

ВСТУП

Сучасний стан науки та техніки вимагає високого рівня сенсорних пристроїв для вимірювання, контролю та керування фізичними параметрами, такими як температура, тиск, магнітне поле, вологість тощо, які характеризують більшість систем та приладів, що використовуються у різноманітних напрямках людської діяльності: виробництві, екології, медицині, військовій справі, космічній техніці та ін. В основу функціонування сенсорних пристроїв покладено реєстрацію змін електричних, оптичних, механічних чи інших фізичних властивостей матеріалів, структур, конструкцій, які відбуваються під впливом зовнішніх фізичних факторів, що контролюються. Основу вимірювальних пристроїв складають так звані первинні вимірювальні перетворювачі, сигнали з яких обробляються вторинними перетворювачами і передаються оператору чи керуючим пристроям в зручній, необхідній формі. Під терміном "сенсор" ми розуміємо поєднання первинного та вторинного перетворювачів.

При створенні сенсорів фізичних величин, необхідним є застосування як теорії, так і технології мікроелектроніки. Мікроелектронні сенсори будуються з використанням резистивних, ємнісних, напівпровідникових елементів та їх поєднання, дія яких базується на електрофізичних ефектах в твердому тілі, напівпровідниках.

В даний час інтенсивно досліджуються та розробляються мікроелектронні сенсори на основі інтегральної оптики. Вони ґрунтуються на оптичних, електрооптичних та інших ефектах в оптично активних матеріалах та оптичних структурах, наприклад, рідких кристалах, волоконно-оптичних елементах, їх комбінаціях тощо. При цьому широко застосовуються лазери, фоточутливі елементи та пристрої. Оптичне волокно стає предметом широкого використання не лише в якості провідника оптичного сигналу в комутаційних мережах, але й як активне середовище, що само або в комбінації з іншими оптично активними чи електронними матеріалами, структурами здійснює реєстрацію фізичних величин.

Класична будова сенсора як засобу для вимірювань містить не тільки первинні перетворювачі, але й елементи вимірювальних схем, у які включені ці перетворювачі (підсилювачі, функціональні перетворювачі, пристрої спряження з наступними засобами вимірювання та автоматизації). Сенсори створюються на

основі елементів інтегральної електроніки, оптики та різноманітних мікроелектронних технологій (напівпровідникової, тонко- та товстоплівкової, інтегральної оптики). Це дає можливість створювати сенсори не тільки для однофункціональних вимірювань (температури або тиску, або вологості, або магнітного поля) але й багатофункціональні сенсори, тобто такі, що забезпечують контроль декількох фізичних величин. При цьому можливе створення також інтелектуальних сенсорів, які дозволяють виявляти та враховувати при перетворенні певної величини дію інших величин, які спотворюють результат перетворення. Значення цих величин, перетворені в електричні сигнали, можуть використовуватись для корекції результату при визначенні контрольованого параметра. Наприклад, при вимірюванні тиску на результат суттєво впливає зміна температури середовища, в якому цей тиск вимірюється. Тому при наявності сенсора тиску, який забезпечує при певних умовах також і контроль температури, результат вимірювання якої використовується для коректування результату вимірювання тиску, ми отримуємо не тільки багатофункціональність, але і нові властивості сенсора, а саме властивість самокоректування, тобто його інтелектуалізацію.

Останнім часом при створенні сенсорів поєднуються різні фізичні принципи дії та нові напрямки технології, наприклад мікромеханіка і мікроелектроніка. Повертаючись до випадку перетворення тиску, як приклад можна навести побудову сенсора, в якому використовуються пружні елементи, на яких розміщені кремнієві тензорезистори, а також елементи схеми підсилення, лінеаризації і нормування електричних сигналів. Ці сенсори окрім покращених метрологічних характеристик, малих габаритних розмірів і невеликої маси будуть мати невисоку вартість.

Наука, техніка, виробництво вимагають створення широкої гами сенсорних пристроїв для контролю фізичних величин. Тому інтенсивно іде пошук нових фізичних ефектів та нових мікроелектронних структур для застосування в сенсорах.

Розділ 14

НАПІВПРОВІДНИКОВІ СЕНСОРИ ТЕМПЕРАТУРИ

14.1. Терморезистори

Напівпровідникові сенсори температури (вимірювальні перетворювачі температури датчики), принцип дії яких оснований на використанні залежності електричного опору матеріалу чутливого елемента від температури, називаються терморезисторами. Терморезистор – це резистор, у якому використовується залежність електричного опору напівпровідника від температури.

14.1.1. Термістори прямого підігріву

Термістор – це напівпровідниковий терморезистор з від'ємним температурним коефіцієнтом опору.

У термісторах прямого підігріву опір змінюється або під впливом теплоти, що виділяється в них при проходженні електричного струму, або в результаті зміни температури термістора із зміною його теплового опромінення (наприклад, температури навколишнього середовища).

Зменшення опору напівпровідника зі збільшенням температури (від'ємний температурний коефіцієнт опору) може зумовлюватися різними причинами – збільшенням концентрації носіїв заряду, збільшенням інтенсивності обміну електронами між іонами з змінною валентністю або фазовими перетвореннями напівпровідникового матеріалу.

Збільшення концентрації носіїв заряду характерне для термісторів, виготовлених з монокристалів ковалентних напівпровідників (кремній, германій, карбід кремнію, сполуки типу $A^{III}B^V$ тощо). Такі напівпровідники мають від'ємний температурний коефіцієнт опору в діапазоні температур, що відповідає домішковій електропровідності, коли не всі домішки іонізовані, а також у діапазоні температур власної електропровідності, коли концентрація носіїв змінюється внаслідок переходу електронів із валентної зони в зону провідності. В обох випадках залежність опору напівпровідника визначається в основному зміною концентрації носіїв заряду, оскільки температурні зміни рухливості при цьому неістотно малі.

У цих діапазонах температур залежність опору напівпровідника від температури описується рівнянням:

$$R = R_{\infty} \exp \frac{B}{T}, \quad (14.1)$$

– коефіцієнт температурної чутливості; R_{∞} – коефіцієнт, який залежить від матеріалу розмірів термістора; T – температура термістора.

Для неповної іонізації домішок та за відсутності компенсації:

$$B \approx \frac{\Delta E_d}{2k}, \quad (14.2)$$

E_d – енергія іонізації домішок (донорів або акцепторів); k – стала Больцмана.

Для скомпенсованого напівпровідника при неповній іонізації домішок:

$$B \approx \frac{\Delta E_d}{k}.$$

Для випадку власної електропровідності:

$$B \approx \frac{\Delta E}{2k},$$

E – ширина забороненої зони напівпровідника.

В терморезисторах, виготовлених з оксидних напівпровідників з переважаючим іонно-електронним зв'язком, електропровідність відрізняється від електропровідності ковалентних напівпровідників. Для металів перехідної групи характерні наявність незаповнених електронних оболонок та змінна валентність. В результаті при утворенні оксиду за певних умов (наявність домішок, відхилення від стехіометрії) в однакових кристалографічних позиціях опиняються іони з різними зарядами. Електропровідність таких матеріалів здійснюється обміном електронами між сусідніми іонами. Енергія, необхідна для такого обміну, експоненційно зменшується зі збільшенням температури. В результаті зміни інтенсивності обміну електронами між іонами температурна залежність опору термістора з одного напівпровідника має такий самий характер, як і в термісторів з ковалентних напівпровідників (рис. 14.1), але коефіцієнт температурної чутливості в цьому випадку характеризує зміну інтенсивності обміну електронами між іонами, а не зміну концентрації носіїв заряду.

В оксидах ванадію V_2O_4 і V_2O_5 при температурі фазових перетворень (68 і -110°C) спостерігається зменшення питомого опору на кілька порядків. Це явище також може використовуватися для створення термісторів з великим від'ємним температурним коефіцієнтом опору в діапазоні температур, що відповідають фазовому перетворенню.

Характеристики і параметри термісторів прямого підігріву. Температурна характеристика термістора – це залежність його опору від температури. Приклад температурної характеристики одного з термісторів наведено на рис. 14.1.

Номинальний опір термістора – це його опір при певній температурі (звичайно 20°C). Термістори виготовляють з допустимим відхиленням від номінального опору ± 20 , 10 і 5% . Номінальні опори різних типів термісторів набувають значень від кількох Ом до сотень кілоОм.

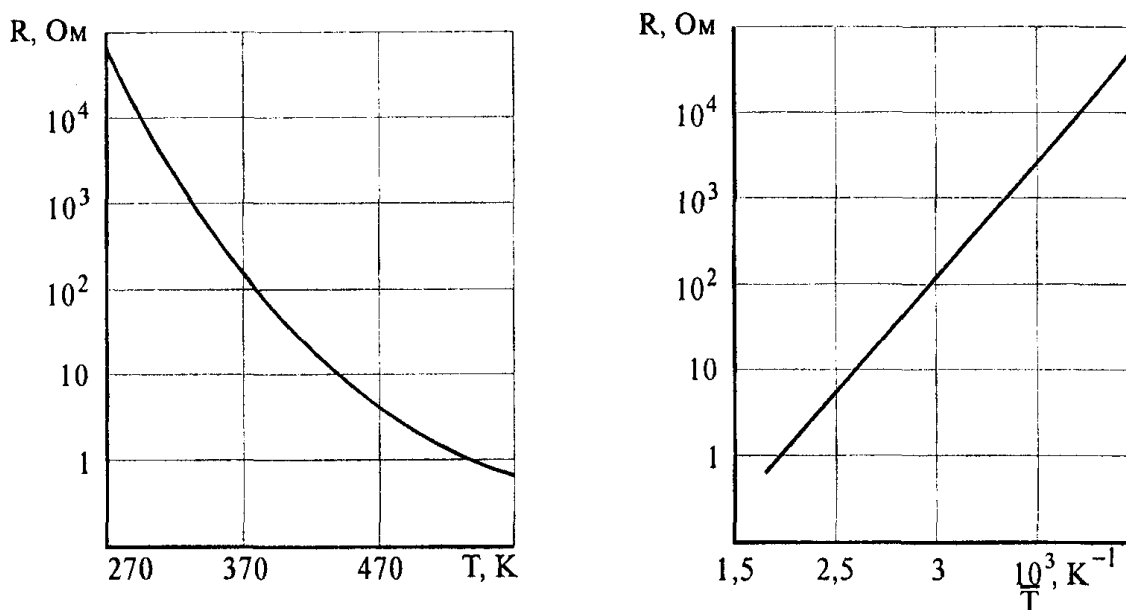


Рис. 14.1. Температурна характеристика одного з термісторів

Коефіцієнт температурної чутливості B – це коефіцієнт у показнику експоненти температурної характеристики термістора (14.1). Значення цього коефіцієнта, яке залежить від властивостей матеріалу термістора, є практично незмінним для даного термістора в робочому діапазоні температур і для різних типів термісторів лежить в межах від 700 до 15 000 К. Коефіцієнт температурної чутливості може бути знайдений експериментально вимірюванням опорів термістора при температурах T_0 і T за формулою:

$$B = \frac{\ln(R_0/R)}{1/T_0 - 1/T}. \quad (14.3)$$

Температурний коефіцієнт опору термістора – це величина, що визначається відношенням відносної зміни опору термістора до зміни його температури:

$$\text{TK } R|_T = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}. \quad (14.4)$$

Температурний коефіцієнт опору залежить від температури, тому його необхідно записувати з індексом, що вказує температуру, при якій має місце дане значення. Залежність температурного коефіцієнта опору від температури можна одержати, використовуючи рівняння (14.4) і (14.1):

$$\text{TK } R = -\frac{B}{T^2}.$$

Значення температурного коефіцієнта опору при кімнатній температурі для різних термісторів лежать в межах $-(0,8-6,0) \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$.

Коефіцієнт розсіювання термістора H чисельно дорівнює потужності, розсіюваній термістором, при різниці температур термістора та навколишнього середовища в 1 К, тобто, іншими словами, чисельно дорівнює потужності, яку необхідно виділити в термісторі, щоб нагріти його на 1 К.

Статична вольт-амперна характеристика термістора – це залежність напруги на термісторі від струму, що проходить через нього, за умов теплової рівноваги між термістором та навколишнім середовищем.

На рис. 14.2 показано статичні ВАХ термісторів. Лінійність характеристик при малих значеннях струмів та напруг пояснюється тим, що виділена в термісторі потужність недостатня для істотної зміни його температури. Зі збільшенням струму через термістор виділена в ньому потужність підвищує його температуру. Таким чином, опір термістора визначається сукупною температурою – температурою навколишнього середовища та температурою перегріву термістора.

При малих струмах опір термістора зменшується зі збільшенням струму і температури відповідно до (14.1), лінійність статичної ВАХ порушується. У випадку подальшого збільшення струму та при великій температурній чутливості термістора може спостерігатися одна ділянка статичної ВАХ, тобто зменшення напруги на термісторі зі збільшенням струму, що проходить через нього.

Потужність, що виділяється в термісторі, неперервно зростає зі збільшенням струму через термістор, незважаючи на зменшення спадної на термісторі напруги. В результаті гіперболи однакової потужності перетинають статичну ВАХ термістора лише в одній точці (рис. 14.2).

Для кожної точки статичної ВАХ термістора справедливим є рівняння теплового балансу між потужністю, виділеною в термісторі внаслідок проходження струму, і потужністю, яку він розсіює в навколишнє середовище:

$$\frac{U^2}{R} = I^2 R = H(T - T_{\text{дов}}), \quad (14.5)$$

T – температура термістора; $T_{\text{дов}}$ – температура довкілля.

З рівняння (14.5) з урахуванням (14.1) можна одержати рівняння статичної ВАХ термістора в параметричному вигляді:

$$\begin{cases} U = \sqrt{HR_{\infty}(T - T_{\text{дов}}) \exp \frac{B}{T}}; \end{cases} \quad (14.6)$$

$$\begin{cases} I = \sqrt{\frac{H}{R_{\infty}}(T - T_{\text{дов}}) \exp \left(-\frac{B}{T} \right)}. \end{cases} \quad (14.7)$$

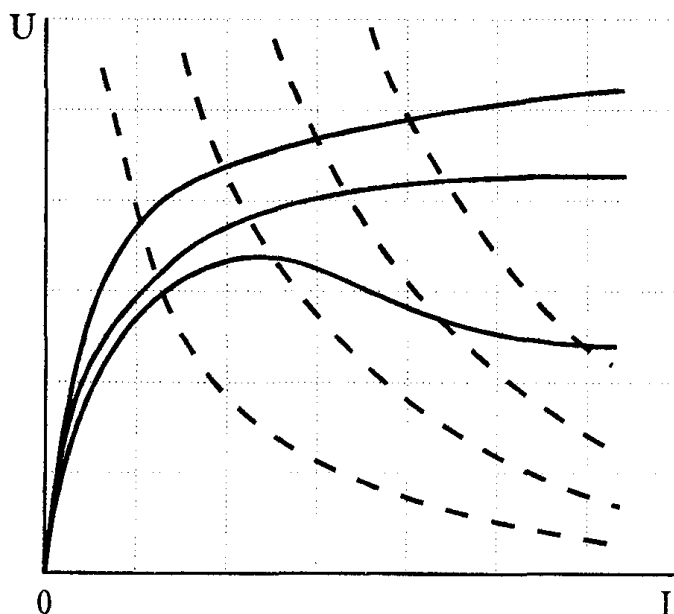


Рис. 14.2. Три типи статичних ВАХ термісторів прямого підігріву (суцільні лінії) і гіперболи рівної потужності (пунктирні лінії)

Вигляд статичної ВАХ термістора визначається коефіцієнтом розсіювання H , коефіцієнтом температурної чутливості B , номінальним опором термістора та температурою довкілля. Наприклад, при зменшенні коефіцієнта розсіювання H (зменшення тиску повітря навколо термістора) відбувається інтенсивніше розігрівання термістора, отже, ті ж температури досягаються при менших потужностях, виділених у термісторі при проходженні струму, тобто статична ВАХ зміщується вниз (в область менших напруг).

Зі збільшенням температури довкілля зменшується опір термістора, знижується максимум статичної ВАХ і зменшується її крутизна. Таку залежність використовують у системах автоматичного контролю та регулювання температури.

Збільшення коефіцієнта температурної чутливості B призводить до зміщення максимуму статичної ВАХ у бік менших потужностей, а крутизна спадної ділянки зростає.

Дослідимо рівняння (14.6) на максимум функції, вважаючи коефіцієнт температурної чутливості і коефіцієнт розсіювання незмінними. Для цього першу похідну від напруги за струмом прирівнюємо до нуля. У зв'язку з параметричним виглядом ВАХ у даному випадку похідну від напруги за допоміжною змінною, тобто за параметром T , помножимо на похідну температури за струмом і прирівнюємо одержаний добуток до нуля:

$$\frac{dU}{dI} = \frac{dU}{dT} \frac{dT}{dI} = 0.$$

В результаті одержимо:

$$T_{U_{\text{екстр}}}^2 - BT_{U_{\text{екстр}}} + BT_{\text{дов}} = 0, \quad (14.8)$$

звідси

$$T_{U_{\text{екстр}}} = \frac{B \pm \sqrt{B(B - 4T_{\text{дов}})}}{2}. \quad (14.9)$$

З рівняння (14.9) можна зробити такі висновки:

1. Статична ВАХ термістора матиме екстремальні значення напруги (крива 3 на рис. 14.2) лише за умови:

$$B > 4T_{\text{дов}}.$$

2. Існує два розв'язки, що відповідають максимуму та мінімуму напруги на термісторі. Однак при мінімумі напруги на термісторі температура перевищує допустиму, тобто практично мінімум напруги лежить за межами робочого діапазону температур термістора.

3. Температура, а значить і опір термістора, при екстремальних значеннях напруги визначаються тільки значеннями B і $T_{\text{дов}}$. Температури термістора при екстремальних значеннях напруги не залежать, наприклад, від коефіцієнта розсіювання. Тому максимуми (і мінімуми) статичних ВАХ термістора, розміщеного в різних середовищах, повинні стостерігатися при однакових значеннях його опору. Коефіцієнт розсіювання впливає лише на значення напруги і струму в точці максимуму (і мінімуму) статичної ВАХ, що видно з рівнянь (14.6) і (14.9).

Максимально допустима температура термістора – це температура, при якій ще не відбуваються незворотні зміни параметрів і характеристик термістора. Максимально допустима температура визначається не лише властивостями вихідних матеріалів термістора, але і його конструктивними особливостями.

Максимально допустима потужність розсіювання термістора – це потужність, при якій термістор, розміщений у спокійному повітрі при температурі 20°C , розігрівається при проходженні струму до максимально допустимої температури. Зі зменшенням температури довкілля, а також при роботі термістора в середовищах, які забезпечують краще тепловідведення, потужність розсіювання може перевищувати максимально допустиме значення.

Коефіцієнт енергетичної чутливості термістора чисельно дорівнює потужності, яку необхідно підвести до термістора для зменшення його опору на 1%. Коефіцієнт енергетичної чутливості пов'язаний з коефіцієнтом розсіювання і температурним коефіцієнтом опору співвідношенням:

$$G = \frac{H}{TK R}.$$

Значення коефіцієнта енергетичної чутливості залежить від режиму роботи термістора, тобто воно різне в кожній точці статичної ВАХ.

Стала часу термістора – це час, протягом якого температура термістора зменшиться на 63% (в e разів) відносно різниці температур термістора і навколишнього середовища. Наприклад, при перенесенні термістора з повітряного середовища з температурою 120°C в повітряне середовище з температурою 20°C . Теплова інерційність термістора, що характеризується його сталою часу, визначається конструкцією та розмірами термістора і залежить від теплопровідності середовища, в якому він перебуває. Для різних типів термісторів стала часу лежить в межах від 0,5 до 140 с.

Технології та конструкції напівпровідникових терморезисторів. На рис. 14.3 наведена класифікація за видами використання напівпровідникових матеріалів. Найбільше поширення одержали НПТР з експоненціальною залежністю опору від температури, виготовлені на основі окислів перехідних матеріалів (Mn, Fe, Co, Ni і Cu). При

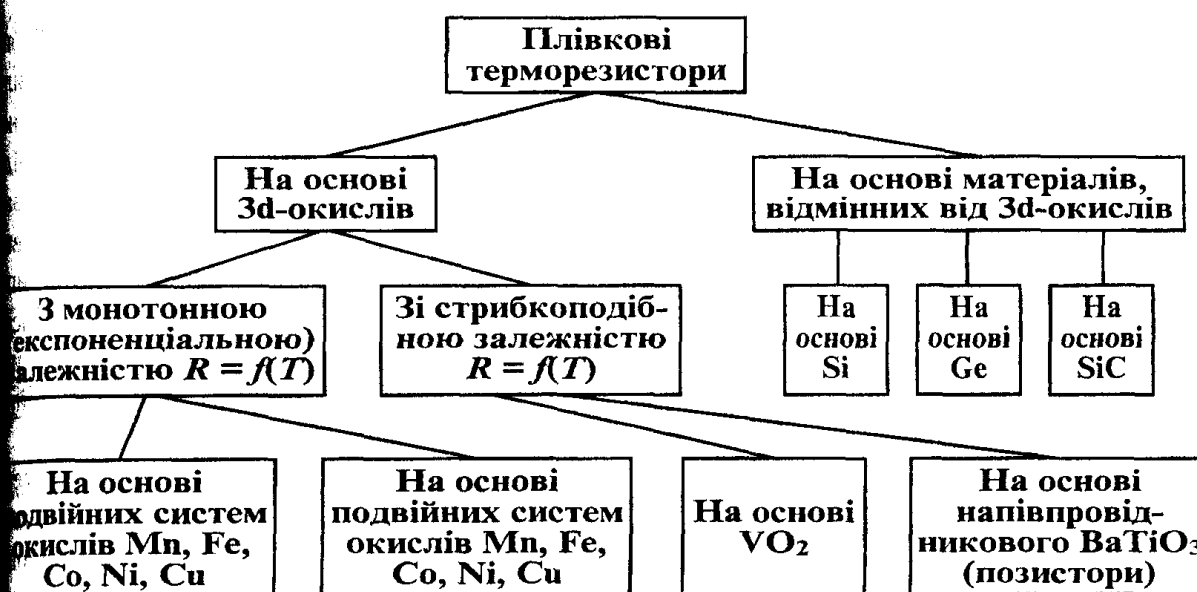


Рис. 14.3. Класифікація за видами використання напівпровідникових матеріалів

їх виготовлені використовуються методи трафаретного друку, вакуумного напилення, пульверизації та розливу суспензій. Конструктивно НПТР виробляють у вигляді плівок на підкладках або вільних плівок. Надзвичайно мала теплова інерційність, мініатюрність і гранична простота конструкції, висока технологічність виготовлення і, як наслідок, висока надійність і низька вартість забезпечують широке застосування НПТР в найрізноманітніших сучасних електронних пристроях.

Плівкові терморезистори на основі $3d$ -окислів це, як правило, товстоплівкові терморезистори, що виготовляються методом трафаретного друку.

В технології трафаретного друку використовують композицію з твердих розчинів напівпровідникових окислів зі структурою шпінелі, двоокису рутенію RuO_2 і скла. У деяких випадках в цю композицію включають також і срібло. Напівпровідникові тверді розчини зі структурою шпінелі виготовляють із суміші Mn_2O_3 , CoO , NiO і Fe_2O_3 (в окремих випадках RuO_2) за звичайною керамічною технологією. Попередній синтез відбувається при температурі 1173-1273 К впродовж 2 год. на повітрі. Потім проводять мокрий помел, пресування порошку в диски і синтез при температурі 1473-1623 К протягом 2 год. на повітрі. Отримані обпалені диски піддаються мокрому помелу і подальшому сушінню. Шпінелі, які містять рутеній, обпалюють при температурі менше 1523 К, так як при вищих температурах спостерігається виділення RuO_2 із шпінелі внаслідок збільшення тиску його парів. Склаєне в'яжуче одержують змішуванням складників склоокислів і карбонатів та плавленням їх при температурі 1473 К в платиновому тиглі протягом години. Розплав виливають у воду і потім піддають мокрому помелу. Найчастіше застосовують скло складу (у ваг.%): PbO – 8; SiO_2 – 39; B_2O_3 – 6; BaO – 28; Na_2O – 6; Al_2O_3 – 5; Bi_2O_3 – 8. Порошок двоокису рутенію виготовляють з водного розчину RuCl_3 змішуванням його з розчином NaOH , осадженням гідрату окису рутенію, промиванням його в дистильованій воді з наступним нагріванням. Розмір частинок RuO_2 становить від 0,85 до 5,0 мкм залежно від температури нагрівання. Аморфну плівку RuO_2 одержують при температурах нагрівання менше 773 К.

Сухі компоненти пасти для трафаретного друку змішують у визначених кількостях протягом години, а потім в інших змішувачах – з органічним носієм (розчином етилцелюлози, терпінеолу $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$ і етилкарбідацетату) для надання пасти визначених тиксотропних властивостей. Отриману пасту наносять методом трафаретного друку на підкладки з Al_2O_3 (96%) з попередньо виконаними на ній контактними площами. Для забезпечення потрібної величини опору НПТР виготовляють в трьох конструктивних варіантах: планарному (аркушевому), подібному до плівкових резисторів; планарного типу з гребінчастими електродами і «сендвіч»-типу, подібному до товстоплівкових конденсаторів. Верхній електрод кожного НПТР «сендвіч»-типу обпалюють разом з терморезистивним шаром. У ряді випадків для збільшення товщини шару використовують подвійне нанесення пасти.

НПТР випускаються на підкладках і без підкладок, як герметизовані, так і негерметизовані. Найменшу теплову сталу часу (0,2 мс) має НПТР на підкладці, ІЧ-стала часу цього НПТР дорівнює 0,6 мс, для НПТР без підкладки ці величини відповідно дорівнюють 40 і 160 мс.

Найбільш очевидні переваги товстоплівкової технології НПТР при виготовленні осциляторів в чіповому виконанні. Під чіповими електронними компонентами розуміють такі, які можуть монтуватися лицьовою поверхнею вниз («face down bonding») на друковані плати або будь-які інші підкладки. Чіпові компоненти мініатюрніші за інші конструкції, мають дріттових виводів і не вставляються в друковані плати.

Застосування чіпових компонентів забезпечує такі переваги порівняно з традиційними електронними компонентами:

- підвищення щільності монтажу апаратури, обумовлене мініатюрністю чіпових компонентів і відсутністю виступаючих виводів, а також можливістю монтажу на зворотний бік друкованої плати, тобто двобічного монтажу;
- поліпшення електричних характеристик апаратури внаслідок малої площі і відсутності дріттових виводів, що приводить до зниження паразитних реактивних імпедансів, а також значно спрощує конструювання апаратури, особливо надвисокочастотної;
- послаблення вимог до друкованих плат (відпадає необхідність в направляючих каналах і знижуються вимоги до точності суміщення);
- підвищення надійності апаратури за рахунок високої механічної міцності чіпових компонентів, пов'язаної з відсутністю в них дріттових виводів.

Чіпові терморезистори випускаються у вигляді «сэндвіч»-структури і планарного типу (рис. 14.4). Розміри мінімального чіпа – 1,0×1,0 мм. Електроди виконані зі сплаву нікель-паладій. Залежність опору від температури для деяких чіпових ТР планарної конструкції наведена на рис. 14.5.

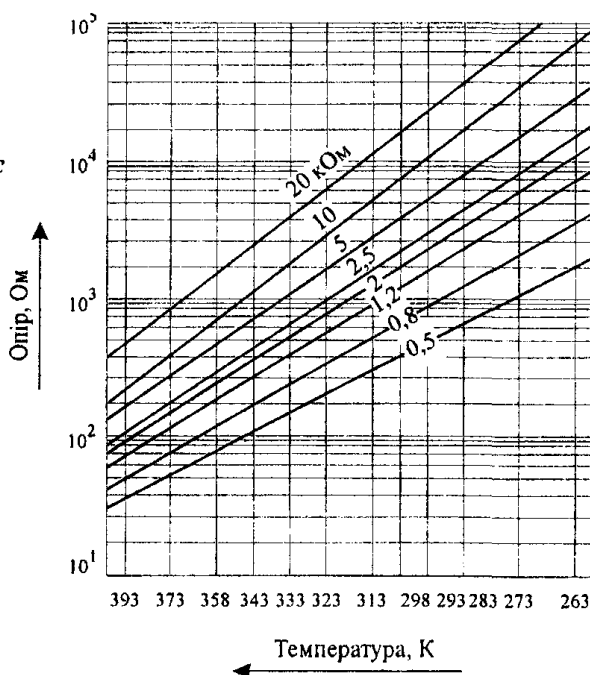
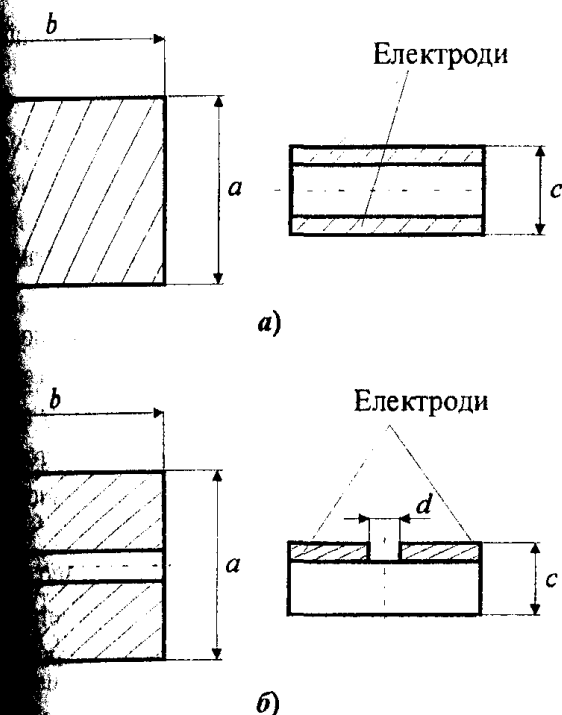


Рис. 14.5. Залежність опору від температури для деяких чіпових ТР планарної конструкції

Рис. 14.4. Чіпові терморезистори у вигляді «сэндвіч»-структури (а) і планарного типу (б)

14.1.2. Болметри

Напівпровідниковий болметр – це прилад, призначений для індикації та вимірювання теплового випромінювання (електромагнітного випромінювання видимого або інфрачервоного діапазону частот).

Звичайно болметр складається з двох плівкових термісторів (завтовшки до 10 мкм), один з яких є активним, тобто на нього безпосередньо діє вимірюване випромінювання. Опір цього термістора змінюється в результаті нагрівання при опроміненні електромагнітним випромінюванням оптичного або інфрачервоного діапазону частот. Другий термістор – компенсаційний – слугує для компенсації можливих змін температури довкілля, повинен бути екранованим від вимірюваного випромінювання. Обидва термістори розміщуються в одному герметичному корпусі.

Болметри звичайно мають три зовнішніх виводи: від активного та компенсаційного термісторів і від середньої точки.

Для характеристики болметрів використовують такі параметри: 1) опір активного термістора болметра при кімнатній температурі; 2) робоча напруга; 3) чутливість при певній частоті модуляції потоку випромінювання, яка дорівнює відношенню корисного сигналу, знятого з болметра на вході підсилювача, до потужності випромінювання, падаючого на болметр; 4) поріг чутливості, чисельно рівний потужності випромінювання, яка викликає сигнал, еквівалентний рівню власних шумів болметра, тобто поріг чутливості визначається мінімальною потужністю випромінювання, яку за даних умов може зареєструвати болметр; 5) стала часу, що характеризує теплову інерційність активного термістора; 6) рівень власних шумів.

Напівпровідникові болметри використовуються в різних системах орієнтації, для безконтактного та дистанційного вимірювання температури тощо.

14.1.3. Термістори непрямого підігріву

Термістор непрямого підігріву – це термістор, що має додаткове джерело теплоти підігрівач.

Конструктивне виконання термісторів непрямого підігріву може бути різноманітним. Часто підігрівач виготовляють у вигляді обмотки на ізоляційній трубці, всередині якої розміщується термістор. В інших випадках сам термістор зроблено у вигляді трубки, всередині якої міститься нитка підігріву. Загальним для всіх конструкцій термісторів непрямого підігріву є наявність у них двох електрично ізольованих один від одного кінців керувального та керованого.

Крім таких параметрів як номінальний опір і коефіцієнт температурної чутливості термістори непрямого підігріву мають свої специфічні характеристики і параметри.

Статичні вольт-амперні характеристики термістора непрямого підігріву для різних струмів через підігрівач наведені на рис. 14.6.

Підігрівна характеристика – це залежність опору термістора непрямого підігріву від потужності, виділеної у спіралі підігрівної обмотки (рис. 14.7).

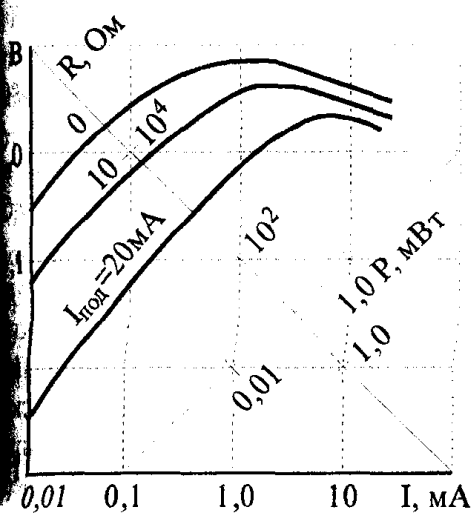


Рис. 14.6. Статичні ВАХ термістора прямого підігріву для різних струмів через нагрівач

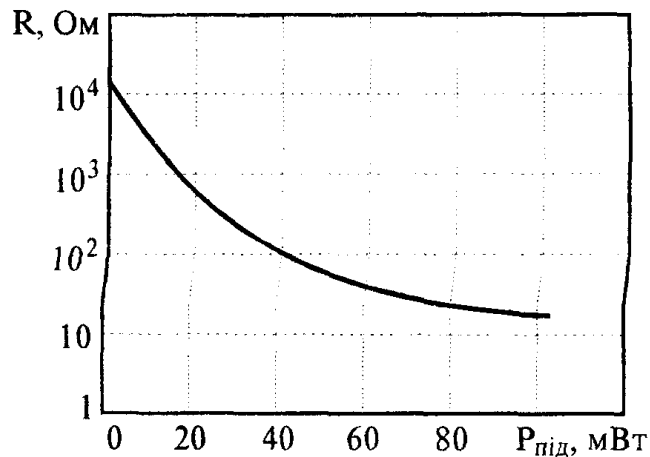


Рис. 14.7. Характеристика нагрівання термістора непрямого підігріву

Для одержання найбільшої чутливості термістора непрямого підігріву, тобто найшвидшої зміни опору, його слід використовувати в режимах, при яких потужністю, вищою в найбільш термочутливому елементі струмом, що пройшов через нього, можна знехтувати.

Коефіцієнт теплового зв'язку – це відношення потужності P_T , необхідної для розігрівання термочутливого елемента до деякої температури при прямому нагріванні, до потужності $P_{\text{під}}$, необхідної для розігрівання до тієї ж температури при непрямому підігріві, тобто пропусканням струму через підігрівач: $K = P_T / P_{\text{під}}$.

Звичайно для визначення коефіцієнта теплового зв'язку термістор непрямого підігріву розігрівають до так званого гарячого опору термістора при максимальній потужності, що виділяється у підігрівачі. Коефіцієнт теплового зв'язку зазвичай становить 0,97, тобто менше одиниці, оскільки частина теплоти, виділена підігрівачем, неминовтрачається.

Сталі часу. Теплова інерційність термісторів непрямого підігріву характеризується двома сталими часу. За першу сталу часу приймають час, протягом якого температура термочутливого елемента змінюється в e разів відносно значення, встановленого при певній зміні потужності в колі підігрівача. Друга стала часу характеризує затримку в температурі термочутливого елемента відносно зміни температури підігрівача. Точніше, перша стала часу характеризує теплову інерційність всієї конструкції термістора непрямого підігріву; друга стала часу – теплову інерційність термочутливого елемента.

14.1.4. Позистори

Позистор – це напівпровідниковий терморезистор з додатним температурним коефіцієнтом опору.

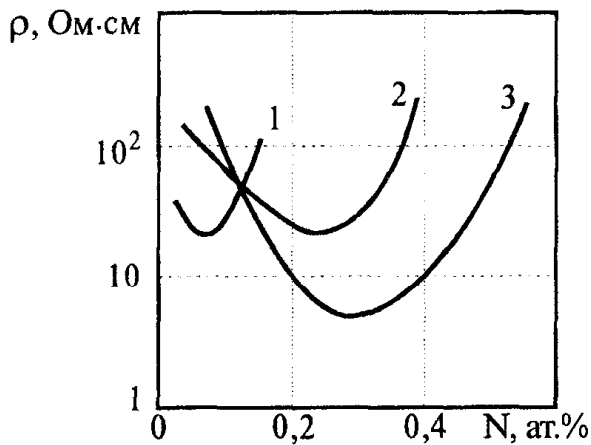


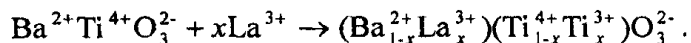
Рис. 14.8. Залежності питомого опору титанату барію від концентрації різних домішок:

1 – неодим; 2 – церій, лантан, ніобій; 3 – ітрій

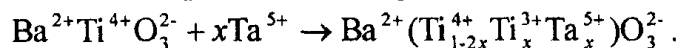
У масовому виробництві позистори виготовляють на основі кераміки з титанату барію. Титанат барію BaTiO_3 – діелектрик, відомий з початку 40-х років XX століття, з питомим опором при кімнатній температурі 10^{10} – 10^{12} Ом·см, що значно перевищує питомий опір напівпровідників. Якщо ж до складу кераміки з титанату барію ввести домішки рідкісноземельних елементів (лантану, церію та ін.) або інших елементів (ніобію, танталу, сурми, вісмуту тощо) з більшою, ніж у титану, валентністю та іонним радіусом, близьким до радіуса іона титану, то це призводить до зменшення питомого опору до 10 – 10^2 Ом·см, що відповідає питомому опору напівпровідникових матеріалів (рис. 14.8). На-

півпровідниковий титанат барію характеризується аномальною температурною залежністю питомого опору: у вузькому діапазоні температур при нагріванні вище точки Кюрі питомий опір напівпровідникового титанату барію збільшується на кілька порядків.

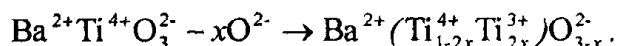
Механізм електропровідності напівпровідникового титанату барію при наявності домішок можна пояснити так. Домішка рідкісноземельного елемента (наприклад, лантану) заміщує у вузлі кристалічної ґратки барій. Частина атомів титану, підтримуючи електричну нейтральність усього кристала, захоплює лише валентні електрони лантану, що має більшу валентність, ніж барій. Захоплені електрони, перебуваючи у квазістійкому стані, легко переміщуються під дією електричного поля і зумовлюють електропровідність матеріалу. Сказане можна проілюструвати формулою:



При заміщенні титану в титанаті барію домішками іншого елемента (наприклад, атомами танталу) аналогічний процес електропровідності можна записати так:



Напівпровідникові властивості кераміки на основі титанату барію можна одержати також методом часткового відновлення:



У всіх перелічених випадках у напівпровідниковому титанаті барію існують чотиривалентні та тривалентні іони титану. Між різновалентними іонами титану може відбуватися обмін електронами, внаслідок цього кожний іон титану стає то три-, то чотиривалентним (рис. 14.9). Цей процес є причиною електропровідності напівпровідникового титанату барію.

Виникнення напівпровідникових властивостей в цих кристалах під впливом домішок спостерігається також і у випадку оксиду нікелю. Напівпровідники, отримані подібним методом, інколи називають напівпровідниками з керованою валентністю.

Технологія виготовлення позисторів аналогічна технології виготовлення виробів з інших керамічних матеріалів. Після змішування вихідних компонент і реакції з домішковими елементами проводять первинний відпал при температурі близько 1000°C . Одержану масу подрібнюють, а потім формують заготовку (звичайно у вигляді дисків різних розмірів). Другий відпал проводять при температурі $1300-1400^{\circ}\text{C}$.

Таким чином, резистивний шар позистора складається з великої кількості контактів між собою зерен або кристалітів напівпровідникового титанату барію. Висота поверхневих потенціальних бар'єрів виявляється малою при температурах нижче точки Кюрі, коли в зернах титанату барію існує спонтанна поляризація і матеріал має дуже велику діелектричну проникність. При температурах, більших від точки Кюрі, в титанаті барію відбувається фазове перетворення з сегнетоелектричного в параелектричний стан. Внаслідок цього зникає спонтанна поляризація, різко зменшується діелектрична проникність, збільшується висота поверхневих потенціальних бар'єрів на зернах титанату барію та збільшується опір позистора (рис. 14.10).

Температурні характеристики позисторів пов'язані з точкою Кюрі кераміки. Точка Кюрі титанату барію може бути зміщена в бік низьких температур частковою заміною барію свинцем або частковою заміною титану цирконієм, оловом або самарієм. Таке

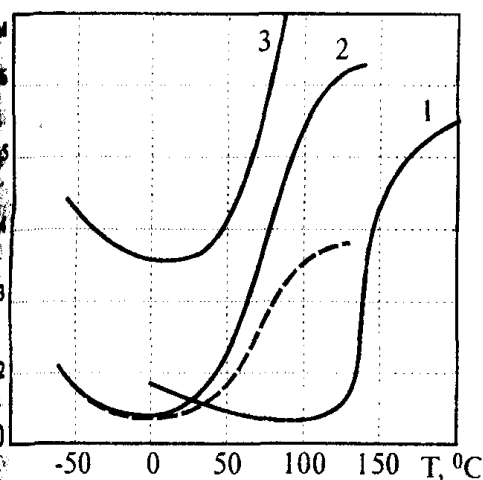


Рис. 14.10. Температурні характеристики позисторів: 1 – СТ5-1; 2 – СТ6-2Б; 3 – СТ6-3Б; пунктирна крива для СТ6-2Б показана при нагріванні його прохідним струмом

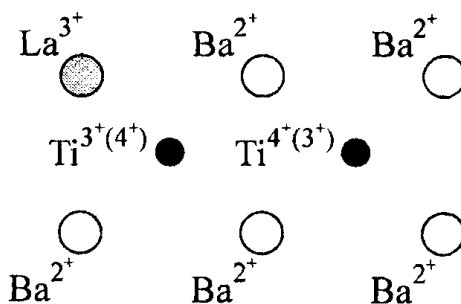


Рис. 14.9. Схема, яка пояснює електропровідність напівпровідникового титанату барію обміном електронами між сусідніми іонами титану

регулювання дозволяє створювати позистори, в яких додатний температурний коефіцієнт опору спостерігається в різних діапазонах температур.

Додатний температурний коефіцієнт опору можна одержати також, використовуючи матеріали системи SrTiO_3 з домішкою ніобію, системи PbTiO_3 з домішкою лантану, системи PbNbO_6 з домішкою вольфраму тощо.

Інколи для створення позисторів використовують монокристалічні кремній, германій та інші напівпровідникові матеріали. Принцип дії таких позисторів полягає у зменшенні рухливості носіїв заряду зі збільшенням температури в результаті збільшення їх розсіювання на теплових коливаннях атомів кристалічної ґратки. Так, позистори, виготовлені з монокристалічного

кремнію з малою концентрацією домішок (10^{15} – 10^{17} см $^{-3}$) можуть мати температурний коефіцієнт опору $(0,7\text{--}1) \cdot 10^{-2}$ К $^{-1}$ зі знаком плюс у діапазоні температур від 20 до $\sim 100^\circ\text{C}$.

Однією з переваг монокристалічних позисторів перед полікристалічними є можливість виготовлення їх з відносно малим розкидом параметрів і характеристик. При використанні планарної технології можна створювати монокристалічні позистори з розкидом номінальних опорів 1–2%. Однак, внаслідок меншої вартості та великих температурних коефіцієнтів опору полікристалічні позистори використовуються частіше.

Властивості позисторів оцінюються характеристиками і параметрами, аналогічними до характеристик і параметрів термісторів з від'ємним температурним коефіцієнтом опору.

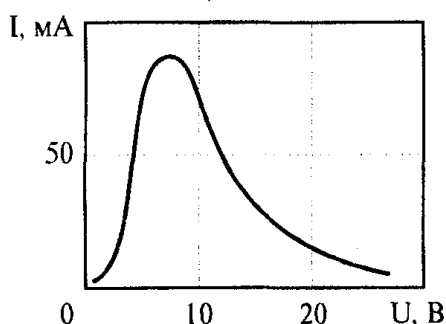


Рис. 14.11. Статична ВАХ позистора

Температурна характеристика. Залежність опору різних позисторів від температури зображена на рис. 14.10. При відносно малих та великих температурах температурні характеристики позисторів відповідають температурним залежностям питомого опору звичайних іонних напівпровідників, тобто в цих діапазонах температур позистори мають від'ємний температурний коефіцієнт опору.

Істотним недоліком полікристалічних позисторів є неоднозначність температурних характеристик при різних напругах, прикладених до позистора: збільшення напруги знижує опір та зменшує зміну опору під час розігрівання позистора (рис. 14.10).

Температурний коефіцієнт опору для позистора не є зручним параметром, оскільки його значення сильно залежить від температури.

Статична вольт-амперна характеристика позистора (рис. 14.11), як і ВАХ термістора, являє собою залежність напруги на позисторі від струму, що проходить через нього, за умови теплової рівноваги між позистором та навколишнім середовищем.

14.2. Діодні та транзисторні термоперетворювачі

Останнім часом як сенсори температури набули широкого розповсюдження діоди та p - n -переходи транзисторів. Такі перетворювачі часто називають термодіодами, транзисторними термодіодами чи термотранзисторами.

Вольт-амперна характеристика діода описується виразом:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right],$$

де I_0 – струм насичення; e – заряд електрона; U – зовнішня напруга; T – абсолютна температура; k – стала Больцмана.

Залежно від схеми включення діода, інформативним параметром температури може бути струм насичення I_0 (при зворотному включенні) або падіння напруги U (при прямому зміщенні).

кремнію з малою концентрацією домішок (10^{15} – 10^{17} см $^{-3}$) можуть мати температурний коефіцієнт опору $(0,7\text{--}1)\cdot 10^{-2}$ К $^{-1}$ зі знаком плюс у діапазоні температур від 20 до $\sim 100^\circ\text{C}$.

Однією з переваг монокристалічних позисторів перед полікристалічними є можливість виготовлення їх з відносно малим розкидом параметрів і характеристик. При використанні планарної технології можна створювати монокристалічні позистори з розкидом номінальних опорів 1–2%. Однак, внаслідок меншої вартості та великих температурних коефіцієнтів опору полікристалічні позистори використовуються частіше.

Властивості позисторів оцінюються характеристиками і параметрами, аналогічними до характеристик і параметрів термісторів з від'ємним температурним коефіцієнтом опору.

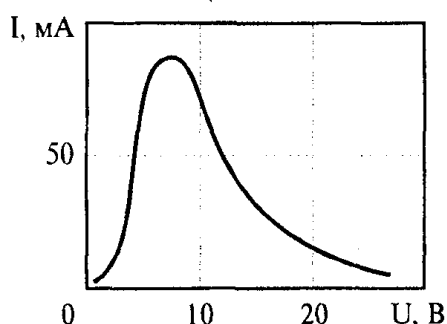


Рис. 14.11. Статична ВАХ позистора

Температурна характеристика. Залежність опору різних позисторів від температури зображена на рис. 14.10. При відносно малих та великих температурах температурні характеристики позисторів відповідають температурним залежностям питомого опору звичайних іонних напівпровідників, тобто в цих діапазонах температур позистори мають від'ємний температурний коефіцієнт опору.

Істотним недоліком полікристалічних позисторів є неоднозначність температурних характеристик при різних напругах, прикладених до позистора: збільшення напруги знижує опір та зменшує зміну опору під час розігрівання позистора (рис. 14.10).

Температурний коефіцієнт опору для позистора не є зручним параметром, оскільки його значення сильно залежить від температури.

Статична вольт-амперна характеристика позистора (рис. 14.11), як і ВАХ термістора, являє собою залежність напруги на позисторі від струму, що проходить через нього, за умови теплової рівноваги між позистором та навколишнім середовищем.

14.2. Діодні та транзисторні термоперетворювачі

Останнім часом як сенсори температури набули широкого розповсюдження діоди та p - n -переходи транзисторів. Такі перетворювачі часто називають термодіодами, транзисторними термодіодами чи термотранзисторами.

Вольт-амперна характеристика діода описується виразом:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right],$$

де I_0 – струм насичення; e – заряд електрона; U – зовнішня напруга; T – абсолютна температура; k – стала Больцмана.

Залежно від схеми включення діода, інформативним параметром температури може бути струм насичення I_0 (при зворотному включенні) або падіння напруги U (при прямому зміщенні).

14.2.1. Сенсори температури на зворотній характеристиці p - n -переходів

При включенні діода в зворотному (запірному) напрямку p - n -переходу струм через нього досягне насичення вже при напрузі близько десятих частин вольтів і в подальшому буде залишатися рівним струму насичення I_0 незалежно від величини прикладеної до діода напруги. Струм насичення I_0 складається з потоку електронів з p -області в n -область і потоку дірок у протилежному напрямку. Його величина визначається концентрацією неосновних носіїв і їх швидкостями рекомбінації в обидвох областях. Для більшості діодів струм лежить в межах 10^{-12} – 10^{-2} А залежно від типу і конструкції діода.

Будемо розглядати ВАХ діодів з відносно великими значеннями струму насичення, наприклад, германієвих чи інших діодів на вузькозонних напівпровідниках. При цьому обмежимося її ділянкою в межах значень зворотної напруги від 1 В до величини, допустимої для даного типу діода. На цій ділянці зворотна вольт-амперна характеристика являє собою пряму, паралельну осі напруг і віддалену від неї на величину струму насичення I_0 . Це є тільки для ідеального діода. Реальна вольт-амперна характеристика діода, ввімкненого в зворотному напрямку, утворює з віссю напруг деякий кут. Отже, кажучи про величину зворотного струму I_0 , необхідно вказувати величину падіння напруги на діоді, при якому відбувалося його вимірювання.

Як нелінійний резистор, діод, ввімкнений в зворотному напрямку, можна характеризувати статичним R і диференційним r_d опором. Нехтуючи кривиною реальних вольт-амперних характеристик діода на робочій ділянці, будемо вважати, що при $r_d = \text{const}$ диференційний опір однаковий у всіх точках даної характеристики, тобто:

$$r_d = \frac{\Delta U}{\Delta I}.$$

Оскільки статичний опір залежить від величини прикладеної до діода напруги, будемо умовно розглядати величину статичного опору діода при падінні напруги на ньому 1 В. Цю величину називають початковим статичним опором R (як величину, що відповідає робочій ділянці зворотної вольт-амперної характеристики). Чисельно початковий статичний опір є величиною, оберненою струму насичення $R \sim 1/I_0$.

Таким чином, реальна вольт-амперна характеристика діода, ввімкненого в зворотному напрямку, при певній температурі середовища може бути задана двома параметрами: початковим статичним опором R або струмом насичення I_0 і диференційним опором r_d .

Для визначення температурної характеристики діода в зворотному зміщенні скористаємося виразом для струму насичення:

$$I_0 = \frac{eD_p p_n S}{L_p} - \frac{eD_n n_p S}{L_n},$$

D_p – коефіцієнт дифузії дірок; D_n – коефіцієнт дифузії електронів; n_p – рівноважна концентрація електронів в p -області; p_n – рівноважна концентрація дірок в області в n -області; L_p – дифузійна довжина дірок в n -області; S – площа p - n -переходу.

Величини p_n і n_p , що входять в цей вираз, змінюються з температурою приблизно як:

$$\exp\left(-\frac{e\Delta E}{kT}\right),$$

де ΔE – ширина забороненої зони напівпровідника.

Таким чином, статичний опір діода становить:

$$R = \frac{U}{eS\left(\frac{D_p}{L_p} + \frac{D_n}{L_n}\right)} \exp\left(\frac{e\Delta E}{kT}\right).$$

Множник, що стоїть перед експоненційним членом, має розмірність опору і чисельно дорівнює величині, яка одержується за даною формулою, якщо $T \rightarrow \infty$. В показнику степеня також стоїть стала величина $\frac{e\Delta E}{k}$. Позначивши

$$\frac{U}{eS\left(\frac{D_p}{L_p} + \frac{D_n}{L_n}\right)} = R_\infty \quad \text{і} \quad \frac{e\Delta E}{k} = B,$$

одержимо відомий вираз температурної характеристики терморезисторів:

$$R = R_\infty \exp \frac{B}{T}.$$

Для розрахунку коефіцієнтів температурної характеристики B і R_∞ зручно користуватися виразами, в які входить зворотний струм діода:

$$B = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{I_{02}}{I_{01}}; \quad (14.10)$$

$$R_\infty = \frac{1}{I_{01}} \exp\left(-\frac{B}{T_1}\right),$$

де I_{01} і I_{02} – значення зворотного струму при температурах T_1 і T_2 відповідно.

Тоді вираз температурної характеристики, який описує залежність зворотного струму від температури, набуває вигляду:

$$I_0 = I_{01} \exp\left(\frac{B}{T_1} - \frac{B}{T}\right). \quad (14.11)$$

Експериментальне дослідження температурних характеристик низки площинних германієвих діодів свідчить, що при температурі нижче 253 К і малих зворотних напругах діоди практично не пропускають струм. Лише при напругах, близьких до максимально допустимих для даного діода, з'являється зворотний струм, що становить частки мікроампера. В інтервалі температур від 253 до 343 К температурна характеристика достатньо точно описується виразом (14.11). Точність збіжності розрахункової характеристики з експериментальною суттєво залежить від вибору значень температур T_1 і T_2 , при яких відбуваються вимірювання зворотного струму, необхідні для розрахунку коефіцієнта B . Найкраща відповідність результатів розрахунку з експериментом спостерігається при:

$$T_1 = T_{\min} + 0,15\Delta T; \quad T_2 = T_{\max} - 0,3\Delta T,$$

T_{\min} і T_{\max} – граничні значення діапазону температур, для якого розраховується характеристика; $\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$.

Розглянемо ввімкнений в зворотному напрямку діод у вигляді терморезистора непрямого підігріву (рис. 14.12). Нехай терморезистор R працює в лінійно-режимі при фіксованому значенні падіння напруги U_k ньому, а підігрівач r живиться струмом I_0 , що відповідає даному значенню температури середовища T_0 . Підігрівач і терморезистор перебувають в ідеальному тепловому зв'язку (коефіцієнт теплового зв'язку $\beta = 1$), тобто вся потужність, яка виділяється у підігрівачі, витрачається на підвищення температури терморезистора. Така схема заміщення діода дозволяє визначити його температуру, що відповідає заданому режиму роботи.

Згідно з прийнятою схемою заміщення приросту струму ΔI обумовлено підвищенням температури терморезистора до деякої величини T_k за рахунок потужності P , розсіюваної в підігрівачі:

$$P = U_k I_0,$$

де U_k – падіння напруги на діоді в заданому режимі роботи.

На основі температурної характеристики (14.11) можна підрахувати значення температури T_k :

$$T_k = \frac{B}{\frac{B}{T_1} - \ln \frac{I_k}{I_1}}.$$

Прийнята схема заміщення складена в припущенні, що падіння диференційного опору діода, яке спостерігається при підвищенні температури середовища, обумовлене виключно розігріванням діода протікаючим через нього струмом. Хоча насправді механізм виникнення зворотного струму складніший, таке припущення дає цілком задовільний результат. Це пояснюється тим, що властивості напівпровідникового діода як термістора виражені дуже яскраво (для германієвих діодів $B \approx 8000$ К).

Маючи експериментально отриманий набір вольт-амперних характеристик діода і його температурну характеристику, можна підрахувати величину коефіцієнта розсіювання b . Для цього скористаємося рівнянням теплового балансу, складеним для підігрівача r в схемі заміщення:

$$U_k I_0 = b \theta, \quad (14.12)$$

$$\theta = T_k - T_0.$$

Експериментальні дослідження свідчать, що величина коефіцієнта розсіювання залежить як від температури середовища, так і від напруги U_k , прикладеної до діода. Для різних зразків діодів одного і того ж типу коефіцієнт розсіювання коливається також в значно широкій межах. Однак для наближених розрахунків можна користуватися середніми значеннями.

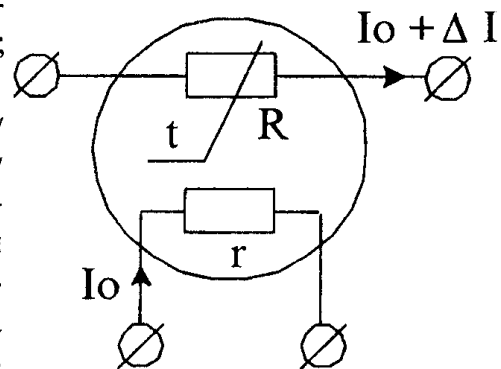


Рис. 14.12. Схема заміщення діода у зворотному напрямку як терморезистора непрямого підігріву

Маючи два значення зворотного струму I_{01} і I_{02} , виміряні при температурах T_1 і T_2 , можна розрахувати вольт-амперну характеристику діода при будь-якій заданій температурі середовища. Розрахунок вольт-амперної характеристики зводиться до наступного.

Підставляючи відомі значення I_{01} і I_{02} і відповідні їм температури у вираз (14.10), знаходять коефіцієнт температурної характеристики B . Потім з температурної характеристики (14.11) знаходять величину струму I_0 при заданій температурі середовища T_0 , а також при допустимій для даного діода температурі $T_{\text{доп}}$. Величину струму I_{0k} , що відповідає допустимій температурі, підставляють в рівняння енергетичного балансу (14.12), з якого знаходять падіння напруги на діоді U_k , що відповідає струму I_{0k} . Шукану вольт-амперну характеристику будують як пряму, що проходить через точки з координатами $(0, I_0)$ і (U_k, I_{0k}) .

Яскраво виражена залежність зворотного струму від температури і насичений характер вольт-амперної характеристики дозволяють реалізувати на основі зворотно-зміщених діодів датчики температури, що вирізняються високою чутливістю і малим споживанням струму.

Конструктивно діодний датчик температури може бути виконаний у вигляді монокрystalа германію або кремнію, електронна (n) і діркова (p) області якого забезпечені невідпрямними контактами, до яких під'єднані виводи, необхідні для включення датчика до схеми. Зовнішній вигляд датчика залежить від умов, в яких він повинен працювати, і від вимог, що ставляться до його інерційності і механічної міцності.

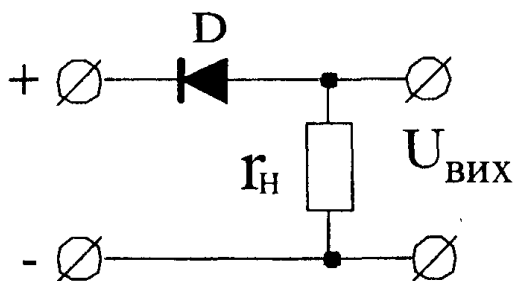


Рис. 14.13. Схема датчика температури на зворотно-зміщеному діоді

Найпростіша схема діодного датчика температури подана на рис. 14.13. Вихідною величиною може бути як струм в ланцюгу, так і падіння напруги на навантаженні. Іншими словами, такий датчик може працювати як з високоомним, так і низькоомним навантаженням. При значній величині зворотної напруги діодів можна віддати перевагу другому варіанту.

Чутливість датчика K , в якого вихідною величиною є падіння напруги на навантаженні, може становити десятки вольт на градус:

$$K = \frac{\Delta U_{\text{вих}}}{\Delta t}.$$

Розрахунок такого датчика зводиться до визначення параметрів схеми, при яких датчик забезпечує найбільшу чутливість при зберіганні допустимих режимів роботи.

Якщо ввімкнути два діоди зустрічно один відносно іншого і підключити цю схему до джерела змінної напруги, то отримаємо вихідний сигнал у формі змінної напруги. Схема такого пристрою наведена на рис. 14.14. Конструктивно такий датчик може бути виконаний у вигляді одного монокристалу з двома p - n -переходами або у вигляді двох діодів.

Для аналізу роботи датчика з двома діодами розглянемо ідеалізовану схему, зробивши такі припущення:

а) діод має прямокутну вольт-амперну характеристику, подану на рис. 14.15;

б) залежність зворотного струму від температури описується виразом (14.10);

в) характеристики діодів, які утворюють датчик, ідентичні.

Очевидно, що при цих припущеннях вольт-амперна характеристика кола з двох з'єднаних зустрічно діодів симетрична відносно початку координат, причому ця симетрія не буде порушуватися при зміні температури середовища (рис. 14.16 а).

Якщо датчик підключено до синусоїдальної напруги, то крива струму в навантаженні датчика буде мати вигляд, поданий на рис. 14.16 б. Величина струму насичення, як вже

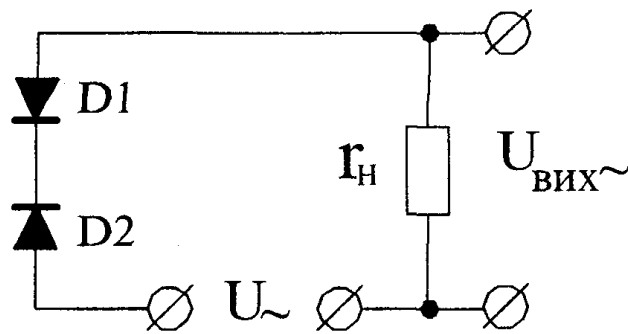


Рис. 14.14. Схема датчика температури на двох $p-n$ -переходах

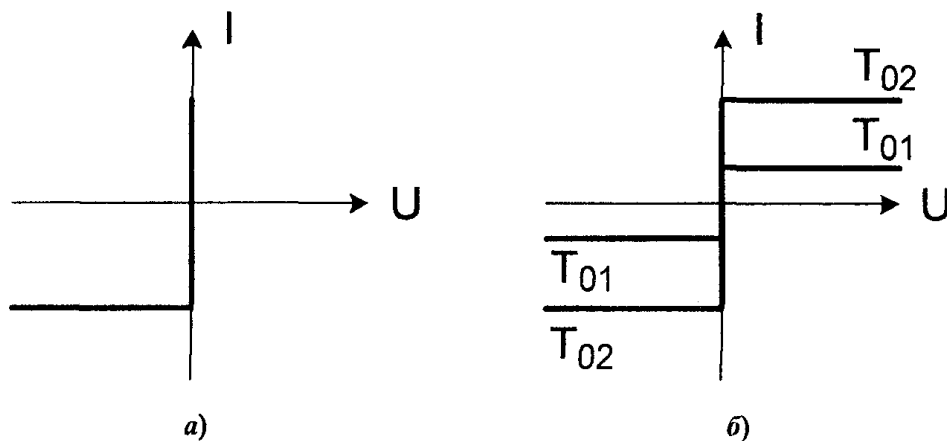


Рис. 14.15. Ідеалізована вольт-амперна характеристика $p-n$ -переходу (а) та датчика на двох $p-n$ -переходах (б)

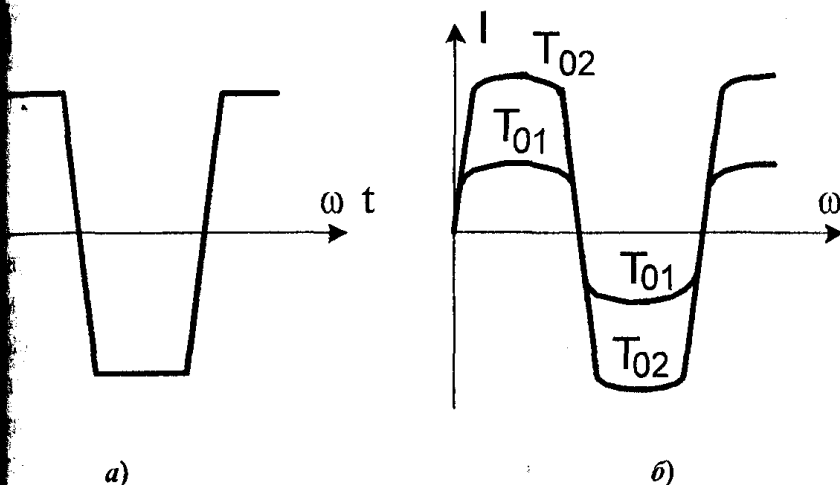


Рис. 14.16. Осцилограма струму в навантаженні ідеалізованого датчика (а) та датчика з двома діодами (б)

вказувалось, є функцією температури і може бути знайдена з виразу (14.11). Кут ωt , який відповідає синусоїдальній ділянці кривої, залежить від величини опору навантаження r_n струму насичення I_0 і амплітуди напруги живлення U_m :

$$\omega t_1 = \arcsin \frac{I_0 r_n}{U_m}. \quad (14.13)$$

З виразу (14.13) видно, що зменшення напруги навантаження буде супроводжуватися зменшенням синусоїдальної ділянки кривої струму. В межах, коли $r_n = 0$, крива струму буде мати вигляд знакозмінних прямокутних імпульсів, тобто середнє значення струму за половину періода досягне в цьому випадку максимального значення. Практично опір навантаження не може дорівнювати нулю, але при роботі датчика з низькоомним навантаженням можна забезпечити умови, при яких крива струму наближається до знакозмінних прямокутних імпульсів. Для цього необхідно забезпечити виконання умови:

$$I_0 r_n \ll U_m.$$

При роботі датчика з високомним навантаженням вихідною величиною є падіння напруги на навантаженні, і параметри ланцюга повинні вибиратися таким чином, щоб одержати максимальну чутливість за напругою. Очевидно, що при заданій величині прикладеної напруги U_m ця умова буде виконуватися, якщо при досягненні найбільшої вимірюваної температури вся напруга буде припадати на навантаження. Це означає, що параметри ланцюга повинні вибиратися з умови:

$$I_{0m} r_n = U_m,$$

де I_{0m} – зворотний струм діода при максимальній вимірюваній температурі.

