

ВІСНИК

ВІННИЦЬКОГО
ПОЛІТЕХНІЧНОГО
ІНСТИТУТУ

5

2002

УДК 621.382

В. С. Осадчук, д. т. н., проф.; О. В. Осадчук, к. т. н.;
М. В. Євсєєва, к. х. н., доц.; Л. В. Крилик, асп.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЄМНІСНИХ ВОЛОГОЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ

На даний час вимірювальна техніка постійно удосконалюється. Це, насамперед, пояснюється ускладненням проблем, що вирішуються в різноманітних сферах наукових досліджень. Сучасні напрямки технології мікроелектроніки дають змогу випускати широкий клас первинних перетворювачів для вимірювання параметрів навколишнього середовища, значну групу яких складають давачі вологості. Оскільки рівень вологості істотно впливає на хід технологічних процесів в технології мікроелектроніки та в різноманітних галузях промисловості, то створення даного класу давачів вологості є актуальною технічною задачею. Широке використання давачів вологості ємнісного типу на основі гігроскопічних солей пояснюється їх простотою у використанні та низькою собівартістю [1, 2].

Солі NaCl та BaCl₂ відносяться до іонних кристалів, тобто це такі діелектричні кристали, які побудовані з двох кристалічних ґраток вміщених одна в другу, що складаються з іонів протилежного знаку [3]. В таких іонних кристалах можливе виникнення як електронної, так і пружно-іонної та іонно-релаксаційної поляризацій [4]. Зазначимо, що електрона поляризація обумовлена зміщенням електронних оболонок відносно позитивних ядер. Цим видом поляризації володіють усі речовини і в області радіочастот, діелектрична проникність речовин цього класу не залежить від частоти, а зі збільшенням температури є слабо зменшується. Іонна ж — зміщенням позитивних і негативних іонів відносно своїх положень рівноваги. Дана поляризація притаманна іонним кристалом, діелектрична проникність яких може бути велика (є титанату кальцію складає 150) і не змінюється з частотою в діапазоні радіочастот. Релаксаційною поляризацією володіють діелектрики, до складу яких входять молекулярні диполі, які приймають участь лише в тепловому русі і володіють енергією kT . В таких діелектриках, якщо відсутні поля дипольні молекули розподілені хаотично, а при накладені поля диполі взаємодіють з ним та орієнтуються переважно в напрямку поля. Тобто, дана поляризація, а також діелектрична проникність залежить від температури [5, 6]. Зауважимо, що іонні кристали наділені невисоким значенням діелектричної проникності ϵ , яка показує у скільки разів зменшується напруженість електричного поля в однорідному та ізотропному діелектрику з заданим розподілом заряду порівняно з вакуумом [3, 4, 7].

Інтерес у вивченні поляризації іонних кристалів з невисоким значенням ϵ полягає у тому, що даний вид кристалів створює кристалічну фазу керамічних діелектриків, що застосовуються у техніці. Крім того, неорганічні діелектрики — це складні з'єднання з іонним характером хімічного зв'язку. Теорія поляризації таких кристалів з урахуванням ряду факторів складна, тому розглянемо простішу запропоновану Борном приблизну теорію поляризації бінарних іонних кристалів типу NaCl [4].

Нехай на іони даного типу кристалу діє поле, яке дорівнює середньому макроскопічному полю E , тому поляризація в даному випадку має вигляд [4]

$$P = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_i)nE, \quad (1)$$

де α_1 та α_2 — електронні поляризованості іонів першого та другого видів, α_i — іонна поляризованість пари різнойменних іонів, n — число пар іонів в 1 см³, E — напруженість середнього макроскопічного поля.

Діелектрична проникність та поляризація діелектрика P поєднані таким співвідношенням [4, 5]

$$P = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E, \quad (2)$$

тоді з формули (2) знайдемо значення ε

$$\varepsilon = \frac{4P\pi + E}{E} = \frac{4P\pi}{E} + 1. \quad (3)$$

У вираз (3) підставимо значення величини поляризації P із формули (1), знаходимо

$$\varepsilon = \frac{4(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_i)n\pi E}{E} + 1 = 4(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_i)n\pi + 1,$$

