



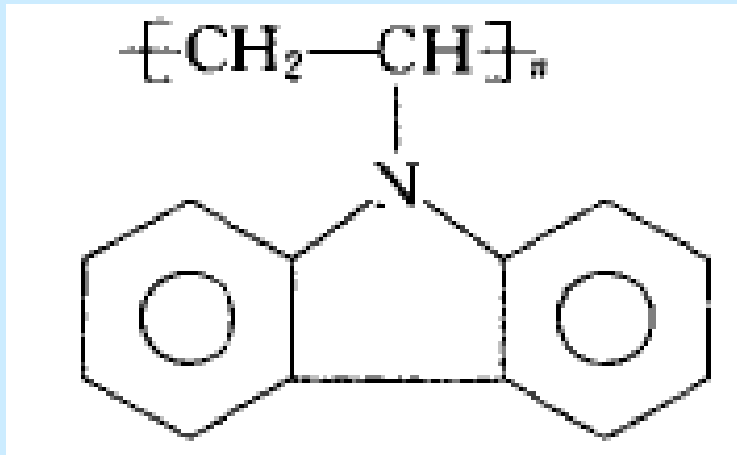
ШИРОКО ЗАСТОСОВУВАНІ ТРАНСДЬЮСЕРИ ТА СЕНСОРНІ ШАРИ

проф. В.А.Скришевський

ПОЛІМЕРИ

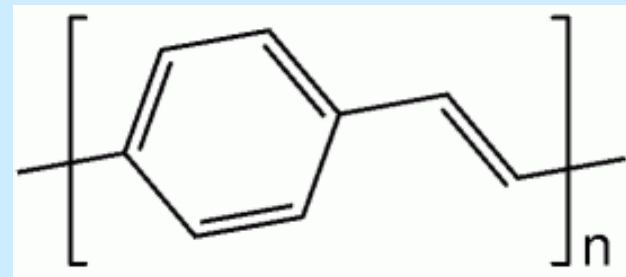
Полімери (від грец. *polymers* – складений з багатьох частин) – це речовини, які складаються з макромолекул, молекулярних полімерних ланцюгів. Тому їх називають ще високомолекулярними сполуками. Існують як природні (біологічні полімери), так і синтетичні.

Основна характеристика полімерного ланцюга – кількість мономерних ланок N – **називається ступенем полімеризації**; молекулярна маса та контурна довжина ланцюга прямо пропорційна N . Для типових синтетичних полімерів $N \sim 10^2$ – 10^4 , для біополімерів ДНК $N \sim 10^9$.



PVK (ПВК)
полівінілкарбазол

Polyphenylene vinylene (PPV)



Завдяки ланцюговій будові молекул та їх великій довжині полімери набувають специфічних фізичних властивостей:

- об'єднання мономерних ланок у полімерні ланцюги **лишає їх вільного незалежного трансляційного руху**. Завдяки цьому для полімерів характерні аномально високі сприйнятливості до багатьох зовнішніх дій (механічних, електромагнітних тощо);
- послідовність ланок у кожному полімерному ланцюгу фіксується при синтезі полімеру, взаємний перетин ланцюгів під час руху макромолекул неможливий (**топологічна заборона**). Тому для полімерів характерні довготривала топологічна пам'ять про умови синтезу та передісторії відносного руху ланок;
- макромолекулярні ланцюги створюють **далекодіючі кореляції**, завдяки чому специфічні для полімерів фізичні властивості формуються достатньо великими (порівнюючи з атомними) просторово-часовими масштабами, вони слабо залежать від мікроскопічних деталей хімічної будови мономерних ланок і якісно універсальні для полімерів різного типу;
- макромолекулярні ланцюги формують анізотропні електронні спектри, завдяки чому поряд зі звичайними діелектричними полімерами існують також **полімерні органічні напівпровідники, провідники, надпровідники та феромагнетики**.

ПОЛІМЕРИ

There are two groups of polymer sensitive layers with different sensing principles

▪

- non conducting

- polymers e.g. modified polysiloxanes
- phthalocyanines
- supramolecular recognition structures e.g. resorcinarenes, calixarenes, cyclodextrines,...

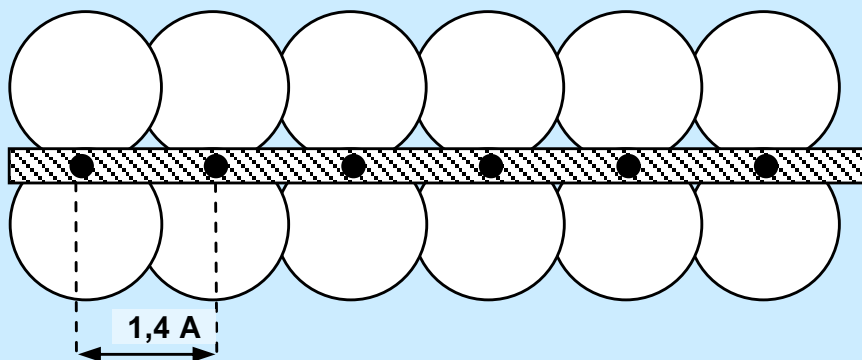
- conducting

- conjugated π electron system
- carbon black

Електропровідні полімери

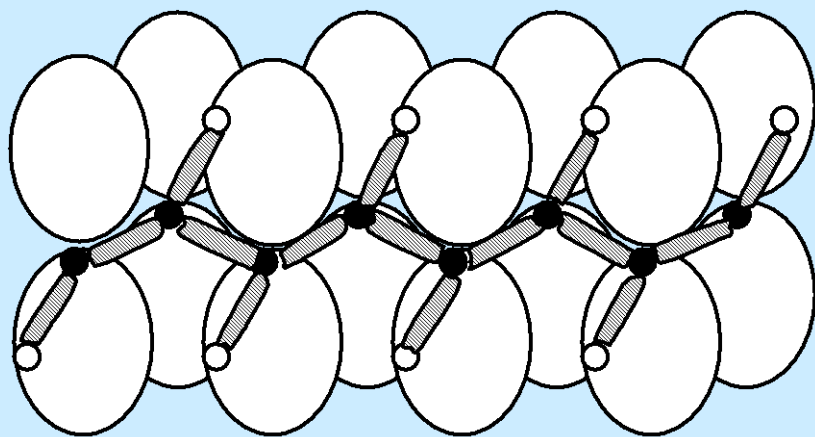
електропровідні полімери мають спряжені зв'язки вздовж всієї своєї довжини, які забезпечують делокалізацію π -електронів уздовж полімерної молекули. Орбіталі π -електронів спряжених зв'язків плоских молекул витягнуті у вигляді вісімки перпендикулярно площині молекули. Вони забезпечують достатньо добре перекривання електронних хвильових функцій сусідніх молекул. Тому π -електрони плоских молекул делокалізовані не тільки всередині молекули, але й вздовж ланцюга.

Приклади: поліацетилен, поліпірол, поліпарафеніл, поліанілін

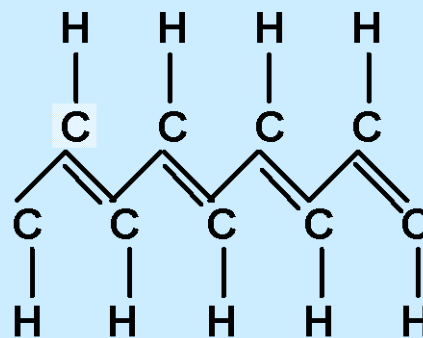


розподіл електронної густини π -орбіталей у гіпотетичному одновірному ланцюгу, σ -зв'язки—заштриховані (вигляд збоку)

У найпростішій молекулі цього типу – поліацетилені $(\text{CH})_x$ довжина ланцюга спряження x досягає кількох тисяч А. Полімерні молекули зібрані у волокна з діаметром 200 А. Взаємодія ниток у волокні слабка, і рух електронів має одномірний характер. У результаті димеризації, а також кулонівського відштовхування в енергетичному спектрі π -електронів з'являється щілина шириною 1,8 еВ. Тому чистий поліацетилен – діелектрик. Легування поліацетилену атомами К, Na, Br, I, органічними донорами чи акцепторами призводить до суттєвого зростання провідності поліацетилену до значень $\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

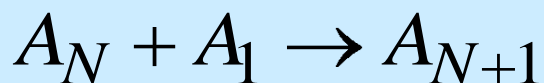


○ –H ● –C

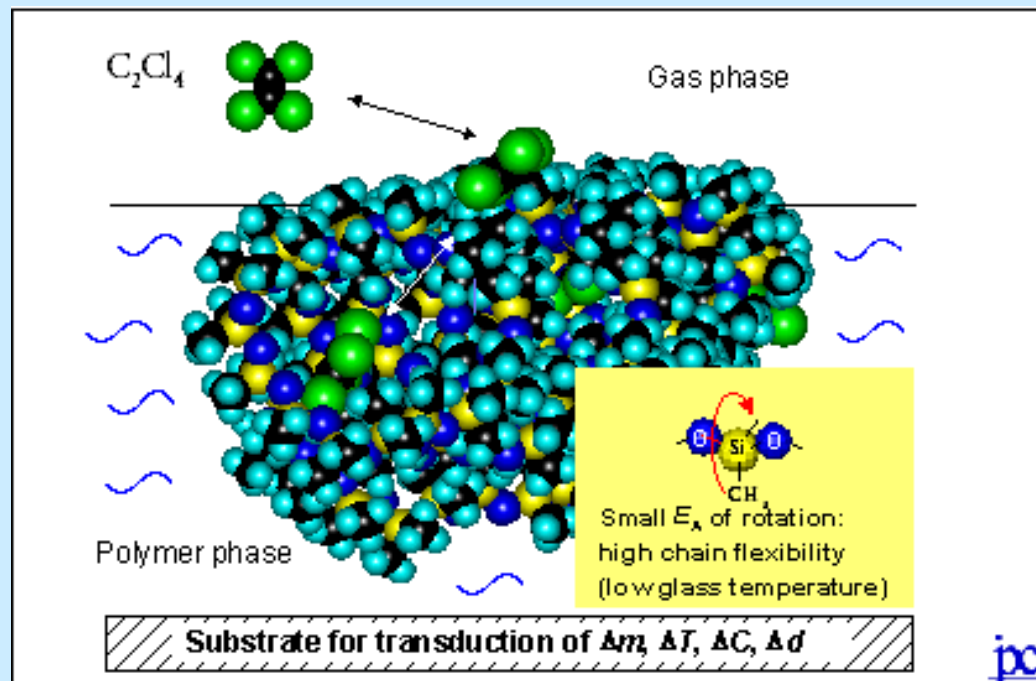
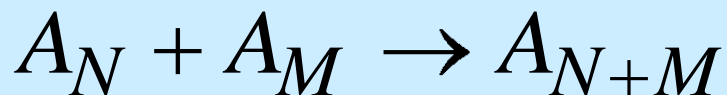


молекула поліацетилену: зліва – розподіл електронної густини, σ -зв'язки – заштриховані, справа – структурна формула. Кожний атом вуглецю має три σ -зв'язки з атомом H та двома атомами C і делокалізований π -зв'язок

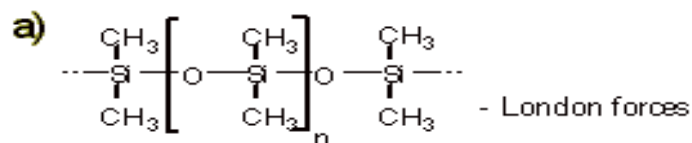
Лінійні ланцюгові молекули полімерної плівки на діелектричній підкладці можна утворювати внаслідок процесів **полімеризації** – послідовного приєднання мономерів до полімерного ланцюга, що росте за схемою:



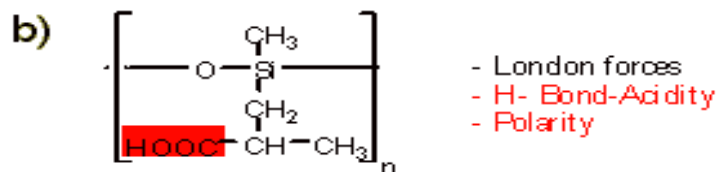
або **поліконденсації**, тобто послідовного об'єднання ділянок ланцюга з вільними валентностями на кінцях за схемою:



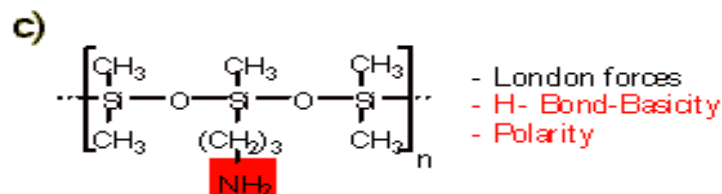
Ріст ланцюга закінчується при приєднанні до кінця макромолекули одновалентної сполуки або (для полімеризації) при вичерпанні мономера. Використовують також методи трафаретного друку, термічного розпилення та золь-гель технології формування полімерної плівки



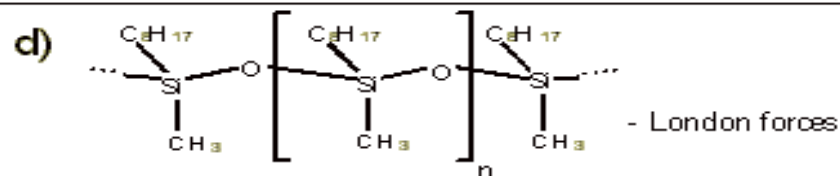
Polydimethylsiloxane (PDMS)



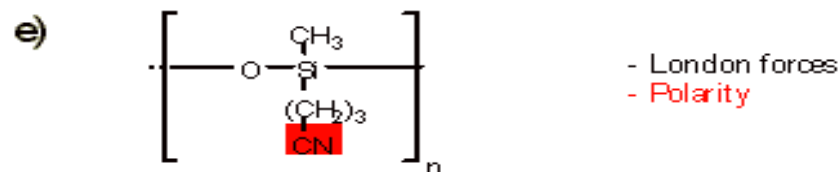
Poly(isopropylcarboxylic acid) methylsiloxane (PIPCAMS)



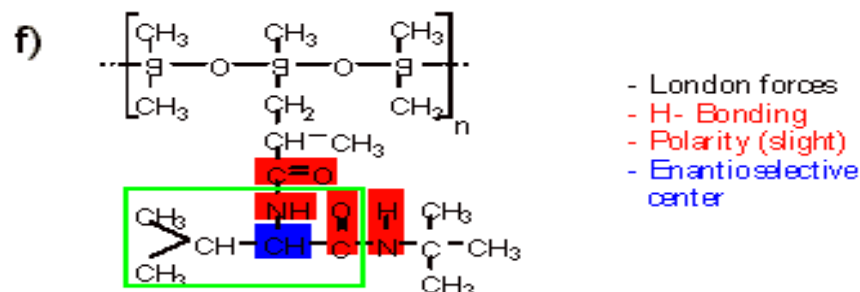
Poly(aminopropyl)methylsiloxane (PAPMS, 10% amino-groups)



Polyoctylmethylsiloxane (POMS)



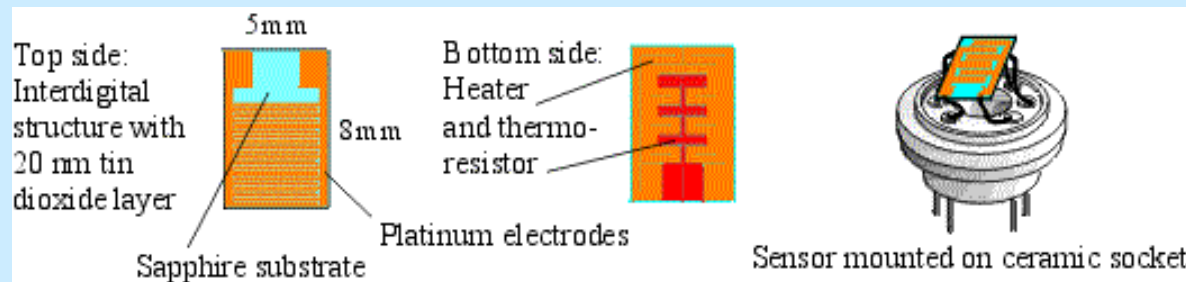
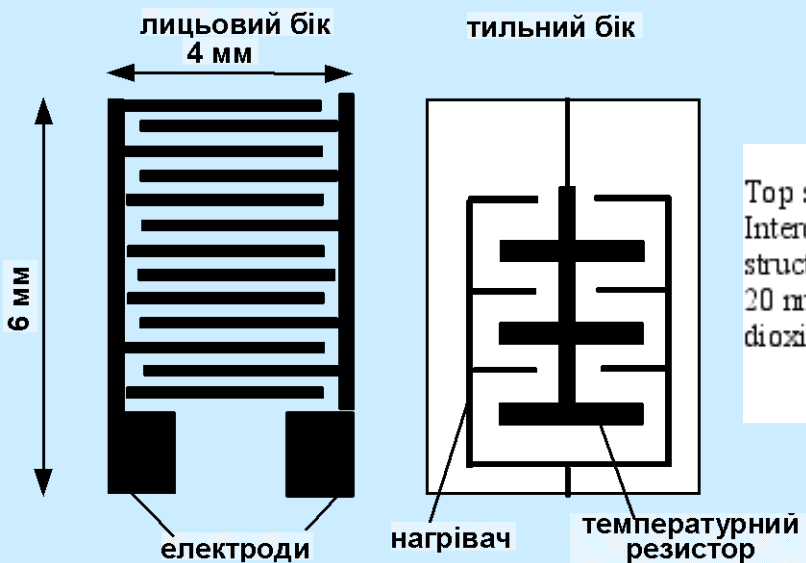
Poly(cyanopropyl)methylsiloxane (PCPMS)

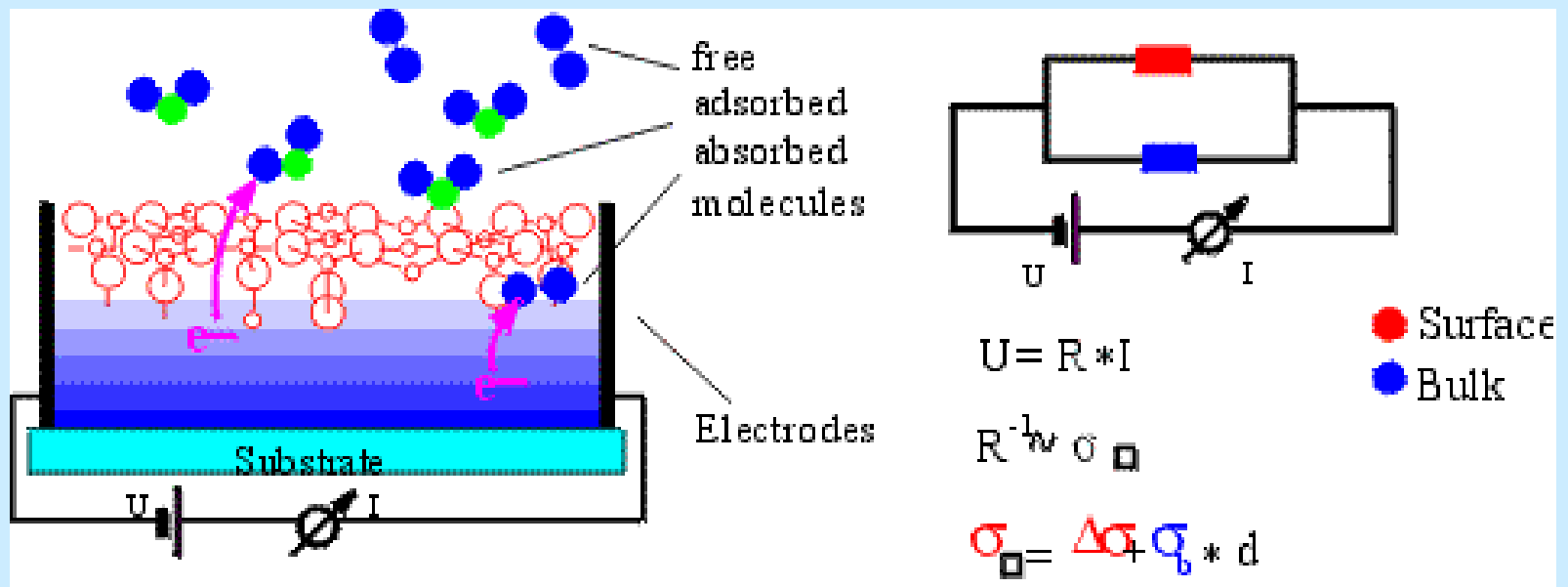


Poly[2-carboxy(D-valin-t-butylamide)propyl]-methylsiloxane (Chirasil-Val, 10% valin-groups)

London dispersion forces (LDF, also known as dispersion forces, London forces, instantaneous **dipole-induced dipole forces**) is a type of force acting between atoms and molecules. They are part of the van der Waals forces

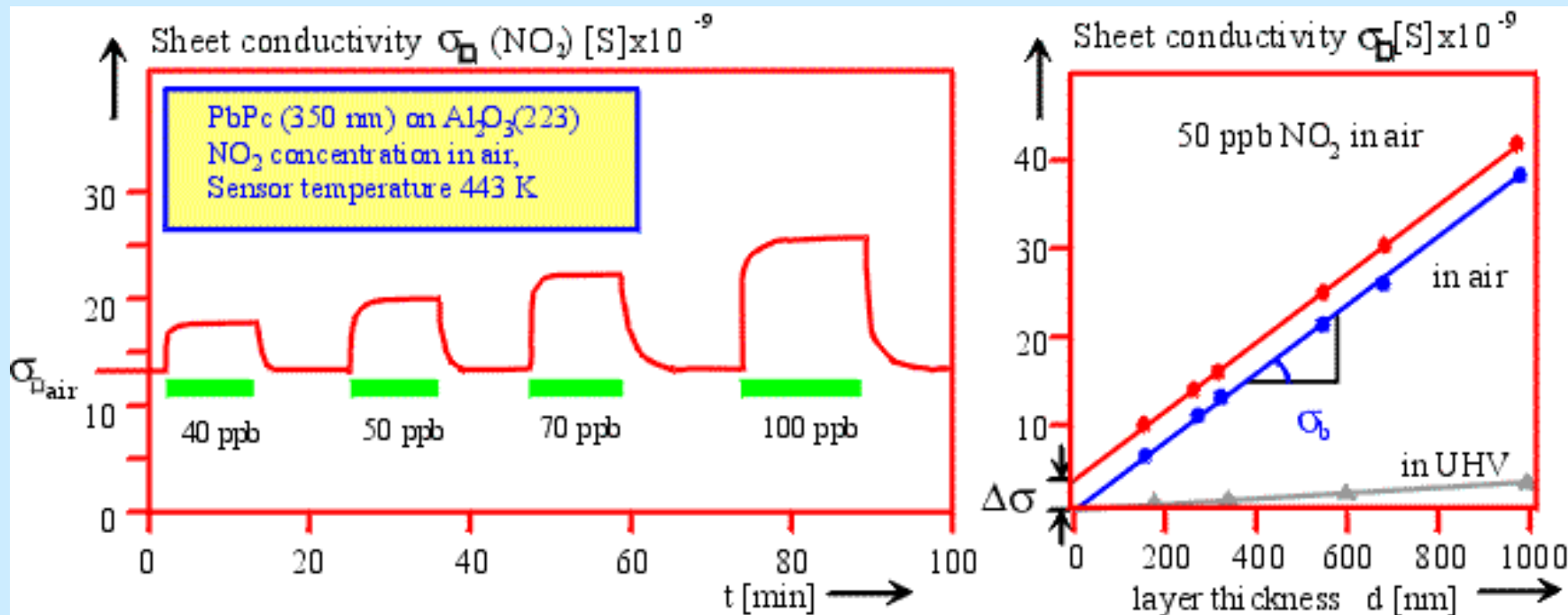
Технологія виготовлення полімерних газових сенсорів заснована на синтезі тонких полімерних плівок на сенсорній структурі, яку в найпростішому випадку роблять за двоелектродною схемою (дві близько розташовані металеві смужки на ізолюючій підкладці) для вимірювання зміни опору в газовій атмосфері. Дизайн промислових сенсорів дуже схожий на сенсор вологості на основі метал-оксидів, оскільки металеві електроди роблять гребінчастого типу (дві металі гребінки, які входять одна в одну) для зменшення опору структури, тобто це трансдюсер гребінчастого типу *IDT*. На зворотному боці підкладки розташовано нагрівач для підтримки сенсора при заданій оптимальній температурі та терморезистор, який використовується у схемі контролю температури сенсора. Сенсор мінімізується за розміром і монтується в стандартних корпусах.