В цьому випадку крива напруги на навантаження при досягненні верхньої межі вимірюваної температури буде перетворюватися на синусоїду. Відхилення напруги живлення в бік збільшення не вплине на залежність амплітуди вихідної напруги від температури. Звичайно, амплітуда напруги живлення не повинна перевищувати допустимої для даного діода величини зворотної напруги.

Реальні напівпровідникові діоди відрізняються певним розкидом параметрів від зразка до зразка, а їх вольт-амперні характеристики утворюють з віссю напруг деякий кут, величина якого характеризується диференціальним опором діода r_d . Таким чином, для отримання датчика з симетричною вольт-амперною характеристикою відбір діодів слід робити за трьома параметрами I_0 , B і r_d .

14.2.2. Сенсори температури на прямій характеристиці p - n -переходів

Залежність напруги діодів, зокрема p - n -переходів база-емітер U_{BE} кремнієвих транзисторів, від температури дедалі ширше використовується для створення термо-сенсорних пристроїв у діапазоні від -40 до $+150^\circ\text{C}$. У першу чергу це пов'язано з малою інерційністю датчиків, що базуються на цій залежності, достатньо високою лінійністю, простотою обробки сигналу, низькою собівартістю. Для порівняння достатньо сказати, що температурна залежність звичайного кремнієвого транзистора своєю лінійністю

актично повторює характеристику платинових термометрів опору, вартість та надійність яких значно вища.

Для реалізації елементарного датчика температури на основі транзистора в ньому використовують колекторний p -перехід. В прямому зміщенні транзистора струм колектора транзистора I_C можна записати у вигляді:

$$I_C = \alpha I_0 \left[\exp\left(\frac{eU_{BE}}{kT}\right) - 1 \right], \quad (14.14)$$

де α – коефіцієнт передачі струму; $I_0 = T^\psi \exp\left(-\frac{eU_{go}}{kT}\right)$ – струм насичення; $\psi = 2-4$ – показник, який характеризує технологічний процес виготовлення структури; U_{go} – напруження забороненої зони напівпровідника.

Оскільки спад напруги U_{BE} у даному випадку значно більший за величину kT/e , то членом в експоненті (14.14) можна знехтувати. При цьому вираз (14.14) можна легко зв'язати відносно U_{BE} :

$$U_{BE} = U_{go} - \frac{kT}{e} \ln \frac{\alpha T^\psi}{I_C}. \quad (14.15)$$

Ця залежність справедлива при такому колекторному струмі, коли зворотним струмом кола «колектор-база» можна знехтувати, а також при високій рівень інжекції. Для інтегрованих транзисторів, які працюють в лінійному режимі і в межах допустимих густин струмів, цю умову можна вважати справедливою.

Як видно з (14.15), залежність U_{BE} від температури близька до лінійної. Залежність U_{BE} від температури для трьох різних струмів показано на рис. 14.17. Член T^ψ у (14.15) викликає незначне відхилення від лінійності, оскільки він міститься під логарифмом. У певному наближенні U_{BE} можна виразити через величину напруги база-емітер U_{BE1} при температурі T_1 :

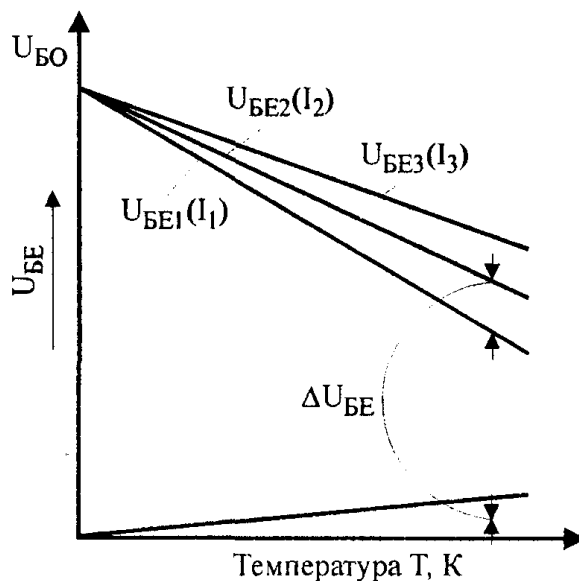


Рис. 14.17. Залежність напруги на p - n -переході при різних струмах

$$U_{BE} = U_{BE1} \left(\frac{T}{T_1} \right) + U_{go} \left(\frac{1-T}{T_1} \right) - \psi \left(\frac{kT}{e} \right) \cdot \ln \left(\frac{T}{T_1} \right).$$

Це рівняння є основним співвідношенням, що визначає роботу транзистора як датчика температури. Якщо його продиференціювати по температурі, можна отримати температурний коефіцієнт напруги U_{BE} :

$$\frac{dU_{BE}}{dT} = -\frac{\psi k}{e} - \frac{U_{go} - U_{BE1}}{T}.$$

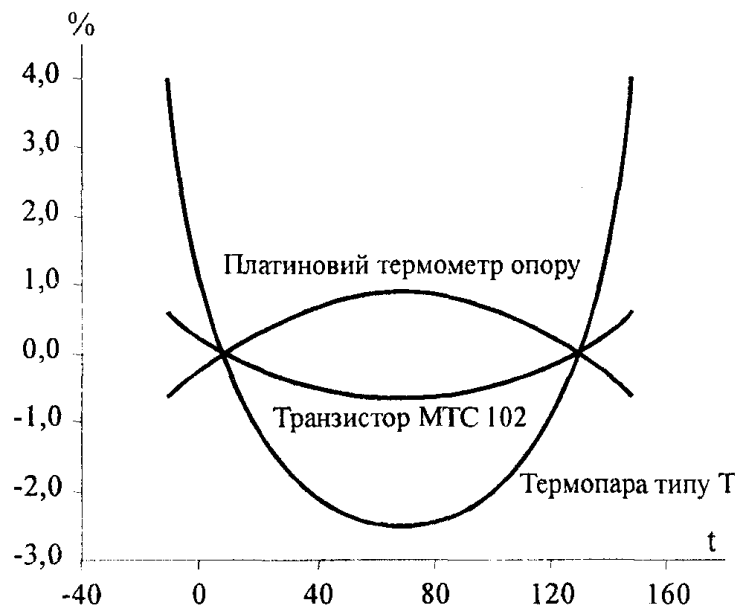


Рис. 14.18. Порівняльна характеристика датчика температури на p - n -переході, платинового термометра опору та термопар

цизійні схеми, що забезпечують точність у межах $0,01^\circ\text{C}$. Нелінійність типового транзистора MTS 102 зображена на рис. 14.18, де для порівняння також наведені відхилення від лінійності термопар типу Т і платинового термометра опору.

Для серії транзисторів визначено емпіричне співвідношення, для якого U_{BE} було взятим рівним 600 мВ:

$$\frac{dU_{\text{BE}}}{dT} = -2,22 + 0,0033(U_{\text{BE}} - 600) \text{ [мВ/}^\circ\text{C]}.$$

Обчислення коефіцієнтів нелінійності методом найменших квадратів найближчих лінійних апроксимацій дає для термопар типу Т значення 0,99866, а для транзистора MTS 102 і для платинового термометра опору – 0,99999. Це вказує на те, що транзистор набагато перевершує термопару і за своїми характеристиками наближається до платинового термометра опору, який використовують у цьому ж інтервалі температур.

Датчики температури створюють також на основі польових транзисторів з p - n -переходом. Товщина n -каналу між двома областями p -типу добирають таким чином, щоб мало місце перекривання областей об'ємного заряду обох p - n -переходів. Величина прикладеної до електродів напруги, при якій з'являється струм, залежить від концентрації домішок в областях n - і p -типу, віддалі між p -областями і температури приладу. Принцип дії датчика базується на залежності вказаної напруги від температури приладу.

Таким чином, можна відзначити наступні три важливі переваги транзисторів перед іншими мікроелектронними датчиками температури. По-перше, вони взаємозамінні і дешеві настільки, що можуть використовуватись як одноразові датчики; по-друге, висока чутливість датчиків такого типу забезпечує потенціал для підвищення точності, для чого слід створювати схеми з примусово-змінним струмом колектора; по-третє, порівняно

Температурний коефіцієнт зміни напруги U_{BE} з температурою для кремнієвих біполярних транзисторів становить близько $-2,2 \text{ мВ/}^\circ\text{C}$.

Пошуки взаємозамінних напівпровідникових датчиків привели до створення однокристальних ІС, з виходу яких знімається різниця спадів напруг на двох переходах при різній густині струму. Поряд з цим фірмою «Motorola» розроблена серія дискретних компонентів MTS, спеціально призначених для вимірювання температури. До неї належать три типи транзисторів – 102, 103 і 105, які забезпечують точність вимірювання температури відповідно ± 2 , ± 3 і ± 5 градусів. На основі таких транзисторів створені пре-

кий вихідний сигнал транзистора і його широкий діапазон часто дозволяє уникнути необхідності використання підсилювача.

14.3. Однокристалльні термосенсорні інтегральні схеми

14.3.1. Принцип побудови та параметри

Як відзначалось, діоди та транзистори можуть успішно виконувати функцію перетворювачів термосенсорних пристроїв. Однак суттєвим їх недоліком, як і більшості первинних перетворювачів, є необхідність індивідуального відбору та градування. На противагу їм, застосування принципів побудови термосенсорів, які мають безпосередню залежність функції перетворення від параметрів елементної бази, дає можливість реалізувати пристрої без потреби їх індивідуального градування. Такими термосенсорами є однокристалльні термосенси ІС. Діапазон вимірювання температури такими ІС становить $(-50-125)^{\circ}\text{C}$, а похибка функції перетворення – $(1-3)\%$. Їх перевагами є взаємозамінність, простота вмикання, малі розміри, невелика собівартість. Застосуванням арсенід-галієвої технології верхня межа температурного діапазону може бути розширена. Такі пристрої знаходять все ширшого застосування в побутовій техніці, біомедицинській електроніці, апаратурі екологічного моніторингу.

Розглянемо методику розрахунку характеристик перетворення термосенсорних ІС на прикладі аналізу перетворювача абсолютної температури з каскадом транзисторів із масштабованою густиною струму.

Термосенсорна ІС (рис. 14.19, 14.20) містить каскад транзисторів з масштабованою густиною струму та спрощений однокаскадний підсилювач зворотного зв'язку. Вибраний варіант схеми забезпечує формування сигналів напруги E_{12} та струмів I_{e1} , I_{e2} ,

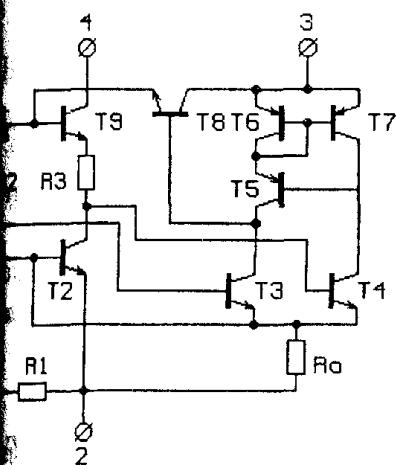


Рис. 14.19. Схема перетворювача термосенсорної ІС

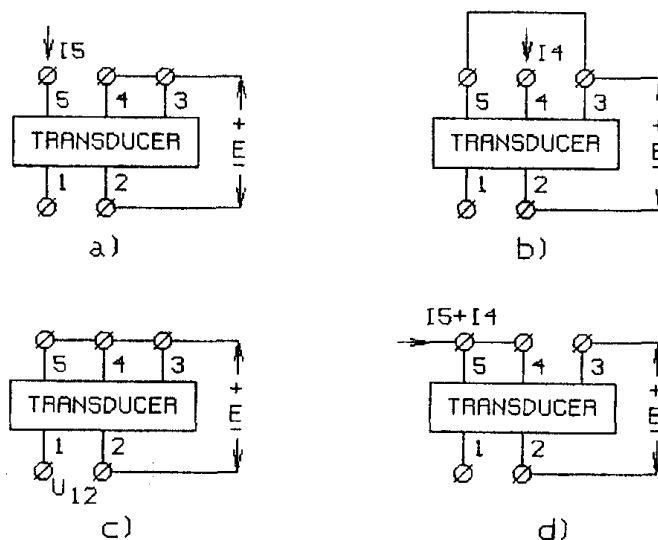


Рис. 14.20. Схеми застосування перетворювача термосенсорної ІС

пропорційних абсолютній температурі кристала. Транзистори T_1, T_2 характеризуються масштабованою інжекційною здатністю емітерів (транзистор T_1 має більш розвинутий периметр емітера). Схема підсилювача виконана у вигляді диференційного каскаду T_1, T_2 з динамічним навантаженням T_5, T_6, T_7 та емітерного повторювача T_8 . Петля першого контура від'ємного зворотного зв'язку охоплює каскад T_1, T_2 через доповнюючі повторювачі T_9, T_{10} , а другого контура – через T_3, T_4 . При цьому підсилювач через T_{10} і R_2 охоплено від'ємним зворотним зв'язком, а через T_9 і R_3 ($R_2 = R_3 = R$) – додатним зворотним зв'язком, однак його глибина в $\gamma = \left[1 + \frac{2}{\beta^2 + 2\beta}\right]^{-1}$ разів менша від'ємного зв'язку (β – коефіцієнт підсилення струму транзисторами).

Враховуючи інтегральне виконання схеми, коефіцієнти передачі струму транзисторів приблизно однакові. Струми в каскаді визначаються, як:

$$I_{e1} = I_{e1s} \exp\left(\frac{qU}{kT}\right) \exp\left(-\frac{I_{e2}R_1q}{kT}\right);$$

$$I_{e2} = I_{e2s} \exp\left(\frac{qU}{kT}\right).$$

Взаємозалежність сигналів у перетворювачі описується системою:

$$\begin{cases} I_{e1} = p I_{e2} \exp\left(-\frac{I_{e1}R_1q}{kT}\right); \\ U_1 - U_2 = \Delta U = \alpha R (I_{e1} - I_{e2}), \end{cases}$$

де $p = \frac{I_{e1s}}{I_{e2s}} = \frac{A_1}{A_2}$ – відношення геометричних розмірів A_1, A_2 емітерів T_1, T_2 . Розв'язуючи систему, можна визначити:

$$\begin{aligned} I_{e1} &= T \frac{k \ln p}{qR_1} - T \frac{k \ln(1-x)}{qR_1}; \\ I_{e2} &= T \frac{k \ln p}{qR_1} + T \frac{k \ln p}{qR_1} - T \frac{k(1+x) \ln(1-x)}{qR_1}, \end{aligned}$$

де $x = \frac{\Delta U}{\alpha R I_{e2}}$ враховує чутливість до незбалансованості напруг U_1, U_2 . Праву частину кожного з отриманих виразів можна представити у вигляді $TS_T + \Delta T$, де S_T – крутизна перетворення (при $\Delta U \rightarrow 0$); ΔT – абсолютна похибка перетворення (при $\Delta U \neq 0$).

У члені ΔT враховані лише величини першого порядку малості на основі наближення $\ln(1-x) = -x$. З таблиці 14.1 випливає, що ΔT пропорційна x , зменшити яку можна лише до певної межі, що визначається сумою

$$\Delta U = U_{3,4} + U_{9,10} + \Delta I_{B3,4}R + U_{in},$$

де $U_{3,4}$ і $U_{9,10}$ – приведені напруги зміщення нуля диференційних пар транзисторів T_3, T_4 та T_9, T_{10} ; $\Delta I_{B3,4}$ – різниця вхідних струмів T_3, T_4 ; U_{in} – напруга вхідного сигналу підсилювача, що дорівнює різниці напруг «база-емітер» транзисторів T_3, T_4 .

Можна навести методичні прийоми розрахунку x . Диференційна пара T_3, T_4 описується нелінійною макромоделлю:

Таблиця 14.1

Характеристика схем перетворювача абсолютної температури

Схема (рис. 14.20)	S_T	ΔT
a	$\alpha \frac{k \ln p}{q R_1}$	$\alpha \frac{k T}{q R_1} x$
b	$\alpha \frac{k \ln p}{q R_1}$	$\alpha \frac{k T}{q R_1} (1 + \ln p) x$
c	$\frac{k \ln p}{q}$	$\frac{k T}{q} x$
d	$2\alpha \frac{k \ln p}{q R_1}$	$\alpha \frac{k T}{q R_1} (2 + \ln p) x$

$$I_{e4} - I_{e3} = \alpha_0 I_0 \ln \left(\frac{U_{in} q}{2kT} \right),$$

малосигнальному режимі при $U_{in} \ll \frac{2kT}{q}$ апроксимується лінійною залежністю:

$$I_{e4} - I_{e3} \approx \alpha_0 \frac{I_0 q}{2kT} U_{in}.$$

Вважаючи, що:

$$I_{e3,4} = (1 - \alpha)(I_{e4} - I_{e3});$$

$$U = I_0 R_0 = U_{be0},$$

то

$$x = \frac{U_{3,4} + u_{9,10}}{\alpha R I_{e2}} + \frac{I_{e4} - I_{e3}}{I_{e2}} \left(\frac{\alpha_0}{\alpha \beta} + \frac{2kT}{q U_{be0}} \frac{R_0}{\alpha \alpha_0 R} \right).$$

Визначимо суму падіння напруг на ланці перетворювача, через яку тече струм I_{e2} , $+U_{be9} + \alpha R I_{e2} \approx 2U_{be0} + \alpha R I_{e2}$ та на відповідній ланці вхідного кола підсилювача $+U \approx 2U_{be0}$, що зрівноважується напругою, яка формується вихідним струмом $I_{e4} - I_{e3}$ диференційного каскаду підсилювача на вхідному опорі повторювача $(I_{e4} - I_{e3})\beta_8 \beta R \approx 4U_{be0} + \alpha R I_{e2}$, де $\beta_8 = \frac{\alpha_2}{1 - \alpha_2}$, $\beta = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$, $\beta = \frac{\alpha_0}{1 - \alpha_0}$ – коефіцієнти підсилення струму бази відповідних транзисторів. Звідси отримуємо:

$$\frac{I_{e4} - I_{e3}}{I_{e2}} \approx \left(\frac{4U_{be0}}{\beta \beta_8 I_{e2} R} + \frac{\alpha}{\beta \beta_8} + \frac{I_{e4}(1 - \alpha)}{I_{e2}} \right).$$

Після відповідних перетворень можна показати, що абсолютна похибка ΔT для всіх застосувань перетворювача може бути апроксимованою поліномом другого ступеня $\Delta T = c_0 + c_1 T + c_2 T^2$. Наведений розрахунок дає можливість компромісного вибору параметрів елементної бази. Наприклад, зміщення C_0 початкового рівня вихідного

сигналу в складовій, обумовленій $U_{3,4}$ та $U_{9,10}$, можна зменшити збільшенням R і p , а в складовій, обумовленій зміщенням вихідного сигналу підсилювача, збільшенням коефіцієнта підсилення β p - n - p -транзисторів.

Квадратичний член найбільш чутливий до β , R_1 , R , причому вибір номінального значення опору R_0 може бути лише компромісним у зв'язку з протиріччям впливу цього фактора на C_0 , C_1 , C_2 . Оптимальне R_0 знаходиться з умови:

$$\frac{\partial \Delta_T}{\partial R_0} = 0,$$

та відповідає, зокрема для схеми 2.5 с, значенню

$$R_0 = R \frac{qU_{BE0}}{kT} \sqrt{\frac{\alpha \alpha_0^2}{2\beta} + \frac{kT_0}{qU_{BE0}} \frac{R_1}{R}}.$$

У таблиці 14.2 наведені числові дані порівняння характеристик схем перетворювача при фіксованих значеннях параметрів елементної бази.

Прикладом термосенсорних ІС є перетворювачі типу STP35 фірми «Texas Instruments» (K1019EM1-аналог). Структурна схема STP35 наведена на рис. 14.21, електрична – на рис. 14.22, а їхні характеристики – на рис. 14.23. В основі функціонування перетворювача STP35 лежить вище розглянутий принцип масштабування струму в транзисторному каскаді. Однак спільною точкою в них є не базові кола транзисторів, а їхні емітерні кола. Крім того, вихідний сигнал формується не на окремому виводі ІС, а безпосередньо на виводах живлення ІС. Це дозволяє використати таку ІС в режимі двополюсника, як терморезистор, термопара тощо, однак, на відміну від останніх, їх вихідний сигнал має високу крутизну перетворення 10 мВ/К. За допомогою баластного опору R_z встановлюють робочий струм ІС 0,4–5,0 мА, напруга на клеммах живлення ІС при цьому чисельно становить $U_{out} = 10 T(\text{мВ})$.

Аналогічна за своїм функціональним призначенням ІС LM 3911 фірми «National Semiconductor». Однак, на відміну від STP35, коло зворотного зв'язку температурного контролера LM3911 розімкнено, що дозволяє відповідним з'єднанням виводів ІС розширити його функціональні можливості. Один з варіантів використання LM3911 в термометрі з відліком відносної температури за шкалою Цельсія розглядатиметься нижче.

Іншим прикладом термосенсорних ІС є AD590. У двовивідному режимі при живленні напругою в межах (4–30)В ICAD590 формує в своєму колі живлення струм, який

Таблиця 14.2

Числові значення коефіцієнтів та характеристик перетворювача

Схема (рис. 2.5)	C_0	C_1	C_2	S_T
<i>a</i>	$1,47 \cdot 10^{-6} \text{ А}$	$8,63 \cdot 10^{-10} \text{ А/К}$	$2,03 \cdot 10^{-13} \text{ А/К}^2$	$0,11 \cdot 10^{-6} \text{ А/К}$
<i>b</i>	$3,51 \cdot 10^{-6} \text{ А}$	$2,04 \cdot 10^{-9} \text{ А/К}$	$4,83 \cdot 10^{-13} \text{ А/К}^2$	$0,11 \cdot 10^{-6} \text{ А/К}$
<i>c</i>	$2,89 \cdot 10^{-3} \text{ В}$	$8,63 \cdot 10^{-7} \text{ В/К}$	$2,03 \cdot 10^{-10} \text{ В/К}^2$	$0,11 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$
<i>d</i>	$4,96 \cdot 10^{-6} \text{ А}$	$2,91 \cdot 10^{-9} \text{ А/К}$	$6,86 \cdot 10^{-13} \text{ А/К}^2$	$0,22 \cdot 10^{-6} \text{ А/К}$

Рис. 14.21. Структурна схема типової термосенсорної ІС

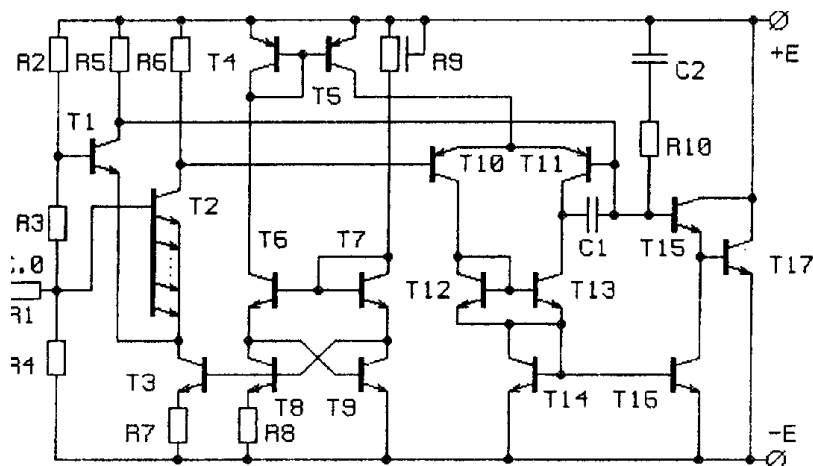
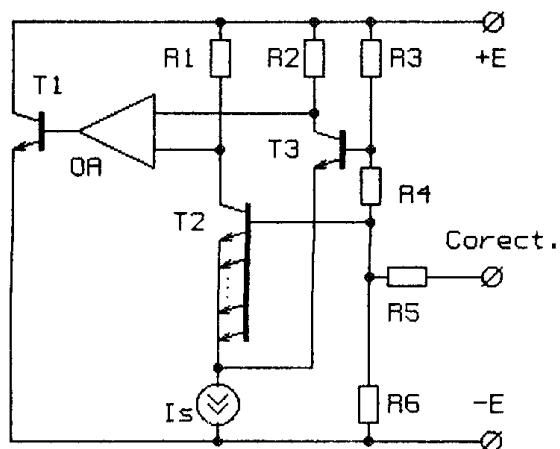
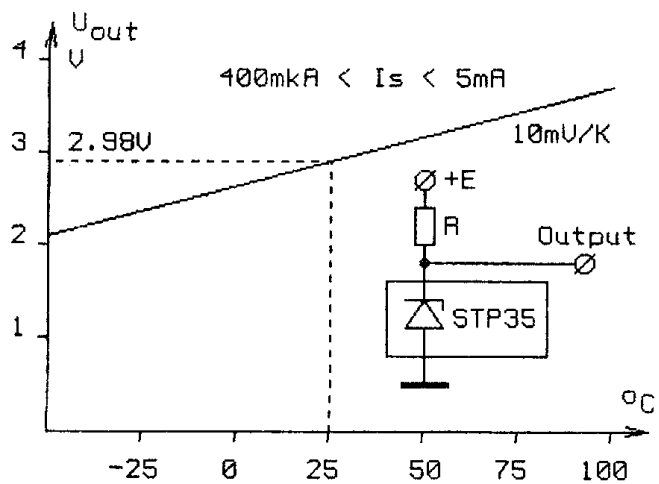


Рис. 14.22. Схема електрична типово термосенсорної ІС

23. Характеристика перетворення типової термосенсорної ІС



чисельно дорівнює абсолютній температурі $I \Rightarrow T$ [мкА], тобто забезпечує крутизну перетворення 1 мкА/К.

Однокристалні термометри з цифровою обробкою можуть функціонувати без формування аналогового сигналу. В таких пристроях термочутливий елемент, зокрема напівпровідниковий терморезистор ІС, безпосередньо вмикається в часозадавальне коло релаксійного генератора. Частота генерації при цьому є інформативним параметром, що після відповідного перетворення у цифровому коді виводиться на індикатор.

14.3.2. Термосенсорні ІС з відліком відносних температур

Перехід від одної шкали вимірювання температури до іншої є методологічно елементарною процедурою і зводиться до формування характеристики перетворення типу $Y_t = a(Y_T - Y_0)$, де Y_T, Y_t – характеристики перетворення термосенсора, відповідно, стосовно абсолютної (T) та відносної (t) температур; Y_0 – опорне значення, що визначає відносну температуру $t = 0$ при $T = T_0$; a – коефіцієнт перетворення.

У «класичній» термометрії реалізація процедури вимірювання відносних температур забезпечується мостовими схемами. Так, різниця напруг, що формується на діагоналі резистивного моста, в одне з плечей якого введено терморезистор, є функцією відносної температури. Характерним є також використання функціональних залежностей усіх терморезисторів стосовно певної відносної температури t_0 :

$$R_t = R_0 (1 + A(t - t_0) + \beta(t - t_0)^2).$$

Однак з переходом на принципи перетворення, що використовуються при побудові однокристалних термосенсорних ІС, зокрема, перетворень на основі температурної залежності прямозміщених p - n -переходів чи формування сигналу з масштабуванням струму в диференційно з'єднаних транзисторних структурах, задача вимірювання відносних температур стає більш проблематичною. Суть проблеми зводиться до формування опорної напруги U_0 , яка при відніманні від початкової напруги перетворювача U_T і формує шкалу відносної температури.

Основними складовими перетворювача термосенсорних ІС з відліком відносних температур є функціональний стабілізатор (рис. 14.24) – формувач струму I_T на елементах T_1 – T_4 , R_E , R_Z , струмове дзеркало-подільник на T_5 – T_7 та елементи формування відносної температуропровідної шкали D , R_T , R_L , R_0 . Залежно від вимог до параметрів вихідного сигналу, перетворювач може мати модифікації, зокрема схеми, наведені на рис. 14.24 а, б.

Розглянемо принцип функціонування стабілізатора струму. Відповідно до його схеми можна записати систему рівнянь:

$$\begin{cases} U_1 = U_{\text{вe2}} + U_{\text{вe3}}; \\ U_1 = U_{\text{вe1}} + U_{\text{вe4}} + I(R_E)R_3; \\ I_Z = I(R_Z) \approx I_{c1} \approx I_{c3}; \\ I_T = I_{c2} \approx I_{c4} \approx I(R_E), \end{cases}$$

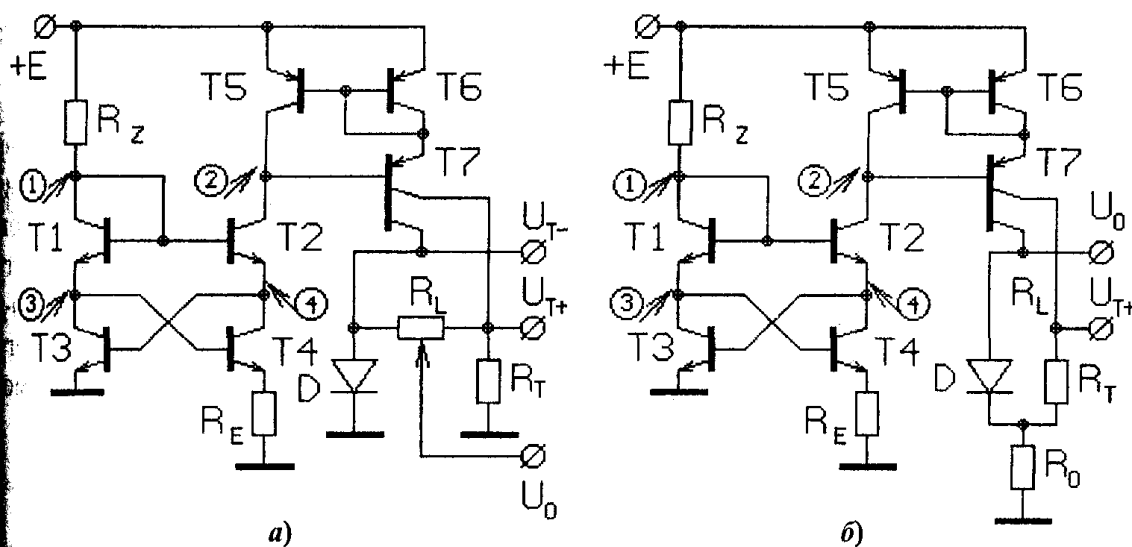


Рис. 14.24. Електричні схеми первинного перетворювача ІС з відліком відносної температури

$U_{be i}$ – напруги на емітерних p - n -переходах транзисторів (T_i), I_c – вихідні (колекторні) струми транзисторів (T_i).

Враховуючи, що для кремнієвих p - n -переходів при напругах $U_{be} \gg \phi_T$, тобто нормальних напругах їх прямого зміщення, вольт-амперна характеристика (ВАХ) може бути виражена ($\exp \frac{U_{be}}{m\phi_T} \gg 1$):

$$I = I_0 \left(\exp \frac{U_{be}}{m\phi_T} - 1 \right) \approx I_0 \exp \frac{U_{be}}{m\phi_T},$$

I_0 – струм насичення; $\phi_T = kT/q$; m – коефіцієнт неідеальності p - n -переходу; k – постійна Больцмана; q – заряд електрона; T – абсолютна температура. Знехтувавши базовими струмами, запишемо:

$$m\phi_T \ln \frac{I_2}{I_{02}} + m\phi_T \ln \frac{I_3}{I_{03}} = m\phi_T \ln \frac{I_1}{I_{01}} + m\phi_T \ln \frac{I_4}{I_{04}} + I_T R_E.$$

Для відповідного зведення отримуємо:

$$I_T = \frac{m\phi_T}{R_E} \ln \frac{I_2 \cdot I_3 \cdot I_{01} \cdot I_{04}}{I_1 \cdot I_4 \cdot I_{02} \cdot I_{03}}.$$

Прийmemo, що активна площа транзисторів T_1 – T_3 та електрофізичні параметри їх структур тотожні, тобто $I_{01} = I_{02} = I_{03} = I_0$, а активна площа емітера T_4 у p разів більша, ніж у T_1 – T_3 , тобто $I_{04} = pI_0$, тоді, враховуючи вихідні рівняння наведеної системи, отримуємо:

$$I_T = \frac{m\phi_T \ln p}{R_E} = \frac{mk \ln p}{qR_E} T.$$

Таким чином, струм I_T в першому наближенні не залежить від напруги живлення та струму через резистор R_Z , тобто має місце стабілізація режиму живлення. Крім того, величина I_T характеризується лінійною залежністю від абсолютної температури T , а

крутизна цієї залежності становить:

$$\frac{dI_T}{dT} = \frac{mk \ln p}{qR_E}.$$

Струмове дзеркало-подільник T_5 – T_7 є модифікацією схеми Уїлстона і, на відміну від елементарних струмових дзеркал, характеризується високою точністю передачі струму. У запропонованій схемі, на противагу схемі Уїлстона, транзистор T_7 виконує додаткову функцію – прецизійного розподілу вихідного струму. Ця функція здійснюється структурою транзистора з розчепленим колектором. У складі біполярних ІС латеральні p - n - p -транзистори за рахунок відповідного розчеплення колекторної області можуть слугувати ефективними розподільниками вихідного струму. Співвідношення між струмом можна визначити системою рівнянь:

$$\begin{cases} I_{c7a} = I_{c7b} = 0,5I_{c7}; \\ I_{b7} + I_{c5} = I_{c2}; \\ I_{e7} = I_{c6} + I_{b5} + I_{b6}; \\ I_{e5} = I_{e6}; \\ I_{b5} = I_{b6}, \end{cases}$$

з якої випливає, що має місце взаємокомпенсація втрат струмів у базових колах транзисторів, тобто:

$$I_{c7a} = I_{c7b} = I_{c2} \approx I_T.$$

Крім того, вихідний транзистор T_7 увімкнено за схемою зі спільною базою, а потенціали колекторів T_5 та T_6 фіксовані, тобто мінімізована похибка, пов'язана з модуляцією колекторною напругою транзисторів коефіцієнтів передачі та їх вхідної характеристики.

Таким чином $I(D) = I(R_T) = I_T/2$, а, отже, вихідні напруги перетворювача становлять:

$$U_{T+} = \frac{R_T}{R_E} \frac{mk \ln p}{2q} T;$$

$$U_{T-} = m\phi_T \ln \frac{I_T}{2I_{0D}}.$$

Визначимо температурні коефіцієнти цих напруг (ТКН):

$$\frac{dU_{T+}}{dT} = \frac{R_T}{R_E} \frac{mk \ln p}{2};$$

$$\frac{dU_{T-}}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{mkT}{q} \ln I_T - \frac{mkT}{q} \ln I_{0D} - \frac{mkT}{q} \ln 2 \right);$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{mkT}{q} \ln I_T \right) = \frac{mk}{q} \ln I_T + \frac{mkT}{q} \frac{1}{I_T} \frac{dI_T}{dT} = \frac{mk}{q} (\ln I_T + 1);$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{mkT}{q} \ln I_{0D} \right) = \frac{mk}{q} \ln I_{0D} + \frac{mkT}{q} \frac{d(\ln I_{0D})}{dT},$$

скільки

$$I_{0D} = CT^3 \exp\left(-\frac{qE_{G0}}{kT}\right)$$

де C – константа, E_{G0} – ширина забороненої зони кремнію, величина якої приведена до температури абсолютного нуля $E_{G0} = 1,205$ В,

$$\ln I_{0D} = \ln C + 3 \ln T - \frac{qE_{G0}}{kT};$$

$$\frac{d(\ln I_{0D})}{dT} = \frac{3}{T} + \frac{qE_{G0}}{kT^2};$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{mkT}{q} \ln I_{0D} \right) = \frac{mk}{q} \left(\ln I_{0D} + 3 + \frac{qE_{G0}}{kT} \right);$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{mkT}{q} \ln 2 \right) = \frac{mk}{q} \ln 2;$$

$$\frac{dU_{T-}}{dT} = \frac{mk}{q} \ln \frac{I_T}{2I_{0D}} - \frac{2mk}{q} - \frac{mE_{G0}}{T};$$

$$\frac{dU_{T-}}{dT} = - \left(mE_{G0} - \frac{mkT}{q} \ln \frac{I_T}{2I_{0D}} \right) / T - \frac{2mk}{q};$$

$$\frac{dU_{T-}}{dT} = - \frac{mE_{G0} - U_T}{T} - \frac{2mk}{q}.$$

Проведений аналіз свідчить, що ТКН вихідної напруги U_{T+} додатний і може застатися співвідношенням між резисторами R_T/R_E , а ТКН напруги U_{T-} – від’ємний і визначається різницею між шириною забороненої зони напівпровідника та падінням напруги на p - n -переході.

Друга модифікація вузла перетворювача (рис. 14.24 б) передбачає формування вихідної напруги без потенціометра. Задача розв’язується безпосереднім сумуванням двох напруг з протилежними за знаком та рівними за модулем температурними коефіцієнтами. Цей метод застосовується в джерелах на принципі формування напруги, що залежить від ширини забороненої зони напівпровідника, однак, на відміну від останніх, у запропонованій схемі передбачається можливість незалежного регулювання напруги U_0 та U_{T+} .

Таким чином, такий тип перетворювача термосенсорних ІС дозволяє сформувати дві напруги, одна з яких має додатний температурний коефіцієнт, а друга – від’ємний чи близький до нульового. Використовуючи як інформативну величину різницю цих напруг, можна реалізувати різноманітні термосенсорні ІС зі шкалою відносних температур і цим суттєво підвищити чутливість та стабільність таких ІС в довільно вибраному температурному діапазоні.

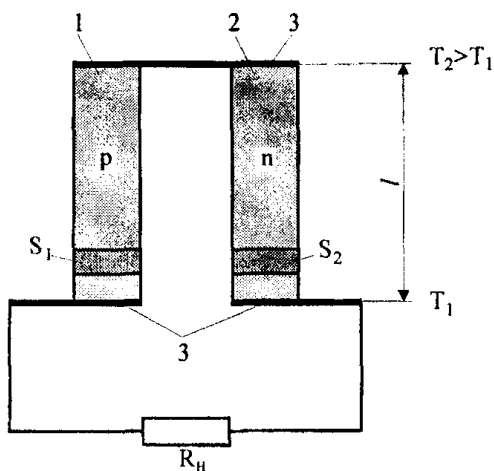


Рис. 20.7. Схема напівпровідникового термоелемента з опором навантаження:

1 – додатна гілка; 2 – від’ємна гілка;
3 – металічні контактні пластини

містить одну чи кілька електрично з’єднаних напівпровідникових термобатарей у єдиному конструктивному виконанні з системою теплообміну, називають напівпровідниковим термоелектричним блоком.

Явище охолодження контакту при проходженні струму особливо важливе, оскільки дозволяє створювати термоелектричні холодильні пристрої – домашні холодильники, пристрої для охолодження бортової радіоелектронної апаратури, мікрохолодильники для біологічних цілей, різноманітні термоелектричні термостати, мікроскопні столики з охолодженням і нагріванням тощо. Зручним є те, що, *змінюючи напрям струму, можна перетворювати холодильник на нагрівач і, навпаки, нагрівач в холодильник.*

Легко помітити, що ефект Пельтьє є оберненим ефекту Зеєбека. В першому випадку пропускання струму по електричному колу призводить до виникнення в контактах різниці температур, в другому – створення різниці температур викликає появу в електричному колі термо-ЕРС і, відповідно, електричного струму. Термодинамічний розгляд цих явищ показує, що між коефіцієнтами Пельтьє і питомою термо-ЕРС існує такий простий зв’язок:

$$\Pi = \alpha T. \quad (20.25)$$

Найефективнішими матеріалами для створення як термодинамічних холодильників, так і термогенераторів є матеріали з максимальною величиною $\alpha^2\sigma/\chi$. Для термоелектричного охолодження необхідно використовувати матеріал з високими значеннями коефіцієнта Пельтьє і питомої електропровідності. Остання вимога викликана тим, що в додаток до тепла Пельтьє завжди виділяється джоулівське тепло і, щоб ефект джоулівського нагрівання не перекрив ефект охолодження, необхідні матеріали з високою електропровідністю. З іншого боку, при одній і тій же кількості тепла, яке виділяється внаслідок ефекту Пельтьє на одному контакті і поглинається на іншому, різниця температур між контактами буде тим більша, чим менше теплопередавання від гарячого кінця провідника до холодного, тобто чим меншим є коефіцієнт теплопровідності.

20.2. Принцип дії термопар

Термоелектричне коло з двох різнорідних електричних провідників – термоелектродів, кінці яких електрично з’єднані, наприклад, зваркою чи паянням, називається термопарою або термоелементом.

Термопара має властивість розвивати термоелектрорушійну силу – термо-ЕРС при різниці температур у місцях з’єднання провідників. Величина термо-ЕРС, як правило,

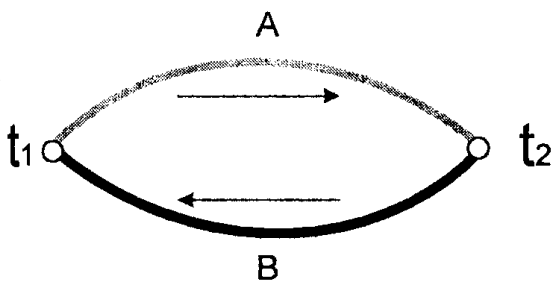


Рис. 20.8. Схема термопари

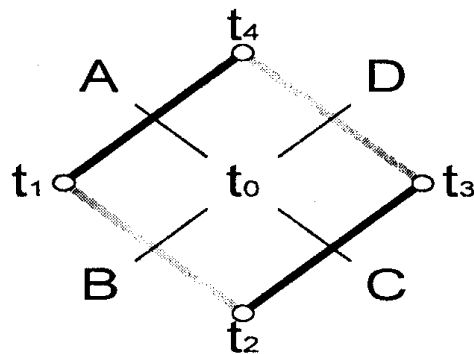


Рис. 20.9. Термоелектричне коло з чотирьох термоелектродів

зростає при збільшенні різниці температур спайів, а при рівності їх температур рівна нулю. На рис. 20.8 подана схема термопари, що складається з термоелектродів A і B з температурами спайів t_1 і t_2 . Якщо $t_1 > t_2$, то спай, що має температуру t_1 , називається гарячим спаєм (робочим кінцем термопари), а другий – холодним (вільним кінцем). Термоелектрод, від якого у холодному спайі струм йде до другого термоелектрода, вважають додатним, а інший – від'ємним. Таким чином, на рис. 20.8, де напрямок струму показано стрілками, термоелектрод A буде додатним, а B – від'ємним.

Величина термо-ЕРС термопари залежить тільки від матеріалу термоелектродів і від температур її спайів, але не залежить ні від довжини, ні від діаметра термоелектродів, ні від розподілу температури по їх довжині. Отже, будь-яку ділянку термоелектрода (крім його кінців) можна нагрівати чи охолоджувати, і це ніяк не вплине на величину термо-ЕРС термопари.

Термоелектричне замкнуте коло, складене з n різних послідовно з'єднаних термоелектродів, можна розглядати як коло з n послідовно з'єднаних термопар. Сумарна термо-ЕРС такого кола дорівнюватиме алгебраїчній сумі термо-ЕРС усіх термопар. Наприклад, якщо коло складене з чотирьох термоелектродів A , B , C і D (рис. 20.9), то можна вважати її складеною з чотирьох послідовно з'єднаних термопар AB , BC , CD і AD (місця з'єднання позначені пунктиром). Припускаючи температури у місцях їх з'єднання (тобто їх вільних кінців) рівними, наприклад, 0°C , можна розрахувати сумарну термо-ЕРС у колі, якщо відомі термо-ЕРС кожної з чотирьох термопар.

Для вимірювання термо-ЕРС у коло термопари вмикають мілівольтметр або потенціометр за схемою, зображеною на рис. 20.10, де показані ввімкнення у спай і у термоелектрод. При цьому до затискувачів приладу під'єднують або безпосередньо термоелектроди, або мідні з'єднувальні дроти, що рівнозначно увімкненню в коло термопари третього термоелектрода.

Покажемо, що при умові рівності температур у місцях з'єднання термоелектродів зі з'єднувальними дротами (або затискувачами приладу), під'єднання третього термоелектрода не впливає на термо-ЕРС термопари. Для цього розглянемо схеми, зображені на рис. 20.11, термоелектрично рівнозначні попереднім схемам (рис. 20.10). Зображене на рис. 20.11 а коло можна вважати складеним з трьох послідовно з'єднаних термопар AB ,

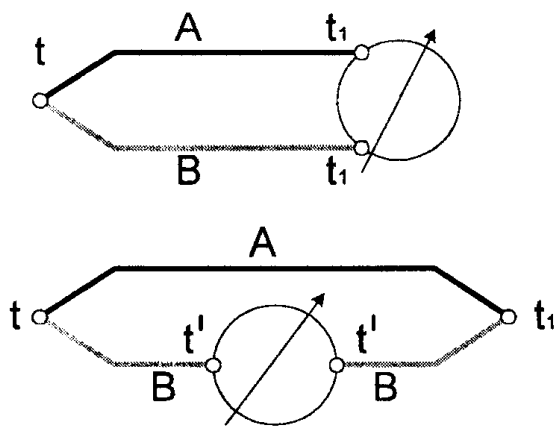


Рис. 20.10. Схема включення вимірювального приладу в коло термопар:

a – включення в спай; *б* – включення в термоелектрод

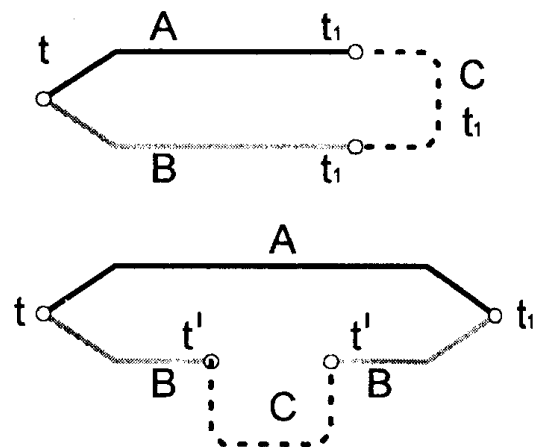


Рис. 20.11. Схема включення в коло термопарі третього термоелектрода:

a – включення в спай; *б* – включення в термоелектрод

BC і *CA*. Умовні місця з'єднання термопар лежать в середніх ділянках термоелектродів, де температуру можна змінювати довільно без будь-якого впливу на сумарну термо-ЕРС. Тому для простоти розрахунку приймаємо цю температуру рівною t_1 . Тоді термо-ЕРС термопар *BC* і *CA* рівні нулю внаслідок рівності температур їх робочих і вільних кінців та сумарна термо-ЕРС дорівнює термо-ЕРС термопарі *AB* при температурах її робочого і вільного кінців t_1 і t_2 .

Аналогічно у колі, складеному з чотирьох термопар *AB*, *BC*, *CB*, і *BA* (рис. 20.11 б), вилучаються рівна нулю термо-ЕРС термопарі *BA*, так само, як термо-ЕРС термопар *BC* і *CB*, рівні за величиною і протилежні за напрямком. Таким чином, сумарна термо-ЕРС кола дорівнює термо-ЕРС термопарі *AB* при температурах її робочого і вільного кінців t_1 і t_2 . Отже, увімкнення в коло термопарі третього термоелектрода не впливає на величину термо-ЕРС термопарі за умови, що місця з'єднання термоелектродів термопарі з третім термоелектродом мають однакову температуру.

Якщо взяти термопару із визначених термоелектродів і підтримувати постійну температуру вільних кінців, то термо-ЕРС термопарі буде залежати тільки від температури її робочого кінця. Така однозначна залежність дозволяє використовувати термопару для вимірювання температури. Необхідно лише попередньо проградувати термопару, тобто експериментально визначити величину її термо-ЕРС при різних відомих температурах робочого кінця і при сталій визначеній температурі t_0 вільного кінця.

Потім складаємо графік або таблицю залежності термо-ЕРС термопарі від температури її робочого кінця при температурі вільного кінця t_0 . У більшості випадків значення термо-ЕРС термопар у градувальних таблицях даються при температурі вільних кінців термопар, рівної 0°C , оскільки вона є найбільш легко і зручно відтворюваною сталою температурою.

При вимірюваннях температури термопарою не завжди можна підтримувати температуру вільних кінців, рівну вказаній у градувальній таблиці.

Для того, щоб визначити як зміниться термо-ЕРС термопар при зміні температури її вільних кінців, розглянемо рис. 20.12. Нехай температура робочого кінця t , а вільного t_1 , де t_1 вище, ніж температура t_0 вільного кінця при градуванні. Цю термопару можна розглядати як дві послідовно з'єднані у місцях, позначених пунктиром, термопар, у яких місця з'єднання мають температуру t_0 . Оскільки при цьому термо-ЕРС вказаних термопар протилежні за напрямком, то сумарна термо-ЕРС дорівнюватиме різниці термо-ЕРС вказаних термопар:

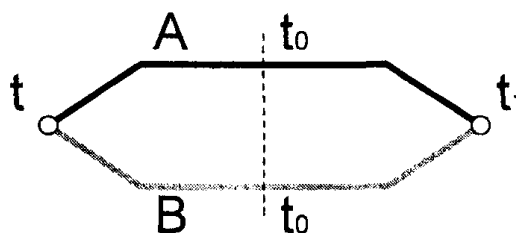


Рис. 20.12. Зміна термо-ЕРС термопар при зміні температури вільного кінця

$$e_{(t,t_1)} = e_{(t,t_0)} - e_{(t_1,t_0)}. \quad (20.26)$$

Таким чином, при підвищенні температури вільного кінця термопар від t_0 до t_1 термо-ЕРС термопар зменшується на величину, що рівна термо-ЕРС цієї ж термопар при температурі її робочого кінця t_1 і вільного t_0 . При пониженні температури вільного кінця термопар нижче t_0 термо-ЕРС термопар збільшується на величину, яка визначається аналогічно.

В лабораторних умовах і у повірній практиці в результаті вимірювання отримують значення термо-ЕРС $e_{(t,t_1)}$, додавши до якого так звану поправку на температуру вільного кінця, розраховують величину $e_{(t,t_0)}$:

$$e_{(t,t_0)} = e_{(t,t_1)} + e_{(t_1,t_0)}. \quad (20.27)$$

В подальшому, користуючись градувальною таблицею, за значенням знаходять температуру, яку вимірюють. Формула (20.27) безпосередньо витікає з формули (20.26).

Для вивчення термоелектричних характеристик багаточисельних термоелектродних матеріалів доцільно обрати один і порівнювати з ним всі інші матеріали. Як нормальні термоелектроди у даний час застосовують термоелектроди з чистої платини. При випробовуванні вимірюють термо-ЕРС термопар, складеної з платинового і випробовуваного термоелектродних матеріалів. Нижче подані значення термо-ЕРС з деяких термоелектродних матеріалів у парі з платиною при температурі робочих кінців 100°C і вільних кінців 0°C :

Термо-ЕРС, мВ/100°C		Термо-ЕРС, мВ/100°C	
Хромель	+2,96	Платинородій	
Залізо	+1,8	(10 %Rh і 90 % Pt)	+0,64
Молібден	+1,2	Платина	0,00
Вольфрам	+0,8	Алюмель	-1,2
Мідь	+0,76	Константан	-3,4
Манганін	+0,76	Копель	-4,0

Знак «плюс» у значенні термо-ЕРС мають ті термоелектродні матеріали, які у парі з платиною є додатними термоелектродами, і «мінус» характеризує від'ємні стосовно платини термоелектроди. У найменуванні термопар завжди прийнято ставити на перше місце назву додатного термоелектрода, а на друге – від'ємного.

Наведені дані дозволяють визначити термо-ЕРС термопари, складеної з будь-якої пари вказаних термоелектродів. Величина термо-ЕРС такої термопари дорівнюватиме алгебраїчній різниці значень термо-ЕРС, що відповідають термоелектродам. Наприклад, термо-ЕРС хромель-алюмелевої термопари дорівнює $2,96 - (-1,2) = 4,10$ мВ, при цьому додатним термоелектродом є хромель.

З наведених даних видно також, що такі різні за хімічним складом матеріали, як мідь і манганін, розвивають у парі з платиною однакову термо-ЕРС 0,76 мВ. Отже, термо-ЕРС термопари, складеної з міді і манганіна, дорівнюватиме нулю. Ця властивість манганіна і міді перешкоджає виникненню паразитних (що заважають вимірюванню) термо-ЕРС у електровимірювальних приладах, магазинах опорів, мостах, потенціометрах та інших системах, де ці матеріали застосовуються.

20.3. Матеріали та параметри термопар

Матеріали для термопар характеризуються термоелектричною добротністю:

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\chi}, \quad (20.28)$$

де α – відносний коефіцієнт термо-ЕРС матеріалу; ρ – питомий опір; χ – коефіцієнт теплопровідності матеріалу.

Для виготовлення термопар перевагу надають матеріалам з великою добротністю, яка значною мірою визначається значенням α . Чим вищий коефіцієнт, тим більше термо-ЕРС матеріалу, розвинуте у парі з еталонним матеріалом, що дає можливість підвищити чутливість термопар на основі цих матеріалів.

Термоелектричні матеріали повинні характеризуватись якомога вищою питомою потужністю, яка визначається добутком $\alpha^2\delta$, де δ – електропровідність. Властивості деяких металічних термоелектричних сплавів наведені у табл. 20.1.

Для інтервалу температур від 20 до 2000 К існує ряд основних комбінацій сплавів, для яких розроблені міжнародні таблиці залежності термо-ЕРС від температури (табл. 20.2).

Таблиця 20.1

Властивості металічних термоелектричних матеріалів

Параметр	Константан	Копель	Хромель	Алюмель
Температура плавлення, °С	1260	1255	1435	1430–14850
Густина, кг/м ³	890	890	870	850
Теплопровідність, мВт/м°С	$14,4 \cdot 10^{-6}$	$14,8 \cdot 10^{-6}$	$12,8 \cdot 10^{-6}$	$13,7 \cdot 10^{-6}$
TKR при t від 20 до 100°С, 1/°С	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,00014	0,00048	0,0027–0,0004

Таблиця 20.2

Уніфіковані термопары промислового застосування

Міжнародне позначення	Матеріал термопары
<i>B</i>	Платина – 30 % родію / платина – 6 % родію
<i>E</i>	Сплав нікель–хром / сплав мідь–нікель
<i>J</i>	Залізо / сплав мідь–нікель
<i>K</i>	Сплав нікель–хром / сплав нікель–алюміній
<i>R</i>	Платина – 13% родію / платина
<i>S</i>	Платина – 10% родію / платина
<i>T</i>	Мідь / сплав мідь–нікель

Термопары типу *S* і *R*. Термопару Pt-10 %Rh/Pt (тип *S*) часто називають термопарою Ле Шательє, який вперше розпочав систематичні дослідження термопар на основі різноманітних сплавів платини і родію. Він дійшов висновку, що термопара Pt-10%Rh/Pt забезпечує стабільні покази вимірювань. Згодом для порівняння була виготовлена термопара Pt-13%Rh/Pt, яка отримала назву «тип *R*». У результаті досліджень, проведених впродовж 1969–71 років, встановлено, що термопары типу *R* не тільки стабільніші за *S*, але й розходження характеристик термопар типу *R* з різних джерел істотно менша. Це пояснюється тим, що швидкість зміни термо-ЕРС залежно від вмісту родію при 13% Rh значно менша, ніж при 10% Rh. Оскільки основні варіації показів термопары обумовлені змінами вмісту родію в сплаві, стає зрозуміло, чому термопара типу *R* має кращі характеристики. Пізніше було показано, що з ряду причин оптимальний вміст родію в сплаві становить 20%.

На час встановлення практичної температурної шкали не були відомі можливості покращання характеристик термопар Ле Шательє збільшенням вмісту родію в сплаві. Тому термопара Pt-10%Rh/Pt була прийнята як інтерполяційний прилад в інтервалі від 630°C до точки тверднення золота 1063°C. На даний час шкала у цьому інтервалі температур визначається квадратичним рівнянням, константи якого знаходять за градуванням при 630,74°C і у точках тверднення срібла і золота. Отже, при використанні термопары типу *S* вдається забезпечити точність не вище 0,2°C. Основні обмеження виникають в результаті окислення родію і зміни його концентрації у сплаві. Можливості покращання стабільності термопар типу *S* в основному вичерпані. Характеристика термопары нелінійна, коефіцієнт термо-ЕРС в діапазоні 0–300°C становить 7,7 мкВ/°C, в діапазоні 1500–1600°C – 12 мкВ/°C.

Термопару Pt-10%Rh/Pt, яку застосовують для точних лабораторних вимірювань, звичайно виготовляють, як зображено на рис. 20.13. Для її виготовлення вибирають дріт діаметром від 0,3 до 0,5 мм і відпалюють його при 1250°C у повітрі протягом півгодини перед поміщенням в ізолятор з оксиду алюмінію. Ізолятор також попередньо нагрівають в печі до температури 1200°C.

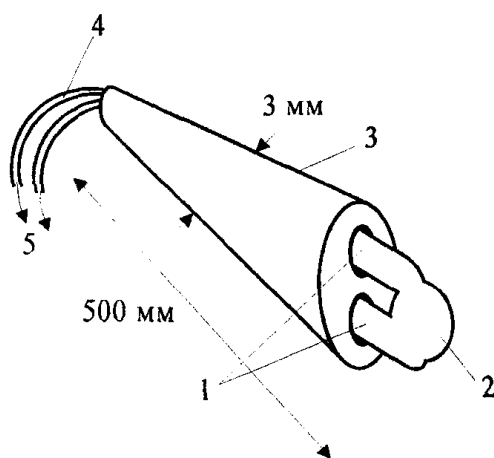


Рис. 20.13. Конструкція сталонної платинородієвої термопари:

- 1 – електроди термопари;
- 2 – зварювальне з'єднання електродів;
- 3 – рекристалізований Al_2O_3 ;
- 4 – пластмасова ізоляція;
- 5 – до холодного спаю

Важливо, щоб трубка з оксиду алюмінію була достатньо довгою і не мала розривів на ділянці градієнтів температури. В іншому випадку пари родію, що виникають з його оксиду, будуть забруднювати платиновий електрод при температурах вище 700°C . Трубки з оксиду алюмінію будь-якого діаметру з двома каналами виготовляють довжиною 500 мм і більше. Кожух, в який поміщають термопару, повинен також бути виготовлений з рекристалізованого оксиду алюмінію і нагрітий до температури 1200°C , щоб уникнути слідів замазки тощо. Не слід торкатися руками провідників та ізоляції після відпалення, щоб уникнути можливих забруднень.

Максимальна температура, до якої можна застосовувати термопари типів *S* і *R*, обмежена точкою плавлення платинового електрода 1769°C . Однак верхня межа використання лежить, як правило, значно нижче, оскільки платиновий електрод стає над-

звичайно м'яким вище 1600°C . Так само, як і для всіх інших видів термопар, верхня межа використання залежить від діаметра дроту, середовища, в якому працює термопара, і необхідного терміну використання.

Термопара типу В. Для розширення інтервалу температур, охоплюваного термопарами *S* і *R*, необхідно замінити платиновий електрод іншим, також електронегативним. Поширення набула термопара $\text{Pt-30\%Rh/Pt-6\%Rh}$, названа термопарою типу *B*. Точка плавлення сплаву Pt-6\%Rh значно вища 1800°C , і термопара типу *B* може тривалий час працювати в окислювальній атмосфері до 1750°C .

Важлива перевага термопари типу *B* полягає у тому, що її термо-ЕРС практично дорівнює нулю до 100°C , і тому немає необхідності слідкувати за температурою холодного спаю. З іншого боку, термо-ЕРС сплаву, що містить 6% родію, дуже чутлива до його концентрації, тому термопара типу *B* менш стабільна, ніж типи *S* і *R*. Характеристика термопари лінійна у діапазоні температур вище 1000°C , чутливість $\approx 11 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$.

Для температур вище області застосування термопари типу *B*, у спеціальних випадках застосовуються інші сплави. Термопара $\text{Pt-40\%Rh/Pt-20\%Rh}$ може бути використана до 1850°C в окислювальній атмосфері, однак її чутливість становить всього $4,5 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$ у діапазоні температур $1700\text{--}1850^\circ\text{C}$. Її додаткова перевага у порівнянні з типом *B*, окрім розширеного інтервалу температур, полягає у більшій механічній міцності і кращій стійкості до окислення.

У промисловості найчастіше застосовують стандартизовані термопари типів *E*, *J*, *K* і *T* у різному конструктивному оформленні залежно від умов застосування.