тобто

$$\varepsilon = 1 + 4(\alpha_1 + \alpha_2)n\pi + 4\alpha_i n\pi. \quad (4)$$

Квадрат показника заломлення визначається виразом

$$v^2 = 1 + 4n\pi(\alpha_1 + \alpha_2), \quad (5)$$

з урахуванням (5) вираз (4) прийме вигляд

$$\varepsilon = v^2 + 4n\pi\alpha_i. \quad (6)$$

Зауважимо, що навколо положення рівноваги іони здійснюють незначні за амплітудою теплові коливання. Існують два типа теплових коливань, а саме: акустичні та оптичні і кожному кристалу відповідає певний інтервал частот даних коливань. Коливання називаються оптичними, якщо зі здійсненням коливань сусідні іони рухаються назустріч один одному, а якщо в результаті коливання іони рухаються в одному напрямку, то даний тип коливань називають акустичними. Оптичні коливання в кристалі, розміщеному в електромагнітному полі, збуджуються електричним полем у тому випадку, якщо частота поля лежить в діапазоні частот оптичних коливань кристала. У цьому випадку хвиля сильно поглинається в кристалі і відбивається від його поверхні. Електромагнітні хвилі кристали сильно відбивають в далекій інфрачервоній частині спектру. Крім того, якщо на поверхню кристала направити пучок світла, то від його поверхні відіб'ються ті хвилі, які сильно поглинаються в кристалі. Відбитий пучок світла називається залишковими променями тоді, коли світло від поверхні кристала зазнає декілька послідовних відображень, і діелектричну проникність іонних кристалів зазвичай поєднують з круговою частотою залишкових променів ω .

Як відомо, кругова частота власних коливань ω матеріальної точки з масою m визначається виразом [4]

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (7)$$

де k — коефіцієнт пружного зв'язку.

Для того щоб визначити частоту коливань бінарних кристалів доцільно замість m прийняти приведену масу, тобто

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (8)$$

де m_1 і m_2 — маси позитивного та негативного іонів.

З врахуванням (7) та (8) визначимо значення коефіцієнта пружного зв'язку

$$k = \omega^2 m = \omega^2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (9)$$

Зміщення іона Δx із стану рівноваги під дією сили f визначає коефіцієнт пружного зв'язку

$$\Delta x = \frac{f}{k}. \quad (10)$$

На іони з зарядом q в електричному полі діє сила $f = qE$, під дією якої виникає зміщення позитивного та негативного іонів із положення рівноваги, тобто

$$\Delta x = \frac{qE}{k}. \quad (11)$$

Зміщення іонів з положення рівноваги відносно одне одного поєднане з поляризацією, тому дипольний момент на одну пару іонів описується виразом

$$\mu_i = \frac{q^2 E}{k}, \quad (12)$$

при цьому дипольний момент на пару іонів має інший вигляд

$$\mu_i = \alpha_i E, \quad (13)$$

тобто

$$\alpha_i = \frac{q^2}{k}. \quad (14)$$

В (14) підставимо значення k із (9), тоді

$$\alpha_i = \frac{q^2}{\omega^2} \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}. \quad (15)$$

Для отримання формули Борна для діелектричної проникності, праву частину виразу (15), тобто чисельник та знаменник помножимо на квадрат числа Авогадро [4]

$$\alpha_i = \frac{N^2 q^2 (m_1 + m_2)}{N^2 \omega^2 m_1 m_2} = \frac{N q^2 (N m_1 + N m_2)}{\omega^2 N m_1 N m_2}. \quad (16)$$

З урахуванням того, що

$$m_1 N = M_1 \text{ та } m_2 N = M_2,$$

де M_1 і M_2 — атомна маса іонів, вираз (16) прийме вигляд

$$\alpha_i = \frac{N q^2 (M_1 + M_2)}{\omega^2 M_1 M_2}. \quad (17)$$

Для отримання формули Борна для діелектричної проникності, вираз (17) підставимо в (6)

$$\varepsilon = v^2 + 4\pi n \frac{q^2 N (M_1 + M_2)}{\omega^2 M_1 M_2}. \quad (18)$$

Використовуючи густину кристалу ρ , виразимо число пар іонів в 1см^3 , тобто

$$n = \frac{\rho N}{M_1 + M_2}. \quad (19)$$

Вираз (19) підставимо в (18), тоді

$$\varepsilon = v^2 + 4\pi \frac{\rho N^2 q^2 (M_1 + M_2)}{\omega^2 (M_1 + M_2) M_1 M_2} = v^2 + 4\pi \frac{\rho N^2 q^2}{\omega^2 M_1 M_2}. \quad (20)$$