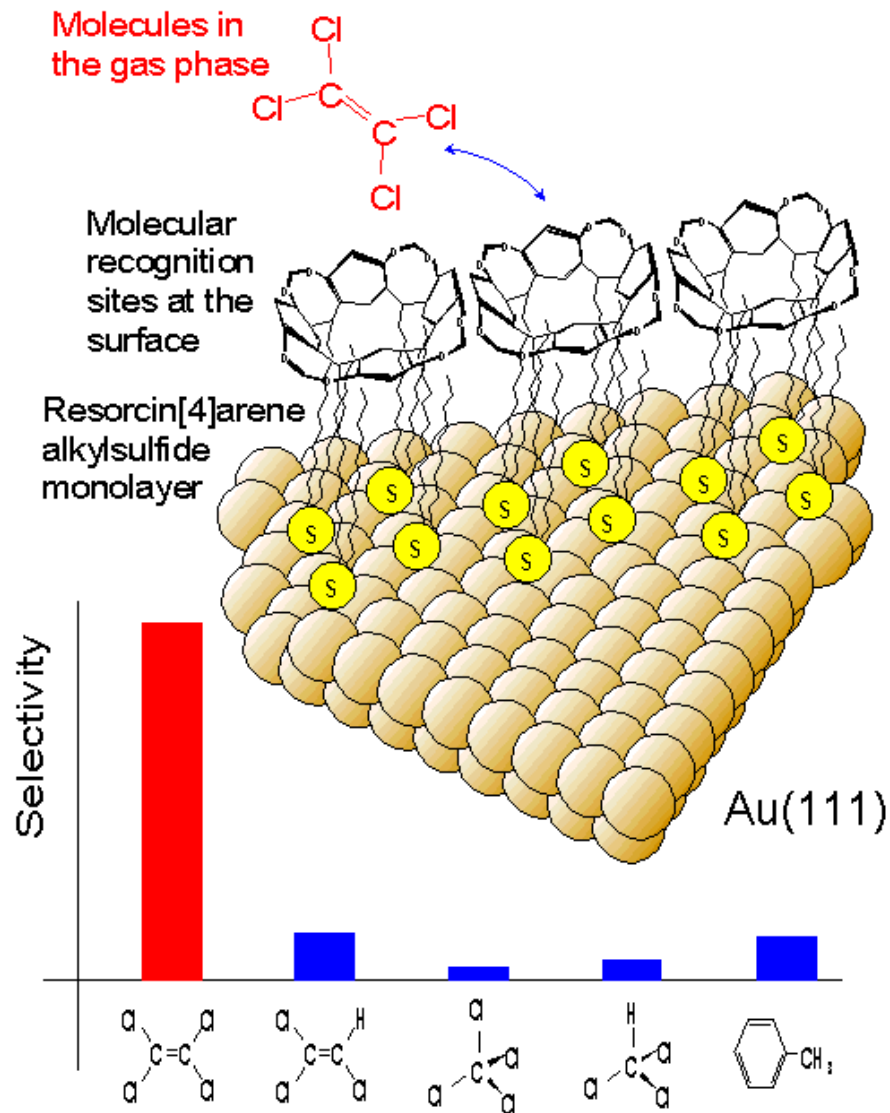
Молекули газу адсорбуються на полімерну плівку і, залежно від природи взаємодії адсорбат–адсорбент, електрони інжектуються або захоплюються з об'єму плівки. Зміни у складі газової атмосфери ведуть до зміни опору сенсора. Вимірюване значення провідності є комбінацією провідності приповерхневої (σ_s), яка залежить від адсорбції газу, і провідності об'єму плівки (σ_b), яка не залежить від адсорбції молекул. Тоді з еквівалентної схеми двох паралельних провідностей σ_s та σ_b і закону Ома можна записати, що зміна шарової провідності σ_{\square}

$$U = RI, \quad R^{-1} \sim \sigma = \Delta\sigma_s + \sigma_b d$$

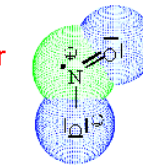


залежність шарової провідності полімерного сенсора (полімер фталоціанін свинцю PbPc, $d = 350$ нм на підкладці Al_2O_3) від часу при послідовній подачі NO_2 різних концентрацій (40, 50, 70, 100 ppb) у камеру з атмосферним повітрям, $T = 443$ K; б) залежність шарової провідності від товщини полімерного шару при вимірюванні в різних атмосферах: 50 ppb NO_2 у повітрі (1), повітрі (2), надвисокому вакуумі (3)

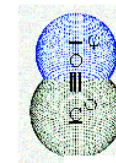
Використання полімерів для розпізнавання адсорбованих молекул



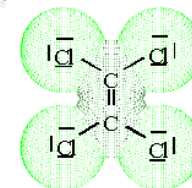
(a) Electron acceptor molecules (NO_2)



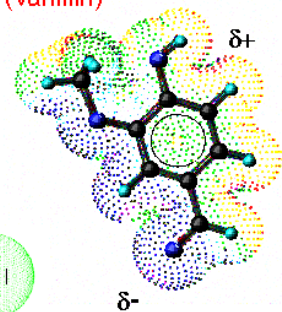
(b) Electron donor molecules (CO)



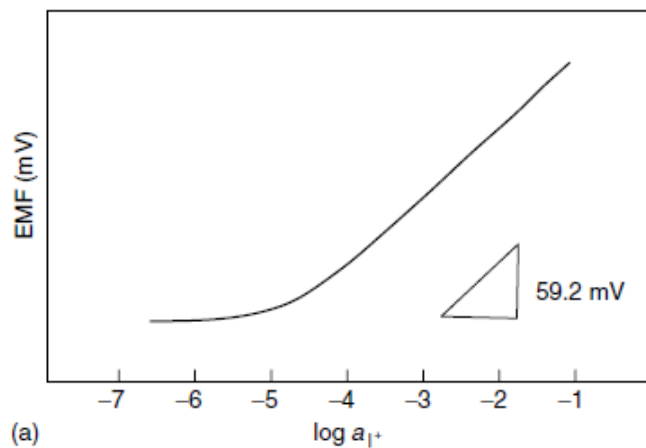
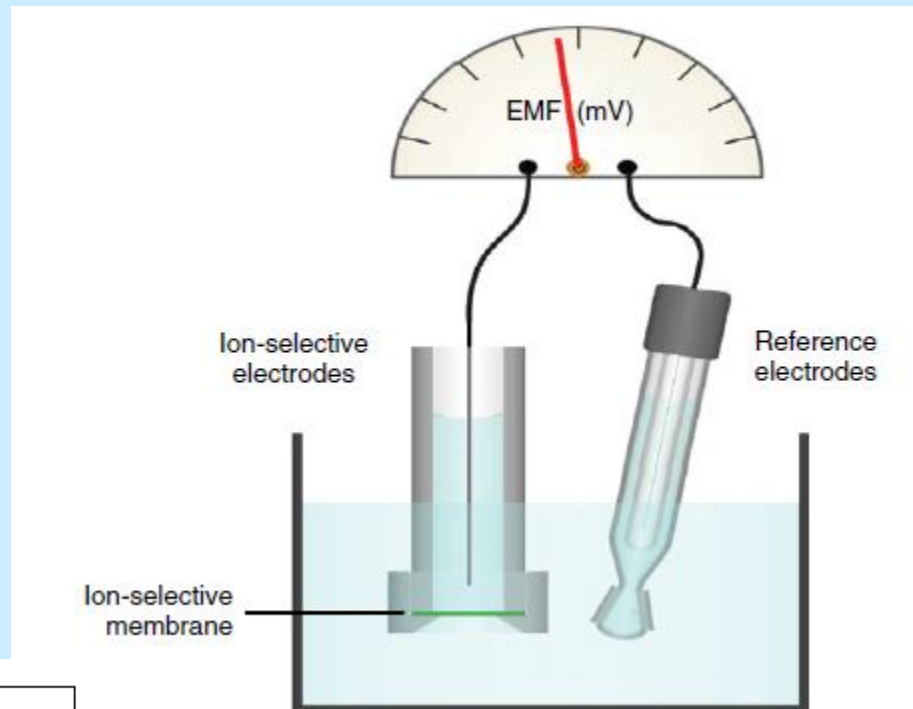
(c) Organic molecules (tetrachloroethene)



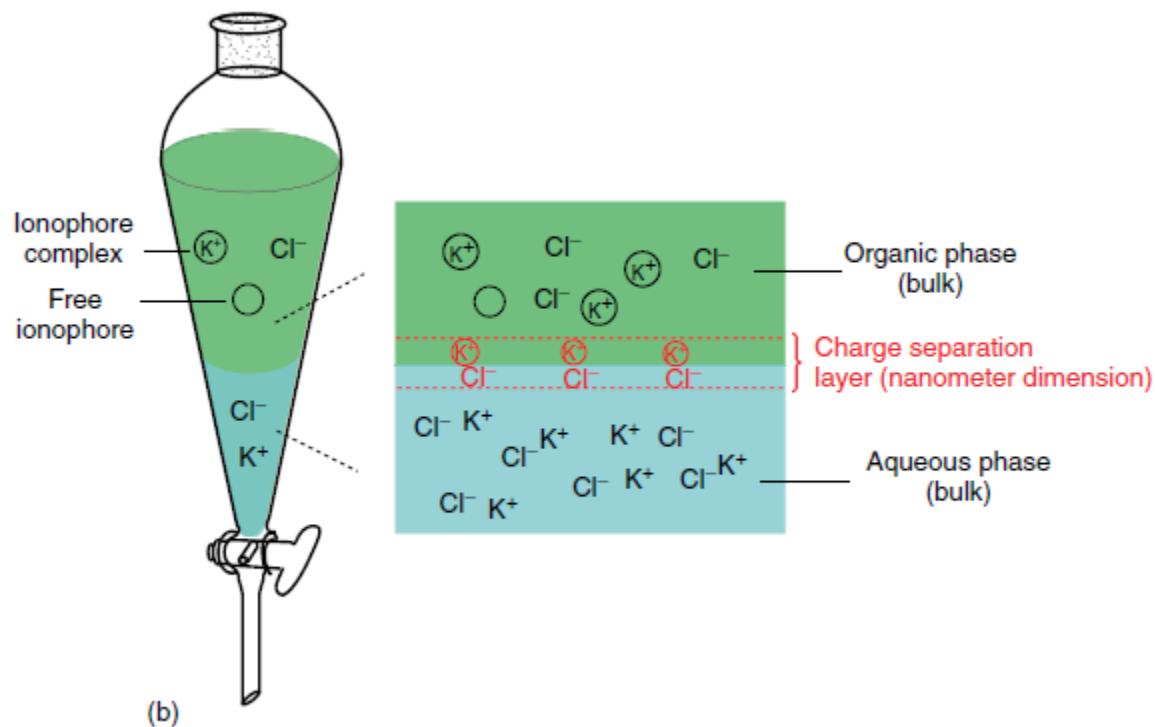
(d) large molecules (vanillin)



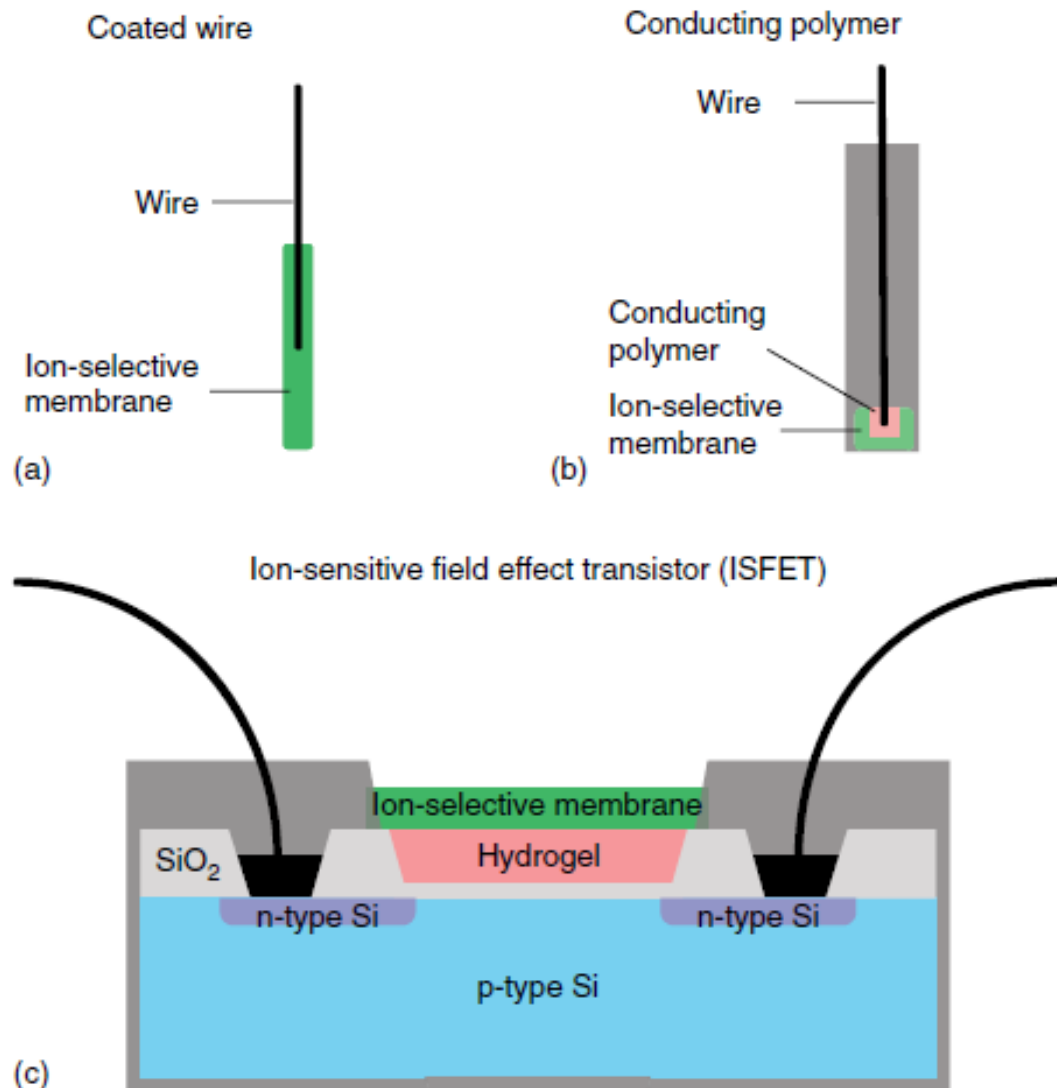
Принцип дії іонноселективної мембрани



$$EMF = E^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i = E^{\circ} + \frac{2.303 RT}{z_i F} \log a_i$$



$$K_{\text{ex}} = \frac{a_{\text{K}^+, \text{mem}} a_{\text{Cl}^-, \text{mem}}}{a_{\text{K}^+, \text{aq}} a_{\text{Cl}^-, \text{aq}}}$$



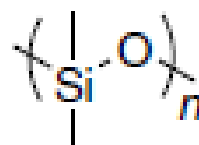
Potentiometric sensors with different types of internal solid contact.

Photocurable membranes developed for common ions and deposited on potentiometric devices (in chronological order)

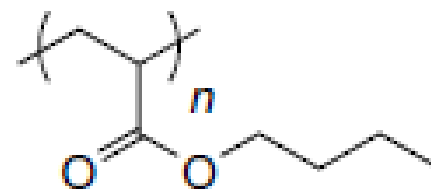
Ion or molecule	Device	Membrane matrix
Nitrate	ISE, ISFET	Polyacrylate
Nitrate, ammonium	Microsensor	Silicon, acrylate
Potassium	ISE, ISFET	Polyurethane/acrylate
Sodium	ISE ^a	Aromatic epoxyacrylate
Lithium	ISE ^a	Aromatic epoxyacrylate
Ammonium	ISE	Polyurethane/acrylate
Ammonium, potassium	ISFET	Polyurethane/acrylate
Calcium	ISE ^a	Aromatic epoxyacrylate
Calcium	ISFET	Polysiloxane
Carbonate	ISE	Polyurethane/acrylate
Hydrogen	ISE	Polyurethane/acrylate
Nitrate, fluoborate	ISFET	Polyacrylate
Monochloroacetate	ISE	Polyurethane/acrylate
Anionic surfactants	ISE	Polyurethane/acrylate
Anionic surfactants	ISFET	Polyurethane/acrylate



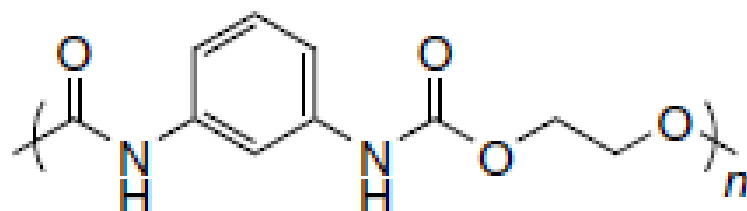
PVC



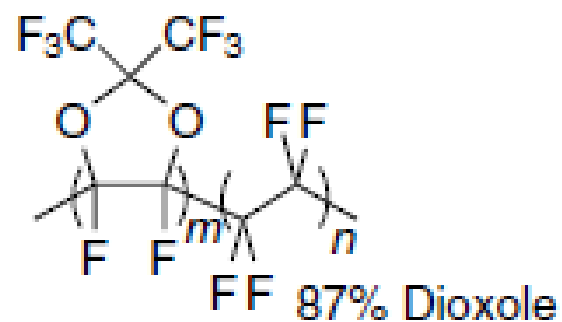
Silicone
rubber



Polyacrylate

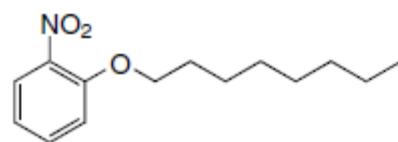


Polyurethane

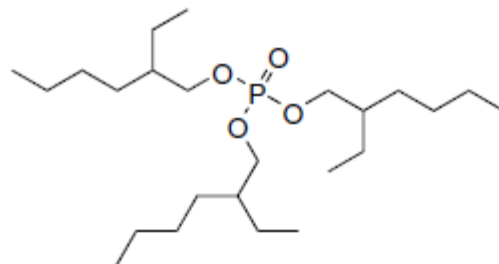


Teflon AF2400

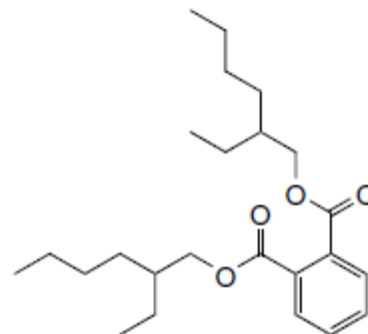
Figure 11 Polymer matrixes used to prepare ion-selective electrode membranes.



