фотонних ІЧ-приймачів?
10. Які закони поглинання та випромінювання, сформульовані для АЧТ, Ви знаєте?
11. Поясніть фізичну суть роботи піроелектричних сенсорів температури.
12. Наведіть особливості піроелектричних сенсорів температури.
13. Поясніть фізичну суть роботи сегнетоелектричних сенсорів температури.
14. Намалюйте робочу функцію термодіода.
15. Яким чином температура впливає на характеристики р-п-переходу?
16. Як визначається чутливість термодіода?

РОЗДІЛ 3.

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ СЕНСОРІВ МЕХАНІЧНИХ ПОЛІВ

3.1. Акустичні дослідження в медицині

3.1.1. Створення та реєстрація пружних коливань. Акустика – це наука про звук, яка вивчає процеси виникнення, поширення, сприйняття та впливу звуку. Акустика має досить розгалужену систему напрямків. Так, розрізняють фізичну та геометричну акустику (по аналогії з оптикою), а також архітектурну акустику, музичну акустику, аеро- та гідроакустику, медичну акустику та акустику мови. В даному розділі розглядається, як за допомогою звуку можна дослідити фізичний стан людини (медична акустика).

Звук (в широкому розумінні) – це пружні хвилі, які поширюються в пружному середовищі (в газі, рідині чи твердому тілі) і які викликають в ньому механічні коливання.

Звук (у вузькому розумінні) – це суб'єктивне сприйняття механічних коливань в пружному середовищі спеціальними органами відчуття людини чи тварини.

Пружні хвилі – це хвилі, які поширюються в рідких, твердих чи газоподібних середовищах за рахунок дії пружних сил. Коливання – це процес зміни стану системи поблизу точки рівноваги, що повторюється в часі. Головна відмінність коливань від хвиль полягає в тому, що вони не переносять енергії. В просторі коливання поширюються у вигляді хвиль. При цьому розрізняють повздовжні та поперечні хвилі. В повздовжніх хвилях частинки середовища коливаються вздовж напрямку поширення хвилі. А в поперечних хвилях частинки середовища коливаються перпендикулярно напрямку поширення

хвилі. Тому повздовжні хвилі називають ще хвилями стиснення, а поперечні – хвилями зсуву.

Як будь-яка хвиля, звук характеризується частотою. У табл.5 наведено частотні діапазони звукових хвиль.

Таблиця 5 – Частотні діапазони звукових хвиль

| Назва діапазону | інфразвук | діапазон чутності | ультразвук | гіперзвук |
|--------------------|-----------|----------------------|------------|-----------|
| Частота | < 20 Гц | 20 Гц – 20 кГц | до 1 ГГц | > 1 ГГц |

Слід відмітити, що слух людини можна віднести до дуже точних приладів і його можна використовувати як порівняльний пристрій. Так, людина сприймає ледь чутний шурхіт, звуковий тиск якого становить близько $2 \cdot 10^{-5} \text{ Н/м}^2$, тобто в 10^{10} раз менший, аніж атмосферний. Такий слабкий звук прогинає барабанну перетинку на відстань, меншу, аніж розміри атома. Основним носієм інформації в акустичних дослідженнях є саме звуковий тиск. До особливостей акустичних досліджень потрібно віднести той факт, що низькочастотні коливання розповсюджуються на порівняно більші відстані, ніж коливання високочастотні. Наприклад, звук з частотою 10 кГц у повітрі послаблюється у 2 рази на відстані 220 м, в той час як звук з частотою 1 МГц – на відстані 2 см. Очевидно, для проведення акустичних досліджень необхідними є джерела звукового тиску (випромінювачі) та приймачі.

Для генерації звуку використовують тіла будь-якої природи, що коливаються, і які викликають коливання оточуючого повітря. Наприклад, голосові зв'язки, динаміки або камертон. В техніці для проведення акустичних досліджень використовують електроакустичні методи генерації та реєстрації звуку, в яких акустичний процес перетворюється у функціонально з ним пов'язаний електричний та навпаки. Так, у випадку випромінювача електрична

величина (струм, напруга) перетворюється в акустичну (звуковий тиск), а у випадку приймача – здійснюється перетворення звукового тиску в електричний сигнал. Схема типового акустичного вимірювального тракту наведена на рис.7.

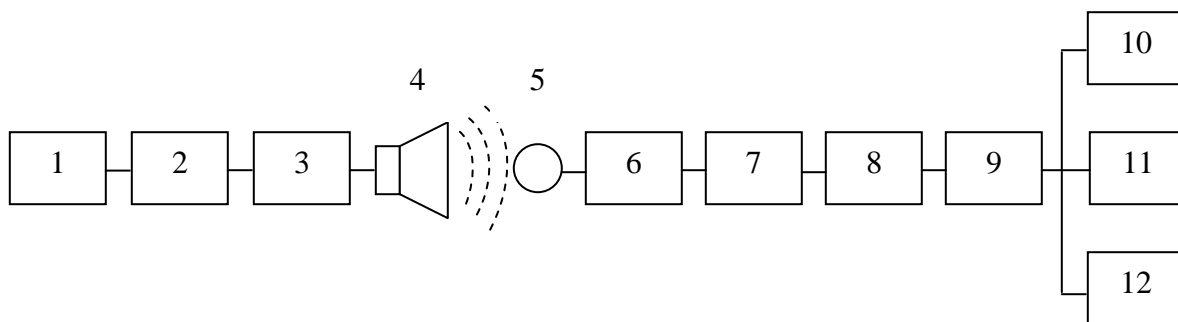


Рисунок 7 – Схема типового акустичного вимірювального тракту

Типовий акустичний вимірювальний тракт складається з акустичної частини (випромінювача і/або приймача звуку, блок 4 та 5 на рис.7), в якій електрична енергія безпосередньо перетворюється в акустичну і навпаки, та електронної частини (блоки 1 – 3 та 6 – 12 на рис.7), де створюються електричні сигнали, підсилюються і перетворюються у форму, зручну для реєстрації, візуального спостереження або подальшого опрацювання.

З іншого боку, у вимірювальному тракті виділяють випромінювальну та приймальну частини. До складу випромінювальної частини входять: генератор 1 електричних коливань, імпульсний модулятор 2 (у випадку використання імпульсного режиму роботи), підсилювач потужності 3 і електроакустичний перетворювач 4, який є випромінювачем звуку. У приймальній частині звуковий тиск перетворюється в електричний сигнал електроакустичним перетворювачем 5. Для підсилення отриманого електричного сигналу застосовується попередній підсилювач 6. Подільник напруги 7 дозволяє оптимізувати рівень сигналу на вході фільтру 8, призначеного для ослаблення всякого роду електричних наведень. Часовий селектор 9 здійснює селекцію сигналів в часі за імпульсного

режиму роботи. Вихідний сигнал може реєструватись самописцем рівня 10, вимірюватись електронним вольтметром 11 та спостерігатись на індикаторі осцилографа 12.

Набули поширення наступні види електроакустичних перетворювачів: електродинамічні перетворювачі, електростатичні перетворювачі та п'єзоелектричні перетворювачі.

Електродинамічний випромінювач (або гучномовець) – це пристрій, в якому звук генерується за рахунок механічних коливань дифузора, джерелом яких є катушка, що рухається в полі постійного магніта при подачі електричного сигналу. Тобто при подачі електричного сигналу необхідної частоти катушка здійснює вимушені коливання тієї ж частоти в полі магніту під дією сили Ампера, викликаючи рух дифузора, який і викликає хвилі розрідження та стиснення у повітрі.

Електростатичний випромінювач – це пристрій, в якому звук генерується за рахунок механічних коливань однієї з обгортки конденсатора (тонкої мембрани) внаслідок виникнення сил електростатичного притягання між обгортками. Справа в тому, що ще в XIX ст виявили, що при зміні потенціалу на обгортках конденсатор генерує звук. В сучасних гучномовцях даного типу спочатку подається постійна напруга на тонку мембрану (обгортку конденсатора), вона натягується, далі подають змінну напругу і плівка починає поперемінно натягуватись або ослаблюватись, створюючи механічні пружні коливання у повітрі.

П'єзоелектричний випромінювач – це пристрій, в якому звук генерується за рахунок механічних коливань п'єзоелектричної пластини внаслідок її деформації при прикладенні змінної напруги в результаті п'єзоефекту. Принцип дії даного типу випромінювача полягає в тому, що змінний електричний сигнал викликає механічні коливання п'єзoeлемента внаслідок зворотнього

п'єзоефекту, які передаються на діафрагму, що створює звуковий тиск в навколишньому середовищі.

Принцип дії електроакустичних приймачів (мікрофонів) полягає в тому, що тиск звукових коливань повітря діє на мембрану мікрофона, коливання якої в свою чергу збуджують електричні коливання. При чому для цього використовуються різні фізичні явища в залежності від типу мікрофона: явище електромагнітної індукції, зміни ємності конденсатора та п'єзоелектричний ефект.

Принцип дії електродинамічного приймача (або мікрофона) є оберненим до принципу дії випромінювача. Звуковий тиск, що діє на мембрану мікрофона, спричиняє її деформацію і відповідно коливання котушки в магнітному полі зазору. В результаті закону Фарадея в котушці виникає електрорушійна сила.

Принцип дії електростатичного приймача (або мікрофона) є оберненим до принципу дії випромінювача. Звукова хвиля потрапляючи на тонку мембрану (обгортку конденсатора), спричиняє її деформацію, а, отже, зміну ємності конденсатора.

Принцип дії п'єзоелектричного приймача (або мікрофона) є оберненим до принципу дії випромінювача. При цьому використовують прямий п'єзоефект. Звуковий тиск, діючи на діафрагму, передається через мембрану на п'єзоелемент. Внаслідок механічної деформації останнього на електричних виводах мікрофона з'являється змінна напруга.

3.1.2. Прямий та зворотній п'єзоефекти. У перекладі з грецької мови слово "п'єзо-" означає давити, тобто п'єзоелектрика – це електрика, отримана під дією тиску. Ілюстрація цього ефекту наведена на рис.8. У стані спокою (без прикладення механічного навантаження) на п'єзоелектричній пластині не виникає різниці потенціалів (рис.8,а). При розтягненні пластини на протилежних гранях виникають заряди протилежного знаку, а отже, виникає

різниця потенціалів (рис.8,б). При стисненні пластини також виникає напруга, однак зворотнього знаку (рис.8,в).

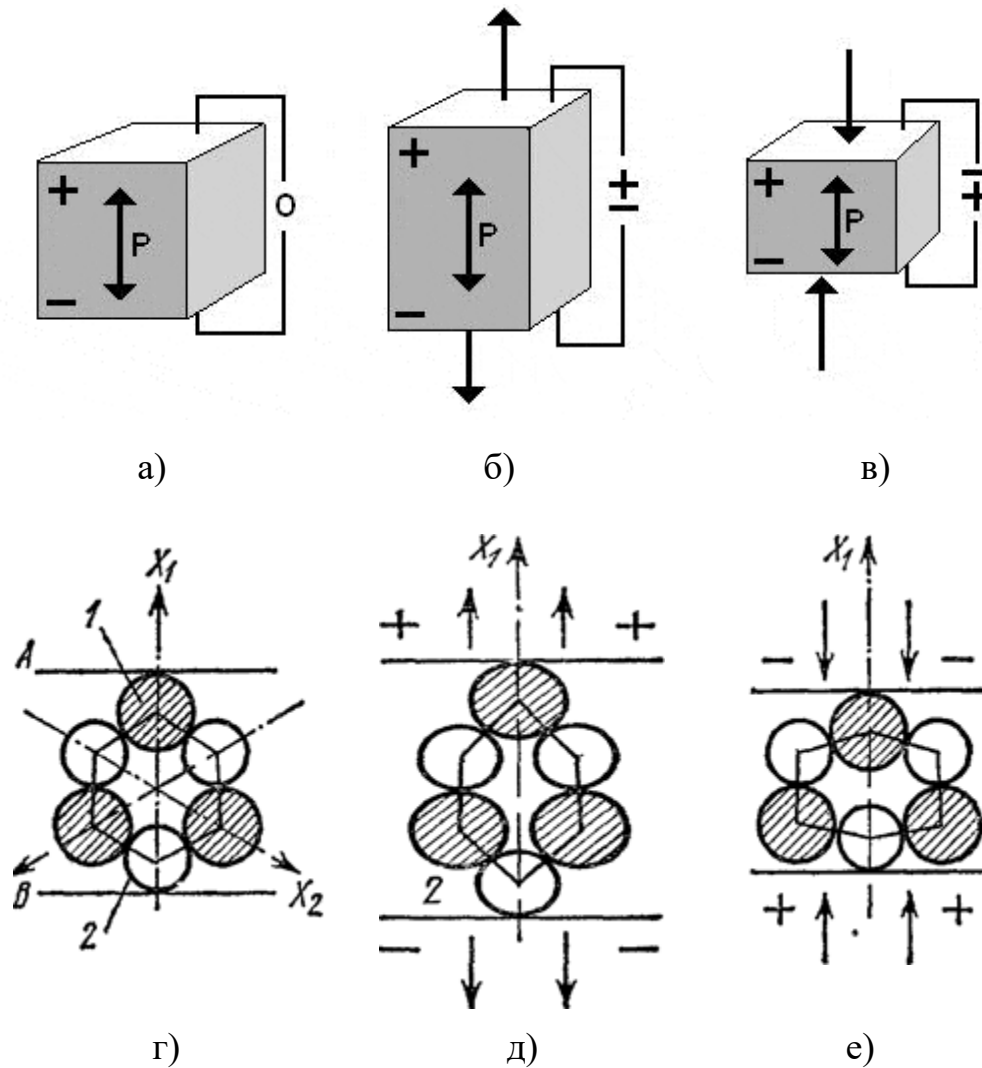


Рисунок 8 – Ілюстрація прямого п'єзоефекту (а, б, в) та його фізичного пояснення (г, д, е)

Прямий п'єзоефект – це явище виникнення електричного заряду на поверхні діелектрика під дією деформації. Вираз, що описує цей ефект:

$$Q = d \cdot F \quad (37)$$

де Q – заряд, що виникає, d – п'єзомодуль, F – прикладена сила.

Цей закон говорить про те, що заряд, який виникає на поверхні діелектрика, змінюється по лінійному закону в залежності від механічних

зусиль, прикладених до нього. Згідно формули (37) п'єзомодуль дорівнює заряду, що виникає на одиниці поверхні п'єзоелектрика при прикладенні до нього одиниці тиску.

Вираз, що описує зворотній п'єзоэффект ефект, має наступний вигляд:

$$\frac{\Delta l}{l} = \delta = d \cdot E \quad (38)$$

де l – лінійний розмір діелектрика, δ – відносна деформація діелектрика, d – п'єзомодуль, E – напруженість електричного поля.

Цей закон говорить про те, що зміна розмірів діелектрика при прикладенні електричного полі відбувається по лінійному закону. В термодинаміці доведено, що п'єзомодулі прямого та зворотнього ефекту рівні.

Вимоги до матеріалів для спостереження п'єзоэффекту:

- гетерополярний хімічний зв'язок (іонні або сильнополярні діелектрики),
- відсутність центру симетрії (інакше деформація викличе симетричне зміщення додатніх та від'ємних зарядів і електричний момент не виникатиме),
- високий питомий опір (інакше п'єзоелектрична поляризація швидко компенсується вільними носіями заряду).

В іонних кристалах внаслідок неспівпадіння центрів додатніх та від'ємних зарядів (іонів) є в наявності електричний момент навіть за відсутності електричного поля. Однак ця поляризація, як правило, не проявляється внаслідок компенсації її зарядами на поверхні. При деформації кристалу іони зміщуються один відносно одного в просторі, як це показано на рис.8, де заштриховані кружечки – це додатні іони кремнію, а незаштриховані кружечки – від'ємні іони кисню. Як видно з рис.8,д, при розтягу п'єзоелектричної пластинки іони кисню віддаляються від верхньої площини пластинки, в результаті чого на ній виникає некомпенсований додатній заряд. В той час як

від нижньої площини пластинки віддаляються позитивно заряджені іони, тому на ній виникає некомпенсований від'ємний заряд. У випадку стиснення п'єзоелектричної пластинки відповідні іони віддаляються від нижньої та верхньої площини, що супроводжується виникненням зарядів протилежної полярності (рис.8,е).

Розглянемо конкретні приклади п'єзоелектричних матеріалів, що використовуються в електроніці. Одним із найбільш відомих та поширених матеріалів є кварц. Природні кристали кварцу, що називаються гірським кришталем, мають форму шестигранної призми і характеризуються наявністю 3 груп осей (рис.9). X – електрична вісь, що проходить через вершини шестикутника поперечного січення, Y – механічна вісь, яка перпендикулярна сторонам шестикутника поперечного січення, Z – оптична вісь, що проходить через вершини кристалу. Пластинки, вирізані перпендикулярно оптичній осі, не проявляють п'єзоелектричних властивостей. Найбільший заряд створюється тоді, коли пластинка вирізана перпендикулярно електричній осі.

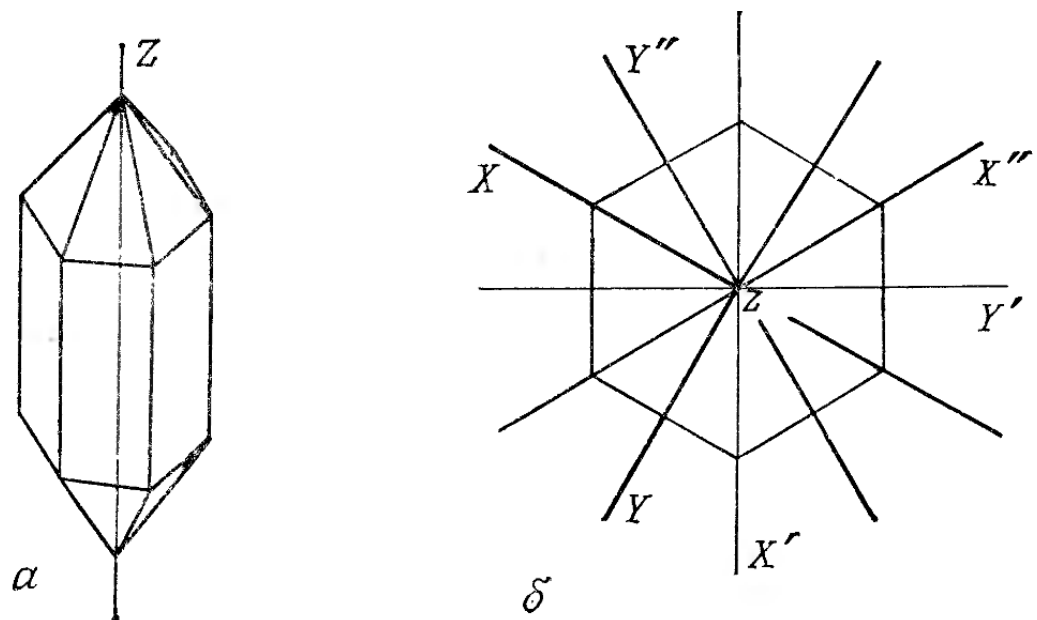


Рисунок 9 – Схематичне зображення форми кварцового кристалу (а) та поперечного січення, перпендикулярного осі Z (б)

В техніці з кварцу вирізають плоскопаралельні пластинки вздовж відповідної осі, які разом з електродами та тримачем являють собою п'єзоелектричні резонатори. Перевагою кварцевих резонаторів є малий тангенс кута діелектричних втрат та висока добротність (до $10^6 - 10^7$). Використовують кварцеві резонатори для стабілізації частоти генераторів. Отримують кварц гідротермальним способом, однак через малу розчинність кремнезему у воді один технологічний цикл може тривати декілька місяців.