Термопара типу E, Ni-Cr/Cu-Ni. Термопара цього типу добре відома внаслідок дуже високої чутливості, що становить $65 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$ при 0°C та зростає до $90 \text{ мкВ}/^\circ\text{C}$ при 800°C . Однак, її застосовують у промисловості рідше, ніж інші стандартизовані

термопари. Одна з причин полягає у близькості її характеристик до характеристик термопари типу *K* та нижчій максимальній температурі експлуатації. При температурах вище 800°C від'ємний електрод цієї термопари, Cu–Ni, окислюється значно швидше, ніж у термопарі типу *K*. Однак при температурах нижче 800°C характеристики термопари типу *E* змінюються повільніше, оскільки термо-ЕРС обох електродів цієї термопари при окисленні змінюється майже однаково і ефект окислення компенсується. Так, градування термопари типу *E* з електродами діаметром 3 мм після напрацювання 1000 год змінюється не більше, ніж на 1°C, що суттєво менше, ніж у термопар типу *K*. Термопару типу *E* рекомендують для застосування при низьких температурах (до –250°C) внаслідок низької теплопровідності матеріалів обох електродів.

Термопара типу *J*, Fe/Cu–Ni. Цю термопару широко застосовують у промисловості внаслідок великої чутливості та низької вартості. Термопара використовується в основному в інтервалі температур від 0 до 760°C. Нижче 0°C виникають проблеми крихкості та корозії окислення, а вище 770°C термопари типу *J* виявляються дуже чутливими до слідів сірки.

Термопара типу *K*, Ni–Cr/Ni–Al. Таку комбінацію сплавів також широко застосовують у промисловості. Термопара типу *K* має високу чутливість ≈ 40 мкВ/°C, лінійну характеристику і стійка до окислення до 1260°C, але не придатна до роботи у відновлювальній атмосфері. Її успішно застосовують при низьких температурах до 4 К і вона, так само, як і тип *E*, відзначається низькою теплопровідністю обох електродів. Основна перевага термопари типу *K* порівняно з іншими промисловими термопарами полягає у значно вищій стійкості до окислення при високих температурах. Однак, вже у слабо-відновлювальній атмосфері на поверхні додатного електрода утворюється зелений оксид хрому, що супроводжується помітною зміною термо-ЕРС. Цей ефект найсильніше виявляється при температурах від 800 до 1050°C. Термопара типу *K* також дуже чутлива до вмісту сірки та вуглецю в атмосфері.

Термопара типу *T*, Cu/Cu–Ni. Звичайно цю комбінацію сплавів застосовують в інтервалі температур від –250 до 850°C в окислювальній або інертній атмосфері. Зручною особливістю термопари типу *T* є майже постійна при температурах вище 0°C і порівняно висока чутливість 40 мкВ/°C.

Високотемпературна термопара типу *A*, W–5%Re/W–20%Re. Для температур, що лежать вище верхньої межі застосовності платинородієвих сплавів, використовують термопари типу *A*, які добре працюють до 2750°C, а протягом короткого часу – до 3000°C. При температурах вище 1900°C тиск парів ренію стає досить високим для того, щоб втрата речовини була помітною, якщо термопара працює у вакуумі. Для більшості промислових застосувань використовують термопари з неорганічною ізоляцією з оксидів берилію чи магнію з танталовими або молібденовими кожухами. Термопари типу *A* успішно застосовують в атмосфері інертного газу високої чистоти, у водні, а також у вакуумі з урахуванням зазначених обмежень.

Термопари для вимірювання низьких температур. Характерною особливістю термоелектричного методу вимірювання низьких температур є те, що зі спадом

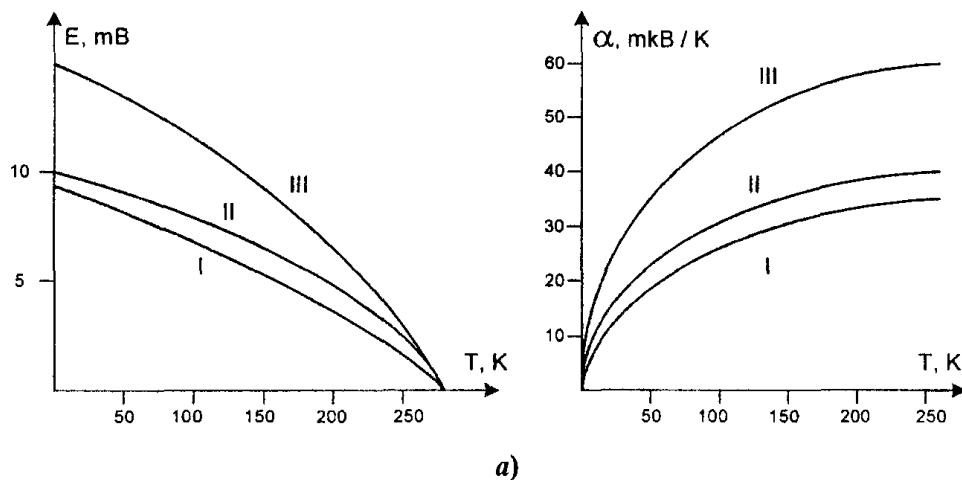


Рис. 20.14. Залежність від температури інтегральної (а) та диференційної (б) термо-ЕРС Au + 21 ат. % Со в парі з:
I – сріблом;
II – міддю;
III – хромелем

температури погіршуються умови генерування термо-ЕРС. При переході у стан надпровідності термоелектричний ефект Зеебека, на якому базується дія термопар, повністю зникає.

У практиці вимірювання низьких температур найбільш широке застосування отримала термопара мідь–константан. На відміну від електродів з чистих металів, параметри сплавів часто виходять за рамки вимог з неоднорідності, що висувуються до термоелектродів. Особливо це стосується константану, вибір якого для вимірювання низьких температур вимагає особливої ретельності і уваги. Термо-ЕРС термопари мідь–константан спадає з температурою і при 20 К стає меншою 5 мкВ/К.

У діапазоні температур 2–20 К для виготовлення термопар використовуються сплави Кондо. Сплави Кондо – це розчини, в яких у звичайному металі в дуже невеликих концентраціях розчинені перехідні або рідкісноземельні метали. Концентрація розчинів становить від кількох тисячних до кількох десятків часток атомного відсотка. Для них характерна дуже велика порівняно з усіма іншими металами і сплавами термо-ЕРС. Найбільш досліджені розчини заліза, кобальту, марганцю, срібла, міді. На рис. 20.14 подані температурні залежності повної і диференційної термо-ЕРС для термопар, що складаються зі сплаву золота з 2,1 ат.% кобальта, та інших поширених термоелектродів.

Для вимірювання «гелієвих» і «водневих» температур найбільше застосовуються знаходять термопари, в яких один з термоелектродів виготовлений зі сплаву золота з 0,07 ат.% заліза. На рис. 20.15 подана температурна залежність інтегральної термо-ЕРС та температурна залежність чутливості такого термоелектрода у парі з міддю і хромелем. Невідтворюваність значень $E(T)$, яка пов'язана з повторенням циклів охолодження, не перевищує $\pm 0,01\%$ при вимірюванні «гелієвих» температур і зменшується з підвищенням температури. Розкид значень термо-ЕРС для 15 довільно обраних термоелектродів однієї і тієї ж котушки має найбільше значення при 4,2 К і відповідає $\pm 0,2\%$.

Для вимірювань у діапазоні температур 1–80 К рекомендуються також термопари, у яких електроди виготовлені зі сплаву срібла з 0,37 ат.% золота і золота з 0,03 ат.% заліза. З пониженням температури чутливість підвищується і при 2 К становить 10 мкВ/К, при 10 К – 14 мкВ/К, а при 40 К – 8 мкВ/К. При індивідуальному встановленні номінальної статичної характеристики її похибка досягає 0,1 К.

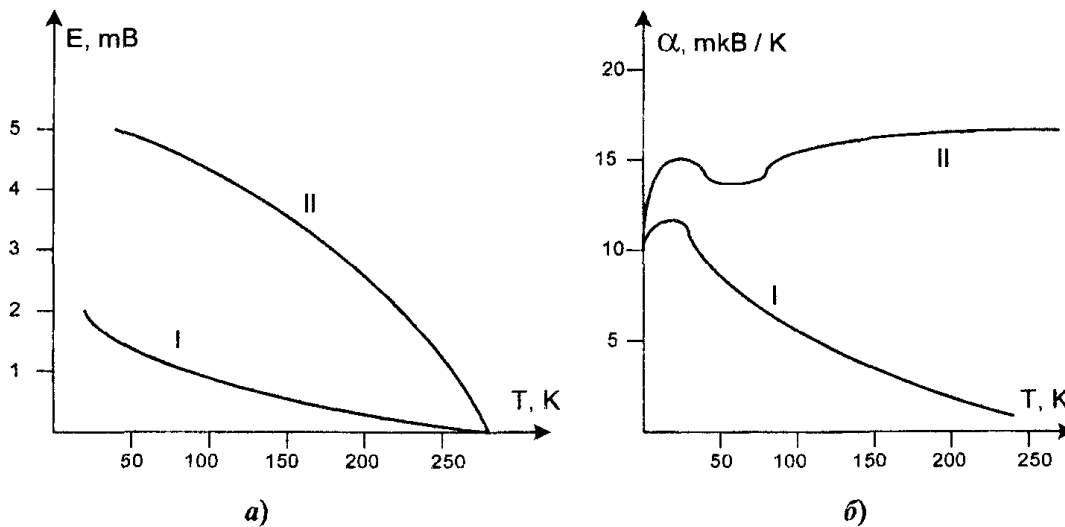


Рис. 20.15. Залежність від температури інтегральної (а) та диференційної (б) термо-ЕРС Au + 0,07 ат.% Fe в парі з: I - міддю; II - хромелем

В табл. 20.3 наведено параметри декількох основних типів вітчизняних термопар.

20.4. Конструкції термопар

При вимірюванні температури поверхні твердих тіл використовують кілька типів термопар (рис. 20.16). Термоелектроди або спаї термопар перших трьох типів щільно ритискаються або приварюються до поверхні тіла; електроди пятачкових термопар зіпляються до мідної або нікелевої пластини (пятачка).

У одноелектродної термопари другим термоелектродом є саме тіло, температура якого вимірюється, або дріт, виготовлений з того ж матеріалу, що і тіло. Така термопара вимірює температуру в місці контакту першого термоелектрода з тілом, оскільки на ділянці контакту з тілом другого термоелектрода термо-е.р.с. повинна бути відсутня, оскільки властивості матеріалів однакові. Однак практично повної ідентичності матеріалів домогтися дуже важко, тому на ділянці контакту другого термоелектрода виникає невелика термо-е.р.с., яку необхідно враховувати при точних вимірюваннях температури.

Термоелектроди двоелектродної термопари без спая замикають через тіло, температуру якого вимірюють; тому таку термопару можна використати для вимірювання температури тільки електропровідних твердих тіл. Температура поверхні, виміряна термопарою, залежить від дійсної температури на ділянці контакту обох термоелектродів, яка в свою чергу залежить від спотворюючих температурних полів, що створюються термоелектродами.

Різновидом двоелектродної термопари без спая є термопара із загостреними термоелектродами, яка застосовується для вимірювання температури окислених поверхонь твердих тіл.

Таблиця 20.3

Вітчизняні термопари промислового застосування

Термоелектричний перетворювач	Градуювання	Термо-е.р.с. при $t = 100^{\circ}\text{C}$ $t = 0^{\circ}\text{C}$,	Хімічний склад Позитивний	Негативний	Діапазон температур при тривалому вимірюванні, $^{\circ}\text{C}$	Гранична температура при короточасному використанні, $^{\circ}\text{C}$	Допустимі відхилення (похибка невідтворюваності), $^{\circ}\text{C}$
Хромель-копель (ТХЮ)	XK ₆₈	$6,90 \pm 0,30$	хромель (89% Ni; 9,8% Cr; 1% Fe; 0,2% Mn)	копель (55% Cu; 45% Ni)	-50-600	800	$\pm(2,2-5,8)$
Хромель-алюмель (ТХА)	XA ₆₈	$4,10 \pm 0,15$	хромель (89% Ni; 9,8% Cr; 1% Fe; 0,2% Mn)	алюмель (94% Ni; 2% Al; 2,5% Mn; 1% Si; 0,5% Fe)	-50-100	1300	$\pm(4,0-9,7)$
Платинородій-платина (ТПП)	ПП ₆₈	$0,64 \pm 0,03$	платинородій (90% Pt; 10% Rh)	платина (100% Pt)	0-1300	1600	$\pm(1,2-3,6)$
Платинородій-платинородій (ТПР)	ПР 30/68	0,431 (при $t = 300^{\circ}\text{C}$)	платинородій (90% Pt; 10% Rh)	платинородій (94% Pt; 6% Rh)	300-1600	1800	$\pm(3,2-5,2)$
Вольфрамений-вольфрамений (ТВР)	ВР	1,33	сплав вольфраму з ренієм (95% W; 5% Re)	сплав вольфраму з ренієм (95% W; 5% Re)	0-2200	2500	$\pm(5,4-9,7)$

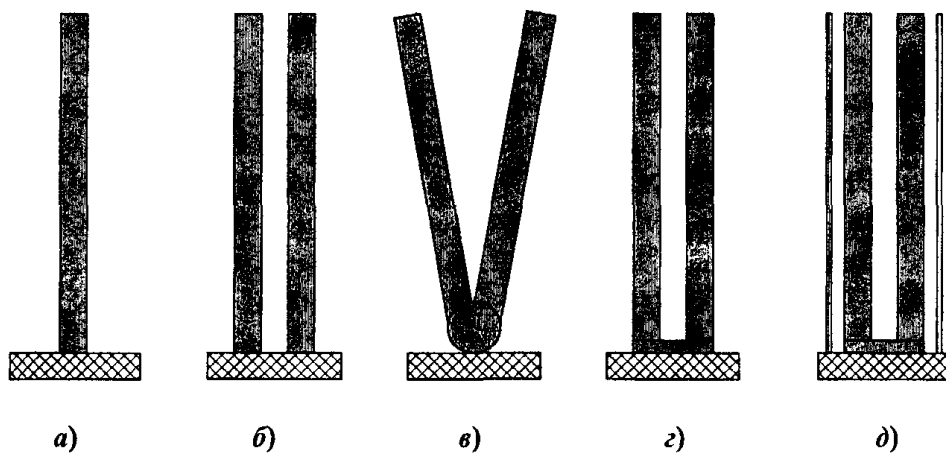


Рис. 20.16.
Термопари, що застосовуються для вимірювання температури поверхні твердих тіл:
а – одноелектродна;
б – двоелектродна без спая;
в – двоелектродна зі спаєм;
г – п'ятачкова;
д – п'ятачкова з трубкою

Двоелектродні термопари зі спаєм вимірюють температуру в точці розгалуження термоелектродів. Тому до похибки вимірювання, пов'язаної зі спотворюючим температурним полем в тілі, додається похибка, зумовлена градієнтом температури по довжині спая.

П'ятачкова термопара вимірює результуючу температуру на верхній поверхні п'ятачка, відмінну від дійсної температури на майданчику контакту, який в свою чергу відрізняється від неспотвореної температури тіла. В п'ятачковій термопарі з трубкою додається похибка, пов'язана зі спотворюючим температурним полем, зумовленим тепловим потоком по трубці.

У практиці застосовують також п'ятачкову термопару, в якій трубка спирається безпосередньо на п'ятачок притискаючи його до поверхні тіла. Порівняння теплових потоків і спотворюючих температурних полів, що створюються ними для цих двох модифікацій термопар дозволяє вибрати найбільш доцільну конструкцію.

20.5. Технологія виготовлення термопар

Покази термопар коректні, якщо виконується умова – в неізотермічній області термоелектроди повинні бути однорідними; а там, де однорідність неможлива, необхідно забезпечити ізотермічність. При вимірюванні температури об'єктів, в яких є великі градієнти і швидкості зміни температури, важливу роль відіграє місце з'єднання (спая) термопар.

Спай повинен задовільняти наступним вимогам:

- володіти високою механічною міцністю – місце спая має бути міцнішим, ніж матеріал термоелектродів;
- володіти високою хімічною стійкістю – в агресивних середовищах спай не повинен кородувати швидше за матеріали термоелектродів;
- володіти низьким омичний опором;
- зона неоднорідності, що утворюється в спаї, повинна бути мінімальною.

Наведені вимоги повинні виконуватися у всіх діапазонах температур, що вимірюються.

Паяння олов'янно-свинцевими припоями рекомендується для роботи при температурах до 150°C. Перед паянням кінці термоелектродів ретельно лудяться. Полуда не повинна виходити далеко за межі спая. Перехід від лудженої ділянки до нелудженої повинен бути чітко обмежений. Полуда звичайно наноситься гарячим способом (паяльником) або гальванічним осадженням з розчину.

Зі стандартних термоелектродів найбільш важко лудити алюмель, який необхідно перед лудінням ретельно зачистити і обробити методом травлення в соляній кислоті. Після лудіння заготовлені кінці очищають від залишків флюсу, надлишків припою і промивають в теплій воді. Термоелектроди укладають так, щоб закінчення полуди були на однаковому рівні, а залуджені ділянки щільно закручують на два-чотири оберти. На скрутку накладають шматочок припою, а весь спай прогрівають, поки припой не заповнить місце контакту термоелектродів.

Паяння жорсткими мідно- і срібно-цинковими припоями рекомендується для роботи при температурах до 700°C. Зачищені термоелектроди скручують так само, як і при паянні припоєм. Місце спаю укладають на вогнетривкий матеріал, щоб скрутка розташовувалася з невеликим схилом у бік кінця спаю. Зверху на спай накладають шматочок припою і засипають флюсом. При відсутності спеціальних флюсів обходяться бурою. Після описаної підготовки місце спаю нагрівають в електричній печі або за допомогою газового пальника.

При газовому зварюванні заготовлені і скручені термоелектроди оплавляють в полум'ї пальника з утворенням краплеподібної кульки – спая. Для більшості матеріалів бажане відновлювальне полум'я. Лише платинові і платинородієві термоелектроди легко переносять найсприятливіше для них окислювальне середовище. Для виготовлення термопар найкраще застосовувати воднево-кисневе полум'я. Висока температура полум'я дозволяє проводити зварювання з мінімальними розмірами зони прогрівання. Потрібно утриматися від поєднання зварювання з відпалом в пальнику, що призводить до збільшення зони неоднорідності, а значить, і до пошкодження термопари. Відпал потрібно проводити в спеціальних печах. Крім того, водень менш схильний до утворення з'єднань з термоелектродними матеріалами, ніж вуглець, що звичайно міститься у всіх горючих газах. Особливою чутливістю до видалення вуглецю вирізняються високотемпературні термопари, в яких небезпека карбидизації спая збільшується внаслідок того, що викликана нею неоднорідність при високих температурах безперервно розповсюджується по термоелектроду (збільшуючи градієнт мікронапружень), все більше змінюючи властивості термопари.

Електрозварювання в дузі між двома електродами майже не відрізняється від газового зварювання. Відмінність лише в тому, що при електрозварюванні в дузі між двома електродами створюється більш інертне середовище. Звичайно застосовують графітові електродами. Графітно-дуговому зварюванню властиві майже всі недоліки газового, зокрема сильна карбидизація електродів. Для отримання нейтрального середовища електроди виготовляють з вольфраму, а в зону дуги вдувають інертний газ (частіше за все

аргон) з невеликими домішками кисню для підтримки стійкості горіння дуги. Якщо після утворення спаю дугу вимкнути і дати спаю остигнути в інертному середовищі, то спай виходить у вигляді чистої блискучої металевої кульки, що не вимагає ні очищення, ні подальшої обробки. Насичення місць спаю вольфрамом незначне.

Електрозварювання на одному вугільному або графітовому електроді простіше і може бути налагоджено в умовах будь-якої лабораторії. Джерелом регульованої напруги є звичайний лабораторний автотрансформатор з максимальним робочим струмом до 10 А. Один кінець вихідної обмотки сполучений з пристроєм, в якому затиснута підготовлена до зварювання скрутка термоелектродів, інший – з вугільним або графітовим електродом, закріпленим у спеціальному держаку. Термоелектроди затискаються таким чином, щоб скрутка виступала із затискного пристрою на 20–40 діаметрів дроту. Кінець скрутки обрізають ножицями або кусачками, щоб дуга загоралася на обох термоелектродах одночасно.

Зварювання у ванні графітового або вугільного порошку відрізняється від електрозварювання на вугільному або графітовому електроді тим, що графітовий електрод замінюють ванночкою, зробленою з ізоляційного матеріалу і заповненою зернистим графітом або електродним вугіллям (рис. 20.17). При частому зварюванні ванночка 1 повинна витримувати температуру до 200°C. На дні коробки встановлюють мідну шину 3, приєднану до одного з виводів автотрансформатора. До другого виводу приєднують гнучкий дріт із затискачем на кінці. У затискачі закріплюють підготовлені до зварювання термоелектроди так, щоб скрутка виступала вниз на 60–40 мм.

При опусканні скрутки в графітову ванну зерна, що дотикаються до скрутки, і ті, що її оточують швидко нагріваються до білого розжарення. У деяких місцях загораються маленькі дуги. Розжарений графіт нагріває скрутку до оплавлення з утворенням кульки. При використанні цього виду зварювання доцільно за-

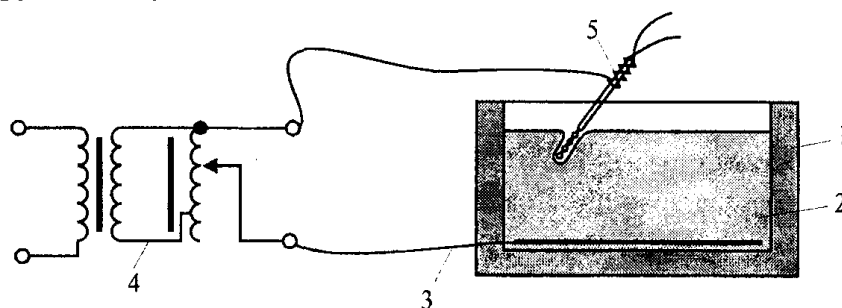


Рис. 20.17. Зварювання термопар у графітовій ванні:

1 – тигель; 2 – графітна засипка; 3 – нижній електрод;
4 – автотрансформатор; 5 – затискачі для термопар

стосовувати флюс, що при налагодженій технології дозволяє отримувати чисті спаї правильної форми. Флюс оберігає спай від окислення при охолодженні, а також від насичення вуглеводом при плавленні. Розжарений графіт утворить відновне середовище. Розмір зерна 0,5–0,8 діаметра дроту, що зварюється, глибина засипки у ванні 30–60 мм. Напруга живлення регулюється в залежності від умов зварювання, середнє значення напруги біля 50 В.

Зварювання в рідких ваннах з електролітом. При зварюванні в електроліті замість графітового порошку у ванну заливають електроліт. Як електроліт частіше за все використовують спирти (звичайно етиловий). Хороші спаї отримують при зварюванні в

розчині аміаку, але через леткість останнього його замінюють розчином нашатиря (хлористий амоній). Очевидно, будь-який добре провідний електроліт дасть задовільні результати.

Останні два способи зварювання (в графітовій і електролітичній ваннах) зручні тим, що можна зварювати вже ізольовані термоелектроди. Від ізоляції зачищають тільки невеликі ділянки під скрутку. Приєднання до трансформатора проводять від протилежних кінців електродів. При цьому ізоляція руйнується лише на відстані 3–5 мм від кульки спаю.

Конденсаторне зварювання. При подачі напруги на входні клеми машини конденсаторного зварювання первинна обмотка стабілізуючого випрямного трансформатора живиться через вимикач. Відразу після включення через селеновий двопівперіодний випрямляч починається зарядка батареї конденсаторів. Зарядка максимальної ємності триває не більше 0,5 с. При натисканні на педаль машини електроди зближуються і стискають виріб, що зварюється. При цьому розмикається ланцюг зарядки конденсаторів і негайно починається їх розряд на первинну обмотку зварювального трансформатора, коефіцієнт трансформації якого регулюється перестановкою штекера в нижньому ряді гнізд перемикача. Індукування у вторинному витку трансформатора імпульсу струму зумовлює зварювання деталей, що затиснуті між електродами машини.

За допомогою машини можна зварювати дроти діаметром від 1,05 до 1,00 мм і приварювати їх до металевих поверхонь. Оскільки час зварки вимірюється мілісекундами, зона прогріву трохи перевищує діаметр провідника.

Зварювання в оптичному світлі сонця або плазмової дуги може проводитися в повністю інертному середовищі без забруднення домішками. Оптична система з великою світлосилою дозволяє отримувати на об'єкті температуру, що перевищує температуру джерела випромінювання. Висока чистота середовища дозволяє отримувати в таких пристроях найчистіші спаї.

Захисні оболонки та ізоляція. Термоелектроди повинні бути ізольовані один від одного і від зовнішніх електричних впливів. При низьких температурах (що не перевищують 100–120°C) застосовують бавовняну або шовкову оплетку, кембрикові трубочки, трубочки з різних пластмас (хлорвініл, капрон та ін.). Покриття дротів лаковими емалями зберігає їх хороші ізоляційні властивості до 200°C. При більш високих температурах застосовують оплетку зі скловолокна і лаки на кремнійорганічній і фтористій основі. Ці ізоляції переносять температуру до 500°C, зберігаючи еластичність, високу механічну і електричну міцність. Лаки і клеї підвищеної термостійкості (до 500°C) вимагають обов'язкової у кожному разі індивідуальної термообробки.

Має місце застосування обмотки термоелектродів азбестом. Для отримання тонкої азбестової ізоляції використовують довговолоконний матеріал, що йде звичайно на ткані азбестові вироби. Тривале перебування азбесту при температурі вищій за 600°C руйнує волокна і перетворює їх на порошок. Для температур вище за 600 °C практично не існує еластичної ізоляції. Тонкі нитки з високовогнетривких матеріалів (кварц, корунд, окис магнію) дорогі і дефіцитні. Всі еластичні види ізоляції більшою або меншою мірою газопроникні. Технологія плазменного напилення дозволяє отримати тонкий шар тугоплавкого оксиду. При подальшому покритті жаростійким металом ізоляція на дроті виходить досить еластичною, а дріт можна багато разів згинати.

При вимірюванні високих температур доводиться застосовувати жорсткі крихкі елементи. Конструктивно вони виконуються у вигляді трубок з одним, двома і більше каналами (соломки) і намист різних розмірів із жаротривких матеріалів. При високих температурах агресивність середовища значно зростає і для багатьох термоелектродів стають небезпечними такі елементи, як водень, сірка, вуглець та ін. Виникає необхідність не тільки ізолювати термоелектроди один від одного, але і герметизувати їх.

Плівкові термопари. На основі тонкоплівкової технології, особливо для вимірювання температур поверхонь тіл, можуть виготовлятися тонкоплівкові термопари. Для об'єктів неелектропровідних (діелектриків) електроди термопари формують безпосередньо на контрольованій поверхні. При цьому використовують такі технологічні прийоми мікроелектроніки, як фотолітографія і напилення. Для підвищення надійності контакту термопари з об'єктом, температуру якого вимірюють, спочатку на поверхню об'єкта напилюють шар алюмінію. Потім роблять фотолітографію таким чином, щоб шаром алюмінію залишилась покрита лише потрібна частина поверхні, після чого фоторезист видаляють. На утворену поверхню, частково покриту шаром алюмінію, а частково від нього вивільнену, напилюють шар хрому. Після повторного фотолітографування і видалення фоторезисту на вимірюваній поверхні залишається міцно з'єднана з нею термопара, гарячий контакт якої утворений перекриттям шарів алюмінію і хрому.

При виготовленні тонкоплівкових шарів необхідно забезпечити, щоб кожна подальша термообробка не перевищувала максимальну температуру попередньої. Динамічні зміни температури у ході технологічних процесів і співвідношення коефіцієнтів теплової дії визначають параметри плівкових елементів.

Провідні, резистивні і діелектричні шари по-різному чутливі до додаткових теплових дій. Найбільшою здатністю до акумулювання теплової енергії володіють діелектричні плівки, які наносяться як захист або як активні шари на вже сформовану тонкоплівкову структуру. У таких структурах через різницю теплопровідності коефіцієнтів термічного розширення і їх температурних залежностей виникають механічні напруження, що призводять до порушення механічної міцності багатошарової структури. Тому коефіцієнт теплової дії термообробки діелектричної плівки після її осадження не повинен перевищувати сумарну теплову дію всіх наступних технологічних процесів. В технологічному процесі виготовлення тонких плівок слід враховувати, що будь-який з коефіцієнтів може виявитися критичним, тобто призвести до деградації.

Типові параметри процесу вакуумного напилення термопар наведені в табл. 20.4.

Формувати термопару можна напиленням електродів у вигляді тонких смужок двох різних металів або сплавів на поверхні об'єкта. Робочий контакт термопари утворюється у місці перехрещення смужок. Для вимірювання градієнтів температури на поверхню наносять кілька термопар, контакти яких розміщують на деякій відстані один від одного. Перевагою таких термопар є відсутність операції зварювання.

Для підвищення стабільності характеристик інтегральних термопар та зменшення похибки вимірювань контакт термопари (наприклад, Cr/Ni) створюють легуванням іонами інертних газів з енергією 10 кеВ–1 МеВ дозою $1\text{ e}^{+14}\text{--}1\text{ e}^{+19}\text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ і наступною термообробкою.

Таблиця 20.4

Основні параметри процесу напилення тонкоплівкових термопар

Параметри	Матеріал плівок		
	хромель	копель	моноокис кремнію
Температура підкладки перед охолодженням, °C		300	300 300
Швидкість нагрівання підкладки, °C/хв	8–15	8–15	10
Температура робочої поверхні випарника, °C	1850	1700	1250
Температура термостабілізації, °C	300	300	–
Час термостабілізації, хв	60	60	–
Швидкість осадження до кімнатної температури, °C/хв	1,5–3	1,5–3	3–5
Робочий тиск залишкових газів вакуумної камери, не більше мПа	13,3	13,3	13,3

Термопара може бути сформована безпосередньо на контрольованому об'єкті, зокрема, на поверхні ІС.

Для електропровідних об'єктів плівки-термоелектроди наносять на ізолятор-підшарок, що відповідає формі контрольованої поверхні, на якій підшарок закріплюють по можливості з хорошим тепловим контактом. В останньому випадку розрізняють штучні термопари (з двома термоелектродами, нанесеними на підшарок) та напівштучні, в яких на підшарок наносять один термоелектрод, а другим слугує сам електропровідний об'єкт.

Використання напівштучних термопар не може претендувати на високу точність вимірювання температур внаслідок розкиду параметрів матеріалів і, відповідно, розкиду термоелектричних властивостей утворених термопар. Ускладнення, що виникають при цьому, полягають у забезпеченні надійного механічного і електричного контактів плівок з відповідними видовжувальними (компенсаційними) провідниками. Такі плівкові термопари невзаємозамінні і потребують індивідуального градування, що має свою специфіку.

Останнім часом поширення набули тонкоплівкові термопари з неметалічними термоелектродами, що характеризуються набагато вищою термо-ЕРС. Так, у термопар на основі системи Si–Ge–Au досягнуто значення коефіцієнта термо-ЕРС 80–130 кВ/К. Спосіб виготовлення такої термопари передбачає такі основні операції: нанесення на діелектричний підшарок тонких шарів $\alpha\text{Si}/\alpha\text{Ge}$ методом плазмового розкладання їх гідратів; стравлювання оксидної плівки у суміші HF, HNO₃, CH₃COOH; нанесення шару Au; термообробка підшарку при температурі 700°C протягом 1 год в атмосфері азоту.

З метою практичного використання досліджується також можливість створення термопар на основі тонких плівок з металічними і неметалічними шарами. Встановлено, що

Таблиця 20.5

Характеристики плівкових термопар

Матеріал термопари	Коефіцієнт термо-ЕРС, $\mu\text{В}/^\circ\text{C}$	Температурний діапазон, $^\circ\text{C}$	Підшарок
Cu/Pd	12,5	0 – +100	скло
Sb/Bi	–	+20 – +70	поліімід $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$
Cr/Au	–	0 – +100	$\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$
Si-Ge-Au	80–130	–	SiO_2

для аморфних Cr-SiO_x (SiN_4) і нанодисперсних $\text{Cr}_n\text{Si}_m(\text{SiN}_4)$ систем термо-ЕРС істотно залежить від металічних компонентів. Це дає можливість створення чутливих тонкоплівкових термопар з високою стабільністю.

У табл. 20.5 наведено порівняльні характеристики різних типів плівкових термопар.

Плівкові термопари знаходять використання як чутливі елементи інтегрованих сенсорних пристроїв (болометрів, датчиків теплових потоків – флюксометрів, хімічних детекторів, пристроїв на основі явищ теплоперенесення) у першу чергу завдяки високій роздільчій здатності і хорошим шумовим властивостям. Як детектор теплового випромінювання для підвищення чутливості використовують батарею з 50–80 послідовно з'єднаних термопар Bi/Sb, розміщених радіально. Батарею отримують випаровуванням у вакуумі. Підкладкою слугує пластина кремнію. Чутливість такого болометра становить 20–60 В/Вт при внутрішньому опорі 30 кОм. Постійна часу дорівнює 30 мс. Активна площа – 1 мм^2 . Детектор розміщений у стандартному корпусі ТО-5. Вікно з кремнієвого фільтра забезпечує пропускання в інтервалі прозорості атмосфери 7–14 $\mu\text{м}$.

Для зменшення теплових шумів і підвищення точності вимірювань запропоновано розміщувати термопарні переходи Bi/Sb у шаховому порядку на теплоізолювальному (наприклад, поліімідному) підшарку, а зверху покрити їх термоактивним матеріалом (чорна фарба). Поверх «опорних» (холодних) переходів наносять термонеутральний матеріал.

Для вимірювання температури поверхні без порушення потоку, що падає на неї, запропоновано використовувати прозору термопару, елементами якої є плівки оксиду індія-олова та In_2O_3 , нанесені на Al_2O_3 -підкладку методом магнетронного розпилення.

Завдяки високій чутливості та роздільчій здатності плівкові термопари успішно застосовують в ІС для термохімічного детектування газів. Сучасна технологія кремнієвих напівпровідникових ІС дозволяє одержати монолітний болометр у діапазоні температур 0–100 $^\circ\text{C}$ з чутливістю 10–9 В/Гц. Болометр (рис. 20.18) складений з послідовно з'єднаних *p-n*-переходів, виготовлених на тонкій діелектричній мембрані $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Кожен *p-n*-перехід утворює термопару, один контакт якої знаходиться в гарячій зоні у центрі мембрани, а другий – в холодній зоні на товстому кремнієвому підшарку мембрани. Сигнали від окремих термопар послідовно додають, підсилюючи відгук системи.

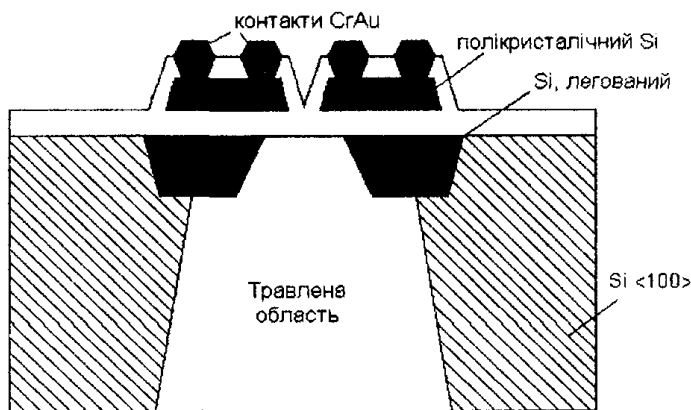


Рис. 20.18. Схематичний вигляд збоку інтегрального болометра на основі термопар

Інший приклад – використання термопар як універсального вимірювача вологості і температури повітря. Конструкція чутливого елемента забезпечує вимірювання різниці температур, а не окремо температури сухого та зволоженого контактів. Сигнал, підсилений за допомогою вимірювального підсилювача, поступає на аналого-цифровий перетворювач, який керує світлодіодним індикатором. Точність вимірювань – вологості 1,5%, температури – 0,5° інерційність – 12–35 с.

20.6. Схеми та похибки вимірювання температури за допомогою термопар

Найпростіше коло вимірювання температури крім термопар містить з'єднувальні дроти і вимірювач термо-ЕРС (в найпростішому випадку мілівольтметр постійного струму). Основними джерелами похибки вимірювання температури таким пристроєм є відмінність від номінальних значень параметрів самої термопар, з'єднувальних ланцюгів, вимірювачів електричних величин (тобто напруги на виході лінії зв'язку), а також похибки методу. Розглянемо ці складові похибки.

Похибка обумовлена початковим відхиленням дійсної функції перетворення від номінальної і зміною дійсної функції перетворення під час експлуатації. Перша складова оцінюється межею допустимої похибки, яка нормується по різному залежно від діапазону перетворення температури.

Межа допустимої похибки встановлюється для кожного визначеного типу термоперетворювачів і може бути зменшена при індивідуальному градуюванні термопар. Споживач у цьому випадку повинен користуватися індивідуальною номінальною статичною характеристикою. Дуже важливою метрологічною характеристикою, що визначає достовірність результатів вимірювання температури, є відхилення статичної характеристики від початкової під час експлуатації, яке в декілька разів перевищує межу допустимої похибки.

Визначення дрейфу характеристики у часі дає можливість вводити поправки на результат вимірювання залежно від часу експлуатації і таким чином підвищити точність вимірювання температури. При коректуванні результату необхідно володіти інформацією про нестабільність статичної характеристики у часі за нормальних умов експлуатації, а також про її зміну залежно від умов експлуатації.

Похибка з'єднувальних дротів має кілька складових. Перша з них обумовлена опорами з'єднувальних дротів та їх зміною в часі. Ця складова похибки враховується лише у

В пікнометричному методі використовуються водні пікнометри для визначення густини твердих матеріалів.

Недоліком цього методу є необхідність додаткової інформації про густину матеріалу; крім цього на результат вимірювання впливає вміст у матеріалі повітря та водорозчинних компонентів (солі та ін.).

Механічні методи ґрунтуються на вимірюванні механічних характеристик твердих тіл, які змінюються з вологістю: опору роздавлювання (зерна); опору вдавлювання металевої голки, конуса або ножа; опору деформуючому зусиллю; тиску, який необхідний для ущільнення зразка (бавовни) постійної маси в фіксованому об'ємі; осадження матеріалу (ґрунту) під тиском поршня в циліндрі та ін. Цим методам, які відрізняються своєю простотою властива низька точність.

Всі фізичні методи ґрунтуються на перетворенні вологи в іншу фізичну або фізико-хімічну величину, більш зручну для подальших вимірювань та перетворень.

Фізичні методи можна розділити на дві групи:

- електричні, що ґрунтуються на безпосередньому вимірюванні електричних параметрів матеріалу;

- неелектричні, тобто методи, в яких величина, що вимірюється не є електричною;

Вимірювання електричної провідності матеріалу при постійному та змінному струмах промислової чи звукової частоти здійснюється в кондуктометричних вологомірах.

Для діелекметричних методів характерне вимірювання діелектричних властивостей (комплексної діелектричної проникності та її складових) матеріалу в широкому діапазоні частот - від звукових до надвисоких; вимірювання на НВЧ мають ряд особливостей, тому вони виділені в окрему підгрупу. Нарешті, методи вимірювання, що ґрунтуються на використанні інших електричних властивостей матеріалів, що містять вологу (ЕРС гальванічної пари, електростатичного заряду та ін.), через їх невелике поширення об'єднаємо в одну групу "решта електричних методів".

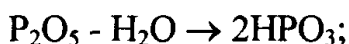
До найважливіших неелектричних відносяться методи, що ґрунтуються на використанні: а) теплофізичних характеристик матеріалу; б) акустичних властивостей матеріалу; в) гамма-променів та нейтронів (радіометричні методи); спорідненим є метод, в основі якого лежить використання рентгенівського випромінювання; г) ядерного магнітного резонансу; д) видимого світла та інфрачервоного випромінювання.

5.2. Плівкові кулонометричні сенсори вологості

Дія кулонометричних сенсорів вологості ґрунтується на неперервному поглинанні вологи плівкою гігроскопічної речовини і одночасним її

електролітичним розкладанням. В якості сорбційного покриття може використовуватись фосфорний ангідрид (P_2O_5), що має дуже високу гігроскопічність, більший питомий опір у сухому вигляді і добру електропровідність після сорбції вологи. В сенсорах з сорбційною плівкою п'ятиокису фосфору безперервно відбуваються два процеси:

■ поглинання вологи фосфорним ангідридом з утворенням фосфорної кислоти



■ електроліз води, що супроводжується регенерацією фосфорного ангідриду,
 $2HPO_3 \rightarrow H_2 + 1/2O_2 + P_2O_5$.

Звичайно розміри сенсора та напруга на його електродах вибираються так, щоб волога повністю виводилась з потоку газу і відбувався її повний електроліз. Останнє можливо, якщо напруга на електродах перевищує потенціал розкладання води, який дорівнює приблизно 2 В. Відповідно до закону Фарадея сила струму при цьому дорівнює

$$I = Q \cdot \rho_{\text{п}} \cdot G_{\text{в}}, \quad (5.12)$$

де $\rho_{\text{п}}$ - абсолютна вологість газу, г/см³, $G_{\text{в}}$ - об'ємні витрати газу, см³/с, Q - кількість електрики необхідна для розкладання 1 грама речовини (для води $Q=1,07 \cdot 10^4$ А·с·г⁻¹). Аналогічні співвідношення пов'язують силу струму з іншими величинами, що характеризують вологість газу. Наприклад, зв'язок між струмом та вмістом вологи $G_{\text{в}}$, який виражений в одиницях ppm, визначається зі співвідношення:

$$I = Q \cdot G_{\text{в}} \cdot \rho_{\text{с}} \cdot \gamma \cdot C_{\text{в}} \cdot 10^{-6}. \quad (5.13)$$

У цьому виразі $\rho_{\text{с}}$ - густина сухого газу, γ - відношення молекулярної маси водяної пари до молекулярної маси сухого газу.

При 100%-ному поглинанні газу кулонометричним сенсором метод можна розглядати як абсолютний, що допускає можливість розрахункового градуювання сенсора.

Конструктивно кулонометричні сенсори вологості можна виконати різними способами. В перших конструкціях платинові спіралеподібні електроди розташовували на внутрішній чи зовнішній поверхні пластмасової або скляної трубки. Між електродами наносили шар сорбенту - п'ятиокис фосфору. Для підвищення надійності електроди вплавають у поверхню несучого елемента. Така конструкція сенсора достатньо надійна і широко поширена. Основним її недоліком є низька технологічність і велика стала часу чутливого елемента. З формул (5.12) і (5.13) випливає, що для точного визначення вмісту вологи в потоці газу необхідно вимірювати і підтримувати витрати газу через чутливий елемент на певному рівні (звичайно в діапазоні 20-200 см³/хв), що є серйозним обмеженням методу. До того ж сенсори з повним поглинанням не дозволяють проводити виміри при вологості понад 1000-1500 ppm, оскільки при цьому дуже зростає струм електролізу, підвищується температура сенсора, і, крім цього,

проходить неконтрольоване видалення з поверхні сенсора фосфорної кислоти.

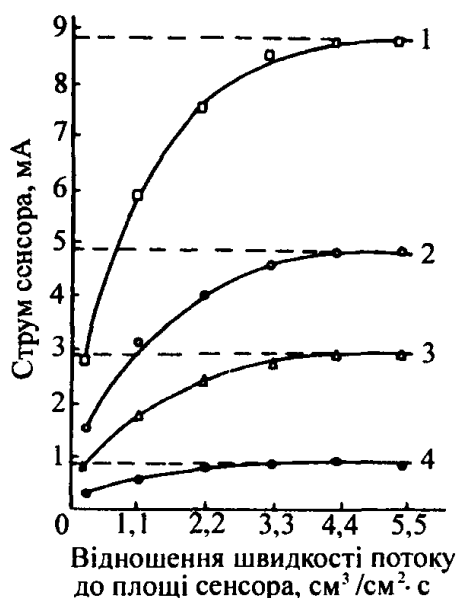


Рис.5.1. Залежність струму кулонометричного сенсора вологості від відношення швидкості потоку газу до площі сенсора при вмісті води в корпусі 190 ppm (крива 1), 88 (крива 2), 50 (крива 3) і 20 (крива 4)

Для вимірювання високого вмісту води використовується плівкова дифузійна мембрана, яка пропускає лише частину води з аналізованого потоку; при цьому швидкість дифузії не залежить від швидкості потоку, тобто не потрібен регулятор витрат газу. Показано [5.1], що при відношенні швидкості потоку газу (в см³/с) до ефективної площі сорбенту (в см²) понад 4,4 сорбується менше 10% води з аналізованого потоку, причому через певний проміжок часу (2-7 хв) сила струму однозначно характеризує вміст води в потоці (рис.5.1).

Характеристика сенсора лінійна в широкому діапазоні значень вологості. В якості сорбційного покриття сенсора, крім п'ятиокису фосфору, запропоновано використати NaOH, KOH, метафосфат калію і кремнієву кислоту. Сенсор може застосовуватись і для вимірювання вологості агресивних газів, наприклад хлористого водню і фосгену.

Повне видалення води з потоку забезпечує сенсор з чутливим елементом планарної конструкції. В поверхні круглого диска з відпаленого скла формують канавки, в які потім методами товстоплівкової технології наносять два платинових електроди у вигляді чотирьох груп паралельних дугоподібних елементів. Для підвищення стабільності електродів використовують родієве покриття.

Для вимірювання вологості газів при нормальному і пониженому тисках рекомендується застосовувати сенсор, виготовлений на корундовій підкладці (99,6% - Al₂O₃, 0,4% - SiO₂) розмірами 9x11x0,25 мм [5.2]. Гребенеподібні родієві електроди нанесено методом вакуумного напилення. Товщина електродів - 0,1 мкм, ширина і відстань між сусідніми зубцями електродів - 50 мкм; напруга на електродах - 30 В. Характеристики сенсора лінійні як при атмосферному, так і при пониженому тисках (рис.5.2).

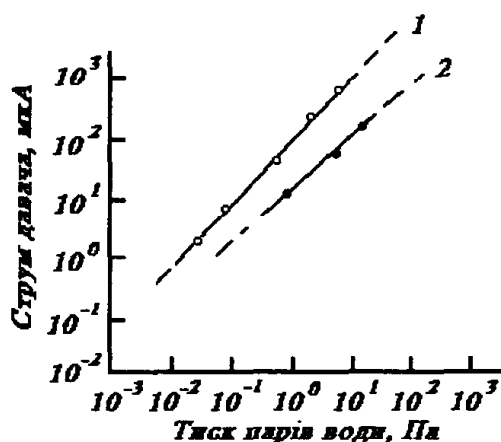


Рис.5.2. Характеристики планарного кулонометричного сенсора вологості при температурі 293 К на повітрі при загальному тиску 10^5 Па (крива 1) і у вакуумі (крива 2)

Основними недоліками кулонометричних сенсорів вологості з сорбційним шаром п'ятиокису фосфору є низька стійкість до впливу середовища з вологістю понад 1000 ppm, неможливість виміру вологості в середовищах, що реагують з P_2O_5 (в тому числі, в органічних рідинах, аміаку), висока постійна часу при непланарній конструкції чутливих елементів. Для вимірювання вологості олефінів (що реагують із P_2O_5) можна використати кулонометричні сенсори з сорбційним покриттям із цеоліту.

5.3. Сенсори вологості на основі пористих матеріалів

Сенсори вологості на основі пористого кремнію. Пористий кремній формується анодним розчиненням кремнію в плавиковій кислоті. Розмір пор становить 2-15 нм, пористість становить від 20% до 80% вихідного матеріалу. Пористий кремній характеризується високою чутливістю до зовнішнього середовища через свою велику внутрішню площу, тому він придатний для використання в сенсорах вологості.

Робота таких сенсорів базується на зміні ємності шарів пористого кремнію, викликаній конденсацією води, яка в свою чергу індукується промисловим малогабаритним термоелектричним охолоджувачем (кулером) [5.3]. Активним шаром сенсора служить окислений пористий кремній з двома золотими контактами, один з них кріпиться безпосередньо до шару пористого кремнію (ШПК), а інший – до зовнішньої сторони кремнієвої підкладки на якій монтується ШПК (рис.5.3). На кремнієву підкладку зі зворотного боку наноситься шар золота, який формує омичний контакт з підкладкою. Потім підкладка розрізається на окремі кристали. Після цього сенсор анодується, електролітом служить суміш етанолу і плавикової кислоти в співвідношенні 1:6. Такі умови виготовлення приводять до формування пористого кремнію з пористістю 54%. Необхідна товщина ШПК отримується підбором часу анодування. Потім проводиться окислення сенсора за допомогою тієї ж установки, але з іншим

електролітом – деіонізованою водою. Передній контакт наноситься катодною пульверизацією на ШПК.

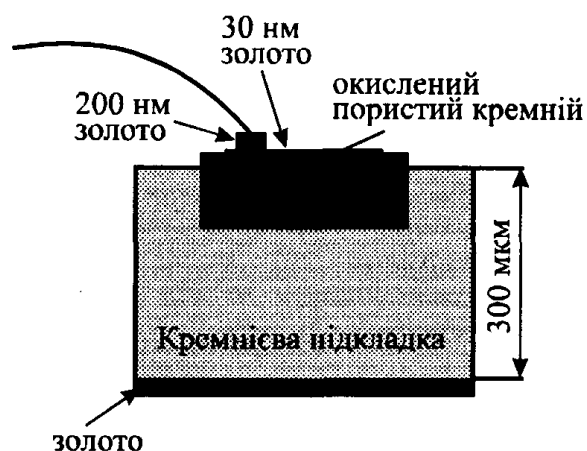


Рис. 5.3. Конструкція сенсора вологості емнісного типу на основі пористого кремнію

Типова залежність ємності від вологості для такого сенсора наведена на рис.5.4. Подальші дослідження виявили, що чим вище значення вологості тим швидше зростає ємність. Тому для підвищення часу відгуку в структуру сенсора було введено малогабаритний охолоджувач, який прискорює конденсацію вологи [5.3]. Через свою подвійну функціональність він також служить нагрівачем для швидшої десорбції води при регенерації сенсора.

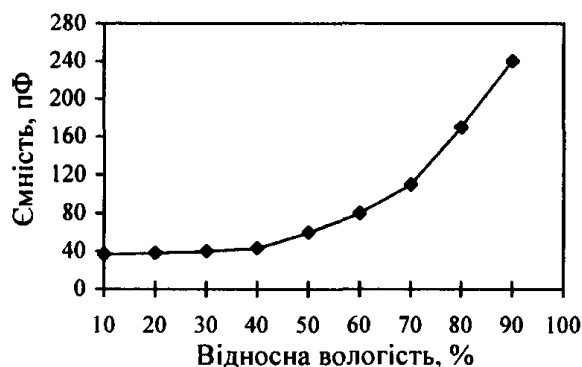


Рис.5.4. Залежність ємності від відносної вологості для сенсора на основі ШПК

Пористим може бути не тільки кремній, але й оксид кремнію SiO_2 , який також можна застосовувати в сенсорах вологості [5.4]. Такий матеріал є кращим з огляду на хімічну інертність і відсутність реакцій з водою у вигляді рідини. Тому такі сенсори деградують під впливом води і їх можна тривалий час застосовувати при високих рівнях відносної вологості. Особливістю застосування пористого оксиду кремнію є необхідність використання спеціальної технології виготовлення SiO_2 для отримання високої чутливості. Так, застосовується технологія осадження з змінним кутом наплення, яка дає змогу контролювати структуру плівки в трьох вимірах з кроком 10 нм. В результаті можна отримувати спеціальну

мікроструктуру плівок з певним розподілом пор, наприклад у вигляді циліндричних стержнів, що визначає високу чутливість сенсора – 10^2 пФ/% відносної вологості, демонструючи при цьому дуже високу швидкість відгуку. Сам сенсор має достатньо поширену конструкцію типу "сандвіч", з пористим оксидом кремнієм посередині і алюмінієвим та золотим контактами, і працює у всьому діапазоні вологості від 0 до 100%.

Керамічні сенсори вологості резистивного типу. До цієї групи відносяться сенсори, в яких вологочутливою речовиною є пориста кераміка, що складається з одного окислу, або суміші кількох окислів. Характеристика сенсора найчастіше визначається залежністю його опору від вологості. Всі сенсори такого типу відносяться до товстоплівкових (товщина сорбційного покриття звичайно більше 10 мкм). Товщина керамічної пластини 0,5-3,0 мм. В якості вологочутливої речовини використовують кераміку з окислу кобальту (CoO), яку отримують при взаємодії порошків металевого кобальту та чотириокису кобальту (Co_3O_4) при температурі близько 1173 К. Отриманий порошок окислу кобальту змішують з органічною зв'язкою, після чого наносять на підкладку і піддають термообробці при 1623-1823 К. Опір сенсора змінюється на шість порядків (від 10^{10} до 10^4 Ом) при зміні відносної вологості від 30 до 100%. Основним недоліком такого сенсора є дуже високий власний опір окислу кобальту, який перевищує 10^6 - 10^8 Ом/□, при відносній вологості менше 30-40%, що визначає чималі розміри сенсора [5.5].

Аналогічні результати одержані і при використанні в якості вологочутливої речовини кераміки з чистого триокису заліза. Для усунення зазначеного недоліку сенсор обробляють розчином хлорного заліза (FeCl_3). Технологія виготовлення такого сенсора включає осадження на діелектричну термостійку підкладку (наприклад, з кварцу) двох металевих (золото, платина, паладій) електродів. Після цього на сформовану структуру методом центрифугування або пульверизації наносять водяну суспензію, що містить 2,0-5,0 ваг. % металу і 0,01-0,05 ваг. % зв'язувальної речовини (звичайно полівінілового спирту). Після цього структуру піддають термообробці при 873-1073 К протягом 1-2 год. При цьому відбувається спікання окремих частинок окислу і видалення з плівки зв'язувальної речовини, що забезпечує максимальну пористість покриття та його активацію. Товщина сорбційного покриття становить 50 мкм. Утворену таким чином плівку обробляють розчином гігроскопічної хлоромісткої солі (5%-ний розчин FeCl_3) з наступною термообробкою при 473-573 К протягом 0,5-1 год. В результаті цієї операції іони хлору міцно утримуються на поверхні пор сорбенту за рахунок ковалентних зв'язків з окислом. Таким чином на поверхні окислу утворюється оксихлорид заліза. Наявність на поверхні пор іонів хлору сприяє збільшенню гігроскопічності сорбенту і його електропровідності. Для стабілізації властивостей сенсора його піддають штучному старінню шляхом циклічного впливу середовища з вологістю 10-90%.

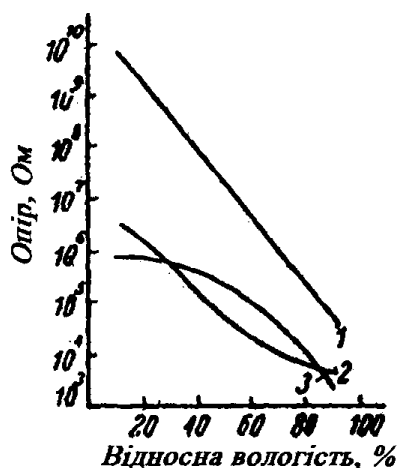


Рис.5.5. Градувальні характеристики сенсора з сорбційним шаром немодифікованого триоксиду заліза (крива 1), модифікованої хлорним залізом (крива 2) і просоченої поліетиленгліколем (крива 3) зняті при змінному струмі 60 Гц

Шар Fe_2O_3 можна просочувати органічною вологочутливою речовиною, наприклад, поліетиленгліколем (рис.5.5). При цьому покращується адсорбційна властивість і механічна міцність вологочутливого покриття. Для збільшення тривалої стабільності сенсорів їх поверхню запропоновано покривати тонкою вологопроникною захисною мембраною з полівінілового спирту. Термообробка в відновній атмосфері (H_2) при температурі близько 1773К сприяє зменшенню власного опору кераміки з окису кобальту більше ніж на порядок. Припускається, що це відбувається внаслідок значного збільшення площі активної поверхні сорбенту за рахунок утворення дуже дрібних кристалітів. Додаткова обробка дає змогу зменшити розміри сенсора. Залежність логарифму опору сенсора від відносної вологості близька до лінійної [5.6].

Робота керамічних сенсорів вологості зумовлюється суттєвою залежністю електричного опору пористої кераміки від вологості зовнішнього середовища. За типом електричної провідності керамічні сенсори вологості діляться на два види: з іонною провідністю та електронною. В сенсорах іонного типу провідності зменшення повного опору сенсорного елементу при збільшенні відносної вологості зумовлюється фізичною адсорбцією на поверхні та конденсацією в мікрокапілярах молекул води. В сенсорах з електронною провідністю логарифм провідності лінійно залежить від логарифму концентрації водяної пари. У цьому випадку молекули води, зв'язані з поверхнею кераміки процесом хемосорбції, діють як донорні центри, що віддають кераміці електрони. В залежності від переважаючого типу провідності, цей процес може зменшувати або збільшувати електронну провідність.

Детальніше вивчення процесів показує, що адсорбція води на поверхні окислу починається з утворення тонкого гідроксильного шару, хімічно зв'язаного з окислом, на якому потім продовжується фізична адсорбція молекул води. В утвореному другому шарі кожна молекула води дипольно зв'язана з двома гідроксильними групами першого шару і тому жорстко прив'язана до поверхні. В

інших шарах молекули води мають слабкі взаємні зв'язки із зовнішніми шарами і можуть вільно рухатись.

Таким чином, фізична адсорбція спочатку створює багатошарову структуру, подібну до структури льоду, яка потім при підвищенні відносної вологості стає подібною до структури води. Наявність пор у кераміці призводить до специфічної конденсації води в порах – процесу який теоретично описується рівнянням Кельвіна. В сенсорах іонного типу ці два процеси – фізична адсорбція та конденсація в порах – визначають зміну величини електричного імпедансу сенсора.

В якості чутливого матеріалу таких сенсорів використовують кераміку $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ та ZrO_2 . Всі вони виготовляються за технологією порошкової металургії. Вихідні матеріали TiO_2 і V_2O_5 змішуються і розмелюються в кульовому млині в присутності ацетону, потім отримана суміш пресується і спікається при температурах 1173-1473 К в гранули діаметром 20 мм і товщиною 1-2 мм. Після цього на гранулу наноситься контактна паста на основі RuO_2 , а потім наносяться омичні контакти на основі срібла з обох боків гранули. При виготовленні $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ використовується аналогічна технологія, а ZrO_2 отримують гідротермічним синтезом.

Кераміка $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ має високу чутливість до вологості в діапазоні 40-98% (опір змінюється з 10^7 до 10^4 Ом) (рис.5.6, а). Величина опору залежить від температури спікання, оскільки ця температура визначає пористість матеріалу (табл. 5.2). При температурах 1173 і 1273 К залежність опору від вологості майже лінійна і опір змінюється більше як на два порядки при зміні вологості від 40% до 100%. Однак цей тип кераміки неможливо використовувати при відносній вологості менше 40%. При низьких рівнях вологості використовуються кераміки $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 5.3, рис. 5.6, б) [5.7].

Таблиця 5.2.

Залежність пористості від температури спікання в $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$.

Температура спікання, К	1173	1273	1373	1473
Загальна пористість, %	47	42	20	11

Таблиця 5.3.

Залежність пористості від температури спікання в $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

Температура спікання, К	Загальна пористість, %	Середній діаметр пор, мкм	Максимальний діаметр пор, мкм
1473	51,1	0,28	0,44
1573	51,9	0,44	0,62
1673	10,0	0,12	0,14

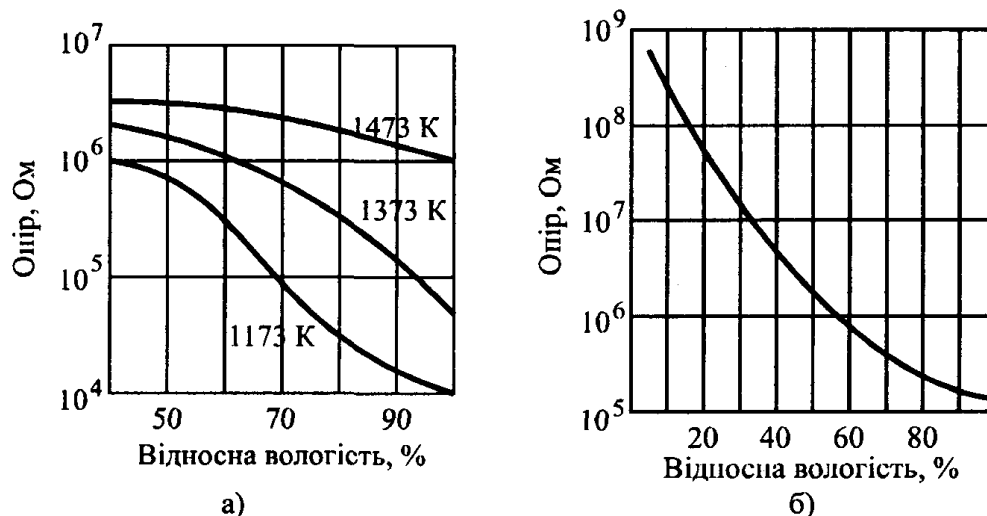


Рис. 5.6. Залежність повного опору від відносної вологості для $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ при різних температурах спікання (а) і $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (б).

Потрібно відмітити ряд особливостей керамічних сенсорів. Більшість із них працюють при кімнатній температурі, коли істотний вплив на метрологічні характеристики здійснюють розчинені у воді молекули CO_2 , які дисоціюючи на іони H^+ і HCO_3^- , змінюють імпеданс. При кімнатній температурі впливи на електропровідність дисоційованої води та розчиненого в ній дисоційованого CO_2 можуть бути порівняні, але вже при 293 K вода має приблизно в 50 раз більший вплив на електропровідність сенсора ніж CO_2 . Наприклад, зміна складу CO_2 з 300 ppm (нормальний склад у повітрі) до 600 ppm при температурі 293 K збільшує його вплив на електропровідність води з $8,2 \cdot 10^{-7}$ до $1,16 \cdot 10^{-6}$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, тобто приводить до помітних помилок вимірювання. Другою причиною похибок є розчинення у воді та подальша дисоціація молекул різних забруднень, наприклад, компонентів самої кераміки або органічних речовин. Промивання сенсора у воді з подальшим сушінням зменшує кількість таких забруднень і послаблює їх вплив на результати вимірювань.

Керамічні сенсори вологості ємнісного типу. В керамічних сенсорах вологості ємнісного типу [5.8] електроди, які містять 9 струмопровідних доріжок довжиною 18 мм, сформовані методом товстоплівкової технології з паладієво - срібної пасти на корундовій підкладці ($\approx 96\% \text{Al}_2\text{O}_3$); ширина струмопровідних доріжок і відстань між ними становить 0,625 мм (рис.5.7).

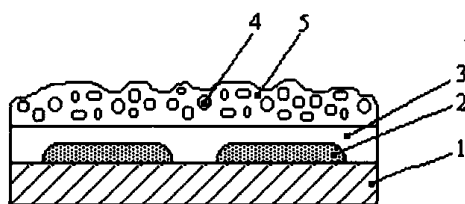


Рис. 5.7. Керамічний сенсор вологості ємнісного типу: 1 - корундова підкладка; 2 - електроди; 3 - шар вологонепроникного діелектрика; 4 - частинки корунду; 5-вологочутлива склокераміка

Поверх електродів нанесений шар вологонепроникного діелектрика товщиною 10 мкм, а на його поверхню – послідовно два шари вологочутливого покриття загальною товщиною 40 мкм. Вологочутливий шар складається з інертних частинок корунду, покритих вологочутливою склокерамікою. Таким чином, одночасно збільшується площа сорбційної поверхні (її відношення до маси сорбенту складає $0,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) і зменшується товщина сенсора, що, відповідно, призводить до збільшення його чутливості та швидкодії. Типовий розмір пор і частинок вологочутливого покриття складає 2 мкм. В діапазоні від 25 до 100% відносної вологості відхилення градувальної характеристики сенсора від лінійної не перевищує 0,5%. Для описаної топології сенсора ємність міняється від 8 пФ при нульовій вологості до 60 пФ – при вологості 100%. Час встановлення результуючого показу сенсора при зміні вологості від 30 до 90% не перевищує 3 с.