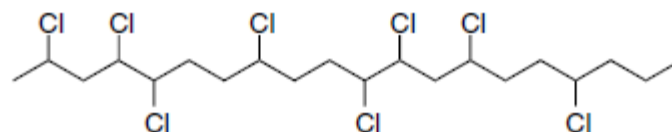
o-NPOE



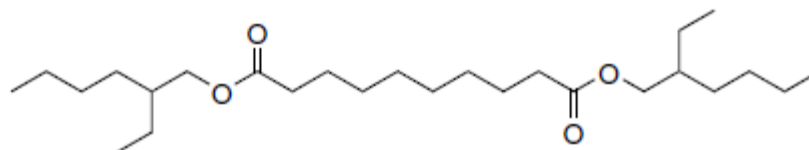
TEHP



DOP



Chloroparaffin



DOS

2 Plasticizers used for the preparation of ISE membranes.

ГАЗОВІ СЕНСОРИ НА АКУСТИЧНИХ ХВИЛЯХ

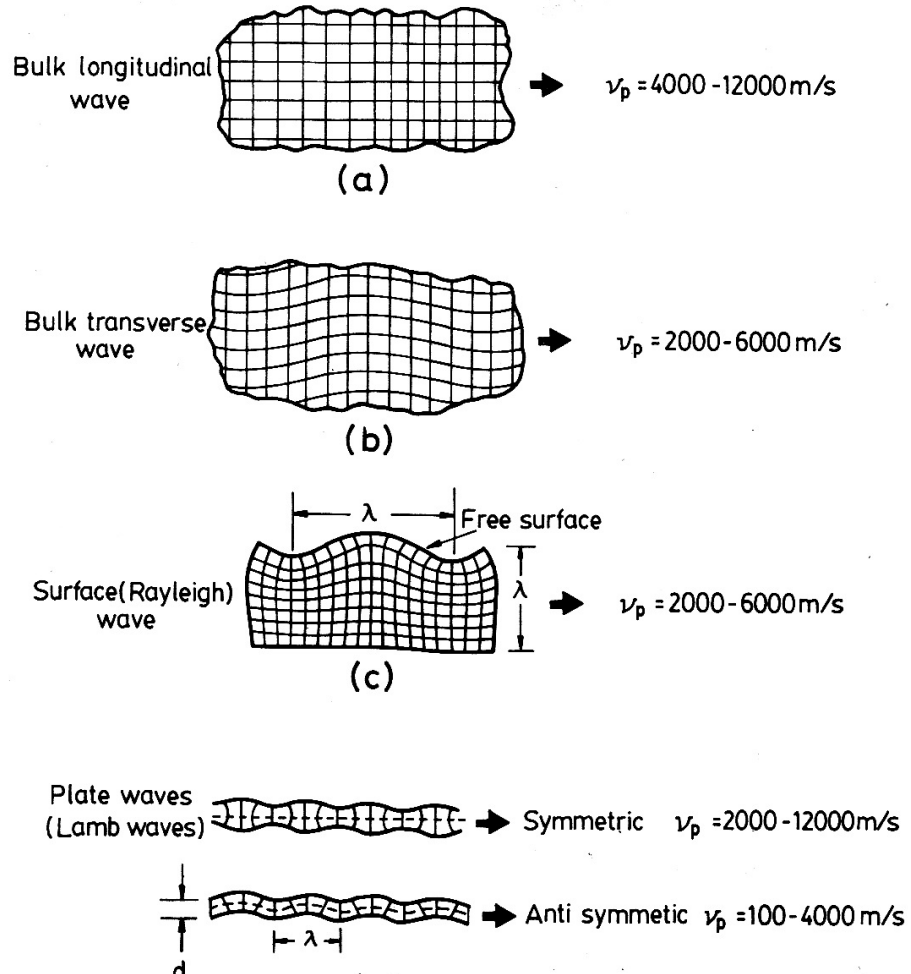


Fig. 2 Schematic illustration of motions of groups of atoms shown in cross-sectional views of solids as plane elastic waves propagate to the right. Vertical and horizontal displacements are exaggerated for clarity; typical wave velocities are shown at right: (a) bulk longitudinal wave in unbounded solid; (b) bulk transverse wave in unbounded solid; (c) surface acoustic wave (SAW) in semi-infinite solid, disturbance extends below surface to a depth of about one wavelength, λ ; (d) waves in thin solid plates (Lamb waves).

ULTRASONIC SENSORS

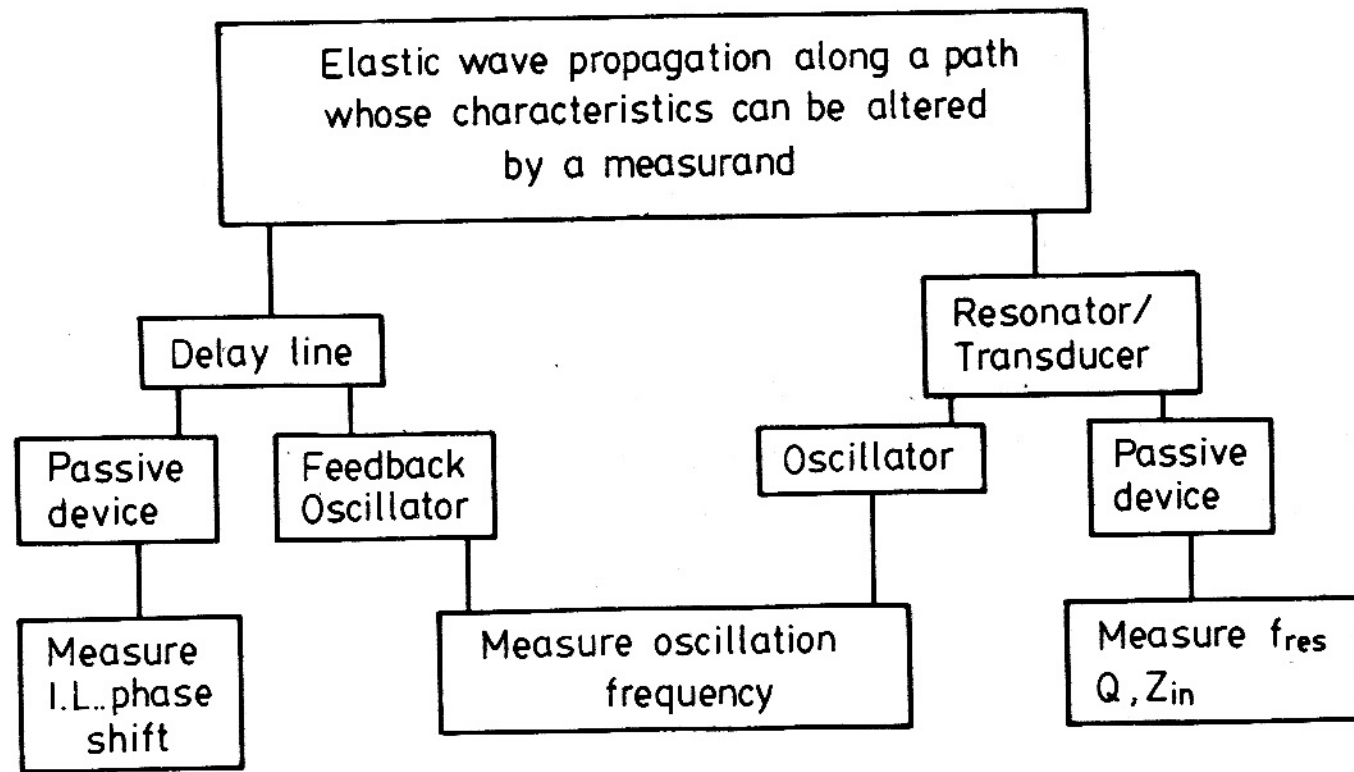
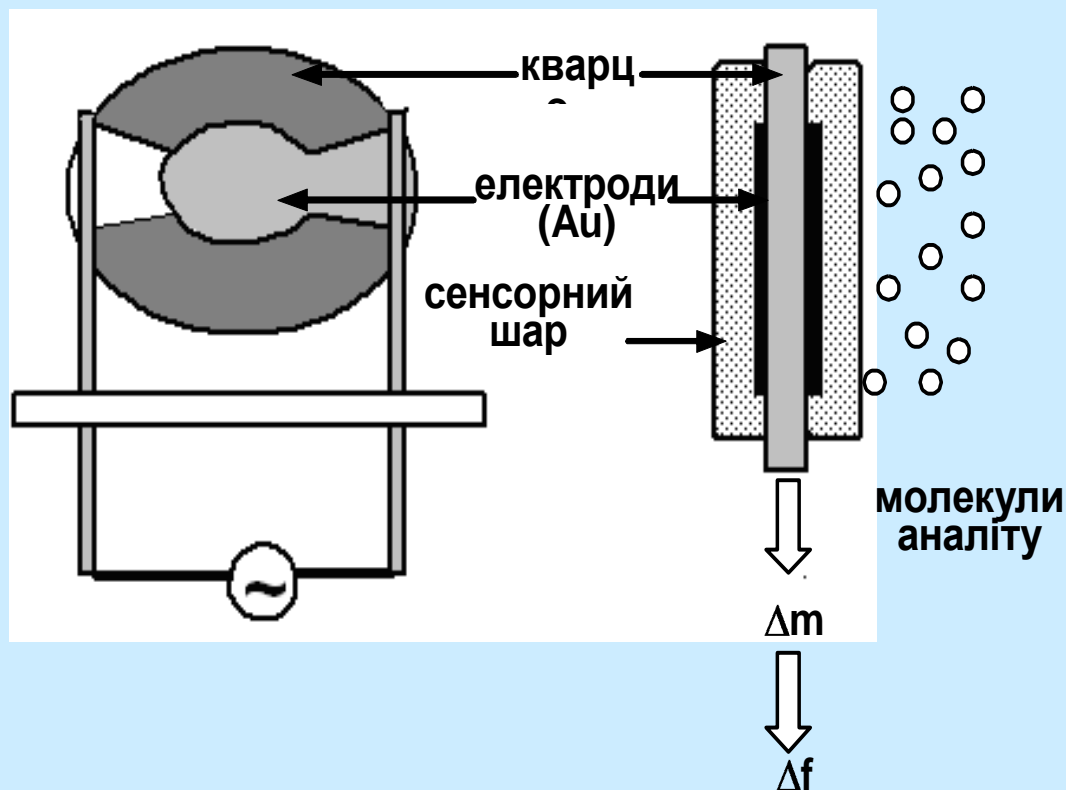


Fig. 6 Measurement options for ultrasonic resonators and delay lines.

ОБ'ЄМНІ АКУСТИЧНІ ХВИЛІ

Сенсори на **об'ємних акустичних хвилях** в англomовній літературі – **bulk acoustic wave sensor (BAW)** називають ще по-іншому – **thickness shear mode resonator (TSMR)** – **модовим резонатором зміни товщини** або **quartz micro balance (QMB)** – **кварцовим мікробалансом** завдяки їх чутливості до зміни маси. Акустичні сенсори базуються на використанні пружних хвиль у п'єзoeлектричних кристалах, які виникають при прикладеній змінній напрузі. Робоча частота лежить у межах від мегагерців до часток гігагерців. У багатьох випадках вихідним сигналом сенсора є частота, яка може дуже просто визначатися з високою точністю завдяки сучасним вимірювальним приладам електроніки.



Схематичне
зображення
сенсора на
об'ємних
акустичних хвилях

Найпростіші ультразвукові сенсори використовують пластинку кварцу, до якої прикладено змінну напругу. Зростання маси сенсора при адсорбції молекул перетворюється на зменшення частоти згідно з рівнянням

Соурбрея (Sauerbrey):

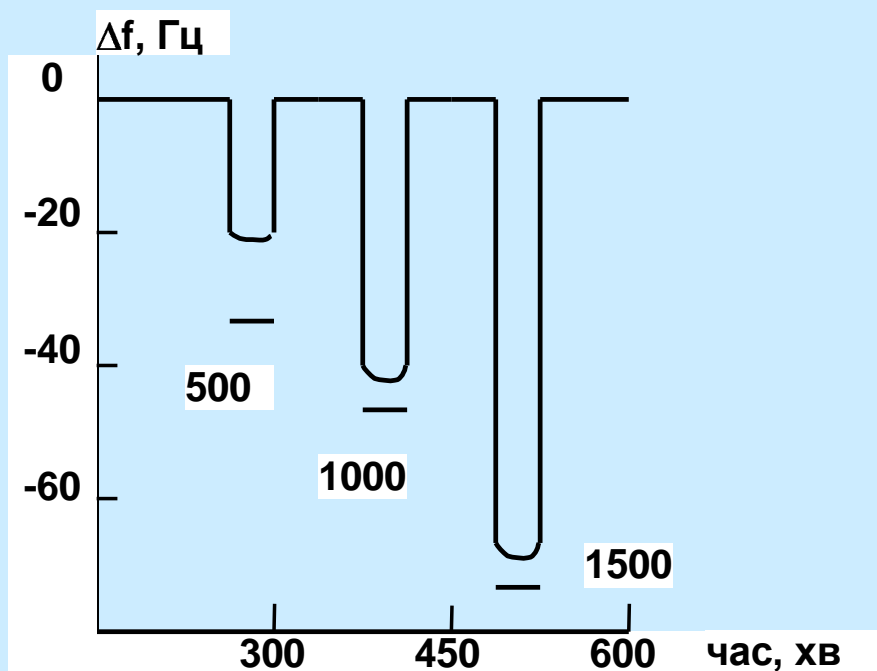
$$\Delta f = -C_f \frac{f_0}{A} \Delta m$$

де Δf — зсув частоти, Δm — зміна маси, A — ефективна площа сенсора, f_0 — робоча частота, C_f — постійна, яка залежить від конструкції, матеріалу та робочої частоти сенсора, її називають *гравіметричним коефіцієнтом чутливості*.

Для прикладу, частота 6 МГц кристалічного кварцового резонатора зменшується на 1 Гц при осадженні всього 12 нг ($12 \cdot 10^{-9}$ г) речовини на площі 1 см² на одному боці резонатора, оскільки гравіметричний коефіцієнт чутливості для кварцу на цій частоті дорівнює 14 см²/г.

Селективність і чутливість таких сенсорів досягається за рахунок використання різних покриттів, насамперед полімерів

Наприклад, якщо пластину кварцу покрити дуже тонким шаром золота, яке легко утворює амальгаму під дією парів ртуті, то за вимірами резонансної частоти такого сенсора можна визначити масу ртуті на пластині, а, відповідно, і концентрацію її пари.



**Кінетика відповіді QMB сенсора
при послідовній подачі
500, 1000 та 1500 ppm
тетрахлоретану**

сенсори QMB -типу лінійні в широкому діапазоні зміни концентрацій

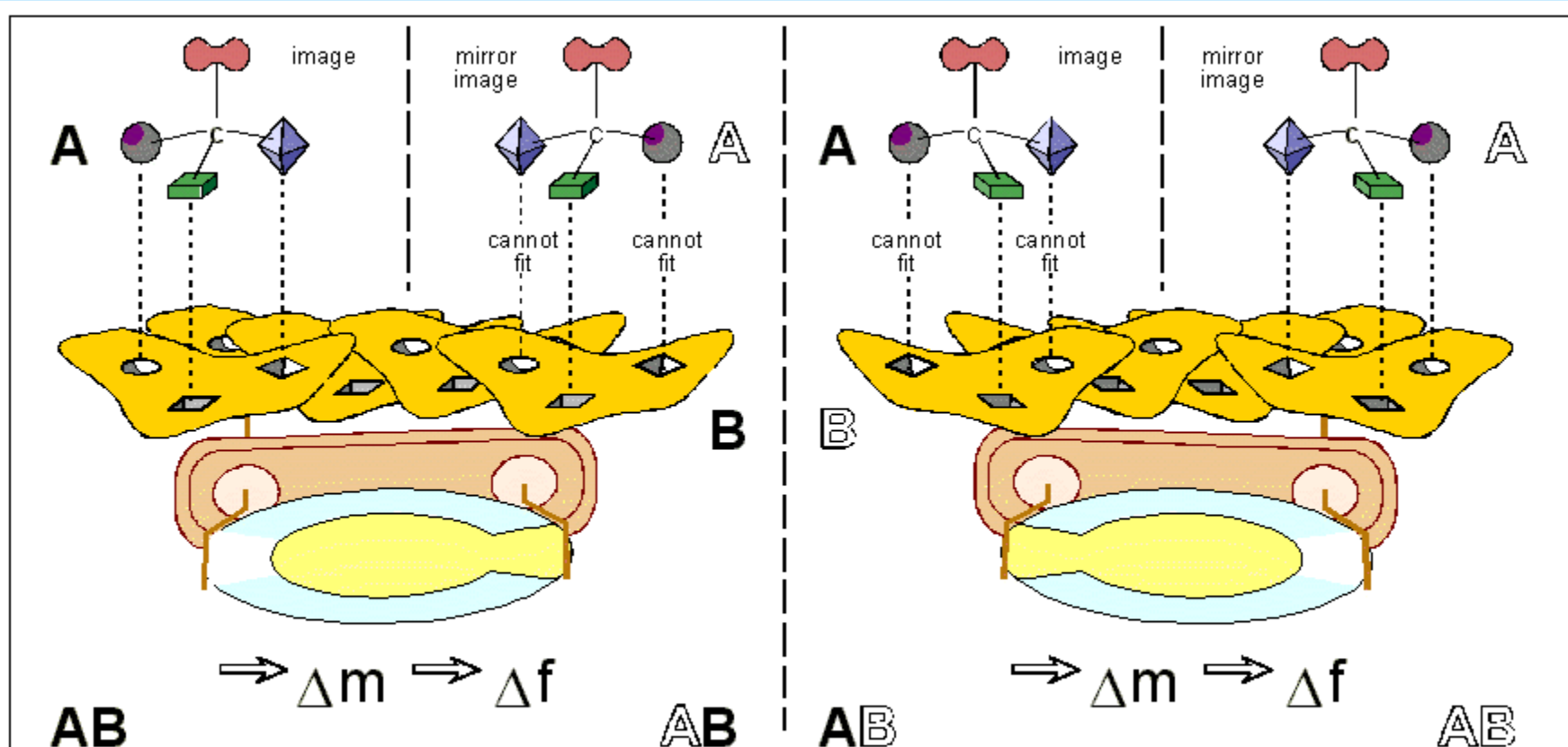
Перевагами таких сенсорів є висока стабільність сигналу, можливість роботи при кімнатних температурах та їх висока відтворюваність при виробництві.

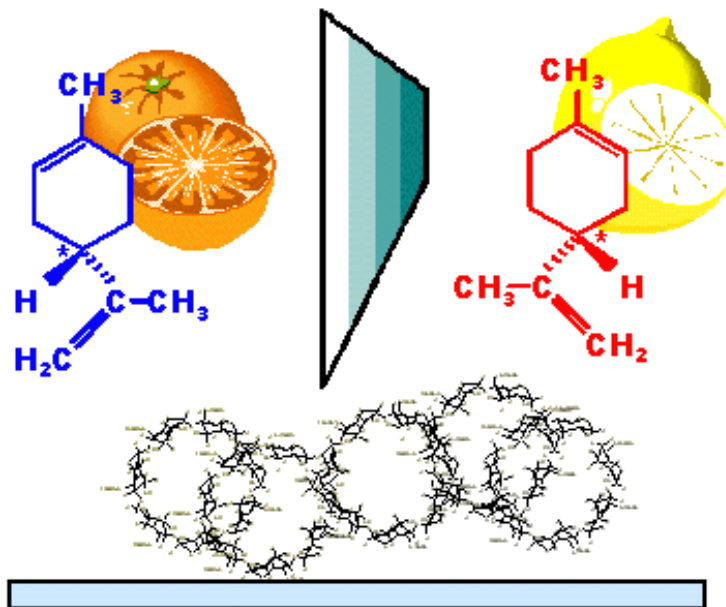
Недоліком є великий розмір і висока ціна сенсора.