Через довжину хвиль залишкових променів λ та швидкості світла в порожнечі c виразимо кругову частоту коливань ω [3]

$$\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}. \quad (21)$$

З урахуванням (21) формула (20) приймає вигляд

$$\varepsilon = v^2 + \frac{4\pi \rho N^2 q^2 \lambda^2}{4\pi^2 c^2 M_1 M_2} = v^2 + \frac{\rho N^2 q^2 \lambda^2}{\pi c^2 M_1 M_2}. \quad (22)$$

З використанням числових значень постійних коефіцієнтів діелектрична проникність бінарних іонних кристалів описується таким виразом [4]

$$\varepsilon = v^2 + 3 \cdot 10^6 \frac{\lambda^2 \rho}{M_1 M_2}. \quad (23)$$

Зауважимо, що діелектричні властивості матеріалу в значній мірі залежать від вмісту вологи в даному матеріалі. Формою зв'язку між водою і матеріалом визначається вплив вмісту води на діелектричні властивості матеріалу. Характерним у нашому випадку для зволоженого матеріалу є те, що сухий компонент (сіль) і вода знаходяться у вигляді суміші проміжного типу, властивості якої задовільно описуються емпіричним рівнянням [8]

$$\lg \varepsilon = V_1^a \lg \varepsilon_1 + (1 - V_1^a) \lg \varepsilon_2, \quad (24)$$

де $a = 0,5 \div 1$, V_1 — об'ємна доля сухого компоненту (солі), ε_1 — діелектрична проникність сухого компонента, $(1 - V_1^a)$ — об'ємна доля води, ε_2 — діелектрична проникність води. Завдяки зміні коефіцієнта a дане рівняння охоплює усі типи неупорядкованих сумішей.

Знайдемо об'ємні доли компонентів, тобто $V_{\text{доля NaCl}}$, а також $V_{\text{доля H}_2\text{O}}$, для цього визначимо загальний об'єм, який займають ці речовини, тобто

$$V_{\text{NaCl}} + V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{заг}}; \quad (25)$$

$$V_{\text{доля NaCl}} = \frac{V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{заг}}}; \quad (26)$$

$$V_{\text{доля H}_2\text{O}} = (1 - V_{\text{доля NaCl}}); \quad (27)$$

$$V_{\text{NaCl}} = S_M \sigma_{\text{NaCl}}; \quad (28)$$

$$S_M = l \times b, \quad (29)$$

де S_M — площа меандру, мм^2 , σ_{NaCl} — товщина сольового покриття, мкм , l , b — довжина та ширина меандру, мм .

Визначимо об'єм води $V_{\text{H}_2\text{O}}$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (30)$$

де $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — маса води, г , $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — густина води, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$.

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \chi G, \quad (31)$$

де χ — величина, яка враховує зв'язок між масовим відношенням вологи і тиском пари [9].

$$\chi = \delta \frac{p_v}{P - p_v}, \quad (32)$$

де $\delta = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{П}}}$ — відносна маса водяної пари по відношенню до сухого повітря з однаковими тисками і температурами; $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,015$, $M_{\text{П}} = 29$ — молекулярні маси водяної пари та сухого повітря, г [10]; p_v — парціальний тиск пари при температурі T , Па [9]; P — тиск повітря $101,325 \text{ кПа}$ (760 мм рт. ст.) [10].

Температура вологого термометра і тиск пари зв'язані таким виразом [9]

$$p_v = p_s - AP(T - T_w); \quad (33)$$

$$A = \frac{c_{p\Pi}}{\delta L_{T_w}} \frac{P - p_s}{P}, \quad (34)$$

де p_s – тиск насиченої пари при температурі T , Па; A – психрометрична постійна, яка при $T_w = 20$ °С становить 0,00064; T – температура навколишнього середовища, °С; T_w – температура вологого термометра, °С; $c_{p\Pi}$ – питома теплоємність сухого повітря (1,006 кДж/кг при $T = 20$ °С); L_{T_w} – захована теплота пароутворення при температурі вологого термометра T_w , кДж/кг.

Вираз (33) підставимо в (32) і отримаємо таке співвідношення [9]

$$\chi = \delta \left(\frac{p_s - AP(T - T_w)}{P - (p_s - AP(T - T_w))} \right). \quad (35)$$

Розрахуємо масу сухого повітря в досліджуваному об'ємі. Нормальними умовами для газів є: температура 0 °С, тиск 101,325 кПа (760 мм рт. ст.). За нормальних умов об'єм 1 г – моль газу становить 22,416 дм³ [10].

Маса сухого повітря, г

$$G = \frac{273,2 M_{\Pi} P V}{101,325 \cdot 22,4(273,2 + T)} = \frac{0,1204 P M_{\Pi} V}{273,2 + T}, \quad (36)$$

де V – об'єм, який займає дана маса газу, дм³.