В якості сенсорів вологості ємнісного типу використовуються тонкоплівкові пористі нелеговані TiO_2 структури і структури, леговані К. На рис.5.8 наведено залежності ємності від відносної вологості для цих двох випадків.

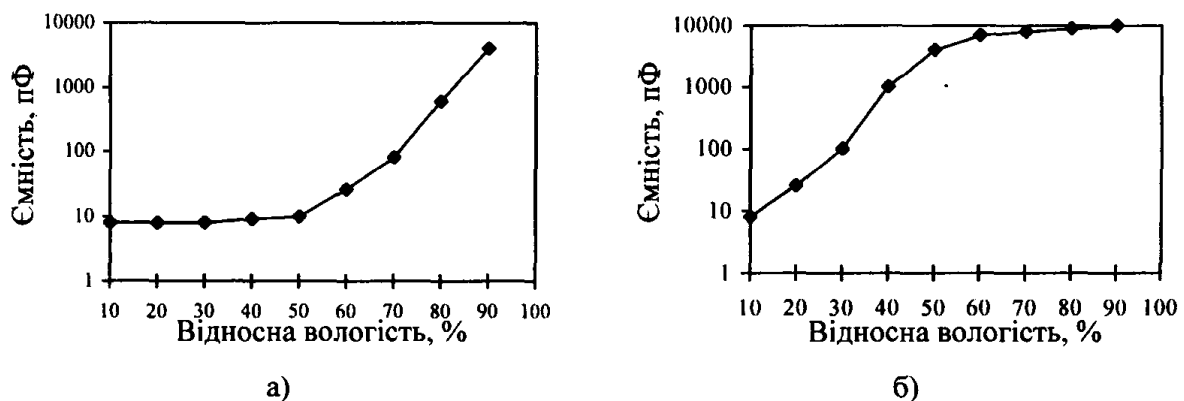


Рис.5.8. Залежність ємності від відносної вологості для сенсора на основі керамічного пористого нелегованого діоксиду титану (а) і легованого калієм (б). Структури були спочатку відпалені при 650°C протягом 1 год. і при 450°C протягом 2 год.

Особливості проектування, виготовлення та використання керамічних сенсорів. Важливою технологічною характеристикою, що визначає чутливість, робочий діапазон та швидкодію сенсорів вологості іонного типу, є пористість кераміки і розподілення в ній пор за їх розмірами. Розрахунковим та експериментальним методами встановлено, що кераміка, яка має пори малого розміру розподілені рівномірно в об'ємі, характеризуються високою чутливістю від 0 до 10% відносної вологості. В таких межах проходить заповнення всіх пор і при подальшому збільшенні вологості сенсор стає практично нечутливим до її змін. При розмірі пор від 0 до 10 мкм сенсор малочутливий у всьому діапазоні зміни вологості, і тому не придатний для практичного використання. Коли розміри пор змінюються навколо деякого середнього значення, але в достатньо широкому діапазоні (0,01-0,1мкм), сенсор має найбільшу чутливість в діапазоні

великої вологості (80-100 %) і мало чутливий при меншій вологості. Пористість кераміки залежить від технології її виготовлення та від температури відпалу. Наприклад, MgAl_2O_4 – кераміка після термообробки в азоті при 1273 К має хорошу чутливість, а термообробка при 1573 К різко її погіршує.

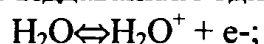
Термообробка істотно впливає і на початкову “суху” електропровідність кераміки. Оскільки доцільно мати високий “сухий” імпеданс для розширення його зміни під дією вологи, а це створює додаткові труднощі при вимірюваннях, використовують компромісний варіант, вибираючи “сухий” опір рівний $\sim 10^7$ Ом. При температурі відпалу 1273 К для MgFe_2O_4 він складає 10^7 Ом, але зі збільшенням температури до 1573 К він зменшується на 2-3 порядки, що пов’язане з розширенням мікроструктури кераміки.

Отже, можна виділити деякі загальні рекомендації і вимоги для проектування керамічних сенсорів вологості іонного типу:

- імпеданс сенсора при низькій вологості – приблизно 10^7 Ом;
- розмір пор – у межах від 0,5 до 100 нм при деякій кількості великих за розміром пор ($\sim 0,1$ мкм) для покращення швидкодії;
- стабільність поверхні та відтворюваність чутливості;
- покращена механічна міцність;
- очистка пор від зовнішніх забруднень.

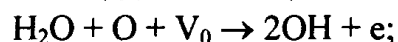
В сенсорах вологості електронного типу адсорбовані молекули води віддають електрони кераміці, яка має провідність р- або n-типу. В першому випадку імпеданс сенсора збільшується, в другому – зменшується, тому другий тип провідності кращий для використання в сенсорах вологості. Природа цього явища недостатньо вивчена і потребує додаткових досліджень, хоч серед можливих процесів, які визначають акти передачі електронів, найбільш ймовірними є такі:

- адсорбція без дисоціації з віддаванням одного електрона:



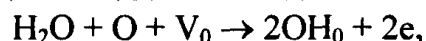
у цьому випадку зміна провідності σ в кераміці пропорційна до парціального тиску парів води у повітрі $p^{1/2}\text{H}_2\text{O}$

- адсорбція з дисоціацією і віддаванням одного електрона:



де V_0 – киснева вакансія, яка може вловлювати електрон; у цьому випадку провідність пропорційна $p^{1/3}\text{H}_2\text{O}$;

- адсорбція з дисоціацією і віддаванням двох електронів:



де V_0 – киснева вакансія, яка може вловлювати два електрони; у цьому випадку провідність пропорційна до тиску парів води $p^{1/4}\text{H}_2\text{O}$.

Серед матеріалів, перспективних для використання в сенсорах вологості електронного типу, є змішані окисли із структурою ABO_3 , де А і В – різні матеріали (табл.5.4).

При вимірюваннях відносної вологості, яка змінювалась у межах від 6 до 59% при температурі 293 К, чутливість CaTiO_3 , CaSnO_3 , SrSnO_3 , SrTiO_3 , як видно з табл. 5.4, незначна при кімнатній температурі і зростає при більших її значеннях. При підвищенні парціального тиску парів електрична провідність SrSnO_3 (n-тип) зростає, тоді як SrSnO_3 (p-тип) зменшується. В загальному випадку: $\sigma = \sigma_1 P^{\alpha} \text{H}_2\text{O}$, де σ - провідність при тиску водяної пари 133,3 Па; α змінюється в межах 0,12-0,23. Найбільше значення α має кераміка $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{SnO}_3$, яку вважають одним із кращих матеріалів для сенсорів вологості електронного типу. В цій кераміці при збільшенні температури залежність $\alpha(T)$ проходить через гострий максимум при 673 К, і сенсор має найбільшу чутливість. Інерційність сенсорів електронного типу залежить від процесу хемосорбції і становить декілька хвилин. За цим параметром сенсори електронного типу трохи поступаються сенсорам іонного типу, відгук яких визначається мобільнішими процесами фізичної адсорбції і капілярної конденсації.

Таблиця 5.4.

Властивості деяких матеріалів, які використовуються в сенсорах вологості

Матеріал	Чутливість до вологи	Провідність, Om^{-1}	Відносна густина, %
CaTiO_3	0	$4 \cdot 10^{-10}$	52
CaSnO_3	0	$1 \cdot 10^{-11}$	41
CaMnO_3	+	$1 \cdot 10^{-1}$	53
SrSnO_3	0	$2 \cdot 10^{-9}$	55
SrTiO_3	0	$5 \cdot 10^{-7}$	56
SrFeO_3	+	$8 \cdot 10^{-3}$	59
BaTiO_3	+	$1 \cdot 10^{-8}$	57
$\text{Ba}_{0,998}\text{Sb}_{0,002}\text{TiO}_3$	+	$5 \cdot 10^{-10}$	58
LaCrO_3	+	$2 \cdot 10^{-3}$	52

Примітка. Символом "0" позначена мала чутливість матеріалу до вологості, символом "+" - висока.

До недоліків сенсорів вологості електронного типу відноситься їх чутливість до присутності у повітрі цілого ряду газів – забруднень (табл.5.5). Більш того, деякі із них використовуються спеціально як сенсори таких забруднень (сенсори H_2S) [5.9].

Температура впливає на чутливість сенсора і його вибірковість по відношенню до домішкових газів, тому цілий ряд керамічних сенсорів працює при підвищених температурах та містить у конструкції нагрівальний елемент [5.10, 5.11]. В якості прикладу використання такого сенсора (рис.5.9 а) можна навести схему одночасного контролю вологості та вмісту масла і диму в НВЧ пічках для приготування їжі (рис.5.9 б).

Таблиця 5.5.

Вплив різних газових домішок на провідність керамічних сенсорів вологості

Тип кераміки	$\sigma_2/\sigma_{с.п.}$					
	H ₂ O	H ₂	C ₃ H ₈	C ₂ H ₅	CH ₄	CO
SnO ₂	3,7	4,0	19,3	9,8	12,2	1,1
SnO ₂ +Pd	2,0	2,7	9,1	4,2	9,5	1,0
ZnO	2,8	11,1	6,6	11,5	2,0	2,8
Sr _{0,9} La _{0,1} SnO ₃ (1473K)	3,0	5,5	7,4	14,9	1,8	2,1

Примітка. σ_2 – провідність сенсора при концентрації домішки у повітрі 1000 ppm, $\sigma_{с.п.}$ – провідність сенсора в сухому повітрі (така ж кон/центрація пари у повітрі відповідає 5%- ній відносній вологості при 293 K).

Схема контролю відслідковує концентрацію пари та інших газових компонентів, які виділяються з їжі. Сигналом вимкнення магнетронного нагрівача, а отже приготування їжі, є припинення виділення з їжі пари та відповідних газів. Складніші системи контролю містять мікропроцесорні системи обробки сигналів.

Основним недоліком керамічних сенсорів вологості в цілому є складність вимірювання низьких рівнів вологості (менше 1%). Підвищити чутливість сенсорів у цій області можна за допомогою просочування гігроскопічними солями, наприклад, хлористим літєм, причому керамічні сенсори з просочуванням стабільніші, ніж аналогічні тонкоплівкові.

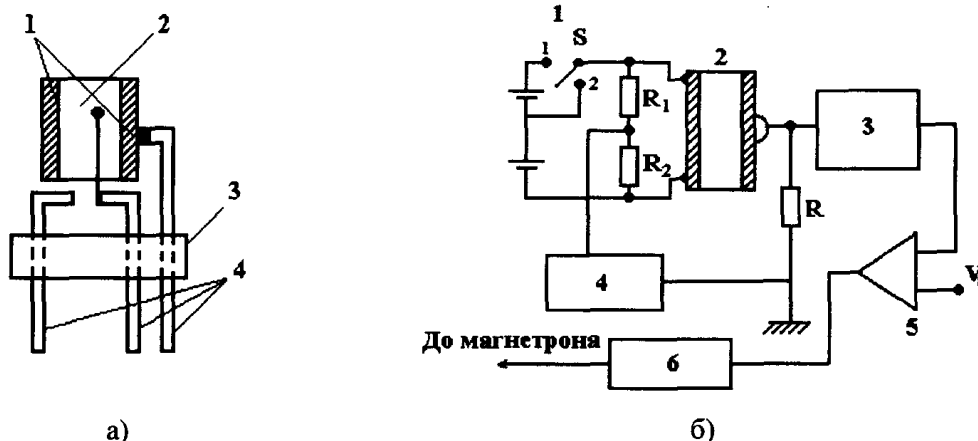


Рис. 5.9. Конструкція керамічного сенсора вологості (а) (1 – нагрівальні електроди; 2 – керамічний сенсор; 3 – керамічна підкладка; 4 – виводи) та схема керування НВЧ пічкою для приготування їжі (б) (1 – ключ-схема нагрівача сенсора; 2 – сенсор; 3 – випрямляч; 4 – генератор; 5 – компаратор; 6 – схема управління магнетроном)

Іншим недоліком, загальним для всіх кондуктометричних сенсорів вологості, є експоненціальний характер залежності опору від вологості, що вимагає використання досить складних вимірювальних схем і збільшує габарити приладів

для контролю вологості. Проте розвиток елементної бази мікроелектроніки, в тому числі і створення спеціальних ІС для роботи з сенсорами, дає змогу усунути цей недолік. Перспективним є формування сенсорів на одній підкладці з робочою схемою. Вхідний навантажувальний опір операційного підсилювача, що використовується, змінюється в межах від 4 МОм до 100 КОм при зміні вологості від 30 до 90 % пропорційно до вологості середовища і може бути поданий на алфавітно-цифровий перетворювач або безпосередньо на аналоговий реєструючий прилад.

5.4. Плівкові напівпровідникові сенсори вологості резистивного та ємнісного типів

Дія сенсорів такого типу ґрунтується на зміні провідності тонкого шару напівпровідника під впливом заряду адсорбованих на його поверхні або поверхні розміщеного на ньому діелектричного шару полярних молекул, в тому числі молекул води. Характеристика таких сенсорів задовільно описується ізотермою адсорбції Фрейндліха:

$$\Delta\delta = K \cdot C^n, \quad (5.14)$$

де $\Delta\delta$ - зміна провідності, K - коефіцієнт, C - концентрація парів води в газі, n - стала ($n \leq 0,5$). Чутливість напівпровідникових сенсорів відносно парів води різко зменшується при збільшенні його робочої температури.

Одним із перших сенсорів такого типу є діод Шоткі, утворений переходом кремній (германій) - двоокис олова. Контакти наносять на протилежні поверхні структури. Недоліками сенсора є достатньо велика стала часу і низька чутливість при малих рівнях вологості. Для збільшення чутливості на поверхню тонкого (50-80 нм) шару окису цинку, розміщеного на діелектричній підкладці з двома електродами, наносять шар діелектрика товщиною 10-40 нм. Діелектриком служить тефлон (при визначенні вологості понад 80%), що має гідрофобні властивості або полімер, отриманий поліконденсацією в плазмі тетраетоксисилану (при визначенні вологості в діапазоні від 0 до 100 %). Вимірювання проводять на постійному струмі, що є перевагою сенсорів такого типу. Опір сенсора в діапазоні від 0 до 100% змінюється приблизно від 100 МОм до кількох сотень кілоом.

Зменшення діапазону вимірювання опору сенсора і, відповідно, підвищення точності вимірювання досягнуте за рахунок введення додаткового керуючого електрода, який наносять на поверхню діелектричного шару. Подаючи на цей електрод додатний або від'ємний потенціал, можна зміщувати характеристики сенсора в заданий діапазон і забезпечувати в ньому оптимальні чутливість і точність вимірювання. Площа, яку займає керуючий електрод, не повинна перевищувати 45-50% від площі діелектричного шару. Керуючий електрод виготовляють з алюмінію, що має найкращу адгезію до діелектрика, отриманого поліконденсацією тетраетоксисилану. В якості напівпровідника використовували

двоокис олова. Можливе також застосування окису цинку, окислів марганцю, міді, нікелю, титану, кадмію, заліза, срібла, вісмуту, свинцю, кальцію, магнію, ванадію, молібдену або вольфраму.

Як сенсор використовують кремнієвий МОН транзистор з відкритим затвором. Для збільшення чутливості на відкриту частину підзатворного окислу товщиною 0,1 мкм наносять полімерну плівку товщиною 0,3 мкм. Канальна провідність такого транзистора залежить від кількості адсорбованих молекул води і прикладеної до затвору керуючої напруги. Вологість середовища визначають за часом затримки відкриття каналу стік-витік, який залежить від опору полімерної плівки.

Тонкоплівкові алюмінієво-оксидні сенсори вологості. Тонкоплівкові сенсори вологості на основі Al_2O_3 – один із перших видів твердотільних сенсорів. Вони набули широкого розповсюдження у зв'язку з простотою їх виготовлення. За принципом дії вони дуже подібні до керамічних сенсорів. Головним процесом, який визначає чутливість до парів води, є фізична адсорбція.

Такий сенсор (рис.5.10) представляє собою плоский конденсатор, однією із обкладинок якого є плівка алюмінію, діелектриком – пориста плівка Al_2O_3 , отримана анодуванням алюмінію; верхньою обкладинкою є напилена тонка плівка золота, проникна для парів води (рис.5.11, а). Модель утворення пор у плівках Al_2O_3 [5.12] показана на рис. 5.11 б.

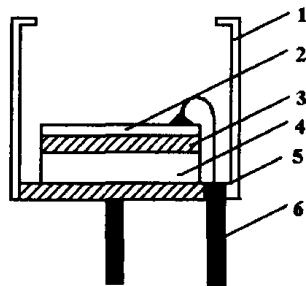


Рис. 5.10. Структура сенсора вологості на основі плівки Al_2O_3 : 1 – корпус; 2 – тонка плівка; 3 – пориста плівка Al_2O_3 ; 4 – шар Al; 5 – металева підкладка; 6 – виводи

Товщина бар'єрного шару визначається напругою анодування: типова його величина становить 1 нм/В. Діаметр пор та загальна пористість структури залежить від природи електроліту та режиму вирощування плівки. Процеси вирощування таких анодних плівок Al_2O_3 досить добре вивчені. Механізми заповнення пор можна пояснити за допомогою теорії капілярної конденсації. Згідно з даною теорією, пори заповнюються в два етапи. Спочатку при невеликій вологості стінки пор заповнюються мономолекулярним шаром води. При підвищенні вологості після насичення стінок вода починає конденсуватися, причому спочатку заповнюються пори з меншим діаметром. В зв'язку з цим існує три стани заповнення пор (рис. 5.11 б).

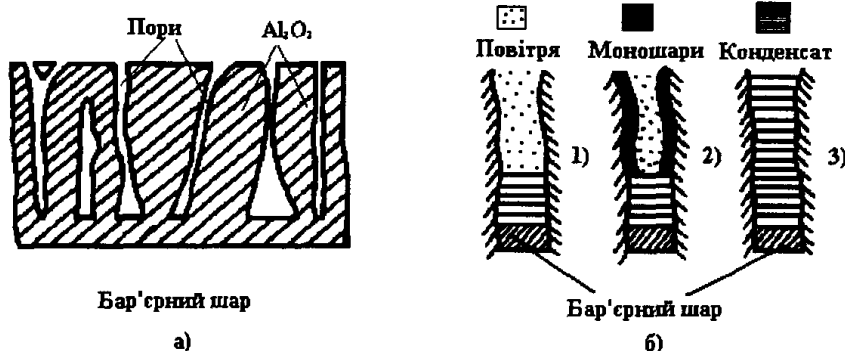


Рис. 5.11. Розріз структури сенсора (а) та етапи заповнення пор водою (б):
1 – напівпуста пора; 2 – утворення моношарів на стінках пор; 3 – заповнена пора

Цей процес моделюється електричною еквівалентною схемою (рис.5.12).

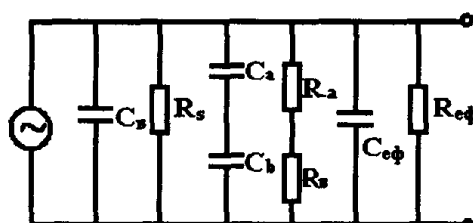


Рис. 5.12. Електрична еквівалентна схема моделі Al_2O_3 – сенсора вологості

На схемі елементи C_s і R_s представляють собою ємність та електричний опір стінок пор, відповідно; C_b і R_b – ємність і опір бар'єрного шару; C_{ef} – ємність багат шарової структури, в яку входять бар'єрний та хемосорбційний шари, а також шар води, яка сконденсована в порах; R_{ef} – паралельний до цієї ємності опір багат шарової структури. Використовуючи цю еквівалентну схему, можна отримати:

$$C = C_s + C_a C_b (C_a + C_b)^{-1} + C_{ef}, \quad (5.15)$$

$$R^{-1} = R_s^{-1} + (R_a + R_b)^{-1} + R_{ef}^{-1}, \quad (5.16)$$

При відсутності вологості $C_{ef} = 0$, тоді

$$C = \epsilon_0 \epsilon_s A \left[\frac{1 - \alpha}{d} + \frac{\epsilon_\alpha \alpha}{(\epsilon_\alpha d + \epsilon_s l)} \right], \quad (5.17)$$

де ϵ_0 – діелектрична проникність вакууму; ϵ_s – діелектрична стала Al_2O_3 ($\epsilon_s = 8$); ϵ_α – відносна проникність повітря ($\epsilon_\alpha = 1$); A – площа приладу; α – пористість плівки; d – товщина бар'єрного шару; l – довжина пор на якій може відбуватися конденсація води (важливий параметр, який визначає метрологічні характеристики сенсора).

Ємність при неконтрольованій вологості може бути оцінена так:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s (1 - \alpha) A}{d} + \epsilon_0 \alpha A \left[\frac{x \epsilon_l}{d} + \frac{(1 - x) \epsilon_\alpha \epsilon_b}{\epsilon_\alpha B + \epsilon_s l} \right], \quad (5.18)$$

де x - частина пор заповнених водою ($x=\alpha A$). Аналогічно для електричного опору:

$$R = d(\omega \epsilon_1 \epsilon_2 x \alpha A)^{-1}, \quad (5.19)$$

де ϵ_1 та ϵ_2 – складові діелектричної сталої тришарової структури бар'єрний шар – хемосорбційний шар - вода; ω - циклічна частота [5.13].

На рисунку 5.13 наведені залежності ємності і електричного опору сенсорів відносної вологості. Сенсор має такі конструктивні характеристики: площа $A=0,07 \text{ см}^2$, товщина плівки $d=10 \text{ мкм}$, товщина бар'єрного шару $b=9 \text{ нм}$, пористість $a=16\%$. Плівки Al_2O_3 можна використовувати в якості сенсорних елементів сенсорів вологості в режимі вимірювання як ємності, так і опору, але в останньому випадку чутливість сенсора майже на 30% менша. Зменшення товщини шару Al_2O_3 до $0,2 \text{ мкм}$ і менше, дає змогу значно збільшити швидкодію сенсора, його чутливість у області низьких концентрацій вологи ($< 1\%$) і одночасно зменшити розміри. Подальший крок у цьому напрямку - перехід на інтегральні технології. Сенсор (рис.5.14) формується на хімічно окисленій кремнієвій підкладці [5.14]. Після напилення алюмінію електрохімічним окисленням отримують плівку пористого Al_2O_3 товщиною менше $0,25 \text{ мкм}$. Після цього наносять верхній вологопроникний золотий електрод товщиною $10\text{-}50 \text{ нм}$ і додатковий шар золота на поверхню контактної площадки для забезпечення більш надійного контакту.

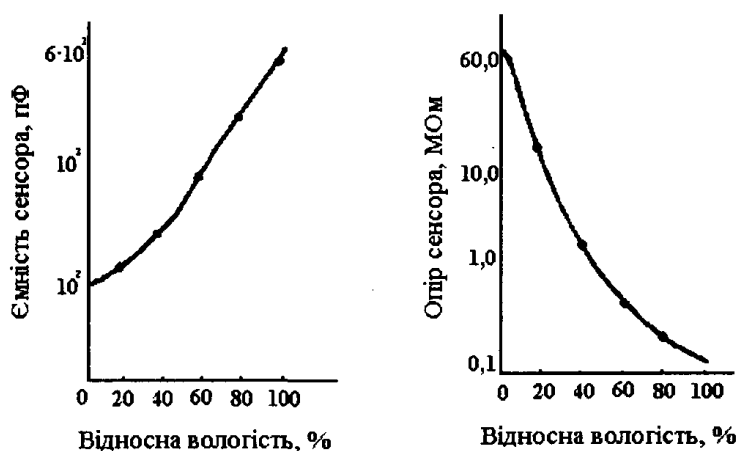


Рис. 5.13. Графіки залежності ємності (а) і паралельного опору (б) Al_2O_3 – сенсора від відносної вологості

В іншому виконанні сенсора, крім вологочутливої структури на основі окису алюмінію (або двоокису кремнію) товщиною менше $0,25 \text{ мкм}$, є термостабілізуючий нагрівач і сенсор температури (рис.5.15) [5.15]. Нагрівач виконаний з ніхрому. Сенсор температури можна сформувати на периферії кристала розміщенням додаткового резистора з нікелю чи платини або, як показано на рис. 5.15, р-п-перехід, сформований в матеріалі підкладки. Температура поверхні дорівнює $323 \pm 1 \text{ К}$ і підтримується постійною, що дає змогу

проводити вимірювання вологості при температурі аналізованого середовища від 263 до 343 К, а також виключити деградацію характеристик сенсора в середовищі з вологістю 95-100%. Потужність, що витрачається на нагрівання чутливого елемента, не перевищує 500 мВт. Діапазон вологості, що вимірюється за точкою роси знаходиться в межах від 263 до 313 К. Сенсор дає змогу проводити вимірювання як у газах, так і в органічних рідинах. Перехідна характеристика сенсора представлена на рис. 5.16. При зміні вологості від 0,1 до 1 ppm стала часу не перевищує 60 с.

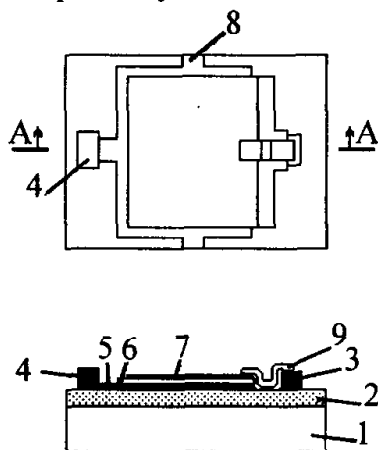


Рис. 5.14. Конструкція алюмінієвооксидного сенсора вологості: 1-кремнієва підкладка; 2-окис кремнію; 3, 4-контактні площадки; 5-нижній алюмінієвий електрод; 6-шар Al_2O_3 ; 7-вологонепроникний золотий електрод, 8-доріжка для з'єднання з іншими сенсорами; 9-додаткова металізація контактної золотої площадки.

Результати дослідження сенсорів вологості на основі Al_2O_3 показали, що розкид чутливості від сенсора до сенсора може дорівнювати 100%, тобто необхідно провести індивідуальне калібрування кожного приладу. ТКО чутливості сенсора становить 4-5% /град. Чутливість сенсора зменшується з часом, а також після відпалу при 373 К. Витримування сенсора в вакуумі збільшує його чутливість, але навіть зберігання приладу в атмосфері азоту не оберігає від часового дрейфу чутливості. До недоліків сенсора відноситься і гістерезис його характеристик, що пов'язано з розбіжностями в процесах осадження і виведення вологи в порах. Ці самі процеси призводять до того, що час відгуку сенсора при малій відносній вологості (менше 20%) майже на порядок менший часу відгуку при високій вологості (більше 40%).

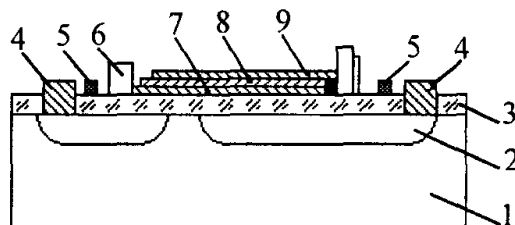


Рис. 5.15. Алюмінієвооксидний сенсор з підігрівачем та сенсором температури: 1-кремнієва підкладка n-типу; 2- дифузійні області p-типу; 3-шар SiO_2 ; 4- контакти області p-типу; 5-нагрівач (ніхром); 6-контактні площадки; 7-нижній алюмінієвий електрод; 8-анодна плівка окису алюмінію; 9-верхній золотий електрод

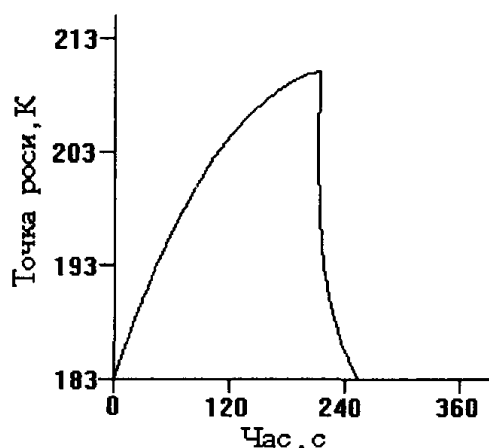


Рис.5.16. Перехідна характеристика алюмінієвооксидного сенсора вологості

Технологія виготовлення сенсорів на основі Al_2O_3 має істотний вплив на характеристики приладу, оскільки визначає структуру чутливого елементу плівки. Тому хороші параметри мають сенсори, виготовлені електролітичним анодуванням у 10%-ному розчині H_2SO_4 чистої (99,9%) алюмінієвої фольги при температурі електроліту 279 К (густина струму - 10 mA/cm^2 , початкова напруга формування плівки - 13 В) протягом 40 хв. Золоту плівку товщиною 300 мкм наносять вакуумним напиленням. При цьому отримані такі параметри окисної плівки: загальна товщина - 10 мкм; діаметр пор - 13 нм; пористість -16%; товщина бар'єрного шару - 13 нм; кількість пор в сенсорі діаметром 3 мм - $8,4 \cdot 10^9$.

Сенсори вологості на основі Al_2O_3 знайшли широке використання. Найчастіше вони використовуються в якості аналізатора вологи в корпусах сучасних інтегральних схем. Водяна пара, як було встановлено, відіграє важливу роль в утворенні дефектів ІС, викликаючи порушення металізації та міграцію металів на поверхні схеми, пасивуючих шарів і т.д. Виготовлення таких сенсорів вологості на одній підкладці з мікросхемою дає змогу оцінити рівень вологи в корпусі навіть в процесі експлуатації, встановити кореляцію між вологістю, режимом роботи і причинами відмовлень схеми, прогнозувати збої і дати рекомендації для покращення якості корпусів, а також вибору оптимальних матеріалів схеми, які також виділяють вологу в корпус, а отже - підвищити надійність мікросхем. Сенсори, повністю виготовлені за тонкоплівковою технологією, мають високі значення температурної і часової стабільності чутливості. Циклічний відпал у сухому азоті протягом 500 год. при температурі 443 К практично не змінює калібрувальну характеристику сенсора, а циклічні дослідження при зміні вологості від 2 до 10000 ppm не показали суттєвого гістерезису. Часовий відгук сенсора неоднозначний при збільшенні і зменшенні вологості: в інтервалі від 1 до 1000 ppm він становить 17 с, а в зворотному напрямку - 10 с.

Плівкові сенсори для вимірювання точки роси. Робота мікроелектронних сенсорів для визначення точки роси базується на виявленні конденсованої води на охолоджуваній до температури випадання роси поверхні сенсора. При цьому, як правило, вихідний електричний сигнал пропорційний до маси вологи, яка випала в конденсат. Наявність конденсованої вологи може визначатись оптоелектронним, електричним або кольорометричним методами, а температура точки роси реєструється в такому сенсорі за допомогою температурного сенсора. Сенсор можна виконати за гібридною або напівпровідниковою технологією.

Структура сенсора для вимірювання поверхневого опору або ємності між двома гребінчастими електродами показана на рис. 5.17 [5.16].

Для непористих матеріалів, особливо скла, електричний опір між двома поверхневими електродами істотно залежить від кількості вологи на поверхні. Адсорбція водяних парів використовується в такому випадку для вимірювання відносної вологості, а їх конденсація – для вимірювання точки роси. Спосіб визначення точки роси за результатами вимірювання електричної провідності характеризується високою чутливістю, але поганою відтворюваністю, і тому менше використовується, ніж метод, який базується на визначенні ємності між електродами та характеризується високою відтворюваністю результатів при меншій чутливості.

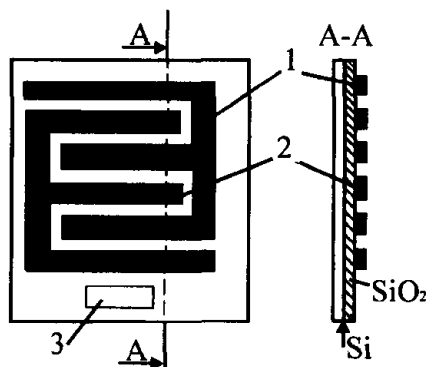


Рис. 5.17. Структура двохелектродного сенсора точки роси резистивно - ємнісного типу: 1, 2 – електроди; 3 - температурний сенсор

Структура мікроелектронного ємнісного сенсора точки роси, виготовленого на кремнієвій підкладці, показана на рис. 5.18. Відстань d_3 в гребінчастих електродах у декілька раз більша за d_1 для зведення до мінімуму послідовного опору електродної смужки, крім цього, величини d_1 та d_2 намагаються зробити якнайменшими для збільшення міжелектродної ємності. Даний сенсор виготовляється за стандартною біполярною технологією; як сенсор температури використовують біполярний транзистор n-p-n-типу, сформований дифузією в епітаксійному n-шарі, вирощений на високоомній підкладці p-типу.

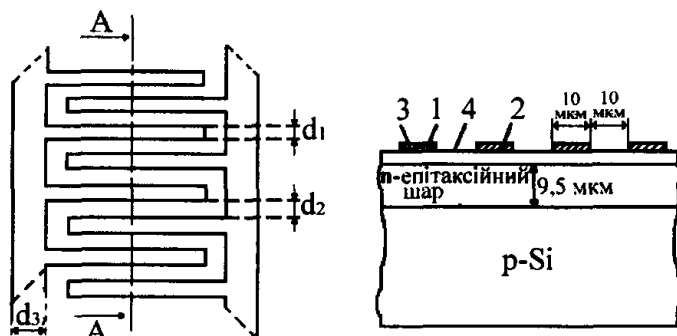


Рис. 5.18. Структура напівпровідникового сенсора точки роси ємнісного типу (без сенсора температури): 1, 2- електроди; 3- шар алюмінію; 4- шар SiO_2

Матеріалом електродів є алюміній, або легований полікристалічний кремній. Міжелектродна ємність даної конструкції становить $17,2 \pm 0,3$ пФ, причому, близько 85% її величини зумовлено ємнісним зв'язком через підкладку і лише 15% - зв'язком через надповерхневий простір, який залежить від вмісту води, і тому є корисною частиною ємності.

Для збільшення ємності між електродами розроблена структура сенсорів МДН-типу зі зменшеною відстанню між електродами і збільшеною густиною компонування (рис.5.19).

Роль першого електрода виконують смужки легованого полікристалічного кремнію n^+ -типу, гребінчаста структура якого сформована травленням тонкої полікристалічної кремнієвої плівки, а другим електродом служить дифузійний n^+ -шар, створений у високоомній підкладці p -типу дифузією, в процесі якої перший електрод служить маскою. При одній і тій самій площі цей сенсор має в три рази більшу початкову ємність та вищу чутливість на початковому етапі випадання роси, порівняно з попередньою конструкцією.

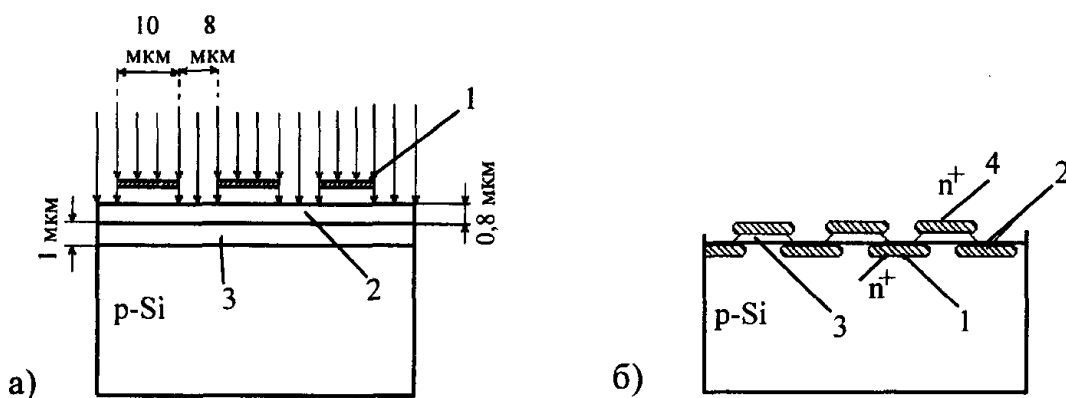


Рис. 5.19. Технологічний етап виготовлення (а) та структура модернізованого напівпровідникового сенсора точки роси ємнісного типу (б): 1-маска; 2-полікристалічний кремній; 3-шар SiO_2 ; 4-монокристалічний кремній

Підвищення чутливості пов'язане з тим, що конденсація починається в першу чергу у невеликому проміжку між електродами, утвореному підтравленням

окислу SiO_2 . Ємність вимірюється шляхом подачі синусоїдального 1-В сигналу на частоті 100 кГц з одночасною реєстрацією ємнісної складової струму. Резистивна складова струму при частотах більших від 100 кГц стає набагато меншою ємнісної, але для послаблення впливу цієї складової та підвищення точності реєстрації точки роси в схемі визначення використовують фоточутливу схему. В майбутньому точність вимірювання буде обмежуватись помилками калібрування, нелінійністю та нестабільністю температурного сенсора, який входить до складу сенсора точки роси. Для описаних вище сенсорів у ході багатьох експериментів було показано, що відтворюваність результатів вимірювання становить 0,1 К.

Відомий сенсор, призначений як для вимірювання відносної вологості, так і точки роси, в якому є тонке діелектричне покриття, яке охороняє електроди “меандрового” типу. З одного боку діелектричне покриття служить активною поверхнею, адсорбуючою молекули водяної пари, з другого боку - блокує постійну складову струму через структуру, тому пристрій, на відміну від сенсора, показаного на рис. 5.18, працює в НЧ (1-100 кГц) діапазоні [5.17].

У “меандровій” конструкції сенсора виводи 1 і 3 належать зовнішньому електроду А, а вивід 2 - внутрішньому електроду В. Вимірювання ємності проводиться між електродами А і В, при цьому електрод А сформований із металу з великим ТКО, що дає змогу використовувати його в якості терморезистора для вимірювання температури в сенсорі точки роси. Діелектричним покриттям є тонка двохшарова плівка з високою адсорбцією молекул води, отримана хімічним осадженням із парової фази, яка забезпечує велику ємність зв'язку між електродами і має поверхневий опір, суттєво залежний від вологості. Електричну схему сенсора можна представити у вигляді розподіленої RC-лінії (рис. 5.20).

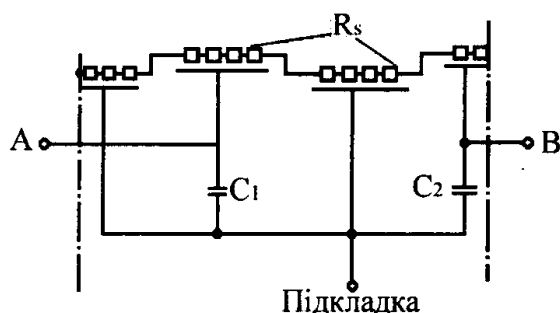


Рис. 5.20. Еквівалентна електрична схема сенсора вологості меандрового типу: R_s – розподілений поверхневий опір; C_s – розподілена ємність; $C_{1,2}$ – ємності зв'язку електродів з підкладкою через термічний окисел

Результати розрахунку еквівалентної схеми показані на рис. 5.21.

Міжелектродну ємність вимірювали при різних увімкненнях підкладки структури: “плаваюча” підкладка – ємність вимірюється між електродами при відсутності контакту в підкладці; заземлена підкладка – один із електродів і підкладка заземлені; активна підкладка – вимірюється ємність між електрично з'єднаними електродами та заземленою підкладкою.

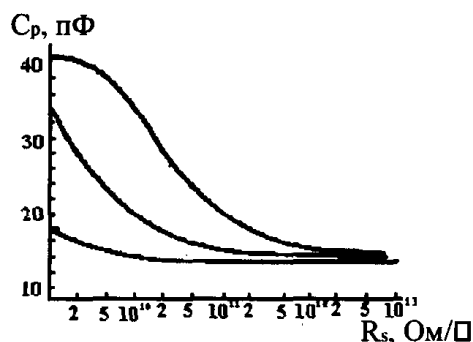


Рис. 5.21. Залежність міжелектродної ємності структури, показаної на рис. 5.7, від поверхневого опору

На рис. 5.22 показані експериментальні залежності для сенсора з розмірами: $d_1 = 8$ мкм; $d_2 = 8$ мкм; $d_3 = 4$ мкм при використанні першого режиму увімкнення. Якщо максимальна ємність спостерігається при мінімальному поверхневому опорі, наприклад у точці роси, то мінімальна її величина – при послідовному з'єднанні C_1 і C_2 .

Максимальна чутливість приладу відповідає великому поверхневому опору (приблизно 10^{11} Ом/□), і одночасно діапазон цього опору досить вузький – два порядки. Аналіз результатів дослідження еквівалентної схеми показав, що найбільший вклад у чутливість приладу вносить поверхня діелектрика безпосередньо над електродами, а не між ними.

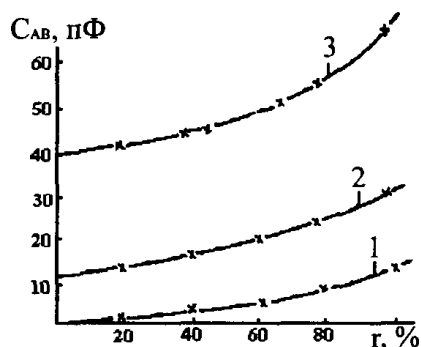


Рис. 5.22. Залежність міжелектродної ємності структури від відносної вологості для трьох режимів ввімкнення

Сенсори точки роси потребують використання пристроїв охолодження активної поверхні приладу. В інтегральних сенсорах з цією метою доцільно використовувати термоелектричні ефекти Пельтьє і Томпсона, які полягають у тому, що електричний струм у замкнутому колі, складеному з матеріалів різномірною або неоднорідною структурою, викликає локальне видалення та відбір тепла в різних ділянках кола. Сучасні термомодулі, які виготовляються серійно для охолодження ІС [5.18], працюють за принципом охолодження обох переходів, яке одержується протіканням струму з напівпровідника р-типу в метал та з металу в напівпровідник n-типу. Серійні термомодулі мають охолоджуючу здатність біля 0,3 Вт. Сам процес охолодження сенсора точки роси може бути або циклічним, або неперервним. В циклічному режимі температуру зменшують зі

сталою швидкістю, коли вихідний сигнал сенсора, як показує дисплей, є функцією температури. Інформацію про температуру точки роси отримуємо, обробляючи отриману залежність [5.19, 5.20]. В неперервному режимі сенсор точки роси використовують у колі зворотного зв'язку (рис.5.23).

Температуру сенсора в цьому випадку підтримують відповідною рівністю між опорною напругою U_R та вихідною напругою U_d схеми детектування роси. Кількість вологи на чутливій поверхні сенсора визначається опорною напругою. При постійній кількості роси на поверхні сенсора випаровування та конденсація знаходяться в рівновазі, а покази температурного сенсора відповідають точці роси.

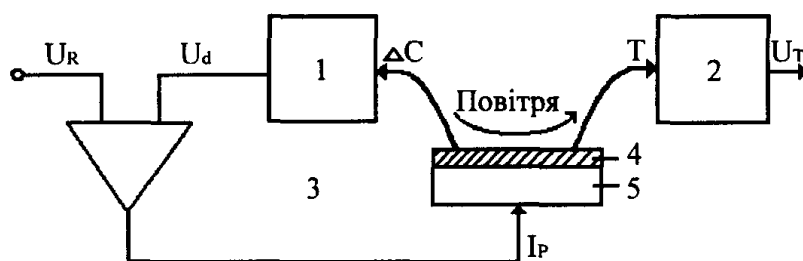


Рис. 5.23. Блок-схема вимірної системи точки роси неперервної дії: 1-схема детектування роси; 2-схема вимірювання температури; 3-керуючий підсилювач; 4-активна поверхня; 5-термоелемент

5.5. Сенсори вологості на основі полімерних матеріалів

Практично всі органічні полімерні матеріали тією чи іншою мірою змінюють свої фізико-хімічні властивості при сорбції вологи, що дає змогу використовувати багато з них у сенсорах вологи, в тому числі кондуктометричного та ємнісного типів. Органічна полімерна плівка в таких сенсорах може служити або самостійним вологочутливим агентом, або з добавками неорганічних вологочутливих сполук (звичайно солей хлористого літію чи хлористого кальцію) чи негігроскопічних провідних частинок (дрібнодисперсного вуглецю, золота, срібла, паладію та ін.).

В якості вологочутливих покриттів сенсорів можуть використовуватися акрилати, полімери метакрилату, поліакріламід, поліетиленіміди, гідроксилцелюлоза, продукти співполімеризації хлормістких полімерів (наприклад, хлорований поліпропілен) і поліамідної смоли, кремнійорганічні полімери, що містять аміногрупи. Стабільні сенсори вологості ємнісного типу реалізовані на основі поліімідної плівки, що має дуже високу хімічну і температурну стабільність. Збільшення вологопоглинання такої плівки досягнуте за рахунок утворення в ній і верхньому електроді (хром чи хром + золото) великої кількості тріщин. В ємнісному сенсорі вологочутливе покриття складається з неорганічного полімеру, що містить цирконій (наприклад, оксихлорид цирконію), і органічного полімеру (епоксидна смола). При виготовленні сенсора його нагрівають до температури, що виключає руйнування епоксидної смоли. В

результаті утворюються зв'язки типу -O-Zr- органічний полімер, які стабілізують структуру плівки. Характеристика сенсора лінійна в логарифмічному масштабі.

В якості вологочутливого покриття використовують також плівку полістиролу, отриману полімеризацією в високочастотній (~ 1 МГц) плазмі; на відміну від матеріалу, отриманого термічною полімеризацією, він містить полярні групи, на яких відбувається адсорбція парів води. На алюмінієву підкладку площею 25 мм^2 наноситься плівка товщиною 80-40 нм при тиску парів стирулу ~ 50 Па, а зверху вологонепроникний шар золота товщиною 9-50 нм. Виявлено, що оптимальна товщина шару золота становить 12 нм. При зміні відносної вологості від 12 до 100% ємність сенсора змінюється майже в два рази, причому характеристика близька до лінійної. Стала часу при товщині плівки полістиролу 200 нм не перевищує 2 с. Недоліком сенсора є невеликий (3-4% відносної вологості) гістерезис.

В ємнісному сенсорі вологості плівку полімеру товщиною ≤ 10 мкм отримано методом занурення. Такий сенсор призначений для вимірювання відносної вологості від 0 до 100% з похибкою не більше $\pm 2\%$.

Гігроскопічний полімер з високою діелектричною проникністю ($\epsilon \approx 80$) використано в ємнісному сенсорі іншого типу. Верхнім електродом служить товстий шар пористого хрому, що підвищує стійкість сенсора до впливу забруднень. Номінальна ємність сенсора з розмірами 6×6 мм становить 500 пФ, чутливість - 1,7 пФ на 1% відносної вологості. Стала часу при вимірюванні відносної вологості від 45 до 95% не перевищує 1 с. Характеристика сенсора лінійна у всьому робочому діапазоні від 5 до 98% відносної вологості. Температурний діапазон роботи сенсора 263-313 К.

В сенсорах вологості ємнісного і резистивного типу на основі полімерів, здатних поглинати воду, досліджувалися такі матеріали: полівініл піролідон, полівініл піридин, поліметилметакрилат, поліетилен гліколь і чотири похідні целюлози: ацетат целюлози, ацетат-бутират целюлози, ацетат-пропіонат целюлози і етилцелюлоза для сенсорів ємнісного типу [5.21] та суміші полімерів і неорганічних солей, полімерні електроліти, співполімери та гідрофобні полімери, модифіковані з метою отримання малих іонних груп, для сенсорів резистивного типу [5.22].

Стандартний сенсор вологості на основі поліметилметакрилату в якості чутливого до вологи матеріалу, виготовляється так. Метилметакрилатний мономер, полімеризований з пероксидом бензолу для досягнення необхідної в'язкості, наноситься центрифугуванням тонким шаром товщиною 2-3 мкм на скляну підкладку, яка має платинові електроди. Тонка плівка на підкладці нагрівається для остаточної полімеризації. Зверху плівки напиленням наноситься верхній електрод з золота товщиною 100 Å. Кількість води, яка поглинається тонкою плівкою поліметилметакрилату становить 25 мг/г при 90% вологості, що відповідає поглинанню 0,14 молекули води на мономер. Зміна ємності такого

сенсора при зміні вологості є меншою, ніж у похідних целюлози, однак даний матеріал характеризується високою лінійністю в діапазоні 10-90% відносної вологості, меншим температурним дрейфом ($\pm 2\%$), швидким відгуком (30 с при зміні вологості з 20% до 80% і в зворотній бік), слабким гістерезисом і чутливістю 0,3 пФ/% відносної вологості. Для покращення характеристик до складу полімеру додають також речовину, яка утворює поперечні зв'язки між молекулами полімеру. В цьому випадку в полімері формуються слабкі гідрофільні групи, що веде до зростання чутливості. В якості полімерів можна використовувати поліметилметакрилат і полівінілкарбоксилат, а в якості зшивного агента – дивініл бензол, етиленгліколь диметакрилат, бутилен діметикрилат та інші. Дослідження показують, що чутливість значно покращується (на 50 %) при значних кількостях поперечних зв'язків в полімері, практично не залежить від товщини плівки при товщинах до 10 мкм, а при товщині 1,5-2 мкм має лінійну залежність ємності від вологості. Сенсори на основі поліметилметакрилату та полівінілциннамату практично нечутливі до наявності інших парів в атмосфері, крім парів води. Поліамідні та фторовані поліамідні плівки з поперечними зв'язками також широко застосовуються в якості чутливого елемента сенсорів вологості. Параметри таких сенсорів при кімнатній температурі такі: діапазон відносної вологості – 10-90%, $C_{90}/C_{10} = 1,10$ при 300 К (C_{90} , C_{10} – ємності при 90% і 10% вологості, відповідно), чутливість – 0,13-0,19 пФ/% відносної вологості, гістерезис – 0,25-0,7 на % відносної вологості, нелінійність – 0,6 на % відносної вологості, час відгуку – 30 с (при зростанні вологості від 10% до 90% і в зворотному напрямку), температурний коефіцієнт ємності – 0,1 % відносної вологості/К. Детальніше застосування сенсорів вологості на основі поліамідних плівок описане нижче. Подібні до поліамідних плівок характеристики мають також сенсори вологості на основі плівок полісульфону, однак, вони характеризуються кращою чутливістю – 0,25 пФ/% відносної вологості.

Окрім описаних вище матеріалів в якості чутливого матеріалу починають використовувати тонкі плівки співполімерів, таких як полістирол – дивініл бензол, полістирол – бутил метакрилат – дивініл бензол, полістирол – гідроксіпропил метакрилат – дивініл бензол та інші. Всі вони характеризуються різною хімічною структурою і, відповідно, різною поведінкою при поглинанні води. Структура сенсора вологості при застосуванні співполімерів має тип “сандвіч”, а інформативним параметром є зміна ємності, тобто це сенсори також ємнісного типу, як і сенсори на основі пористого кремнію, пористого діоксиду титану та інших полімерних матеріалів. Розглянемо детальніше характеристику перетворення сенсора вологості на основі полі(стирол – дивініл бензолу). На рис.5.24 наведено залежність чутливості (співвідношення ємності при вологості $x\%$ і при вологості 12%) від відносної вологості. Чутливість є достатньо низькою при значеннях відносної вологості до 75% і значно зростає при вологості $> 75\%$. Така чутливість пояснюється механізмом поглинання води співполімерами. Поглинання молекул води на поверхні співполімерів відбувається завдяки

слабким диполь-дипольним зв'язкам і/або сильним водневим зв'язкам, якщо існують карбонільні, ефірні або гідроксильні групи в співполімері.

Параметри поглинання залежать від концентрації цих груп і від стеричного фактору. У випадку використання стиролу (неполярного мономеру) в якості основного компоненту співполімера спостерігається низька чутливість при вологості $< 60\%$. Це можна пояснити тим, що ароматичні групи молекули стиролу захищають полярні групи від проникнення води і вода проникає лише за рахунок диполь-дипольних зв'язків, однак при високих значеннях відносної вологості молекули води стають новими полярними вузлами і відповідно формують сильні водневі зв'язки.

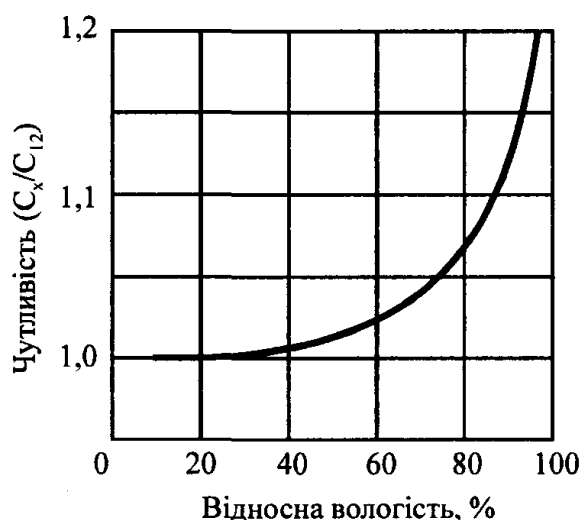


Рис. 5.24. Залежність чутливості сенсора на основі співполімерів від відносної вологості

Окрім наведених вище органічних сполук широке застосування в якості чутливих елементів сенсорів вологості резистивного типу знаходять тверді електроліти з полімерів, які містять гідрофільні групи ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, N^+R_4), зокрема особливий інтерес викликають гелі на основі алкілованого поліетиленіміну (алкілованої гуми) [5.23]. Алкіловані гуми демонструють значно лінійнішу залежність опору від вологості, ніж неалкіловані. Сенсори вологості формуються у вигляді "сандвіча", всередині якого знаходиться диск з алкілованої гуми на який вакуумним напиленням наносяться електроди з золота. Вихідна характеристика такого сенсора наведена на рис. 5.25.

Потенційно широкий ринок сенсорів вологості передбачається при їх застосуванні в промислових виробках, зокрема в автомобільній промисловості, спеціальній техніці та апаратурі, які накладають значні вимоги на такі сенсори: надійність протягом 10 років без необхідності перевірки і recalібрування, високий запас міцності, можливість застосування в місцях, які піддаються паянню, миттю, зовнішньому магнітному потоку, проста і зручна технологія виготовлення при цінах масового продажу в межах 2 Euro. Такі вимоги повністю задовольняє сенсор вологості емнісного типу, який складається з металічної

непористої підкладки, тонкого шару полімеру, який сприяє добрій адгезії багат шарової полімерної структури, чутливої до відносної вологості, і верхнього пористого електрода, який має значну товщину для забезпечення високої механічної і хімічної стійкості, виконує функції атмосферного фільтра і придатний для автоматичної підгонки. Представлений сенсор демонструє лінійну залежність вихідної ємності від рівня відносної вологості і характеризується такими параметрами: діапазон вимірювання відносної вологості – 1-99 %, напруга живлення – 5 В, Номінальна ємність при 55% відносної вологості – 180 пФ, коефіцієнт теплового дрейфу – 0,04 пФ/К, середня чутливість при вологості 35-75 % - 0,34 пФ/% відносної вологості, довготермінова стабільність – 0,5 % відносної вологості/рік, час відгуку – 5 с.

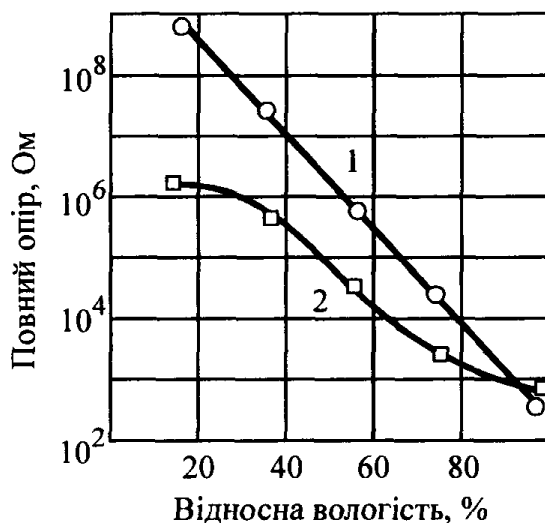


Рис. 5.25. Залежність повного опору від відносної вологості для алкілованого (1) і неалкілованого (2) гелів

Сенсори “вуглецевого” типу. Достатньо велику групу складають сенсори з полімерною вологочутливою плівкою, в яку введені дрібнодисперсні провідні частинки (найчастіше вуглецю, тому сенсори такого типу інколи називають “вугільними”). Звичайно зв’язувальною вологочутливою речовиною служить целюлоза або її похідні, а нанесення плівки на діелектричну підкладку (наприклад, з полістиролу або кераміки) здійснюється методом занурення. Абсорбція води вологочутливим полімером призводить до зміни його лінійних розмірів, що супроводжується переміщенням провідних частинок і зміною контактного опору між ними. При постійній температурі опір сенсора зі збільшенням вологості зростає, що свідчить про перевагу електронної провідності над іонною. Для збільшення провідності сенсора можна виконувати його у вигляді багат шарової структури. Провідні частинки (вуглець) з розмірами ~1 мкм вводять у внутрішній негігроскопічний шар (з органічного чи неорганічного матеріалу) в кількості від 5 до 50 ваг. %. Поверх внутрішнього шару з двох сторін наносять зовнішні вологочутливі шари з целюлози товщиною від 10 до 20% від товщини внутрішнього шару. При зміні вологості навколишнього середовища

виникають напруження між внутрішніми та зовнішніми шарами, що призводить до зміни відстані між частинками і збільшення або зменшення опору сенсора. Подальшим розвитком такої конструкції є нанесення на вологочутливий шар ще одного шару з більшою вологочутливістю. Встановлено, що для збільшення стабільності та відтворюваності характеристик “вугільних” сенсорів у них необхідно використовувати частинки гідрофобного вуглецю, що має аморфну чи графітізовану структуру.

Використання в якості вологочутливого покриття продукту реакції взаємодії хлоромісткого полімеру (хлорованих натурального каучуку, поліетилену або поліпропілену), а також полівінілхлориду і поліамідної смоли дозволило реалізувати як звичайний кондуктометричний сенсор, так і сенсор “вугільного” типу. В останньому варіанті у вологочутливій плівці товщиною 2-5 мкм рівномірно дисперговані провідні частинки (вуглецева сажа, графіт, срібло, золото) з розмірами менше 0,5 мкм. Виявлено, що якщо середній розмір часток перевищує 0,5 мкм, то плівка має нестабільний електричний опір. Типові градувальні характеристики двох сенсорів наведені на рис.5.26. Сенсори мають високу швидкодію (стала часу не перевищує 10 с, однак їх недоліком, загальним для більшості полімерних сенсорів, є наявність гістерезису, низька стабільність і висока чутливість до впливу агресивних середовищ. Для підвищення стабільності поверхню сенсора покривають захисним шаром, наприклад з абсорбуючої вологу смоли або мікропористого поліпропілену [5.24].

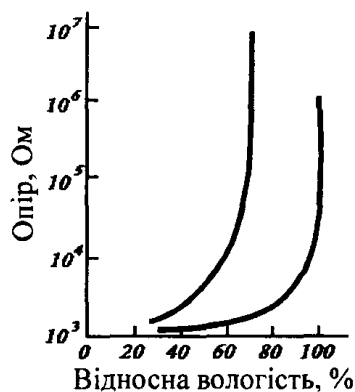


Рис.5.26. Характеристики двох сенсорів “вуглецевого” типу. В першому сенсорі використовуються частинки з більшою провідністю

Поліамідні сенсори вологості ємнісного типу. Процес адсорбції і десорбції молекул води полімерами йде не лише шляхом утворення водневих зв’язків, але в більшій мірі – шляхом заповнення мономерними молекулами води порожнин у структурі полімеру, де мікрополя полімерної структури втримують поляризовані молекули води. Прикладене до такого полімеру зовнішнє електричне поле викликає коливання полярних молекул води, що визначає зміну відносної діелектричної проникності полімеру і ємності сенсора (рис.5.27).

Набрякаючи, поліамідна плівка змінює діелектричну проникність і масу майже лінійно зі зміною відносної вологості зовнішнього середовища. При цьому, якщо тангенс кута нахилу залежності діелектричної проникності поліаміду від вологості становить 0,0025, то для зміни маси він дорівнює 0,00021, що відповідає збільшенню маси на 2,1% при зміні вологості від 0 до 100% [5.25].

Структура ємнісного сенсора з поліамідним діелектриком товщиною 6,4 нм, нанесеним на алюмінієву основу при температурі 673 К, наведена на рис. 5.28. Отвори у верхньому алюмінієвому електроді дають змогу молекулам води дифундувати в діелектрик. В залежності від матеріалу діелектрика, коефіцієнт дифузії молекул води змінюється в межах $(2-5) \cdot 10^{-9}$ см²/с. У поєднанні з таким параметром як ефективна довжина дифузії L , коефіцієнт дифузії визначає час відгуку сенсора.

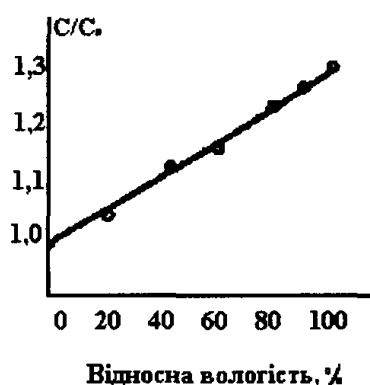


Рис. 5.27. Графік залежності нормалізованої ємності сенсора від відносної вологості

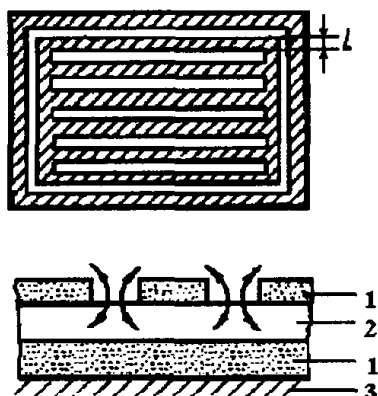


Рис. 5.28. Структура ємнісного поліамідного сенсора вологості: 1- шар Al; 2- поліамід; 3 - шар Si

Полімерні сенсори описаної конструкції мають невисоку швидкодію. Дійсно, максимальна величина відгуку відповідає рівноважному заповненню діелектрика молекулами води під верхньою електродною смужкою. Тривалість цього процесу можна приблизно оцінити на основі одновимірної моделі дифузії: $\tau \approx LI/D$. При типовому значенні довжини дифузії 25 мкм час відгуку становить 20 хв. Для його зниження до 10 с потрібно зменшити L до приблизно 2 мкм, що реалізується сучасними фотолітографічними методами, враховуючи велику

площу сенсора. Температурна залежність чутливості сенсора недостатньо вивчена. Експериментально визначене невелике зменшення ємності сенсора з ростом температури, що зумовлено двома конкуруючими процесами: збільшенням теплової енергії молекул води і пов'язаною з цим дипольною розорієнтацією в напрямку зовнішнього електричного поля, що зменшує вклад молекул води в ефективну діелектричну проникність, та збільшенням розмірів порожнин при тепловому розширенні полімера, в які дифундують додаткові молекули води, що приводить до зростання загальної діелектричної проникності полімеру. Той чи інший процес фігурує в різних полімерах, визначаючи температурну залежність їх чутливості. Товщина і чутливість плівки залежать від температури полімеризації поліаміду (табл.5.6) [5.26]. Збільшення температури полімеризації призводить до більшої компактності плівки та зменшення розмірів порожнин, які можуть заповнятися молекулами води, викликаючи зменшення діелектричної проникності під дією вологи. Докладніше ці закономірності можна отримати з допомогою термодинамічного аналізу характеристик системи полімерна плівка – водяна пара.