QMB дуже стійкі до вологості, проте малоефективні для малих концентрацій газів (менших 10 ppm), якщо порівняти їх з MOSFET чи метал-оксидними сенсорами

Chiral recognition

A **chiral molecule** is a type of molecule that lacks an internal plane of symmetry and thus has a non-superimposable mirror image. The feature that is most often the cause of chirality in molecules is the presence of an asymmetric carbon atom



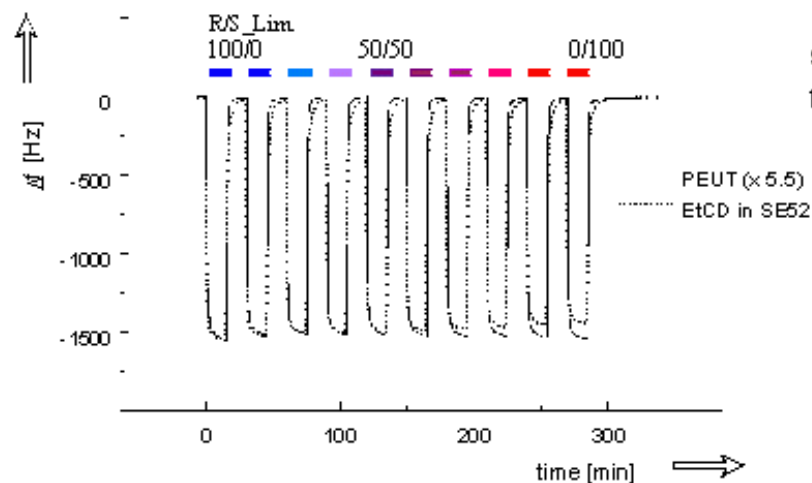


gas phase
enantiomeric
analytes

coating
multilayers with
specific and
unspecific absorption

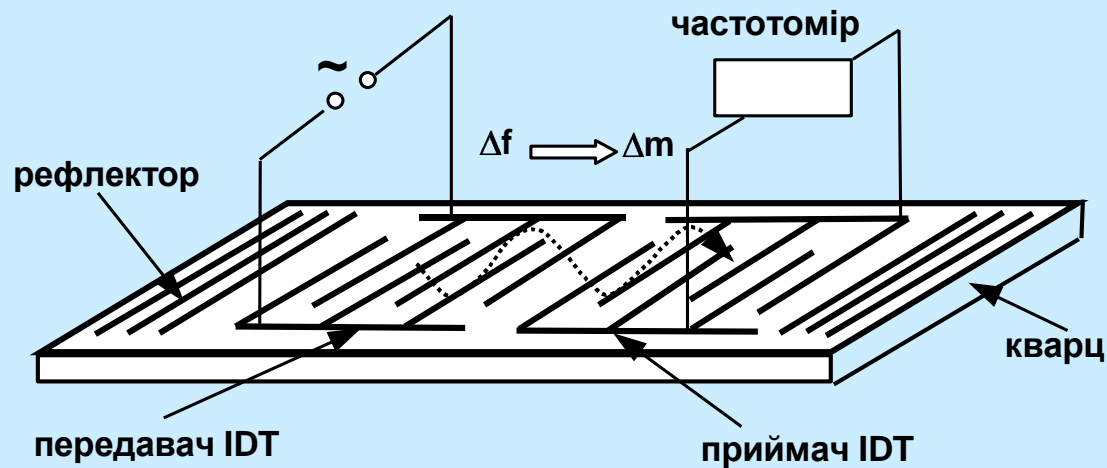
transducer
QCM

sensor
frequency-changes



ПОВЕРХНЕВІ АКУСТИЧНІ ХВИЛІ

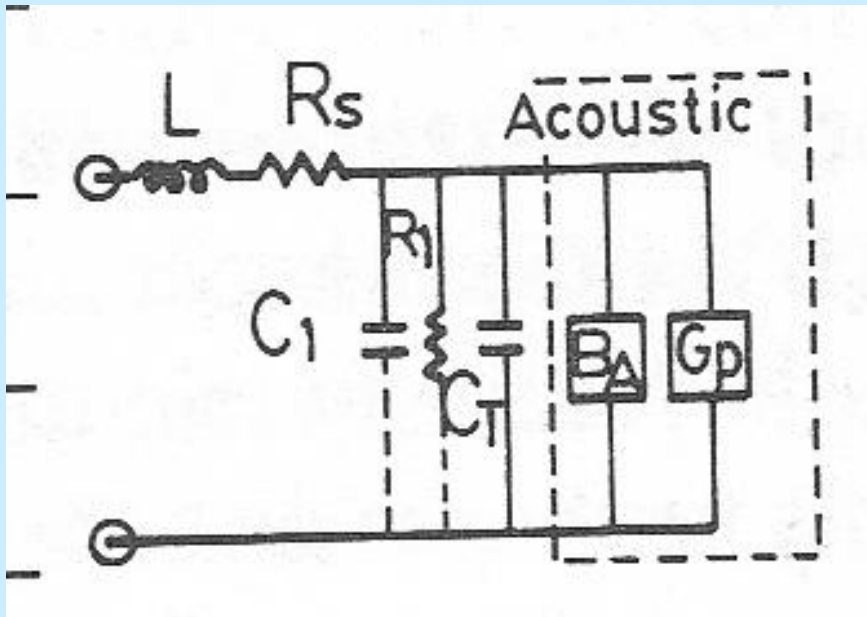
Сенсори на поверхневих акустичних хвилях, в англomовній літературі – **surface acoustic wave sensors (SAW)** також використовують п'єзоелектричний ефект. Тут зміна маси реєструється як зміна частоти поверхневих акустичних хвиль (на частотах вищих, ніж 400–600 МГц). Сенсори типу SAW належать до так званих мікросенсорів, тобто займають об'єм лише кілька нанолітрів.



Схематичне зображення SAW

SAW сенсор складається з двох гребінчастих трансдюсерів IDT – тонких металевих електродів "пальчикового" типу на полірованій п'єзоелектричній підкладці. Перший IDT електрод – це передавач поверхневої акустичної хвилі, другий електрод – приймач. Вони розділені так званою лінією затримки та розташовані в центрі рефлектора (резонатора). Змінний струм, який прикладено до IDT передавача, викликає ефекти розширення та стискання приповерхневих атомів п'єзокристала. Цей рух збуджує поверхневі *релеївські хвилі*, які поширюються вздовж підкладки. IDT електрод-приймач приєднано до вимірювача частоти.

Частота та інші параметри поверхневої хвилі визначаються геометрією IDT металевих електродів, характеристиками п'єзоелектричного кристала та фізичними властивостями поверхні. Параметри поверхневої хвилі можуть бути визначені з еквівалентної схеми сенсора, яка складається з еласто-електричного конвертора та паразитних елементів – послідовних індуктивності та опору, які шунтуються паралельними ємністю й опором



паралельний опір

$$R_p = \frac{1}{8k^2 f_0 C_s N^2}$$

де N – кількість "пальців" у кожній парі електродів, C_s – ємність на одну пару "пальців", k – коефіцієнт електромеханічного зв'язку, f_0 – резонансна частота.

для тонкоплівкового п'єзоелектричного сенсора (він формується на не п'єзоелектричній мембрані) фазова швидкість поверхневої акустичної хвилі записується як:

$$v_p \approx \sqrt{\frac{T + \beta^2 D}{M}}$$

де T – компонента пружності в напрямку поширення на одиницю довжини

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$D = \frac{Ed^3}{12(1 - \sigma^2)}$$

коефіцієнт жорсткості

E – модуль Юнга, d – товщина, σ – співвідношення Пуассона, M – маса на одиницю площі

Якщо маса на одиницю площі мембрани підвищується на величину Δm при адсорбції, то фазова швидкість зменшується:

$$v_p \approx \sqrt{\frac{T + \beta^2 D}{M + \Delta m}} \approx v_{p0} \left[1 - \frac{\Delta m}{2M} \right]$$

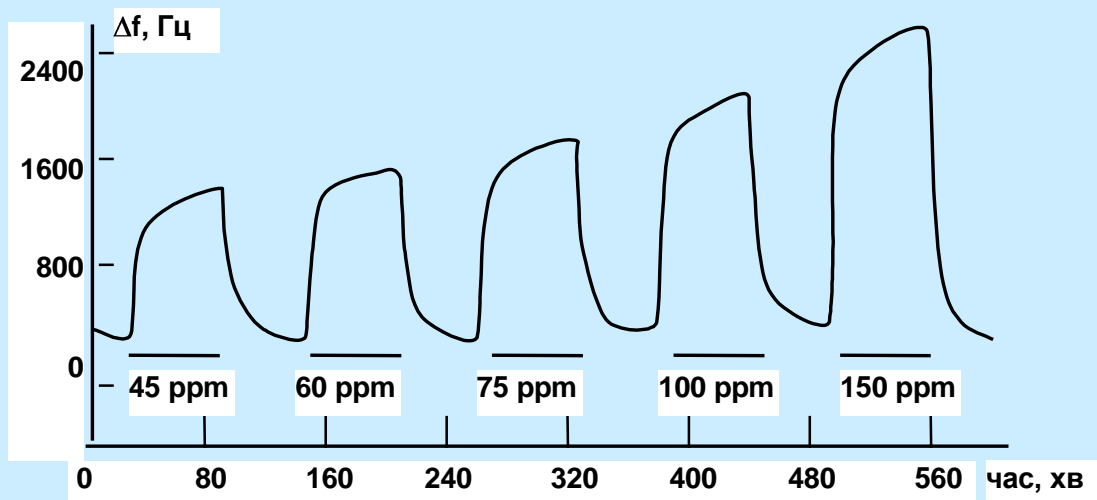
v_{p0} фазова швидкість до адсорбції

Тоді гравіметричний коефіцієнт чутливості збільшується для менших значень M :

$$C_m = \frac{\Delta f}{f_0} \frac{1}{\Delta m} = \frac{1}{2M}$$

Теоретично SAW сенсори мають кращу чутливість, ніж QMB прилади. Так, гравіметричний коефіцієнт чутливості для ZnO на Si дорівнює 440 (4,7 МГц) та 990 см²/г (2,6 МГц).

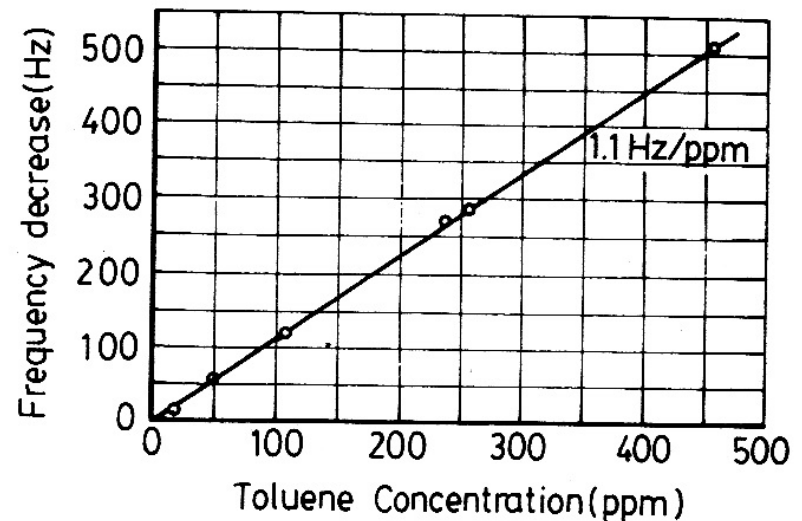
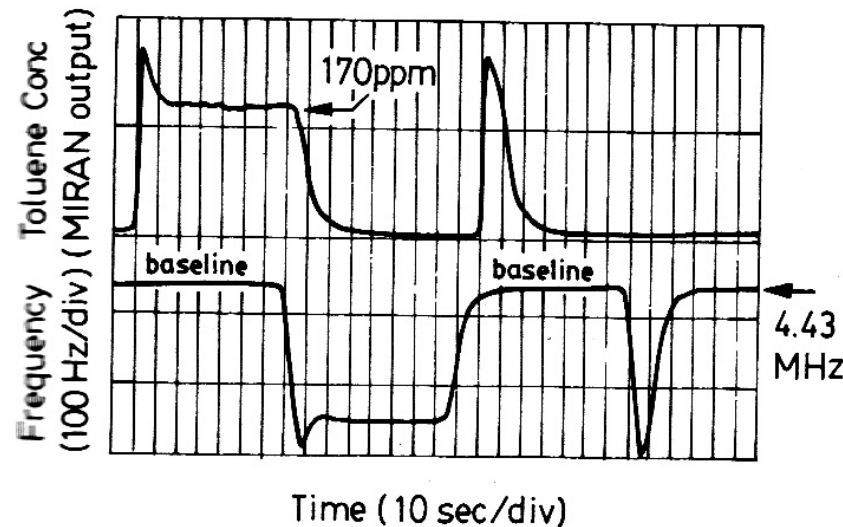
Для близьких концентрацій одного й того самого газу тетрахлоретану чутливість SAW сенсора більше на 2-3 порядки, ніж QMB сенсора. Зміна частоти досягає ~ 1400 Гц для SAW при подачі всього 45 ppm цього газу (проте рівень шуму також зростає для SAW сенсорів).



Кінетика відповіді SAW сенсора при послідовній подачі 45, 60, 75, 100, 150 ppm тетрахлоретану, $f_0 = 433$ МГц

Для сенсора на **толуол (покриття з етилцелюлози)** спостерігається лінійна залежність зміни частоти від концентрації толуолу з нахилом кривої 1,1 Гц/ppm, рівень шуму – 0,4 Гц.

Якщо чутливість сенсора визначити з умови, що співвідношення сигнал/шум дорівнює 1, то такий сенсор спроможний вимірювати концентрацію парів толуолу менше, ніж 0,4 ppm.



Приклади SAW хімічних сенсорів

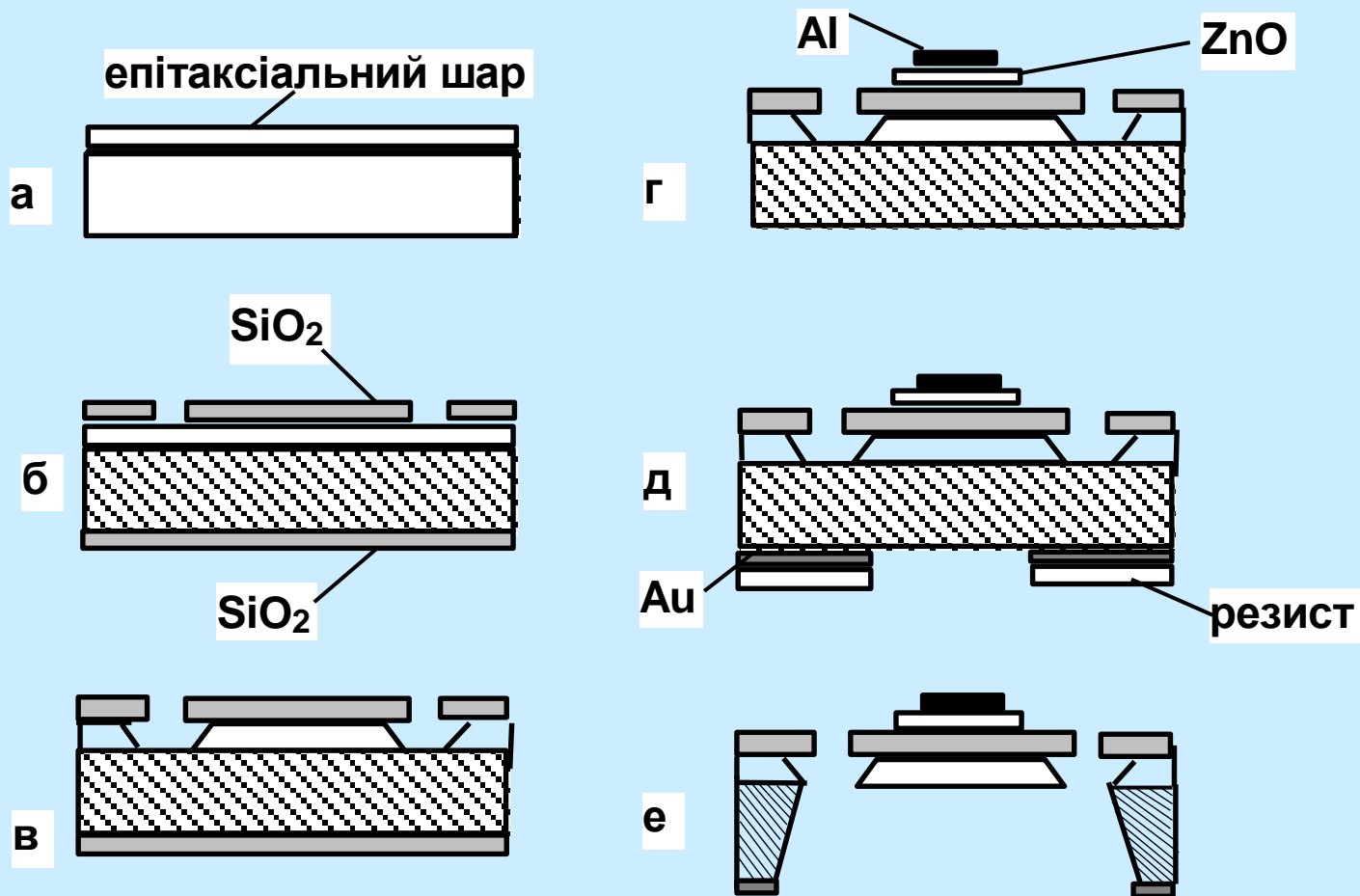
Газ, який вимірюється	Чутливий шар	Підкладка для SAW
Пари органіки	Полімерна плівка	Кварц
Пари вибухонебезпечних газів, наркотики	Полімерна плівка	Кварц
SO ₂	Триетаноламін	Ніобат літію
H ₂	Pd	Ніобат літію, кремній
NH ₃	Pt	Кварц
H ₂ S	WO ₃	Ніобат літію
волога	Гігроскопічні плівки	Ніобат літію
NO ₂	Фталоціанін	Ніобат літію, кварц
NO ₂ , NH ₃ , CO, SO ₂ , CH ₄	Фталоціанін	Ніобат літію
CO ₂ , метан	Без додаткового шару	Ніобат літію

Як полімерні покриття використовують плівки непровідних полімерів-модифікованих полісилоксанів, фталоціанінів тощо. Наприклад, для детекції CO₂ і метану полімерне покриття не використовують, оскільки чутливість базується на зміні термічної провідності під час адсорбції газу.

Для детекції водню та аміаку як чутливий шар використовують, відповідно, плівки паладію та платини .

Серед п'єзоелектричних матеріалів, які використовуються для акустичних сенсорів можна відзначити кварц, ніобат літію LiNbO₃, LiTaO₃, LiB₄O₇, ZnO, AlN, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT, тобто свинець – цирконат – титанат).

Гібридні мембранні структури



Спрощений процес формування кремнієвої мембрани
для SAW сенсора

На стандартній кремнієвій підкладці p -типу (товщина 300 мкм, орієнтація (100), опір 0,01 Ом.см) формуються два епітаксціальних шари кремнію n -типу (*процес а*). Ближчий до підкладки шар має товщину 20 мкм та опір 30 Ом.см, шар на поверхні має товщину 10 мкм та опір 10 Ом.см. Поверхня кремнію термічно окислюється й на фронтальному боці в оксиді протравлюються вікна за допомогою фотолітографічного процесу. У цих вікнах потім формують балки для консолі (*процес б*). Наступний етап – травлення епітаксціального шару кремнію у відкритих вікнах оксиду за допомогою EDP розчину (*процес в*). Оскільки сильно легований p^+ -кремній не травиться в EDP розчині, то процес травлення закінчується, коли розчин доходить до межі епітаксціального шару з p^+ -підкладкою. Цей процес називається *back-side etch-stop using p^+ doping* – закінчення травлення тильного боку при використанні p^+ -шару.

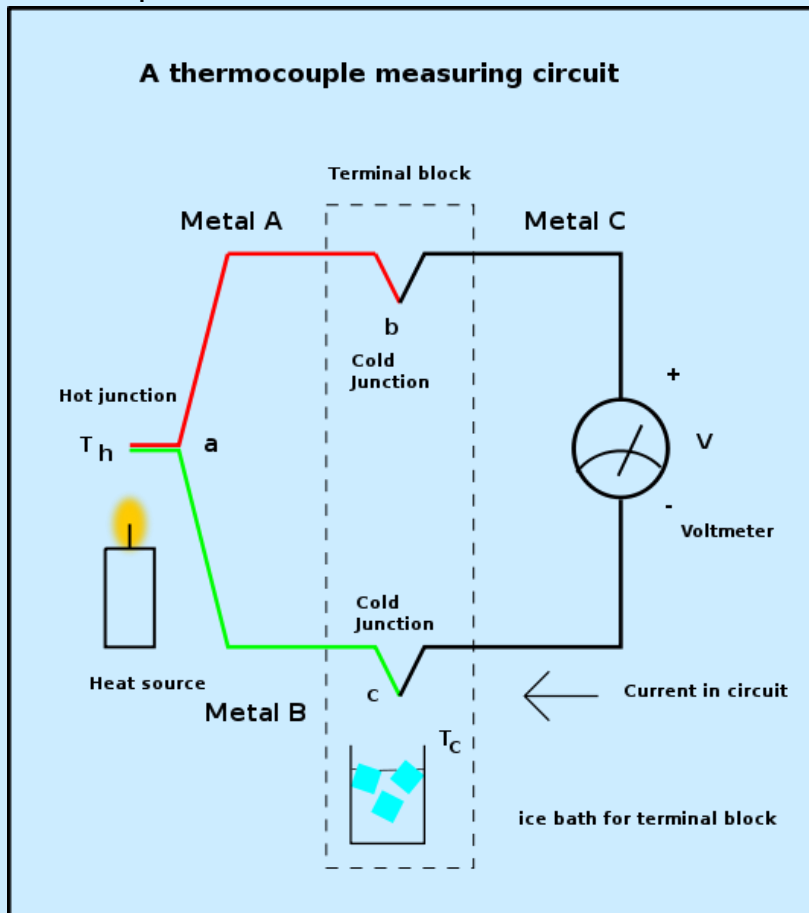
Після цього на фронтальному боці структури методом магнетронного розпилення формується тонкий шар п'єзоелектричної плівки ZnO і фронтальна плівка алюмінію для електричного контакту (*процес г*). Потім на тильний бік напиляють плівку золота товщиною 300 нм і покривають тильний бік товстою плівкою полімерного фоторезисту. Наступний крок – автосуміщення фотошаблонів тильного боку з фронтальною структурою. Після експонування фоторезисту з тильного боку та його травлення проводять травлення вікна у плівці золота (*процес д*). Потім проводять процес електрохімічного травлення кремнієвої підкладки у розчині $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$, який відбувається лише до шару епітаксційної плівки, після цього процес травлення зупиняється, оскільки кремній n -типу в цьому розчині не травиться (цей процес називається *electrochemical control etch-stop*, тобто *електрохімічний контроль зупинки травлення*). У результаті формується мембранна структура (*процес е*), яку можна використовувати для SAW сенсора.