П'єзоелектричний ефект спостерігається також у ніобата та танталата літія, які мають покращені властивості порівняно з кварцем, особливо по добротності в діапазоні ВЧ та НВЧ. Для надання їм п'єзоелектричних властивостей сегнетоелектричні кристали переводять в монокристалний стан шляхом відпалу в сильному електричному полі дещо нижче точки Кюрі.

Крім того, значного поширення набула п'єзокераміка, яку виготовляють з сегнетокераміки шляхом поляризації в сильному електричному полі. Головна перевага п'єзокераміки порівняно з монокристалами полягає у тому, що є можливість виготовлення активного елементу будь-якого розміру та форми. Основним матеріалом для виготовлення п'єзокерамічних елементів є кераміка ЦТС (твердий розчин цирконат-титанат свинцю).

Застосовують п'єзоелектричний ефект для створення сенсорів тиску, джерел звуку великої потужності, кварцевих резонаторів для високостабільних генераторів частоти, ультразвукових ліній затримки, скануючої зондової мікроскопії, а також в медичній діагностиці за допомогою ультразвукової діагностики (УЗД).

3.1.3. Застосування акустичних досліджень в медицині. Для акустичних досліджень в медицині використовують, як правило, ультразвукові хвилі (УЗХ), до переваг яких можна віднести: неелектромагнітну природу та можливість фокусування УЗХ, високу інформативність та точність, нешкідливість, безпечність, безболісність та відносно невисоку вартість.

Застосування ультразвуку (УЗ) в медицині можна поділити на 2 напрямки:

1. методи впливу (низько- та середньочастотний УЗ),
2. методи діагностики та дослідження (високочастотний УЗ).

Низько- та середньочастотний УЗ використовують в медицині в фармакології, хірургії та терапії. Зокрема у фармакології ультразвук застосовують для подрібнення та диспергування речовин при виготовленні лікарських аерозолей та емільсій, прискорення хімічних реакцій в процесі отримання певних хімічних з'єднань, а також для руйнування оболонок рослинних та тваринних клітин з метою отримання різних біологічно активних речовин – ферментів, токсинів, вітамінів тощо. В хірургії УЗ використовують для руйнування злоякісних пухлин, для подрібнення каменів в сечовому міхурі, для розпилювання та зварювання кісткової тканини, а також розрізання м'яких тканин. В терапії завдяки бактерицидній дії ультразвук застосовують для лікування гнійно-септичних захворювань і обробки інфікованих ран, для підсилення дії антибіотиків та антисептиків, для підвищення проникності клітинних мембран, що активізує процеси тканинного обміну, регенераційні процеси, а також для розширення кровоносних судин.

Високочастотний УЗ використовують в медицині з діагностичною метою. УЗД – це неінвазивне дослідження організму людини чи тварини за допомогою УЗХ. Ультразвукова діагностика на сьогодні – це найпоширеніший спосіб візуалізації внутрішніх органів.

В основі роботи датчику УЗД апарату лежить п'єзоефект, причому і прямий, і зворотній ефекти. Оскільки п'єзоефект є оберненим, то один і той самий елемент (акустичний перетворювач або трансд'юсер) в один момент часу є випромінювачем, а в інший момент – приймачем ультразвуку. В УЗД апаратах використовують частоти 2 – 10 МГц, що дає можливість проходити крізь м'які тканини. Змінюючи частоту, можна регулювати глибину проникнення УЗХ та якість зображення. Так, висока частота ультразвуку забезпечує кращу якість

зображення при дослідженні неглибоко розташованих органів, в той час як низькочастотні хвилі дають змогу досліджувати більш глибоко розташовані об'єкти, поступаючись високочастотним в якості зображення.

Яким чином на знімках УЗД візуалізуються органи людини? УЗ промінь, досягнувши межі поділу двох середовищ (повітря-шкіра), які мають різні акустичні опори, частково відбивається, а частково поглинається. Коефіцієнт відбивання визначається різницею в акустичних опорах. Так як на межі поділу шкіра-повітря відбивається 99,99 % хвиль, то шкіру змащують спеціальним гелем, який слугує проміжним середовищем з проміжним значенням акустичного опору. Коли промінь проходить крізь м'які тканини, то візуалізація органів та різних об'єктів в них здійснюється також на основі відмінності в акустичних опорах. Чим ця різниця більша, тим більшим буде відбитий промінь, тим яскравішим буде відбиток на екрані. Так, на апаратах з сірою шкалою тверді конкременти камені, пісок виглядають яскраво білими, а утворення, що містять рідину, виглядають чорними (наприклад, кісти чи порожнисті протоки) (рис.10).



Рисунок 10 – УЗД знімок каменя в жовчній протоці

Розрізняють два різновиди ультразвукової діагностики – УЗ локація та УЗ просвічування. В першому випадку реєструється відбитий сигнал, в другому – інтенсивність сигналу, що пройшов крізь досліджуваний орган.

Отриманий сигнал обробляється електронним пристроєм, а результат видається у вигляді кривої (ехограми) чи двовимірного зображення (сканограми). А-метод (ехограма) застосовується для розпізнавання хвороб серця, головного мозку, зору, в той час як В-метод (сканограма) – для отримання зображення внутрішніх органів.

Апарат УЗ діагностики – УЗ сканер – це пристрій, призначений для отримання інформації про розташування, форму та структуру органів та тканин та вимірювання лінійних розмірів біологічних об'єктів методом УЗ локації.

До складу структури датчика УЗ-апарата входить акустична лінза (це частина УЗ датчика, що безпосередньо контактує з тілом людини під час досліджень і яка служить для формування геометрії УЗ променя), акустичний модуль (це частина УЗ датчика, що містить випромінювач і приймач УЗХ), а також кабель та конектор, за допомогою яких електричний сигнал передається до УЗ-апарата.

УЗД застосовують для дослідження внутрішніх органів черевної порожнини (печінки, жовчного міхура, підшлункової залози, селезінки та нирок), а також органів малого тазу, в тому числі використовується для моніторингу розвитку вагітності.

Крім того, УЗД використовується для визначення стану роботи серця. Дана діагностика не лише дає можливість отримати зображення серця, його чотирьох камер, клапанів в реальному часі, а й застосовуючи доплерівський аналіз, дає змогу реєструвати рух крові в середині серця та кровоносних судинах. Суть ефекту Доплера полягає в тому, що УЗХ відбиваються від рухомих об'єктів зі зміненою частотою. Цей зсув частот пропорційний швидкості руху структур. Причому, якщо рух направлений в сторону датчика,

то частота збільшується, якщо від датчика – зменшується. Дана методика призначена для оцінки швидкості крокотоку в великих судинах та камерах серця. Таким чином, УЗД серця дає змогу побачити не лише будову серця, а й його роботу. Застосовують для визначення пороку серця, стенокардії, інфаркту міокарда тощо.

До недоліків даної діагностики слід віднести неможливість візуалізації порожнистих органів через розсіювання в них ультразвуку повітрям (легені), а також певна суб'єктивність оцінювання результатів, оскільки різні захворювання можуть спричиняти подібні зміни в тканинах. До переваг УЗД, крім неінвазивності, безпечності, безболісності, нешкідливості процедури, слід віднести можливість виявлення захворювання на ранніх стадіях.

3.2. Реєстрація статичних та динамічних механічних напружень

3.2.1. Механічні напруження та методи їх реєстрації. Механічне напруження – це сила пружності, що діє на одиницю площі твердого тіла, на яке діє зовнішня сила. Механічні напруження являються мірою внутрішніх сил, що виникають в деформованому тілі і є результатом взаємодії частинок тіла при його навантаженні. Зовнішні сили намагаються змінити взаємне розташування частинок у просторі, а напруження, що виникають при цьому, перешкоджають зміщенню частинок. Скалярний вираз, що описує механічні напруження, має наступний вигляд:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (38)$$

де F – сила, що виникає в тілі при деформації; S – площа поперечного січення твердого тіла.

Вектор механічного напруження розкладається на дві компоненти – нормальну та дотичну складову. Нормальна складова являє собою механічне напруження розтягу-стиснення, яке прикладене по нормалі до перерізу твердого тіла. Дотична складова являє собою механічне напруження зсуву, яке прикладене у площині перерізу твердого тіла. Розкладання вектора на нормальну та дотичну складову дає змогу з фізичної точки зору встановити найбільш ймовірний вид руйнування твердого тіла. Якщо у векторі механічного напруження переважає нормальна складова, то за певної величини має місце розрив твердого тіла (за умови розтягу) або сплющення (за умови стиснення). Якщо у векторі механічного напруження переважає дотична складова, то за певної величини має місце зсув однієї частини твердого тіла по відношенню до іншої частини.

Механічні напруження виникають в двигунах внутрішнього згорання, промисловому обладнанні, літальних апаратах, будівельних спорудах. Реєстрація наявності механічних напружень дає змогу підвищити надійність роботи таких приладів чи об'єктів.

Існує декілька методів вимірювання або реєстрації механічних напружень, які базуються на вимірюванні:

- деформації досліджуваного об'єкта або деформації пружного елемента, яка виникає під дією вимірюваного зусилля. Ця група методів застосовується для визначення механічних напружень при деформації поверхні досліджуваного об'єкта, а також у приладах для вимірювання сил, тиску тощо, що попередньо перетворюється в деформацію первинного пружного перетворювального елемента (тензометричний метод).

- параметрів перетворювачів (електричний чи магнітний опір, виникнення електричного заряду тощо), що змінюються під дією досліджуваних зусиль (п'єзоелектричний, магнітопружний метод).

– безпосередньо зміну властивостей досліджуваного об’єкта (наприклад, швидкості розповсюдження звуку, теплопровідності тощо) під дією досліджуваних зусиль (ультразвуковий та термопружний метод).

Слід відмітити, що найпоширенішим методом вимірювання механічних напружень є вимірювання деформації поверхні досліджуваного об’єкта. При цьому діапазон вимірюваних деформацій дуже широкий – від часток мікрометра в металах та твердих пластмасах до десятків сантиметрів у еластичних матеріалах. Найпростішим та найпоширенішим методом вимірювань деформацій є так званий тензометричний метод.

Тензометрія (від лат слова *tensus* – напружений) – це експериментальне визначення напруженого стану конструкцій, що полягає у вимірюванні місцевих деформацій. Для цього використовують тензометри, які за принципом дії поділяються на механічні, пневматичні, струнні та електричні. В електроніці найбільш поширеними є тензометри опору – тензорезистори.

Тензорезистивний ефект – це явище зміни опору провідника чи напівпровідника при прикладенні механічних навантажень. Тензорезистивний ефект в провідниках був винайдений ще в середині XIX ст, а в напівпровідниках – лише в середині минулого століття. Тензорезистивний ефект інколи ще називають п’єзорезистивним ефектом, однак не слід плутати його з п’єзоелектричним ефектом, в якому під дією механічних зусиль виникають заряди, а опір залишається незмінним.

Тензорезистор – це резистор, опір якого змінюється залежно від його деформації внаслідок тензорезистивного ефекту. За матеріалом, з якого виготовлені тензористори, вони поділяються на провідникові (дротові, фольгові та плівкові) та напівпровідникові.

Тензорезистор як правило приклеюють до поверхні досліджуваної деталі, щоб він деформувався разом з нею. При чому наклеюють таким чином, щоб повздовжня вісь була розташована в напрямку осі вимірюваної деформації

деталі. Застосовувані в тензометрії клеї: целулоїдний, карбінольний, ціакрін, а також клеї на основі синтетичних смол і кремнійорганічних з'єднань. Також може використовуватись точкове зварювання тензорезистора, а в будівництві вони заливаються в бетонні конструкції.

Тензорезистивний ефект характеризується коефіцієнтом тензочутливості, який визначається наступним виразом:

$$K = \frac{\varepsilon_R}{\varepsilon_l} \quad (39)$$

де K – коефіцієнт тензочутливості, ε_R та ε_l – відносна зміна електричного опору та довжини тензоелемента відповідно.

$$\varepsilon_R = \frac{\Delta R}{R} \quad (40)$$

$$\varepsilon_l = \frac{\Delta l}{l} \quad (41)$$

Відомо, що опір провідника визначається виразом:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (42)$$

З виразу (42) випливає, що зі зміною довжини провідника його опір змінюється внаслідок зміни власне лінійного розміру, площі поперечного січення та питомого опору матеріалу. Для того, щоб врахувати другу складову використовують коефіцієнт Пуасона:

$$\mu = -\frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_l} \quad (43)$$

де ε_r – відносна зміна радіусу поперечного січення круглого тіла. Зробивши незначні перетворення отримаємо кінцевий вираз для коефіцієнту тензочутливості:

$$K = (1 + 2 \cdot \mu) + \frac{\Delta \rho / \rho}{\Delta l / l} \quad (44)$$

Як видно з виразу (44), коефіцієнт тензочутливості визначається геометричним фактором (перший доданок) та фізичним фактором (другий доданок).

За допомогою тензорезисторів можна вимірювати деформації механічно пов'язаних з ними елементів або він може бути складовою частиною тензодатчиків, що застосовуються для непрямого вимірювання сили, тиску, ваги, переміщення, прискорення тощо.

3.2.2. Тензорезистивний ефект в металах та сплавах викликаний переважно геометричним фактором. Тому принцип дії металевого тензорезистора полягає в наступному. Деформація об'єкту призводить до деформації дроту, змінюється її довжина та площа поперечного січення, що в кінцевому підсумку призводить до зміни опору дроту. Коефіцієнт тензочутливості металів та сплавів лежить в діапазоні 2 – 2,5, платини 4-6. Конструктивно металеві тензорезистори можуть бути виконані у вигляді дроту, фольги чи плівки.

Дротовий тензорезистор являє собою дріт діаметром 15 – 50 мкм, що викладається на паперовій підкладці меандроподібно і приклеюється до неї. Оскільки відносна зміна опору в таких сенсорах досить мала, то її можна вимірювати лише за допомогою спеціальних мостових схем. Приклад найпростішої мостової схеми наведено на рис.11, звідки можна бачити, що чотири опори з'єднані між собою в електричний ланцюг, який утворює замкнутий чотирикутник. Точки a і b , c і d утворюють діагоналі мости. В одну з діагоналей (ab) включене джерело живлення E , а в іншу діагональ (cd) – вимірювальний прилад. Особливістю мостової схеми є відсутність струму в діагоналі cd при визначеному співвідношенні між опорами моста. Це співвідношення називається умовою балансування моста і має наступний вигляд:

$$\frac{R_1}{R_3} = \frac{R_2}{R_4} \quad (45)$$

Порушення цього співвідношення за рахунок невеликої зміни одного з опорів моста призводить до появи струму в діагоналі cd , пропорційного відносній зміні опору. Якщо замість одного з опорів моста, наприклад R_1 , увімкнути тензорезистор T_p , то струм у діагоналі моста буде пропорційний вимірювальній деформації.

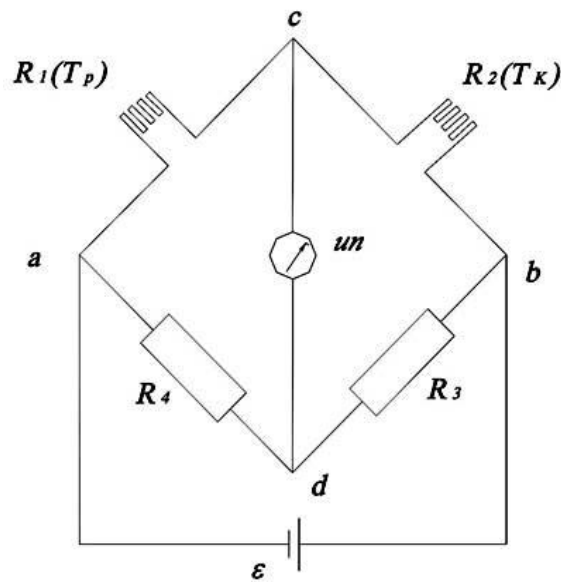


Рисунок 11 – Мостова схема з двома тензорезисторами

Чутливий елемент фольгових тензорезисторів виготовляється з тонколистового металу товщиною 2 – 100 мкм (фольги). У виробництві використовуються ті ж матеріали, що і для дротових тензорезисторів – константан для нормальних умов роботи і ніхром для роботи при підвищених температурах. Фольгові тензорезистори мають кращі, у порівнянні з дротовими, метрологічні характеристики та допускають виготовлення тензорезисторів практично будь-яких необхідних розмірів і форми. Фольгові тензочутливі

елементи мають більшу площу контакту з поверхнею досліджуваного об'єкта, що забезпечує підвищення стабільності і надійності вимірів, а також дає змогу забезпечити гарне відведення тепла. Для виготовлення фольгових тензорезисторів використовуються два методи – метод травлення і метод штампування прецизійними вирубними штампами.

Останнім часом в тензорезисторах використовують плівки кремнію, германію, вісмуту та титану у вигляді суцільної смуги товщиною 20 – 100 мкм. Перевагою таких тензорезисторів є те, що вони є досить чутливими і практично не потребують підсилювача після мостової схеми, однак поступаються попереднім конструктивним варіантам тензорезисторів у стабільності.

3.2.3. Тензорезистивний ефект в напівпровідниках пов'язаний переважно зі зміною питомого опору матеріалу і по величині є набагато більшим, аніж у металах. Для різних тензорезисторів K лежить в межах від -100 до +200. Однак напівпровідникові тензорезистори відрізняються більшою температурною нестабільністю. Принцип дії напівпровідникового тензорезистора полягає в наступному. З точки зору зонної теорії, деформація напівпровідника призводить до зміни енергетичного спектру носіїв заряду, а відтак ширини забороненої зони та енергії іонізації домішкових рівнів. Це, в свою чергу, змінює рухливість та концентрацію носіїв заряду, що робить складнішим чи простішим перехід електронів у зону провідності (в залежності від виду деформації та типу провідника). В результаті електричний опір напівпровідника змінюється. В напівпровідників електронного типу провідності коефіцієнт тензочутливості від'ємний, а в діркового типу – додатний.

Тензорезистори цього типу застосовуються в тих випадках, коли на виході вимірювальної схеми необхідно одержати потужний електричний сигнал безпосередньо від датчика при невеликому рівні деформації. Завдяки потужному вихідному сигналові їх використання дозволяє виключити з вимірювальних схем складні і дорогі підсилювачі.

З відомих напівпровідникових матеріалів найбільше поширення для чутливих елементів тензорезисторів одержали кремній і германій. Досить перспективним являється використання матеріалів на основі моносульфіда самарія (SmS), перевагами якого є рекордно висока чутливість до ТКО, низький ТКО, надвисока радіаційна стійкість.

3.2.4. Тензорезистивний ефект в напівпровідникових приладах реалізовано в тензодіодах та тензотранзисторах. Під дією механічного навантаження відбувається зсув вольт-амперної характеристики р-п-переходу за рахунок зміни висоти потенціального бар'єру для носіїв заряду. Тензодіоди можуть мати К більше 1000.

3.2.5. Вплив температури на покази тензодатчиків. На точність показів тензодатчиків значний вплив здійснює температура, що обумовлено наступними факторами: залежністю питомого опору матеріалу тензодатчика від температури, залежністю коефіцієнта об'ємного розширення матеріалу тензодатчика від температури, різницею коефіцієнта температурного розширення матеріалу тензодатчика та досліджуваної поверхні.

Для вирішення задачі захисту від температурного впливу використовують різні методи – виготовлення чутливого елемента зі спеціальних сплавів з нульовим ТКО, випускання тензорезисторів для заданого інтервалу температур або схемотехнічним шляхом, зокрема використовуючи компенсаційний тензорезистор в мостовій схемі (рис.11). Робота моста з компенсаційним тензорезистором полягає в наступному. Замість резисторів R_1 та R_2 вмикаються два однакових тензорезистора, один з яких приклеюється до досліджуваної поверхні (T_p), а інший використовується для компенсації впливу температури (T_k). Коли температура навколишнього середовища змінюється, то зазнає зміни опір обох тензорезисторів, причому на однакову величину. Оскільки тензорезистори знаходяться в сусідніх плечах моста, то підставивши їх

значення у рівність (45), можна скоротити додатковий приріст опору, обумовлений зміною температури.