З урахуванням (31) та значення ρ_{H_2O} визначимо об'єм води

$$V_{H_2O} = \frac{G \chi}{\rho_{H_2O}}. \quad (37)$$

Тоді $V_{\text{заг}}$ визначиться як

$$V_{\text{заг}} = \left(S_M \sigma_{NaCl} + \frac{G \chi}{\rho_{H_2O}} \right). \quad (38)$$

У цьому випадку вираз (26) з урахуванням (28) та (38) прийме вигляд

$$V_{\text{доля NaCl}} = \frac{S_M \sigma_{NaCl}}{\left(S_M \sigma_{NaCl} + \frac{G \chi}{\rho_{H_2O}} \right)}. \quad (39)$$

Загальний вираз для визначення діелектричної проникності суміші проміжного $\epsilon_{СПТ}$ типу має вигляд

$$\lg \epsilon_{СПТ} = V_{\text{доля NaCl}}^a \lg \epsilon_{NaCl} + k \left(1 - V_{\text{доля NaCl}}^b \right) \chi \lg \epsilon_{H_2O}, \quad (40)$$

де $a = 0,5 + 1$, $b = 0,5 + 1$ за умови, що $a < b$, $k = 1 + 5$,

З урахуванням (27), (35) і (39) вираз (40) набуває вигляду

$$\begin{aligned} \lg \epsilon_{СПТ} = & \left(\frac{S_M \sigma_{NaCl}}{S_M \sigma_{NaCl} + \frac{G \chi}{\rho_{H_2O}}} \right)^a \lg \epsilon_{NaCl} + k \left(1 - \left(\frac{S_M \sigma_{NaCl}}{S_M \sigma_{NaCl} + \frac{G \chi}{\rho_{H_2O}}} \right)^b \right) \times \\ & \times \delta \left(\frac{p_s - AP(T - T_w)}{P - (p_s - AP(T - T_w))} \right) \lg \epsilon_{H_2O}. \end{aligned} \quad (41)$$

Ємнісний давач вологості виготовлений на ситаловій підкладці розміром $0,7 \times 0,9$ мм, на поверхні якої нанесена плівка міді, що утворює обкладки конденсатора у вигляді меандру з відповідною геометрією $7,85 \cdot 10^{-2} \times 150 \cdot 10^{-6} \times 1,2 \cdot 10^{-6}$ м. Вологочутливою плівкою, яка слугує діелектриком даного перетворювача, є гігроскопічна сіль. Для створення вологочутливої плівки використовувались розбавлені розчини солей NaCl, BaCl₂, які наносились на поверхню конденсатора пульверизатором на відстані 40...50 см в чотири, п'ять та шість покриттів.

Для розрахунку ємності даної структури скористаємось формулою для визначення ємності тонкоплівкового конденсатора з гребінцевою структурою [11]

$$C = (\epsilon_{\Pi} + 1) \epsilon_0 l [2A_1(N - 1) + A_2], \tag{42}$$

де ϵ_{Π} – діелектрична проникність підкладки, ϵ_0 – діелектрична постійна вакууму, Ф/м; N – число секцій, $A_1 = 0,61(d_{\Pi}/a)^{0,25}(b/d_{\Pi})^{0,44}$; $A_2 = 0,77b/[(2N - 1)(a + b)] + 0,41$, l , a , b – величини, які враховують геометрію конденсатора, мм; d_{Π} – товщина підкладки, мм.

Врахуємо діелектричну проникність суміші проміжного типу (41) у формулі ємності конденсатора (42)

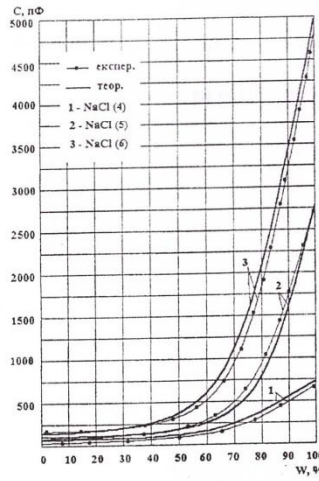
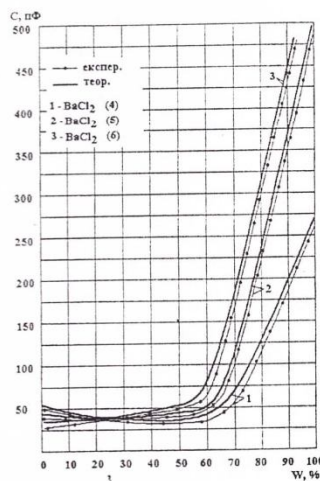
$$C = (\epsilon_{\Pi} + \epsilon_{СПТ} + 1) \epsilon_0 l [2A_1(N - 1) + A_2], \tag{43}$$