КАЛОРИМЕТРИЧНІ СЕНСОРИ

Калориметричні (термічні) трансдюсери перетворюють тепло на напругу. Зазвичай цей процес дво- або тристадійний. Спочатку нетермічний сигнал перетворюється на тепло ΔQ , яке потім перетворюється на різницю температур ΔT . Після цього різниця температур трансформується в трансдюсері на різницю потенціалів ΔU :

$$\Delta Q \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta U$$

Найпростіший приклад
такого сенсора – термопара



Вибір матеріалу

Виникнення різниці потенціалів між гарячим і холодними кінцями базується на ефекті **Зеебека (Seebeck)**:

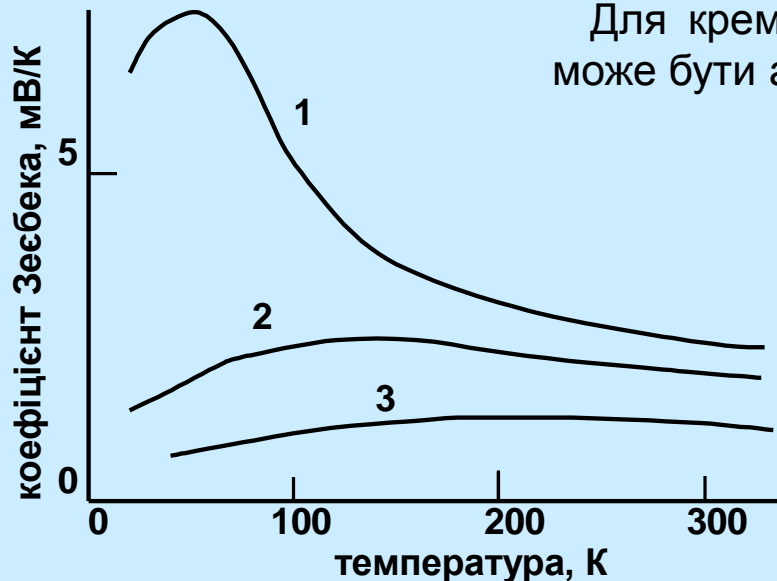
$$\Delta U = \alpha_S \Delta T$$

α_S коефіцієнт Зеебека, який вимірюється у **В/град** і є постійною матеріалу. Для отримання максимального ΔU треба брати два дроти з максимальною різницею значень α_S

Для кремнію при кімнатній температурі коефіцієнт Зеебека може бути апроксимований функцією електричного опору як:

$$\alpha_S = \frac{mk}{e} \ln \frac{\rho}{\rho_0}$$

де $\rho_0 = 5 \times 10^{-6}$ Ом.м, константа $m \sim 2,5$, k – постійна Больцмана



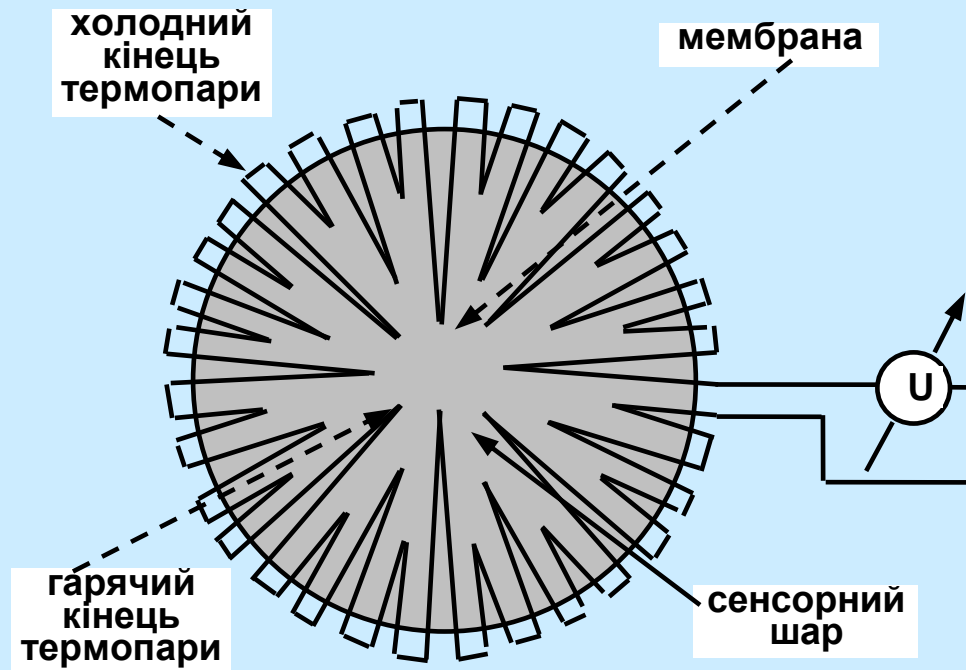
Коефіцієнти Зеебека *p*-кремнію при різних рівнях легування: 1 – $2,4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$; 2 – $1,0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 3 – $1,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$

Оскільки у металах α_S на два порядки менше, ніж у кремнію, то впливом ефекту Зеебека на будь-яких металевих з'єднаннях у сенсорі можна знехтувати в порівнянні з ефектом на контакті метал (використовують найчастіше Al контакт) – кремній

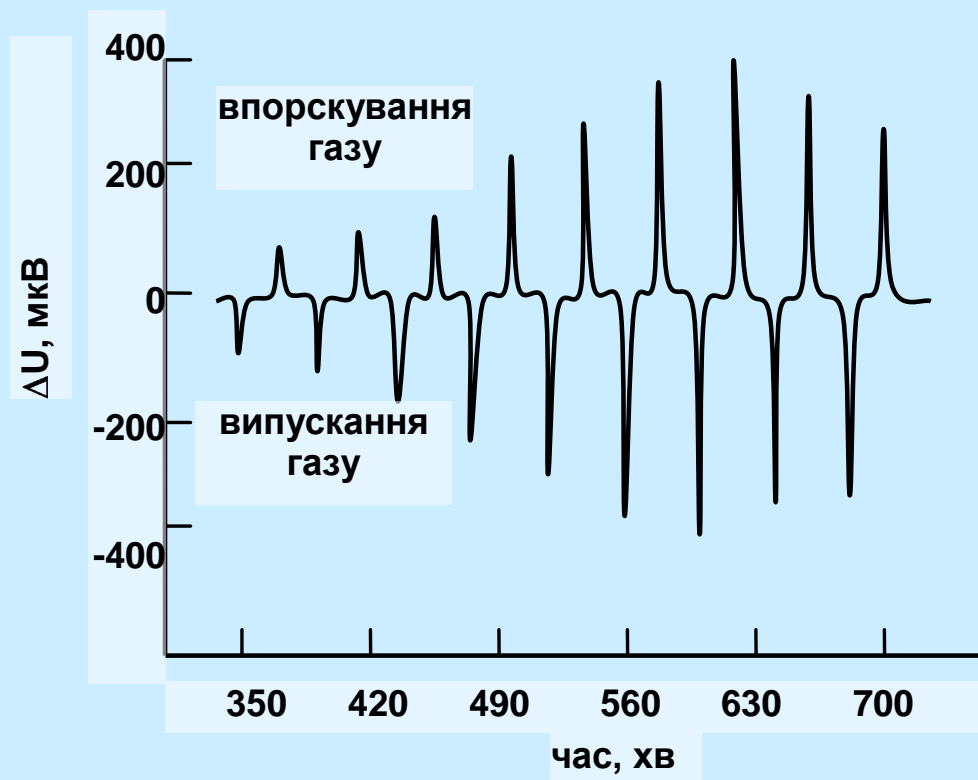
Сенсор з радіальним розташуванням термопар

Для підвищення чутливості сенсора смужки термопар з'єднують у серію в кількості **N штук**. Тоді чутливість сенсора буде пропорційна добутку

$$\alpha_S N$$



Тепло, яке виділяється при адсорбції/десорбції, призводить до виникнення імпульсу термонапруги відповідного знака



Кінетика відповіді калориметричного сенсора при дев'яти послідовних циклах подачі та випусканні трихлорметану з концентрацією: 6000, 8000, 12000, 16000, 20000, 24000, 28000, 24000 та 20000 ppm

Біполярна транзисторна структура

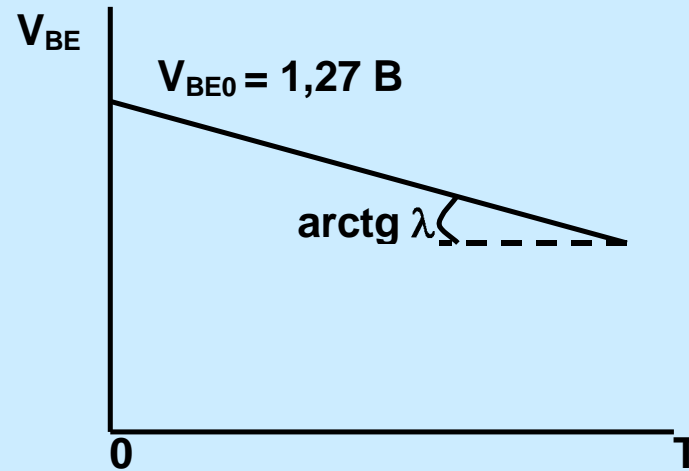
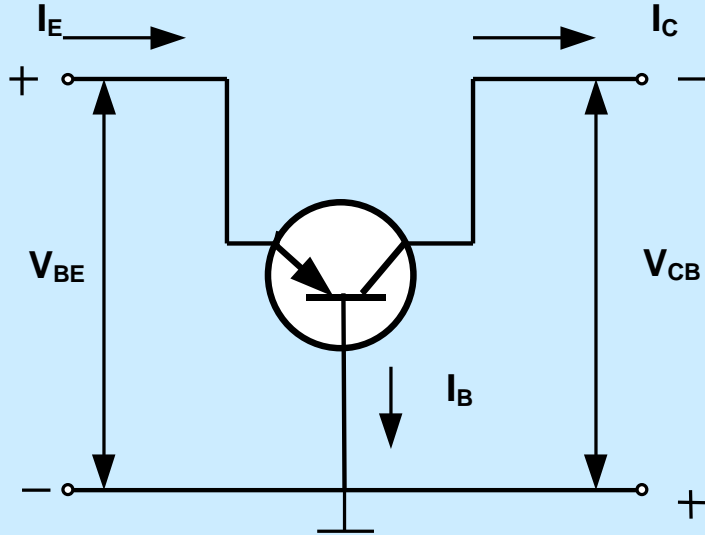


Схема транзистора із загальною базою (а) і залежність V_{BE} від температури

Для кремнієвого біполярного транзистора, який підключено за схемою із загальною базою і постійним $I_c = \text{const}$ колекторним струмом, напруга база – емітер V_{BE} зменшуватиметься майже лінійно з температурою

$$V_{BE} = V_{BE0} - \lambda T$$

λ – константа, яка залежить від густини струму, T – абсолютна температура.

Величина $\lambda \approx 2 \text{ мВ/К}$, пряма $V_{BE}(T)$ перетинає вертикальну вісь на $V_{BE0} = 1.27 \text{ В}$

Оскільки при зміні напруги колектор – база спостерігається *ефект зміни ширини бази – ефект Ерлі (Early)* і напруги V_{BE} , робочий режим сенсорного транзистора обирається за умови, що напруга колектор – база $V_{CB}=0$ В, тобто в режимі короткого замикання. Тоді, колекторний струм буде:

$$I_c = A_e J_s e^{\frac{eV_{BE}}{kT}}$$

де A_e – площа емітера, J_s – густина струму насичення, який залежить від рівня легування.

$$V_{BE} = \frac{kT}{e} \ln \frac{I_c}{A_e J_s}$$

Зміна I_c/A_e в 2 раз змінює
 V_{BE} на 18 мВ

На практиці використовують температурні сенсори на основі *кремнієвих інтегральних схем (IC)*, які поєднують на одному чипі *електронний підсилювач, зміщення за напругою, лінеаризацію та аналого-цифровий перетворювач*. Серед них найбільш відомим IC температурним сенсором є так званий **PTAT-сенсор**, який **генерує вихідний струм або напругу, що пропорційні абсолютній температурі**.

Базовим сигналом PTAT-сенсора є різниця ΔV_{BE} між напругою база-емітер двох транзисторів, які працюють при постійному значенні відношень їх емітерних струмів. Коли обидва транзистори мають однакову температуру T , можна знайти, що

$$\Delta V_{BE} = V_{BE1} - V_{BE2} = \frac{kT}{e} \ln \frac{I_{c1} J_{s2} A_{e2}}{I_{c2} J_{s1} A_{e1}}$$

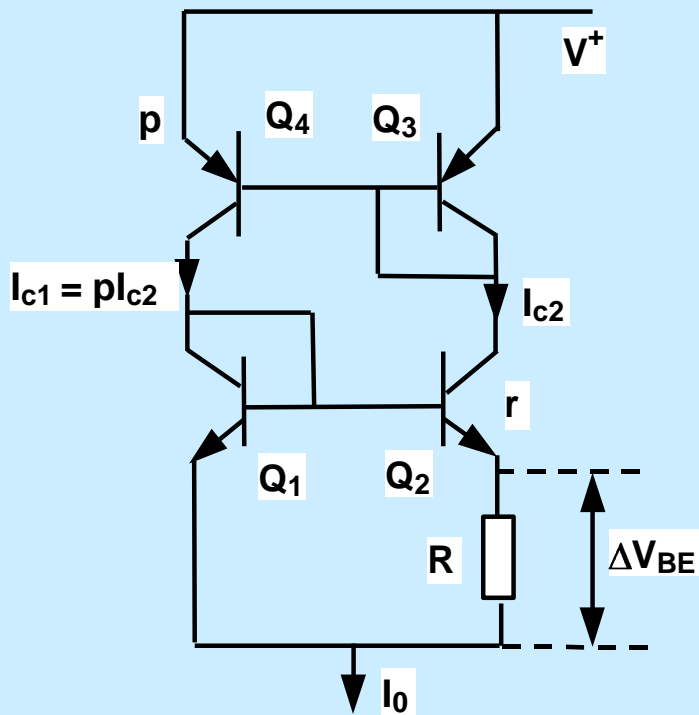
Для ідентичних транзисторів на одному чипі $J_{s2} = J_{s1}$

Коли відношення площ емітера $r = A_{e2} / A_{e1}$ та відношення струмів колектора

$p = I_{c1} / I_{c2}$ є сталим, то

$$\Delta V_{BE} = \frac{kT}{e} \ln(pr)$$

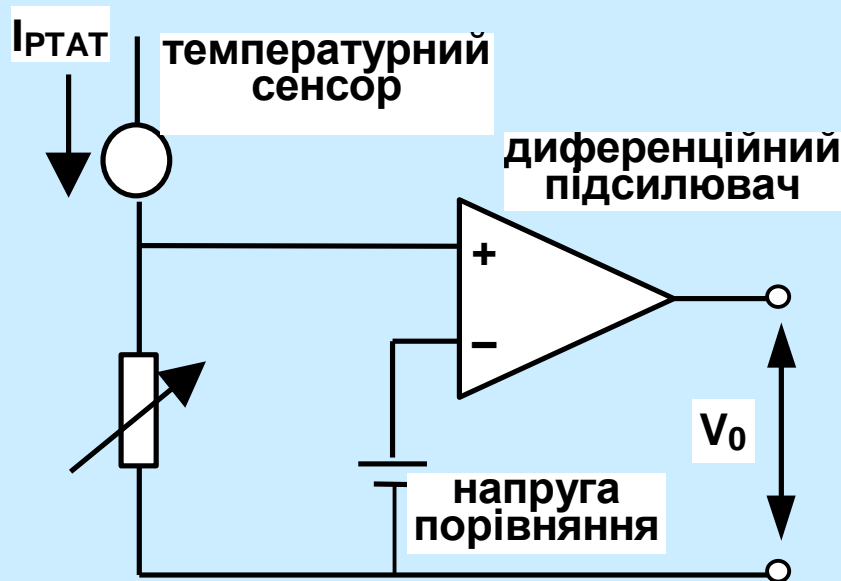
Ця напруга пропорційна абсолютній температурі PTAT



принципова схема *npn*-PTAT струмового джерела

Транзистори Q_1 та Q_2 реалізують необхідну величину r , а транзистори Q_3 та Q_4 створюють так зване струмове "дзеркало" з величиною відношення струмів p . PTAT струмове джерело створює калібрований вихідний струм 1 мкА/К , який пропорційний абсолютній температурі та стабілізований щодо зміни напруги живлення.

Недоліком як транзисторної біполярної структури, так і PTAT-сенсора є те, що при звичайних температурах є значний початковий сигнал "зсуву". Оскільки при хімічній адсорбції температурна зміна незначна, то бажано мати трансдюсер з нульовим початковим сигналом до адсорбції

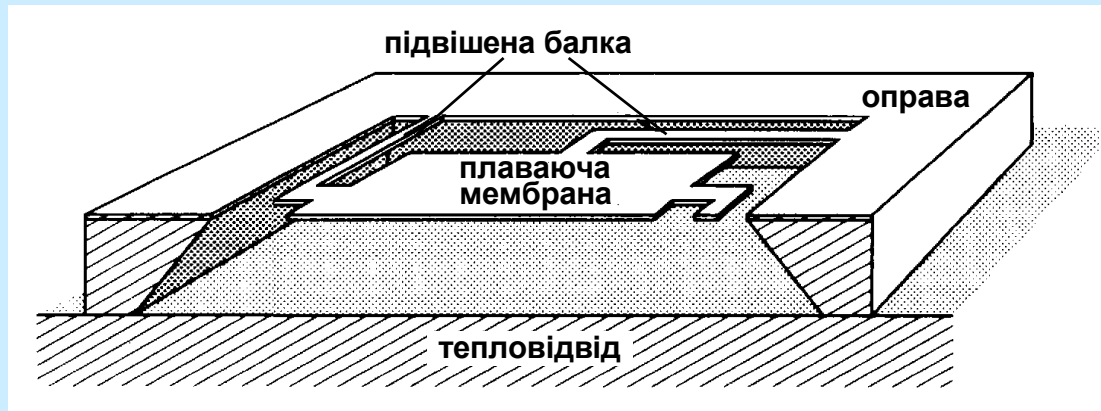


система вимірювання температури з вихідним сигналом, який пропорційний температурі в $^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{F}$, чи в будь-якій іншій шкалі

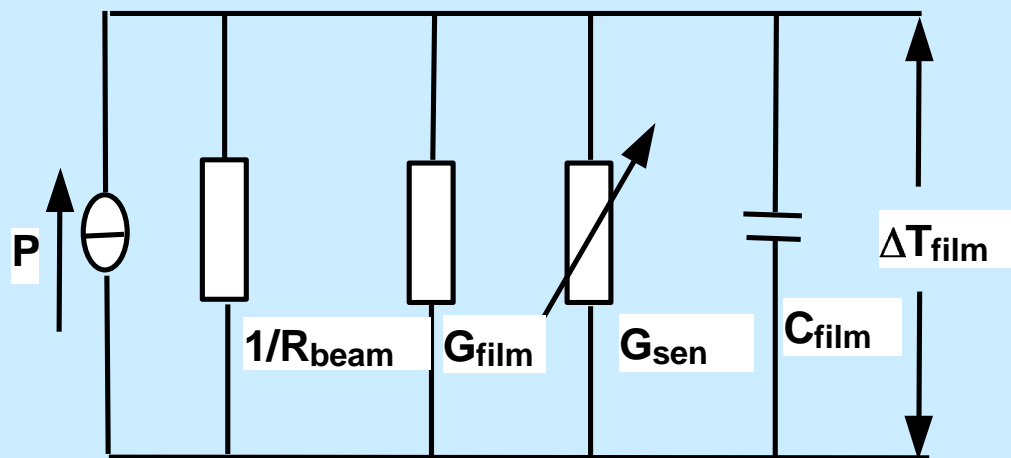
Сигнал, який пропорційний температурі в $^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{F}$, чи будь-якій іншій шкалі можна отримати за допомогою системи, що показано на рис. На ній окрім PTAT-сенсора використовують диференційний підсилювач і джерело напруги порівняння.