3.2.6. Застосування тензорезистивного ефекту. Тензорезистивний ефект застосовують для побудови сенсорів: сили, тиску, ваги, прискорення, переміщення. При цьому фізичні величини визначаються шляхом вимірювання деформації робочого тіла датчика під їх впливом.

Сенсор ваги є одним з найбільш поширених застосувань даного ефекту. Сенсор ваги на основі тензодатчика являє собою пружний елемент (пластина), на якому зафіксований тензорезистор (рис.12). Під дією ваги вантажу відбувається деформація пружного елемента разом з тензорезистором. В результаті величина зміни опору тензорезистора свідчить про вагу вантажу. Для більш точних вимірів ваги, наноситься два тензорезистора – на верхню та нижню поверхню гнучкої пластини. В результаті під дією навантаження тензорезистор на верхній поверхні буде зазнавати розтягнення, а на нижній поверхні – стискання. Тензорезистивні датчики входять до складу майже всіх сучасних вітчизняних та зарубіжних вимірювачів ваги.

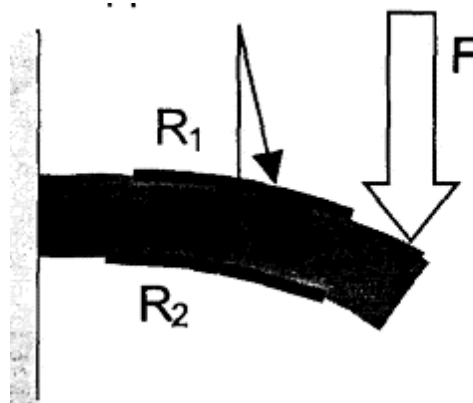
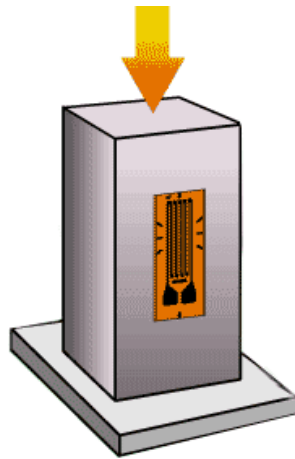


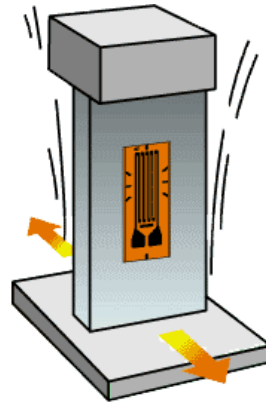
Рисунок 12 – Ілюстрація чутливого елемента сенсора ваги

Тензорезистор, наклеєний на робоче тіло датчика, що є опорою для вантажу чи прикладеного навантаження, може вимірювати силу, направлену на опору, або вагу вантажу, що лежить на ній (рис.13, а).

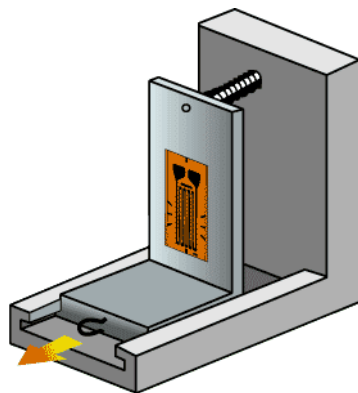
Тензорезистор, наклеєний на тонку пружну пластину, один кінець якої зафіксований жорстко, а інший кінець є вільним, дозволяє вимірювати частоту та амплітуду вібрацій, а також прискорення, що діє на цю пластинку (рис.13, б).



а)



б)



в)



г)

Рисунок 13 – Ілюстрація чутливого елемента: а) сенсора сили, б) сенсора вібрації/прискорення, в) сенсора переміщення, г) сенсора тиску

Тензорезистор, наклеєний на пружній елемент, один кінець якого зафіксований, а до іншого кінця приєднується об'єкт, дозволяє виміряти переміщення об'єкту (рис.13, в).

Тензорезистор, наклеєний на мембрану, дозволяє визначити тиск повітря чи рідини всередині балона. При цьому тензорезистор наклеюють на зовнішню

поверхню діафрагми, щоб уникнути пошкодження його за рахунок безпосереднього тиску повітря чи рідини (рис.13, г).

Контрольні запитання

1. Зобразіть схему типового акустичного вимірювального тракту.
2. Які види електроакустичних перетворювачів Ви знаєте?
3. Опишіть структуру та принцип дії електродинамічного приймача та випромінювача звуку.
4. Опишіть структуру та принцип дії електростатичного приймача та випромінювача звуку.
5. Опишіть структуру та принцип дії п'єзоелектричного приймача та випромінювача звуку.
6. Поясніть фізичну сутність п'єзоефекту. Які вимоги ставляться до матеріалів для спостереження п'єзоефекту?
7. Яким чином на знімках УЗД візуалізуються органи людини? Що таке акустичний опір речовини?
8. Яким чином можна регулювати глибину проникнення ультразвукової хвилі.
9. Які існують різновиди ультразвукової діагностики людського організму?
10. Назвіть методи реєстрації механічних напружень, які Вам відомі.
11. В чому полягає п'єзорезистивний ефект? Чим цей ефект відрізняється від п'єзоелектричного ефекту?
12. Опишіть математично тензорезистивний ефект. Що таке коефіцієнт Пуассона?
13. Навіщо в тензодатчиках використовується мостова схема?

14. Порівняйте за величиною коефіцієнту тензочутливості метали, напівпровідники та напівпровідникові структури.
15. Які матеріали використовуються для виготовлення тензодатчиків?
16. Яким чином тензорезистор наноситься на досліджувану поверхню?
17. Яким чином температура впливає на покази тензодатчика? Перелічіть способи термокомпенсації, які Ви знаєте.
18. Наведіть приклади використання тензорезистивного ефекту для створення електронних сенсорів.

РОЗДІЛ 4.

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ

Газова сенсорика є однією з тих галузей електроніки, що останнім часом досить інтенсивно розвиваються. Потреба в розробці газових сенсорів обумовлена необхідністю контролю екологічного стану оточуючого середовища, параметрів технологічного процесу та забезпечення безпеки життєдіяльності людини.

Основними джерелами забруднення атмосфери являються автомобілі, промислові підприємства та теплові електростанції.

Автомобіль відповідає за 60% всіх шкідливих речовин у міському повітрі. Викидами автотранспорту є CO_2 , CO , NO , NO_2 , вуглеводні, токсичні з'єднання свинцю, канцерогенні речовини (бензопірен). В Японії, Західній Європі та США проводиться різке підвищення вимог до екології автомобіля. Передбачається використовувати сенсори складу вихлопних газів для контролю рівня об'ємів шкідливих викидів.

На території України функціонує близько 1500 підприємств, які викидають в атмосферу шкідливі речовини. Серед них в основному підприємства чорної та кольорової металургії (H_2S , з'єднання миш'яку, фосфору, свинцю), нафтодобувної та нафтохімічної промисловості (вуглеводні, сірководні, толуол, ацетон, стирол), хімічної промисловості (CO , NO_2 , NH_3 , H_2S , хлористі та фтористі з'єднання). Потреба у встановленні газових датчиків на цих підприємствах є вкрай необхідною.

Значний вклад в забруднення атмосфери вносять теплові електростанції, а також система опалення житлових приміщень (котельні установки). При спалюванні твердого, рідкого палива та природного газу в атмосферу

потрапляють сірчаний ангідрид, оксиди азоту, фтористі з'єднання. Тому хімічні газові сенсори є вкрай необхідними для контролю за процесом горіння.

У побуті, де приготування їжі та опалення здійснюється з використанням природного газу, існує небезпека вибуху через неконтрольований його витік. Тому життєво необхідно використовувати портативний сенсор природного газу в домашніх умовах.

Газові сенсори потрібні також для контролю біотехнологічних процесів в харчовій промисловості, контролю за подачею газів на вакуумних становках в мікроелектронній та хімічній промисловості тощо.

Відносно новою галуззю застосування газових сенсорів є реєстрація запахів. Зокрема розроблено спеціальний прилад, який називається електронний ніс, що являє собою лінійку газових сенсорів, кожний з яких окремо є високочутливим до якогось певного газу і високоселективним до інших газів у суміші. Сигнали від кожного сенсора зшиваються і вихідний сигнал порівнюється з образами відомих запахів, що записані в пам'яті. Одна із можливих областей застосування – контроль якості продуктів.

Сенсори вологості набули широкого поширення в побуті, медицині, промисловості та сільському господарстві. Загальновідомо, що для людини комфортною є вологість повітря в межах 40 – 60%. Надто сухе повітря викликає в людей сонливість, подразнення дихальних шляхів, сухість шкіри. При підвищеній вологості спостерігається зменшення дихання шкіри та потовиділення. Тому сенсори вологості необхідні для забезпечення комфортних умов проживання людини і встановлюються, наприклад, в кондиціонерах. В промисловості залежно від галузі вимоги до вологості повітря є протилежними. Наприклад, в харчовій промисловості для зберігання продуктів є необхідною відносна вологість 85-90%, тому що за нижчої вологості спостерігається втрата у вазі, а за вищої – з'явиться цвіль. В мікроелектроніці у виробничих цехах вологість повинна бути мінімальною (менше 1%). В сільському господарстві

необхідна волога атмосфера для проростання рослин (50 – 100%). В медицині сенсори вологості застосовуються наприклад в інкубаторах (50-80%). з наведеного огляду видно, що області застосування сенсорів вологості досить різноманітні, так само як і діапазон контрольованих значень вологості.

Всі газоаналізатори за принципом дії поділяють на: сорбційні, теплові, оптичні, іонізаційні, хроматографічні та мас-спектроскопічні.

4.1. Сорбційні сенсори

4.1.1. Механізми сорбції газів на поверхні твердого тіла. На межі поділу фаз мають місце сорбційні процеси, серед яких виділяють адсорбцію та абсорбцію. Адсорбція – це поверхневе поглинання речовини іншою речовиною. Коли ж речовина поглинається всім об'ємом іншої речовини, то має місце абсорбція.

Речовина, здатна поглинати іншу речовину, називається адсорбентом, речовина, яка може адсорбуватися – адсорбтивом, а вже адсорбована речовина – адсорбатом. Процес, зворотній адсорбції, називається десорбцією.

В залежності від природи сил взаємодії речовини, що адсорбується, та адсорбенту розрізняють фізичну та хімічну адсорбцію. Якщо адсорбція обумовлена силами електростатичного походження, то вона відноситься до фізичної адсорбції. Коли ж адсорбована молекула зв'язана з адсорбентом силами обмінної взаємодії (ковалентні, іонні зв'язки), то вона називається хімічною адсорбцією або хемосорбцією.

Ці два види адсорбції мають ряд відмітних ознак. Оскільки сили хімічного зв'язку є міцнішими, ніж сили фізичного притягання, то теплота хемосорбції вища, ніж теплота фізичної адсорбції. Під час хімічної адсорбції здійснюється перенесення електронів між адсорбентом та адсорбатом, тоді як за фізичної

адсорбції таке перенесення не має місця. Крім того, хемосорбція як хімічна реакція, може потребувати помітної енергії активації. В цьому випадку вона протікатиме з помітною швидкістю лише вище певної температури. Фізична ж адсорбція не потребує енергії активації. І, нарешті, величина хемосорбції не перевищує моношар молекул, так як хімічно ненасичена поверхня може бути насичена в результаті адсорбції одного шару молекул. Для фізичної адсорбції таких обмежень немає. Якщо відомо, що величина адсорбції перевищує моношар, то принаймні другий та наступні шари адсорбуються фізично.

4.1.2. Гравіметричний метод визначення сорбції газу є ваговим методом, що ґрунтується на зменшенні частоти коливання кварцевого резонатора при адсорбції на його поверхні молекул газу. Чутливим елементом сенсора є п'єзоелектрична пластинка, як правило, кварцева, яка може бути змодельована абсолютно пружним тілом з масою m і коефіцієнтом пружності k .

Під дією прикладеної змінної електричної напруги в кварцевій пластинці виникають коливання, тобто пластинка являє собою гармонійний осцилятор з частотою власних коливань (резонансна частота) $\omega_p^2 = k/m$, де k – коефіцієнт пружності. Сорбція газу на поверхні осцилятора призводить до збільшення маси пластинки, що супроводжується зменшенням резонансної частоти її коливань.

Для забезпечення селективності гравіметричного сенсора на його поверхню наносять спеціальне покриття, чутливе до певного виду газу. Даний метод аналізу використовують для реєстрації вуглеводнів, SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl , H_2S .

4.1.3. Вплив сорбції газів на електрофізичні властивості напівпровідників. Оскільки в основу роботи більшості газових сенсорів сорбційного типу покладене явище хемосорбції газу на поверхні твердого тіла, то далі розглядаються основні положення теорії хемосорбції.

При хемосорбції має місце утворення хімічного зв'язку між частинкою з газової фази та адсорбційним центром поверхні. Утворення такого зв'язку є

звичайною хімічною реакцією, в результаті якої виділяється певна теплота (теплота адсорбції), що рівна енергії цього зв'язку. Тобто хемосорбція є екзотермічним процесом. Найчастіше хемосорбція є активованим процесом. Це означає, що для того, щоб відбулася хімічна реакція на поверхні має бути витрачена певна енергія – енергія активації, яка потім при адсорбції виділяється разом з енергією, рівною енергії зв'язку. Енергія активації потрібна лише тоді, коли адсорбція молекули супроводжується її розривом на атоми або радикали.

Процес десорбції на відміну від адсорбції завжди є активованим процесом. В цьому легко переконатися, розглянувши хемосорбційну криву (рис.14), а також формулу $E' = E + q$, де E' – енергія активації десорбції, E – енергія активації адсорбції, q – теплота адсорбції. Таким чином, навіть за умови неактивованої адсорбції ($E = 0$), енергія десорбція буде дорівнювати енергії зв'язку частинки з поверхнею (q).

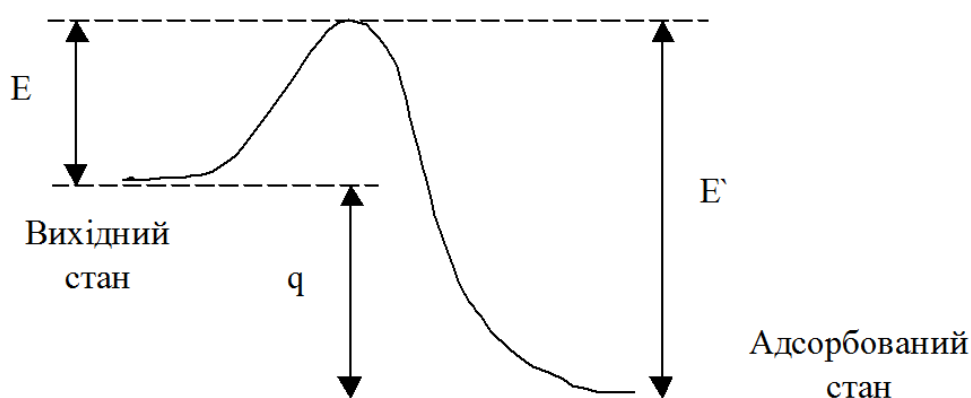


Рисунок 14 – Хемосорбційна крива

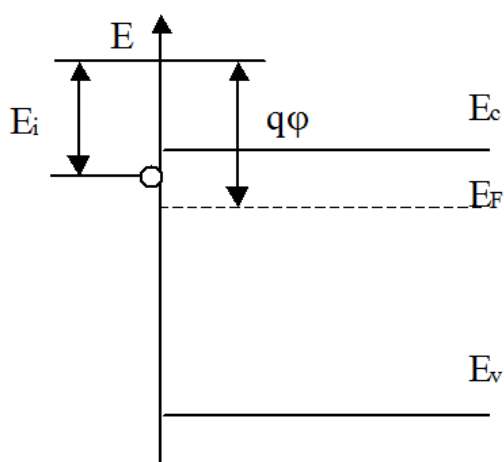
Адсорбційна здатність поверхні виражається кількістю молекул газу, що утримуються одиницею поверхні за даної температури та тиску, і визначається станом самої поверхні, тобто кількістю центрів, на яких відбувається адсорбція (адсорбційних центрів).

Адсорбційними центрами являються поверхневі стани. На поверхні кристалу існує система дискретних або неперервно розподілених енергетичних рівнів, які називаються поверхневими станами. Наявність поверхневих станів на реальних поверхнях обумовлена присутністю на ній значної кількості структурних дефектів, що створюють додаткові дозволені енергетичні рівні на зонній діаграмі. При цьому наявність поверхневих станів не виключається навіть на ідеальній поверхні кристалу, що пов'язано з обривом кристалічної ґратки. При цьому виділяють дві системи енергетичних рівнів – рівні Тамма та рівні Шоклі.

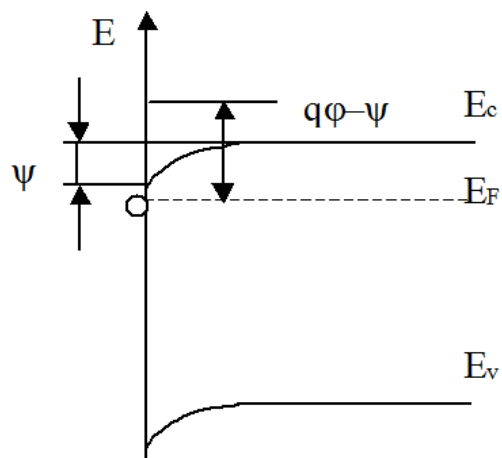
Походження першої системи рівнів пов'язане з порушенням періодичності потенціалу ґратки кристалу, що має своїм наслідком спотворення крайнього (ближчого до поверхні) потенціального бар'єру. Це в свою чергу, викликає появу додаткових дозволених станів (значень енергії) для електронів, тобто енергетичних рівнів у забороненій зоні кристалу.

Походження рівней Шоклі обумовлене тим, що обрив кристалічної ґратки призводить до появи обірваних валентностей і при порівняно малому параметру ґратки має місце перекриття дозволених енергетичних зон, що відповідають різним атомним рівням. При цьому у забороненій зоні кристалу виникає два рівня. Один з цих рівней походить від нижньої дозволеної зони, а другий – від верхньої.

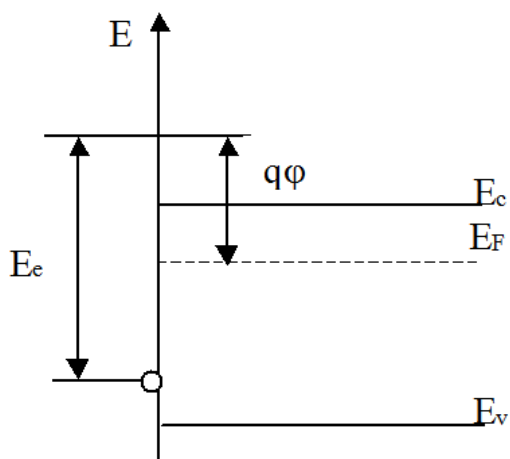
Частинка, наближаючись до поверхні з газової фази, створює локальний енергетичний рівень для вільних носіїв заряду ґратки. В результаті переходу електрона (дірки) на енергетичний рівень частинки, що адсорбується, означає зарядження поверхні при хемосорбції. Таким чином, частинка з газової фази адсорбується у вигляді від'ємного або додатного іону.