Конструктивно відрізняється сенсор вологості резистивного типу на основі плівок співполімерів [5.27]. Підбір комбінацій іонних і неіонних мономерів дає змогу створити плівки, електричний опір яких змінюється в межах від 10^2 до 10^7 Ом при зміні вологості від 20 до 90%. В співполімерах цей процес пов'язаний з від'єднанням молекулами води іонів, які входять до складу полімерного ланцюжка.

Таблиця 5.6.

Вплив температури полімеризації плівки на її товщину і чутливості

Температура полімеризації, К	Товщина, мкм	Чутливість $\partial \ln \epsilon / \partial RH$
523	5,30	0.0034
573	5,16	0.0031
623	5,00	0.0028
673	4,96	0.0026

Сенсори ємнісного типу на поліамідних плівках з масковою геометрією верхнього електрода мають невисоку швидкодію. Для усунення цього недоліку розроблена конструкція сенсора з проникаючим для молекул води верхнім електродом із пористої хромової плівки. В процесі вакуумного напилення цієї плівки на поверхню полімеру виникаючі механічні напруження створюють у ній велику кількість тріщин, що збільшує об'єм порожнин і сприяє чутливості приладу. Для запобігання можливому короткому замиканню електродів нижній танталовий електрод попередньо окислюють. До недоліків полімерних сенсорів вологості відносяться їх чутливість до деяких газів, що вносить помилку у

вимірювання основного параметру – вологості, а при деяких концентраціях побічних газів – до неможливості самого вимірювання. Наприклад, плівка полівінілацетилену, яка часто використовується в якості чутливого елементу сенсорів вологості, одночасно реагує на вміст в атмосфері таких газів, як CO_2 , CO , CH_4 , що приводить до помилок при вимірюванні вологи в одиниці і десятки відсотків. Тому потрібно враховувати дані особливості полімерних сенсорів.

Інтегральні полімерні сенсори. Сучасна тенденція об'єднання на одному кристалі чутливих елементів сенсорів і електронних схем первинної обробки сигналів привела до створення полімерних сенсорів вологи, виготовлених в одному технологічному процесі. Структура одного з варіантів такого сенсора на основі поліамідної плівки [5.28], показана на рис.5.29.

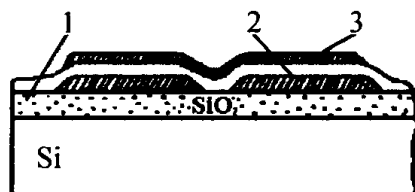


Рис.5.29. Структура інтегрального поліамідного сенсора вологості:
1- поліамід; 2- нижній гребінчастий електрод; 3-пористий електрод

У цій конструкції використовується пористий, проникаючий для вологи верхній електрод, поліамідний діелектрик товщиною 0,5 мкм, нижній електрод, напильний на підкладку $\text{SiO}_2\text{-Si}$, з гребінчастою структурою. Вимірювання ємності між сусідніми смужками нижнього електрода еквівалентне вимірюванню ємності послідовно з'єднаних конденсаторів типу нижній електрод - верхній електрод і дає змогу використовувати лише один вивід до нижнього електрода, який з'єднаний з вимірювальною схемою.

Розроблений кристал полімерного сенсора вологості на основі польового транзистора (рис.5.30.). Площа структури – приблизно $1,5 \text{ мм}^2$. Вона має індукований канал n-типу довжиною 12 мкм і шириною 7,3 мкм. Затворний діелектрик представляє собою композицію із SiO_2 товщиною 50 нм і Si_3N_4 товщиною 800 нм. Поверхня пристрою покрита діелектриком Si_3N_4 , який захищає її від впливу зовнішнього середовища. Порогова напруга складає 1 В. Чутлива до вологи поліамідна плівка розміщена між двома металевими затворами Z_1 і Z_2 . Зміна її ємності під дією молекул води змінює провідність індукованого каналу та струм стоку. Затвор Z_1 виготовлений із проникаючої для води плівки золота товщиною 20 нм. Затвор Z_2 – танталовий, товщиною 300 нм.

Обидва затвори з'єднані зовнішнім резистором R_b опором приблизно 10 МОм. Джерело постійного зміщення U_0 встановлює режим транзистора на постійному струмі і фіксує потенціали затворів. Змінна напруга U_0 є керуючим сигналом, для якого крутизна перетворення в транзисторі залежить від ємності полімерної плівки та вологості зовнішнього середовища. Завдяки подвійному затвору прилад має високу стабільність характеристик та завадостійкість, а

вбудований у структуру температурний сенсор дає змогу коректувати температурний дрейф вихідної напруги. Структура сенсора вологості на полімерній плівці на основі транзистора з переносом заряду і залежність коефіцієнта передачі сигналу цього сенсора від відносної вологості представлені, відповідно, на рис. 5.31.

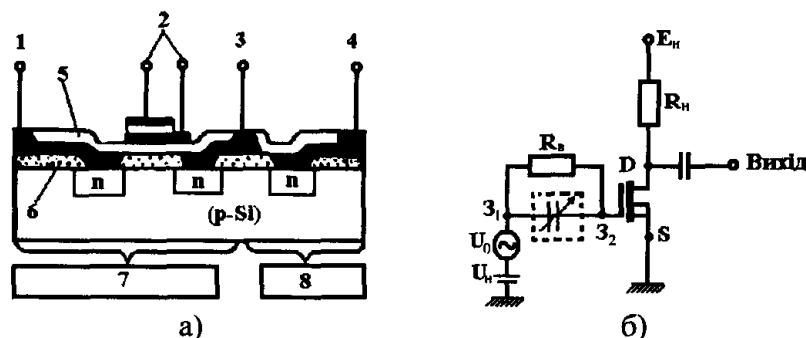


Рис.5.30. Структура (а) та еквівалентна схема (б) полімерного сенсора вологості на основі МДН - транзисторної структури

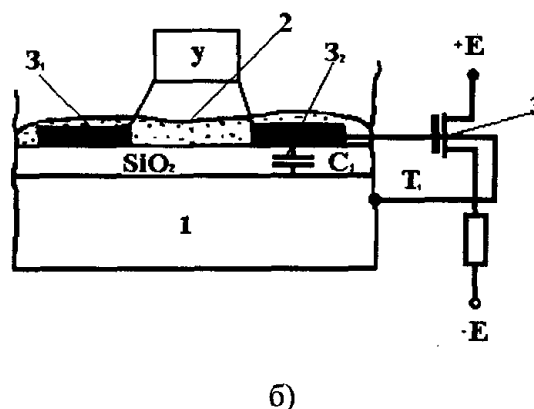
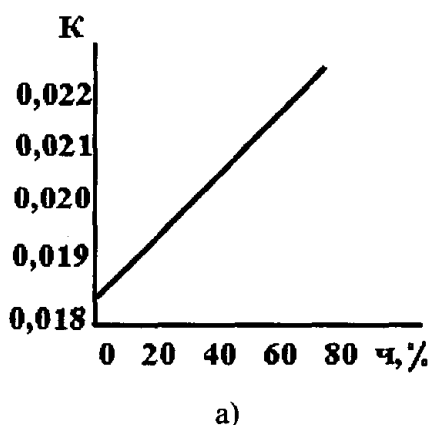


Рис.5.31. Залежність коефіцієнта передачі сигналу в транзисторі з переносом заряду від відносної вологості середовища (а) та структура сенсора вологості на основі транзистора з переносом заряду (б): 1- кремнієва підкладка; 2 - поліамідна плівка; 3 - МДН - транзистор

У розглянутих вище конструкціях сенсорів металічні плівки, розділені полімером, утворюють плоский конденсатор. Іншим конструктивним підходом є створення гребінчастих електродів, які розміщені на одній підкладці і мають покриття з вологочутливого полімеру (полімерної плівки) товщиною 2,6 мкм, що зазнавав відпалу при 623 К. При хорошій лінійності цієї характеристики тангенс кута нахилу складає всього 0,002, що на 20% менше, ніж для попередньої конструкції (див. рис. 5.29.). На рис. 5.32 в якості прикладу показані структура МДН - транзистора, який працює як сенсор вологості і його еквівалентна електрична схема з розподіленими параметрами. Транзистор має розщеплений

затвор, на який подається напруга. Канал формується в області під розщепленим затвором лише після заряду відповідної ємності *тонка плівка – підкладка* до порогової напруги, тому затримка, що виникає між вхідним і вихідним сигналами, зумовлена поверхневим опором тонкої плівки покриття і залежить від волоості зовнішнього середовища.

Як показали експерименти, при наявності полімерного покриття затворного діелектрика і відкритого окисла поверхневий опір може змінюватись зі зміною вологи на п'ять порядків, що призведе до широкого діапазону зміни часу затримки в транзисторі.

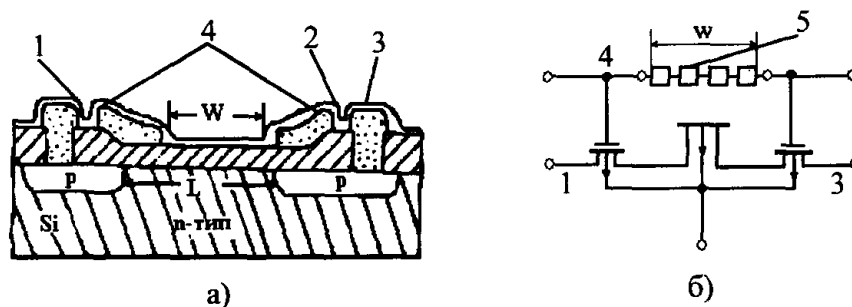


Рис. 5.32. Структура (а) та електрична схема (б) МДН - транзистора з переносом заряду: 1 – витік; 2 – полімерна плівка; 3 – стік; 4 – затвор; 5 – розподілена RC- лінія

На основі цього ефекту були побудовані схеми генераторів прямокутних сигналів, щільність і частота дослідження яких визначаються вологістю зовнішнього середовища (рис. 5.33). Тут 3 та 4 – два інвертори, в якості активних транзисторів яких використовується пара ідентичних вологочутливих транзисторів з перенесенням заряду. Подібний генератор виготовлений у вигляді напівпровідникової ІМС на n-канальних МДН - транзисторах. В якості полімерного покриття використано поліамінофенілацетилен [5.29].

Модифікована конструкція транзистора з перенесенням заряду показана на рис. 5.34. У ній область каналу повністю покрита полімером, а затворний електрод, який знаходиться навколо каналної області, напильний на товстий шар окислу. Об'єднання такого транзистора, який виконує роль елемента затримки, з тригером Шмітта дає змогу створити просту інтегральну мікросхему генератора (рис. 5.35) на кристалі розміром 1900×1900 мкм.

Прилад має керуючий електрод, на який подається сигнал, і “плаваючий” електрод, зв'язаний з керуючим через поверхневу провідність полімерної плівки (в даному випадку – окисли поліетилену). Прилади відрізняються принципом дії, конструктивними варіантами та схемами ввімкнення в апаратуру [5.30-5.33]. Переважно структура служить повторювачем витоку, а керуючим сигналом є сигнал змінного струму. Електронна провідність і паразитна ємність плаваючий електрод – підкладка (враховуючи й затворну ємність польового транзистора)

утворюють подільник, який зменшує вхідний сигнал і змінює його фазу. Якщо покриття електродів має хороші діелектричні характеристики, подільник стає лише ємнісним, і відношення вихідної напруги повторювача виток до вхідної напруги на керуючому електроді визначається лише діелектричною проникністю плівки. Використання тонких полімерних високочутливих плівок дає досить високу швидкість відгуку приладів, яка складає декілька секунд.

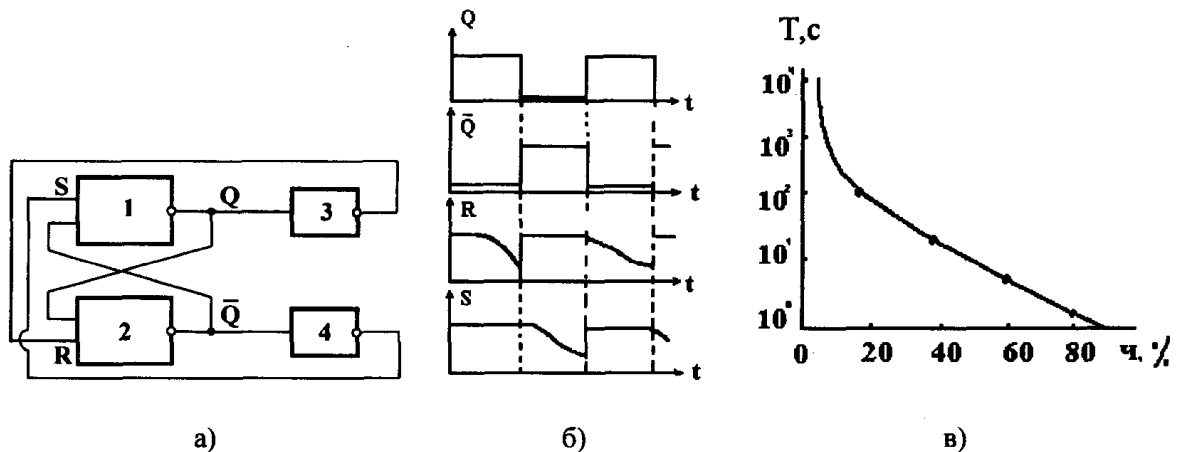


Рис. 5.33. Блок-схема (а), часові діаграми (б) та залежність періоду генерації від відносної вологості (в) генератора на основі транзисторів з переносом заряду 1,2-логічні елементи "АБО-НЕ", 3,4 - інвертори

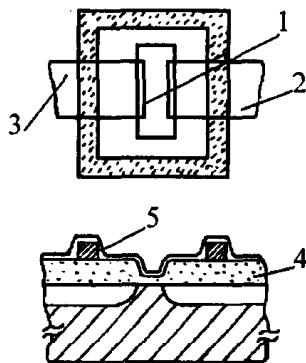


Рис. 5.34. Модифікований польовий транзистор з перенесенням заряду: 1 - область каналу; 2 - стік; 3 - витік; 4 - затвор; 5 - тонка плівка

Використання полімерних плівок і сенсорів механічних деформацій дає змогу створити сенсор вологості, в якому адсорбція води викликає деформацію органічної плівки, яка покриває тензорезистор. Ці механічні напруження впливають на металевий тензорезистор, вихідний сигнал якого пропорційний до відносної вологості (рис 5.36). Сенсор відрізняється незначним впливом на його покази забруднюючих газів, особливо іонного типу, оскільки за величиною цей вплив на механічні напруження в плівці незначний. Однак для зменшення

температурного дрейфу вихідної напруги потрібне хороше узгодження за коефіцієнтом термічного розширення усіх використаних матеріалів.

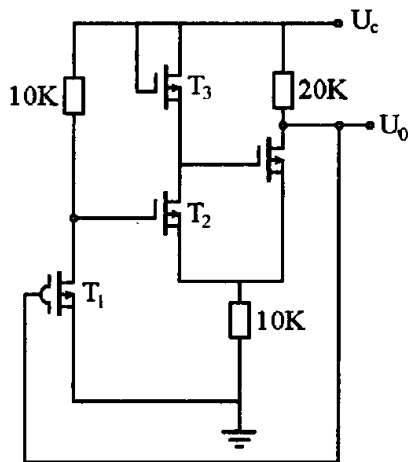


Рис. 5.35. Принципова схема генератора на польовому транзисторі з перенесенням заряду

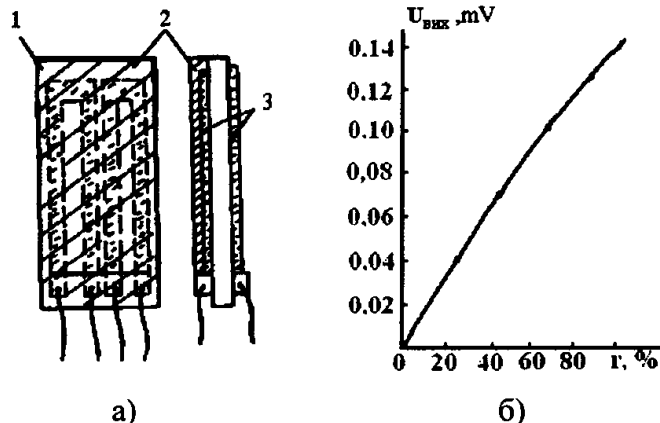


Рис. 5.36. Конструкція сенсора вологості (а): (1 – скляна підкладка; 2 – полімерна плівка; 3 – ніхромовий тензорезистор) та його передавальна характеристика (б)

П'єзорезистивні сенсори вологості. Робота п'єзорезистивного сенсора вологості базується на розбуханні тонкоплівкового полімерного шару, викликаному поглинанням молекул води з навколишнього середовища [5.34]. Розбухання модулює технологічно створене напруження при розтягу в полімерному шарі і таким чином змінює вигин мембрани, відповідно змінюючи вихідні сигнали п'єзорезисторів, розміщених на мембрані (рис. 5.37).

Подібно до сенсорів тиску на основі кремнієвих мембран, чотири п'єзорезистори розташовуються на краях мембрани у взаємно протилежних площинах і з'єднуються у вигляді моста Вітстоуна. В цьому випадку вихідна напруга схеми $U_{\text{вих}}$ є лінійною функцією механічного напруження в резисторах перпендикулярних u_L і паралельних u_Q до краю мембрани:

$$U_{\text{вих}} = -\frac{k}{2} U_p (\sigma_L - \sigma_Q)$$

де k – п'єзорезистивний коефіцієнт для кремнію, орієнтованого в площині (100), U_p – робоча напруга.

Чутливі елементи складаються з квадратних, круглих або прямокутних мембран. Частина площі мембрани покривається полімерним шаром. Для оптимального результату однорідний полімерний шар наноситься тільки на середину мембрани на 20-80% від загальної площі. Чутливість сенсора практично не залежить від форми мембрани і зростає при зменшенні її товщини (10-30 мкм) та при збільшенні товщини полімерного шару (1-5 мкм), однак час спрацювання сенсора зменшується при зростанні товщини полімерної плівки, оскільки збільшується час дифузії молекул води.

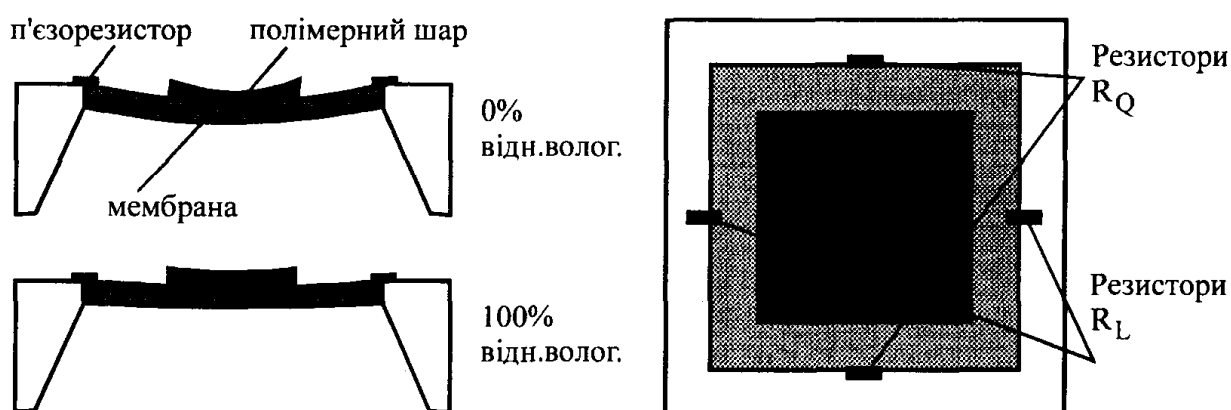


Рис. 5.37. Схематичне зображення п'єзорезистивного сенсора вологості

Мембранне розділення домішок або забруднень часто застосовується при детектуванні хімічних сполук. Так для розділення олефіну (парафіну) або ароматичних (аліфатичних) сполук застосовують мембрани на основі AgBF_4 та чистого срібла. Однак, такі мембрани також демонструють зміну провідності при зміні вологості середовища [5.35]. Наприклад, у мембранах на основі AgBF_4 спостерігається різке зростання провідності при зростанні вологості від 0 до 40%, а при 40% відносної вологості настає насичення, в той час коли в іонно-обмінних мембранах на основі срібла спостерігається слаба провідність при низькій вологості, яка, однак, круто зростає при підвищенні вологості вище 30%. Інформативним параметром такого сенсора є провідність мембрани, чутливість сенсора вологості на основі такої мембрани становить $0,02 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1} / \% \text{ відносної вологості}$.

5.6. Ємнісні плівкові сенсори вологості на основі композиційних матеріалів

Для виготовлення сенсорів використано полівініловий спирт якості вологочутливого матеріалу. Для роботи активного елементу сенсора проградуовані його залежності.

Для зняття залежності фізичних характеристик полівінілового спирту від вологості використана ємнісна гребінкова структура, представлена на рис.5.38, в якій на поверхню гребінкових електродів нанесений тонкий шар полівінілового спирту. Градування проводилося в камері вологості та температури за відомою рівноважною вологістю з насиченими розчинами різних гігростатів (речовин з визначеним рівнем відносної вологості).

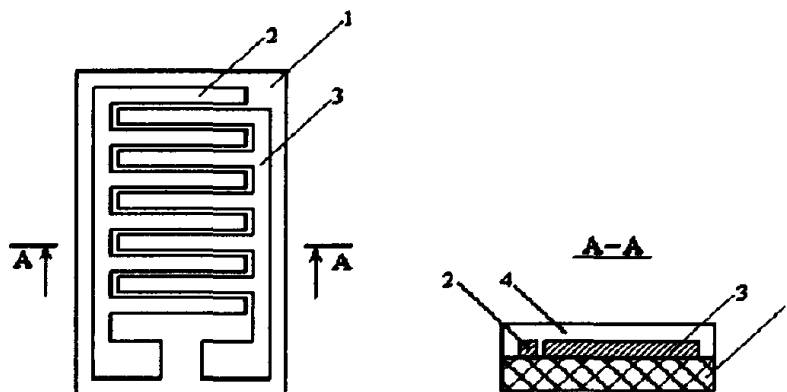


Рис.5.38. Сенсор вологості сорбційного типу для градування композиційного матеріалу: 1-підкладка, 2, 3-гребенеподібні електроди, 4-шар градуйованого полівінілового спирту

Виявлена залежність характеристик полівінілового спирту від вологості покладена в основу функціонування розробленого сенсора з використанням композиційного матеріалу рис.5.39.

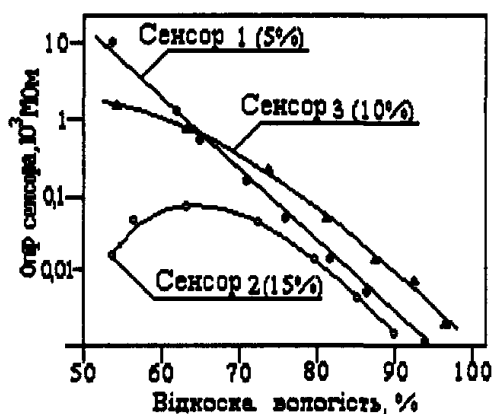


Рис. 5.39. Залежність опору розчинів полівінілового спирту від зміни вологості

До складу полівінілового спирту додавалась алюмінієва пудра в певних вагових пропорціях. Від її концентрації та процентного складу полівінілового спирту залежить швидкодія та чутливість сенсора, яка визначається зміною його ємності:

$$C = \frac{0,0885\epsilon \cdot S}{d}, \quad (5.20)$$

де ϵ - діелектрична стала; S – площа перекриття обкладинок; d – відстань між обкладинками.

Слід відзначити, що у виразі (5.20) всі параметри є функціями від вологості θ : $\epsilon=f(\theta)$, $S=g(\theta)$, $d=q(\theta)$.

Виготовлення електродів сенсора з вологопроникного матеріалу з металічними мікрочастинками в завислому стані дозволяє їм виконувати не тільки пасивну функцію, але й активну функцію вологочутливого матеріалу [5.36 - 5.38].

При відсутності в середовищі вологи стан сенсора залишається незмінним тому, що відстань між металічними мікрочастинками робить неможливим їх безпосередній контакт. При наявності в середовищі вологи молекули води спочатку проникають у вологопроникний матеріал з металевими мікрочастинками, внаслідок чого стає можливим електричний контакт між ними. В залежності від кількості поглинутої вологи, яка пропорційна вологості середовища, змінюється кількість металічних мікрочастинок, які контактують між собою по площі і по об'єму. Фактично сенсор вологості працює за принципом конденсатора, утвореного електродами і діелектричним шаром вологочутливого матеріалу між ними. На рис.5.40 показана конструкція сенсора вологості на основі композиційного матеріалу.

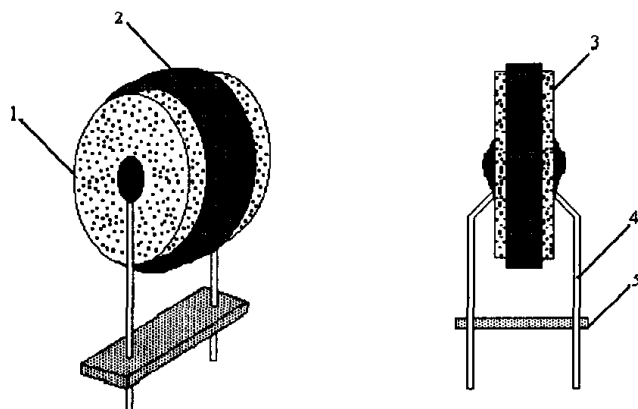


Рис. 5.40. Конструкція сенсора вологості на основі композиційного матеріалу: 1 - електрод; 2 - шар вологочутливого матеріалу; 3 – алюмінієві мікрочастинки; 4-виводи; 5-діелектричний тримач

На рис. 5.41 показано інший тип конструкції сенсора на основі полівінілового спирту. Сенсор містить два електроди з шаром вологочутливого матеріалу між ними, кожний з електродів виготовлено у вигляді розміщеної на поверхні та в приповерхневій частині шару вологочутливого матеріалу сітки, яка утворена вологопроникним та вологочутливим матеріалами з електропровідними мікрочастинками [5.39].

При наявності вологи в середовищі ємність сенсора вологості буде змінюватися за рахунок двох механізмів. По-перше, при наявності в середовищі відповідного рівня вологості молекули води спершу проникають у вологопроникний матеріал електродів, внаслідок чого стає можливим електричний контакт між електропровідними мікрочастинками, введенними в об'єм вологопроникного або вологочутливого матеріалу. В залежності від

кількості поглинутої води, яка пропорційна вологості середовища, змінюється кількість електропровідних мікрочастинок, які контактують між собою. На початку процесу вимірювання переважає зміна кількості таких електропровідних мікрочастинок по площі поверхні електродів. Це еквівалентно зміні площі електродів конденсатора утвореного електродами і діелектричним шаром вологочутливого матеріалу. Зміна площі електродів конденсатора приводить до зміни його ємності, величина якої показує вологість середовища. По-друге, молекули води адсорбуються шаром вологочутливого матеріалу через проміжки в сітці електродів. Таким чином, пропорційно до кількості поглинутої води будуть змінюватися діелектричні властивості шару вологочутливого матеріалу. Молекули води будуть абсорбуватись шаром вологочутливого матеріалу пропорційно до вологості середовища, і, відповідно до цього, змінюється ємність сенсора.

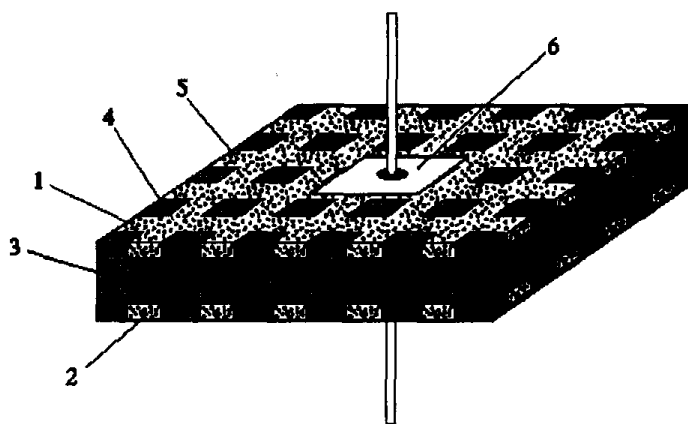


Рис. 5.41. Конструкція сенсора для вимірювання вологості:

1, 2-електроди, 3-вологочутливий матеріал, 4-вологопроникний матеріал, 5-металічні електропровідні мікрочастинки, 6-виводи

5.7. Оптичні та оптико-механічні сенсори вологості

Поряд з сенсорами вологості, робота яких базується на електричному принципі, останнім часом знаходять застосування сенсори, робота яких ґрунтується на оптичних або оптично-механічних принципах [5.40 – 5.43]. Так, при застосуванні оптично-механічного принципу в якості чутливого до води елементу використовується пасмо чорного волосся, оскільки воно розтягується або стягується в залежності від рівня відносної вологості. Так, розтягання пасма волосся довжиною 25 см складає 1,5 мм при зміні відносної вологості від 1 до 100%. Сенсор вологості на основі оптично-механічного принципу складається з оптопари (світлодіод - фотодіод) і механічної системи: один кінець пасма волосся фіксовано, а інший кріпиться до тонкої металічної пластини з вікном, яка, в свою чергу, кріпиться до спіральної пружини. Механічна система регулюється так, що інтенсивність світла з світловипромінювального діода на фотодіод, тобто фотострум, при 50% відносної вологості має середнє значення. При зміні вологості (зростанні або спаданні), розтягування або стягування волосся

пересуває пластину вгору або вниз і, відповідно, змінюється площа вікна, через яке проходить світловий потік, що приводить до зміни інтенсивності світла і, як наслідок, зміни фотоструму в залежності від відносної вологості. Недоліком використання волосся як чутливого елементу є нелінійність залежності зміни довжини волосся від відносної вологості (рис. 5.42). Ця проблема усувається спеціальним схемотехнічним рішенням з використанням операційного підсилювача, внаслідок чого вихідний сигнал сенсора демонструє задовільну лінійність (рис. 5.43). Механіко-оптичний сенсор вологості демонструє невисокий рівень теплового дрейфу, оскільки коефіцієнт теплового розширення волосся є дуже низьким $-3,4 \cdot 10^{-5} \text{ 1/K}$.

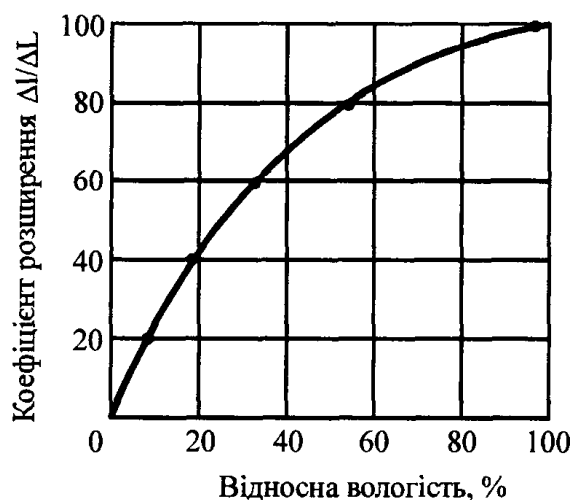


Рис. 5.42. Залежність відносної зміни довжини волосся від відносної вологості

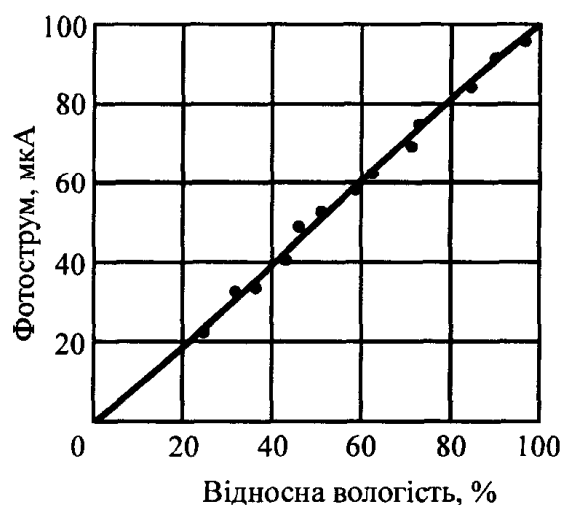


Рис. 5.43. Залежність фотоструму від відносної вологості для оптично-механічного сенсора вологості

Використання рефрактометрів, волоконно-оптичних хвилеводів, інтерферометрів також дає змогу вимірювати відносну вологість, поглинуту чутливими елементами. Вище вже згадувалося про застосування в якості чутливих елементів полімерів і співполімерів. У відомих рефрактометрах використовують плівки полівінілпіролідину і поліетиленіміну. Вихідним параметром при вимірюванні вологості є коефіцієнт заломлення. В плівці полівінілпіролідину при заповненні плівки вологою спостерігається зростання коефіцієнта заломлення, а вже при набуханні плівки коефіцієнт заломлення починає зменшуватися. В плівці з поліетиленіміну спостерігається тільки спадання коефіцієнту заломлення при збільшенні вологи в полімері. Рефрактометр складається з п'яти тонких плівок, осаджених на гладку кремнієву підкладку. Перші чотири шари, в яких низький коефіцієнт заломлення чергується з високим, створені для забезпечення двох близько розташованих пластинчатих одномодових хвилеводів. П'ятий шар – це полімерний вологопоглинаючий шар, який завершує створення інтерферометра з тестовим верхнім хвилеводом і опорним нижнім (рис.

5.44). Зміна відносної вологості приводить до зміни коефіцієнта заломлення, що в свою чергу веде до зміни фази, яка відбивається на інтерференційній картині. Ефективна зміна коефіцієнта заломлення при зміні вологості для такого сенсора становить $-9 \cdot 10^{-4} / \%$ відносної вологості.

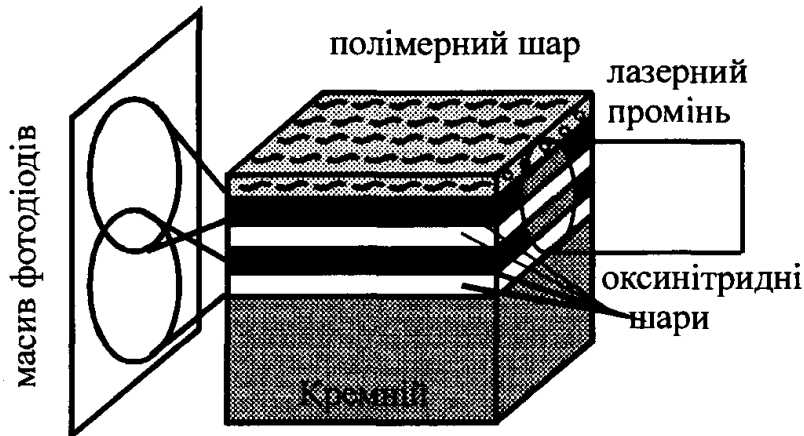


Рис. 5.44. Рефрактометр для вимірювання відносної вологості

В якості інформативного параметра при використанні інтерферометричної картини може використовуватися не зміна коефіцієнтів заломлення, а зміни в інтерференційних смугах, викликані зміною фази поширення світла, яка індукована кількістю поглинутої вологи. В цьому випадку також використовується п'ять шарів з різними коефіцієнтами заломлення, як і в попередньому випадку, але використовується два вологочутливі полімерні шари товщиною 0,9-1,0 мкм (другий і четвертий), а третій шар виготовляється з поліолефіну товщиною 2,5 - 2,8 мкм, який не пропускає воду і служить для запобігання проникненню води з верхнього плоского тестового хвильоводу в нижній опорний хвильовід. Довжина гібридної структури становить 20 мм. Характеристика перетворення сенсора вологи на основі інтерференційних смуг Юнга наведена на рис. 5.45.

В якості чутливого елемента сенсора вологості при оптичному методі вимірювання може використовуватися шліфоване збоку оптоволокно. Таке шліфування дає змогу отримати доступ до променя, який поширюється всередині оптоволокна і впливати на його поширення за допомогою зовнішніх факторів, зокрема вологи. Так, гігроскопічні полімери розбухають при попаданні на них вологи і це, як було сказано вище, приводить до зміни коефіцієнтів заломлення таких матеріалів.

В якості чутливого елемента сенсора можуть також використовуватися неорганічні матеріали, поглинаючи вологу, такі як кобальт у складі CoCl_2 , який змінює колір під впливом вологи. Хлорид кобальту дуже сильно змінює коефіцієнт заломлення під впливом вологи, тому використання желатинових або полівінілхлоридних плівок з хлоридом кобальту в якості гігроскопічного агента знаходить своє застосування в оптоволоконних хвильоводах, які функціонують як

в одномодовому так і в багатомодовому режимах. Інформативним параметром таких сенсорів вологи є оптична потужність, передана через оптоволоконний хвилевід з шліфованою боковою стінкою на яку нанесено тонку полімерну плівку з хлоридом кобальту. В пристрої світло з лазерного джерела розподіляється на два світлових потоки, один з яких проходить через тестовий зразок, а інший одразу детектується і є опорним сигналом. Вихідна характеристика сенсора наведена на рис. 5.46.

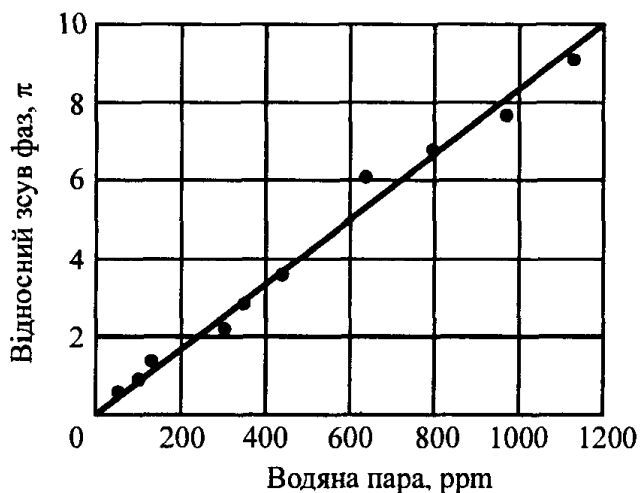


Рис. 5.45. Відносна зміна фазового зсуву від концентрації вологи для сенсора вологості на основі інтерференційних смуг

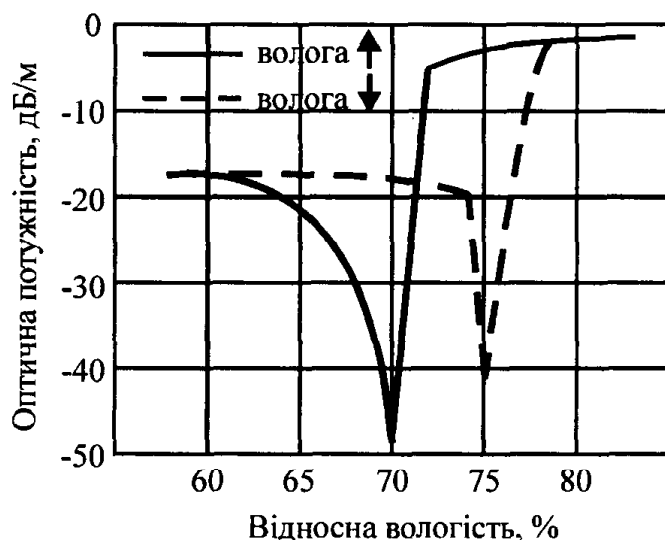


Рис. 5.46. Залежність переданої оптичної потужності в оптоволоконному хвилеводі з шліфованою боковою стінкою від відносної вологості

Оптична потужність стабілізується на двох плоских рівнях, з різницею між ними в 15 дБ і перехід з одного рівня на інший демонструє високий пік (~30 дБ), який спостерігається приблизно при 70% відносної вологи. Це пояснюється так: коли вміст води в полімерній плівці зростає, вона починає розбухати, що призводить до зменшення показника заломлення, тому при низьких рівнях відносної вологи коефіцієнт заломлення оболонки вищий, ніж коефіцієнт

заломлення ядра. Відповідно, передається незначна оптична потужність. Для вищих значень відносної потужності спостерігаються малі значення коефіцієнта заломлення полімерного шару, менші від коефіцієнта заломлення ядра оптоволокна, передається значно більша оптична потужність. В момент, коли коефіцієнт заломлення зовнішньої оболонки (полімерної плівки) і ядра вирівнюються спостерігається значна втрата в переданій потужності – піковий спад. В таких сенсорах існує значний гістерезис (до 20%) між значеннями переданої потужності при зростанні і спаданні вологості (рис.5.46). Для отримання точних сенсорів цей гістерезис може бути суттєво зменшений використанням полімерних плівок з кращими характеристиками дифузії і відновлення. .

5.8. Галузі застосування та характеристики сенсорів вологості

Сенсори вологості дуже широко застосовуються в ряді галузей промисловості, наприклад у виробництві електронних приладів, точних інструментів, у сільському господарстві. Оскільки вологість є постійним екологічним фактором, вимірювання і / або керування нею важливі не лише для людського комфорту, але й для багатьох галузей промисловості та технологічних процесів.

Вологість визначається, як концентрація молекул води в атмосфері. Важливими параметрами для вимірювання вологості є парціальний тиск води, абсолютна вологість, відносна вологість і температура точки роси. У багатьох галузях, від електронної техніки до сільського господарства, існують вимоги для вимірювання вологості. Наприклад, суха атмосфера вимагається для виробництва електронних приладів, зокрема інтегральних мікросхем, волога атмосфера необхідна для проростання рослин.

Сенсори вологості повинні задовольняти певні практичні вимоги: високу чутливість у широкому діапазоні вологості, швидку відповідь, хорошу відтворюваність і відсутність гістерезису, стійкість до зношування, низьку залежність від температури, просту конструкцію і низьку вартість.

У таблиці 5.7, наведені параметри сенсорів вологості для різних галузей: побутові прилади, автомобілі, медичне обладнання, промисловість та сільське господарство. Різні типи сенсорів вологості були досліджені і розроблені відповідно до різних вимог.

Застосування сенсорів для контролю вологості в корпусах інтегральних мікросхем. Водяна пара, сконденсована або адсорбована на поверхні напівпровідникового кристала, або безпосередньо бере участь в деградаційних процесах, таких як корозія металізації, або сприяє розвитку різного роду механізмів відмовлень ІС. Відмовлення, пов'язані з впливом вологи, складають значну частину від загальної їх кількості. Їх частка для гібридних інтегральних

схем досягає 25%, для ІС у керамічних і пластмасових корпусах становить 60-80%.

Таблиця 5. 7.

Параметри сенсорів вологості

Індустрія	Застосування	Діапазон вимірювання
Суспільна безпека	Ядерний енергетичний реактор Вологість у паровому котлі Вода в газі	вище 80°C, 80 % відн. вол. 100 - 400°C атмосфера міського повітря
Домашні електричні прилади	Кондиціонери Управління приготуванням їжі Різні види кондиціонерів Копіювальна техніка	30 - 100 % відн. вол. 5 - 20°C 5 - 40°C, 40 - 70 % відн. вол. 150°C
Медичне обладнання	Стерилізатори Медичне обладнання для дихальних органів Інкубатори	вологість вище 100°C 20 - 30°C, вище 90 % відн. вол. 10 - 300°C, 50 - 80 % відн. вол.
Промисловість	Паперове виробництво Печі Контроль вологості на фабриках Вологоміри для індустрії Холодильники	10 - 30°C, 50 - 100 % відн. вол. 100 - 500°C, вище 50% відн. вол. 5 - 40°C, 0 - 50 % відн. вол. 30 - 300°C, вище 50 % відн. вол. нище 8°C, нище 30 % відн. вол.
Сільське господарство	Роботи спостереження для сільського господарства Теплиці Захист плантацій	Відкрите повітря 5 - 40°C, 0 - 100 % відн. вол. -10 - 60°C, 50 - 100 % відн. вол.

Основними механізмами таких відмовлень є :

- корозія тонкоплівкової металізації і дротяних провідників на кристалі;
- електроміграція металів;
- збільшення поверхневих струмів втрат і розтікання заряду з утворенням каналів інверсної провідності.

Переважно наявність вологи на поверхні кристала може викликати одночасно декілька деградаційних процесів з перевагою одного, найчастіше - корозії.

Джерела і причини попадання вологи в корпуси інтегральних мікросхем.
Тривалий час серед спеціалістів мікроелектронної промисловості існувала думка, що для забезпечення високої надійності ІС необхідно запобігти контакту кристалу із зовнішнім середовищем під час складання ІС у середовищі з пониженим вмістом вологи в дорогі герметичні корпуси з натіканням по гелію не більше $5 \cdot 10^{-8}$ Па м³/с – для корпусів з внутрішнім об'ємом $V < 0,1$ см³ та $5 \cdot 10^{-7}$ Па м³/с – для корпусів з внутрішнім об'ємом $0,1 < V < 10$ см³. Це призвело до того, що зараз частка ІС у герметичних корпусах досягла приблизно 25-30%. Одночасно

практика показує, що і для таких ІС завелика кількість відмовлень, викликаних наявністю в них вологи. Результати оцінки вмісту вологи в корпусах ІС різного типу, отримані спочатку мас-спектрометричним методом, а потім з допомогою сенсорів вологості, показують, що її кількість коливається від десятків до 10000-15000 ppm.

В зв'язку з цим правомірність терміну «герметичний корпус» взагалі була поставлена під сумнів, оскільки повільний обмін компонентами між довкіллям і внутрішнім об'ємом ІС має місце і для найбільш «герметичного» корпусу внаслідок дифузії молекул через мікропори і мікротріщини в спаях деталей корпусу, яка за величиною натікання лежить за межами максимальної чутливості засобів контролю, а також внаслідок міграції молекул через матеріал стінок корпусу, особливо пластмасового. Детальне вивчення джерел вологи дає поділити їх на дві групи: внутрішні і зовнішні (рис. 5.47).

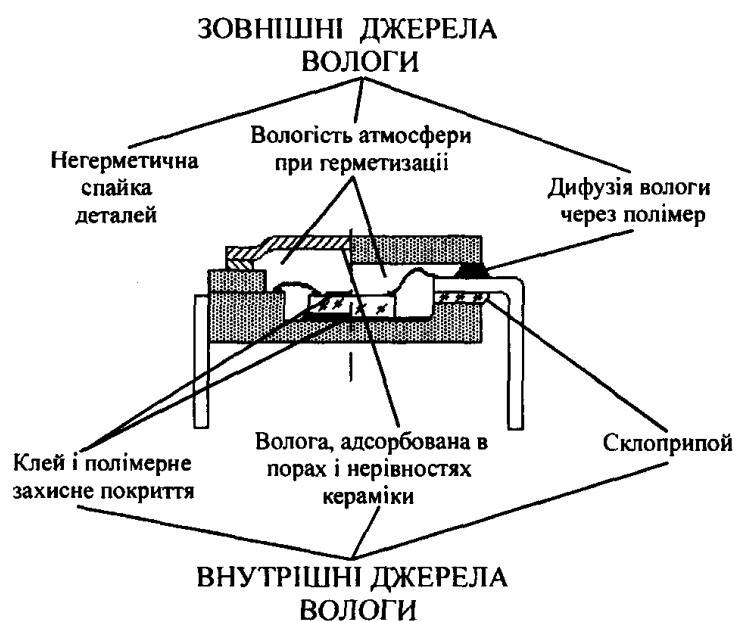


Рис. 5.47. Джерела утворення вологи в корпусах ІС

До перших відноситься виділення вологи із матеріалів, які безпосередньо контактують з атмосферою об'єму корпусу ІС, таких як клей та скляний припій, волога, хемо- і фізично сорбована в порах кераміки і металізації на ній, всередині ІС. Зовнішнім джерелом є волога, що натікає через наскрізні тріщини або пори, а також дифундує через об'єм полімерного матеріалу (корпуси, які герметизуються клеєм або монолітні пластмасові конструкції ІС). Початковий рівень вологості в корпусі ІС залежить від вологості і температури середовища, в якому відбувалась герметизація ІС (табл. 5.8). З урахуванням цього пропонувалась необхідність виконання герметизації в атмосфері з вмістом водяної пари не більше 50 ppm. Як було доведено експериментально, така вимога необхідна, але недостатня для забезпечення низького рівня вологості в корпусі. Якщо деталі корпусів з кристалами ІС перед герметизацією якісно не просушувались, рівень вологи в

корпусах може в десятки і сотні разів перевищувати цю величину. В корпусі, який герметизований в атмосфері сухого боксу з рівнем вологи 5 ppm, але без попереднього просушування, вміст водяної пари при температурі 373 К становив приблизно 15000 ppm [5.44]. В іншому випадку, при герметизації в середовищі з низькою вологістю (40 ppm), але без просушування деталей корпуса сенсор вологості, змонтований на кристалі ІС, зафіксував рівень вологості при кімнатній температурі 15000 ppm; при 373 К контроль мас-спектрометричним методом дав величину вже 42000 ppm у цьому ж корпусі. Ці експерименти стимулювали дослідження процесів адсорбції вологи на внутрішніх поверхнях корпуса і кристала ІС - найбільш ймовірних внутрішніх джерел у герметичному корпусі при відсутності зовнішніх.

Таблиця 5.8.

Вплив умов герметизації на вміст вологи в корпусах ІС

Параметри середовища герметизації		Парціальний тиск водяної пари в корпусі при 298 К, 10 ² Па	Кількість молекул води,×10 ¹⁵	Температура точки роси, К
Темпера- тура, К	Відносна вологість, %			
Температура герметизації 773 К				
293	50	4,5	2,1	267,5
293	80	7,1	3,4	273,2
303	50	8,0	3,8	276,0
Температура герметизації 623 К				
293	50	5,5	2,6	70,5
293	80	8,8	4,2	277,3
303	50	1,0	4,7	278,2

Методи визначення вологості всередині корпусів інтегральних мікросхем. Один з методів контролю вологи всередині корпусів інтегральних мікросхем базується на мас-спектроскопічному аналізі вмісту газу, який виділяється з вакууму корпусу ІС. Для виконання такої перевірки розроблене спеціальне устаткування, основними частинами якого є мас-спектрометр магнітного, монопольного або квадрупольного типу, нагрівальна камера для розтину ІС, блоки управління і обробки інформації (рис. 5.48) [5.44, 5.45]. Методика проведення мас-спектрометричного контролю вологи в ІС містить калібрування мас-спектрометра за еталонними газовими сумішами, монтаж ІС, яку досліджують, у термокамері, вакуумування та сушіння системи з термокамерою протягом 12-24 год при температурі 388-398 К, стабілізацію системи з термокамерою на рівні температури розігріву 373 К і розтин корпуса ІС, отримання ті аналіз спектрограми вмісту атмосфери, яка виходить із корпусу ІС.

Контроль вмісту вологи в ІС методом мас-спектрометрії проводиться при температурі 373 К, щоб запобігти адсорбції водяної пари. Однак при цьому

виникає проблема, зумовлена вмістом кисню в гарячому газі, який виходить із корпусу ІС, а також у розрідженій атмосфері камери. Він реагує з воднем, вуглецем, вуглеводами, утворюючи воду та леткі сполуки з вуглецем (CO , CO_2), вступає в реакцію з металами. Припускається, що з кисню, який міститься при нормальних умовах в атмосфері всередині корпусу ІС, при мас-спектрометричному контролі 20% переходить у сполуки CO та CO_2 , 20% - у воду і 40% - в окисли металів. Порушення в такому випадку газового складу атмосфери всередині ІС впливає і на результати перевірки.

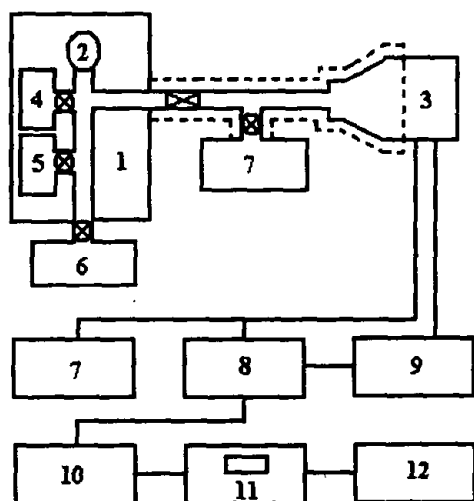


Рис. 5.48. Блок-схема установки контролю вологості в корпусах ІС методом мас-спектрометрії: 1 – термокамера; 2 – камера розгерметизації корпусів ІС; 3 – мас-спектрометр; 4 – ємнісний манометр; 5 – баластний об'єм; 6 – турбомолекулярний насос; 7 – блок управління; 8 – скануючий пристрій; 9 – підсилювач; 10 – система аналізу даних; 11 – дисплей; 12 – друкуючий пристрій

Мас-спектрометричний метод контролю вологості середовища у внутрішньому об'ємі ІС ефективний при аналізуванні відмовлень ІС, обумовлених надлишковою кількістю вологи і різного роду забруднень в корпусі. Але в цілому цей метод контролю має обмежені можливості і може використовуватись лише для лабораторного аналізу, а організація на його основі промислового контролю якості ІС ускладнюється недоліками методу:

- великою трудомісткістю;
- високою вартістю дослідів (до 100 у.о. за перевірку однієї ІС);
- неможливо ще раз перевірити результати внаслідок пошкодження корпусу ІС при дослідженні;
- складністю інтерпретації отриманих даних;
- великою тривалістю досліджень, які потрібно виконувати в спеціальних лабораторіях за межами підприємства – виготовлювача ІС (затримка одержання результатів контролю досягає двох і більше тижнів);
- можливістю визначати рівень вологи лише при одній фіксованій температурі (373 K) в один момент часу.

Серйозну конкуренцію розглянутим вище методам контролю вологи в корпусах ІС склали сенсори вологості, які вмонтовують безпосередньо в корпус замість кристала ІС. Чутливість таких сенсорів до водяної пари зумовлена

залежністю адсорбції води на поверхні твердого тіла або абсорбції її в об'ємі гігроскопічної речовини від парціального тиску водяної пари в атмосфері навколо даної поверхні або речовини.

Сенсори для контролю вологи в корпусах ІС повинні задовольняти ряд вимог, що виникли з умов їх використання, тобто мати розміри, ідентичні розмірам кристалів, що монтують в корпусах ІС, допускати без порушення працездатності виконання всіх складальних операцій (посадка, розварення з'єднань та герметизація) в режимах і умовах, що використовуються при виготовленні ІС, мати високу чутливість до вологи (на рівні одиниць ppm), бути працездатними в широкому діапазоні вологості (від одиниць до десятків тисяч ppm), мати стабільні градувальні характеристики. Крім цього сенсори вологості повинні бути по можливості прості, дешеві, технологічні у виробництві.

З великої кількості різноманітних сенсорів вологості, які виготовляються переважно на основі технології мікроелектроніки, переліченим вище вимогам відповідають декілька типів спеціально розроблених мініатюрних сенсорів, що отримали практичне використання в дослідженнях проблеми вологості в корпусах ІС. Умовно їх можна класифікувати на конденсаційні (сенсори точки роси), адсорбційні (сенсори поверхневої провідності), та абсорбційні.

Порівняльний аналіз застосування сенсорів різних типів для контролю вологості в корпусах інтегральних мікросхем. Особливий інтерес представляє порівняння даних контролю вологості, отриманих різними методами.

Таблиця 5.9.

Результати контролю вологи в корпусах ТО-99 в ppm

Номер корпусу	Конденсаційний сенсор	Сорбційний сенсор	Мас-спектрометр
1	<700	<100	890
2	<400	<100	$3 \cdot 10^3$
3	$16 \cdot 10^3$	$17,5 \cdot 10^3$	$30 \cdot 10^3$
4	$22 \cdot 10^3$	$20,5 \cdot 10^3$	$38 \cdot 10^3$
5	$20 \cdot 10^3$	$20,5 \cdot 10^3$	$42 \cdot 10^3$
6	$22 \cdot 10^3$	$22,5 \cdot 10^3$	$40 \cdot 10^3$

Відомо, наприклад, що сорбційний сенсор на Al_2O_3 , загерметизований у корпус при вмісті води в боксі встановлення герметизації 36 ppm) (попередньо корпус з сенсором просушували протягом 68 год при температурі 423 К), показав вологість у корпусі всього 2 ppm. У цьому корпусі вміст води при температурі 373 К, виміряний мас-спектрометричним методом, був 217 ppm [5.46]. Цей результат пояснюється тим, що мас-спектрометричний метод дає більш повну оцінку води в корпусі, включаючи цю його частину, яка при кімнатній температурі адсорбована на внутрішніх поверхнях об'єму корпуса. Це припущення підтверджують результати експериментів, приведені до температури

373 К, при контролі вологості в металевих корпусах типу ТО-99 конденсаційними і сорбційними сенсорами, змонтованими в корпусі, і за допомогою мас-спектрометра (табл. 5.9).

З табл.5.9 випливає, що сенсори обох типів дають близькі результати, особливо для корпусів з високою вологістю середовища. Дані мас-спектрометричного контролю помітно відрізняються в бік підвищення кількості води в корпусі. Результати контролю рівня вологості всередині керамічних DIP-корпусів (58 зразків) з допомогою сенсорів точки роси і мас-спектрометра представлені на рис. 5.49 [5.47, 5.48].

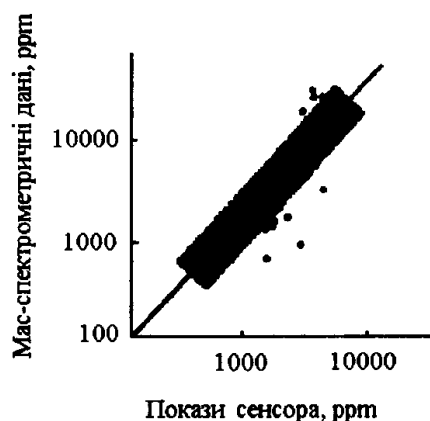


Рис.5.49. Результати визначення рівня вологості всередині керамічних DIP-корпусів мас-спектрометричних методом і сенсорами точки роси

В заштриховану зону, яка відповідає відхиленню від лінії повного збігу даних на $\pm 20\%$, попадає приблизно половина зразків. В чотирьох корпусах з рівнем вологості середовища вище 10^4 ppm покази мас-спектрометра були перевищені, що обумовлено, ймовірно, зниженням чутливості конденсаційного сенсора при високій концентрації водяної пари. На практиці точне визначення вологості на рівні вище $(1,0-1,5)^4$ ppm, як правило, не обов'язкове. Важливу інформацію дає аналіз різних даних контролю вологості мас-спектрометричним (МСМ) і конденсаційним (КМ) методами на рівні порядку 1000, 2000, 5000 ppm (табл. 5.10).

Таблиця 5.10.

Розподілення (за кількістю зразків) неузгоджених даних контролю вологи в DIP-корпусах (див. рис. 5.49)

Рівень вологості, ppm	МСМ дає перебільшені дані	КМ дає перебільшені дані
1000	8	1
2000	4	4
5000	0	2

Як бачимо з табл. 5.10, при зменшенні рівня вологості мас-спектрометричний метод знову дає перебільшення рівня вологості. Це зумовлено тим, що чим менша вологість середовища в корпусі, тим більша частка загальної кількості води

всередині нього знаходиться в адсорбованому стані. Для зручності узгодження даних контролю вологи з допомогою сенсорів ppm і мас-спектрометрів ppm_{м.с} пропонують таке емпіричне співвідношення:

$$\text{ppm}_{\text{м.с}} \cong [6,42 \cdot 10^6 (\text{ppm}_{\text{ДАТ}})]^{0,4} \quad (5.21)$$

Неперервне вдосконалення мас-спектрометричного методу контролю газового складу в корпусах ІС дає змогу отримати такі самі результати, що й за допомогою сенсорів. Останні дослідження корпусів з алюмооксидними сенсорами, які загерметизовані в атмосфері з фіксованими рівнями вологості, показали збіг даних вже у межах $\pm 25\%$ (табл. 5.11).

Таблиця 5.11.

Результати контролю вологості середовища в корпусах з допомогою сенсорів і мас-спектрометра,

Кількість випробуваних корпусів	Об'ємна вологість, $\times 10^3$ ppm		
	сорбційний сенсор	мас-спектрометр	
		середнє значення	розходження даних
3	11	12,7	12,5-12,9
12	6,1	6,2	5,7-6,8
4	5,1	5,1	3,6-4,8
6	2,6	2,4	2,0-2,7

Одночасний контроль вологи в корпусі ІС зі звичайним конденсаційним сенсором провідності і за величиною паразитної ємності між провідниками на кристалі цифрової біполярної ІС подав точку роси при температурі 290 К (рис. 5.50).

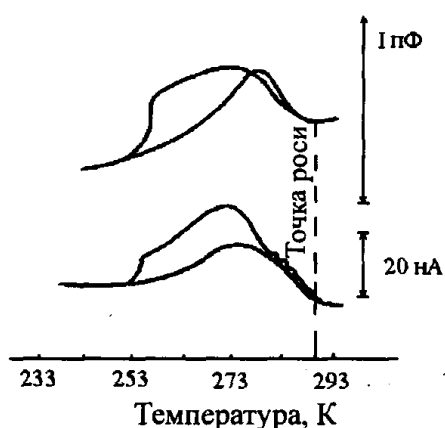


Рис.5.50. Результат одночасного контролю точки роси в корпусі ІС конденсаційними сенсорами — ємнісним (зверху) і кондуктометричним (знизу) [5.49]

Порівняння конденсаційних сенсорів з електродами із алюмінію і золота показує (табл. 5.12), що в п'яти з шести керамічних корпусів дані обох приладів

відрізняються не більше ніж на 10%, тому можна зробити висновок: вибір металу для електродів сенсора не критичний при оцінці вологості середовища в корпусах конденсаційним методом.

Таблиця 5.12

Вологість у керамічних корпусах, виміряна сенсорами точки роси з електродами з алюмінію (1) і золота (2)

Номер корпуса	Об'ємна вологість, ppm	
	1	2
1	2200	2600
2	2000	1900
3	1500	2400
4	2200	2400
5	1500	1700
6	2000	1900

Оцінивши можливість використання і перспективи розвитку розглянутих методів визначення вологи всередині корпусів ІС, можна виділити як кращі сорбційні сенсори з неорганічними вологопоглиначами через їх хороше поєднання з технологічними процесами монтування ІС, високу чутливість (на рівні одиниць – десятків ppm), широкий діапазон вимірюваної вологості, стабільності тощо. Руйнуючий контроль методами спектрометрії, в тому числі лазерної ІЧ спектрометрії, по мірі їх удосконалення буде все частіше використовуватися як точний інструмент для лабораторного аналізу змін газового вмісту всередині корпусу ІС.