СТРУКТУРА 3 ПЛАВАЮЧОЮ МЕМБРАНОЮ

З погляду еквівалентної схеми структура з плаваючою мембраною є найпростішою конфігурацією для термічного сенсора



мембрана є підкладкою для створення приладу для реєстрації нетермічного фізичного сигналу. На мембрані виготовляють, наприклад, термопару, за допомогою якої вимірюють різницю температур між плаваючою мембраною та оправою (вважається, що остання перебуває при температурі навколишнього середовища). Така структура має велику активну площу мембрани (гарячий контакт) і великий термічний опір для витоку тепла, оскільки підвішені нитки вузькі й мають велику довжину



еквівалентна електрична схема

Еквівалентна схема сенсора містить : термічну провідність нитки $1/R_{beam}$, термічну ємність структури C_{film} , паразитну провідність G_{film} за рахунок втрат плаваючої мембрани при конвекції, радіації та теплової провідності через газ. Змінна провідність G_{sen} є бажаною провідністю, яку створює фізичний сигнал

Еквівалентна схема термічної системи

описують математично такими самими рівняннями, що й електричні прилади

Термічний параметр	Електричний параметр	Пояснення
температура T (град)	напруга U (В)	
тепловий потік P Вт/м ² $P = k_T \frac{dT}{dx}$ k_T – коефіцієнт термічної провідності (Вт/град·м)	електричний струм J (А)	$P = \sigma \frac{U}{x} = J,$ оскільки $J = \sigma E = \sigma \frac{U}{x}$
Теплота Q_m (Дж = Вт·с)	електричний заряд Q_e (А·с)	$Q_e = Jt = Pt = Q_m$
Тепловий опір R_m (град/Вт)	електричний опір R_e (Ом = В/А)	$R_e = \frac{U}{I} = \frac{T}{P} = R_m$
Теплова провідність G_m (Вт/град)	електрична провідність G_e (Ом ⁻¹)	$G_e = \frac{1}{R_e} = \frac{P}{T} = G_m$
Теплова ємність C_m (Дж/град)	електрична ємність C_e (Ф = А·с/В)	$C_e = \frac{Q_e}{U} = \frac{It}{U} = \frac{Pt}{T} = \frac{Q_m}{T} = C_e$

За рівноважних (стаціонарних) умов температура сенсора вища температури навколишнього середовища

$$\Delta T = T - T_{amb} = \frac{P}{1/R_{beam} + G_{film} + G_{sen}}$$

Час відповіді сенсора коли потужність нагріву різко змінюється від 0 до постійної величини P_0 при $t = 0$, задається як:

$$\Delta T_{film}(t) = \frac{P_0}{1/R_{beam} + G_{film} + G_{sen}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{film}}} \right)$$

де часова константа τ_{film} визначається загальною термічною провідністю та термічною ємністю:

$$\tau_{film} = \frac{C_{film}}{1/R_{beam} + G_{film} + G_{sen}}$$

Тобто це еквівалентно електричній RC часовій константі. Із формули можна легко встановити, як треба оптимізувати параметри термічного сенсора мембранного типу для покращення його швидкодії.

Властивості термічного трансдюсера

У цілому, **перевагами** термічного трансдюсера для газових сенсорів є широка область його лінійності (до 5 порядків) і висока чутливість.

Серед **недоліків** треба відзначити необхідність **температурної стабілізації**, оскільки зміна температури навколишнього середовища спотворює вихідні параметри сенсора. Для усунення цього недоліку застосовують складні мембранні структури та диференціальні пари сенсорів.

Другою проблемою є необхідність уникати **інтерференції ефектів**, коли при одночасній адсорбції кількох газів можуть відбуватись складні хімічні реакції як з поглинанням, так і вивільненням теплової енергії, в той час як сенсор буде вимірювати тільки результуючу теплову дію.

ТЕРМІЧНИЙ СЕНСОР ВОЛОГОСТІ

парціальний тиск водяної пари :

абсолютна вологість (вага водяної пари в одиниці об'єму),

відносна вологість (відношення тиску водяної пари до тиску насиченої пари при даній температурі)

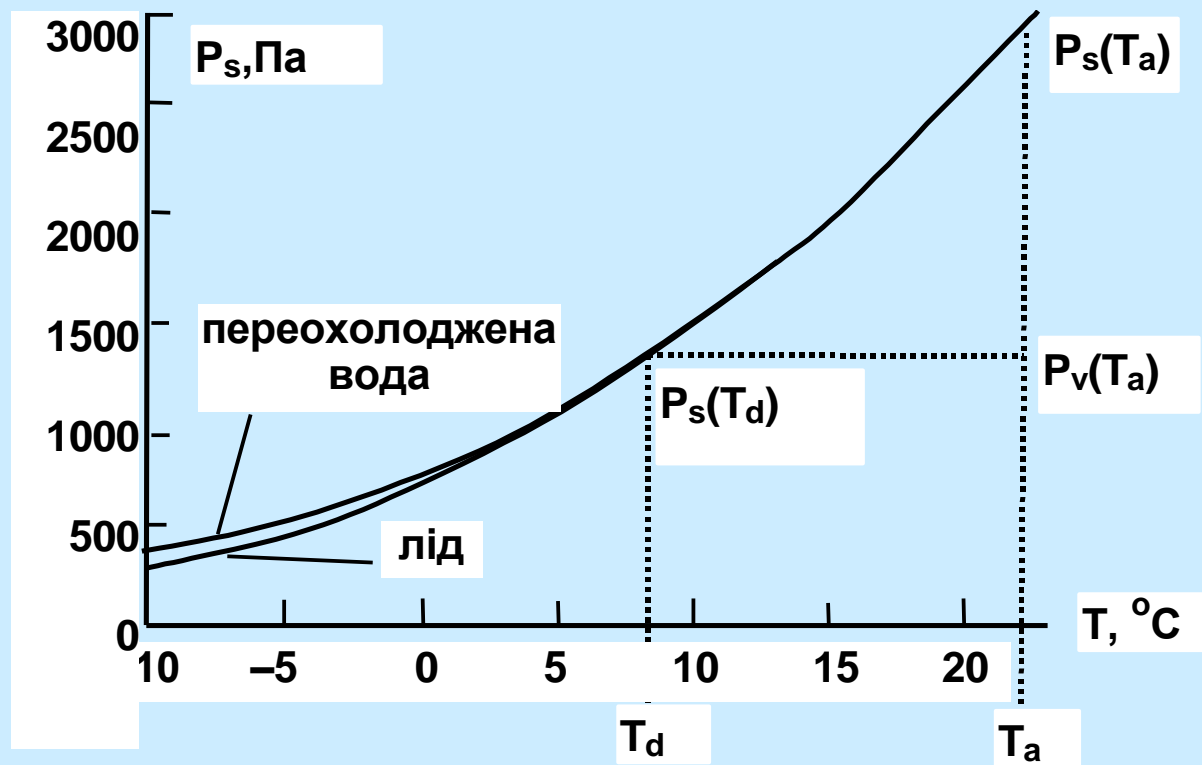
точка роси (температура конденсації водяної пари T_d).

сенсор або метод *точки роси* використовує точне знання співвідношення між тиском насиченої пари води P_S і температурою

Незалежно від оточуючої температури T_a , тиск пари води при даній температурі P_V в ізобаричному процесі сталий:

$$P_V(T_a) = P_S(T_d)$$

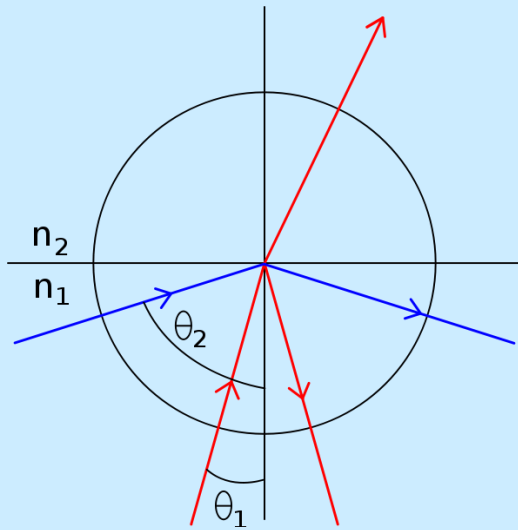
Тобто метод полягає в охолодженні газу, детекції випадання роси та вимірюванні температур T_a та T_d .



**Тиск насиченої пари як функція температури;
відносна вологість при T_a визначається як P_v/P_s**

Охолодження здійснюється елементами *Пельтьє* /Peltier/. Детекцію випадання роси можна здійснювати на холодному боці елемента Пельтьє оптичними методами (спостерігаючи появу водяних крапель) або ємнісними при вимірюванні зміни ємності між електродною парою (використовують IDT-електроди). **Коли відбувається конденсація, ємність між електродами різко зростає завдяки збільшенню діелектричної сталої від 1 (вологе повітря) до 80 (вода).**

СЕНСОРИ НА ОПТИЧНОМУ ВОЛОКНІ



закон Снеліуса $\theta_r = \arcsin\left(\frac{n \sin \theta_a}{n'}\right)$

θ_a кут падіння θ_r кут заломлення

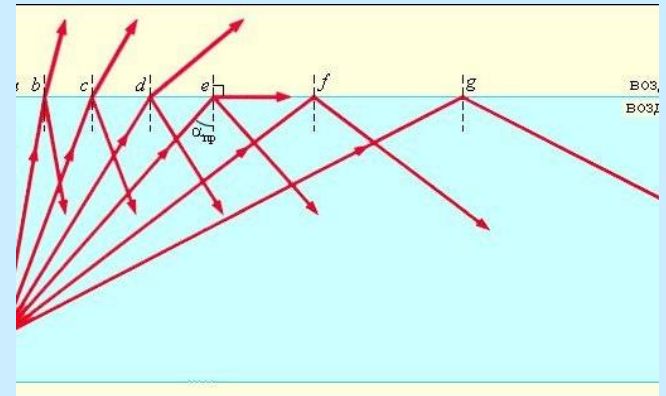
Якщо промінь світла поширюється з оптично більш густого середовища з показником заломлення n в оптично менш густе середовище з показником заломлення n' ($n' < n$), то кут

$$\theta_r > \theta_a$$

критичний кут для повного внутрішнього відбивання

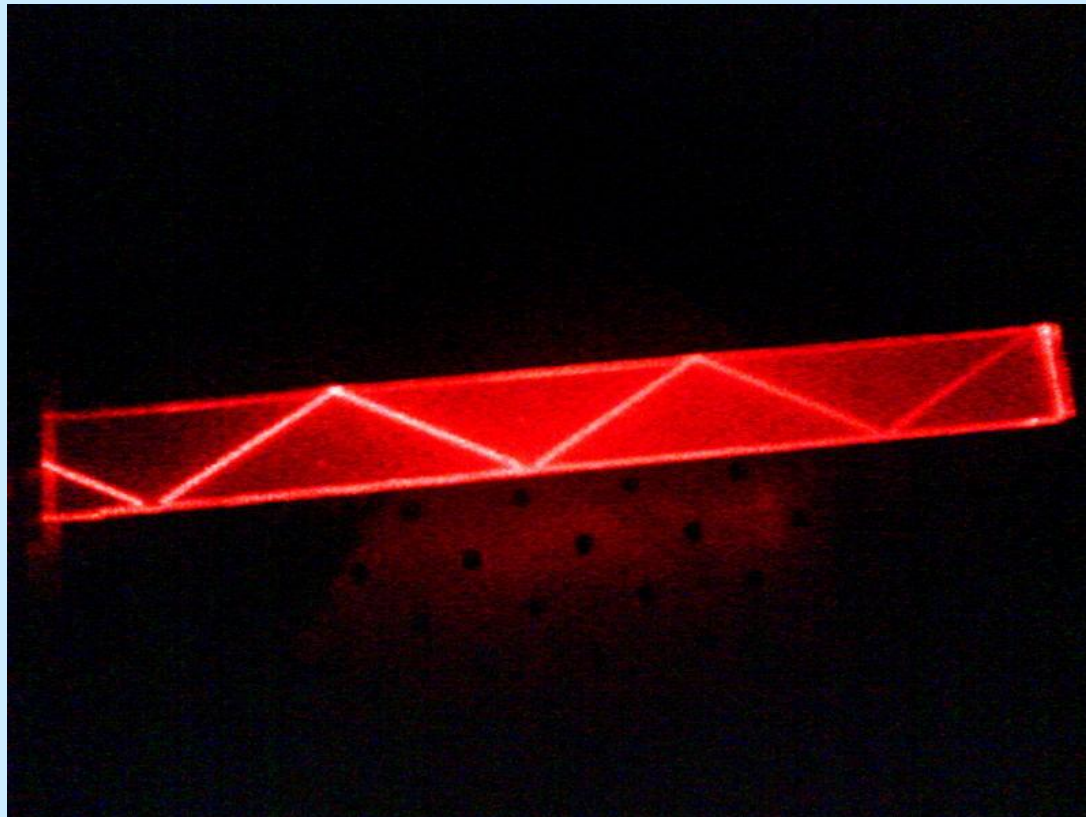
θ_c

$$\theta_a = \theta_c \quad \text{при} \quad \theta_r = 90^\circ$$



Тобто нема передачі енергії хвилі в оптично менш густе середовище, і світло повністю відбивається на межі поділу цих середовищ.

Явище повного внутрішнього відбивання використовується в *оптичному волокні* – циліндричному діелектричному хвилеводі. Серцевина оптичного волокна, в якому поширюється ІЧ або видиме світло, має трохи вищий показник заломлення, ніж оболонка

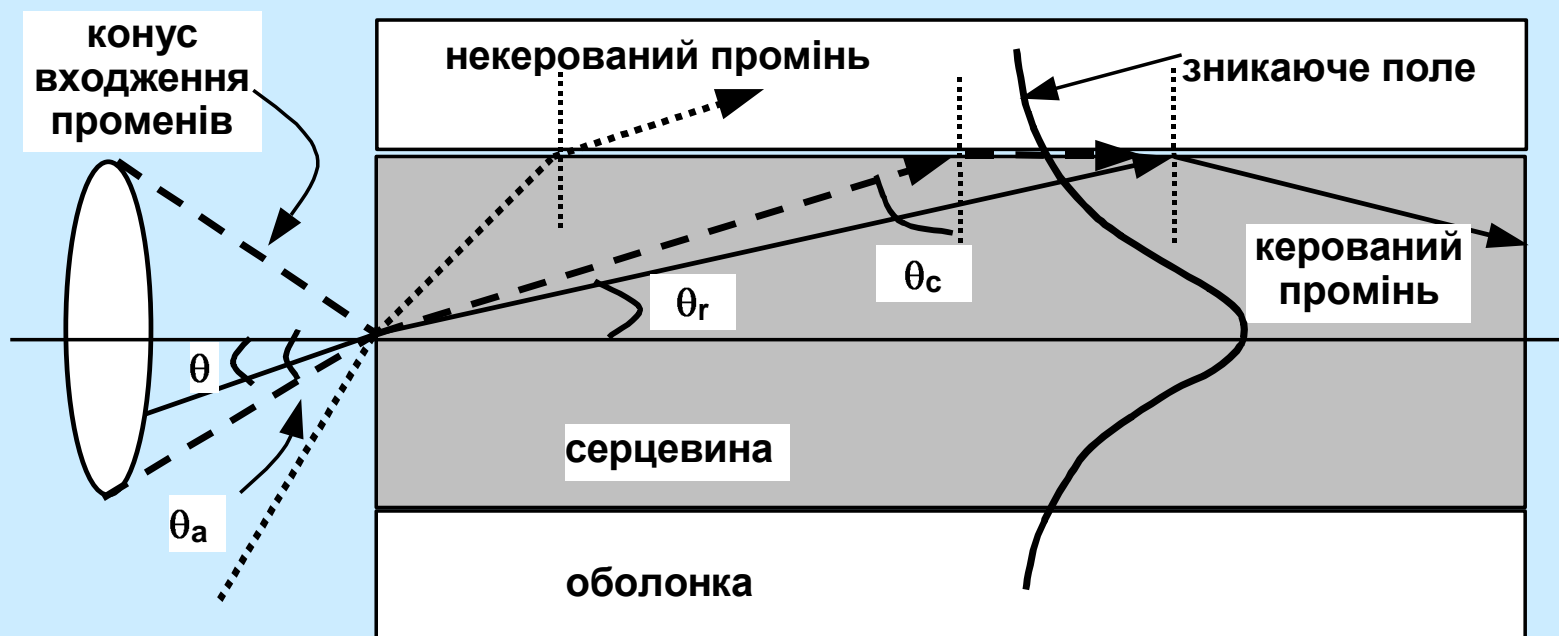


Для того, щоб світло поширювалося в серцевині, туди його треба завести за допомогою оптичної системи. Причому залежно від кута, під яким світловий промінь потрапляє в серцевину волокна, можливе поширення променя або по серцевині за рахунок повного внутрішнього відбивання, або часткове проходження променя в оболонку, що веде до затухання світла у волокні. Просторовий кут входу променя у волокно θ_a визначає перехід між цими двома умовами поширення променя

$$\theta_a = \sin^{-1} NA$$

$$NA = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$$

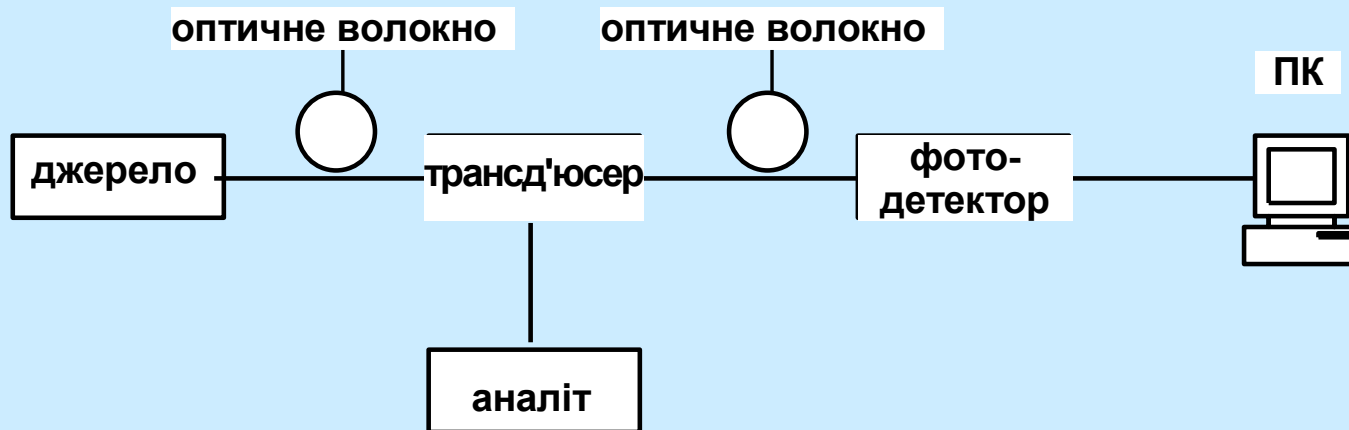
NA – це чисельна апертура оптичного волокна, яка показує, що світло буде поширюватись у волокні за рахунок повного внутрішнього відбивання, **n_1, n_2** – відповідно, показники заломлення серцевини та оболонки.



електромагнітне поле затухає в оболонці до напрямку межі поділу за експоненціальним законом від координати. Тому електромагнітне поле в оболонці дістало **назву зникаючого поля** (в англomовній літературі – **evanescent field**). Глибина проникнення цього поля в оболонку

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)}}$$

Сенсори на оптичному волокні базуються на використанні саме зникаючого поля в оболонці, і тому вони дістали назву **evanescent field sensors**.



Він складається з оптичного джерела (лазер, лазерний діод, світлодіод LED), оптичного волокна, сенсорного шару або трансдьюсера (який переводить вимірювану величину в оптичний сигнал), оптичного детектора (фотодіода) та мікропроцесорної техніки (персональний комп'ютер).