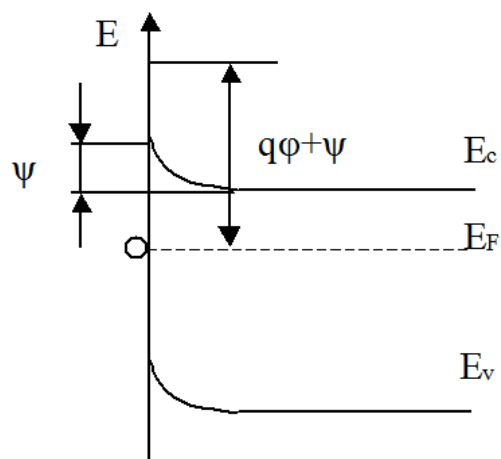
а)



б)



в)



г)

Рисунок 15 – Енергетична діаграма процесу хемосорбції газу напівпровідником n-типу: а, в – до хемосорбції, б, г – після хемосорбції

Знак адсорбованої частинки залежить від співвідношення роботи виходу електрона з напівпровідника та енергії спорідненості до електрона (енергії іонізації) частинки, що адсорбується. Так, якщо частинка газу має більшу енергію спорідненості до електрона, аніж робота виходу з напівпровідника, то електрон переходить на газову частинку і вона перетворюється на від'ємний іон. Коли ж робота виходу з напівпровідника більша, аніж енергія іонізації

частинки, то електрон перейде з газової фази у напівпровідник, тобто частинка зарядиться додатньо. У першому випадку газ називається акцепторним, а другому випадку – донорним (рис.15).

Оскільки напівпровідник у стані термодинамічної рівноваги є електрично нейтральним, то при виникненні на його поверхні адсорбованого заряду у приповерхневу область напівпровідника підтягуються носії заряду, що створюють рівний за величиною та протилежний за знаком заряд. Таким чином, створюється область просторового заряду (ОПЗ), в якій концентрація носіїв значно відрізняється від об'єму. Це відображається на енергетичній діаграмі напівпровідника шляхом викривлення енергетичних рівней в приповерхневій області.

В залежності від типу напівпровідника та знаку адсорбованого заряду в приповерхневій області виникає область збіднення або збагачення основними носіями заряду. Наприклад, у випадку адсорбції від'ємного іона на напівпровіднику n-типу для нейтралізації цього заряду з об'єму напівпровідника приходять дірки і у цій області концентрація електронів зменшується, тобто утворюється область збіднення. Якщо ж від'ємний іон адсорбується на напівпровіднику p-типу, то, очевидно, утворюється зона збагачення. В обох випадках має місце вигин енергетичних зон догори (рис.15). У випадку адсорбції додатніх іонів міркування аналогічні.

Вигин зон ψ визначається кількістю адсорбованих атомів. На величину вигину зон збільшується або зменшується робота виходу з напівпровідника. Так, при адсорбції від'ємного іона має місце зростання потенціальної енергії електронів на поверхні порівняно з об'ємом. Отже, для виходу електронів з'являється додатковий бар'єр, в результаті чого робота виходу з напівпровідника збільшується на величину ψ . У випадку адсорбції додатнього іона робота виходу з напівпровідника зменшується на величину ψ . Крім того, хемосорбція впливає на величину опору напівпровідника в приповерхневій

області. Так, якщо в результаті адсорбції газу в приповерхневій області утворюється область збагачення основними носіями заряду, то поверхневий опір матеріалу зменшується. Утворення області збіднення призводить до зростання поверхневого опору матеріалу.

4.1.4. Напівпровідникові газоаналізатори сорбційного типу є найбільш перспективними газовими сенсорами, оскільки вони мають мінімальні розміри, просту конструкцію, споживають мало потужності, виготовляються по груповій мікроелектронній технології, що забезпечує їх порівняно низьку вартість та сумісність з електронними приладами для подальшої обробки сигналів. До недоліків даного класу сенсорів слід віднести їх невисоку стабільність та селективність, а також підвищену робочу температура чутливого елемента. Однак деяких з цих обмежень можна уникнути або принаймні зменшити їх вплив за допомогою спеціальних технологічних рішень.

По принципу роботи чутливих елементів можна виділити наступні класи напівпровідникових газових сенсорів:

1. резистивні сенсори;
2. сенсори на основі МДН-структур;
3. сенсори на основі бар'єру Шотткі;
4. сенсори на основі гетеропереходу.

Резистивні сенсори працюють на ефектах зміни провідності напівпровідника в залежності від концентрації аналіту. Залежно від типу детектованого газу (донорний або акцепторний) та типу провідності напівпровідника (n- або p-тип) опір чутливого шару сенсора збільшується або зменшується. При адсорбції акцепторного (наприклад, O_2) на поверхні напівпровідника з провідністю n-типу (наприклад, ZnO) опір чутливого шару збільшується, а при адсорбції донорного газу (наприклад, H_2) – зменшується. В якості газочутливої плівки використовуються наступні матеріали: SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS , $CdSe$, CeO_2 . Конструктивно такі сенсори

складаються з газочутливої плівки, що наноситься на підкладку, нагрівача у вигляді резистивної плівки, яка наноситься з іншого боку підкладки, та електродів (рис.16). Нагрівач необхідний, оскільки процеси, що протікають на поверхні напівпровідника при хемосорбції газів, залежать від температури – активована адсорбція та десорбція.

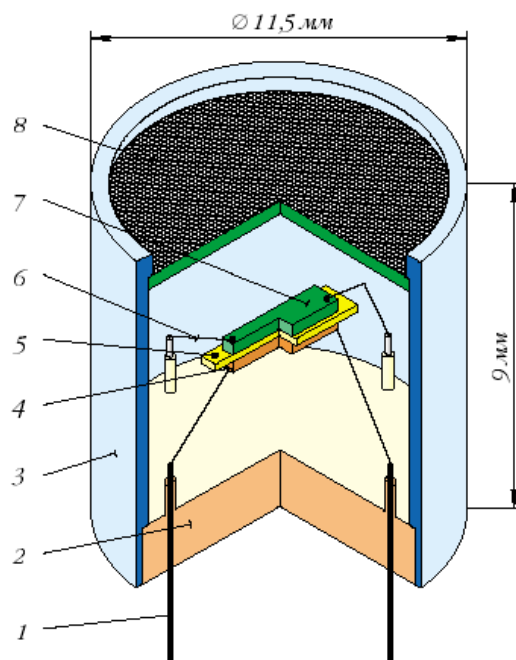


Рисунок 16 – Структура газопровідного датчика резистивного типу.

1 – електровиводи, 2 – скляна панель, 3 – металевий корпус, 4 – нагрівач, 5 – підкладка, 6 – проволочка, 7 – чутливий елемент, 8 – вибухозахисна металева сітка.

Існують різні способи підвищення селективності резистивних газових датчиків: легування газочутливої плівки, використання каталітичних покриттів, підбір відповідного температурного діапазону тощо.

Значно покращуються газочутливі характеристики газочутливої плівки при введенні певних легуючих домішків. Наприклад, величина чутливості плівок ZnO до парів етанолу становить 40, а плівок ZnO:Al – 160, ZnO:Sn – 190. Взагалі, для збільшення чутливості та селективності плівок ZnO та SnO₂ використовуються елементи III групи – Al, In, Ga, а також Sn, Li, Cd, Er. Для

легування плівок In_2O_3 використовується Fe, плівок WO_3 – Au, плівок TiO_2 – Y, Ce, Sr, Tb. Крім того, часто замість легування проводиться нанесення каталітичної плівки (Pd, Pt, Ca).

Газоаналізатори резистивного типу застосовують для визначення широкого спектру газів, зокрема горючих газів (H_2 , CH_4 , пропан), а також O_2 , CO_2 , O_3 , NO_x , Cl_2 , HCl .

Сенсори на основі МДН-структур. В якості сенсорів на основі МДН-структур використовуються МДН-ємності та МДН-транзистори, характеристики яких (ємність та порогова напруга відповідно) змінюються в залежності від концентрації аналіту. Ця зміна відбивається у зсуві вольт-фарадних (ВФХ) та вольт-амперних характеристик (ВАХ) вздовж осі напруги відповідно (рис.17).

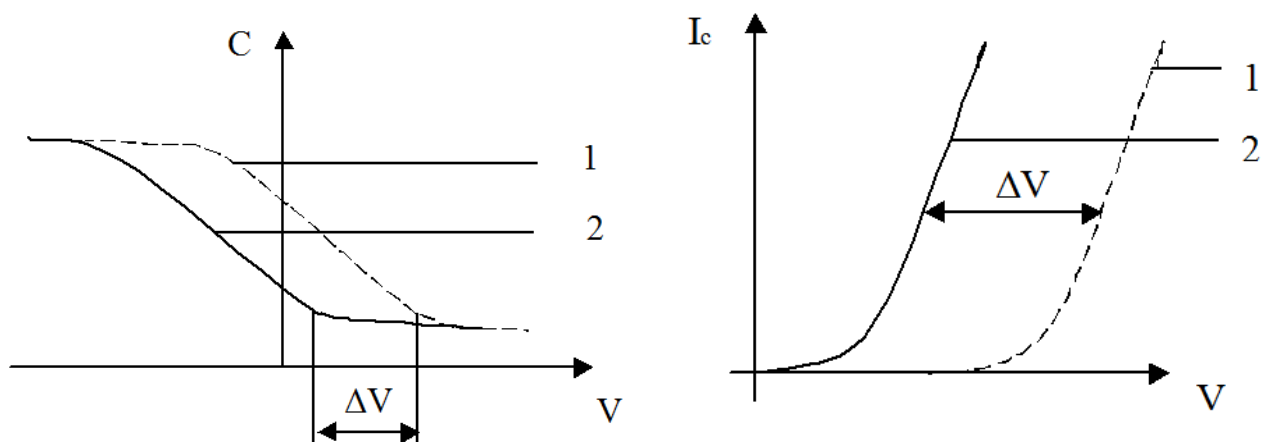


Рисунок 17 – Вплив сорбції газів на ВФХ та ВАХ МДН структур:

1 – крива до подачі газу, 2 – крива після подачі газу

Відомо, що МДН-ємність являє собою трьохшарову структуру, що складається з напівпровідника, на який нанесено плівку діелектрика та плівку металу. Конструктивно МДН-транзистор складається з МДН-ємності та областей витоку і стоку, сформованих у напівпровіднику.

Принцип дії МДН структур як газових сенсорів ґрунтується на зміні реального потенціалу на гетерограниці по відношенню до прикладеної напруги у зв'язку зі зміною роботи виходу з металу затвору під дією адсорбованого газу.

Найбільш поширеним обґрунтуванням зміни роботи виходу матеріалу затвору під дією аналіту є утворення дипольного шару на межі метал – діелектрик. На затворі має місце явище каталітичної адсорбції молекул газу з їх наступною дисоціацією. Завдяки високому коефіцієнту дифузії атомів певного газу у даному металі затвору газові частинки адсорбуються не лише зовнішньою поверхнею металу, а й внутрішньою, тобто на межі поділу метал – діелектрик. Атоми на цій межі поділу поляризуються та, накопичуючись в процесі встановлення рівноваги з газовмісним середовищем, утворюють подвійний електричний шар, що і призводить до зміни роботи виходу металу.

В якості каталітичного електрода використовується Pd, Pt, Ir, Ru, Rh, La, Ni. Вибір матеріалу затвора визначається газом, на який повинен реагувати сенсор. Для водню найбільш зручним матеріалом є паладій, який характеризується високою розчинністю у ньому водню. Для аміаку були встановлені найкращі показники чутливості при нанесенні Pt, Ir та La. Для реєстрації CO застосовують нікелевий або платиновий затвор. Найкращий результат відгуку для адсорбції кисню був отриманий сенсором з платиновим каталізатором.

Перевагою даного типу сенсора порівняно з сенсорами резистивного типу є висока селективність. До недоліків слід віднести принципова неможливість реєструвати вуглеводні, для адсорбції яких необхідними є температури більші, аніж 300 °C, за яких кремнієві прилади виходять з ладу (допустима робоча температура до 250 °C).

Сенсори на основі бар'єру Шотткі ґрунтуються на тому, що при адсорбції молекул газу змінюється висота цього бар'єру, а тому вольт-амперні характеристики зсуваються вздовж осі напруг подібно МДН-структурам.

Головною причиною, що змінює висоту бар'єру Шотткі в сенсорах на основі іонних напівпровідників (TiO_2 , ZnO , CdS , GaP), є зміна роботи виходу з металу затвора. Механізм зміни роботи виходу з металевої плівки при дії газу аналогічний тому, що й для МДН-структур.

В переважній більшості випадків в якості газочутливої структури на основі бар'єру Шотткі використовують TiO_2 , ZnO , CdS , GaP , GaAs , InP з паладієвим контактом. Використовуються дані сенсори для реєстрації водню, чадного газу та аміаку.

Головною перевагою газових сенсорів на основі діодів Шотткі є порівняно низькі робочі температури (до 80°C).

Сенсори на основі гетеропереходу працюють на ефекті зміни висоти потенціального бар'єру гетеропереходу в залежності від концентрації аналіту. Чутливість таких сенсорів вимірюється зміною струму через структуру.

Гетероперехід являє собою з'єднання напівпровідників з різною шириною забороненої зони. Механізм дії таких структур в якості газових сенсорів полягає у тому, що в результаті хемосорбції певного газу концентрація носіїв у напівпровідниковій плівці змінюється. При цьому зазнає зміни положення рівня Фермі, що означає зміну висоти потенціального бар'єру.

Для створення таких газових сенсорів використовуються гетероструктури типу PbS/Si , SnO_2/Si тощо. Однак системи PbS/Si мають обмежену галузь застосування внаслідок можливості реєструвати лише водень, оскільки більш складні молекули не можуть досягнути області гетеропереходу через дифузійні обмеження в плівці PbS . Використання пористих структур виключає обмеження для дифузії молекул. Так, було отримано гетероструктуру типу SnO_2/Si , в якій оксид олова являє собою нанокристалічний матеріал, що є чутливою до етанолу та NO_2 .

4.1.5. Механізм поглинання вологи твердим тілом. Резистивні та ємнісні сенсори вологи. Сенсор вологи (або гігрометр) призначений для

визначення кількості водяної пари в даному газі. Вологість газу вимірюється в абсолютних та відносних одиницях. Абсолютна вологість – це маса водяної пари, яка міститься в одиниці об'єму вологого газу (г/м^3). Відносна вологість – це відношення кількості водяної пари, що міститься в одному кубічному метрі газової суміші, до максимально можливої кількості пари, що може міститись у цьому ж об'ємі при тій же температурі (%).

Розрізняють два методи вимірювання вологості – резистивний та ємнісний. Резистивний метод ґрунтується на залежності електричних властивостей матеріалу від вмісту водяної пари. Конструктивно такий сенсор складається з вологочутливої плівки (наприклад, CoO , Fe_2O_3 , кремнійорганічних полімерів), нанесеної на підкладку, а також двох корозійно стійких електродів. При поглинанні вологи електропровідність вологочутливої плівки змінюється, що реєструється і ставиться у відповідність кількості поглинутої вологи. Ємнісний метод ґрунтується на залежності діелектричних властивостей матеріалу від вмісту водяної пари. Оскільки для сухих речовин діелектрична проникність рівна 2 – 5, а для води 81, то невелика зміна вологості матеріалу призводить до значної зміни його діелектричної проникності. Конструктивно такий сенсор складається з вологочутливої плівки (наприклад, полімеру), нанесеної на нижній електрод (наприклад, тантал) та верхнього пористого електроду (наприклад, хром, золото). Поглинання вологи призводить до зміни ємності конденсатора, між обгортками якого розміщено вологочутливу плівку, що реєструється і ставиться у відповідність кількості поглинутої вологи.

В якості чутливого елементу досить перспективним зараз являється поруватий кремній, який отримують шляхом хімічного або анодного травлення у розчинах на основі плавикової кислоти. Розмір пор становить 2 – 15 нм, пористість становить 20 – 80 %. За рахунок особливостей своєї структури поруватий кремній має велику внутрішню площу, тому він придатний для використання в сенсорах вологи.

Всі матеріали за здатністю поглинати вологу поділяють на гідрофільні та гідрофобні. Гідрофільні матеріали складаються з полярних молекул, які змочуються водою. Суцільна водяна плівка, що виникає на поверхні такого матеріалу, змінює його основні характеристики: зменшує поверхневий питомий опір, збільшує діелектричні втрати та діелектричну проникність. Гідрофобні матеріали складаються з неполярних молекул, які відповідно не змочуються водою. На поверхні такого матеріалу вода збирається у вигляді ізольованих краплинок. В результаті цього електрофізичні властивості матеріалу залишаються незмінними при взаємодії з вологою.

Якщо матеріал не містить в своєму об'ємі водорозчинних солей та пор, то об'ємне вологопоглинання підпорядковується законам вільної дифузії. Для сухого матеріалу товщиною d загальна кількість поглинутої води $Q(t)$ за час t дорівнює:

$$Q(t) = Q_m [1 - 8/\pi^2 \exp(-t \pi^2 D/d^2)], \quad (46)$$

де Q_m – межа розчинності води в матеріалі, D – коефіцієнт дифузії вологи в матеріалі.

4.2. Оптичні сенсори

4.2.1. Механізми поглинання випромінювання газом. Спектр поглинання. Оптичні методи вимірювання концентрації та складу суміші ґрунтуються на взаємодії світла, як електромагнітного випромінювання, з досліджуваною речовиною. При аналізі рідких і газоподібних середовищ із зміною складу та концентрації змінюються умови відбивання, поглинання, розсіювання чи заломлення видимих, інфрачервоних або ультрафіолетових променів.

При проходженні електромагнітної хвилі через простір з рівномірно розподіленою речовиною її параметри – швидкість поширення та амплітуда можуть змінюватися, а частота залишається незмінною. Зміна швидкості чи амплітуди характеризується, відповідно, коефіцієнтом заломлення чи поглинання. Ці дві величини пов'язані між собою через частоту абсорбції в атомах і молекулах, а тому можуть подаватися у вигляді комплексного коефіцієнта заломлення, який при вибраних умовах вимірювання (довжина хвилі, температура) є однозначною для кожної з речовин величиною. Якщо на шляху хвилі випромінювання є тіло з анізотропним розподілом речовини (лінійне, кругове, подвійне заломлення), тоді для точного математичного опису стану хвилі доводиться вводити декілька комплексних коефіцієнтів заломлення.

Інтенсивність поглинутого випромінювання визначає концентрацію даного газу згідно закону Бугера — Ламберта — Бера, який визначає послаблення паралельного монохроматичного променя світла при поширенні його в поглинаючому середовищі:

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (47)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого променя, l – товщина шару речовини (або довжина кювети з газом), через який проходить світло, α – коефіцієнт поглинання.

В молекулі розрізняють наступні види рухів: електронний рух (рух електронів навколо ядра в атомах молекули), коливальний рух (рух атомів навколо хімічного зв'язку в молекулі), обертальний рух (рух самої молекули чи її частини). Кожний з цих рухів є квантованим, тобто молекула має певний набір дискретних енергетичних рівнів, між якими можливі переходи. При цьому зовнішній прояв квантованості енергетичного спектру полягає у поглинанні дозволених квантів енергій. Поглинання видимого, ультрафіолетового та рентгенівського випромінювання викликає зміну електронної енергії молекули, в той час як поглинання ІЧ випромінювання супроводжується зміною

коливальних та обертальних станів молекул. Ці ефекти лежать в основі так званої абсорбційної спектроскопії, в якій по отриманим спектрам поглинання робиться однозначний висновок про природу газу.

До оптичних методів вимірювання концентрації та складу газових сумішей відносять: рефрактометричний, поляриметричний, нефелометричний, колориметричний та спектральний методи.

4.2.2. Рефрактометричний метод базується на залежності коефіцієнта заломлення світла від складу та концентрації газу/рідини. Суть цього методу полягає в тому, що при відсутності досліджуваної речовини, ІЧ промінь, що падає на призму, зазнає повного внутрішнього відбивання. Відбитий промінь виходить з призми і реєструється тепловим приймачем. Якщо на межі з призмою з'являється інша речовина (газ, рідина), умови повного внутрішнього відбивання порушуються. В результаті частина променів потрапляє в досліджуваний газ/рідину, що змінить характеристики вихідного променя, який реєструється тепловим приймачем.