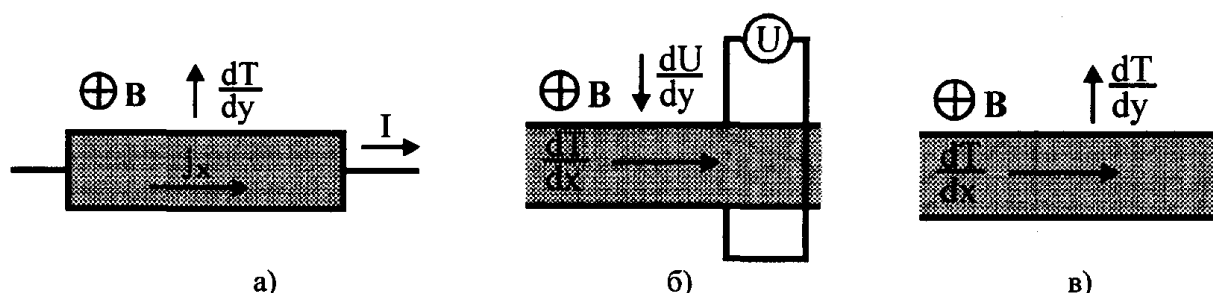


Рис. 4.10. Схема прояви ефектів Еттінгсгаузена (а), Нернста – Еттінгсгаузена (б), Рігі – Ледюка (в)

Явище Нернста–Еттінгсгаузена – це ефект, обернений до явища Еттінгсгаузена. Якщо в зразку створювати температурний градієнт у напрямку x , то в поперечному напрямку виникає напруга [4.6].

$$\frac{dU}{dy} = -K \cdot \frac{dT}{dx} \cdot B_z, \quad (4.20)$$

де K – коефіцієнт Нернста–Еттінгсгаузена.

У випадку ефекту Рігі–Ледюка виникає поперечний температурний градієнт, перпендикулярний до напрямку теплового потоку (напрямок x) і магнітного поля B_z :

$$\frac{dT}{dy} = S \cdot \frac{dT}{dx} \cdot B_z, \quad (4.21)$$

де S – коефіцієнт Рігі–Ледюка.

Для InSb з власною провідністю значення трьох термомагнітних коефіцієнтів P , Q і S при кімнатній температурі дорівнюють

$$P = -5,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{К}/(\text{В} \cdot \text{с});$$

$$Q = -3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 / (\text{К} \cdot \text{с});$$

$$|S| < 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с}).$$

У полі $B = 0,1$ Тл і при густині струму $j_x = 1 \cdot 10^3 \text{ А}/\text{м}^2$ ефект Еттінгсгаузена згідно з (4.19) становить в напрямку y перепад температури приблизно $5,3 \text{ К}/\text{м}$. Якщо при такому самому магнітному полі створити градієнт температури $100 \text{ К}/\text{м}$ у напрямку x , то в напрямку y згідно з (4.20) виникне електричне поле з напруженістю приблизно $300 \text{ мкВ}/\text{м}$ і градієнт температури згідно з (4.21) менший ніж $0,1 \text{ К}/\text{м}$ [4.6].

4.5. Магніторезистори, їх конструкції та параметри

Магніторезисторами називають напівпровідникові резистори, опір яких змінюється в магнітному полі. Оскільки ефект магнітоопору максимальний у напівпровіднику, не обмеженому в напрямку, перпендикулярному до струму, то в реальних магніторезисторах прагнуть максимально наблизитися до цієї умови. Крім цього, напруга холлівського електричного поля зменшує магніторезистивний ефект, тому конструкція магніторезистора повинна бути

такою, щоб максимально зменшити або повністю усунути ефект Холла.

Найкращим наближенням до необмеженого за шириною зразка є диск Корбіно (рис. 4.11,а). За відсутності магнітного поля струм у такому зразку проходить у радіальному напрямку від центра диска до другого електрода, який знаходиться на периметрі диска. Відхилення носіїв під дією магнітного поля відбувається в напрямку, перпендикулярному до радіуса, а оскільки не існує граней, на яких може відбуватися накопичення заряду, то розділення носіїв заряду і утворення електричного поля Холла в цьому зразку не відбувається. Іншою конструкцією магніторезистора, хоча і з меншим проявленням магніторезистивного ефекту, ніж у диску Корбіно, є пластина напівпровідника з шириною, набагато більшою від її довжини (рис. 4.11,б).

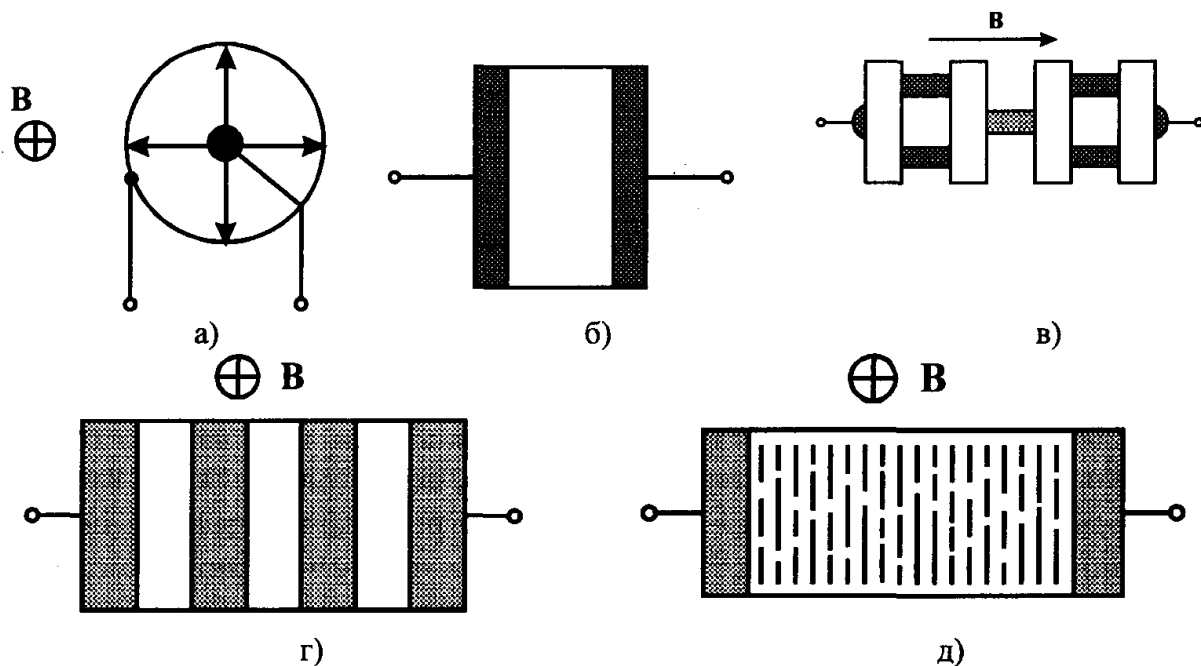


Рис. 4.11. Конструкції магніторезисторів

Ці дві структури мають найбільшу відносну зміну опору в магнітному полі (рис. 4.12) [4.17]. Однак, їх суттєвим недоліком є низьке абсолютне значення вихідного опору при $B = 0$, що зумовлено їх конфігурацією. Для збільшення вихідного опору використовують послідовне з'єднання кількох магніторезисторів. Послідовне з'єднання дисків Корбіно наведене на рис. 4.11,в. Недоліком такої структури є велика довжина в напрямку магнітного поля, що вимагає використання великого зазору, якщо помістити магніторезистор між полюсами магніту і, відповідно, до послаблення поля.

Цього недоліку не має структура, наведена на 4.11, г, де замість послідовного з'єднання магніторезисторів використовується одна довга напівпровідникова пластина, на поверхню якої нанесені металеві провідні смужки, що розділяють пластину на області, довжина яких менша від їх ширини. Отже,

кожна область між смужками є окремим магніторезистором. Можна також вважати, що металеві смужки зменшують вплив ефекту Холла, і, відповідно, напруги Холла, що збільшує магнітоопір. Замість пластини з металевими смужками можна використовувати матеріал, у якому області з високою електропровідністю створені при вирощуванні кристала. В цьому випадку відпадає необхідність у нанесенні металевих смужок [4.4, 4.6].

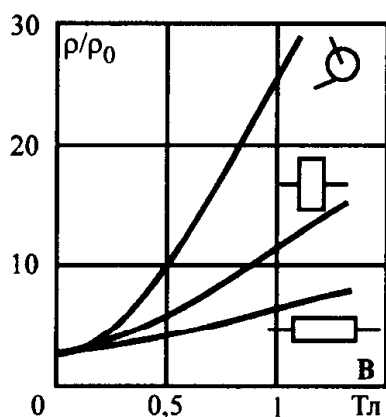


Рис. 4.12. Відносна зміна опору в магнітному полі

Магніторезистори такого типу створені на основі кристалів InSb з добавкою 1,8 % NiSb. Включення NiSb утворюють в кристалі InSb голки з питомим опором, майже вдвічі меншим, ніж питомий опір самого кристала. Магнітоопір такого матеріалу не залежить від форми зразка, необхідно тільки, щоб напрям голок був перпендикулярний до напрямку осі і магнітного поля (рис. 4.11,д). Крім того, антимонід нікелю не розчиняється у затверділому розчині антимоніду індію і не має легуючої дії на властивості останнього. Завдяки цьому з'являється можливість вводити домішки в основний матеріал InSb і досягати необхідної рухливості електронів. Як легуючий матеріал використовують телур.

Матеріали для магніторезисторів. Для створення магніторезисторів необхідно використовувати напівпровідниковий матеріал з високою рухливістю носіїв заряду. Матеріалом з високою провідністю можна вважати InSb ($\mu_n = 7 - 8 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$). Виготовлені з такого матеріалу магніторезистори мають коефіцієнт відносної зміни опору до 100 %/Тл, температурний коефіцієнт опору 1 %/К. При індукції магнітного поля до 0,3 – 0,5 Тл залежність квадратична, а при більших В – лінійна. Магніторезистори на основі InSb-NiSb мають чутливість вдвічі більшу, ніж магніторезистори з InSb при аналогічній залежності $R(B)$. Максимальну магніточутливість мають магніторезистори з InSb з власною провідністю. Однак вони мають також найбільший температурний коефіцієнт, оскільки концентрація носіїв заряду у власному напівпровіднику найсильніше змінюється з температурою. Залежність рухливості від температури має максимум при температурі $T = 77 \text{ К}$, тому магніточутливість при цій температурі максимальна і

зменшується в обидва боки так, що при гелієвій і кімнатній температурі вона однакова і в 4 – 5 разів менша від максимальної [4.6].

Для створення магніторезисторів також використовувався твердий розчин $(\text{HgTe})_{1-x} + (\text{CdTe})_x$. Залежно від складу і температури цього матеріалу змінюється ширина забороненої зони і рухливість носіїв. Найбільшу рухливість мають розчини з шириною забороненої зони, близькою до нуля. Відповідно, такі магніторезистори мають вищу магніточутливість, однак вихідний опір у них виявляється меншим. Для збільшення вихідного опору магніторезистори виготовляються у вигляді меандра (рис. 4.13). З рис. 4.14 видно, що чутливість таких резисторів ($x = 0,1$) має максимум при температурах 20 ...100 К і залежить від магнітної індукції.

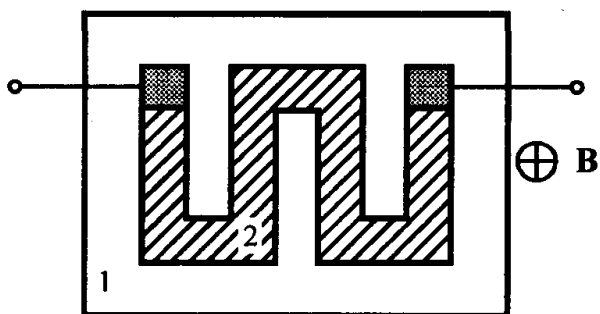


Рис. 4.13. Магніторезистор у вигляді меандра

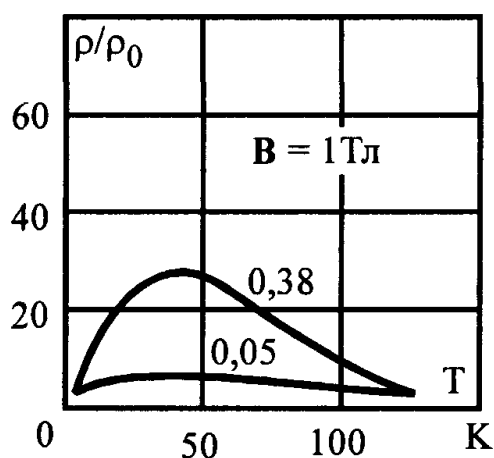


Рис. 4.14. Температурні залежності опору магніторезистора на основі сполуки кадмій-ртуть-телур у різних магнітних полях

Магніторезистори на основі магнітоконцентраційного ефекту. Магнітне поле, спрямоване перпендикулярно до струму через зразок, приводить до перерозподілу неосновних і основних носіїв заряду в об'ємі напівпровідника і утворення нерівноважної електронно-діркової плазми. Якщо швидкість рекомбінації нерівноважних носіїв у місці накопичення плазми більша, ніж в середньому по зразку, то це приводить до посилення рекомбінації і зменшення середньої концентрації носіїв у зразку, тобто до збільшення опору зразка. Область з високою швидкістю рекомбінації переважно створюється на поверхні напівпровідника. Відносна зміна опору (магніточутливість) зростає при наближенні провідності напівпровідника до власної внаслідок збільшення концентрації електронно-діркової плазми порівняно з концентрацією носіїв, яка зумовлена іонізацією домішки. Область відхилення концентрації носіїв від рівноважної простягається вглиб напівпровідника на відстань, трохи більшу від

довжини дифузійного зміщення $L_{n,p}$. Тому чутливість максимальна при $d \approx 1,4 \cdot L_{n,p}$, де d – розмір зразка в напрямку дії сили Лоренца [4.4].

Зі всіх матеріалів германій найкраще підходить для створення резисторів на основі магнітоконцентраційного ефекту. При провідності, близькій до власної, він поєднує достатньо високу концентрацію електронно-діркової плазми з високим значенням $L_{n,p}$ (до 3 мм). Германієві резистори промислового виготовлення мають розмір $8 \times 0,6 \times 0,2$ мм. На кінцях напівпровідника створюються струмові омичні контакти і на одній з бокових граней ($8 \times 0,2$) – область з високою швидкістю рекомбінації. Магнітне поле спрямоване перпендикулярно до грані $8 \times 0,6$. Магніторезистор має такі параметри при номінальному струмі живлення 3 мА: початковий опір 24 кОм, вольтова магніточутливість 50 мВ/мТл, температурний коефіцієнт чутливості в інтервалі температур $+10 \dots (-35)^\circ\text{C}$ не більше ніж $0,5\%/^\circ\text{C}$, частотний діапазон $0 \dots 10^3$ Гц.

Функціональні можливості такого магніторезистора можна суттєво покращити створенням польового електрода (МДН-типу) на боковій поверхні. При зміні напруги на польовому електроді змінюється швидкість рекомбінації на прилеглий поверхні напівпровідника і, відповідно, створюється можливість керування величиною магніточутливості.

GMR-магніторезистори. Наприкінці 80-х років був виявлений ефект зміни опору майже на 50% під дією магнітного поля, який виникає в блоках, складених з тонких шарів заліза і хрому при низьких температурах. Оскільки ці блоки шарів, виготовлених із заліза та інших металів, взаємодіють з магнітним полем, то вони були названі Giant Magneto Resistor (гігантські магніторезистори).

Товщина окремих шарів знаходиться в межах кількох нанометрів. Немагнітна мідь розділяє між собою окремі шари заліза або кобальту (рис. 4.15). Це розділення є настільки тонким, що шари кобальту зчеплюються і в результаті утворюється штучний антиферромагнетик. Зовнішні шари виготовлені з магнітом'яких матеріалів, намагнічених у напрямку дії зовнішнього магнітного поля, при цьому шари кобальту не змінюють напрямку намагніченості під дією зовнішнього поля [4.18].

Спіни електронів у зовнішніх шарах також впорядковуються в напрямку дії зовнішнього поля. Середнє значення довжини вільного пробігу електронів зі спінами, паралельними до напрямку намагнічування штучних антиферромагнетиків, значно перевищує товщину шару в блоці. Тому ці електрони практично не розсіюються. З іншого боку, електрони з антипаралельним спіном практично повністю розсіюються всередині блока і суттєво збільшують його електричний опір. Найменшого розсіювання електрони зазнають тоді, коли зовнішні і внутрішні шари намагнічені в одному напрямку, в цьому випадку опір зразка мінімальний. Максимальний опір спостерігається, коли намагніченості зовнішніх і внутрішніх шарів знаходяться під кутом 180° . Отже, зміна опору зразка залежить не від значення магнітного поля, а від зміни напрямку дії поля,

оскільки тільки кут між напрямками намагніченості визначає сумарний опір системи (рис. 4.16).

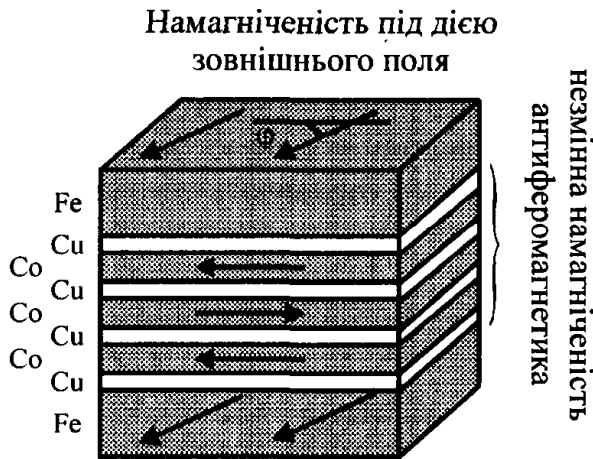


Рис. 4.15. Структура GMR-резистора

Ефективність GMR-резисторів $\Delta R/R_0$ зменшується при збільшенні температури, оскільки термічне збудження коливань ґратки і спінових хвиль приводить до збільшення опору R_0 .

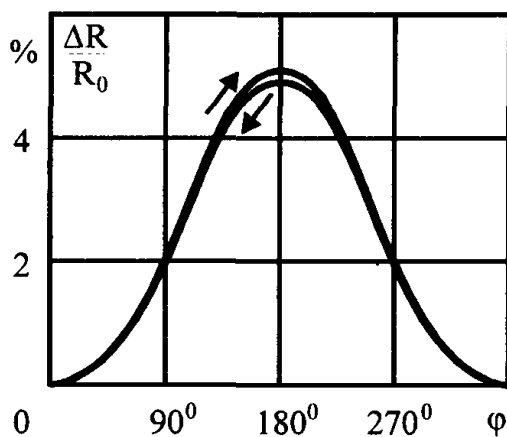


Рис. 4.16. Зміна опору при зміні напрямку зовнішнього магнітного поля

Надтонкі шари, в яких відбувається антиферромагнітна взаємодія, вимагають сучасних технологій створення цих шарів. Так, фірмою Siemens випускаються GMR-резистори з 11 шарами завтовшки 25 нм. Магнітні кобальтові і немагнітні мідні шари формують штучний антиферромагнетик. Як зовнішнє покриття використовуються магнітом'які шари заліза. Початковий опір становить не менше ніж 700 Ом і відносна зміна опору становить не менше ніж 4 %.

Параметри магніторезисторів. Основними параметрами магніторезистора є [4.4, 4.6]:

- початковий опір R_0 при $B = 0$;
- магніторезистивне відношення R_B/R_0 ;
- магнітна чутливість S_R ;

- навантажувальна здатність;
- залежність опору від температури.

Так, значення початкового опору залежить від провідності основного матеріалу y , яка, в свою чергу, визначається ступенем легування, шириною магніторезистора (для меандрової конструкції – шириною смуги, оптимальне значення 80 мкм), товщини магніторезистора – оптимальне значення 25 мкм, довжини магніторезистора, яка залежить від необхідного значення опору. Залежно від провідності основного матеріалу y для меандрової форми отримують такі значення опору на 1 мм^2 площі магніторезистора:

- для $y = 2,0 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ – приблизно 100 Ом;
- для $y = 5,5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ – приблизно 40 Ом;
- для $y = 8,0 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ – приблизно 25 Ом.

Відхилення R_0 від номінального значення залежить від однорідності основного матеріалу та відтворюваності геометричних розмірів, зокрема меандра. При серійному виробництві відхилення від номіналу становить $\pm 20\%$. Значення R_0 для магніторезисторів, виготовених із евтектичного сплаву InSb-NiSb, коливається від 10 Ом до 5 кОм.

Магніторезистивне співвідношення – це співвідношення опору магніторезистора при певних значеннях магнітної індукції до початкового опору. Магніторезистивне співвідношення сильно залежить від температури, тому необхідно наводити значення температури при якому наводиться R_B/R_0 (переважно це 25°C). Магніторезистивне співвідношення найвище для нелегованого евтектичного сплаву (близько 15 при $B = 1 \text{ Тл}$), однак у нього найгірші температурні показники. Зі збільшенням легування евтектичного сплаву InSb-NiSb магніторезистивне співвідношення зменшується, оскільки зменшується початковий опір. На рис. 4.17 наведені залежності магніторезистивного співвідношення від індукції магнітного поля для власного (1) та легovanого сплаву InSb-NiSb (2,3). Для (2) розмір напівпровідникової пластини, паралельної до напрямку голок NiSb становить 100 мкм, а для (3) цей розмір становить 60 мкм, що викликає послаблення замикаючого ефекту. В табл. 4.2. наведені параметри цих трьох типів магніторезисторів.

Таблиця 4.2.

Параметри магніторезисторів

Параметр	Індукція B , Тл	Тип напівпровідникового матеріалу		
		1	2	3
$\frac{R_B}{R_0}$	0,3	3,0–3,2	1,9	1,6–1,9
	1,0	13–18	7–10	6–8
$\frac{1}{B} \cdot \frac{dR_B}{dT}, \text{‰}^\circ\text{C}$	0	–1,8	–0,12	–0,16
	0,3	–2,7	–0,35	–0,49
	1,0	–2,9	–0,50	–0,55

Магніторезистивне співвідношення залежить також від кута між напрямом струму і магнітною індукцією, причому напрям голок повинен бути перпендикулярним до магнітного поля (рис.4.8).

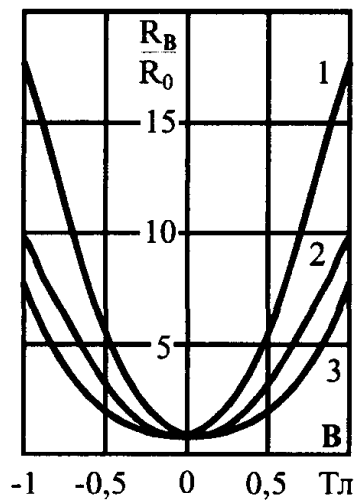


Рис. 4.17. Залежність магніторезистивного співвідношення від індукції магнітного поля

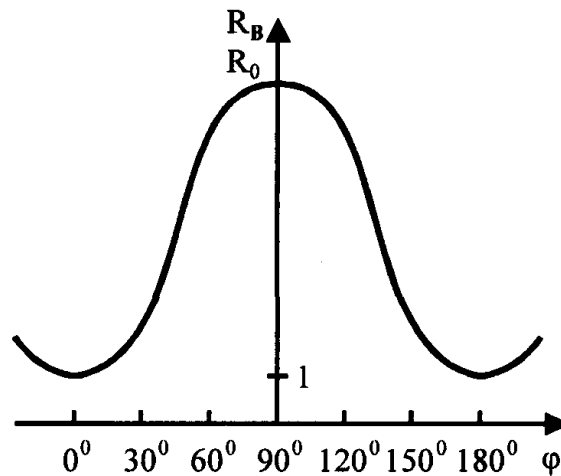


Рис. 4.18. Залежність магніторезистивного співвідношення від кута φ між напрямом струму і магнітної індукції

Магнітна чутливість визначається як відносний приріст опору магніторезистора, поділений на відповідний приріст індукції магнітного поля:

$$S_R = \frac{1}{\Delta B} \cdot \frac{\Delta R}{R}.$$

Оскільки опір магніто резистора збільшується зі збільшенням магнітного поля, а при великих полях крутизна наростання опору постійно зменшується, то максимум магнітної чутливості досягається при малих та середніх значеннях індукції магнітного поля. На рис. 4.19 наведені залежності магніточутливості від індукції при різних температурах для нелегованого евтектичного сплаву InSb-NiSb. Ці залежності дають змогу вибрати попереднє намагнічування магніторезистора з метою отримання максимального значення магніточутливості.

Навантажувальна здатність магніторезистора визначається максимальною температурою перегрівання, який допускається для магніторезистора за умови, що він залишиться робочим. Ця температура дорівнює приблизно 150° , однак вона істотно залежить від умов тепловіддачі.

Як відомо, електронна рухливість в антимоніді індію зменшується при зростанні температури як для власних, так і для слабологованих зразків. Оскільки відносна зміна опору квадратично залежить від рухливості електронів, то збільшення температури приводить до зменшення відносного опору порівняно з

його значеннями при кімнатній температурі. На рис. 4.20 наведена залежність температурного коефіцієнта опору $(\Delta R_B/R_B)/\Delta T$ від магнітної індукції при 22°C.

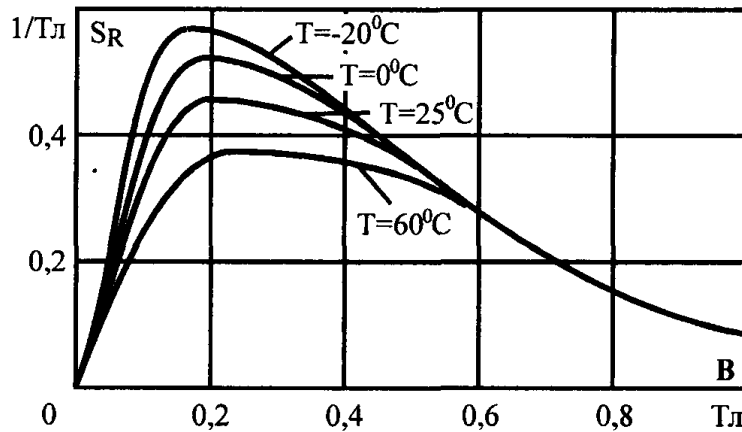


Рис. 4.19. Залежності магніточутливості від індукції магнітного поля сплаву InSb-NiSb

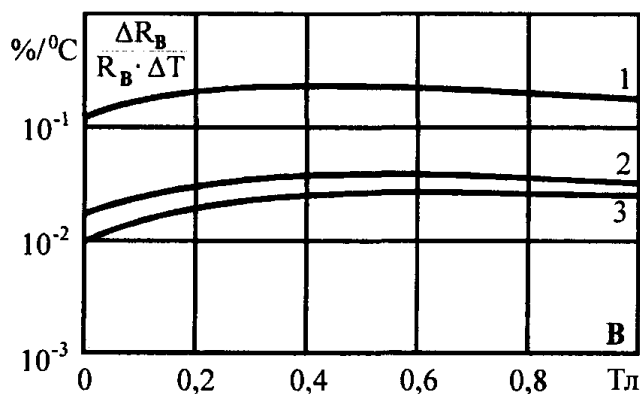


Рис. 4.20. Залежність температурного коефіцієнта опору $(\Delta R_B/R_B)/\Delta T$ від індукції магнітного поля B (позначення 1, 2, 3 – відповідають рис. 4.17)

Іноді, особливо при дослідженнях надпровідності виникає необхідність застосовувати магніторезистори при низьких температурах. На рис. 4.21 наведена залежність відносного питомого опору власного сплаву InSb-NiSb від індукції магнітного поля при кімнатній температурі, при температурах рідкого азоту і рідкого гелію. Максимальна чутливість отримана при температурі рідкого азоту, оскільки подальше охолодження до температури рідкого гелію викликає падіння рухливості. Отже, магнітоопір при температурі -269°C і кімнатній температурі приблизно однаковий. На рис. 4.22 наведена залежність відносного питомого опору легovanого сплаву InSb-NiSb від індукції магнітного поля при кімнатній температурі і при температурі рідкого азоту. Температурний коефіцієнт у даному діапазоні індукції магнітного поля досить малий, тому вхідна потужність на зразку повинна бути достатньо високою. Відхилення відносного питомого опору від лінійності незначне.

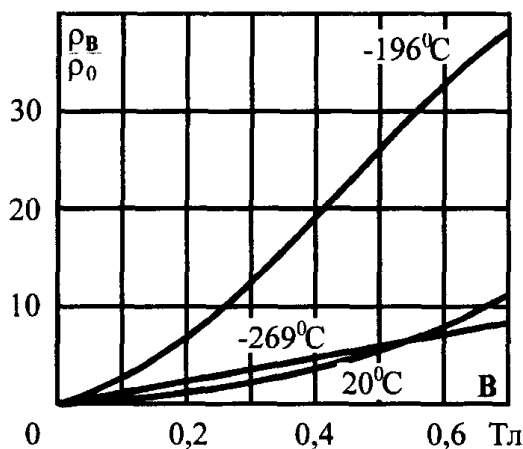


Рис. 4.21. Залежність відносного питомого опору власного сплаву InSb-NiSb від індукції магнітного поля

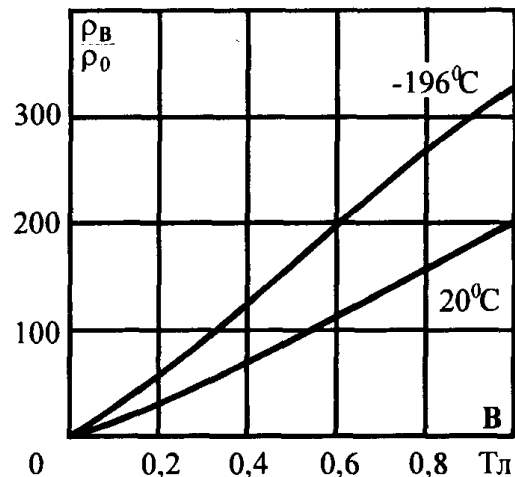


Рис. 4.22. Залежність відносного питомого опору власного сплаву InSb-NiSb від індукції магнітного поля

4.6. Магнітодіоди

На основі магнітодіодного ефекту, описаного у розділі 3.1.4, був запропонований новий сенсор магнітного поля – магнітодіод. Магнітодіод є напівпровідниковим приладом з р-п-переходом і невідпрямним (омічним або антизамикаючим) контактом, між якими знаходиться область високоомного напівпровідника (рис. 4.23,а). Відмінність від звичайних діодів полягає в тому, що магнітодіод виготовляється з високоомного напівпровідника з провідністю, близькою до власної, довжина бази якого d в кілька раз більша від довжини дифузійного зміщення носіїв $L_{n,p}$, тоді як у звичайних діодах $d < L_{n,p}$. У “довгих” діодах під час проходження електричного струму визначальними стають процеси, які залежать від рекомбінації та руху нерівноважних носіїв у базі та на поверхні.

Магнітодіоди працюють при високому рівні інжекції, тобто опір їхньої базової області визначається концентрацією неосновних носіїв заряду, а магніточутливість – магнітодіодним і магнітоконцентраційним ефектами при подвійній інжекції неосновних і основних носіїв заряду, відповідно з переходів $p^+ - n^-$ і $n^+ - p^-$ (рис. 4.23,а) [4.19]. Сила Лоренца відхиляє носії заряду в базі у поперечному напрямку, тим самим збільшуючи опір бази і спадання напруги на ній, що приводить до зменшення спадання напруги на переходах і, відповідно, зменшення інжекції та подальшого збільшення опору бази. Наявність такого додатного зв'язку дає змогу в ідеальному варіанті отримувати достатньо високі значення (до 10^4 В/А · Т) магніточутливості. Опір бази підвищиться і за рахунок підвищення ролі поверхневої рекомбінації носіїв, відхилених до поверхні. Еквівалентну схему магнітодіода можна зобразити у вигляді магніторезистора з послідовно увімкненим підсилювачем. Типова вольт-амперна характеристика магнітодіода зображена на рис. 4.23,б.

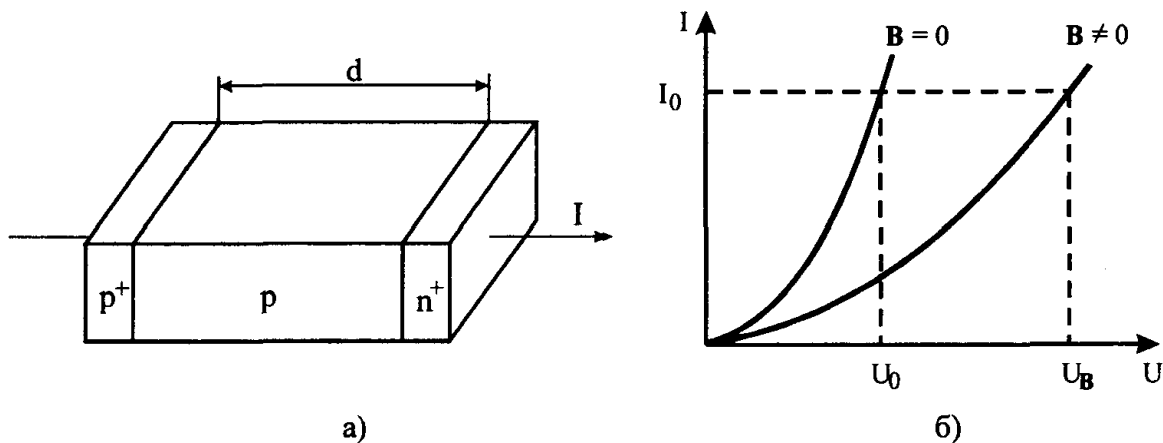


Рис. 4.23. Конструкція (а) і типова ВАХ (б) магнітодіода

Однак при високих значеннях магніточутливості нижня межа напруженості вимірюваного поля для магнітодіодів не менша ніж 30 мТл. Останнє зумовлено високими значеннями температурного коефіцієнта струму (ТКС) та температурного коефіцієнта напруги (ТКН) магнітодіодів. ТКН залежно від режиму роботи становить від $-0,2$ – $+0,05$ В/К, що при вольтовій магніточутливості, наприклад, $S_A = 0,02$ В/Тл, визначає температурну похибку $\Delta_T = (-10 - (+2,5))$ мТл/К. Враховуючи, що вольтова магніточутливість при зменшенні значення індукції поля зменшується, реальний поріг магніточутливості магнітодіодів не менший ніж 30 мТл. Для кожного значення струму, що протікає через магнітодіод, існують значення магнітної індукції, при яких температурна залежність струму в магнітодіодах зменшується із зростанням напруги зміщення. Поблизу цих значень магнітної індукції забезпечується слабка залежність від температури як вольт-амперної характеристики, так і магніточутливості. Тому для кожного типу магнітодіодів існує рекомендована область магнітних полів та зміщень, при яких забезпечується максимальні значення експлуатаційних параметрів.

Однак для промислових магнітодіодів оптимальні значення індукції магнітного поля лежать у межах 80 ... 150 мТл. Принципово зменшення оптимального значення індукції вимірювального поля можливе тільки при збільшенні робочого струму. При цьому безпосереднє збільшення струму обмежується тепловою потужністю, виділеною на магнітодіоді. Так, при $I = 5$ мА перегрівання кристала становитиме 10 – 30 К, що безумовно призводить до значної нестабільності роботи.

Існує ще один суттєвий чинник, що обмежує чутливість магнітодіодів – велике значення початкового зміщення на діоді. Для забезпечення високої чутливості пристрою необхідно сформулювати сигнал зміни вихідної напруги, що характеризується незалежністю від абсолютного значення напруги на діоді. Вимірювальний пристрій повинен містити високостабільні та прецизійні джерело

еталонної напруги, диференціальний підсилювач тощо. Отже, високі значення абсолютної магніточутливості магнітодіодів на практиці використати практично неможливо [4.19].

Основними параметрами магнітодіодів є вольтова та струмова магніточутливості.

Вольтова магніточутливість S_U визначається зміною напруги на магнітодіоді при зміні магнітного поля на 1 Тл і постійному значенні струму через магнітодіод

$$S_U = \left(\frac{\Delta U}{\Delta B} \right)_{I=\text{const}} = \left(\frac{U_B - U_0}{\Delta B} \right)_{I=\text{const}} \approx \frac{d}{L_{n,p}} \cdot \left(Y + \frac{L_{n,p}}{d} - 1 \right) \cdot \frac{c \cdot k \cdot T}{q} \cdot \frac{\Delta L_E}{L_E \cdot \Delta B},$$

де L_E – усереднений шлях, який проходять носії за час життя в напрямку зовнішнього електричного поля; $Y = \frac{q \cdot U}{c \cdot k \cdot T}$ – коефіцієнт нерівноважності за високих рівнів інжекції.

Струмова магніточутливість S_I визначається зміною струму через магнітодіод при зміні магнітного поля на 1 Тл і постійній напрузі на магнітодіоді

$$S_I = \left(\frac{\Delta I}{\Delta B} \right)_{U=\text{const}} = \left(\frac{I_B - I_0}{\Delta B} \right)_{U=\text{const}} \approx j \cdot \frac{d}{L_{n,p}} \cdot \left(Y + \frac{L_{n,p}}{d} - 1 \right) \cdot \frac{c \cdot k \cdot T}{q} \cdot \frac{\Delta L_E}{L_E \cdot \Delta B}.$$

У більшості випадків при великих швидкостях поверхневої рекомбінації спостерігається залежність часу життя носіїв від магнітного поля. Якщо швидкість поверхневої рекомбінації на обох гранях однакова, то час життя носіїв із збільшенням магнітного поля зменшується. Якщо на одній грані швидкість рекомбінації більша, ніж на іншій, то при відхиленні носіїв до першої грані спостерігається зменшення, а при відхиленні до другої грані – збільшення часу життя носіїв. Згідно з цим змінюється і довжина дифузійного зміщення. Якщо зміна ефективного часу життя достатньо велика, то вона може перевищити вплив зміни рухливості та викривлення ліній струму і визначатиме магніточутливість магнітодіода.

Конструкція і технологія магнітодіодів. Для розроблення і виготовлення магнітодіодів необхідно використовувати матеріали з низькою концентрацією власних носіїв зарядів, тобто з великою шириною забороненої зони. Крім цього, бажано використовувати напівпровідники з високою рухливістю носіїв заряду, оскільки ефект магнітоопору пропорційний до квадрата рухливості. Час життя носіїв також повинен бути високим, а концентрація дефектів структури – мінімальною [4.19].

Для виготовлення магнітодіодів в основному використовується високоомний кремній. Ширина його забороненої зони $E_g = 1,12$ еВ, тому при кімнатній температурі питомий опір становить приблизно $10^2 - 10^3$ Ом·м. Це забезпечує отримання достатньо високих рівнів інжекції при високих значеннях

$d/L_{n,p}$ і високій магніточутливості. Однак при великих значеннях $d/L_{n,p}$ отримання високих значень інжекції по всій базі стає неможливим, і поблизу другого контакту з'являється немодульована область з великим опором, що різко зменшує магніточутливість. Оптимальне значення $d/L_{n,p}$ визначається з умов, що концентрація нерівноважних носіїв по всій довжині бази повинна в кілька разів перевищувати концентрацію рівноважних основних носіїв заряду. Тому, чим більший питомий опір напівпровідника, тим більші значення $d/L_{n,p}$ можуть бути використані в магнітодіодах.

Оптимальне значення співвідношення $d/L_{n,p}$ для матеріалів з різними питомими опорами виведене емпірично і становить $(d/L_{n,p})_{\text{opt}} \approx 1,2 + 0,5 \cdot \ln(P \cdot \rho_0)$, де $P = p/S$ – питома потужність, яка розсіюється, S – площа поперечного перетину магнітодіода, ρ_0 – питомий опір базової області.

Недоліком кремнію можна вважати порівняно малі значення рухливості носіїв заряду ($\mu_n = 1,2 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $\mu_p = 0,4 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), що зменшує магніточутливість магнітодіодів, виготовлених на його основі. Однак кремній має високі значення питомого опору, що забезпечує отримання високих рівнів інжекції при великих значеннях співвідношення $d/L_{n,p}$. Оскільки збільшення цього співвідношення суттєво підвищує магніточутливість, кремнієві магнітодіоди виявляються ефективнішими, ніж германієві [4.19].

В наш час для створення магнітодіодів використовують антимонід індію, германій, кремній, арсенід галію. Крім того, інтерес викликають арсенід індію, тверді розчини деяких напівпровідників. Для покращання інжекційних властивостей стає можливим використання гетеропереходів.

Торцеві магнітодіоди Для створення магнітодіодів було випробувано кремній різних марок. Найкращі параметри мають магнітодіоди на основі високоомного кремнію марки КМД-20Б^а р-типу провідності з $\rho \geq 200 \text{ Ом} \cdot \text{м}$ і часом життя носіїв заряду більше ніж 600 мкс. Оскільки під час високотемпературної обробки (більше ніж 1000 К) напівізолюючого кремнію КМД-20Б^а спостерігається зменшення його питомого опору і часу життя носіїв заряду, що різко зменшує магніточутливість магнітодіода, виготовленого на його основі, то для отримання магнітодіодів необхідно користуватися низькотемпературними процесами. Тому найперспективнішою для виготовлення кремнієвих магнітодіодів є технологія іонного легування [4.20].

Торцеві магнітодіоди виготовлялися методами іонного легування і сплавної технології. Використовувалися пластини кремнію КМД-20Б^а з кристалографічною орієнтацією по площині [111] і завтовшки 1 мм. Для створення n-області використовували іони фосфору, а для створення p⁺-області – іони бору. Області n⁺- і p⁺-типу формувалися на протилежних гранях пластини. Для активації впроваджених іонів проводився відпал при температурі 850-900 К в середовищі аргону протягом 30–60 хв. Як контакти до n⁺- і p⁺-областей використовувалися V, Al, Ni.

Для виготовлення торцевих магнітодіодів за сплавною технологією використовувалися такі самі напівпровідникові пластини. Переходи р-п і р⁺-р створювалися на протилежних гранях пластини. Перехід р-п формувався вакуумним напиленням Au+Sb (1 %) з наступним сплавленням при температурі 735 К. Потім методами вакуумного напилення осаджувався Ni. Перехід р⁺-р створювався вплавленням алюмінієвої шайби при температурі 945 К. Омічні контакти до переходів здійснювалися хімічним осадженням Zn з наступним гальванічним осадженням Ni і Sn. Далі пластини розрізаються на елементи розміром 1×0,5×0,5 мм. Електричні виводи реалізовувалися термопаєнням срібних виводів до контактних площинок. Елементи захищалися епоксидною емаллю. Конструкція і ВАХ магнітодіодів наведені на рис. 4.24. У торцевих магнітодіодах конструкція виключає вплив поверхні напівпровідника на їх характеристики, тому вони мають однакову чутливість до магнітної індукції незалежно від її напрямку [4.20].

Планарні магнітодіоди. Такі магнітодіоди виготовляються за планарною технологією. Це дає змогу поряд з іншими перевагами планарної технології отримувати магнітодіоди із захищеними SiO₂ поверхнями кремнію. Планарна технологія дає можливість різними методами обробки протилежних граней кремнієвої пластини створювати на них ділянки з різними швидкостями поверхневої рекомбінації. Наявність на протилежних гранях кремнієвої пластини областей з різними швидкостями рекомбінації зумовлює залежність магніточутливості від напрямку магнітної індукції [4.19].

На асиметрію магніточутливості значною мірою впливають час життя неосновних носіїв заряду τ , довжина d і товщина h бази магнітодіода, швидкості поверхневої рекомбінації s_1 і s_2 на протилежних гранях бази.

Якщо використовувати кремній з відомим часом життя носіїв заряду і технологію, яка забезпечує отримання певних значень s_1 і s_2 , розміри d і h стають основними параметрами, які визначають характеристики магнітодіода.

Для виготовлення магнітодіодів, чутливих до напрямку магнітного поля, основним технологічним процесом є отримання зон зі зниженою швидкістю поверхневої рекомбінації. Зони з підвищеною швидкістю рекомбінації створюються за допомогою порушення структури напівпровідника в локальних ділянках і-шару або на самій поверхні, або біля її межі. Такі порушення створюються піскоструминною обробкою, іонним бомбардуванням, введенням у приповерхневий шар домішок з глибокими рівнями. Для забезпечення малої швидкості поверхневої рекомбінації (менше ніж 0,1 – 1,0 м/с) необхідно створювати межі розділу напівпровідника з діелектриком з малою концентрацією рекомбінаційних центрів і вигином зон, які перешкоджають рухові неосновних носіїв до поверхні. Вигин зон визначається типом і густиною поверхневих станів і зарядів у діелектрику.

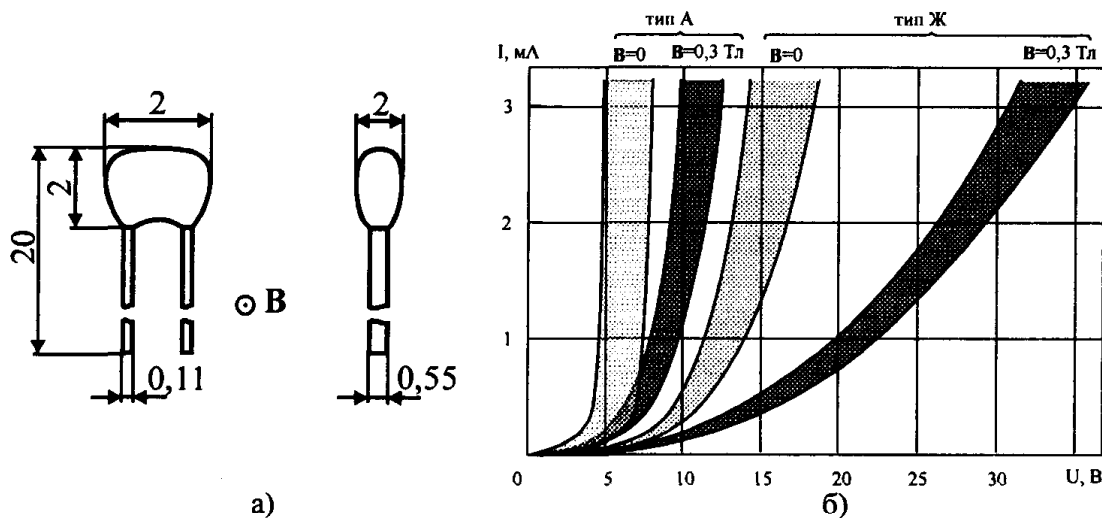


Рис. 4.24. Конструкція (а) і типова ВАХ (б) торцевого магніодіода

Поверхня з малою швидкістю поверхневої рекомбінації створюється низькотемпературною обробкою межі розділу кремнію з оксидом кремнію у відновлювальному середовищі, нанесенням на поверхню кремнію фосфоросилікатного скла, низькотемпературним окисленням, формуванням на межі розділу негативного заряду.

Для виготовлення магніодіодів використовується кремній КМД-20Б^а. Пластини мають кристалографічну орієнтацію по площині [111]. Для пасивації поверхні кремнію і захисту елементів конструкції магніодіода наноситься методом низькотемпературного розкладання (до 775 К) плівка піролітичного тетраетоксисилану $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (два шари загальною товщиною 0,3 – 0,4 мкм). У технології використовуються виключно низькотемпературні процеси, тому що при високих температурах властивості високоомного кремнію можуть дуже змінюватися через появу термоакцепторів [4.21].

Зона з підвищеною швидкістю поверхневої рекомбінації формується грубим шліфуванням грані, протилежної до грані з контактами. Таким методом забезпечується швидкість рекомбінації, більша ніж 20 м/с. На планарній грані швидкість рекомбінації суттєво менша.

Інжектуючий і антизамикаючий контакти створюються за планарно-сплавною технологією. Вплавлення при температурі 875 К напиленого шару алюмінію забезпечує отримання задовільного p^+ - p -переходу, а прогрівання при температурі 740 К сплаву золота з 1 % сурми формує p - n -перехід. На сьогодні однозначного визначення довжини базової області при планарній технології немає. У таких магніодіодах мінімальна відстань між краями контактних ділянок становить 0,8 мм, а між їхніми центрами – 1,3 мм.

Кожному значенню довжини бази відповідає оптимальне значення товщини магніодіода, яке забезпечує максимальну магніточутливість. Підбір значень d і h

для отримання магнітодіодів з прямим спаданням напруги 4 – 15 В і, відповідно, струмом 3 мА можна провести за допомогою рис. 4.25.

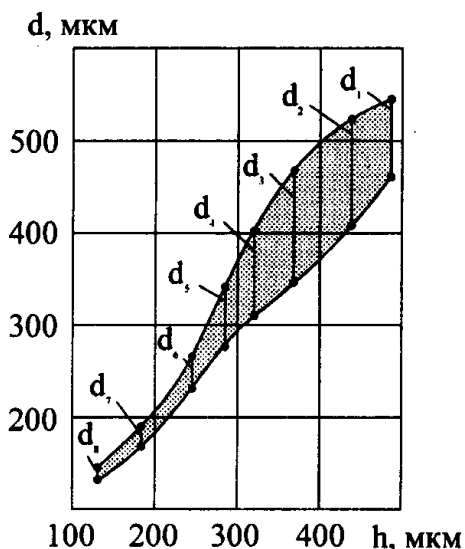


Рис. 4.25. Залежності відстані між контактами d від товщини пластини h (заштрихована ділянка відповідає значенням з напругою 4 – 15 В і струмом 3 мА)

Конструкції і типові характеристики магнітодіодів наведені на рис. 4.26. У магнітодіодах описаних типів p^+ - p - і p - n -переходи можуть також виготовлятися методом іонного легування. Вольт-амперні характеристики магнітодіодів, виготовлених іонним легуванням, практично не відрізняються від ВАХ магнітодіодів, виготовлених методами планарно-сплавної технології.

Планарні магнітодіоди з металевим контактом. У розглянутих вище магнітодіодах нерівноважна провідність створювалася інжекцією нерівноважних носіїв прямо зміщеним p - n -переходом. Інжектувати нерівноважні носії може і контакт метал-напівпровідник при відповідному співвідношенні різниці робіт виходу. Сам метал може інжектувати як дірки, так і електрони, оскільки вище від рівня Фермі рівні заповнені дірками, а нижче – електронами. Однак, ефективніша інжекція забезпечується протягом виникнення у напівпровіднику інверсного шару під дією контактної різниці потенціалів. В цей час основний спад напруг існуватиме на цьому індукованому контактною різницею потенціалів p - n -переході, який і забезпечить інжекцію носіїв при прямому зміщенні. У напівпровіднику з вихідною провідністю, близькою до власної, легко отримати в інверсному шарі набагато більшу концентрацію основних носіїв, порівняно з концентрацією в базовій області, тобто створити несиметричний p - n -перехід і забезпечити умови односторонньої інжекції з інверсного шару в базову область. Отже, на основі таких структур можна створити високоефективні магнітодіоди [4.19].

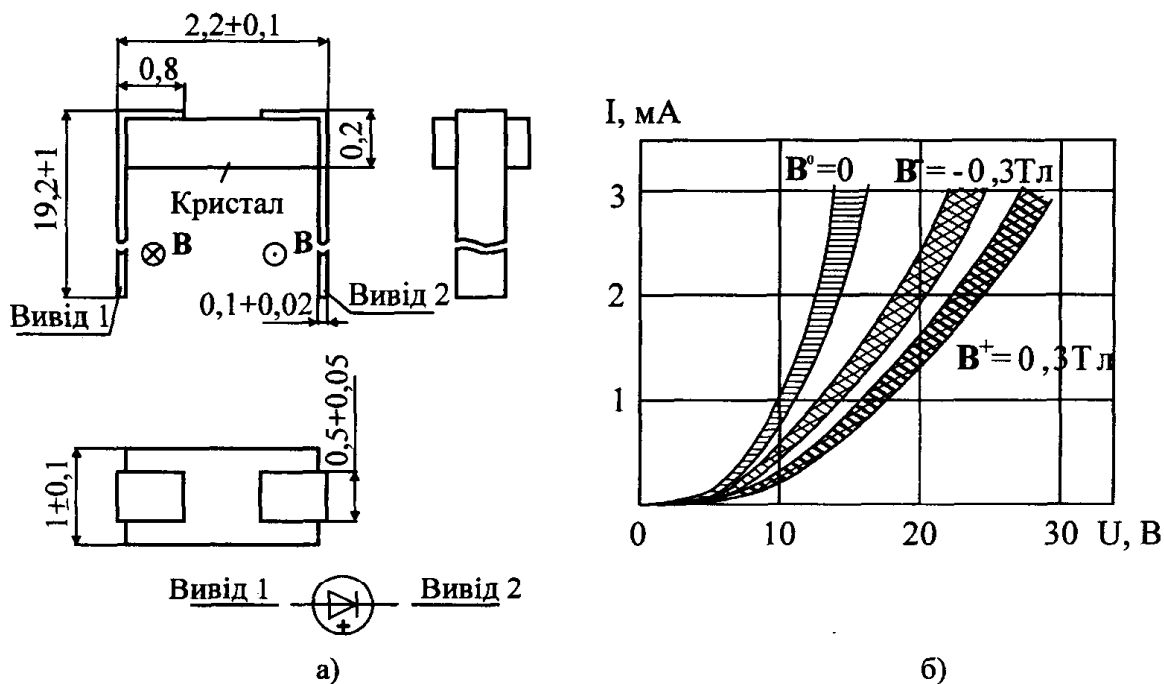


Рис. 4.26. Конструкція (а) і типова ВАХ (б) планарного магніодіода

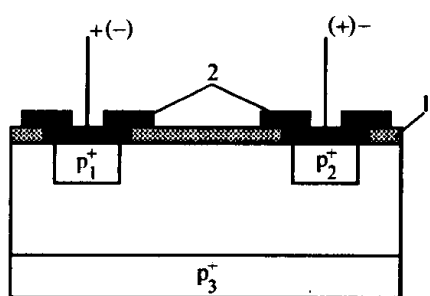
Одним з металів, найбільш подібних на кремній як за різницею робіт виходу, так і за технологією виготовлення, є алюміній. Робота виходу електронів з алюмінію становить 3,74 еВ, тоді як для кремнію р-типу вона становить 4,6 еВ. З цієї причини на поверхні кремнію р-типу, яка межує з алюмінієм, повинен створюватися інверсний шар з високою концентрацією електронів. Це дасть можливість отримати малі зворотні струми і високу ефективність інжекції електронів при прикладанні від'ємної напруги зміщення до алюмінію. В симетричних структурах, у яких обидва контакти створені напиленням алюмінію на кремній р-типу, прикладена зовнішня напруга практично повністю падає на контакті, зміщеному в зворотному напрямку, як і в будь-якій транзисторній структурі. Тому створити на ньому помітну нерівноважну провідність практично неможливо. Однак добрі випрямні властивості контакт алюмінію з р-кремнієм має тільки за малої концентрації акцепторів у вихідному матеріалі. Якщо рівень легування високий, то інверсний шар виявляється дуже тонким і вже при невеликих зворотних зміщеннях протікання через нього струму визначається тунельним ефектом, його опір зменшується, тому основне зміщення відбувається на прямозмщеному р-п-переході. При високому рівні початкового легування неможливо створити високі рівні інжекції в базовій області і, відповідно, забезпечити високу магніточутливість.

Отже, для симетричного магніодіода з металевим контактом була вибрана конструкція, зображена на рис. 4.27. На кремнієвій р-пластині типу КМД-20Б^а

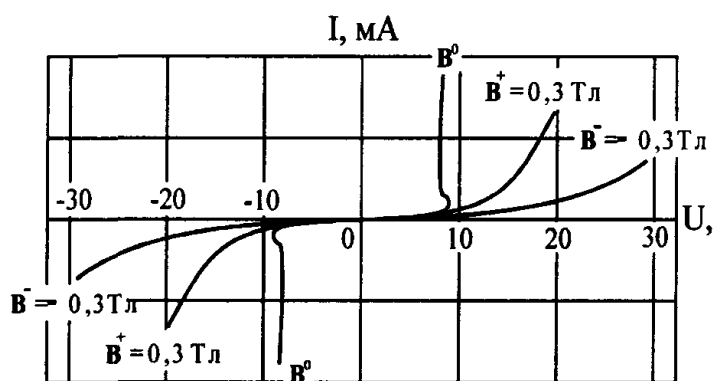
легуванням алюмінієм створюються сильнолеговані області p_1^+ і p_2^+ площею $0,32 \text{ мм}^2$. Потім на ці області у вакуумі напилюється алюміній так, щоб повністю закрити p_1^+ і p_2^+ -області і невеликі ділянки вихідного напівпровідника, які межують з цими областями. Площа напиленого алюмінію становить $0,56 \text{ мм}^2$, відстань між краями напиленого алюмінію $470 - 500 \text{ мкм}$. Вибір параметрів d і h здійснюється аналогічно, як і для попередніх типів магнітодіодів. У такій структурі в прямому напрямку основний струм протікає через контакт металу з вихідним р-напівпровідником, а в зворотному – через контакт металу з p^+ -областю. Цим досягається можливість пропускання великих інжекційних струмів і, відповідно, високих рівнів інжекції і значної магніточутливості. Для зменшення швидкості поверхневої рекомбінації на протилежній грані кремнієвої пластини створюється збагачений p_3^+ -шар, який забезпечує значну різницю в магніточутливості залежно від напрямку магнітного поля.

Вказана технологія порівняно з технологією виготовлення торцевих і звичайних планарних магнітодіодів, значно спрощує технологічний процес виготовлення, забезпечуючи високий відсоток виходу придатних приладів. Оскільки структура даних магнітодіодів симетрична, при протилежних напрямках струму вольт-амперних характеристик (ВАХ) і магніточутливість приблизно однакові (рис. 4.27,б).

Випускається також модифікація планарних симетричних магнітодіодів, конструкція і ВАХ яких наведені на рис. 4.28.



а)



б)

Рис. 4.27. Конструкція (а) і ВАХ (б) симетричних магнітодіодів при $B = \pm 0,3 \text{ Тл}$: 1 – шар SiO_2 , 2 – електрод Al

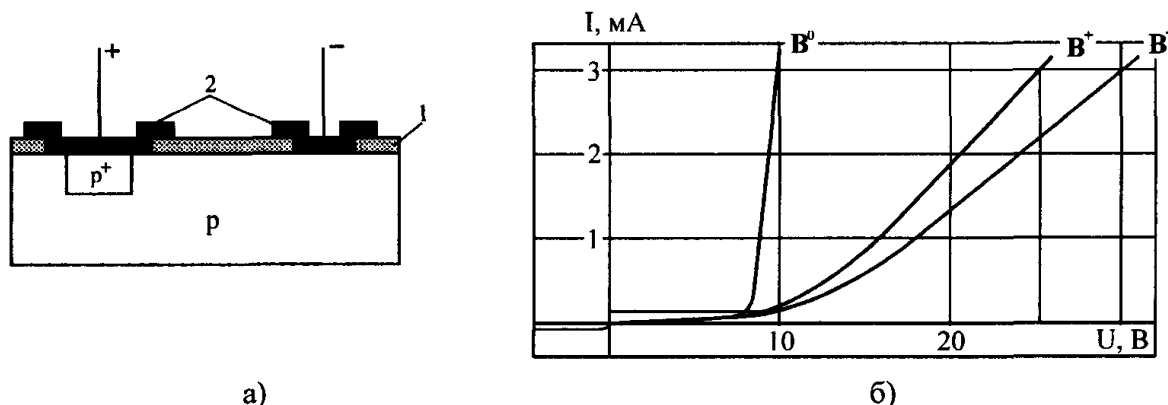


Рис. 4.28. Конструкція (а) і ВАХ (б) модифікованих планарних магніодіодів

Полярні магніодіоди. У магніодіодах планарної топології магніточутливість залежить від напрямку магнітного поля. У магнітному полі, спрямованому так, що носії відхиляються до грані, на якій розміщені контакти, відбувається збільшення рекомбінації носіїв на цій грані. Одночасно їх шлях від р-п-переходу до другого контакту скорочується. При протилежній полярності магнітного поля рекомбінація на планарній грані суттєво зменшується. Залежно від топології магніодіода, швидкості поверхневої рекомбінації, товщини напівпровідникової пластини, питомого опору і часу життя носіїв в базовій області магніточутливість буде більшою при тій чи іншій полярності магнітного поля [4.22].

Якщо створити на планарній грані високу швидкість поверхневої рекомбінації, то при певному підборі геометричних і електрофізичних параметрів можна виготовити магніодіоди в яких при відхиленні носіїв у протилежний від планарної грані бік вплив зростання ефективного часу життя носіїв внаслідок зменшення ролі поверхневої рекомбінації буде більшим, ніж вплив видовження ліній струму. Магнітне поле такої полярності буде не зменшувати струм магніодіода, а збільшувати його. Магнітне поле протилежної полярності, в свою чергу, буде зменшувати струм магніодіода. Магніодіоди, в яких знак зміни струму залежить від напрямку магнітного поля, називаються полярними. Одним із найзручніших методів забезпечення полярної магніточутливості є використання для магніодіодів тонких ($h < L_{n,p}$) напівпровідникових пластин і забезпечення на грані, протилежній планарній, високої швидкості поверхневої рекомбінації. Зі збільшенням магнітного поля ефект полярної магніточутливості поступово зникає, тобто в сильних полях струм магніодіода зменшується при будь-якій полярності, що пов'язано із закручуванням ліній струму під дією сильних магнітних полів. Однак збільшення співвідношення $d/L_{n,p}$ розширює діапазон значень індукції магнітного поля, при яких спостерігається полярна магніточутливість.

Полярні магнітодіоди виготовляються на основі кремнію р-типу ($\rho \approx 5 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, $\tau < 30 \text{ мкс}$). Для отримання області з підвищеною швидкістю поверхневої рекомбінації поверхня пластини піддається піскоструминній обробці. Протилежна поверхня полірується і травиться розчином СР4 або термічно окислюється для отримання області з пониженою швидкістю рекомбінації.

Полярні магнітодіоди виготовляються також і за технологією іонного легування з кремнію р-типу з такими параметрами: питомий опір $\geq 200 \text{ Ом м}$, довжина дифузійного зміщення $(5 - 9) \cdot 10^{-4} \text{ м}$. Вони мають структуру p^+-p-n типу. Область із зниженою швидкістю рекомбінації на планарній грані створюється після хіміко-динамічного полірування обробкою в біхроматі калію до створення окислу або нанесенням піролітичним методом плівки оксиду алюмінію. Висока швидкість на протилежній грані створюється нанесенням шару металу.

Магнітодіоди із захисною плівкою з оксиду алюмінію на планарній грані мають вищу магніточутливість при обох полярностях магнітного поля, ніж магнітодіоди із захисною плівкою з оксиду кремнію.

Типова вольт-амперна характеристика кремнієвого магнітодіода з полярною магніточутливістю зображена на рис. 4.29,а. Залежність струму від напруги при малих зміщеннях близька до лінійної. У робочій області струмів ВАХ можна апроксимувати степеневим законом $I \sim U^n$, показник степеня $n > 2$. Показник степеня n залежить від топології магнітодіода, його товщини і відстані між контактами, від напрямку і значення індукції магнітного поля.