$$\text{де } A_1 = 3(d_{\Pi}/a)^{0,25}(b/d_{\Pi})^{0,44}.$$

Тобто

$$C = \left(\left(\frac{S_M \sigma_{NaCl}}{S_M \sigma_{NaCl} + \frac{G\chi}{\rho_{H_2O}}} \right) \lg \epsilon_{NaCl} + \epsilon_{\Pi} + 1 + \delta k \left(\frac{p_s - AP(T - T_w)}{p - (p_s - AP(T - T_w))} \right) \right) \times$$

$$\times \left(1 - \left(\frac{S_M \sigma_{NaCl}}{S_M \sigma_{NaCl} + \frac{G\chi}{\rho_{H_2O}}} \right) \right) \lg \epsilon_{H_2O} \epsilon_0 l [2A_1(N - 1) + A_2]. \tag{44}$$



Теоретична та експериментальна залежність ємності вологочутливого ємнісного елемента від зміни відносної вологості повітря

Згідно з виразом (44) була розрахована ємність вологочутливого ємнісного елемента для плівок гігроскопічних солей NaCl, BaCl₂ за допомогою пакету прикладних програм «Matlab 5.2». На рис. показана залежність ємності вологочутливого ємнісного елемента від зміни відносної вологості повітря в діапазоні від 0 до 100 %.

Експериментальні дослідження показали, що зі збільшенням кількості шарів нанесеної солі збільшується діапазон зміни ємності. Так для BaCl₂ становить для 4-х покриттів

240 пФ, а для 6-ти покриттів — 510 пФ, для NaCl з 4-ма покриттями — 670 пФ, з 6-ма покриттями — 4900 пФ при зміні відносної вологості від 0 до 100 %.

Як видно із графіка, теоретичні та експериментальні залежності мають добрий збіг. Адекватність математичної моделі можна оцінити за допомогою відносної похибки, яка складає ± 5 %.

Висновки

Розроблена математична модель, яка описує зміну ємності від кількості адсорбованої водяної пари ємнісного давача гребінцевої структури на основі розчинів гігроскопічних солей NaCl, BaCl₂. Проведені експериментальні дослідження залежності ємності даного давача від відносної вологості навколишнього середовища, які показали, що розбіжність теоретичних і експериментальних кривих складає ± 5 %.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Подлепецкий Б. И., Симаков А. Б. Микроэлектронные датчики влажности // Научно-технический сборник. Зарубежная электронная техника. — 1987. — № 2 (309). — С. 64—97.
2. Виглеб Т. Датчики: Пер. с нем. — М.: Мир, 1989. — 196 с.
3. Кузьмичев В. Е. Законы и формулы физики. Справочник. — К.: Наукова думка, 1989. — 864 с.
4. Богородицкий Н. П., Волокобинский Ю. М., Воробьев А. А., Тарсев Б. М. Теория диэлектриков. — М.-Л.: Энергия, 1965. — 344 с.
5. Краткая химическая энциклопедия. — М.: Государственное научное издательство «Советская энциклопедия», 1961. — 1263 с.
6. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. — М.: Мир, 1978. — 631 с.
7. Справочник химика. Т. 4. — Л.: Химия, 1967. — 920 с.
8. Бугров А. В. Высокочастотные емкостные преобразователи и приборы контроля качества. — М.: Машиностроение, 1982. — 94 с.
9. Аш Ж. Датчики измерительных систем. В 2-х книгах. — М.: Мир, 1992. — 424 с.
10. Гороновский И. Г., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. — К.: Наукова думка, 1974. — 992 с.
11. Березин А. С., Мочалкина О. Р. Технология и конструирование интегральных микросхем. — М.: Радио и связь, 1983. — 232 с.

Рекомендована кафедрою електроніки

Надійшла до редакції 18.12.01
Рекомендована до опублікування 18.01.02

Осадчук Володимир Степанович — завідувач кафедри, **Осадчук Олександр Володимирович** — докторант, **Крилик Людмила Вікторівна** — аспірант.

Кафедра електроніки;

Євсєєва Марія Василівна — доцент кафедри хімії та екологічної безпеки.

Вінницький державний технічний університет