Для кількісної оцінки концентрації газу чи рідини проводять вимірювання за допомогою призми граничного кута повного внутрішнього відбивання, а тоді за законом повного внутрішнього відбивання розраховують коефіцієнт заломлення суміші. Для двохкомпонентних сумішей чи розчинів використовується наступне співвідношення між показником заломлення газової суміші та її концентрації:

$$n = n_1 \cdot c_1 + n_2 \cdot c_2 = n_2 + (n_1 - n_2) \cdot c_1 \quad (49)$$

де n , n_1 , n_2 – показники заломлення суміші, розчиненої речовини та розчинника відповідно, c_1 та c_2 – відносний вміст компонентів суміші (тобто $c_1 + c_2 = 1$). Звідси концентрація газу у бінарній суміші визначається рівністю (50):

$$c_1 = \frac{n - n_2}{n_1 - n_2} \quad (50)$$

4.2.3. Поляриметричний метод ґрунтується на залежності кута обертання площини поляризації світла в досліджуваній пробі газу від її складу.

Відомо, що при проходженні лінійно поляризованого світла через оптично активні речовини, відбувається поворот коливань електричного вектора світлового променя. Тому за зміною кута повороту площини поляризації можна зробити висновок щодо концентрації досліджуваної речовини за законом Біо:

$$\varphi_{\lambda} = \varphi_{\lambda 0} \cdot \frac{c}{100} \cdot d \quad (51)$$

де φ_{λ} – кут повороту площини поляризації, c – концентрація оптично активної речовини, розчиненої в оптично неактивному розчиннику, d – товщина проби досліджуваної речовини, λ – довжина хвилі електромагнітного випромінювання, $\varphi_{\lambda 0}$ – питоме обертання розчину (його значення зведені в таблицях).

Метод дозволяє вимірювати концентрацію речовини з досить високою точністю, однак лише для оптично активних речовин.

4.2.4. Нефелометричний метод базується на вимірюванні прозорості проби досліджуваної речовини. Вимірювання здійснюється через порівняння сили спрямованого на пробу світла та пропущеного чи розсіяного цією речовиною світла. Ступінь помутніння S визначається рівнянням, подібним до рівняння Бугера — Ламберта — Бера:

$$S = \lg \left(\frac{\Phi_0}{\Phi} \right) = k \cdot d \cdot N \quad (52)$$

де S – ступінь помутніння, Φ_0 та Φ – значення потоку випромінювання до входу в пробу та після виходу з неї, k – коефіцієнт помутніння (залежить від розмірів та форми частинок), d – товщина проби, N – кількість вкраплень (завислих частинок).

Звідси кількість завислих частинок визначається рівністю (53):

$$N = \frac{S}{k \cdot d} \quad (53)$$

Метод дозволяє встановити концентрацію твердих чи газоподібних домішок в рідинах, а також крапель мряки чи окремих часток у газі (димоміри).

4.2.5. Колориметричний метод ґрунтується на визначенні інтенсивності забарвлення проби у прохідному або відбитому світлі. Проба в даному методі являє собою продукт селективної реакції між речовиною, що визначається, і спеціально підібраним реагентом. Вимірювання може проводитись або через суб'єктивне порівняння забарвлення, або за допомогою фотоелементів.

Структурна схема рідинного газоаналізатора представлена на рис.18. Випромінювання від джерела проходить крізь світлофільтр і потрапляє в робочу і порівняльну камери, а далі надходить на відповідні приймачі випромінювання. Індикаторний розчин протікає з постійною швидкістю через обидві камери і абсорбер. Назустріч потоку розчину через абсорбер барботують аналіт. Компонент, що визначається, присутній в газі, взаємодіє з реагентом у розчині, викликаючи зміну оптичної щільності в робочій камері, пропорційну концентрації компонента.

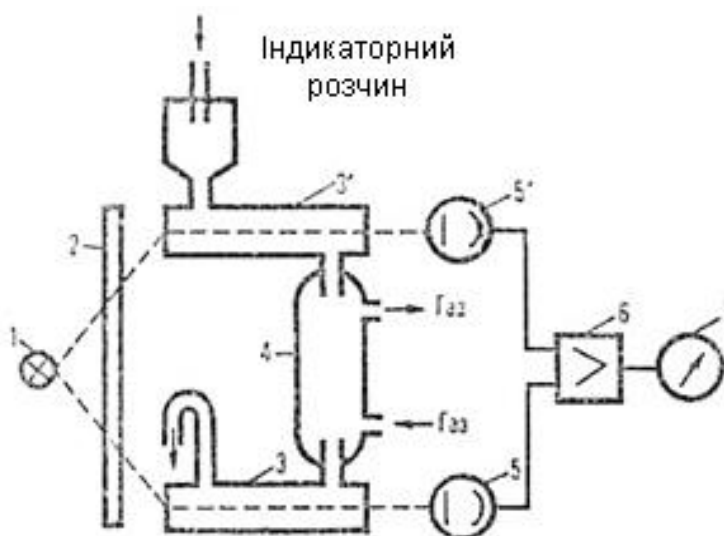


Рисунок 18 – Структурна схема колориметричного газоаналізатора.

1 – джерело випромінювання; 2 – світлофільтр, 3 і 3' – робоча і порівняльна камери; 4 – абсорбер, 5 і 5' – приймачі випромінювання; 6 – підсилювач; 7 – вторинний прилад

В результаті інтенсивність забарвлення в робочій камері змінюється, а в порівняльній камері – ні. Різниця (або відношення) сигналів робочого і порівняльних каналів є мірою концентрації газу, що визначається.

4.2.6. Спектральний метод базується на вибіркового випусканні або поглинанні різними речовинами випромінювання із заздалегідь відомими довжинами хвиль. Вибірковість поглинання газом електромагнітного випромінювання пов'язана з квантованою природою енергетичного спектру молекул, з яких складається даний газ.

Структурна схема ІЧ спектрального газоаналізатора представлена на рис.19. Випромінювання від джерела проходить через світлофільтр і модулятор, які вирізають зі спектру випромінювання вузький діапазон і поперемінно подають його в робочу та порівняльну камеру. В робочу камеру подається аналіт. Якщо в аналізованій суміші присутній компонент, що визначається, то в залежності від концентрації він поглинає частину випромінювання, і реєстрований сигнал на приймачі пропорційно змінюється.

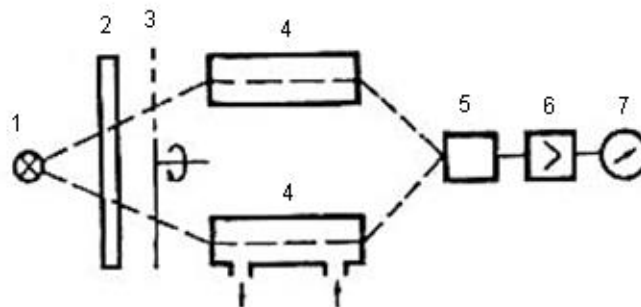


Рисунок 19 – Структурна схема ІЧ спектрального газоаналізатора.

1 – джерело випромінювання; 2 – світлофільтр; 3 – модулятор; 4 і 4' – робоча і порівняльна камери; 5 – приймач випромінювання; 6 – підсилювач; 7 – вторинний прилад

Джерелом випромінювання, зазвичай, служить нагріта спіраль з широким спектром випромінювання, рідше – ІЧ-лазер або світлодіод, що випромінює у вузькій області спектра. Якщо використовується джерело немонохроматичного

випромінювання, вибірковість визначення досягається за допомогою селективного приймача.

ІЧ спектральні газоаналізатори визначають вміст CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 в технологічних газах виробництва синтетичного аміаку, пари ряду розчинників в повітрі промислових приміщень, оксиди азоту, SO_2 , CO і вуглеводні у вихлопних газах автомобілів тощо. Ультрафіолетові газоаналізатори застосовують, головним чином, для автоматичного контролю вмісту C_{12} , O_3 , SO_2 , NO_2 , H_2S , ClO_2 , дихлоретану, зокрема у викидах промислових підприємств, а також для виявлення парів Hg , рідше $\text{Ni}(\text{CO})_4$, у повітрі промислових приміщень.

4.3. Каталітичні та калориметричні сенсори

4.3.1. Калориметричні (термокондуктометричні) методи. Теплові методи визначення складу газу засновані на залежності теплових властивостей газу від його хімічного складу або на визначенні температурних змін при різних фазових перетвореннях речовини. Звідси теплові методи визначення складу газу діляться на калориметричні (або термокондуктометричні) та каталітичні (або термохімічні). Якщо інформативним параметром є теплопровідність газу, то газоаналізатори, основані на цьому принципі, називаються термокондуктометричними. Якщо ж в газоаналізаторі вимірюється тепловий ефект хімічної реакції, в якій бере участь досліджуваний газ, то такий сенсор називається каталітичним.

Теплопровідність – це один із видів переносу теплоти від більш нагрітих частин тіла до менш нагрітих, що призводить до вирівнювання температури. При теплопровідності перенесення енергії в тілі, рідині чи газі здійснюється в

результаті безпосередньої передачі енергії від частинок, що мають більшу енергію, частинкам, що мають меншу енергію.

Здатність проводити тепло характеризується коефіцієнтом теплопровідності. Коефіцієнт теплопровідності – це кількість теплоти, що проходить крізь матеріал товщиною 1 м та площею 1 м² за одиницю часу при різниці температур на протилежних поверхнях 1 К. Коефіцієнт теплопровідності вимірюється в Вт/(м·К). Взагалі теплопровідність газів є значно меншою, аніж рідин, тому вони являються гарним тепло ізоляторами (для порівняння в газах менше 0,2 Вт/(м·К), у води – 0,58 Вт/(м·К), у міді – 407 Вт/(м·К)). Проте з табличних даних коефіцієнтів теплопровідності різних газів можна бачити, що їх значення для певних комбінацій газів сильно відрізняється, на чому і ґрунтується дія калориметричних сенсорів газу.

Принцип дії термокондуктометричних сенсорів газу ґрунтується на залежності теплопровідності газової суміші від її складу. Теплопровідність газових сумішей підпорядковується закону аддитивності:

$$\lambda = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot C_i \quad (54)$$

де λ – теплопровідність суміші, λ_i – теплопровідність i -того компонента, C_i – його концентрація, n – кількість компонентів.

Тому термокондуктометричні сенсори використовуються в основному для аналізу бінарних газових сумішей. Аналіз багатокомпонентних сумішей можливий лише за умови, що всі компоненти, крім досліджуваного, мають однакову теплопровідність.

В термокондуктометричних газоаналізаторах теплопровідність аналіту безперервно порівнюється з теплопровідністю повітря чи іншого газу. Однак треба враховувати залежність теплопровідності від температури, адже при певній температурі коефіцієнти теплопровідності обох компонентів можуть бути рівними і досліджуваний газ буде нерозрізненим. Наприклад, досить часто

в якості газу для порівняння використовують повітря і відомо, що для кисню при 490°C теплопровідність стає рівною теплопровідності повітря, а для аміаку – при 70°C . Тому вважається, що оптимальними температурним режимом роботи для газових сенсорів з порівняльним газом повітря є діапазон $80\ldots 100^{\circ}\text{C}$.

Калориметричні сенсори складаються з двох камер – герметична камера з еталонним газом (як правило, повітря) та відкрита робоча камера, в яку крім еталонного газу може потрапляти аналіт. В якості чутливих елементів використовують два однакові терморезистори, які нагріваються електричним струмом. Зміна концентрації досліджуваного компонента газової суміші в робочій камері призводить до зміни тепловіддачі терморезистора і відповідно до зміни його температури, а відтак і електричного опору. Наприклад, якщо теплопровідність аналіту вища, аніж повітря, то температура чутливого елемента зменшується, а якщо навпаки – збільшується. Ці зміни температури та опору відповідно пропорційні концентрації досліджуваного газу.

Даний метод аналізу газу використовується для вимірювання високих концентрацій сумішей бінарних газів і як правило підходить для дослідження газів з теплопровідністю набагато вищою або меншою, аніж у повітря, наприклад, метану, водню, бутану.

4.3.2. Каталітичні (термохімічні) методи. Всі хімічні реакції супроводжуються тепловим ефектом. При руйнуванні хімічних зв'язків в реагентах виділяється енергія, яка в основному йде на утворення нових хімічних зв'язків. При цьому виділяють 2 типи реакцій:

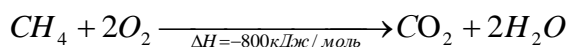
- екзотермічні реакції, які супроводжуються виділенням тепла,
- ендотермічні реакції, які супроводжуються поглинанням тепла.

Каталіз – це вибіркове прискорення одного з можливих напрямків хімічних реакцій. Каталізатор – це речовина, що прискорює хімічну реакцію в певному напрямку, сама при цьому вступає в багатократну взаємодію з учасниками реакції та відновлює свій склад після кожного циклу хімічних

взаємодій. Каталізатор утворює з молекулою одного з реагентів проміжне з'єднання, в якому ослаблені хімічні зв'язки, що полегшує його реакцію з другим реагентом.

Принцип дії каталітичних газоаналізаторів ґрунтується на вимірюванні теплового ефекту реакції, в якій бере участь досліджуваний газ, тому такі сенсори, як правило, використовуються для реєстрації газів згорання. В їх основі лежить явище згорання досліджуваного газу на повітрі та вимірюванні тепла, що при цьому виділяється.

Наприклад, процес згорання метану відбувається згідно реакції:



Для прискорення процесу згорання використовують каталізатори, наприклад, платину. Платинова проволока слугує одночасно для нагріву, каталізу та реєстрації температури. Спіраль з платинової проволоки нагрівають до температури згорання газової суміші, пропускаючи через неї електричний струм. За рахунок тепла, що виділяється при згоранні газу, температура проволоки та її опір зростають.

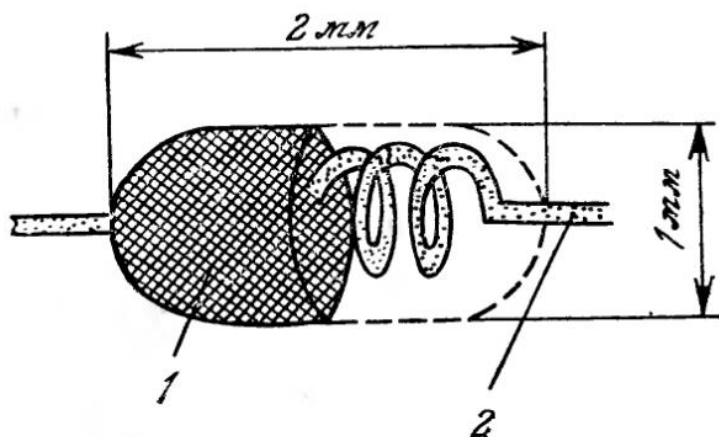


Рисунок 20 – Структура каталітичних сенсорів пелісторного типу.

1 – каталізатор паладія на керамічній основі Al_2O_3 , 2 – платинова спіраль.

Слід відмітити, що каталітичні властивості платини проявляються при температурі 1000°C , а тому їй на заміну прийшли родій та паладій, які

працюють за значно нижчих температур. Крім того, потрібно було рознести в просторі (відокремити) каталізатор від нагрівача та терморезистора. Тому структура більшості каталітичних сенсорів на сьогодні має пелісторну структуру (кулькоподібну) (рис.20). При проходженні горючого газу чи суміші по поверхні каталізатора, виникає горіння. Теплота, що при цьому виділяється, підвищує температуру керамічної кульки. Це в свою чергу призводить до зміни опору платинової спіралі. В результаті зміна опору спіралі прямо пропорційна концентрації горючого газу.

Даний метод застосовують в приміщеннях, де можливою є поява лише одного газу. Наприклад, для визначення наявності метану в шахті.

Контрольні запитання

1. Що таке гігрометр? Які види гігрометрів Ви знаєте?
2. В яких одиницях вимірюють вологість газу?
3. Що являє собою резистивний метод вимірювання вологи?
4. В чому полягає ємнісний метод вимірювання вологи?
5. Який матеріал називається гідрофобним? Наведіть приклади таких матеріалів.
6. Який матеріал називається гідрофільним? Наведіть приклади таких матеріалів.
7. Як змінюються характеристики гідрофільного та гідрофобного матеріалу при поглинанні вологи?
8. Від яких параметрів залежить кількість поглинутої вологи гідрофільним матеріалом?
9. Дайте визначення поняттям “адсорбція”, “абсорбція”, “адсорбент”, “адсорбтив”, “адсорбат”, “десорбція”.
10. Які види адсорбції Ви знаєте? Порівняйте їх між собою.

11. На чому ґрунтуються оптичні методи вимірювання концентрації та складу газової суміші?
12. Які параметри електромагнітної хвилі змінюються при проходженні крізь простір з рівномірним розподілом досліджуваної речовини?
13. Які Ви знаєте різновидності оптичних методів вимірювання концентрації та складу газової суміші?
14. В чому полягає рефрактометричний метод аналізу газової суміші?
15. Який закон лежить в основі поляриметричного методу аналізу речовини?
16. На чому ґрунтується нефелометричний метод аналізу газової суміші? Вкажіть області його застосування.
17. В чому полягає колориметричний метод аналізу речовини?
18. Поясніть фізичну суть спектрального методу аналізу газів та рідин.
19. Що таке абсорбційна спектроскопія? Яке її практичне значення?
20. Напишіть математичний вираз закону Ламберта-Бугера-Берра. Який його фізичний зміст?
21. На основі якого явища працюють термокондуктометричні газові сенсори?
22. Намалюйте структуру каталітичних сенсорів газу.
23. Яка реакція лежить в основі роботи каталітичних газових сенсорів?
24. Якою є структура каталітичних сенсорів газу пелісторного типу?
25. В чому полягає гравіметричний метод визначення сорбції газу?
26. Наведіть переваги та недоліки напівпровідникових газових сенсорів.
27. Який ефект лежить в основі роботи резистивних газових сенсорів?
28. Перелічіть матеріали, які використовуються для синтезу резистивних газових сенсорів.
29. Яким чином здійснюється десорбція газів з робочої поверхні напівпровідникових газових сенсорів?
30. В чому полягає принцип дії газових сенсорів на основі МДН структур? З яких матеріалів виготовляють затвор в таких приладах?

31. Який параметр переходу напівпровідник-метал змінюється в результаті сорбції газів?
32. В чому полягає принцип дії гетероперехідних газових сенсорів?
33. Зобразіть енергетичну діаграму процесу хемосорбції акцепторного та донорного газу напівпровідником n-типу.
34. Зобразіть енергетичну діаграму процесу хемосорбції акцепторного та донорного газу напівпровідником p-типу.
35. Порівняйте між собою різні види напівпровідникових газових сенсорів.

РОЗДІЛ 5.

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ СЕНСОРІВ ФІЗІОЛОГІЧНИХ РІДИН

5.1. Електрохімічні сенсори

5.1.1. Основи електрохімії. Електрохімія – це наука, що досліджує процеси взаємного перетворення хімічної та електричної форм енергії. Електрохімія та електрохімічні реакції мають визначне не лише теоретичне, а й практичне значення. Однією із задач електрохімії є розробка методів захисту металів від корозії. Електроліз використовується в кольоровій та чорній металургії для вилучення металів з руд та їх очищення (таким чином синтезують алюміній, магній, титан, цирконій, уран тощо). В хімічній промисловості електрохімічні реакції використовуються для синтезу хлору, фтору, хлоратів, альдегідів, хімічно чистого водню та кисню тощо. В гальванотехніці електрохімія стає в нагоді для нанесення металевого покриття. Крім того, широко застосовуються хімічні джерела струму (акумулятори), принцип дії яких ґрунтується на електрохімічних законах. Нова галузь хемотроніка займається створенням електрохімічних перетворювачів інформації. Електрохімічні методи лежать в основі сучасних методів аналізу органічних та неорганічних рідин, зокрема фізіологічних, тобто такі методи мають широке застосування в харчовій промисловості та медицині. Отже, області застосування електрохімії є досить різноманітними.