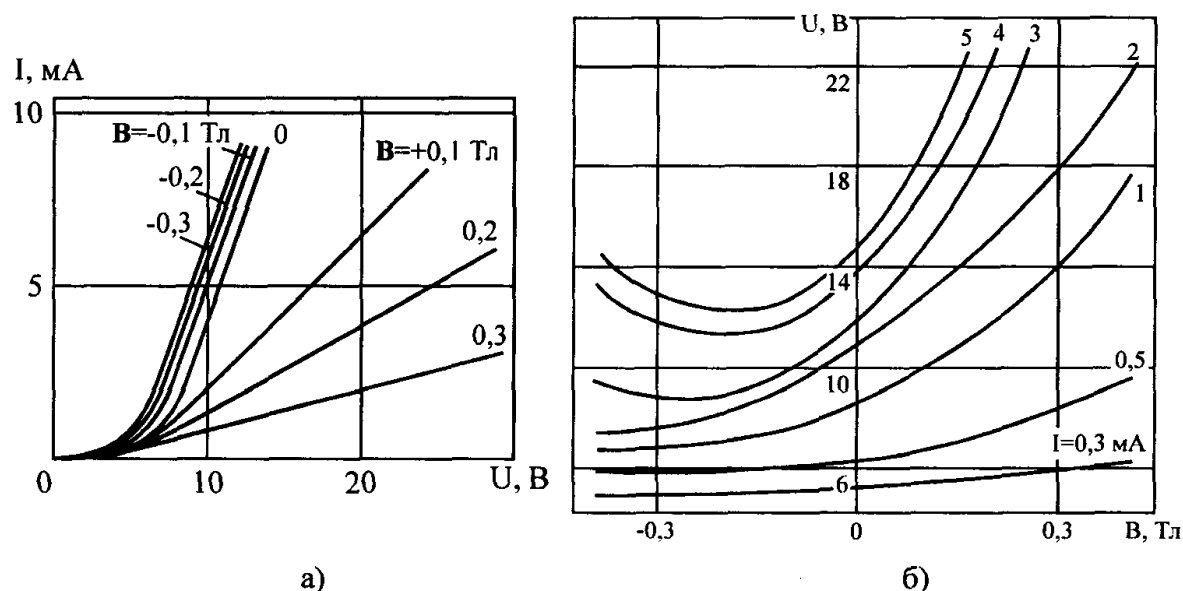


Рис. 4.29. Вольт-амперна (а) і вольт-теслова (б) характеристики полярного магнітодіода

Полярна магніточутливість спостерігається в широкому діапазоні струмів і значень індукції магнітного поля. Зі збільшенням індукції магнітного поля

діапазон струмів з полярною магніточутливістю зменшується, аналогічно зростання струму магнітодіода зменшує діапазон значень індукції магнітного поля з таким ефектом (рис. 4.29,б). При малих значеннях індукції магнітного поля $B < 0,1$ Тл від'ємна і додатна магніточутливості приблизно однакові. Мінімум вольт-теслової характеристики полярних магнітодіодів зміщений у діапазон від'ємних значень індукції магнітного поля.

Магнітодіоди з ефектами порогового перемикання і "пам'яті". Шари халькогенідних напівпровідникових стеклок між металевими електродами мають симетричні вольт-амперні характеристики з ділянками від'ємного диференційного опору, які розділяють два можливі стійкі стани – високоомний і низькоомний. При певних складах таких халькогенідних стеклок ці структури після переходу в низькоомний стан залишаються в ньому і після зняття напруги, тобто в них спостерігається ефект "пам'яті". Перепад опорів у високоомному і низькоомному станах може перевищувати 3 – 4 порядки при відношенні порогової напруги до залишкової до 50 – 100 разів. Ефекти перемикання і "пам'яті" визначаються об'ємними процесами і не пов'язані з існуванням р-п- і гетеропереходів [4.19].

Використання халькогенідних стеклок дає змогу створювати магніто діоди з ефектами порогового перемикання і "пам'яті". Базовою основою для таких магнітодіодів є планарні магнітодіоди. На р-п-перехід напильється шар халькогенідного скла необхідного складу. Потім на цей шар наносять шари молибдену і алюмінію, а на р⁺-шар другого контакту – алюміній (рис. 4.30).

Як халькогенідні напівпровідникові стекла в магнітодіодах використовують $\text{Si}_{12}\text{-Ge}_{10}\text{-As}_{30}\text{-Te}_{48}$ або $\text{Ga}_{12}\text{-Ge}_{6,5}\text{-Si}_{6,5}\text{-As}_{25}\text{-Te}_{50}$. Порогова напруженість електричного поля, яке забезпечує перемикання у провідний стан, $10^7 - 10^8$ В/м, час перемикання – 10^{-9} с при часі затримки – 10^{-6} с. Час затримки зменшується зі збільшенням напруги зміщення. Напруга вмикання, залишкова напруга і опір у низькоомному стані сильно залежать від індукції магнітного поля. Вольт-амперні характеристики таких магнітодіодів симетричні (рис. 4.31).

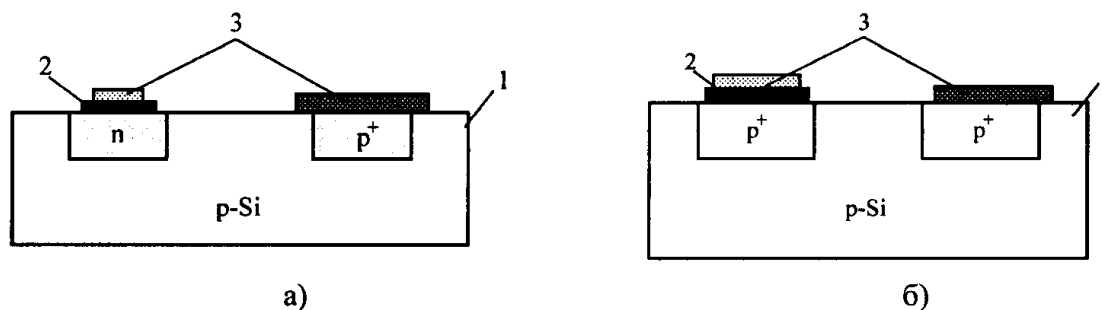


Рис. 4.30. Структура магнітодіода з аморфно-кристалічним гетеропереходом: а) на базі звичайного планарного магнітодіода; б) на базі планарного магнітодіода з металевим контактом: 1 – база кремнію р-типу, 2 – шар халькогенідного скла, 3 – металеві контакти

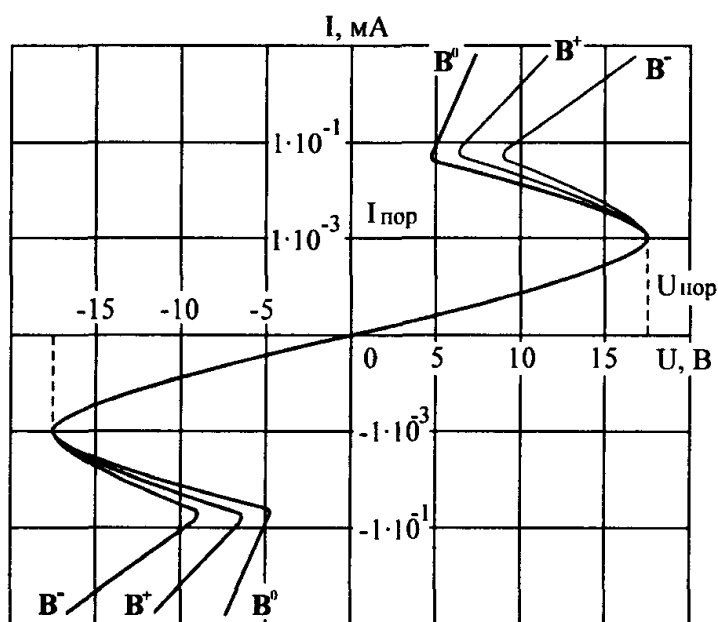


Рис. 4.31. Симетричні ВАХ магнітодіодів з пороговим перемиканням при відсутності магнітного поля B^0 , в полі, коли носії відхиляються до планарної грані B^- і в протилежному напрямку B^+

На рис. 4.32 зображені вольт-амперні характеристики магнітодіодів, створених на основі планарних магніто діодів, за відсутності магнітного поля і в магнітному полі 0,3 Тл. Порогова напруга 28 – 36 В. Вольт-амперна характеристика до перемикання лінійна. Час перемикання магнітодіода менший ніж 1 мкс. Стан з низьким опором після перемикання залишається і після зняття напруги. Напруга перемикання і параметри після перемикання залежать не тільки від індукції магнітного поля, але й від напрямку.

Оскільки магнітодіод з шаром халькогенідного скла зберігає інформацію про провідний стан і при нульовому зміщенні, він може бути використаний як елемент пам'яті в магнітокерованих схемах. Повний опір магнітодіода з халькогенідним склом у провідному стані на 1 – 2 порядки перевищує опір магнітодіода без цього шару.

На базі планарного магнітодіода напиленням халькогенідного скла системи Te-Se на всю поверхню створено фоточутливий магнітодіод з пам'яттю.

Ефект “пам'яті” в шарах халькогенідних стекол пояснюється проростанням кристалізуючого “шнура” від негативно зарядженого контакту до позитивного. Провідність цих з'єднань у кристалічному стані набагато вища, ніж в аморфному. Коли “шнур” досягає протилежного металевого контакту, встановлюється низькоомний стан. “Шнур” зберігається і без прикладання напруги зміщення, що й забезпечує ефект “пам'яті”. Отже, наявність двох метастабільних станів магнітодіодів з шаром халькогенідних стекол пов'язана з фазовим переходом в об'ємі шару. Стирання пам'яті, тобто перехід з низькоомного у високоомний стан, забезпечується подаванням короткого імпульсу струму тривалістю близько 10^{-5} с. Такий струм проходить по провідному каналу, розігріває і розплавляє його.

Протягом швидкого подальшого охолодження він не встигає закристалізуватися і речовина залишається в аморфному стані з низькою провідністю.

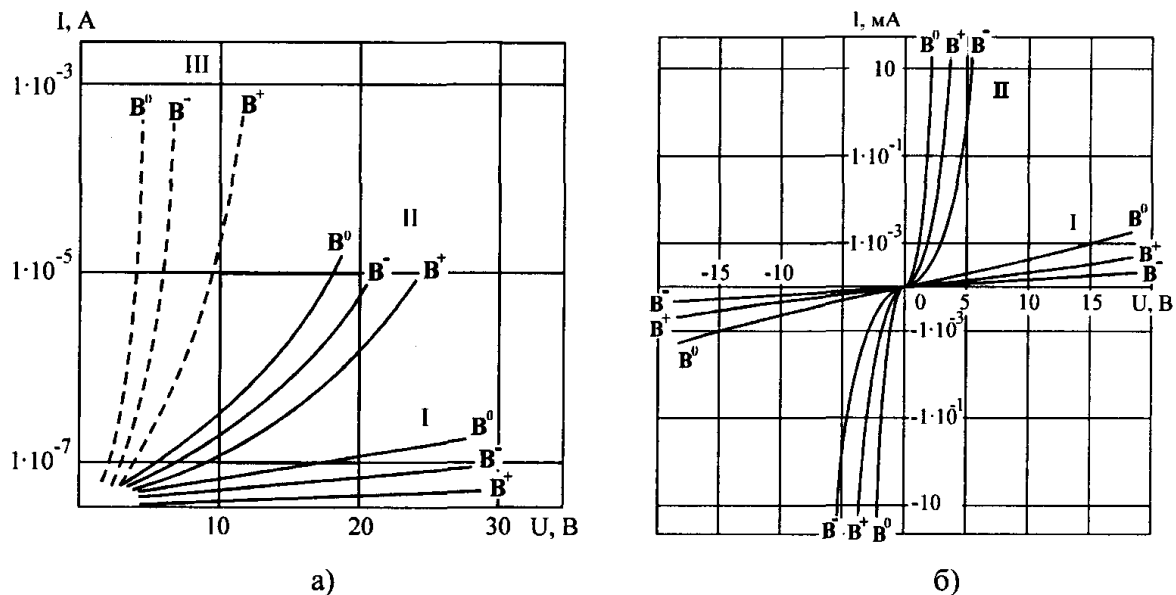


Рис. 4.32. Типові ВАХ магнітодіодів з пам'яттю за відсутності магнітного поля і в полі з різними напрямками: а) на базі планарного магнітодіода; б) на базі модифікованого симетричного магнітодіода: – високоомний стан халькогенідного скла, II – низькоомний стан халькогенідного скла, III – без шару халькогенідного скла

Інтегральні магнітодіоди. Як зазначалося вище, магнітодіоди (МД) виготовлялися, в основному, на високоомному кремнії або германії, мали великі розміри і відрізнялися неможливістю інтеграції в інтегральні схеми з технологічної і конструктивної точки зору. Сучасні магнітодіоди працюють на магнітоконцентраційному ефекті і створюються за стандартними КМОН- (комплементарна метал-оксид-напівпровідник) та КНС- ("кремній на сапфірі") технологіями і, відповідно, можуть входити до складу сенсорних пристроїв, виготовлених за даними технологічними циклами [4.23].

Швидкості поверхневої рекомбінації s_1 і s_2 повинні сильно відрізнятися одна від одної і задовольняти співвідношення:

$$s_1 \gg \frac{L_p}{\tau_p} \gg s_2,$$

де L_p і τ_p – дифузійна довжина і час життя дірок в об'ємі бази, відповідно. При цьому питома магніточутливість магнітодіода дорівнюватиме:

$$S_S = \frac{\mu_n + \mu_p}{2 \cdot \Phi_T} \cdot E_x \cdot \frac{L_p}{b} \cdot \frac{1 - \text{ch}^{-1}(b/L_p)}{1 - b/L_p},$$

де μ_n і μ_p – рухливості електронів і дірок, відповідно, ϕ_T – тепловий потенціал, E_x – напруженість електричного поля в базі, b – товщина бази магнітодіода (рис. 4.33). Максимальна чутливість досягатиме 100 В/Тл при товщинах бази $b = 1,5 \cdot L_p$. У випадку відхилення електронно-діркової плазми за рахунок дії сили Лоренца до однієї з граней кількість носіїв змінюється через зміну ефективної швидкості рекомбінації, впливаючи при цьому на опір бази.

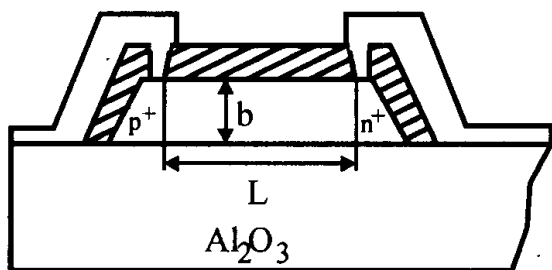


Рис. 4.33. Конструкція магнітодіода на основі КНС-технології

У магнітодіодах на КНС межі розділу Si-SiO₂ і Si-Al₂O₃ (рис. 4.33) мають значення меж з малою і високою швидкістю рекомбінації, відповідно. Ці величини відрізняються більш як на два порядки. Такі МД працюють в експоненціальному, омичному, напівпровідниковому, діелектричному та дифузійному режимах. Найбільша чутливість у слабких магнітних полях спостерігається в напівпровідниковому режимі при високих рівнях інжекції. ВАХ такого режиму має вигляд

$$I = \frac{9}{8} \cdot q \cdot n_0 \cdot \mu_n \cdot \tau_{\text{eff}} \cdot \frac{U^2}{d^3},$$

де n_0 – вихідна концентрація основних носіїв заряду в базі, τ_{eff} – ефективний час життя носіїв в базі:

$$\tau_{\text{eff}} \sim (s_2 \cdot B \cdot U)^{-1},$$

де s_2 – швидкість рекомбінації на межі Si-Al₂O₃. Експериментальні значення τ_{eff} не перевищують 1 нс за відсутності магнітного поля, тому магнітодіоди на КНС в принципі можуть працювати в широкому діапазоні частот – від 0 до 10⁸ Гц.

У реальних магнітодіодах, виконаних на плівці Si (100) завтовшки 0,7 мкм, досягнута максимальна чутливість 14 В/Тл та відносна 13 %/Тл при струмах живлення 1 мА, довжині і ширині бази 50 мкм, вихідній концентрації домішок $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ і дифузійній довжині дірок у базі 1 мкм. Висока чутливість спостерігається при концентрації електронів в базі $2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Теоретичне значення порога чутливості магнітодіода на КНС при відношенні сигнал/шум, який дорівнює 1 досягає 10⁻⁹ Тл, коли частоти 0,1 – 10⁵ Гц, а еквівалентний температурний дрейф – 10⁻³ Тл/К. Експериментальне дослідження шумів у магнітодіоді в діапазоні частот від 0 до 10⁵ Гц показало, що співвідношення

сигнал/шум та температурний дрейф суттєво залежать від довжини бази, значення початкової концентрації носіїв, температури, індукції магнітного поля, що дуже обмежує використання такого магнітодіода. Поріг чутливості досягав 10^{-7} Тл при довжині і ширині бази, відповідно, 10 і 50 мкм і абсолютній чутливості 10 В/Тл. При цьому шуми зростали зі збільшенням довжини бази і напруги на ній та зі зменшенням концентрації домішки в базі і її ширини. Зменшення температури та індукції магнітного поля збільшувало спектральну густину шумів і магніточутливість.

Різновидом магнітодіода на КНС є магнітодіод з бар'єром Шотткі, робота якого базується на модуляції зворотного струму переходу Шотткі, сформованого в області бази магнітодіода при відхиленні до нього електронно-діркової плазми прикладеним магнітним полем. Такий МД має чутливість 10 В/Тл при чутливості магнітодіода на КНС 1 В/Тл.

Основним недоліком магнітодіодів на КНС є їхня висока собівартість внаслідок використання дорогих вихідних матеріалів. Дешевшою і більш поширеною є КМОН-технологія, тому КМОН магнітодіоди (рис. 4.34) перспективніші. Робочою областю таких магнітодіодів є n^- -кишеня, сформована методом іонної імплантації в p -підкладку, а межею з великою швидкістю рекомбінації – межа p - n переходу робоча область–підкладка, який увімкнено у зворотному напрямку. На цій межі відбувається збирання носіїв, швидкість рекомбінації поблизу неї безмежно велика. Магнітодіод з площею емітера 18×28 мкм, довжиною бази 14–136 мкм, шириною 50 мкм і початковою концентрацією носіїв 10^{21} м^{-3} має чутливість до 25 В/Тл. Він працює в режимі сильної інжекції, інформаційним параметром служать вхідні ВАХ переходу емітер–база [4.23].

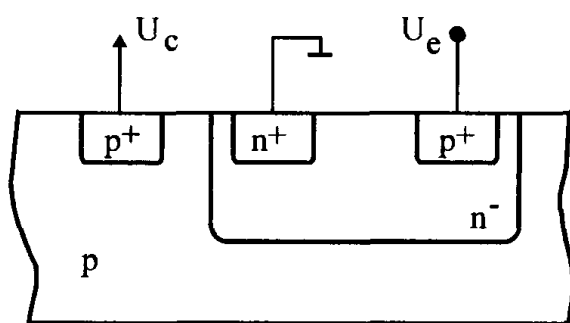


Рис. 4.34. Конструкція магнітодіода на основі КМОН-технології

Характеристики магнітодіодів. Вольт-амперні характеристики і магніточутливість. В кремнії, який використовується для створення магнітодіодів, концентрація дірок ($\sim 10^{17} \text{ м}^{-3}$) значно перевищує концентрацію електронів ($\sim 10^{15} \text{ м}^{-3}$), тому при малих рівнях інжекції електрони і дірки у схрещених електричних і магнітних полях, відхиляючись до однієї і тієї ж грані магнітодіода, створюють позитивний заряд. Виникаюче поле Холла, нейтралізує дію магнітного поля. При високих рівнях інжекції концентрації електронів і дірок

стають однаковими. У цьому випадку поле Холла мале, і спостерігається значна зміна ВАХ у магнітному полі.

Якщо рівні інжекції малі, залежність струму від напруги магнітодіодів торцевих і планарних магнітодіодів має експоненціальний характер і наближено може бути описана

$$I = I_c \cdot \left(\exp\left(\frac{q \cdot U}{c \cdot k \cdot T}\right) - 1 \right), \quad (4.22)$$

де $c = 2 \cdot \frac{b + ch(d/L)}{b + 1}$; $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$; d – довжина бази, $L_{eff} = L_{n,p} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot b}{b + 1}}$ – ефективна

довжина дифузійного зміщення, $L_{n,p}$ – довжина дифузійного зміщення, μ_n μ_p – рухливості електронів і дірок, відповідно.

Залежність свідчить про дифузійне перенесення носіїв у цьому діапазоні струмів. При середніх і високих рівнях інжекції, опір всієї бази може дорівнювати опору р-п-переходу, спостерігається степенева залежність струму від напруги, що підтверджує переважаючу роль дрейфу. Залежно від рівня інжекції показник степеня набуває значення від 3 до 7. При високих рівнях інжекції залежність струмів від напруг знову близька до експоненціальної. Обчислюючи c за нахилом кривої $\ln I = f(U)$, можна визначити співвідношення $d/L_{n,p}$ і ефективну довжину дифузійного зміщення. Для кремнієвих магнітодіодів $c \approx 10^2$. За цими даними ефективна довжина дифузійного зміщення цих магнітодіодів становить $7 - 9 \cdot 10^{-5}$ м, час життя неосновних носіїв заряду приблизно 20 – 30 мкс.

Симетричні магнітодіоди відрізняються від торцевих і планарних магнітодіодів симетричністю конструкції, що забезпечує отримання практично незалежних від знака прикладеної напруги вольт-амперних характеристик (рис. 4.35,а). Крім цього, у таких магнітодіодах швидкість поверхневої рекомбінації на поверхні з контактами s_1 , яку ми називаємо планарною гранню, значно більша від швидкості поверхневої рекомбінації на протилежній грані s_2 . Така різниця властивостей граней приводить до різного впливу на струм магнітних полів протилежних напрямків. Магнітне поле, яке відхиляє носії до планарної грані \mathbf{B}^- , зменшує струм сильніше ніж магнітне поле протилежного напрямку \mathbf{B}^+ . Різниця тим більша, чим більша різниця швидкостей поверхневої рекомбінації на протилежних гранях.

У симетричних і модифікованих магнітодіодах при малих зміщеннях струм протікає через шунтуючу р-п-перехід p^+ -область, при цьому інжекція практично відсутня і ВАХ лінійна. Якщо збільшити зміщення, то все більша частина струму починає протікати через безпосередній контакт алюмінію з вихідним напівпровідником. Внаслідок цього збільшується інжекція і починає різко зменшуватися опір бази магнітодіода, що приводить до появи області від'ємного опору на вольт-амперній характеристиці (рис. 4.35,б). Після області від'ємного

опору диференційний опір практично дорівнює нулю і ВАХ вироджується у вертикаль [4.19].

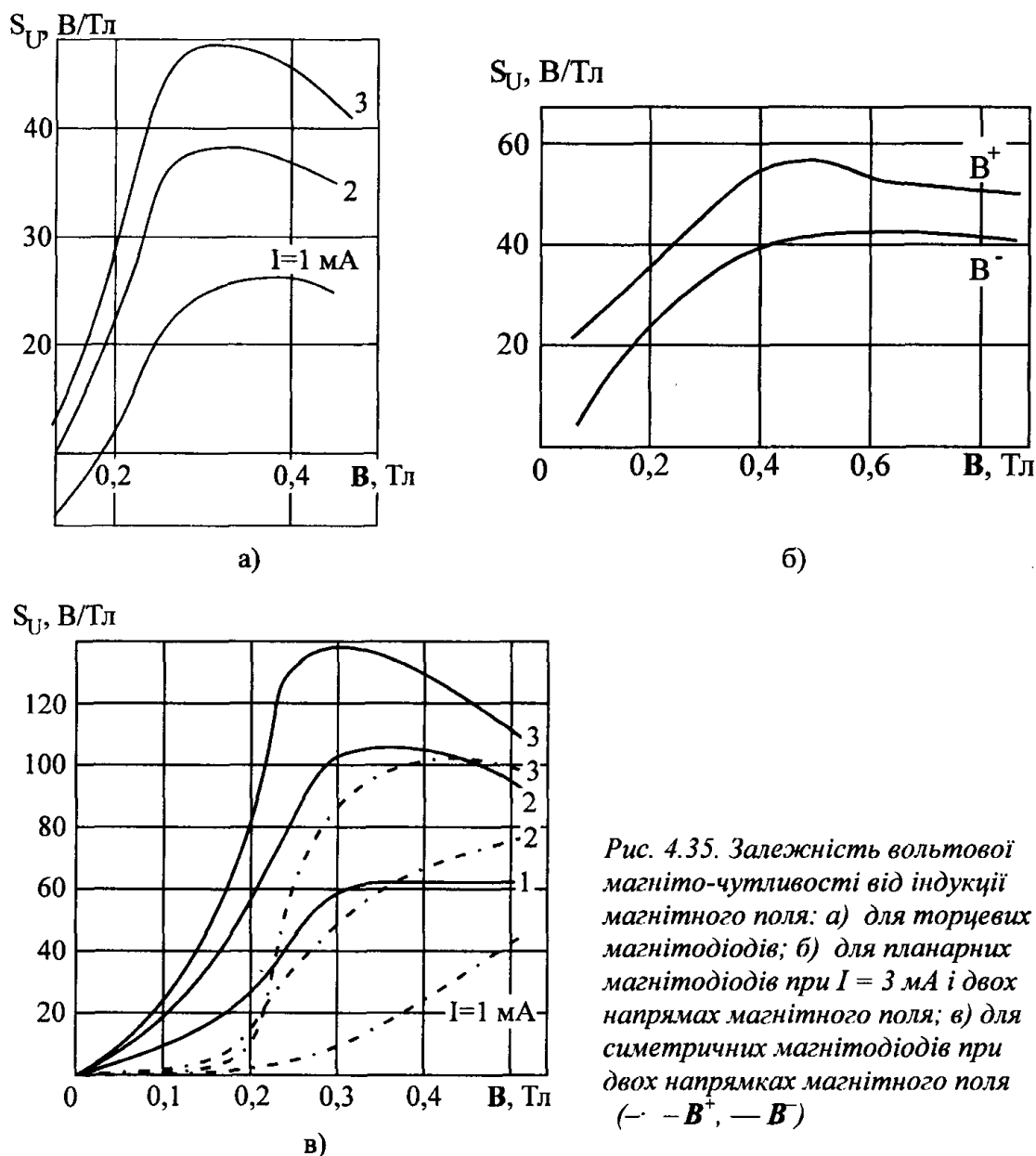


Рис. 4.35. Залежність вольтової магніто-чутливості від індукції магнітного поля: а) для торцевих магнітодіодів; б) для планарних магнітодіодів при $I = 3$ мА і двох напрямках магнітного поля; в) для симетричних магнітодіодів при двох напрямках магнітного поля ($- \cdot - B^+$, $- B^-$)

Найсильніша залежність струму від магнітного поля спостерігається на ділянці від'ємного опору і на ділянці вертикалі. Із зростанням магнітного поля від'ємний опір зникає.

Вольт-амперна характеристика магнітодіодів залежить від відстані між контактами і товщини базової ділянки. Збільшення відстані між контактами удвічі збільшує пряме падіння напруг у кілька разів, а збільшення товщини пластини помітно зменшує його.

Асиметрія залежності магніточутливості від напрямку магнітного поля в симетричних магнітодіодах забезпечується як конструкцією самих приладів, так і однаковою обробкою протилежних граней пластини [4.24]. Ступінь асиметрії магніточутливості визначається величиною

$$\Delta S_U = \Delta S_U^+ - \Delta S_U^- = \frac{U^+ - U^-}{\Delta B}.$$

Залежність струму від напрямку магнітного поля для симетричних магнітодіодів пов'язана з тим, що при відхиленні носіїв до грані з контактами зростає роль поверхневої рекомбінації. Це приводить до зменшення ефективного часу життя нерівноважних носіїв заряду і значного зменшення нерівноважної провідності і, відповідно, струму. При протилежному напрямку магнітного поля носії заряду відхиляються до протилежної грані з малою швидкістю поверхневої рекомбінації, тому час життя практично не зменшується. Він може навіть збільшуватися, оскільки зменшується роль грані з високою швидкістю рекомбінації. Оскільки для планарних і симетричних магнітодіодів ділянка з малою швидкістю рекомбінації розташована на грані з контактами, то для них при різних напрямках магнітного поля спостерігається протилежна картина: при відхиленні носіїв до поверхні з контактами струм збільшується.

Вольтова магніточутливість магнітодіодів із зростанням індукції магнітного поля спочатку зростає, при великих магнітних полях прямує до насичення і надалі починає зменшуватися (рис. 4.35). Для планарних і симетричних магнітодіодів завжди $S_U^+ > S_U^-$, а для модифікованих магнітодіодів $S_U^+ < S_U^-$. Із зростанням індукції асиметрія вольтової магніточутливості $\Delta S_U = S_U^+ - S_U^-$ зменшується. Збільшення струму через магнітодіод веде до зростання вольтової магніточутливості. При малих струмах ($I \leq 1$ мА) і малих значеннях індукції для планарних магнітодіодів при напрямку магнітного поля, яке відхиляє носії до планарної грані, практично для всіх магнітодіодів спостерігається зміна знака вольтової магніточутливості.

Це наочно ілюструють вольт-теслові характеристики (ВТХ) магнітодіодів (рис. 4.36, 4.37). Якщо ВТХ торцевих магнітодіодів має мінімум у точці $B = 0$ та криві, симетричні відносно осі напруги, тобто нечутливі до напрямку магнітного поля, то мінімум ВТХ магнітодіодів планарних і модифікованих магнітодіодів зміщені в область магнітних полів B^- , а симетричних – у область B^+ . Криві несиметричні, що свідчить про чутливість магнітодіодів до напрямку магнітного поля. До того ж при малих значеннях магнітної індукції та малих рівнях інжекції забезпечується зміна знака вольтової магніточутливості. Для модифікованих магнітодіодів зміна знака магніточутливості порівняно з планарними магнітодіодами спостерігається у порівняно більших діапазонах струмів та індукції магнітних полів.

Струмова магніточутливість зі збільшенням прямої напруги різко зростає. На рис. 4.38 наведені залежності струмової магніточутливості від індукції магнітного поля. При малих значеннях індукції магнітного поля ($B^- < 0.2$ Тл) та низьких рівнях інжекції ($I \leq 0.2$ мА) в планарних магнітодіодах спостерігається зміна знака струмової магніточутливості. При індукції B^+ та $U < 10$ В на симетричних магнітодіодах також спостерігається зміна знака струмової магніточутливості. Вольтова та струмова магніточутливості симетричних магнітодіодів при зворотній напрузі мають аналогічні залежності [4.24].

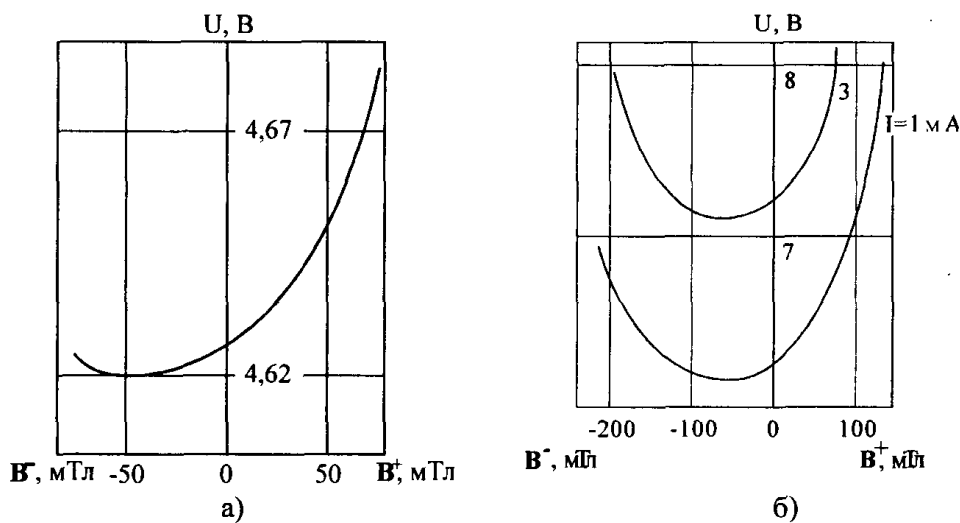


Рис. 4.36. Вольт-теслові характеристики планарних (а) і симетричних (б) магнітодіодів

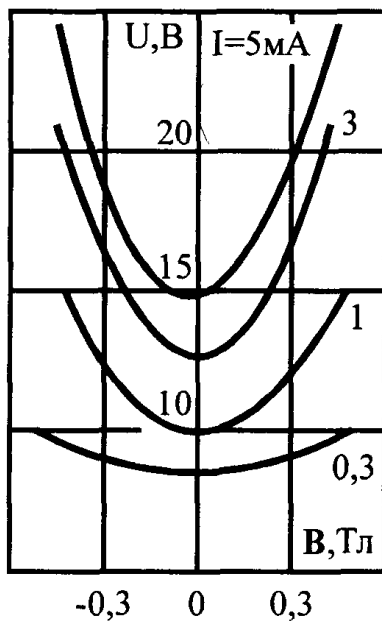


Рис. 4.37. Вольт-теслові характеристики торцевих магнітодіодів із різними значеннями струму для двох напрямків магнітного поля

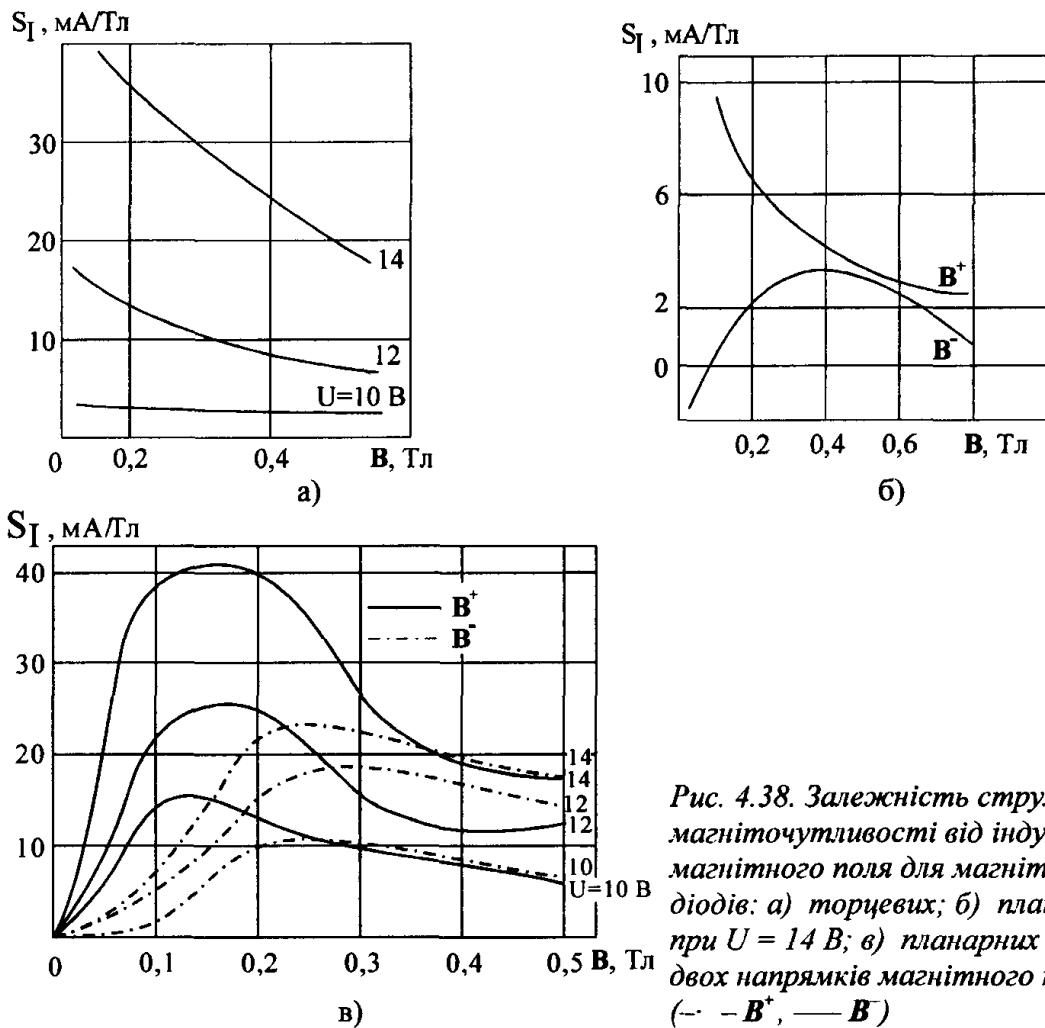


Рис. 4.38. Залежність струмової магніточутливості від індукції магнітного поля для магнітодіодів: а) торцевих; б) планарних при $U = 14$ В; в) планарних для двох напрямків магнітного поля ($- - B^+$, $— B^-$)

Температурні характеристики магнітодіодів. Кремнієві планарні магнітодіоди мають кращу температурну стабільність та значно більший температурний діапазон порівняно з аналогічними характеристиками германієвих магнітодіодів. Температурна залежність ВАХ кремнієвих магнітодіодів наведена на рис. 4.39.

Залежність струму від температури при $B = 0$ має складний характер. При малих рівнях інжекції ($I \leq 1$ мА) зі збільшенням температури спостерігається збільшення струму. Назвемо це прямою температурною залежністю. При великих рівнях інжекції ($I \geq 3$ мА) струм із зростанням температури починає зменшуватися. Назвемо це інверсною температурною залежністю. При певних значеннях рівня інжекції відбувається інверсія температурної залежності струму (зміна знака dI/dT або dU/dT) [4.25].

Для визначення впливу температури на ВАХ магнітодіодів диференціюємо рівняння (4.22).

$$\frac{dI}{dT} = I \cdot \left(\frac{1}{I_c} \cdot \frac{dI_c}{dT} - \frac{e \cdot U}{c \cdot k \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{c} \cdot \frac{dc}{dT} \right) \right),$$

$$\text{де } I_c = \frac{k \cdot T \cdot \text{ch}(d/L)}{2 \cdot e \cdot \rho_0 \cdot L \cdot (b+1) \cdot \text{tg}(d/L)} \approx \frac{k \cdot T}{e} \cdot \frac{1}{\rho_0 \cdot L} \cdot \frac{\exp(d/L)}{b+1}.$$

Підставляючи значення dI_c/dT та dc/dT , після спрощення отримаємо

$$\frac{dI}{dT} = I \cdot \left(-\frac{1}{\rho_0} \cdot \frac{d\rho_0}{dT} + \frac{e \cdot U}{c \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{L^2} \cdot \frac{dL}{dT} + \frac{e \cdot U}{c \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{b+1} \cdot \frac{db}{dT} - \frac{e \cdot U}{c \cdot k \cdot T^2} \right). \quad (4.23)$$

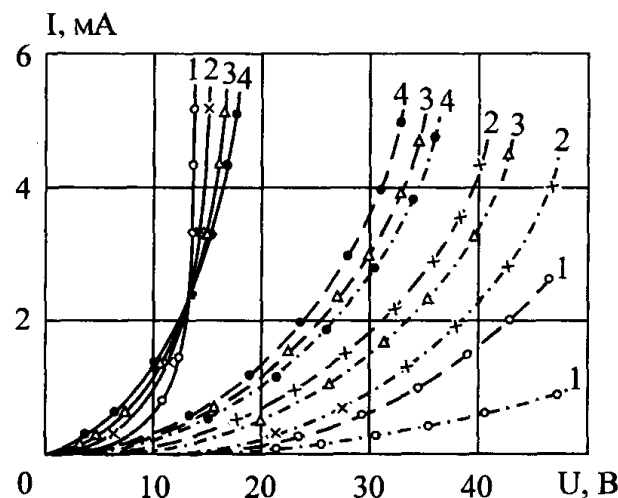


Рис. 4.39. Вольт-амперні характеристики магнітодіода при різних температурах за відсутності магнітного поля (---) і в магнітному полі ($B = 0,3$ Тл): 1 – $T = -60^\circ\text{C}$; 2 – -22°C ; 3 – -60°C ; 4 – 100°C (--- B^+ , — B^-)

При малих рівнях інжекції основну роль відіграє перший член рівняння (4.23), який визначає зростання струму через магнітодіод зі збільшенням температури за рахунок збільшення рівноважної концентрації носіїв заряду.

При більших рівнях інжекції (концентрація інжекттованих носіїв заряду набагато більша від рівноважної) залежність ВАХ від температури визначається іншими трьома членами, які викликають зменшення струму за рахунок зменшення довжини дифузійного зміщення, рухливості носіїв та зменшення кількості інжекттованих у базу носіїв [4.19].

Проаналізувавши рівняння (4.23), можна переконатися, що найбільший вклад у зменшення струму з підвищенням температури вносить дифузійна складова

$$\frac{e \cdot U}{c \cdot k \cdot T} \cdot \frac{1}{L^2} \cdot \frac{dL}{dT},$$

яка описує розподіл носіїв у базі магнітодіода. Тут основну роль відіграє рухливість, що входить в амбіполярний коефіцієнт дифузії, зменшення якого

приводить до зменшення дифузійної довжини та концентрації носіїв у базі магнітодіода. З рівняння (4.23) можна визначити значення напруги, при якому відбувається інверсія. Чим вищий питомий опір матеріалу, з якого виготовлений магнітодіод, тим більша напруга інверсії, яка теж зростає зі збільшенням температури.

У магнітному полі двох напрямків при $B > 0,1$ Тл спад напруги зі збільшенням температури при малих та великих струмах зменшується (рис. 4.40), тобто спостерігається пряма температурна залежність. При $B \leq 0,1$ Тл та великих струмах спад напруги збільшується. Залежність магніточутливостей від температури наведена на рис. 4.41.

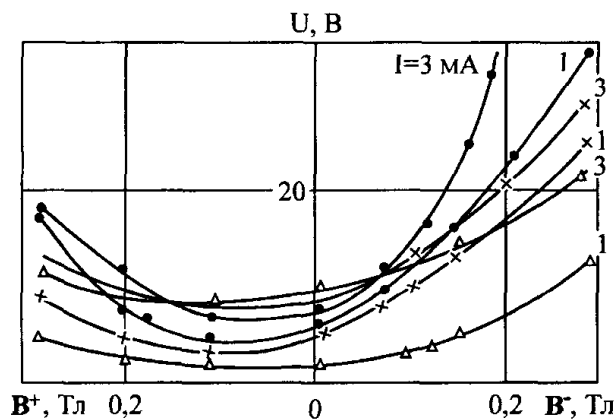


Рис. 4.40. Залежність спаду напруги на магнітодіоді від магнітної індукції при різних температурах і струмах: \bullet $T = 20^\circ\text{C}$; \times $T = 60^\circ\text{C}$; Δ $T = 100^\circ\text{C}$

Температурний коефіцієнт опору $\text{TKO} = \frac{R_T - R_0}{R_0 \cdot T} \cdot 100$, де R_0 та R_T –

відповідно, опір магнітодіода при кімнатній температурі та температурі T при малих струмах має від'ємне значення, а при великих ($U > U_{\text{інв}}$) – додатне. У області великих магнітних полів спостерігається пряма температурна залежність опору, а в області малих – інверсія.

Для кожного значення струму, який протікає через магнітодіод, існує значення магнітної індукції, при якому температурна залежність струму змінює знак. Значення індукції, при якому змінюється температурна залежність струму в магнітодіодах, зменшується зі збільшенням напруги зміщення. Поблизу цих значень магнітної індукції забезпечується слабка залежність від температури як вольт-амперної характеристики, так і магніточутливості, тому рекомендується використовувати магнітодіоди в цій області магнітних полів та зміщень. Кожна група магнітодіодів має декілька різних оптимальних значень магнітної індукції в робочому температурному діапазоні.

Для планарних магнітодіодів область слабкої температурної залежності струму при $I = 1$ мА розташована в інтервалі значень $B = 0,1 - 0,17$ Тл, а при $I = 3$ мА – в

інтервалі $B = 0,11 - 0,13$ Тл. Для симетричних магнітодіодів при $I = 1$ мА ця область розташована при $B = 0,11 - 0,13$ Тл.

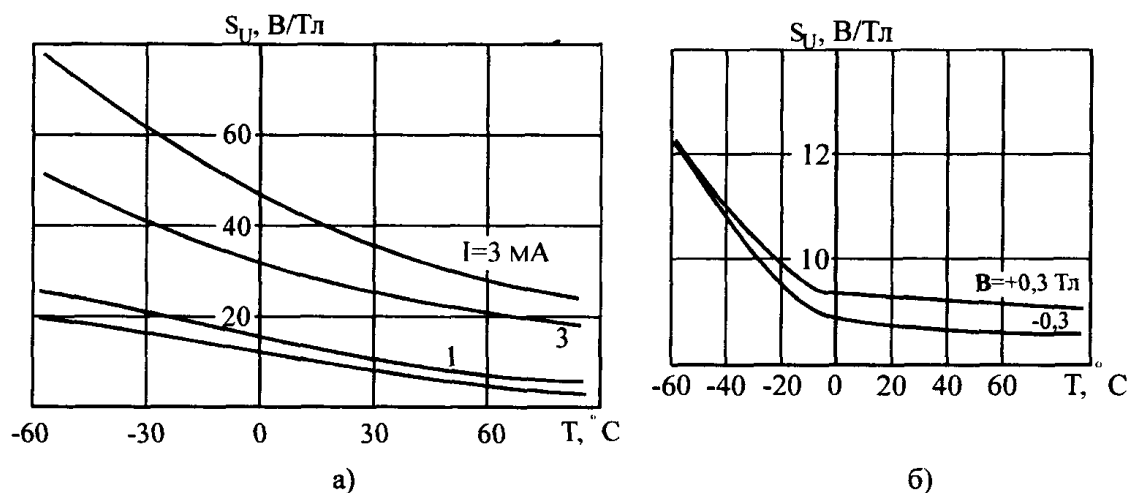


Рис. 4.41. Залежність вольтової магніточутливості від температури у магнітному полі з $B = \pm 0,3$ Тл (а) і струмової магніточутливості від температури при $U = 12$ В (б)

4.7. Перетворювачі Холла

Конструкція перетворювачів Холла на дискретних елементах. У найпростішому випадку перетворювач Холла складається з прямокутної пластини з чотирма електродами. Ефективна товщина пластини повинна бути мінімальною з метою підвищення холлівської напруги. Однак напівпровідники, на відміну від металів, дуже крихкі, тому необхідної форми їм надають за допомогою таких методів:

- різання алмазним диском або стрічковими полотнами;
- шліфування;
- хімічне та електролітичне полірування;
- піскоструминна обробка.

Оскільки тонкі напівпровідникові пластини дуже крихкі, їх необхідно приклеювати на електроізоляційну підкладку. При виготовленні плівок ця умова виконується автоматично. Однак напівпровідникові зливи попередньо ріжуть на пластини завтовшки 0,7–1 мм, які потім наклеюють на площину підкладки і доводять товщину пластини до необхідних розмірів.

Через вузьку заборонену зону в напівпровідникових сполуках, які використовуються для виготовлення гальваноманітних приладів, технологія виготовлення омичних контактів до цих матеріалів порівняно проста. Це важливо тому що, по-перше, контактні опори низькі, а, по-друге, вони не залежать від

Розділ 16

СЕНСОРИ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ГАЗУ

Напівпровідникові структури покладені в основу мікроелектронних вимірювальних перетворювачів (сенсорних пристроїв) різних величин. Особливе місце серед них посідають сенсори хімічного складу газів.

Такі сенсори можуть бути побудовані на основі як традиційних елементів ІС (резисторів, діодів, МДН-пристроїв), так і нетрадиційних – у вигляді первинних перетворювачів у складі гібридних конструкцій (пристрої на поверхневих акустичних хвилях (ПАХ), оптичні сенсори). Їх можна класифікувати, наприклад, за характером зміни поверхневих або об'ємних властивостей меж розділу середовище-напівпровідник, середовище-діелектрик і середовище-метал в МДН-структурах залежно від концентрації аналізованої компоненти. Однак така класифікація не охоплює всієї різноманітності газових сенсорів, зокрема тих, в яких не використовують напівпровідникові матеріали. Другий підхід, який розглядає сенсори як низку компонентів (резистор, конденсатор, діод, транзистор, оптрон тощо), дозволяє систематизувати не тільки власне сенсори, але й схеми первинної обробки сигналу, що є особливо важливим при створенні багатфункціональних приладів. Доцільніше проводити класифікацію відповідно до фізико-хімічної природи процесів, які мають місце в структурі сенсора (рис. 16.1).

16.1. Класифікація мікроелектронних сенсорів газу

Сенсори резистивного типу. Для сенсорів на основі окисів металів як чутливий матеріал застосовують SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , Co_3O_4 . На поверхні цих напівпровідників при хемосорбції кисню виникає локальний заряд, утворений захопленими електронами, що призводить до збільшення приповерхневої області напівпровідника. Відповідно його повна провідність, в якій домінуючу роль відіграє поверхнева компонента, досить мала. Коли ж сорбується другий аналізований газ, який каталітично взаємодіє з хемосорбованим киснем, провідність приповерхневої області напівпровідника суттєво збільшується. Швидкість цих процесів і їх зворотність залежать від температури, яка повинна бути порядку кількох сотень градусів.

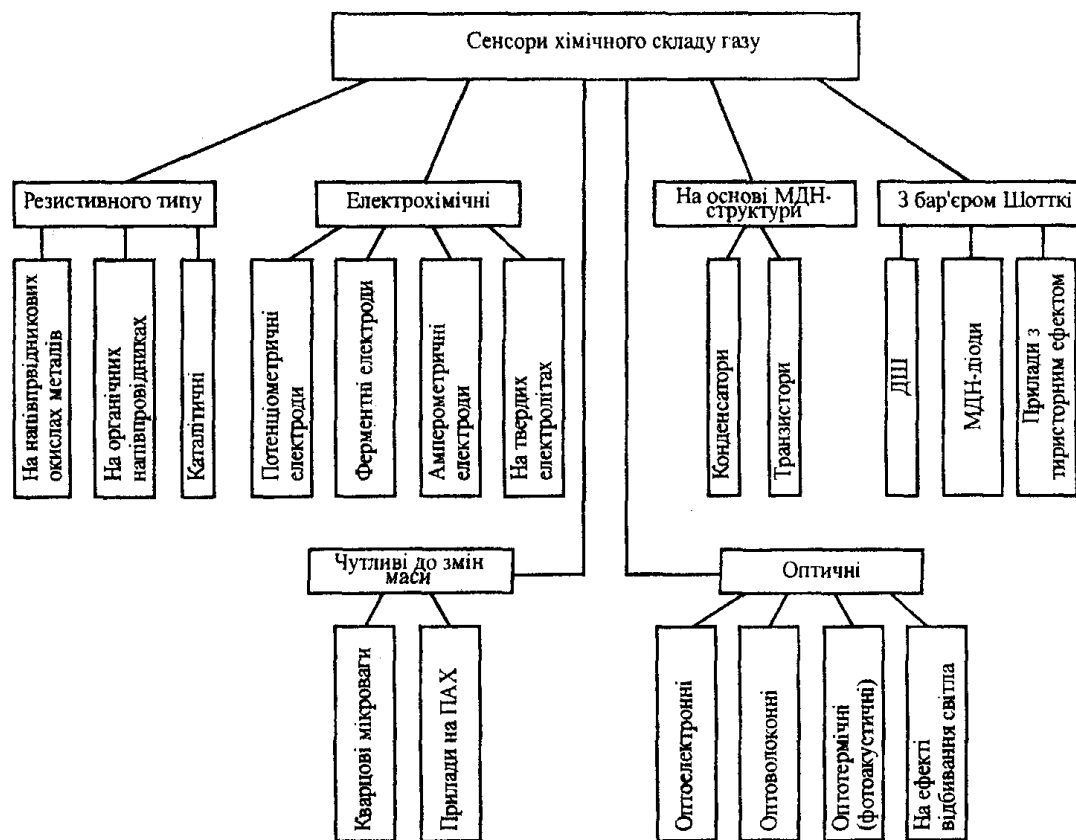


Рис. 16.1. Класифікація мікроелектронних сенсорів хімічного складу газів

Існує два варіанти конструктивного оформлення газових сенсорів. У першому використовують шар окису металу з напиленими на нього продами з дорогоцінного металу (наприклад, платини). У другому – сенсор виготовляють методами тонко- і товстоплівкової технології. На ізолюючу підкладку (ситал, сапфір) напильють платинові контакти. Зверху наносять пасту чутливого матеріалу у вигляді плівки, яку потім піддають термобробці. На зворотному боці ізолюючої підкладки формують тонкоплівковий резистивний нагрівач з платини (рис. 16.2). Чутливість і селективність сенсорів залежать від складу пасту.

За допомогою мікроелектронної технології виготовлені сенсорні елементи на основі окисів металів різних конструкцій, наприклад сенсор на основі платини для визначення вмісту етанолу (рис. 16.3).

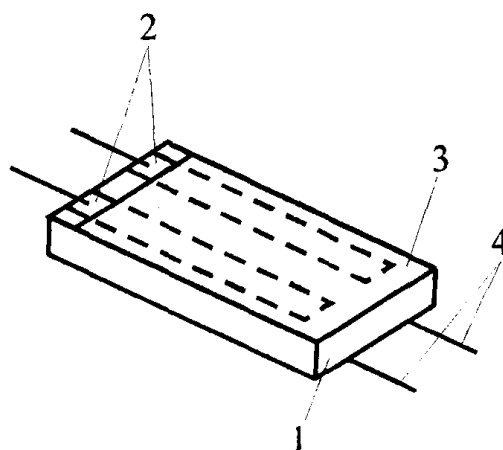


Рис. 16.2. Структура товстоплівкового резистивного сенсора:
 1 – ізолююча підкладка; 2 – платинові електроди; 3 – плівка чутливого матеріалу на основі SnO_2 ; 4 – виводи резистивного нагрівача

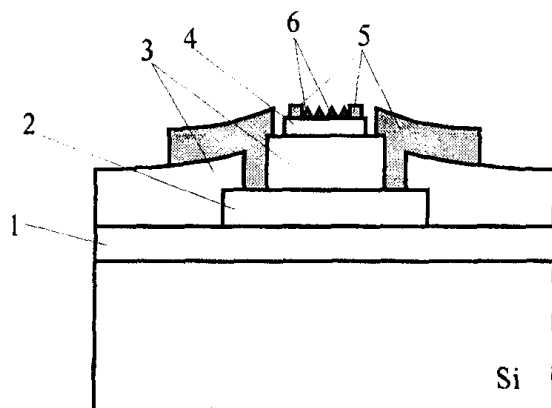


Рис. 16.3. Структура кремнієвого резистивного сенсора етанолу:
1 – шар SiO_2 (1 мкм); 2 – полікремнієвий резистор; 3 – піролітична SiO_2 (1 мкм); 4 – плівка SnO_x ; 5 – контакти Al/Cr; 6 – острівці PdAu

Після термічного окислення кремнієвої підкладки осадженням з газової фази наносять полікремній, в який імплантують іони фосфору. Рисунок на полікремнії виконують за допомогою іонно-плазмового травлення. Далі хімічним осадженням з газової фази наносять шар SiO_2 (товщина 1 мкм), а зверху методом термічного розпилення – тонкий шар SnO_x (товщина 100 нм). Пористий шар PdAu завтовшки 2,5 нм слугує для збільшення чутливості сенсора до $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Так, у приладів з шаром PdAu при введенні 200 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ опір зменшується в 140 разів, в той час як без нього – тільки в 50.

У сенсорах на органічних напівпровідниках як чутливий матеріал в основному використовують плівки фталоціанінів, які мають високу термічну та хімічну стійкість. Ці плівки є напів-

провідниками *p*-типу, причому на механізм їх провідності великий вплив має кисень повітря. Після обробки у вакуумі провідність плівок стає *n*-типу, але під дією кисню повітря вона збільшується і знову переходить у провідність *p*-типу. Провідність плівок фталоціанінів змінюється в присутності тих газів, спорідненість до електрона яких більша, ніж у кисню. До них належать галогени та галогеновмісні гази, а також NO_2 . Для пониження повного опору чутливої плівки струмопровідні електроди звичайно мають гребінчасту структуру. Найбільша чутливість газових сенсорів – до NO_2 , причому вона збільшується при легуванні плівок важкими металами (легування магнієм викликає селективну чутливість тільки до парів HCl).

Для визначення концентрації NH_3 використовують поліпірол. Високу чутливість при кімнатній температурі до суміші $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ і Cl_2 мають плівки тетразанулінів, однак їх характеристики значно залежать від матеріалу підкладки та якості її обробки, від режиму сублімації та товщини плівки, внаслідок чого відтворюваність результатів недостатньо висока. Для визначення концентрації газоподібного йоду використовують плівки поліпарафенілазومتину.

Каталітичні сенсори працюють за принципом реєстрації кількості тепла, яке виділяється під час каталітичних реакцій на поверхні каталізатора. Як термочутливий параметр звичайно використовують зміну опору плівки самого каталізатора або тонкого платинового дроту, розміщеного поблизу його поверхні, тому каталітичні газові сенсори часто розглядають як сенсори резистивного типу, хоча можливі й інші способи вимірювання температури.

Електрохімічні газові сенсори. В основі роботи цієї групи сенсорів лежать закономірності протікання електричного струму через електрохімічне коло, основними елементами якого є металічні чи напівпровідникові іонноселективні електроди, провідники другого роду (розчини електролітів, їх розплави або тверді електроліти) і межі розділу

між металом (напівпровідником) і електролітом, двома різними провідниками першого роду, двома різними електролітами. Різновидом електрохімічного кола є таке, в якому два провідники другого роду розділені мембраною, селективно проникною відносно певного іона. Струм через таке коло (або різниця потенціалів між електродами) змінюється, в основному, характеристиками використовуваних мембран.

Іонноселективні електроди з газопроникною мембраною використовують для вимірювання концентрації CO_2 , NH_3 і деяких інших газів.

Ферментні електроди також є модифікацією традиційних іонноселективних. Їхня робота побудована на ферментативних реакціях, які відбуваються в шарі іммобілізованого ферменту, який відокремлює досліджуване середовище від іонноселективного електрода, за допомогою якого реєструють утворені продукти ферментативної реакції.

При використанні амперометричних електродів у електрохімічному колі вимірюють струм, величина якого залежить від концентрації газу, що проникає через мембрану в досліджуване середовище. Амперометричний метод лежить в основі роботи газових сенсорів на твердих електролітах, які застосовують, як правило, для визначення вмісту газу, а також окисів сірки. Електролітом звичайно слугує двоокис цирконію з різними домішками.

Практичне застосування мають сенсори газоподібного водню на твердих протонно-іонних електролітах ($\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ та ін.), які, однак, мають вузький діапазон робочих температур, а також погану часову стабільність. Перспективним є твердий протонпровідний електроліт, який працює в діапазоні температур 223–250 °C, є полімер на основі вінілового спирту і H_3PO_4 . Газові сенсори на основі цієї композиції характеризуються високою точністю (відносна похибка не перевищує 1 %) у діапазоні концентрацій водню від 10^2 до 10^6 ppm.

Сенсори на основі МДН-структур. МДН-структури, які є базовим елементом конструкції багатьох напівпровідникових приладів і ІС, знайшли широке застосування в сенсорах, тобто приладах, призначених для перетворення характеристик зовнішнього середовища в електричний сигнал. Принцип роботи МДН-приладів полягає в зміні концентрації носіїв заряду в приповерхневій області напівпровідника під впливом прикладеної напруги.

Дослідження показали, що МДН-структури, металічний електрод яких виготовлено з перехідних металів (паладій, платина, нікель), змінюють свої характеристики під впливом газів, які є в середовищі. При цьому в МДН-конденсаторах спостерігають зсув $C-U$ характеристик вздовж осі напруг без зміни її форми, а в МДН-транзисторах – зміну порогової напруги і, як наслідок, зсув вольт-амперних характеристик. Такий зсув характерний в МДН-структурах з заслоном з паладію при введенні в середовище газоподібного водню.

Повний відгук МДН-структури складається зі здатності до зворотності зміни роботи при зміні напруги електронів з внутрішньої поверхні паладію та складного явища часового дрейфу, зумовленого дифузією водню в глибину діелектрика SiO_2 . Протони, попадаючи в перші молекули, не можуть просуватися далі внаслідок сильного наведеного електричного поля. Після регенерації в безкисневому середовищі швидко звільняються активні центри

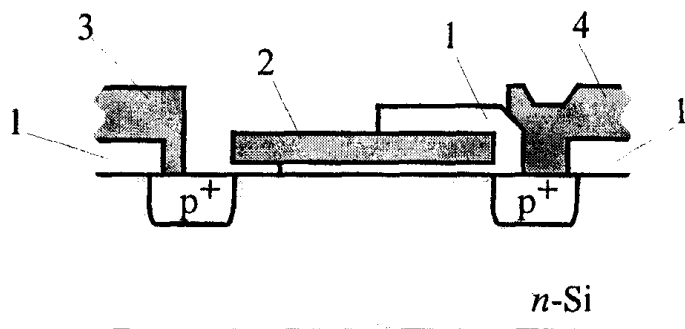


Рис. 16.4. Структура газового сенсора з повітряним заслоном:

1 – шар SiO_2 ; 2 – полікремнієвий заслін;
3, 4 – алюмінієві контакти до витоку і стоку

цьому помітно знижується і повний відгук сенсора, тому що протони, за механізмом який було описано вище, не проникають вглиб діелектрика. Однак серйозною проблемою, яка обмежує термін придатності водневих сенсорів на основі МДН-структур з паладієвим заслоном, є часткове відшарування в процесі роботи паладієвої плівки від поверхні SiO_2 . Відомі МДН-структури з різними двошаровими металічними заслонами: Pt/Pd , Pd/Pt , Nb/Pd , Pd/Nb , V/Pd , Pd/V , Ti/Pd , Pd/Ti , Au/Pd , Pd/Au .

Селективність газових сенсорів на основі МДН-структур можна підвищити, нанісши на поверхню металу додатковий шар цеоліту, діаметр пор якого залежить від складу та методу нанесення.

Цікава конструкція газового сенсора, в якій як діелектрик використано повітряний прошарок (рис. 16.4). При цьому, попадаючи в прошарок між поверхнею напівпровідника та полікремнієвим заслоном, досліджуваний газ може змінювати або діелектричну проникність у заслоні, або, адсорбуючись на поверхні напівпровідника чи заслону, формувати дипольний шар, що в кінцевому підсумку призводить до зміни порогової напруги транзистора.

Газові сенсори з бар'єром Шотткі. Газові сенсори на основі діодів Шотткі (ДШ) з контактом з паладієм з'явилися одночасно з сенсорами на основі МДН-структур. Виразів для вольт-амперних характеристик ДШ видно, що струм ДШ сильно залежить від висоти потенціального бар'єра Шотткі. Цим можна пояснити екстремально високу чутливість газових сенсорів на основі ДШ.

На даний час вважають, що водневу чутливість пристроїв на основі ДШ визначають два основні механізми:

- дифузія атомів водню через металічний контакт з паладієм (платини, золота) з утворенням на межі розділу метал-напівпровідник дипольного шару, який впливає на висоту бар'єра Шотткі;
- зміна заряду поверхневих станів на межі розділу метал-напівпровідник у присутності водню.

Газові сенсори на основі приладів, чутливих до змін маси. Відомо, що генератори на основі п'єзокристалів надзвичайно чутливі до змін маси електродів, а також

поблизу внутрішньої поверхні паладію, після чого повільно починають виходити протони з глибоших шарів SiO_2 . У присутності кисню ефективність цього процесу значно вища, оскільки водень різко видаляється з внутрішньої поверхні паладію в результаті взаємодії з киснем та утворення води.