Оптичний сенсор

Сенсорний шар чи трансдюсер створюють на невеличкій ділянці оптичного волокна шляхом заміни (часткової чи повної) оболонки. Взаємодія адсорбату з адсорбентом (тобто сенсорним шаром) змінює показник заломлення цієї ділянки оболонки, оскільки в цій області оболонки показник заломлення буде комплексним:

$$\tilde{n}_2 = n_2 + ik$$

Дизайн оптичного сенсора на основі використання ефекту зникаючого поля в оболонці оптоволокна

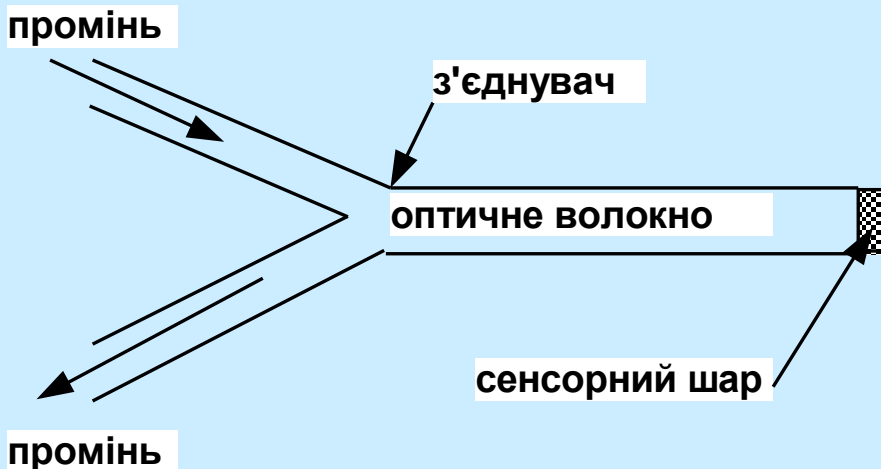
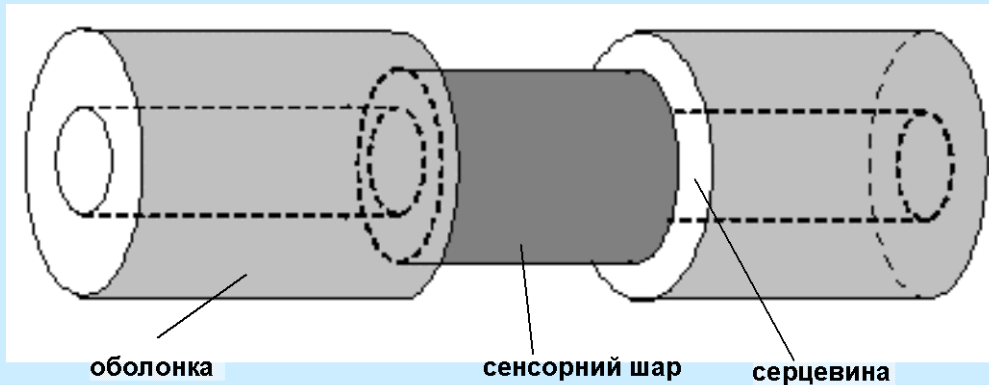
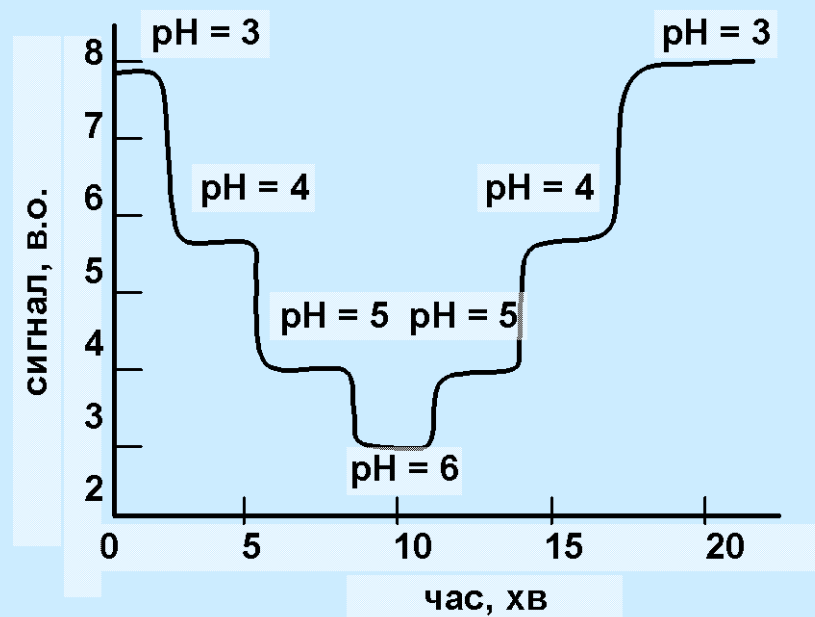
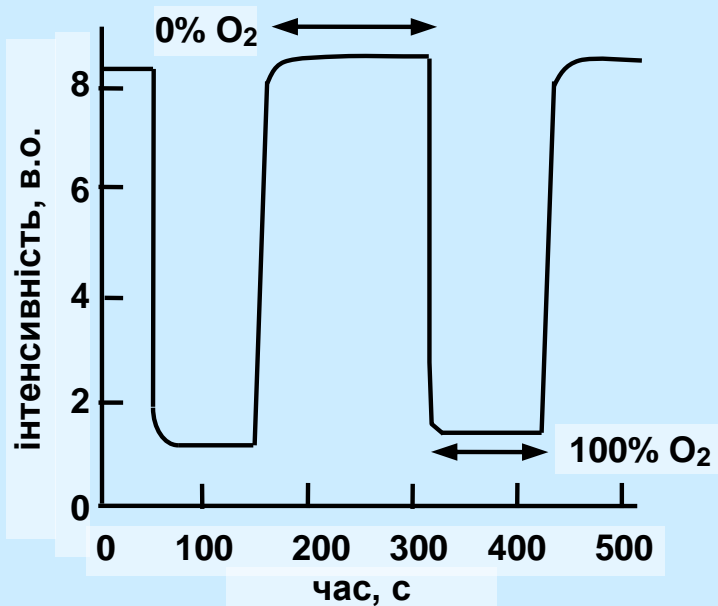
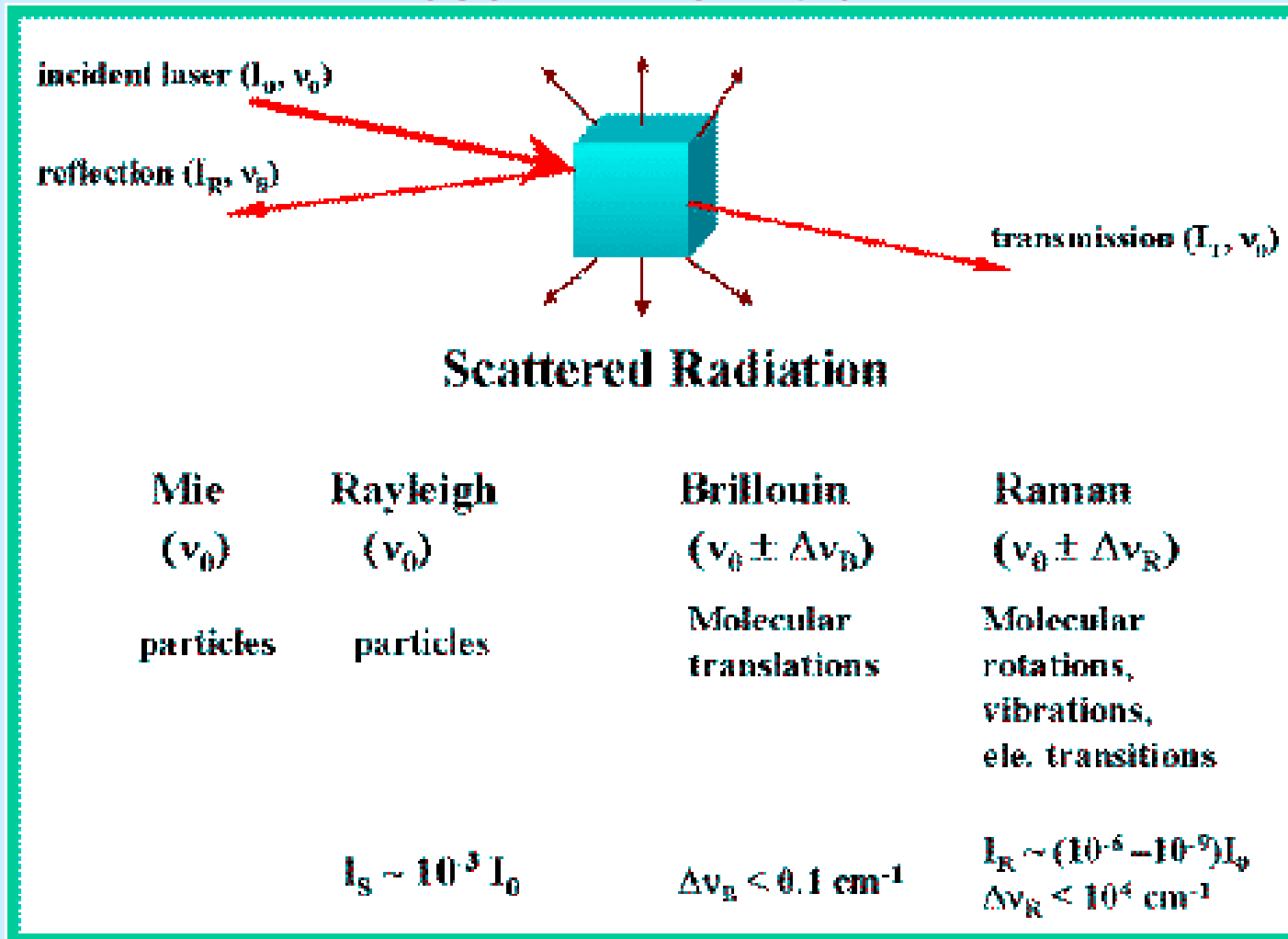


Схема **оптода**



Зміна інтенсивності флюоресценції оптоволоконного оптода з часом при експозиції в атмосфері O₂ (сенсорний шар флюоресцентний барвник: комплекси перехідних металів або фосфоресцентний барвник типу **порфірину платини** то за присутності атмосфери молекулярного кисню спостерігається ефект затухання інтенсивності люмінесценції (а) і **залежність сигналу пропускання при 590 нм для рН сенсора на основі ефекту зникаючого поля в оболонці оптоволоконна** (сенсорний шар – **бромфенол**) (б)

Розсіяння світла



Рассеяние Рэлея — упругое рассеяние на малых частицах, размером много меньше длины волны.

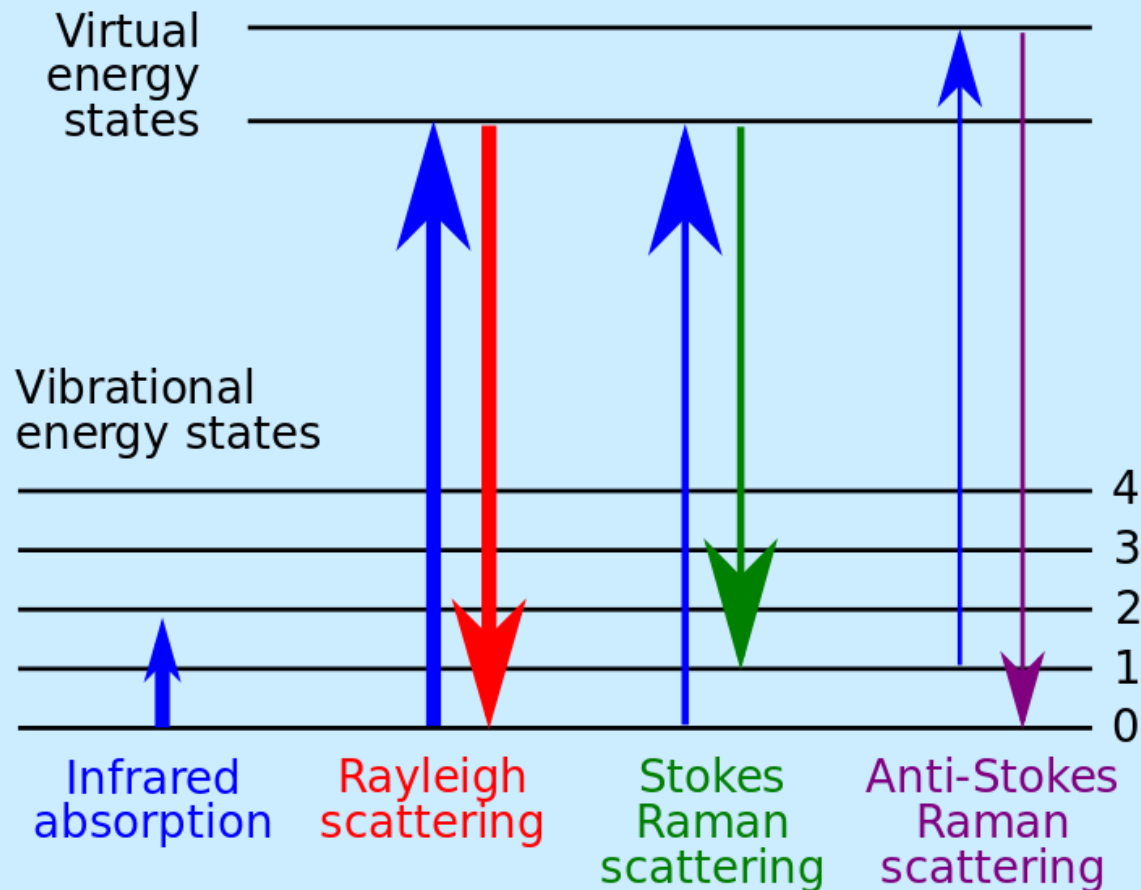
Рассеяние Ми — упругое рассеяние на крупных частицах.

Рассеяние Мандельштама — Бриллюэна — неупругое рассеяние на колебаниях решётки.

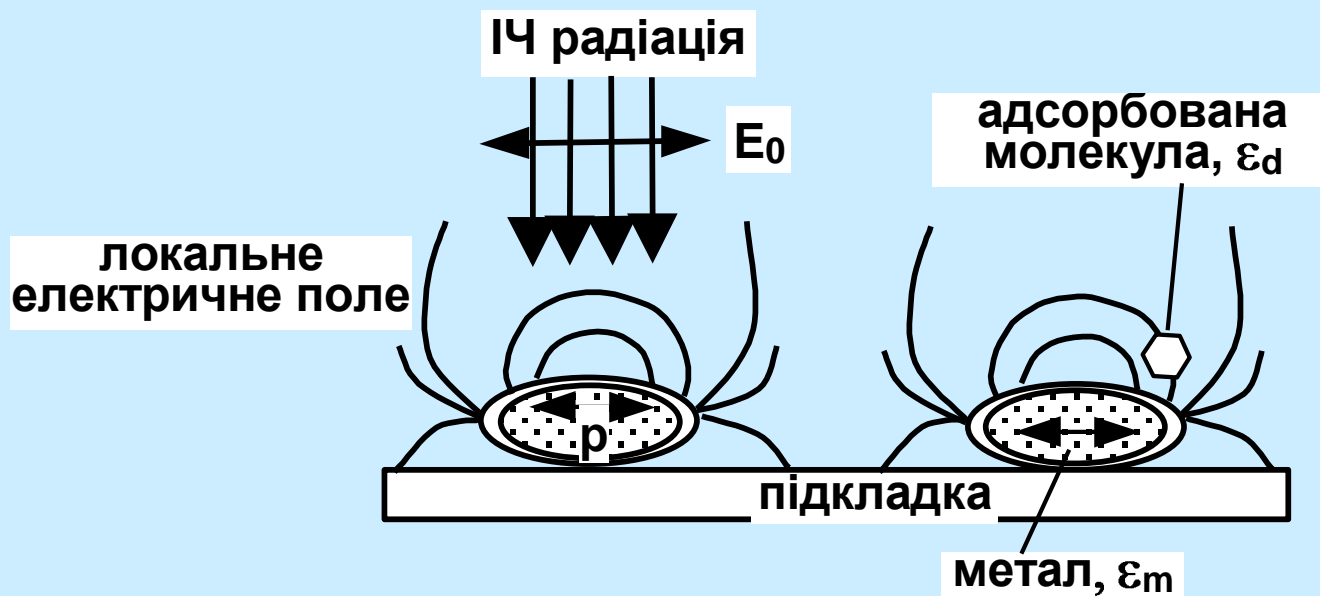
Комбинационное (рамановское) рассеяние — неупругое рассеяние на атомных колебаниях в молекуле.

ПОВЕРХНЕВО-ПІДСИЛЕНЕ КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЯННЯ СВІТЛА

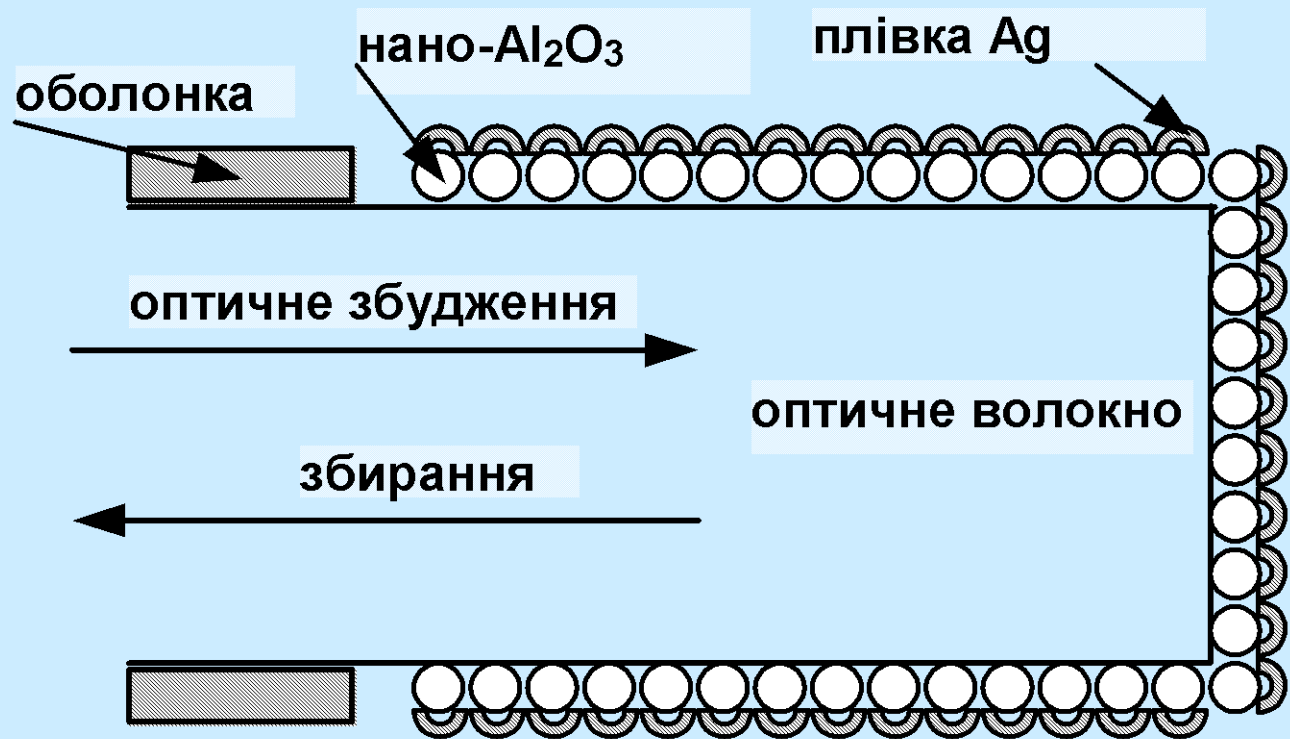
При комбінаційному розсіянні світла в речовині у спектрі розсіяного випромінювання спостерігаються спектральні лінії, які розташовані симетрично відносно незміщеної (*релеївської*) лінії на частоті збуджуючого світла ω_0 . Частоти цих ліній є комбінацією частоти збуджуючого світла та частот коливального або обертального переходів ω_k молекул речовини (звідси походить і назва – комбінаційне розсіяння світла). Лінії з частотою $\omega_0 - \omega_k$ називаються **стоксівським розсіянням**, лінії з частотою $\omega_0 + \omega_k$ – **антистоксівським розсіянням**.

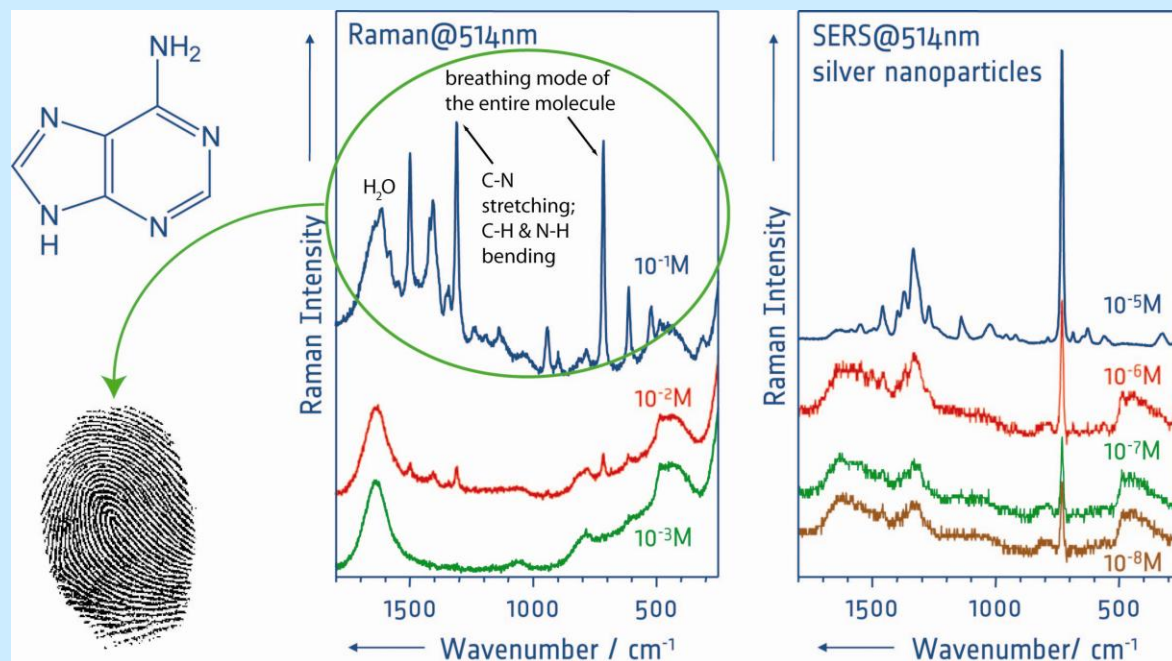
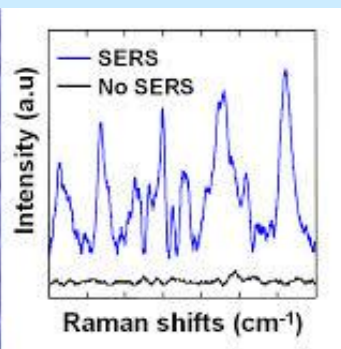
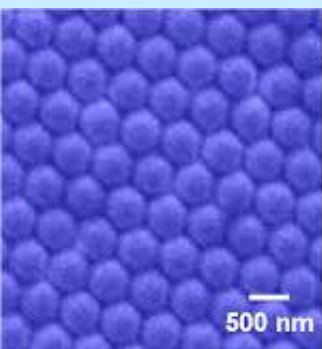
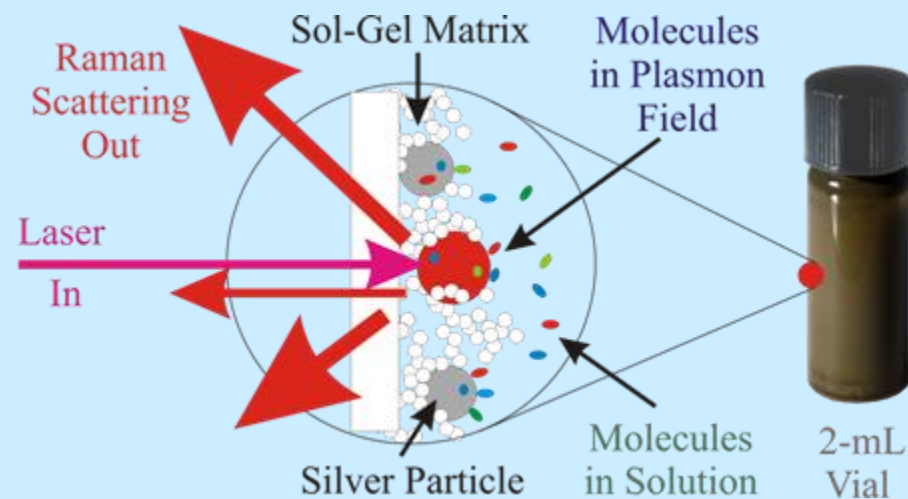
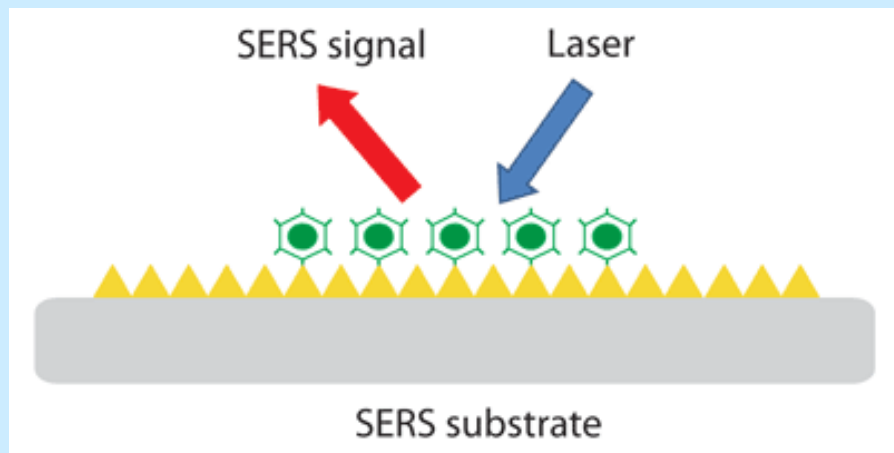