5.1.2. Електрохімічні реакції та умови їх протікання. Для того, щоб встановити особливості електрохімічних реакцій та умови їх протікання, слід розглянути особливості хімічних реакцій та встановити відмінності між ними. Для цього розглянемо реакцію:



Дана реакція передбачає перехід електрона від міді до заліза. При цьому мідь окислюється (відновник), а залізо відновлюється (окисник). Якщо ця реакція буде відбуватись як хімічний процес, то буде характеризуватись рядом особливостей: реакція можлива тільки в результаті зіткнення її учасників один з одним; шлях, який долає електрон при такому переході, дуже малий; зіткнення можуть відбуватися в будь-яких точках реакційного простору і при будь-яких взаємних положеннях реагуючих частинок; енергетичний ефект хімічних реакцій проявляється у вигляді теплоти.

В електрохімічних реакціях, які пов'язані з отриманням чи віддачею електричної енергії, обов'язковим є протікання струму. Для цього учасники реакції не вступають у безпосередній контакт між собою, а мають бути просторово розмежовані. Натомість вони вступають в контакт з електродами, які з'єднані між собою металевим провідником. Таким чином, в електрохімічних реакціях електрони передаються від відновника до окисника по спеціальному шляху. Для того, щоб струм протікав неперервно, необхідно забезпечити протікання струму і через реакційний простір, який складається з учасників реакції та спеціально доданих сполук, що характеризуються високою іонною провідністю. Тому можна виділити наступні особливості електрохімічних реакцій: учасники реакції просторово розмежовані; електрон долає значний шлях; реакція характеризується чіткою направленістю та енергетичним ефектом є електрична енергія. Для протікання електрохімічної реакції необхідною є спеціальна електрохімічна система, яка називається електрохімічною коміркою.

Електрохімічна комірка являє собою два електроди, розташовані в електроліті, завдяки яким здійснюється обмін електронами між учасниками реакції (рис.21). Електроди виготовляються, як правило, з провідного матеріалу (платини, графіту тощо). Комірка містить також металевий провідник (провідник I роду), який з'єднує електроди та забезпечує проходження струму в

системі через зовнішнє коло. Внутрішнє коло електрохімічної комірки реалізується через електроліт – провідник II роду. Електроліти в розчині чи розплаві складаються повністю або частково з іонів і характеризуються іонною провідністю. Таким чином, носіями заряду в електродах є електрони, а в електролітах – іони.

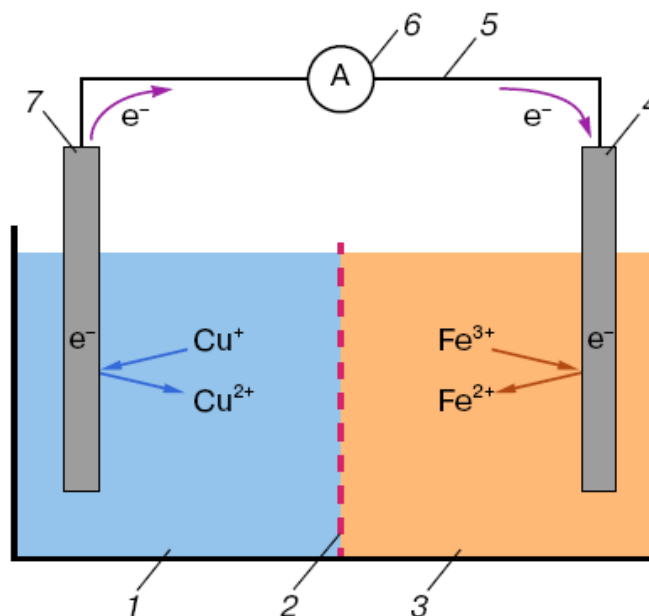


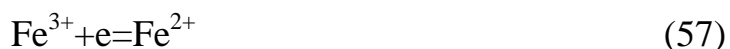
Рисунок 21 – Схема електрохімічного кола, в якому протікає реакція (55):

1 – анодне відділення, 7 – анод, 2 – іонопроникна мембрана (сольовий мостик),
3 – катодне відділення, 4 – катод, 5 – металевий провідник, 6 – амперметр

Для того, щоб здійснити реакцію (55) електрохімічним шляхом, необхідно створити два відділення – анодне та катодне, які розділені іонопроникною мембраною (соляним мостиком), яка не перешкоджає руху іонів, але попереджає перемішуванню розчинів. В перше відділення необхідно налити розчин CuCl_2 , а в інше – FeCl_3 . В кожне з відділень необхідно помістити по інертному електроду (наприклад, платиновому) та замкнути металевим провідником. В результаті в такій системі потече струм. Іони Cu^+ будуть віддавати електрони платиновому електроду, а самі перетворюватимуться на

іони Cu^{2+} . Далі електрони через зовнішнє коло переходитимуть іонам Fe^{3+} , які ставатимуть при цьому іонами Fe^{2+} .

В результаті реакція (55) розпадається на 2 напівреакції (56) та (57) – реакція окислення (реакція, що супроводжується відщепленням електронів) та реакція відновлення (реакція, що супроводжується приєднанням електронів). Електрод, на якому відбувається реакція окислення, називається анодом, а електрод, на якому відбувається реакція відновлення – катод. Атоми або іони, які в даній реакції приєднують електрони, називаються окисниками, а які віддають електрони – відновниками.



5.1.3. Електродний потенціал. На межі поділу електроно- та іонопровідних фаз виникає різниця потенціалів внаслідок переходу заряджених частинок з однієї фази в іншу. Ця різниця потенціалів називається електродним потенціалом. Різниця потенціалів двох електродів становить електрорушійну силу (ЕРС) електрохімічної комірки і в загальному випадку дорівнює:

$$\text{ЕРС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} \quad (58)$$

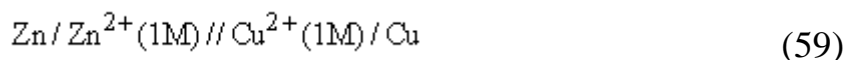
Однак виміряти чи розрахувати скачок потенціалу на кожній, окремо взятій границі принципово неможливо. Тому ввели поняття стандартного електродного потенціалу. Стандартний електродний потенціал – це такий потенціал, який виникає на межі металу з розчином його іонів при концентрації останніх 1 моль/л. При цьому визначається цей потенціал як ЕРС електрохімічної комірки, що складається з досліджуваного електрода та стандартного (водневого).

За величиною стандартного електродного потенціалу всі метали розміщені в ряд, за допомогою якого можна встановити, в якому напрямку піде реакція. Стандартний електродний потенціал має додатнє значення, якщо він є більш додатнім, аніж потенціал водневого електроду і від’ємним, якщо його

потенціал більш від'ємний, аніж потенціал водневого електроду. Чим більш додатній стандартний електродний потенціал, тим більшим окисником він є. За таблицею стандартних електродних потенціалів також можна розрахувати ЕРС електрохімічної комірки за формулою (58).

5.1.4. Типи електрохімічних комірок. Електрохімічні комірки бувають двох типів – гальванічні та електролітичні (електролізери). В гальванічному елементі хімічні реакції на межі поділу електрод-електроліт протікають самочинно, а в електролітичній комірці – при використанні зовнішнього електричного джерела живлення. В гальванічному елементі має місце перетворення хімічної енергії в електричну, а в електролізері – перетворення електричної енергії в хімічну.

Умовне позначення електрохімічної комірки має наступний вигляд:

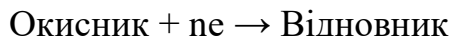


де межа поділу між електролітом та електродом позначається однією косою лінією, соляний місток – двома косими лініями, М – молярна концентрація розчину.

5.1.5. Електрохімічні сенсори. Електрохімічний сенсор являє собою фактично систему провідників, які поміщаються в досліджуване середовище (рідину). При цьому один з електродів називається індикаторним (електрод, який поміщається в досліджуваний розчин), а інший – електрод порівняння (це електрод, відносно якого вимірюється потенціал індикаторного електроду). В якості електроду порівняння використовують водневий, який на практиці замінюється хлорсрібляним (AgCl) або каломельним електродом (Hg_2Cl_2).

Електрохімічні процеси в досліджуваному розчині супроводжуються появою або зміною ЕРС, чи зміною величини струму, що проходить крізь розчин. Тому за принципом дії електрохімічні сенсори поділяються на три основних групи: потенціометричні, амперметричні та кондуктометричні.

5.1.6. Закон Нернста. При зануренні металевого електроду в електроліт на його межі поділу відбуваються окисно-відновні реакції за схемою:



В результаті виникає електродний потенціал, який відрізняється від стандартного електродного потенціалу тим, що останній вимірюється за стандартних умов (температура та концентрація іонів в розчині). Якщо вимірювання проводяться за нестандартних умов, то даний потенціал визначається законом Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (60)$$

де E – електродний потенціал, E^0 – стандартний електродний потенціал, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура, n – кількість електронів, що приймають участь в реакції, F – постійна Фарадея, a – активність іона (Ox та Red – окисленої та відновленої форми), яка в свою чергу визначається як:

$$a = kC \quad (61)$$

де k – коефіцієнт активності йону, що залежить від концентрації інших іонів у розчині, C – концентрація іонів. У випадку низько концентрованого розчину $k=1$ і $a=C$.

На практиці частіше користуються формулою Нернста з десятковим логарифмом:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (62)$$

Розглянемо застосування даного закону на прикладі реакції:



У виразі (63) Mg^{2+} – окислена форма, Mg – відновлена форма. Концентрація відновленої форми (атомів) дорівнює 1. Звідси згідно закону Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg[Mg^{2+}]$$

Звідси видно, що вимірюваний електродний потенціал пропорційний концентрації іонів магнію в електроліті. Якщо ж концентрація іонів магнію в розчині становитиме 1 моль/л, то будуть забезпечені стандартні умови і вимірюваний електродний потенціал дорівнюватиме стандартному електродному потенціалу.

5.1.7. Потенціалометричні методи визначення складу рідин.

Потенціалометричні методи ґрунтуються на використанні закону Нернста, який встановлює залежність електродного потенціалу від концентрації іонів в розчині. Суть метода полягає у вимірюванні різниці потенціалів між індикаторним електродом та електродом порівняння при відсутності струму в електрохімічній комірці. Класифікація потенціалометричних методів аналізу рідин наведена на рис.22.

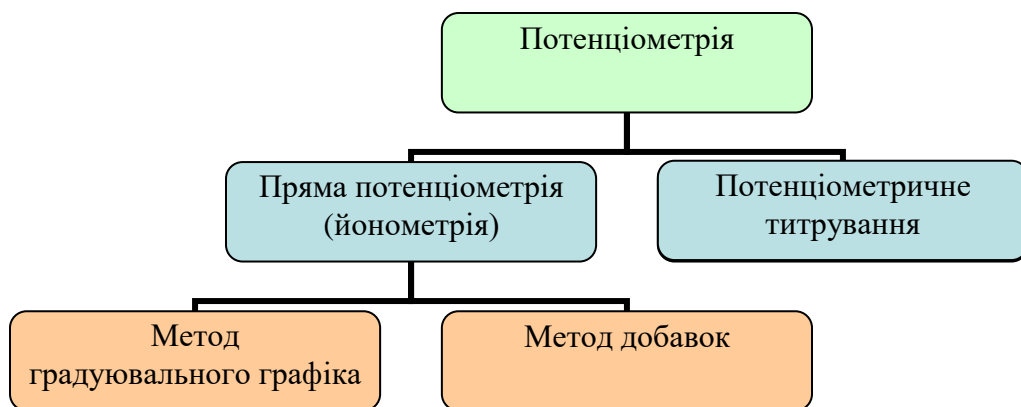


Рисунок 22 – Класифікаційна діаграма потенціалометричних методів аналізу рідин

Метод прямої потенціометрії (йонOMETрії) ґрунтується на визначенні концентрації досліджуваного іона за величиною ЕРС електрохімічного кола. Для визначення концентрацій за виміряною величиною ЕРС в йонOMETрії

найбільш часто використовують два методи: метод градувального графіка та метод добавок.

В методі градувального графіка спочатку готують серію стандартних розчинів, вимірюють ЕРС кола і будують графік в координатах: $EPC = f(\lg C)$ (рис.23). Потім цим графіком користуються щоразу, коли потрібно встановити концентрацію розчину тієї ж хімічної природи, однак невідомої концентрації. Для цього вимірюють ЕРС кола з досліджуваним розчином і за градувальним графіком визначають його концентрацію.

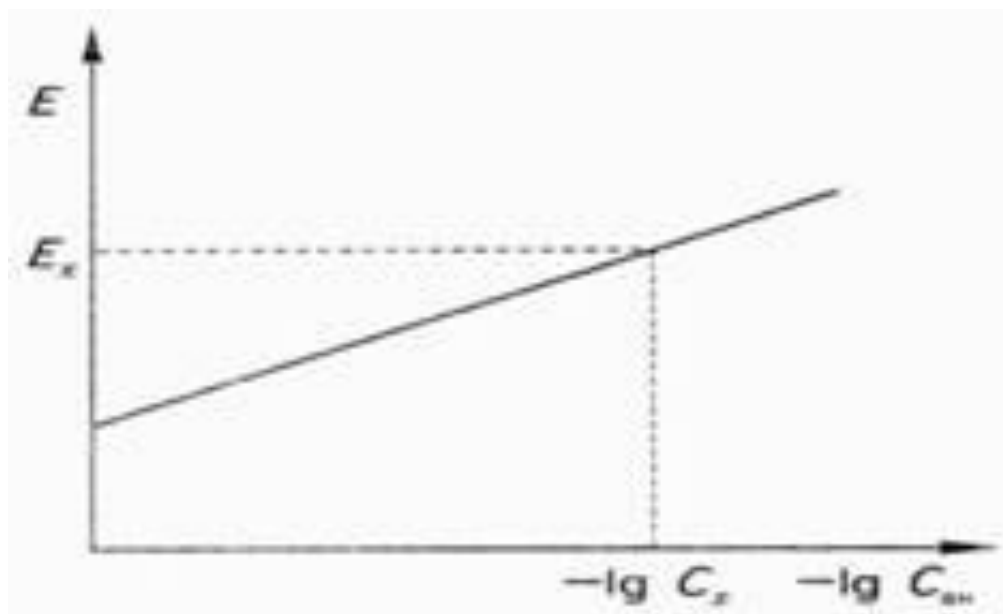


Рисунок 23 – Приклад градувального графіку серії стандартних розчинів

В методі добавок вимірюють ЕРС кола з досліджуваним розчином, а потім в нього вводять точно відомий об'єм (добавку) стандартного розчину та знову вимірюють ЕРС. За величиною зміни ЕРС розраховують концентрацію досліджуваного розчину на основі закону Нернста:

$$C_{\text{досл}} = (C_{\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}}) / V_{\text{досл}} (10^{\Delta E / S} - 1) \quad (64)$$

де $C_{\text{доб}}$ – концентрація добавленого стандартного розчину; $V_{\text{доб}}$ – об'єм добавленого стандартного розчину; $C_{\text{досл}}$ – концентрація досліджуваного

розчину, V досл – об'єм досліджуваного розчину; ΔE – зміна ЕРС; S – крутизна електродної функції індикаторного електрода.

Потенціометричне титрування – це один із методів кількісного аналізу, що ґрунтується на вимірюванні кількості реагента, який повністю прореагує з аналітом (аналізованою речовиною). Розглянемо приклад визначення кількості соляної кислоти в розчині методом титрування. Для цього в якості реагента підбирається речовина, що взаємодіє з аналітом. В даному випадку таким реагентом може бути КОН, який потрохи додається до розчину для зняття кривої титрування (рис.24). На кривій титрування визначається точка еквівалентності, що відповідає кількості реагента, за якої аналіт прореагує повністю (без надлишку або недостатчі). Потенціометричне титрування ґрунтується на індикації точки еквівалентності за зміною ЕРС потенціометричної комірки в ході титрування. Поблизу точки еквівалентності має місце різка зміна потенціалу.

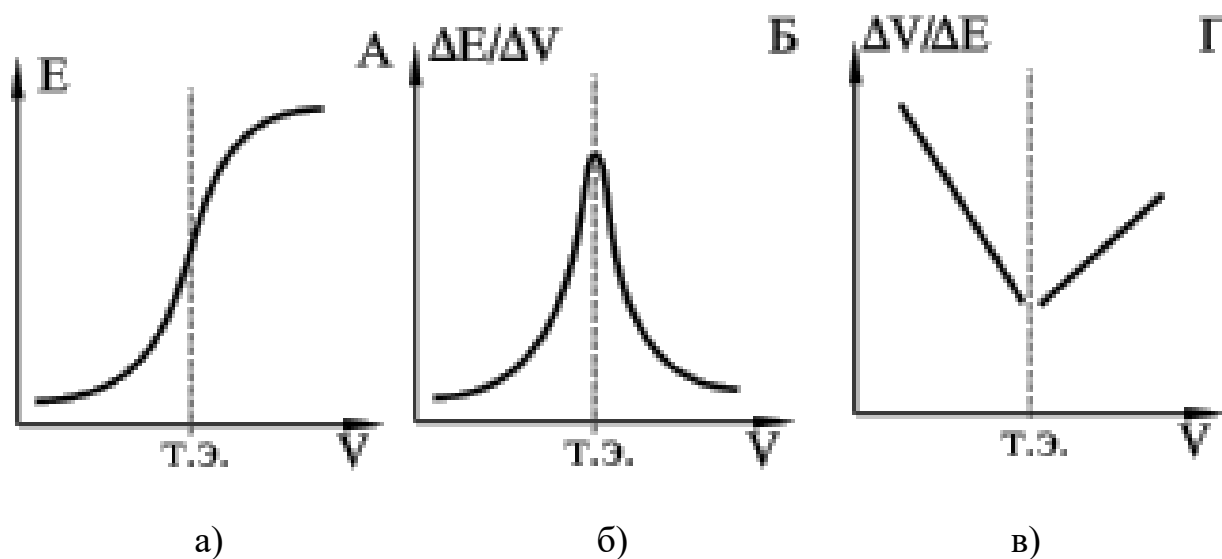


Рисунок 24 – Види кривих потенціометричного титрування: а – інтегральна крива титрування, б – диференційна крива титрування, в – крива Грана

Найбільш часто використовують наступні види кривих титрування:

– Інтегральна крива титрування, її будують в координатах: $E - V_T$ (об'єм титранту). Точку еквівалентності визначають як середину стрибка титрування шляхом побудови дотичних (рис. 24, а).

– Диференційна крива титрування, її будують в координатах: $\Delta E / \Delta V - V_T$, де ΔE – зміна ЕРС при зміні об'єму титранту ΔV . Точка еквівалентності визначається за максимумом кривої титрування (рис. 24, б).

– Крива Грана; її будують в координатах $\Delta V / \Delta E - V_T$. Точка еквівалентності визначається за мінімумом кривої титрування (рис. 24, в).

Визначивши точку еквівалентності, тобто кількість КОН, яка повністю прореагувала з аналітом (соляною кислотою), можна розрахувати кількість соляної кислоти за рівнянням $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Потенціометричне титрування дозволяє проводити визначення концентрації розчинів з точністю, що перевищує точність методів прямої потенціометрії. Крім того, даний метод є незамінним у випадку аналізу мутних та забарвлених розчинів а також шляхом підбору титрантів можливе визначення речовин, для яких на даний час відсутні йоноселективні електроди.