Для зменшення повільного часового дрейфу замість SiO_2 використовують двошарові діелектрики Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 - SiO_2 , Ta_2O_5 - SiO_2 , але при

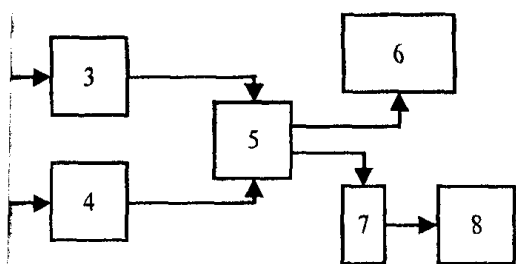


Рис. 16.5. Структурна схема кварцових мікроваг:
3 – чутливий і допоміжний п'єзокристали;
4 – чутливий і допоміжний генератори;
5 – частотомір; 6 – перетворювач частота-напруга; 7 – реєструвальний пристрій

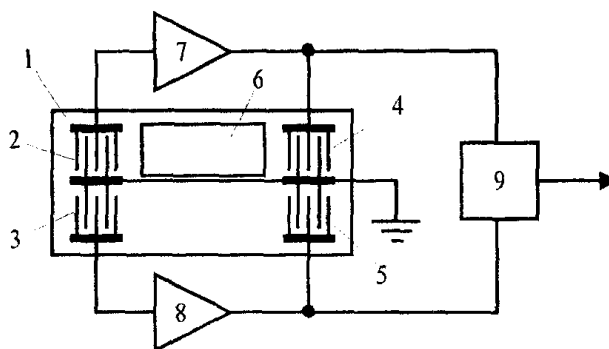


Рис. 16.6. Структура диференційного газового сенсора на ПАХ:
1 – п'єзокристаличний підшарок;
2, 3 – збуджувальні електроди; 4, 5 – детекторні електроди; 6 – чутливе покриття;
7, 8 – підсилювачі; 9 – змішувач

нних частинок, адсорбованих на поверхні. Однак самі по собі п'єзоелектричні кристали абсолютно неселективними приладами. Щоб створити хімічний сенсор на їх основі, необхідно забезпечити переважну адсорбцію молекул досліджуваного газу на поверхні кристала. Для цього її покривають тонким шаром адсорбувального матеріалу. Таким чином, при збільшенні концентрації досліджуваного газу в середовищі збільшується і маса, адсорбована на поверхні п'єзокристала, при цьому пропорційно знижується частота вихідного сигналу генератора, що дозволяє використовувати п'єзоелектричні кристали як мікровагу у діапазоні нанограмів.

Розрізняють два типи приладів, чутливих до змін маси. У першому випадку використовують об'ємні механічні хвилі в п'єзокристалі кварцу (рис. 16.5), тому прилади називають кварцовими мікровагами. У другому випадку збуджують поверхневі акустичні хвилі (ПАХ) (рис. 16.6).

Оптичні газові сенсори. Оптичні газові сенсори можна поділити на чотири групи. Оптикоелектронні прилади – це комплекс з джерела світла (світлодіод, напівпровідниковий лазер) і фотоприймача (фотодіод, фототранзистор), між якими перебуває оптично прозоре середовище. Зміна оптичних властивостей середовища при появі в ньому досліджуваного газу впливає на вихідний сигнал фотоприймача, що використовується для визначення концентрації цього газу в середовищі. Наприклад, можливе детектування газопропану за допомогою фотодіода з напівпроникною плівкою з паладію.

Оптоволоконні прилади також містять джерело світла (лазер) і фотоприймач, однак світло проходить між ними вздовж оптоволокна, оптичні властивості якого також змінюються від концентрації досліджуваного газу, що викликає зміну вихідного сигналу фотоприймача.

Оптермічний (або фотоакустичний) прилад містить п'єзоелектричний кристал з отвором, через який на сапфірову підкладку подаються імпульси світла. Під впливом поглинутого світла змінюються механічні властивості сапфіру, які реєструються

п'єзокристалом. Якщо на зовнішню поверхню нанести чутливий шар, то внаслідок прогніання ним світла змінюється температура сапфіру, що призводить до зміни сигналу сенсора.

16.2. Іонноселективні польові транзистори (ІСПТ)

Основою звичайного іонноселективного електрода є мембрана (у даному випадку скляна), яка розділяє два розчини: один з відомою концентрацією ($pH = const$), другий – з концентрацією, яку необхідно визначити (рис. 16.7 а). Для здійснення контакту з розчинами використовують два допоміжні електроди, потенціал яких на межі розділу

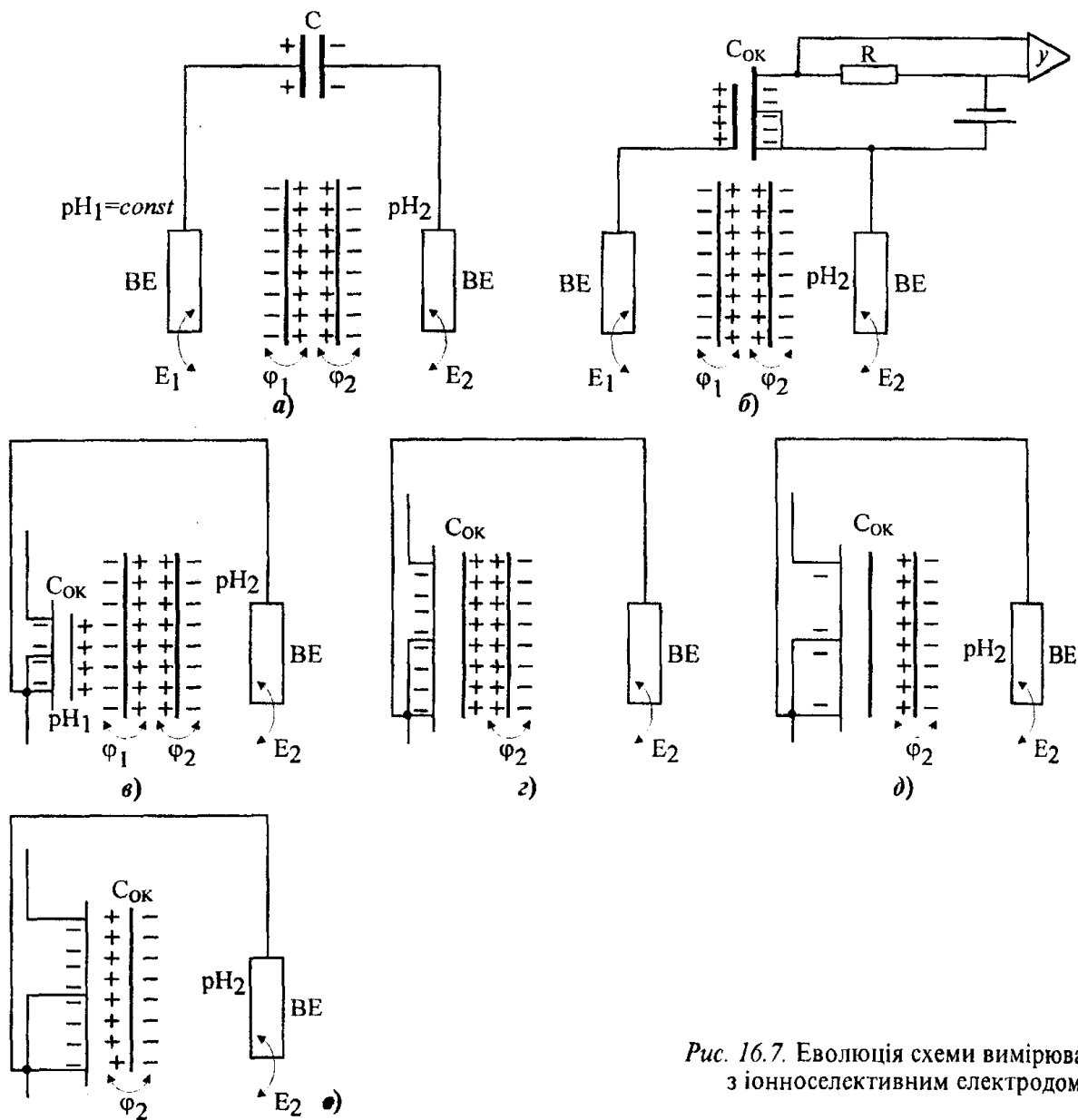


Рис. 16.7. Еволюція схеми вимірювання з іонноселективним електродом

трод-розчин не залежить від концентрації (активності) контрольованих іонів (E_1 і E_2). Замінивши звичайний конденсатор на МДН-транзистор, одержимо схему, що використовується при вимірюваннях зі скляними електродами (рис. 16.7 б.). Далі МДН-транзистор без металічного заслона вміщується безпосередньо в розчин зі сталим значенням pH (рис. 16.7 в). У цьому випадку припускається, що не існує іонного обміну та адсорбції заряду на межі розчин-окисел, і ця межа ідеально поляризована, тобто переміщення заряду через неї неможливе. Розчин з pH_1 тут одночасно слугує провідником заряду та «ізоляційною обкладинкою» конденсатора $C_{ок}$. У цій схемі, порівняно з попередніми, потрібен лише один електрод порівняння, що також є однією з переваг, яку дає використання МДН-транзистора. Звівши до нуля протяжність рідкого провідника, одержимо схему (рис. 16.7 г), де мембрана безпосередньо приєднана до окису. Таким чином, джерело заряду та приймач повністю інтегровані в одному об'ємі, причому заряд на $C_{ок}$ збільшився порівняно з попереднім випадком, оскільки $\varphi_2 + E_2 > \varphi_1 + E_1$. У цій схемі в принципі можливе безпосереднє переміщення заряду через мембрану, тому можна використовувати і неідеальну мембрану, наприклад з Si_3N_4 (рис. 16.7 д), або відмовитися від мембрани як такої взагалі, а використовувати як мембрану безпосередньо оксид (рис. 16.7 е). В останньому випадку оксид повинен мати іонообмінні або адсорбуючі властивості відносно контрольованого іона.

Як верхній шар підзаслонного діелектрика можна використовувати також нітрид кремнію. Такий ІСПТ має хорошу чутливість та селективність до іонів водню. Наступний етап у розвитку ІСПТ – використання іонночутливої мембрани на основі валіноміцину в полівінілхлоридній матриці, яка забезпечує чутливість до іонів K^+ . Існує також можливість застосування приладів, селективно чутливих до іонів Na^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , F^- , Cl^- , Br^- , S^{2-} , I^- , а також органічних сполук, таких як протеїни сировотки, пеніцилін.

За структурою ІСПТ подібний до польового транзистора з ізольованим заслоном (рис. 16.8). Як відомо, принцип дії МДН-транзистора полягає у використанні ефекту поляризації напівпровідників. Якщо подати на заслін достатню різницю потенціалів відносно витоку U_3 , це призведе до зміни концентрації рухомих носіїв заряду в підзаслонному шарі напівпровідника: збільшиться концентрація електронів та зменшиться концентрація дірок. При деякій напрузі U_0 на засліні, яку називають пороговою напругою, між витоком та стоком утворюється так званий канал електронною провідністю. Якщо тепер прикласти додатну різницю потенціалів між витоком та стоком U_C , то індукованим каналом потече електронний струм, величина якого залежить від ширини та довжини каналу. З теорії МДН-транзисторів відомо, що в першому наближенні співвідношення між струмом стоку та напругою на заслоні має вигляд:

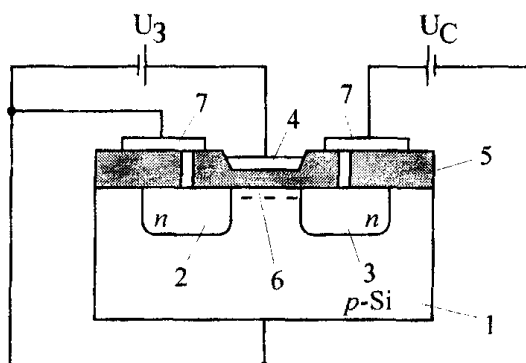


Рис. 16.8. Схематичне зображення МДН-транзистора:

- 1 – напівпровідникова підкладка p-типу;
- 2, 3 – дифузійні області стоку і витоку;
- 4 – заслін; 5 – SiO_2 ; 6 – канал;
- 7 – металічні контакти

для області насичення:

$$I_c = \frac{\mu_n C_0 W}{2L} (U_3 - U_0)^2, \quad U_c > U_3 - U_0, \quad (16.1)$$

де μ_n – поверхнева рухливість електронів; C_0 – ємність на одиницю площі; W – ширина каналу; L – довжина каналу;

для області наростання:

$$I_c = \frac{\mu_n C_0 W}{2L} \left[(U_3 - U_0)^2 U_c - \frac{U_c^3}{2} \right], \quad U_3 > U_0, \quad U_c < U_3 - U_0. \quad (16.2)$$

Вираз для визначення порогової напруги можна записати так:

$$U_0 = \phi_{\text{мн}} + 2\phi_F - \frac{Q_{\text{SS}}}{C_0} - \frac{Q_B}{C_0}, \quad (16.3)$$

де $\phi_{\text{мн}}$ – різниця робіт виходу електронів з металу заслону та напівпровідника; Q_{SS} – питомий електричний заряд на межі Si-SiO₂; ϕ_F – потенціал Фермі в об'ємі напівпровідника (поверхневий потенціал для початку сильної інверсії вибирають рівним $2\phi_F$); Q_B – питомий електричний заряд іонізованих атомів домішки у збідненій області; C_0 – ємність на одиницю площі підзаслонного діелектрика.

На рис. 16.9 подані графіки залежностей струму стоку I_c від напруги між стоком та витоком U_c і від напруги на заслоні U_3 для МДН-транзистора, який працює в режимі збіднення, тобто коли при нульовій напрузі на заслоні у колі стоку протікає струм I_c . Даний випадок типовий для МДН-транзисторів, підзаслонним діелектриком яких є термічно вирошений двоокис кремнію. Це пов'язано з тим, що в процесі виготовлення в окис проникає деяка кількість позитивних іонів, що призводить до утворення інверсійного шару. Щоб запобігти небажаним втратам цими каналами, між стоком та витоком створюють так звані охоронні кільця – дифузійні області p^+ -типу.

За структурою ІСТП відрізняється від МДН-транзистора тим, що металічний заслін замінений ланцюжком з електрода порівняння, досліджуваного розчину та іонноселективної мембрани (рис. 16.10). Словом «мембрана» у випадку ІСТП, на відміну від звичайних іонноселективних електродів, може називатися будь-який матеріал, на межі якого з розчином виникає певна різниця потенціалів. Відомо, що поверхня розділу між

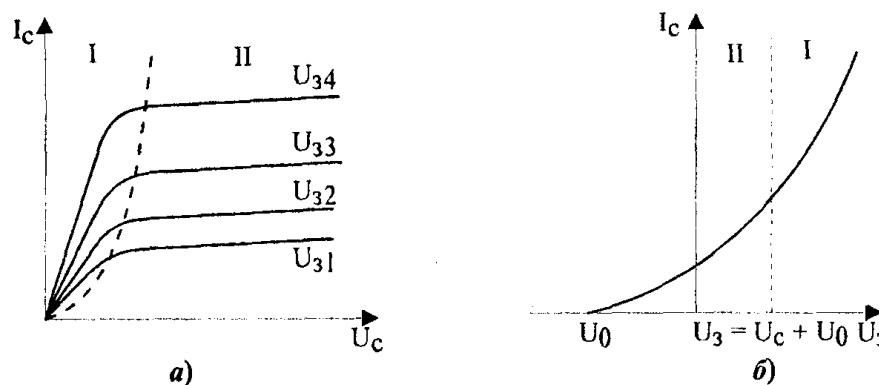


Рис. 16.9. Якісні залежності струму стоку від напруги між стоком і витоком (а) і від напруги на заслоні (б): I – крута область; II – область насичення

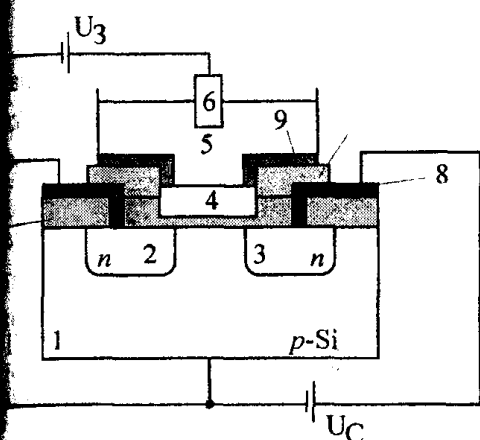


Рис. 16.10. Схематичне зображення ІСПТ:

1 – напівпровідникова підкладка p -типу; 2, 3 – дифузійні області стоку і колектору; 4 – іонноселективна мембрана; 5 – розчин; 6 – допоміжний електрод; 7 – ізолятор; 8 – металічні контакти; 9 – захисне покриття

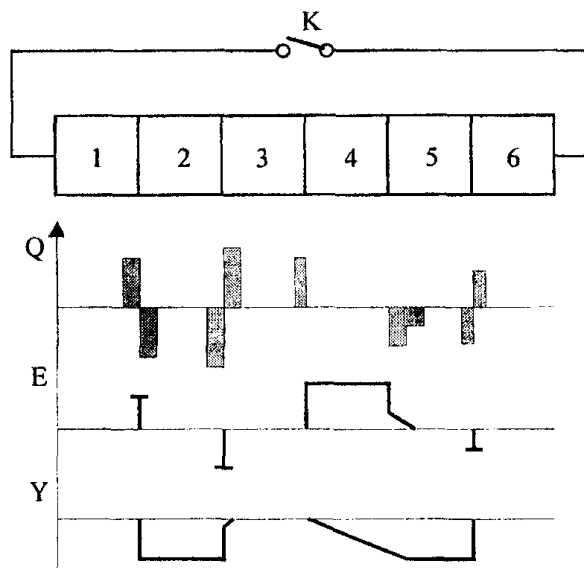


Рис. 16.11. Розподіл заряду, електричного поля та потенціалу в структурі з ІСПТ:

1 – металічний допоміжний електрод; 2 – досліджуваній розчин; 3 – мембрана; 4 – діелектрик; 5 – напівпровідник; 6 – металічний контакт

Мембраною та мембраною може бути і поляризованою, і неполяризованою. Поляризованою називають поверхні, через які неможливе переміщення заряду. Відповідно, через неполяризовані поверхні переміщення заряду можливе.

Розглянемо, наприклад, структуру ІСПТ з неполяризованою поверхнею розділу канал – мембрана, схематично зображену на рис. 16.11. При термодинамічному аналізі використовувались деякі спрощувальні припущення: немає рідинних переходів, діелектрик – одношаровий, відсутні заряди в діелектрику та поверхневі стани на межі розділу діелектрик-напівпровідник, канал – індукований, металічні провідники мають односторонню роботу виходу електронів. Допоміжним електродом слугує металічний дріт (наприклад, срібний), вміщений у розчин, в якому, крім досліджуваних іонів, є й іони цього металу. При рівновазі буде виконуватися співвідношення:

$$\sum_i \tilde{\mu}_i dn_i = 0,$$

де $\tilde{\mu}_i$ – електрохімічний потенціал хімічного елемента i (молекули, атома, іона); dn_i – кількість молей хімічного елемента, який проходить через певну фазову межу розділу.

При замкненому ключі та ідеальному ізоляторі 4 має місце рівність:

$$\tilde{\mu}_3 = \tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_1 = \tilde{\mu}_6 = \tilde{\mu}_5.$$

Потенціалу напівпровідника 5 можна записати вираз:

$$\varphi_5 = \frac{1}{F} (\mu_5^e - \tilde{\mu}_5^e),$$

де μ_5^e і $\tilde{\mu}_5^e$ – хімічний та електрохімічний потенціали електрона в напівпровіднику; F – стала Фарадея.

Аналогічно для мембрани 3:

$$\varphi_3 = \frac{1}{Z'F}(\tilde{\mu}_3^i - \mu_3^i),$$

де Z^i – заряд іона i , μ_3^i та $\tilde{\mu}_3^i$ – його хімічний та електрохімічний потенціал у мембрані.

Оскільки іон i може проникати з розчину в мембрану, і навпаки, то його електрохімічні потенціали в обох фазах при рівновазі повинні дорівнювати:

$$\tilde{\mu}_3^i = \tilde{\mu}_2^i = \tilde{\mu}_2^i + Z'F\varphi_2,$$

де φ_2 – потенціал розчину.

З рівності рівнів Фермі у напівпровіднику 5 та металі 6 можна записати:

$$\tilde{\mu}_5^e = \tilde{\mu}_6^e = \tilde{\mu}_1^e - F\varphi_1, \quad (16.4)$$

оскільки вважається, що метали 1 і 6 мають однакову роботу виходу. З умови рівноваги в металі 1 між катіонами та електронами ($M_1 \leftrightarrow M_1^+ + e_1^-$) можна записати:

$$\mu_1^M = \mu_1^{M^+} + \mu_1^e.$$

Підставляючи вираз для μ_1^e в рівність (16.4), одержимо:

$$\mu_5^e = \mu_1^M - \mu_1^{M^+} - F\varphi_1.$$

Таким чином, вираз для різниці потенціалів між мембраною та напівпровідником має вигляд:

$$\varphi_5 - \varphi_3 = \frac{1}{F}(\mu_5^e - \mu_1^M + \mu_1^{M^+}) - \frac{1}{Z'F}(\mu_2^i - \mu_3^i) + (\varphi_1 - \varphi_2). \quad (16.5)$$

Перший член у правій частині рівняння (17.5) є контактною різницею потенціалів між напівпровідником і металом, яку можна позначити через $\varphi_{\text{мн}}$, а другий член, відповідно до рівняння Нернста, залежить від активності іона i в розчині:

$$\frac{1}{Z'F}(\mu_2^i - \mu_3^i) = E_0' + \frac{RT}{Z'F} \ln a_2^i$$

Різниця потенціалів ($\varphi_1 - \varphi_2$) називається електродним потенціалом $E_{\text{доп}}$. Тепер рівняння (16.5) можна переписати у вигляді:

$$\varphi_3 - \varphi_5 = \varphi_{\text{мн}} + E_0' + \frac{RT}{Z'F} \ln a_2^i - E_{\text{доп}}.$$

Якщо до допоміжного електрода прикладена додаткова напруга зміщення U_3 , то ефективну напругу U_3^* можна записати як:

$$U_3^* = U_3 + \varphi_{\text{мн}} + E_0' + \frac{RT}{Z'F} \ln a_2^i - E_{\text{доп}}. \quad (16.6)$$

Підставляючи в рівняння (16.1) і (16.2) вираз (16.6), одержуємо:
для області насичення:

$$I_c = \frac{\mu_n C_0 W U_c}{2L} \left(U_3 - U_0^* + \frac{RT}{Z'F} \ln a_2^i - E_{\text{доп}} - \frac{U_c}{2} \right), \quad (16.7)$$

для області наростання:

$$I_c = \frac{\mu_n C_0 W U_c}{L} \left(U_3 - U_0^* + \frac{RT}{Z'F} \ln a_2^i - E_{\text{доп}} - \frac{U_c}{2} \right), \quad (16.8)$$

$$U_0^* = 2\varphi_F - \varphi_{\text{мн}} - E_0' - \frac{Q_{\text{SS}}}{C_0} - \frac{Q_B}{C_0}.$$

З виразів (16.7), (16.8) видно, що при зміні концентрації (активності) іона i в розчині відповідно змінюватиметься струм стоку, що й використовується при визначенні концентрації іонів за допомогою ІСПТ. Слід відзначити одну з найважливіших переваг ІСПТ порівняно зі звичайними іонноселективними електродами: прилад має низькоомний вихід (що визначається опором каналу). Це дозволяє значно зменшити вимоги до точності вимірювальної апаратури (зменшити її вартість) і підвищити завадостійкість усієї системи.

Конструктивне оформлення. Загальною топологічною особливістю всіх конструкцій ІСПТ є рознесення чутливої області заслону та металічних контактних площинок метою забезпечення зручності та надійності герметизації приладу. Для зв'язку між контактними площинками та областями стоку та витоку звичайно використовуються довгі дифузійні області. Існує велика кількість різних варіантів конструктивного оформлення ІСПТ. Розглянемо два з них.

В одній із конструкцій (рис. 16.12) на одному кристалі розміщено два ІСПТ і два стоківих МДН-транзистори. Два ідентичні ІСПТ дозволяють створити сенсор для одночасного визначення концентрації двох іонів. Крім того, вони можуть використовуватися в диференційній схемі, де один з ІСПТ реагує на зміну концентрації іонів у розчині, а другий слугує для зменшення впливу таких факторів як температурні коливання, дія світла та електромагнітні перешкоди. Для виготовлення приладів використовується стандартна технологія МДН-структур. Типові ІСПТ мають довжину каналу 20 мкм і ширину 10 мкм. Підзаслонний діелектрик складається з шару термічно вирощеного окислу кремнію (40 нм) і шару, нанесеного методом хімічного осадження з газової фази (50 нм).

Однією з основних проблем при розробці даного ІСПТ є проблема герметизації всієї конструкції, оскільки розчини електролітів є дуже агресивними середовищами. Отже, всі матеріали конструкції повинні бути хімічно стійкими. По-перше, необхідно забезпечити формування якісного діелектрика в області заслону, що дозволяє знизити до мінімуму втрати струму. По-друге, потрібно розробити технологію герметизації контактних площинок, відвідних провідників, зворотної та бічних боїв самого кристала, оскільки саме цими факторами визначається довговічність усього приладу. В катетерній конструкції, зображеній на рис. 16.12, кристал з ІСПТ наклеєно на площину, розміщену на кінці полівінілхлоридного катетера діаметром 2 мм. Мідні провідники розміщуються в нижній половині

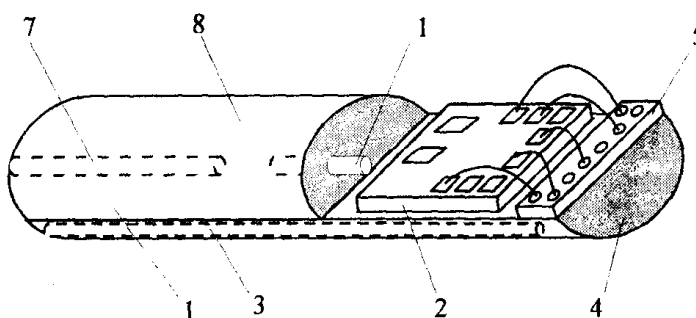


Рис. 16.12. Катетерна структура сенсора:

1 - полівінілхлоридний катетер; 2 - кристал з ІСПТ;
3 - мідні провідники; 4 - нижній люмен; 5 - епоксидний шар;
6 - верхній люмен; 7 - дріт Ag-AgCl; 8 - скляний капіляр

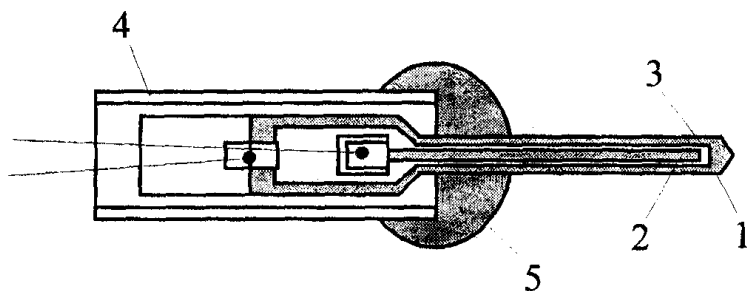


Рис. 16.13. Структура ІСПТ:

1 – витік; 2 – стік; 3 – канал; 4 – скляна трубка;

катетера. Щоб зафіксувати їх положення і одночасно створити контактні площинки, використовують епоксидну смолу 5. Верхня половина катетера слугує для створення допоміжного електрода, виготовленого з дроту AgCl , з'єднаного з досліджуванним розчином скляним капілярним 8. Весь кристал (за винятком області заслона) та відвідні про-

відники вкриваються шаром герметика. Матеріал герметика повинен відповідати таким вимогам: хороша стійкість відносно води та електроліту; висока адгезія до матеріалів конструкції; відсутність шкідливих речовин, що отруюють живі клітини; зручність у користуванні. Цим вимогам загалом відповідають силіконовий каучук та епоксидна смола, хоча каучук має недостатню адгезію до деяких матеріалів (наприклад, полівінілхлориду), а до складу багатьох марок епоксидної смоли входять шкідливі речовини.

Друга конструкція ІСПТ (рис. 16.13) виготовлена на кремнієвій підкладці завтовшки 150 мкм; пристрій має довжину 5 мм і ширину 400 мкм, довжина каналу – 30 мкм, ширина – приблизно 1 мм. Особливістю даної структури є забезпечення ізоляції двошаровим діелектриком (SiO_2 і Si_3N_4) всієї поверхні ІСПТ, яка перебуває в контакті з розчином. Голкоподібна форма сенсора дозволяє використовувати його в біомедичних дослідженнях. Для одержання потрібної форми та забезпечення повної ізоляції до стандартного технологічного процесу введена операція анізотропного травлення на всю товщину кремнієвого підшарку одночасно з обох боків пластини.

На зворотному боці можуть виготовлятися також схеми первинної обробки сигналу (підсилювачі, АЦП, модулятори тощо). За рахунок температурної градієнтної зони плавки можливо здійснювати дифузію алюмінію на всю товщину підшарку, що дозволяє створювати ще один іонночутливий пристрій – так званий діод, керований концентрацією іонів.

ІСПТ для вимірювання рН. ІСПТ з підзаслонним діелектриком з SiO_2 чутливий до іонів водню. Механізм цієї чутливості пояснюється тим, що через плівку SiO_2 відбувається дифузія водневмісних компонентів (H^+ , OH^- , H_3O^+ , H_2 тощо), яка призводить до хімічних реакцій на поверхні SiO-Si і, відповідно, до зміни поблизу цієї поверхні поверхневих станів. Більшу чутливість та селективність до іонів водню має нітрид кремнію. В той же час, якщо припустити, що визначальним механізмом чутливості до іонів водню є дифузія до поверхні $\text{SiO}_2\text{-Si}$ водневмісних компонентів, то плівка нітриду кремнію повинна мати меншу чутливість, оскільки її ізолюючі властивості набагато кращі, ніж у двоокису кремнію. Прилади мають також набагато більшу швидкість порівняно з тією, яку може забезпечити дифузійний процес. Таким чином, можна вважати, що процеси, які визначають іонну чутливість, відбуваються на поверхні електроліт-діелектрик, а процеси на поверхні діелектрик-напівпровідник мають вплив лише на повільний дрейф характеристик ІСПТ.

Таблиця 16.1.

Чутливість ІСПТ з мембраною з Si_3N_4

Чутливість, мВ на декаду	Діапазон вимірювань рН	Діелектрик
54	1-14	$\text{Si}_3\text{N}_4(100)^*-\text{SiO}_2(100)$
45-56	1-13	$\text{Si}_3\text{N}_4(100)-\text{SiO}_2(100)$
60	1-13	$\text{Si}_3\text{N}_4(100)-\text{SiO}_2(100)$
50	1-13	$\text{Si}_3\text{N}_4(50)-\text{SiO}_2(40)$
59	3-10	$\text{Si}_3\text{N}_4(80)$

Товщина шару в нанометрах.

Дані про чутливість ІСПТ з мембраною з Si_3N_4 , яка звичайно наноситься на шар хімічно вирощеного SiO_2 , наведені в табл. 16.1.

Дослідження за допомогою електронної Оже-спектроскопії в комбінації з пошаровим іонноплазмовим травленням свідчать, що в нітриді кремнію внаслідок недостатньої метизації апаратури завжди присутній кисень, причому, чим його більше, тим менша чутливість приладу до іонів водню. Пошарове дослідження хімічного складу плівок після кількох годин витримування у воді показало, що на поверхні існує гідратований шар товщиною до 10 нм, який, імовірно, і зумовлює іонну чутливість приладу. ІСПТ з тонким шаром з Al_2O_3 , нанесеним методом хімічного осадження з газової фази, мають меншу чутливість до іонів H^+ (52–58 мВ на одиницю рН) і практично не реагують на зміни концентрації іонів Na^+ і K^+ (рис. 16.14). Їх дрейф становить приблизно 0,005 одиниць рН за годину після 10 годин роботи, в той час як ІСПТ з нітридом кремнію за несприятливих умов мали дрейф 0,01 одиниць рН на годину.

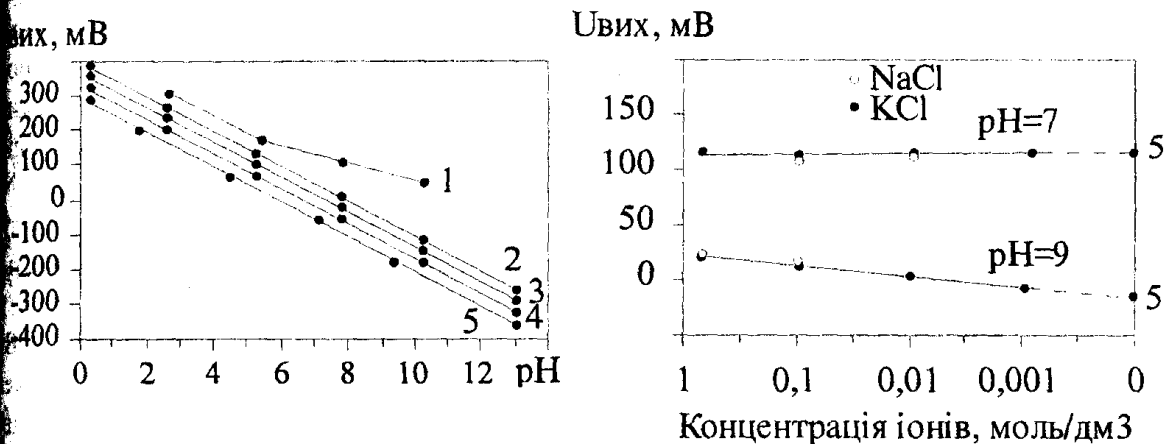


Рис. 16.14. Відгук ІСПТ з різним діелектриком на зміни величини рН (а) і концентрації іонів K^+ на Na^+ (б):

1 – SiO_2 ; 2, 3 – SiO_xN_y (відношення О/Н дорівнює 0,32 і 0,19 відповідно); 4 – Si_3N_4 ; 5 – Al_2O_3

Перспективним матеріалом з точки зору створення ІСПТ, чутливих до іонів H^+ , Ta_2O_5 , який можна одержати електролітичним або іонноплазмовим анодуванням танталу. Чутливість таких ІСПТ близька до теоретичної (56–57 мВ/рН), дрейф дорівнює 0,004 рН за годину, а час відгуку на рівні 95% становить 100 мс. Зміна концентрації іонів K^+ і Na^+ практично не впливає на покази приладу.

ІСПТ з шаром Si_3N_4 стали основою для створення цілої низки приладів для визначення концентрації багатьох іонів та органічних сполук. В кожному окремому випадку іонночутливу мембрану наносять на шар Si_3N_4 в області заслона.

Увих, мВ

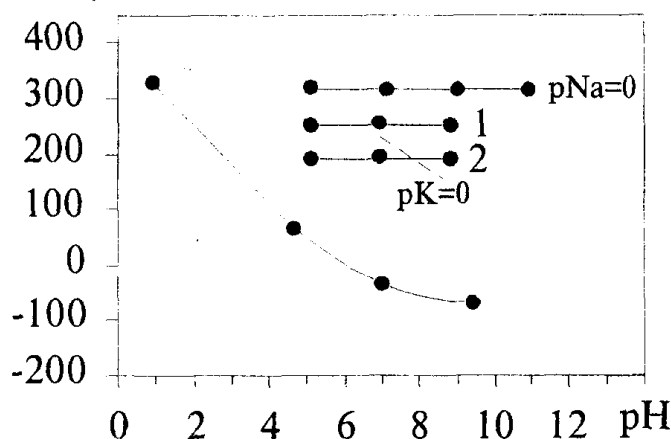


Рис. 16.15. Характеристики ІСПТ з шаром алюмосилікатного скла з домішкою Na_2O

15 моль % B_2O_3 . ІСПТ з шаром алюмосилікатного скла характеризується чутливістю 55 мВ/рНа в діапазоні рНа від 0 до 3 при рН = 8. Подібні характеристики мали прилади з мембраною з боросилікатного скла. Можуть використовуватись також газоподібні джерела (AlCl_3 , SiCl_4 , CO_2) для нанесення алюмосилікатного скла. ІСПТ з такими мембранами чутливі до іонів Na^+ ($K_{\text{HNa}} = 10^{-4}$), однак їх селективність недостатньо висока для практичного використання. Кращим є алюмосилікатне скло з домішкою окису натрію, яке наносять методом занурення в розчин NaOCH_3 , $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Si}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в метанолі. Товщина одержаної плівки – близько 30 нм. На рис. 16.15 наведено характеристики ІСПТ з мембраною з алюмосилікатного скла з домішкою окису натрію. З рисунка видно, що прилад має високі чутливість та селективність до іонів Na^+ (56–58 мВ/рНа; $K_{\text{HNa}} = 0,005$, $K_{\text{HK}} = 8 \cdot 10^{-5}$ при рН = 7). Однак селективність приладу з часом зменшується, а після 50 годин роботи виникає чутливість до іонів H^+ , що, очевидно, пояснюється розчиненням тонкої мембрани.

Існує можливість створення ІСПТ з мембранами з галогенідів срібла (AgCl , AgBr). Для нанесення плівки використовують метод вакуумного термічного напилення. Як мембрану використовують плівку AgBr , нанесену на поверхню термічно вирошеного двоокису кремнію, і тонкий (~100 нм) шар суміші AgCl – AgBr на поверхні Si_3N_4 , причому тонкий шар нітриду кремнію (~25 нм) створюють нагріванням до 1073 К пластини кремнію в атмосфері NH_3 .

ІСПТ з гомогенними неорганічними мембранами.

Прикладами таких ІСПТ є прилади з чутливими до іонів Na^+ мембранами з різних видів неорганічного скла: алюмосилікатного, боросилікатного та алюмосилікатного з домішкою окису натрію. В конструкції мультимікросенсора для визначення іонів Na^+ використовували алюмосилікатне та боросилікатне скло, нанесене на поверхню Si_3N_4 методом хімічного осадження в газової фази хімічних сполук $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$. В одержаних плівках відповідно 20 моль % Al_2O_3 і

ІСПТ з гомогенними полімерними мембранами. До даного типу приладів на віднести ІСПТ, в яких мембрана являє собою тверде гомогенне утворення з інертного полімера, що містить дисперговану електродно-активну речовину (табл. 16.2). За основу взято конструкцію ІСПТ, чутливого до іонів H^+ . На поверхню Si_3N_4 в області з розчину тетрагідрофурану нанесено іонноселективну мембрану, що складається з суміші валіноміцину, диоктиладинау та полівінілхлориду, що забезпечує чутливість ІСПТ до іонів K^+ в діапазоні рН від 1 до 3.

ІСПТ з гетерогенними мембранами. Мембрани даного типу являють собою гнучку матрицю з активними речовинами у вигляді важкорозчинних солей (табл. 16.2). Матеріалом матриці можуть бути силіконовий каучук та поліфторований фосфазин (ПФФ). Встановлено, що прилади з мембранами із силіконового каучуку мають значно меншу чутливість, ніж з мембранами з ПФФ. Електрично активними речовинами служать солі $AgCl$, AgI і Ag_2S . Оптимальним співвідношенням компонент у мембранах є: солі та 25% ПФФ. Слід відзначити також, що Cl^- -чутливі мембрани виходили з ладу при витриманні у розчинах, що містили іони I^- та протеїни сироватки. На покази ІСПТ впливали зміни рН в діапазоні від 5 до 9, особливо важливому в біомедичних дослідженнях.

ІСПТ з рідкою мембраною. ІСПТ з рідкою мембраною (рис. 16.16) розроблено спеціально для біомедичних досліджень. Прилад складається з мікроелектрода з діаметром кінчика менше 1 мкм, чутливого до іонів K^+ , розміщеного безпосередньо над шаром ІСПТ з шаром Si_3N_4 . Мікроелектрод заповнено рідкою іонообмінною смолою. У дифузійному гелі усуває будь-які зміни рН, які можуть відбутися внаслідок витoku

Таблиця 16.2

Характеристики ІСПТ з гетерогенними мембранами при температурі $37^\circ C$

Мембрана	Іон, що визначає потенціал	Чутливість, мВ/дек.	Діапазон концентрацій, М	Стабільність, мВ/год	Селективність	Проті-іони	Час відгуку, (63%), с
$AgCl$ -ПФФ	Cl^-	54	$1 \cdot 10^{-1}$ - $3,1 \cdot 10^{-5}$	1,5	$K_{Cl/Br} = 1,87$ $K_{Cl/SO_4} = 1 \cdot 10^{-2}$ $K_{Cl/NO_3} = 1,33 \cdot 10^{-4}$	I^-, Br^-	—
$AgCl$ - Ag_2S -ПФФ	Cl^-	56	$1 \cdot 10^{-1}$ - $3,1 \cdot 10^{-5}$	1,5	$K_{Cl/Br} = 5,4$ $K_{Cl/I} = 0,42$ $K_{Cl/SO_4} = 4,48 \cdot 10^{-3}$ $K_{Cl/NO_3} = 5,07 \cdot 10^{-4}$	I^-, Br^-	0,12
AgI - Ag_2S -ПФФ	CN^-	57	$1 \cdot 10^{-1}$ - $1,5 \cdot 10^{-6}$	2,5	$K_{CN/Cl} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ $K_{CN/OH} = 2,24 \cdot 10^{-4}$	I^-	1,3
AgI - Ag_2S -ПФФ	I^-	56	$1 \cdot 10^{-1}$ - $3,5 \cdot 10^{-8}$	2,0	$K_{I/Cl} = 1,44 \cdot 10^{-5}$ $K_{I/NO_3} = 5,31 \cdot 10^{-7}$	CN^-	1,3

якихось домішок з герметика. Капіляр діаметром 50 мкм і завдовжки 8 мм використовується для запобігання руху рідкої іонообмінної смоли в мікроелектроді при зміні температури і тиску.

ІСПТ з ферментною мембраною. Принцип дії ферментних електродів полягає в тому, що кожний фермент каталізує лише один тип хімічної реакції, продукти якої можуть детектуватися відповідними чутливими електродами. Були досліджені електроди на основі вже розглянутих ІСПТ і ферментної мембрани, яка складається з шару пеніциліаза-альбумін. Одержаний прилад можна використати для визначення концентрації пеніциліну. Всі вимірювання проводяться диференційним методом, який дозволяє виключити вплив змін температури і рН, світла, електромагнітних перешкод. Залежність вихідної напруги від концентрації пеніциліну наведена на рис. 16.17. З рисунка видно, що відгук на зміни концентрації пеніциліну лінійний у діапазоні від 0,1 до 2,5 М. При вищих концентраціях чутливість ІСПТ починає зменшуватися. Встановлено також, що чутливість приладу зростає, а діапазон лінійного відгуку звужується зі зменшенням буферної сили розчину. Час відгуку розроблених ІСПТ на рівні 63% становить 10–25 с, причому розкид показів пояснюється різною товщиною нанесених мембран, яку важко контролювати при використаному способі нанесення. Для дослідження довговічності приладу вміщували в рефрижератор з температурою 277 К. За таких умов ІСПТ зберігали працездатність протягом двох місяців.

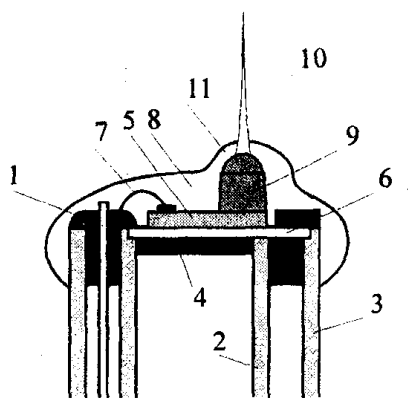


Рис. 16.16. Конструкція ІСПТ зі стандартним K^+ -чутливим мікроелектродом:

- 1 – ізолюваний мідний дріт; 2, 3 – скляні трубки; 4 – епоксидна смола;
- 5 – напівпровідниковий кристал;
- 6 – підкладка з ковару;
- 7 – провідник; 8 – епоксидна смола;
- 9 – забуферений гель; 10 – мікроелектрод;
- 11 – герметизуючий віск

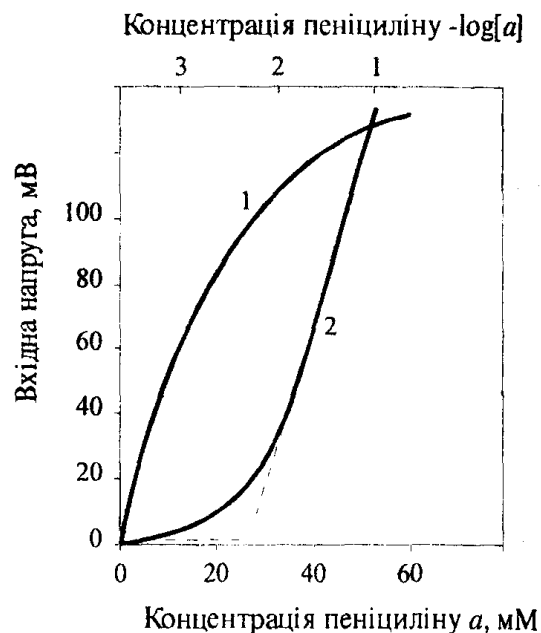


Рис. 16.17. Характеристики ІСПТ з ферментною мембраною:

- 1 – лінійний масштаб;
- 2 – напівлогарифмічний масштаб

16.3. МДН-транзистори з прикріпленою мембраною

Основною особливістю даного класу іонноселективних електродів є використання звичайного МДН-транзистора, розміщеного безпосередньо поблизу від іонноселективної мембрани, причому контакт між ними здійснюється за допомогою короткого провідника (золотого, срібного, платиного дроту).

Для виготовлення іонноселективних мембран використовується товстоплівкова технологія. Створені електроди чутливі до іонів H^+ і Ca^{2+} . Матеріалом мембран може слугувати скло, селективне до іонів H^+ , і сіль кальцію в поліпхлориді для визначення Ca . Стандартний МДН-транзистор розміщують на одній керамічній підкладці з іонноселективною мембраною. Чутливість скляної мембрани до H^+ нижча від теоретичної (35 мВ/рН), в той час як Ca^{2+} -чутливий електрод характеризується чутливістю, близькою до теоретичної, аж до концентрації 10^{-4} М.

Для виготовлення іонночутливих електродів можна використовувати також монокристали LaF_3 і спресовані таблетки з полікристалічних солей Ag_2S , $PbS-Ag_2S$, $AgCl-Ag_2S$, розміщені безпосередньо над МДН-транзистором і приєднані до нього тонким дротом завдовжки 1 мм. Замість окремого МДН-транзистора можна використовувати також операційний підсилювач з диференціальним каскадом з двох ідентичних МДН-транзисторів на вході. Конструкція такого електрода зведена на рис. 16.18. Іонноселективна мембрана та операційний підсилювач прикріплені до керамічної підкладки, на якій методами товстоплівкової технології нанесені провідники та контактні площинки для зовнішніх виводів.

Зовнішня оболонка приладу виконана з полівінілхлоридної трубки діаметром близько 6 мм і довжиною 50 мм. Операційний підсилювач, який працює в режимі повторювача, має вхідний опір ~ 60 Ом, що дозволяє використовувати дешеву вимірювальну апаратуру. Електроди даної конструкції використовуються для визначення концентрацій таких іонів, як H^+ , Cl^- , I^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , Ag^+ , Pb^{2+} . Наприклад, електрод з мембраною з Ag_2S мав теоретичну чутливість (59 мВ/декаду) до іонів Ag^+ аж до концентрацій 10^{-6} М.

Для визначення концентрацій іонів F^- як мембрана використовується кристал LaF_3 з внутрішнім контактом у вигляді тришарової структури $LaF_3-AgF-Ag$. Електроди з мембраною даного типу забезпечують чутливість, близьку до теоретичної (59 мВ/декаду при 297 К в 1-мольному HCl) аж до концентрацій $2 \cdot 10^{-6}$ М. Стала часу приладів – 20–30 хв, що характерно для F^- -електродів з рідинним контактом.

В іншій конструкції електрод складається з платиного дроту, вкритого іонноселективною мембраною, і звичайного МДН-транзистора. Для визначення вмісту іонів K^+

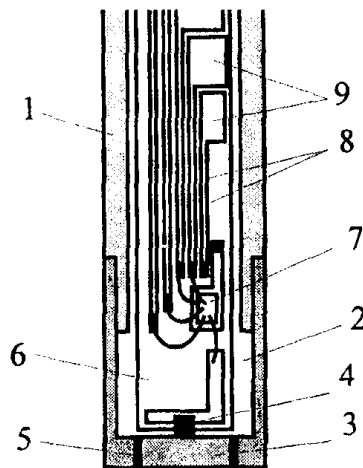


Рис. 16.18. Конструкція іонноселективного електрода:

- 1 – полівінілхлоридна трубка;
- 2 – кремнійорганічна смола;
- 3 – мембрана;
- 4 – провідна епоксидна смола; 5 – герметик;
- 6 – керамічна підкладка;
- 8 – операційний підсилювач;
- 9 – контактні площадки для зовнішніх виводів

використовується мембрана на основі валіноміцину в полівінілхлоридній матриці. Заміною валіноміцину на монензин можна одержати мембрану, чутливу до іонів Na^+ . Плівки завтовшки 100–300 мкм наносяться на платиновий дріт багаторазовим зануренням у відповідний розчин. Прилади, чутливі до іонів K^+ , мають відгук, близький до теоретичного, в діапазоні рК від 1 до 5,5. Для Na^+ -чутливих електродів він досить низький (19,5–0,4 мВ/рNa). Лінійна область характеристики лежить в межах 2–5 рNa.

Газові електроди. Твердотільні газові електроди залежно від ефектів, що використовуються в них, можна поділити на дві великі групи. До першої групи належать прилади, в яких досліджуваний газ адсорбується на поверхні тонких діелектричних або металічних плівок, нанесених на поверхню напівпровідника, і таким чином впливає на характеристики структури. До цієї групи можна віднести МДН-транзистори, МДН-конденсатори та діоди з бар'єром Шотткі. До другої групи входять прилади, принцип дії яких оснований на зміні об'ємних властивостей напівпровідника, викликаній дифузійною відповідних газів. Матеріалом для таких електродів слугують окиси металів, такі як SnO_2 і Co_3O_4 , провідність яких залежить від концентрації певних газів, наприклад, CO , в навколишньому середовищі.

Робота приладів першої групи полягає у використанні каталітичної адсорбції деякими металами (наприклад, Pd, Pt, Ni) молекул водню з наступною їх дисоціацією. Це призводить до зміни роботи виходу електронів з металу і тим самим порогової напруги МДН-транзистора, напруги плоских зон МДН-конденсатора та висоти бар'єра в діодах з бар'єром Шотткі. Для пояснення зменшення роботи виходу електронів з паладію під дією водню запропоновано кілька механізмів:

- адсорбція та дисоціація водню безпосередньо змінюють роботу виходу;
- атомарний водень дифундує через паладій, і на межі розділу метал-напівпровідник (діелектрик) виникає дипольний шар, за рахунок якого ефективно зменшується робота виходу;
- адсорбований водень взаємодіє з паладієм з утворенням гідриду паладію, який має меншу роботу виходу, ніж паладій;
- зменшення ефективної роботи виходу електронів з паладію відбувається завдяки реакції між воднем і адсорбованими на його поверхні аніонами кисню з утворенням води.

Газові електроди на основі МДН-транзистора. МДН-транзистор вперше використано для детектування молекулярного водню. Виготовлений *n*-канальний МДН-транзистор з паладієвим заслоном (товщина плівки 10 нм) як діелектрик мав шар термічно вирощеного двоокису кремнію завтовшки 10 нм. Відповідно до рівнянь (16.1) і (16.3) зміна різниці робіт виходу електрона з металу та напівпровідника призводить до зміни порогової напруги U_0 , а отже, і струму стоку. Такий МДН-транзистор дозволяє визначити вміст водню в повітрі в кількості $4 \cdot 10^{-3}\%$ при 423 К при сталій часу менше 2 хвилини.

Цей прилад можна використовувати для детектування не лише водню, але й інших газів, що містять водень, наприклад, NH_3 і H_2S , причому чутливість МДН-транзистора становить $1 \cdot 10^{-4}\%$ H_2 і $(10-50) \cdot 10^{-4}\%$ NH_3 і H_2S , а час відгуку – кілька секунд.

Можливість реєстрації аміаку з допомогою МДН-транзистора з паладієвим заслоном дозволяє використовувати його у ферментному аналізі. На одному кристалі з

нальним МДН-транзистором розміщені нагрівач та для контролю, що підтримує постійну підвищену температуру (близько 423 К), оскільки при підвищеній температурі значно збільшується швидкість хімічних реакцій на поверхні паладію. Транзистор закріплюють 10 мм вище рівня досліджуваного розчину (рис. 16.19). Досліджувалися три різні типи реакцій взаємодії з виділенням аміаку: 1) NaOH і NH_4Cl ; 2) уреазі з сечовиною; креатиніндеїмінази з креатиніном. Під дією аміаку змінюється порогова напруга транзистора, яка відповідає певній концентрації досліджуваної речовини. Так, за наявності лінійної ділянки кривої зміни порогової напруги при додаванні уреазі в сечовину можна робити висновки про кількість останньої в розчині. При додаванні Cl_2 реакція уреазі з сечовиною припиняється, а коли зникає доступ повітря, порогова напруга швидко повертається до свого початкового значення. Дослідження взаємодії креатиніндеїмінази з креатиніном, проведене окремо МДН-транзистором та ферментним термістором, дало повний збіг результатів обох приладів.

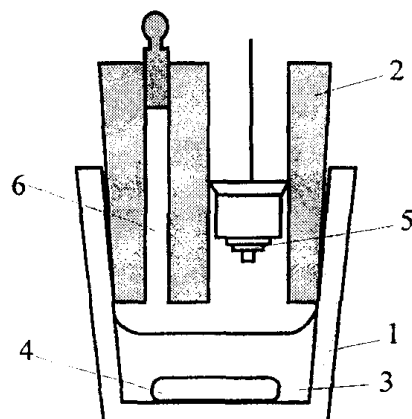


Рис. 16.19. Конструкція для ферментного аналізу:

- 1 – скляна посудина;
- 2 – тefлоновий тримач;
- 3 – досліджуваний розчин;
- 4 – магнітний змішувач; 5 – МДН-транзистор; 6 – канал для додавання реагентів

Газові електроди на основі МДН-конденсаторів. Як газові електроди можна використовувати МДН-конденсатори. Принцип їх дії оснований на лінійній залежності напруги плоских зон від різниці роботи виходу електронів з металу та напівпровідника:

$$U_{FB} = \phi_{\text{мн}} - \frac{Q_{SS}}{C_0},$$

U_{FB} – напруга плоских зон; $\phi_{\text{мн}}$ – різниця роботи виходу електрону з металу та напівпровідника; Q_{SS} – питомий електричний заряд на межі $\text{SiO}_2\text{-Si}$; C_0 – питома ємність МДН-конденсатора. Величини Q_{SS} і C_0 не змінюються під дією водню на структуру.

Для цієї мети використовують МДН-конденсатор з паладієвим заслоном. Структури готуються за звичайною МДН-технологією, шар паладію завтовшки 10 нм наноситься методом розпилення електронним пучком. Вони можуть використовуватися для реакції водню в повітрі при концентрації до 4%.

Проблема дрейфу МДН-приладів з діелектриком із SiO_2 вирішується введенням тонкого (10 нм) шару Al_2O_3 між паладієм та двоокисом кремнію. Такий МДН-конденсатор (рис. 16.20 а) використовують для оцінки концентрації водню в кисні від $1 \cdot 10^{-3}$ до $10^{-5}\%$ при температурі 423 К (рис. 16.20 б).

Крім паладію як заслін МДН-транзистора використовують також платину та нікель, діелектриком слугує шар термічно вирощеного SiO_2 (50 або 100 нм) або двошарова структура $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$. В процесі вимірювань за допомогою спеціальної схеми зі змінною напругою зміщення підтримується постійне значення ємності. За зміною напруги зміщення робимо висновок про чутливість приладу та швидкість відгуку. Для них характерно наступне:

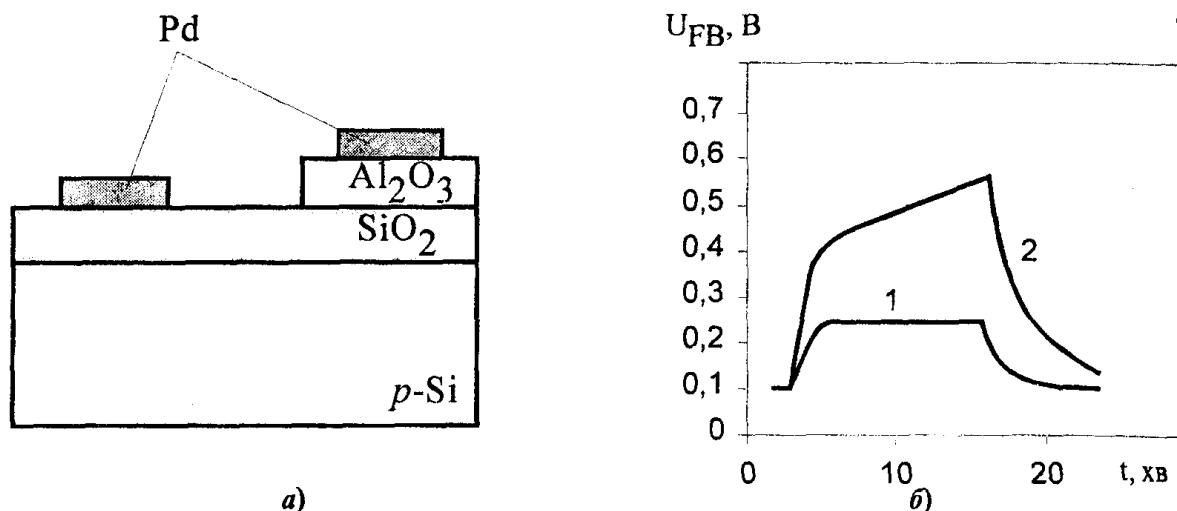


Рис. 16.20. Структура (а) і реакція на зміну концентрації водню в повітрі (б) МДН-конденсатора з додатковим тонким шаром Al_2O_3 (1) і без нього (2)

– природа та товщина діелектрика не впливають на чутливість МДН-конденсатора;
 – величина зсуву $C-U$ характеристик МДН-конденсатора з паладієвим заслоном змінюється від -1240 до -215 мВ при зміні тиску водню від $1 \cdot 10^5$ до $2,66 \cdot 10^{-6}$ Па; при цьому стала часу збільшується з 200 мс до 200 хв.;

– зсув напруги плоских зон для МДН-конденсаторів з платиновим та нікелевим заслонами при тиску водню $1 \cdot 10^5$ Па становив відповідно -610 та -120 мВ зі сталими часу $5,5$ і 10 с;

– чутливість МДП-конденсатора з паладієвим заслоном в атмосфері CH_4 , C_4H_{10} і CO (при тиску $1 \cdot 10^5$ Па і температурі 243 К) становить відповідно 490 мВ (стала часу 10 с), 750 мВ (580 с) і 100 мВ (понад 7 годин), а структура з нікелевим заслоном мала чутливість 140 мВ (стала часу $3,8$ год.) в атмосфері CO ;

– заряд у діелектрику та питома ємність МДН-конденсаторів не змінюються під впливом водню.

За допомогою МДН-конденсатора можна реєструвати водень при тиску, меншому від $2,66 \cdot 10^{-6}$ Па.

Газові електроди на основі діодів Шотткі. Перевагою діодів Шотткі для детектування молекулярного водню порівняно з МДН-транзисторами і конденсаторами є їх дуже висока чутливість до водню, оскільки струм діода експоненційно залежить від висоти бар'єра Шотткі, в той час як струм стоку МДН-транзистора має квадратичну залежність від порогової напруги, а зсув напруги плоских зон МДН-конденсатора лінійно змінюється при зміні різниці робіт виходу електрона з металу та напівпровідника.

Для діода Шотткі можна записати такі залежності:

$$I = I_0 \left[\exp \left(- \frac{qU}{nkT} \right) - 1 \right];$$

$$I_0 = \xi A^* T^2 \exp \left(\frac{q\phi_B}{kT} \right),$$

Таблиця 16.3

**Характеристики газових електродів
на основі діодів Шотткі з паладієвим контактом**

Пів- ідник	Діапазон кон- центрацій H_2 , %	Час відгуку, хв	Темпера- тура, К	Товщина контакту, нм	Примітка
CdS	0,05–0,5	15 10 (на рівні 100%)	298 328	80	Великий час відгу- ку зумовлений великою товщиною контакту
VO_2	$0,10 \cdot 10^{-4}$ –2	5 2 1 (на рівні 100%)	298 333 353	20	При температурі понад 373 К чутливі до CO , C_2H_5OH , C_3H_6
ZnO	0,01–2 (за об'ємом)	0,83 0,17 (на рівні 50%)	298 353	20	
Si	$154 \cdot 10^{-4}$; 4	5	297	15	

– прямий струм діода Шотткі; I_0 – зворотний струм насичення; U – пряма напруга; q – заряд електрона; n – фактор ідеальності; k – константа Больцмана; T – абсолютна температура; ξ – ймовірність тунелювання електрона крізь тонкий ізолюючий шар (якщо він є); A^* – ефективна константа Річардсона; ϕ_B – висота бар'єра Шотткі.

Розроблена велика кількість газових електродів на основі діодів Шотткі на напівпровідникових підкладках з монокристалів CdS, ZnO, TiO_2 , Si (табл. 16.3). Відомі також діоди Шотткі на основі TiO_2 з контактом із різних металів (Pt, Au, Ni, Al, Cu, Mg і Zn), а також на основі ZnO, CdS, GaP, Si з паладієвим контактом. Чутливість приладів з контактами з платини і золота менша, ніж для приладів з паладієм.

Діод зі структурою Ni– TiO_2 у діапазоні температур 298–473 К не реагує на H_2 . Такі метали, як алюміній, мідь, магній, цинк утворюють суто омичний контакт з TiO_2 . За характеристиками діод Pd–ZnO нагадує діод Pd– TiO_2 . Діоди на основі сульфиду кадмію, біду галію і кремнію з паладієвим бар'єром мають дуже малу чутливість до водню, тому такі структури не можуть використовуватися як газові сенсори.

Для одержання діода Шотткі на основі кремнію з паладієвим контактом необхідно створити між ними тонкий шар діелектрика. Так, термічно вирошений окис кремнію товщиною близько 3 нм допускає тунелювання електронів, але запобігає утворенню силуриду паладію, з чим, можливо, пов'язана відсутність водневої чутливості. Зворотний струм структури Pd– SiO_2 –Si збільшувався на три порядки при введенні до вимірювальної камери водню в кількості $154 \cdot 10^{-4}\%$. Деградаційні зміни всіх газових сенсорів з паладієм каталізатором викликані забрудненням поверхні сіркою. Цей ефект стає помітним при низьких температурах і в атмосфері нейтральних газів. При високій температурі (473 К) за присутності кисню можливе утворення SO_2 і, отже, сірка видаляється з поверхні діода.