Поверхнево-підсилене комбінаційне розсіяння світла (**Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS**) базується на тому, що при монохроматичному освітленні шару колоїдних частинок металу з діаметром $d \ll \lambda$, на які адсорбуються молекули, спостерігається зростання електричного поля вздовж даного дипольного моменту адсорбованих молекул, чи в цьому металевому покритті виникають поверхневі плазмони, які трансформують енергію електричного поля в коливальну енергію молекул. Амплітуда електричного поля всередині молекули і, відповідно, енергія коливання молекул зростає, якщо молекула знаходиться біля поверхні металевих частинок. **Локальне електричне поле навколо еліпсоїда є сумою поляризуючого електричного поля E_0 та електричного поля, індукованого віртуальним диполем з дипольним моментом p .**



Сенсор SERS складається з оптичного волокна (довжиною 8 см і діаметром 600 мкм), кінець якого покривається шаром наночастинок Al_2O_3 з покриттям срібною плівкою (100 нм) для забезпечення умов спостереження ефекту SERS, джерело збудження – He-Ne лазер. Такий сенсор чутливий до дуже малих концентрацій (~ 10 ppb) органічних домішок, розчинених у воді





ПОВЕРХНЕВИЙ ПЛАЗМОННИЙ РЕЗОНАНС

За теорією Максвелла вільні електрони металу поведуть себе як електронна рідина високої густини (плазма), і тому флуктуації густини на поверхні такої рідини називаються **плазмоном, поверхневим плазмоном чи поверхневим поляритоном**, в англomовній літературі – *surface plasmon (SP)*.

Поверхневий плазмон може поширюватися вздовж металевої поверхні й є повздовжньою модою, хвильовий вектор k якої характеризує ущільнення і розрідження зарядів у приповерхневому шарі. При цьому електричне поле сильно спадає при віддаленні від поверхні за законом

$$E(x) = E_0 e^{-k_x |x|}$$

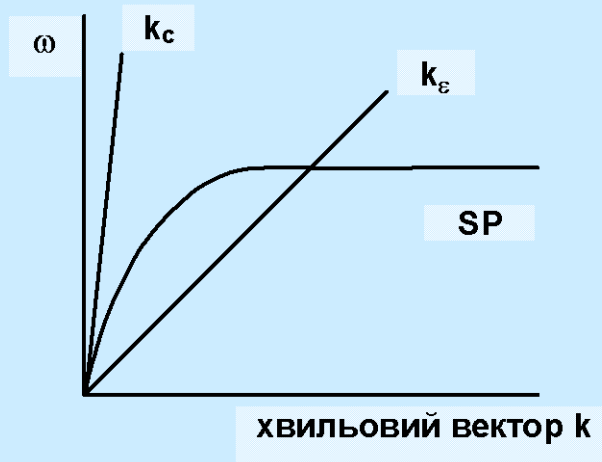
На межі поділу тангенціальна складова електричного поля є неперервною, а нормальна має розрив. Умови резонансу (існування поверхневого плазмону) отримуються з розгляду граничних умов на межі поділу для компонентів електричного поля й дають зв'язок між хвильовим вектором електромагнітного збудження та частотою:

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2' + i\varepsilon_2''$$

ε_1 діелектричні сталі металу та середовища, що з ним контактує

Тобто поверхневі плаزمони можуть бути збудженими тільки у випадку межі поділу між середовищами з діелектричними сталими протилежних знаків.



**Дисперсійні криві
поверхневого плазмону
SP та електромагнітної
хвилі k_c , k_ϵ**

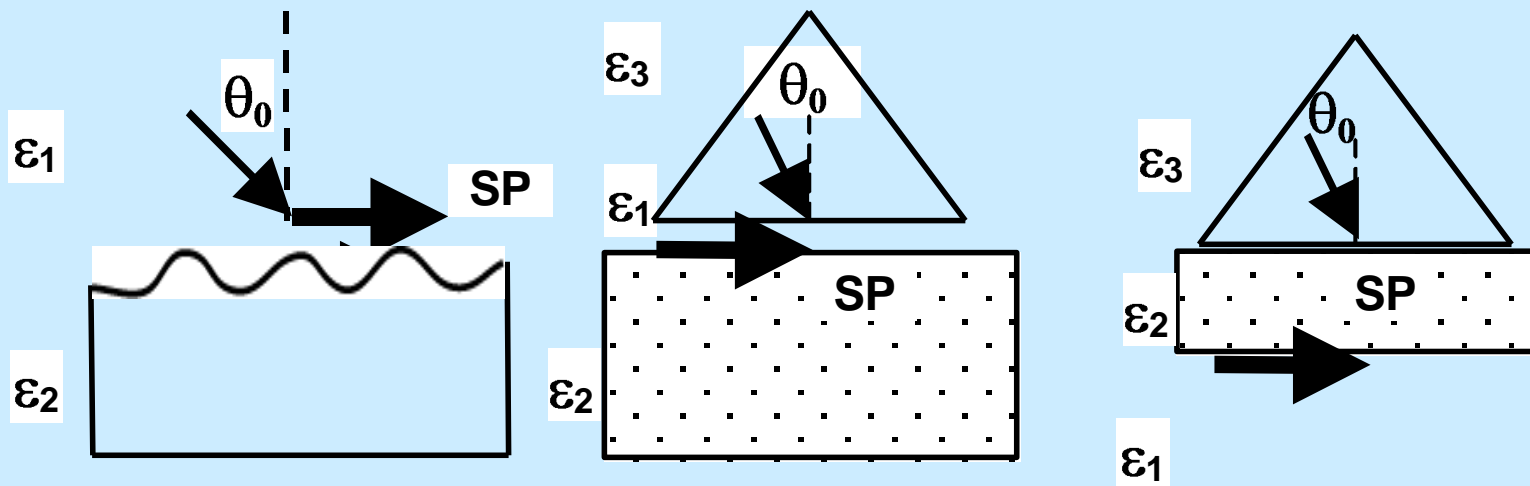
Поверхневий плазмон має спектр
власних частот на дисперсійній кривій

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}$$

Хвильовий вектор k_1 світла на частоті ω ,
яке проходить крізь середовище ϵ_1

$$k_1 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1}$$

Дисперсійні криві для поверхневого плазмону (крива *SP*) і світла, яке поширюється в повітрі, ніколи не перетинаються, оскільки у всій дисперсійній області існування поверхневого плазмону та радіаційних мод закони збереження енергії та імпульсу не виконуються одночасно. Тобто поверхневі плазмони не можуть взаємодіяти з об'ємною електромагнітною хвилею, що поширюється в металі чи діелектричному середовищі. **Це означає, що неможливо збудити поверхневий плазмон при освітленні поверхні металу з повітря при будь-якому куті падіння світла.**



Три методи збудження поверхневого плазмону:

а) за допомогою дифракційної ґратки; б) метод Отто; в) метод Кретцмана

Якщо постійна ґратки b , то світловий хвильовий вектор збільшується в $2\pi/b$

рази і SP дисперсійна крива може перетинатися з дисперсійною прямою для компоненти світла із хвильовим вектором, паралельним до поверхні

Для кута падіння θ_0 умова виникнення *поверхневого плазмонного резонансу* (ППР або SPR в англійській літературі) для дифґратки запишеться як:

$$\frac{\omega}{c} \sin \theta_0 + \frac{2\pi}{b} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_2 + 1}}$$

Дві інші конфігурації (**Отто або Кретцмана**) базуються на факті, що нахил дисперсійної прямої світла k_c може бути зменшено в $\sqrt{\epsilon_3}$

якщо світло проходить крізь оптично густе середовище (наприклад скло) з діелектричною сталою ϵ_3

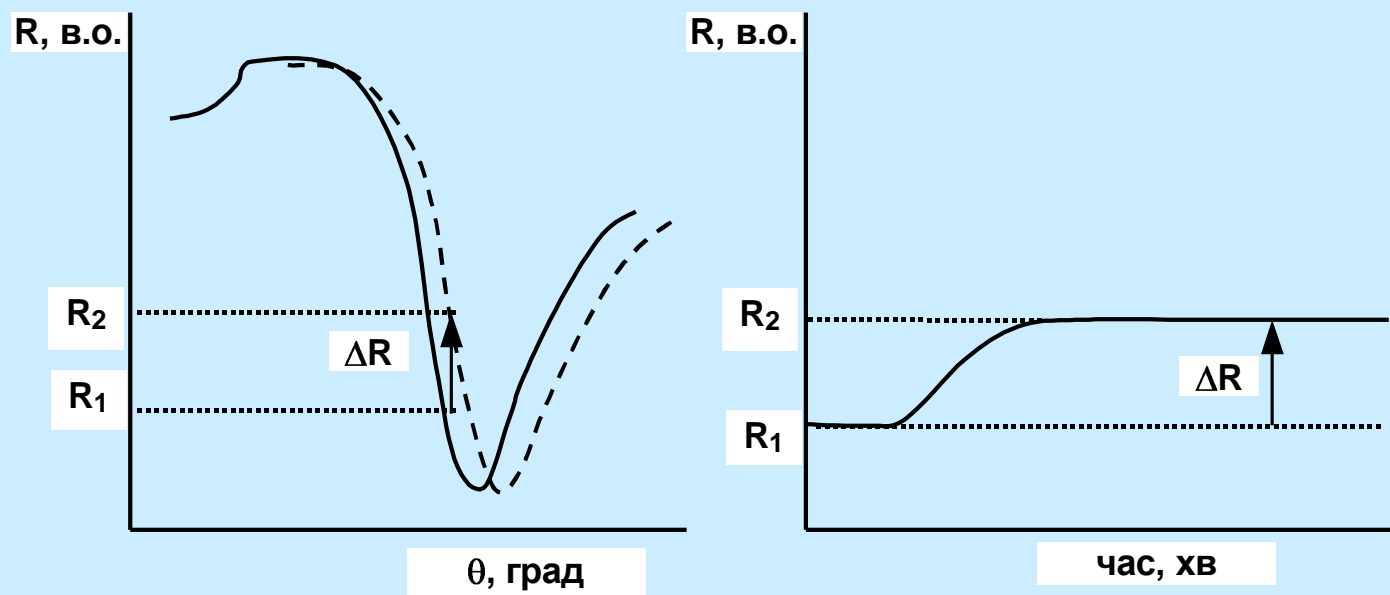
Плазмон збуджується затухаючою хвилею, яка виникає при повному внутрішньому відбиванні, і поширюється до межі поділу метал – повітря. Точне узгодження фотона та плазмону відбудеться за умов резонансу:

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_3} \sin \theta_0 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_2 + \epsilon_1}}$$

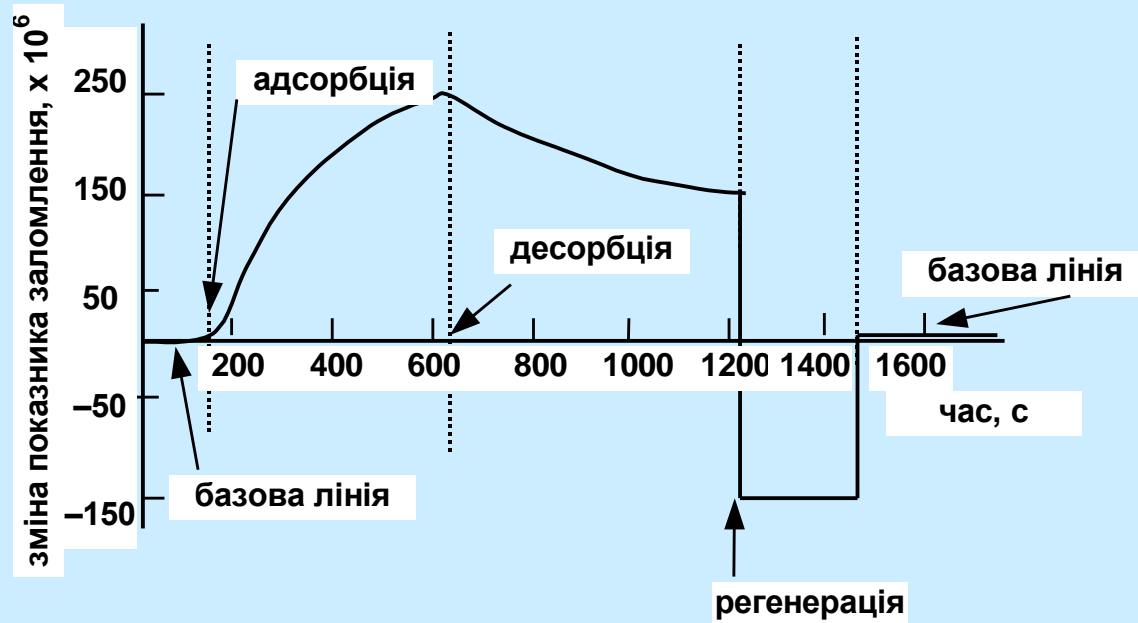
У конфігурації яку запропонував Отто (Otto), поверхня металу ϵ_2 розділена від середовища (наприклад призми) ϵ_3 додатковим діелектричним шаром (наприклад повітряним зазором) з діелектричною сталою ϵ_1 . Плазмонний резонанс відбувається на межі поділу метал ϵ_2 – діелектрик ϵ_1 . Товщина повітряного зазору має бути ~ 1 мкм. З цієї причини геометрія Отто не дуже широко застосовується в ППР сенсорах.

У конфігурації, яка відома як геометрія Кретцмана (Kretschmann), тонкий металевий шар напильюється безпосередньо на призму ϵ_3 , і виконує роль зазору. Зникаюче поле електромагнітної хвилі поширюється крізь металевий шар і викликає плазмонний резонанс на протилежному боці межі поділу метал–діелектрик. Ця конфігурація є найзручнішою і саме вона найчастіше використовується для хімічних і біологічних сенсорів.

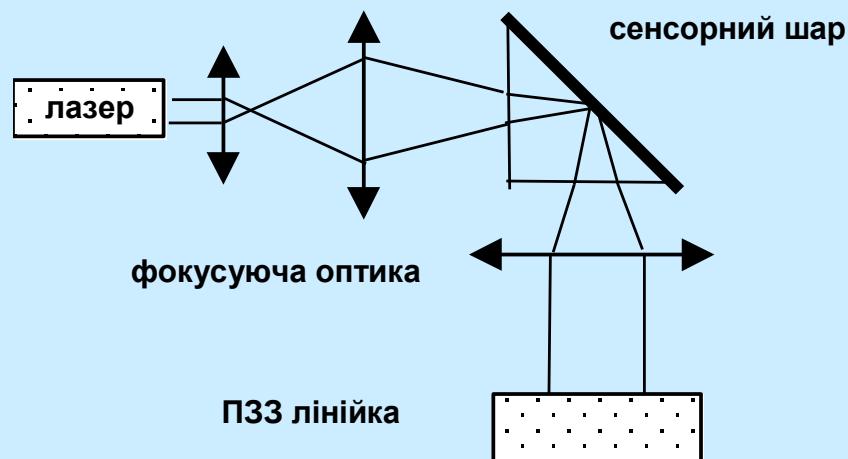
Резонансний кут θ_{rez} є чутливою функцією діелектричної сталої двох контактуючих середовищ. Завдяки цій властивості, ППР може застосовуватися для контролю поверхневих реакцій, навіть якщо лише кілька моношарів осаджуються на металевій поверхні, викликаючи зміну діелектричної сталої середовища ε_1 і встановлюючи нове значення резонансного кута θ_{rez}



а) крива плазмонного резонансу до (R_1) та після (R_2) адсорбції молекул на металеву поверхню; б) схема кінетики адсорбційного процесу, яка вимірюється **при фіксованому куті падіння**;

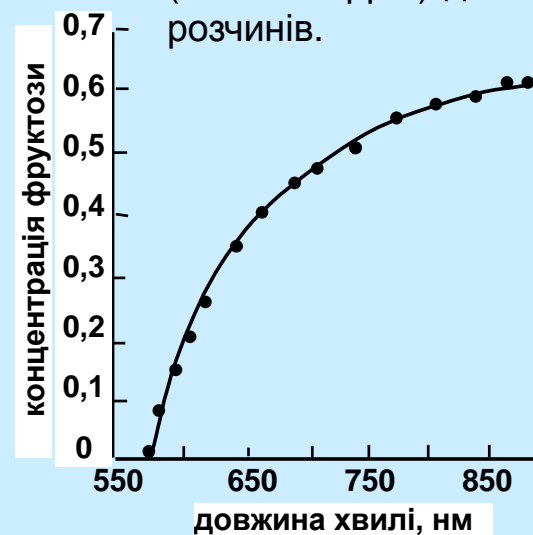
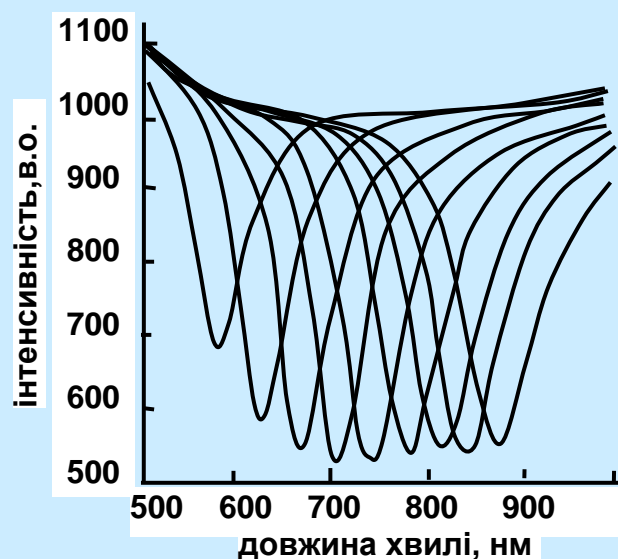


кінетика запису відповіді сенсора в одиницях зміни показника заломлення



Базисна конфігурація промислового ППР сенсора, який працює в режимі "сфокусованого променя"

чутливість краще, ніж 10^{-5} одиниць показника заломлення, що відповідає менш ніж 10 молекулам на мільйон (тобто 10 ppm) для багатьох бінарних розчинів.



а) спектри відбивання при освітленні білим світлом ППР сенсора, який експонувався в каліброваних розчинах фруктози в дистильованій воді, концентрація фруктози змінювалася від 0 до 60 %; б) графік залежності вагового відсотку фруктози від довжини хвилі у мінімумі резонансної кривої

Теоретична чутливість до зміни показника заломлення RIU⁻¹

і роздільна здатність для двох моделей промислових ППР-сенсорів фірми **BIOCORE** :

- а) призмове скло – 50 нм Au – аналіт з $n = 1,32$;
- б) система на дифракційній ґратці 800 штрихів/мм – золото – аналіт з $n = 1,32$.

Детекту юча система	Зміна кута		Зміна довжини хвилі		Зміна інтенсивності біля резонансу	
	Чутливість (град RIU ⁻¹) (роздільна здатність, (RIU))		Чутливість (нм RIU ⁻¹) (роздільна здатність, (RIU) для $\Delta\lambda = 0,02$ нм)		Чутливість (% RIU ⁻¹) (роздільна здатність, (RIU) для 0,2 % інтенсивності)	
	$\lambda =$ = 630 нм	$\lambda =$ = 850 нм	$\lambda =$ = 630 нм	$\lambda =$ = 850 нм	$\lambda =$ = 630 нм	$\lambda =$ = 850 нм
Призмов а система	191	97	970	13800	3900	15000
	(5×10^{-7})	(1×10^{-6})	(2×10^{-5})	(1×10^{-6})	(5×10^{-5})	(1×10^{-5})
Дифракц ійна ґратка	43	39	309	630	1100	4400
	(2×10^{-6})	(2×10^{-6})	(6×10^{-5})	(3×10^{-5})	(2×10^{-4})	(5×10^{-5})