5.1.8. Йоноселективні електроди. В потенціометрії використовують два типи електродів: електроннообмінні та йонообмінні або йоноселективні. Електроннообмінні електроди являють собою інертні електроди, виготовлені з платини, золота тощо, на яких відбуваються окисно-відновні реакції з обміном електронами. При використанні електроннообмінних електродів вимірювана ЕРС електрохімічної комірки свідчитиме про концентрацію всіх іонів даного знаку, не залежно від їх природи. Однак в розчині можуть бути присутні іони одного знаку, але різної природи. Наприклад, в сечі присутні іони калію, натрію, водню тощо, вміст яких потрібно визначати окремо. Для цього використовуються йоноселективні електроди, на яких відбувається обмін іонами певної природи, а отже, ЕРС електрохімічної комірки свідчитиме про

концентрацію даного виду іонів. Таким чином, йоноселективний електрод – це електрод, який забезпечує електрохімічній комірці вибіркове вимірювання концентрації іонів певних хімічних елементів у розчинах. Основним структурним елементом йоноселективного електроду є йоночутлива мембрана, тому такі електроди називаються ще мембранними. Розглянемо структуру електрохімічної комірки з йоноселективним електродом (рис.25).

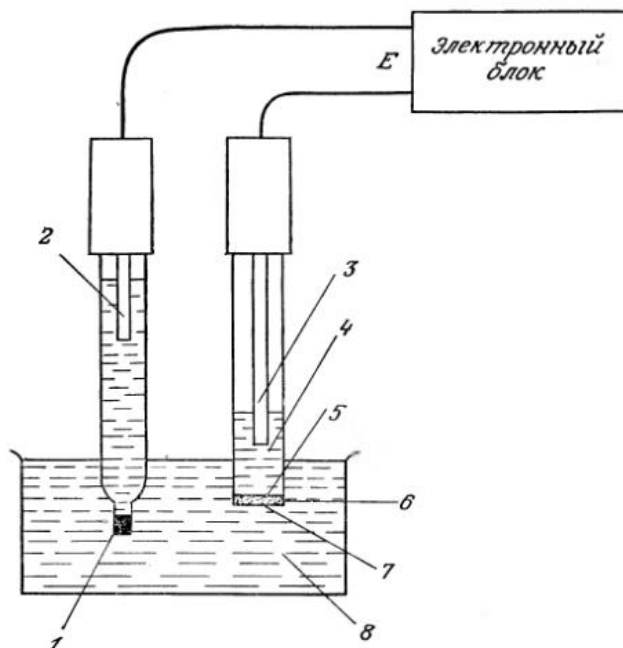


Рисунок 25 – Будова електрохімічної комірки з йоноселективним електродом

На рис.25 наведена електрохімічна комірка з йоноселективним електродом (1 – 7) та досліджуваний розчин 8. Така електрохімічна комірка складається з соляного мостику 1, електроду порівняння 2 та йоноселективного електроду (3 – 5), який являє собою внутрішній електрод порівняння 3, занурений в внутрішній електроліт 4 і відгороджений від досліджуваного розчину йонселективною мембраною 5. Наведена електрохімічна комірка відрізняється від звичайної гальванічної комірки лише наявністю мембрани, яка забезпечує селективність до іонів певної природи поблизу індикаторного електроду.

Йоноселективні електроди виготовляють з твердими мембранами, скляними мембранами та рідинними мембранами. Прикладом застосування іоноселективного електроду зі скляною мембраною є рН-вимірювач.

рН-метри – це найбільш поширений клас електрохімічних приладів, який вимірює кислотність розчину, тобто його рівень рН. рН – це водневий показник, що показує міру активності іонів водню в розчинах, тобто міру їх концентрації. рН кислотних розчинів <7 , а лужних розчинів $\text{pH} > 7$. Кількісно рівень кислотності визначається як від’ємний логарифм активності іонів водню в даному розчині:

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}^+}) \quad (65)$$

Відомо, що вода дисоціює на іони H^+ та OH^- . Для дистильованої води та нейтральних розчинів активність обох груп іонів співпадає. В кислому середовищі $a_{\text{H}^+} > a_{\text{OH}^-}$. В лужних розчинах – навпаки. Водночас для даної температури добуток цих активностей залишається постійним як для води, так і для водних розчинів і називається іонним добутком води:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \quad (66)$$

Встановлено, що за кімнатної температури йонний добуток води дорівнює 10^{-14} моль/л. Звідси в нейтральному середовищі активність іонів водню чи гідроксильних груп становить 10^{-7} моль/л, а це відповідає рН 7. Коли ж в розчині надлишок іонів водню, то його концентрація є більшою (наприклад, 10^{-4} моль/л), то рН є меншим 7 (відповідно 4). Таким чином, за кімнатної температури рН змінюється від 0 до 14.

5.1.9. Амперометричні методи визначення складу рідин.

Амперометричні методи ґрунтуються на вимірюванні струму в електрохімічній комірці при постійній напрузі, який пропорційний концентрації іонів в розчині. В амперметричному сенсорі при прикладенні напруги між індикаторним електродом та електродом порівняння спотерігається електроліз. Конструктивно

такий сенсор не відрізняється від потенціометричного типу сенсора. Так само розрізняють пряму амперметрію та амперметричне титрування, причому в останньому випадку точка еквівалентності визначається за різкою зміною струму в процесі титрування.

В амперметрії використовують кисневий електрод, що призначений для визначення вмісту газу, розчиненого у рідині. Кисневий зонд складається з платиного катоду та срібляного аноду, вкритого хлоридом срібла, які розташовані в електроліті на основі хлориду калію. Ця система відокремлена від досліджуваного середовища тонкою мембраною, яка пропускає іони кисню. На електроди подається постійна напруга (на рівні 600-700 мВ). Кисень, який крізь мембрану потрапив в електроліт, відновлюється на катоді. В результаті струм в електрохімічній комірці обумовлений концентрацією відновленого на катоді кисню, а отже вмісту кисню в досліджуваній рідині.

5.2. Біосенсори

В загальному випадку всі сенсори можна розділити на три групи: фізичні сенсори (для визначення фізичних параметрів стану – тиску, температури, часу тощо), хімічні сенсори (для якісного та кількісного визначення хімічних речовин) та біосенсори, які відрізняються від попереднього виду лише тим, що досліджувана речовина визначається в ньому за допомогою матеріалу біологічної природи. Області використання біосенсорів: клінічна діагностика (для проведення біохімічного аналізу крові та сечі), контроль на виробництві (для контролю якості продукції в харчовій та пивоварній галузі), охорона навколишнього середовища (для контролю у повітрі, воді та ґрунті наявності пестицидів, нітратів, фосфатів тощо).

Будь-який хімічний сенсор складається з елементу розпізнавання, трансд'юсера та приладу обробки сигналу (рис.26). Трансд'юсер – це перетворювач змін фізичної чи хімічної природи у вимірюваний сигнал. В якості трансд'юсера в біосенсорі можуть бути використані всі три класи електрохімічних комірок – потенціометрична, амперометрична та кондуктометрична.

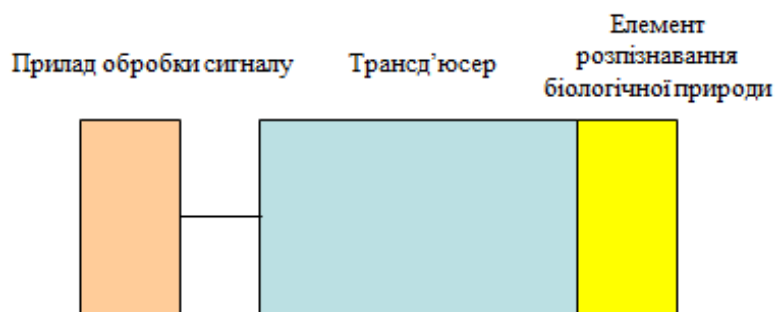


Рисунок 26 – Схематична будова біосенсора

В біосенсорах елементами, які розпізнають аналіт, є біологічні об'єкти. Головна вимога до таких об'єктів – розпізнавати лише один субстрат серед багатьох, тобто вступати в взаємодію лише з одним типом реагенту в суміші, забезпечуючи сенсору задовільний рівень селективності. Такій вимозі відповідають чотири типи біологічних об'єктів: ферменти, антитіла, нуклеїнові кислоти, рецептори. Найчастіше в біосенсорах використовують ферменти. Ферменти або ензими – це органічні каталізатори, які мають білкову природу, тобто складаються з поліпептидів, і які каталізують більшість хімічних реакцій, що відбуваються в живих організмах.

Як же працює біосенсор на основі ферментів? В ході каталізу під дією ферментів відбуваються реакції окислення та відновлення, що може бути виявлено електрохімічними методами. Наведемо декілька прикладів ферментів, які застосовуються в біосенсорах. Глюкозооксидаза забезпечує сенсору високу селективність до глюкози в крові, де присутні й інші вуглеводні.

Поліфенолооксидаза застосовується для визначення рівня поліфенолів, від якого залежить прозорість пива.

Елемент розпізнавання певним способом з'єднують з трансд'юсером або кажуть “іммобілізують на поверхні сенсора”. Розрізняють наступні типи іммобілізації: адсорбція на поверхні трансд'юсера, капсулювання, включення в полімер, зшивання, ковалентне зв'язування. В першому типі іммобілізації біоматеріал адсорбується на поверхні електроду, при цьому мають на увазі фізичну адсорбцію. Під час капсулювання елемент розпізнавання розташовують поблизу електроду між двома мембранами. Включення в полімер передбачає те, що біоматеріал вносять в матрицю геля, пасти чи полімера і тоді наносять на електрод. Тип іммобілізації зшивання передбачає те, що біоматеріал кріпиться з трансд'юсером методом зшивання за допомогою проміжних реагентів. Під час ковалентного зв'язування біоматеріал може наноситись безпосередньо на електрод і вступати з ним у хімічний зв'язок. Тип іммобілізації визначає термін служби біосенсора (від 1 доби до 1 року).

Розглянемо конкретні приклади біосенсорів потенціометричного типу.

Біосенсор з рН-електродом – це сенсор потенціометричного типу з водневим електродом, на мембрані якого іммобілізовано фермент. Принцип дії такого біосенсора ґрунтується на вимірюванні зміни рН в результаті хімічних перетворень.

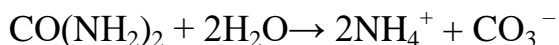
Так, вимірювання глюкози здійснюється за допомогою ферменту глюкозооксидази, під дією якої глюкоза перетворюється в глюконову кислоту, що призводить до зменшення рН розчину:



Біосенсор з (аміако-) йоночутливим електродом може відслідковувати перетворення, в результаті яких утворюється аміак. За допомогою такого сенсора можна визначати вміст аспартаму, який під дією ферменту аспартази зазнає перетворень з утворенням аміаку:



Біосенсор з іоночутливим електродом, який є чутливим до вуглекислого газу, реагує на речовини, які під дією ферментів зазнають перетворень з утворенням вуглекислого газу. За допомогою такого сенсора можна визначати вміст мочевины:



Розроблено також амперометричні біосенсиори, які здатні визначати глюкозу, лактат та холестерин.

Контрольні запитання

1. Вкажіть на принципові відмінності хімічних та електрохімічних процесів.
2. Що собою являє електрохімічна комірка?
3. Які види електрохімічних комірок Ви знаєте?
4. Що таке стандартний електродний потенціал?
5. В чому суть потенціометричних методів аналізу рідин?
6. Які різновиди потенціометричних методів аналізу рідин Ви знаєте?
7. Що таке електроннообмінний та іоноселективний електрод?
8. Що собою являє амперометричний метод аналізу рідин?
9. В чому полягає метод потенціометричного титрування?
10. Що собою являє точка еквівалентності в різних методиках потенціометричного титрування?
11. Запишіть закон Нернста та наведіть приклад його застосування до аналізу рідин.
12. Що собою являє рН-метр?
13. Якою є структура електрохімічного сенсора?
14. Що собою являє біосенсор? Яка його головна відмінність від електрохімічного сенсора?

15. Які біологічні матеріали використовуються для побудови біосенсорів в якості елементів розпізнавання?
16. Які типи іммобілізації елементів розпізнавання Ви знаєте?
17. Як працює біосенсор на основі ферментів?
18. Розкажіть, як здійснюється вимірювання глюкози за допомогою ферменту глюкозооксидази.
19. Яким чином працює біосенсор для визначення мочевины?
20. Яким чином працює біосенсор для визначення аспартаму?

РОЗДІЛ 6.

ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РОБОТИ СЕНСОРІВ РАДІОАКТИВНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

6.1. Види та параметри високоенергетичного випромінювання

6.1.1. Види високоенергетичного випромінювання. До жорсткого електромагнітного випромінювання відносять: крайнє ультрафіолетове випромінювання, рентгенівське випромінювання та гамма випромінювання.

Радіоактивне випромінювання – це випромінювання, яке супроводжує явище радіоактивності (радіоактивного розпаду). Радіоактивність – це явище мимовільного перетворення нестійкого ізотопу хімічного елементу в інший ізотоп (зазвичай іншого елемента) шляхом випромінювання гамма-квантів, елементарних частинок (α - та β -частинки) або ядерних фрагментів (нейтронів). Тобто радіоактивне випромінювання виникає в результаті ядерних перетворень, тому його ще називають ядерним випромінюванням.

Іонізаційне випромінювання – це випромінювання, яке здатне іонізувати матеріали (повітря, воду, метали, будівельні матеріали, людський організм тощо). Іонізуючою дією характеризуються рентгенівське випромінювання та ядерне випромінювання. Іонізаційне випромінювання поділяють умовно на групу корпускулярного випромінювання та групу хвильового випромінювання.

До групи корпускулярного випромінювання відносять:

1. альфа-випромінювання (потік альфа-частинок, що являють собою ядра гелію),
2. бета-випромінювання (потік бета-частинок, що являють собою електрони з високою енергією),
3. нейтроне випромінювання (потік нейтронів).

До групи хвильового випромінювання відносять:

1. гамма-випромінювання (потік гамма-променів),
2. рентгенівське випромінювання (потік ікс-променів).

Альфа-частинки складаються з двох протонів та двох нейтронів, характеризується зарядом, рівним двом зарядам електрона, та масою, що перевищує масу електрона в 7000 разів, тому альфа-випромінювання характеризується підвищеною іонізуючою здатністю, і як результат найменшою проникною здатністю (довжина пробігу на повітрі складає 3 – 10 см, в рідких та твердих середовищах – долі мм, тому для захисту від цього випромінювання досить листа цупкого паперу або навіть одягу).

Бета-частинки характеризується зарядом та масою одного електрона, тому бета-випромінювання характеризується значно нижчою іонізуючою здатністю, і як результат більшою проникною здатністю (довжина пробігу на повітрі складає 20 м, в рідких та твердих середовищах – 1-3 см, тому від цього випромінювання захищать вікна приміщення чи автомобіля, а одяг лише на 50%).

Нейтрони характеризуються нульовим зарядом та масою, рівною масі протона. Нейтронне випромінювання через відсутність заряду частинок взагалі характеризується великою уражаючою дією, оскільки легко проникає в ядра атомів. Від цього випромінювання захищають водневовмісні матеріали – парафін, поліетиленова плівка, вода тощо.

Гамма-випромінювання як електромагнітне випромінювання поширюється зі швидкістю світла, тому воно характеризується мінімальною іонізуючою здатністю, однак максимальною проникною здатністю. Для того, щоб послабити це випромінювання вдвічі, необхідно води 23 см, бетону 10 см, сталі 3 см.

Рентгенівське випромінювання також є електромагнітним випромінюванням і відрізняється від гамма-випромінюванням в першу чергу

природою виникнення (Х-промені виникають в результаті гальмування швидких електронів), а також воно характеризується меншою проникною здатністю. Тому саме рентгенівське випромінювання використовується для діагностики людського організму, а не гамма-промені.

6.1.2. Параметри радіації та одиниці вимірювання. Потік іонізуючого випромінювання – це відношення кількості іонізуючих частинок, що проходять крізь поверхню за певний інтервал часу, до величини цього інтервалу, $[\text{с}^{-1}]$.

Густина потоку іонізуючого випромінювання – це відношення потоку іонізуючого випромінювання до площі поперечного перерізу поверхні, яку він пронизує $[\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}]$.

Однак об'єктивні фізичні параметри радіації не можуть повністю відобразити її фізіологічний вплив на організм людини. Для цього вводяться додаткові параметри радіації – дозиметричні. Розрізняють поглинуту, експозиційну та еквівалентну дозу радіації.

Поглинута доза радіації – це енергія, одержана речовиною (чи організмом) від іонізуючого випромінювання, віднесена до одиниці маси опроміненої речовини (чи організму). Одиницею поглинутої дози радіації є грей (1 Гр=1 Дж/кг) або рад (Radioation Absorbed Dose) (1 Гр=100 рад). Для живих організмів допустимою дозою є 10^{-7} - 10^{-8} Гр.

Однак поглинута доза радіації не враховує ефективність впливу певного виду радіоактивного випромінювання на живу тканину. Для цього вводять поняття еквівалентна доза радіації, в якій використовують коефіцієнт якості (коефіцієнт передавання енергії). Наприклад, коефіцієнт якості гамма випромінювання становить близько 1, а для альфа випромінювання – в 20 разів більше.

Еквівалентна доза радіації – це добуток поглинутої дози та коефіцієнту якості. Це чисто розрахункова величина, яка зводить всі види радіації в одну шкалу, за якою можна оцінити їх біологічний вплив. Одиницею поглинутої дози

радіації є зіверт ($1 \text{ Зв} = 1 \text{ Дж/кг}$) або бер (біологічний еквівалент рентгена) ($1 \text{ Зв} = 100 \text{ бер}$).

Для характеристики рівня гамма- чи рентгенівського випромінювання вводиться поняття експозиційної дози радіації, яка оцінюється по ефекту іонізації сухого атмосферного повітря і не залежить від параметрів живого організму чи якогось об'єкту.

Експозиційна доза радіації – це сума електричних зарядів одного знаку в певному об'ємі повітря, поділена на масу повітря в цьому об'ємі. Одиницею експозиційної дози радіації є рентген ($1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}$).

Для оцінки швидкості накопичення дози використовують поняття потужність дози – це кількість енергії, поглинута в одиницю часу.

Потужність еквівалентної дози природного фону становить $0,15 \text{ мкЗв/год}$ або 15 мкР/год . Норма граничного значення річної дози – 5 мЗв або $0,5 \text{ Р}$.

Іонізація речовини завжди супроводжується змінами її основних фізико-хімічних властивостей, а для біологічної тканини – порушенням її життєдіяльності, що в кінцевому підсумку може призвести до важких захворювань або навіть викликати загибель організму. Людські органи чуття не здатні сприймати іонізаційне випромінювання, тому існує необхідність в спеціальних пристроях для детекції та вимірювання радіації. Крім того, детектори радіоактивного випромінювання разом з джерелом такого випромінювання становлять датчик радіоактивності, який використовується для дослідження певних параметрів речовини – товщини, густини, рівня заповнення тощо. Особливо актуальним є використання таких датчиків як безконтактних пристроїв, коли об'єкт знаходиться в русі (прокатне виробництво сталі) або доступ до нього є небезпечним (знаходиться під високим тиском чи температурою). Ще одна область застосування детекторів радіоактивного випромінювання, коли самі радіоактивні хімічні елементи використовуються як індикатори або маркери. При цьому певна кількість радіоактивної речовини

вводиться в досліджуване середовище, а далі за допомогою детектора радіоактивного випромінювання відслідковується розподіл радіоактивних елементів: в просторі (для визначення витоків), в часі (для визначення зносу), в просторі і часі (для визначення витрати матеріалу) тощо.

За принципом дії всі детектори радіоактивного випромінювання поділяються на іонізаційні (вони базуються на явищі іонізації газів чи твердих матеріалів) та сцинтиляційні (базуються на явищі сцинтиляції).

6.2. Детектори на основі іонізації газів

Фізичні основи роботи детекторів радіоактивного випромінювання на основі іонізації газів визначаються різними режимами роботи або ділянками на ВАХ (рис.27).

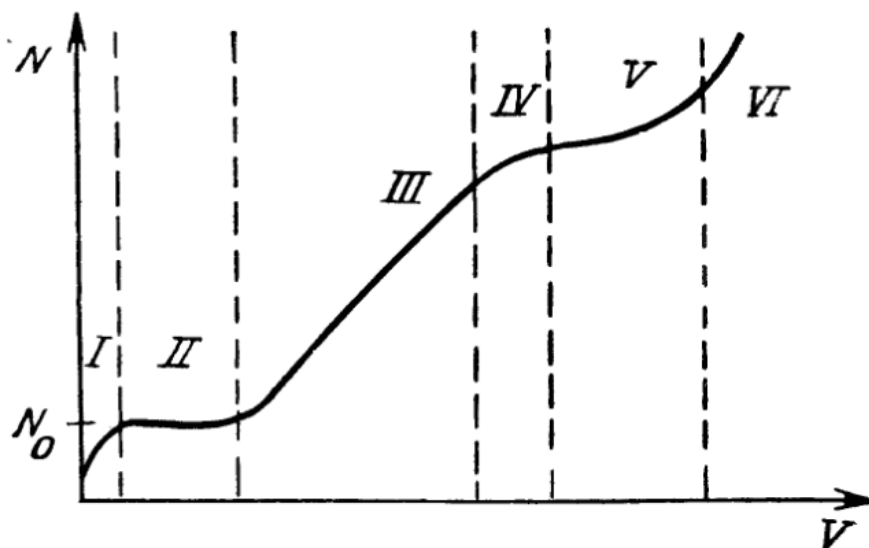


Рисунок 27 – Вольт-амперна характеристика газонаповнених детекторів радіоактивного випромінювання

Відомо, що за нормальних умов всі гази – це ізолятори. Якщо в заповнений газом об'єм помістити два електроди і прикласти між ними напругу, то струму в такому колі не буде. Якщо ж таку систему, яка називається іонізаційна камера, опромінити радіаційним випромінюванням, то в газі матиме місце іонізація атомів і утворення електронів та додатньо заряджених іонів, тобто вільних носіїв заряду, завдяки яким потече іонізаційний струм. При цьому в залежності від прикладеної напруги розрізняють наступні режими роботи іонізаційної камери.

Режим 1 – при малій прикладеній напрузі швидкість дрейфу іонів є невеликою так, що частина носіїв заряду рекомбінують до того, поки вони досягнуть електродів. На даній ділянці ВАХ іонізаційний струм визначається і кількістю носіїв заряду, які утворились в результаті іонізації, і величиною прикладеної напруги (по лінійному закону). Тому даний режим не використовується в детекторах.

Режим 2 – при певній напрузі всі утворені під час іонізації носії заряду досягнули електродів, тобто виникає режим насичення. На даній ділянці ВАХ іонізаційний струм визначається лише кількістю носіїв заряду, які утворились в результаті іонізації (тобто густини потоку частинок випромінювання чи потужності дози випромінювання), і не залежить від прикладеної напруги. Даний режим використовується в детекторах, які називаються газонаповнені іонізаційні камери.

Режим 3 – при подальшому підвищенні напруги кінетичної енергії утворених частинок досить, щоб вони при зіткненнях самі здійснювали іонізацію нейтральних атомів (вторинна іонізація). В результаті сигнал значно підсилюється (в M разів, де M – коефіцієнт газового підсилення, який не залежить від початкової концентрації частинок) і є пропорційний кількості первинних іонізуючих частинок. Даний режим використовується в детекторах, які називаються пропорційні лічильники.

Режим 4 – при подальшому підвищенні напруги коефіцієнт M вже стає залежним від початкової концентрації частинок, такий режим називається напівпропорційним і він не використовується в детекторах.

Режим 5 – при певному значенні напруги в камері виникає самостійний газовий розряд. Кожна первинна іонізація спричиняє в камері розрядні імпульси, утворені в результаті лавинної іонізації. При цьому вихідний сигнал не залежить від початкової концентрації частинок. В такому режимі працюють лічильники Гейгера-Мюллера.

Режим 6 – при певній напрузі виникає пробій, режим нестабільний, в детекторах не використовується.

6.2.1. Іонізаційна камера призначена для вимірювання кількості іонізаційного випромінювання (густини потоку чи потужності дози випромінювання). Іонізаційна камера являє собою металеву камеру (зовнішній електрод), заповнену газом, та розташований в ній по осі металевий стержень (внутрішній електрод) (рис.28). До електродів під'єднують джерело живлення через вимірювальний резистор або конденсатор, а також пристрій індикації. Густина потоку випромінювання визначають за іонізаційним струмом ($\sim 10^{-15} \text{ А}$), який вимірюють по падінню напруги на високоомному резисторі ($> 10^{10} \text{ Ом}$). Дозу випромінювання, яка пропорційна інтегралу струму в часі, визначають по напрузі, до якої зарядиться конденсатор.

Вибір газу, тиску та матеріалу вікна залежить від природи випромінювання, яке реєструється. Для реєстрації α - чи β -частинок використовують в якості газу повітря з тиском приблизно рівному атмосферному, матеріал вікна – тонкий алюміній чи берилій. Для реєстрації рентгенівського чи γ -випромінювання використовують в якості газу аргон чи ксенон з тиском, що приблизно дорівнює атмосферному, матеріал вікна –

тонкий берилій. Ефективність виявлення α -частинок становить 1, β -частинок 0,8...0,9, γ -променів – 0,01. Це історично перші детектори і найбільш поширені.

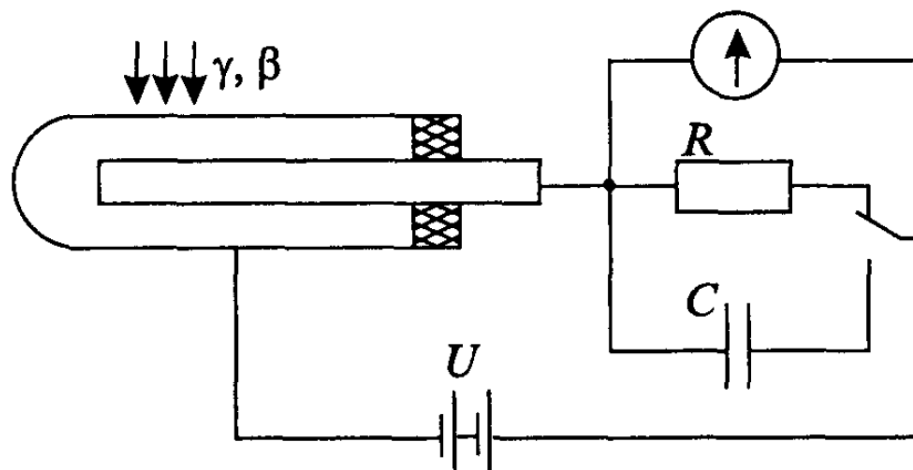


Рисунок 28 – Конструкція газонаповнених детекторів випромінювання

6.2.2. Пропорційні лічильники використовуються для отримання вихідного сигналу, більшого, ніж в іонізаційній камері, або для детектування одного типу радіації в присутності інших типів. В залежності від типу газу коефіцієнт газового підсилення може становити від 10^2 до 10^3 , а такого підсилення вже досить, щоб реєструвати окремо взятую частинку. Амплітуда вихідного сигналу пропорційна енергії, яку частинка втрачає, проходячи через робочий газовий об'єм. Порівняння амплітуд вихідних сигналів дозволяє розділити сигнали від різних видів випромінювання. Можна детектувати α -частинки (велика кількість проіонізованих газових частинок) в присутності β -частинок та γ -променів (мала кількість проіонізованих газових частинок). Ці детектори працюють в імпульсному режимі.

Вихідний сигнал іонізаційної камери та пропорційного лічильника визначається потужністю випромінювання, тобто частотою потрапляння частинок на детектор та енергією однієї частинки, в той час як вихідний сигнал

лічильника Гейгера-Мюллера визначається лише частотою потрапляння частинок на детектор і не залежить від енергії однієї частинки.

6.2.3. Лічильники Гейгера-Мюллера. Принцип дії лічильників Гейгера-Мюллера полягає в наступному: при досить сильних електричних полях первинні іони, які утворились під дією радіоактивного випромінювання, набувають енергії, достатньої для того, щоб вторинні іони, утворені під час зіткнень, перевести у збуджений стан. Далі ці вторинні іони повертаються в основний стан, випромінюючи фотони в УФ області спектру, які в результаті фотоелектричного ефекту викликають іонізацію газу та випускання електронів металевим катодом. Цей процес поширюється лавиноподібно, а тому сигнал на виході вже не залежить від кількості первинних іонів. Лавину можна зупинити двома шляхами – або додаючи до робочого газу галоген, який поглинає УФ випромінювання і гасить лавинний процес, або вмикаючи послідовно коло з високоомним резистором, падіння напруги на якому при виникненні лавини зменшує падіння напруги в робочому об'ємі нижче певної порогової і це також гасить лавину.

Лічильники Гейгера-Мюллера характеризуються високою чутливістю, оскільки коефіцієнт газового підсилення становить від 10^7 до 10^{10} , тому вони можуть використовуватись для виділення одного випадку іонізації (наприклад, коли камера закрита екраном, то реєструються лише γ -промені, а коли відкрита - γ -промені та бета частинки). Оскільки даний детектор працює в режимі детектування окремо взятих частинок, а на реєстрацію одного акту іонізації потрібен певний час, то не всі частинки, які потрапляють на детектор реєструються. Особливо низька ефективність реєстрації γ -променів та рентгенівського випромінювання (висока швидкість поширення). Однак при використанні в якості матеріалу катоду елементів з високим порядковим номером (наприклад, вісмуту), можна значно підвищити ефективність

реєстрації γ -променів. Ефективність реєстрації α - та β -частинок обмежується прозорістю вхідного вікна, однак при потраплянні в робочий об'єм ефективність досягає 100%. Ці пристрої досить поширені завдяки низькій вартості та простоті конструкції. Оскільки сигнал на виході не залежить від енергії вхідних частинок, то даний детектор забезпечує якісне, а не кількісне вимірювання радіоактивного випромінювання. Саме ці лічильники є основою сьогоденних портативних детекторів радіації, які є у продажу і призначені для вимірювання радіаційного фону на побутовому рівні.

Останньою новинкою минулих років була розробка інтелектуального детектору γ -променів Gamma Sapiens, який призначений для власників смартфонів та планшетів на ОС Android. Сам детектор виготовлено у вигляді флешки, який вимірює рівень радіаційного фону і подає на смартфон цю інформацію через Bluetooth, де встановлено спеціальне програмне забезпечення. Слід відмітити, що даний детектор також побудований на основі лічильника Гейгера-Мюллера.

6.3. Напівпровідникові та сцинтиляційні сенсори

6.3.1. Напівпровідникові детектори. Напівпровідникові детектори аналогічно газонаповненим іонізаційним камерам використовуються для вимірювання спектрального розподілу квантів випромінювання. Принцип дії таких детекторів полягає в тому, що в напівпровіднику під дією радіації виникають електрон-діркові пари. При прикладенні напруги виникає струм, що свідчить про певний рівень радіації. Перевагою напівпровідникових детекторів є те, що їх струм є на порядок вищим, ніж іонізаційний струм в газах. Це обумовлено більшою густиною напівпровідникового матеріалу, ніж газу.

Стосовно конструкції таких сенсорів є ряд вимог. По-перше, для того, щоб утворені пари носіїв заряду не прорекомбінували, вони мають бути поміщені в сильне електричне поле, яке їх розділятиме. Таке поле є в р-n-переході, ввімкненому у зворотньому напрямку. Однак ширина збідненої області р-n-переходу є недостатньо великою. Тому є потреба у збільшенні цієї області (так званого корисного об'єму сенсора). Для цього використовують область власної провідності, а структура називається р-і-n-діод. До того ж, для зменшення енерговитрат радіакативних частинок при проходженні крізь напівпровідниковий матеріал, необхідно зменшити товщину легованих областей (так звані мертві зони).

Тому використовують дві структури напівпровідникових детекторів: діод з поверхневим бар'єром та р-і-n-діод.

Поверхневий бар'єр, тобто р-n-перехід, формується при окисненні кремнію n-типу, причому оксид має р-тип провідності. Далі наноситься тонкий шар золота для контактів. При цьому збіднена область може простягатись на всю глибину кремнію без будь-яких нечутливих зон. Однак такий діод використовується лише для детектування альфа- та бета-частинок, бо для поглинання гамма-випромінювання чутлива область є надто малою.

р-і-n-діод отримують шляхом легування кремнію чи германію атомами літію, який забезпечує n-тип провідності напівпровідниковому матеріалу. При цьому одержують таку трьох шарову структуру: n-шар – кремній р-типу перекомпенсований домішками літію, і-шар – кремній р-типу, в якому вільні дірки скомпенсовані вільними електронами (літію), р-шар – кремній р-типу. Даний детектор на основі кремнію використовують для детектування альфа- та бета-частинок. Однак кремній через низький порядковий номер неефективно детектує гамма-випромінювання. Германій використовується для реєстрації гама- та рентгенівського випромінювання, однак його потрібно охолоджувати до криогенних температур (77К). Також використовують телурид кадмію

(CdTe) та йодид ртуті (HgI_2), які завдяки високому порядковому номеру та більшій ширині забороненої зони ефективно поглинають іонізуюче випромінювання за кімнатної температури. Однак існує проблема вирощування бездефектних кристалів цих матеріалів, а також значним недоліком є їх токсичність.

До переваг напівпровідникових детекторів відносять: малі габарити, лінійність (сигнал пропорційний отриманій енергії), більший вихідний сигнал, висока швидкодія. Обмеження таких детекторів – наявність зони нечутливості, необхідність низьких робочих температур та можливість радіаційного пошкодження напівпровідникового матеріалу.

6.3.2. Сцинтиляційні детектори. Принцип дії цієї групи детекторів базується на здатності деяких матеріалів перетворювати ядерне випромінювання у видиме світло, а точніше в світлові спалахи (сцинтиляції).

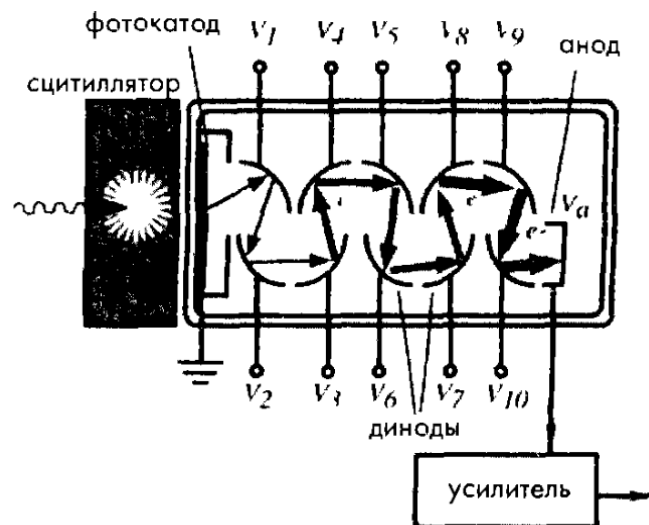


Рисунок 29 – Конструкція сцинтиляційних детекторів випромінювання

Сцинтиляційний детектор складається з сцинтилятора та фото помножувача (рис.29). Під дією радіоактивних променів на сцинтиляторі виникають короткі світлові спалахи. Світло сцинтиляцій потрапляє на

світлочутливий фотокатод, вибиваючи з нього фотоелектрони, що утворюють фотострум. За значенням фотоструму, підсиленому у фотопомножувачі, визначають інтенсивність радіоактивного випромінювання. Фізична суть появи сцинтиляцій полягає в тому, що радіоактивна частинка, зіштовхуючись з матеріалом сцинтилятора, переводить його атоми чи молекули у збуджений стан. Коли останні повертаються в основний стан, випромінюються фотони. Це явище ще називають флуоресценцією, яка є різновидом люмінесценції. Далі кванти далі реєструються фотопомножувачем. В трубці фотопомножувача розташовані діоди – це електроди з позитивною напругою, яка поступово збільшується в напрямку до аноду, на який подається максимальна напруга і з якого знімається сигнал.

В якості матеріалів для сцинтиляційних детекторів використовують неорганічні кристали (йодид натрію) та органічні кристали або розчини (антрацен). Неорганічні матеріали характеризуються вищою чутливістю, однак і вищим часом післясвітіння, що не дає можливості реалізовувати на їх основі приладів з високою швидкістю. Органічні матеріали не мають такого недоліку, однак вони менш чутливі. Тому для реєстрації гама-променів використовують йодид натрію, в той час як для альфа-випромінювання – сульфід цинку, активований сріблом чи міддю, бета-випромінювання – сульфід кадмію, активований сріблом, нейтронів – суміш бору та сульфід цинку.

Сцинтиляційні детектори є ефективнішими при реєстрації фонового гамма-випромінювання, аніж широко розповсюджені лічильники Гейгера-Мюллера.

Контрольні запитання

1. Зобразіть вольт-амперну характеристику газонаповнених детекторів радіоактивного випромінювання з позначенням різних режимів їх роботи.
2. Опишіть структур та принцип дії іонізаційної камери.
3. Чим пропорційні лічильники відрізняються від іонізаційної камери?
4. В чому полягає принцип дії лічильників Гейгера-Мюллера? Яка їх структура?
5. В чому полягає принцип дії напівпровідникових детекторів? Яка їх структура?
6. Опишіть структуру та принцип дії сцинтиляційних детекторів.
7. Які матеріали використовуються для виготовлення сцинтиляційних детекторів?

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Засоби та методи вимірювань неелектричних величин: підручник / Є.С. Поліщук [та ін.] Львів: Вид-во "Бескид Біт", 2008. – 618 с.
2. Датчики измерительных систем: В 2-х кн.: пер. с франц. / Ж. Аш и др. М.: Мир, 1992. – 480 с.
3. Мікроелектронні сенсори фізичних величин: В 3-ох т. / В. Вуйцік, З. Готра, О. Готра та інш.; Львів: Ліга-Прес, 2003. – 595 с.
4. Джексон Р. Г. Новейшие датчики. – М.: Техносфера, 2007. – 384 с.
5. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.
6. Пасынков В.В., Чиркин Л. К. Полупроводниковые приборы: учебн.пособие. – СПб.: Лань, 2002. – 480 с.
7. Дж. Фрайден Современные датчики. - М.: Техносфера, 2005. – 592 с.
8. Борисов О. В. Основи твердотільної електроніки: навч. посіб. / О. В. Борисов; за ред. Ю. І. Якименка. – К.: Освіта України, 2011. – 462 с.
9. Борисов, О. В. Мікроелектронні сенсори на основі кремнієвих р-п-переходів: навч. посібник / О.В. Борисов, П.О. Яганов: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. –151 с.
10. Газові сенсори та застосування наноматеріалів у сенсориці: навч. посібник / Л.П. Олексенко, Н.П. Максимович, І.П. Матушко, Г.В. Федоренко. – К.: ВПЦ "Київський університет", 2019. – 143 с.
11. Сенсорні прилади на основі поверхневого плазмонного резонансу: монографія / Г.В. Дорожинський, В.П. Маслов, Ю.В. Ушенін. – К.: НТУУ "КПІ", 2016. – 264 с.
12. Біологічні та хімічні сенсорні системи: навч. посіб. для студ. вищих навч. закладів, які навч. за напрямом підготовки "Біотехнологія" / І.А. Белих, М.Ф. Клещев. – Харків : НТУ "ХПІ", 2011. –144 с.