

Вінницький національний технічний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет радіотехніки, зв'язку та приладобудування

(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

Кафедра радіотехніки

(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

Пояснювальна записка
до магістерської кваліфікаційної роботи

«Магістр»

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: **«Частотний перетворювач концентрації метану на основі транзисторної структури з від'ємним опором»**

Виконав: студент 3-го курсу, групи РТ-15м
напряму підготовки (спеціальності)
спеціальності 8.05090101 – Радіотехніка

(шифр і назва напряму підготовки, спеціальності)

Кравчук Я. А.

(прізвище та ініціали)

Керівник: д.т.н., професор каф. РТ

Осадчук О.В.

(прізвище та ініціали)

« ____ » _____ 2016 р.

Рецензент: к.т.н., доцент каф. ТКСТБ

Васильківський М.В.

(прізвище та ініціали)

« ____ » _____ 2016 р.

Вінниця ВНТУ - 2016 рік

Вінницький національний технічний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет Радіотехніки, зв'язку та приладобудування

Кафедра Радіотехніки

Освітньо-кваліфікаційний рівень Магістр

Спеціальність 8.05090101- Радіотехніка

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Зав. кафедри РТ д.т.н., професор

Осадчук О.В

“ ___ ” _____ 20__ року

З А В Д А Н Н Я НА МАГІСТЕРСЬКУ КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Кравчуку Ярославу Антоновичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема магістерської кваліфікаційної роботи «Частотний перетворювач концентрації метану на основі транзисторної структури з від'ємним опором».

Керівник МКР Осадчук Олександр Володимирович, д.т.н., професор,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ВНТУ від “27” 09 2016 року № 227

2. Строк подання студентом МКР 25 листопада 2016 року.

3. Вихідні дані до роботи: Напруга живлення від 3,3В до 9В; струм споживання від 1,1мА до 3,6 мА; концентрація метану від 1 ppm до 8000 ppm; робоча частота від 200 кГц до 1500 кГц.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) 1) Аналіз існуючого стану перетворювачів концентрації газу.

2) Розробка частотного перетворювача концентрації метану. 3) Експериментальні дослідження перетворювача концентрації метану. 4) Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях. 5) Економічна частина. Висновки. Список використаних джерел.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1) Функціональна схема пристрою. 2) Схема електрична принципова перетворювача концентрації газу. 3) Модель транзистора Еберса-Молла.

4) Еквівалентна схема структури з від'ємним опором. 5) Спрощена еквівалентна

схема транзисторної структури з від'ємним опором. 6) Теоретична вольт-

амперна характеристика транзисторної структури з від'ємним опором.

7) Еквівалентна схема перетворювача. 8) Залежність частоти генерації від

напруги живлення. 9) Блок-схема перетворювача.

6. Консультанти розділів магістерської кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Основна частина	д.т.н., професор Осадчук О. В.		
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	к.т.н., доцент Томчук М.А.		
Економічна частина	к.т.н., доцент Ратушняк О. Г.		

7. Дата видачі завдання 14 червня 2016 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів МКР	Строк виконання етапів МКР	Примітка
1.	Формування та затвердження теми магістерської кваліфікаційної роботи (МКР)	14.06.2016-17.06.2016	Наказ ВНТУ
2.	Аналіз літературних джерел попередня розробка основних розділів	18.06.2016-27.07.2016	Літературний огляд по темі МКР
3.	Розробка ТЗ	28.07.2016-15.08.2016	Додаток А
4.	Виконання спеціальної частини МКР	16.08.2016-16.09.2016	Розділ 1,2 Розділ 3
5.	Виконання частини по охороні праці та цивільному захисту	17.09.2016-30.09.2016	Розділ 4
6.	Аналіз економічної частини розробки	01.10.2016-17.10.2016	Розділ 5
7.	Графічна частина	18.10.2016-10.11.2016	Графічна частина
8.	Оформлення пояснювальної записки	11.11.2016-13.11.2016	ПЗ
9.	Попередній захист МКР	14.11.2016-16.11.2016	Позитивний відгук
10.	Нормоконтроль МКР	17.11.2016-19.11.2016	Позитивний відгук
11.	Рецензування МКР	21.11.2016- 24.11.2016	Рецензія
12.	Захист МКР	29.11.2016-30.11.2016	Протокол ЕК

Студент

_____ (підпис)

Кравчук Я. А.

(прізвище та ініціали)

Керівник МКР

Осадчук О.В.

АНОТАЦІЯ

УДК 621.374

Кравчук Я.А. Частотний перетворювач концентрації метану на основі транзисторної структури з від'ємним опором: магістерська кваліфікаційна робота зі спеціальності «Радіотехніка». – Вінниця: ВНТУ, 2016. – 157 с., 96 рис., 56 бібл., 21 табл. – українською мовою.

В даній магістерській кваліфікаційній роботі представлені дослідження частотного перетворювача концентрації метану на основі транзисторної структури з від'ємним опором. Також представлений аналіз сучасного стану перетворювачів концентрації метану які побудовані на основі різних методів.

В теоретичній частині наведено класифікацію мікроелектронних сенсорів газу, а також описано напівпровідникові сенсори газу резистивного типу, на основі іонноселективних польових транзисторів, діодів та МДН-транзисторів. Проведено розрахунок вольт-амперної характеристики перетворювача.

В експериментальній частині роботи наводяться блок-схеми експериментальних установок та результати експериментів по зняттю вольт-амперних характеристик та інших залежностей.

В економічній частині було визначено собівартість, економічний ефект та термін окупності пристрою. Також розглянуті питання безпеки життєдіяльності.

ANNOTATION

Kravchuk Y.A. Frequency converter methane concentration based transistor structure with negative resistance: Master's qualification work on specialty "Radioengineering" - Vinnitsa: VNTU, 2016. - 157 p., 96 fig., 56 References., 21 tab. - Ukrainian language.

In this master's qualification work the study of the frequency converter methane concentration based transistor structure with negative resistance. Also, the analysis of the current state concentration of methane converters that are based on different methods.

In the theoretical part of the classification microelectronic sensor gas and gas sensors described semiconductor resistive type, based ionnoselektyvnyh polvyh transistors, diodes and field-effect transistors. The calculation of the current-voltage characteristics of the converter.

In the experimental of the thesis are flowcharts experimental units and experimental results in removal of the current-voltage characteristics and other dependencies.

The economic part was defined cost, economic impact and payback of the device. Also consider life safety.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
1 АНАЛІЗ ІСНУЮЧОГО СТАНУ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГАЗУ	12
1.1 Визначення концентрації газу акустичними методами.....	12
1.2 Визначення концентрації газу хімічними методами.....	16
1.3 Визначення концентрації газу фотоелектричними методами.....	26
2 РОЗРОБКА ЧАСТОТНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА КОНЦЕНТРАЦІЇ МЕТАНУ	30
2.1 Одиниці вимірювання концентрації газів.....	30
2.2 Класифікація напівпровідникових сенсорів газу.....	31
2.3 Напівпровідникові сенсори газу резистивного типу.....	37
2.4 Розрахунок вольт-амперної характеристики.....	96
2.5 Математична модель розрахунку повного опору перетворювача.....	99
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕТВОРЮВАЧА КОНЦЕНТРАЦІЇ МЕТАНУ	102
3.1 Блок-схема перетворювача концентрації метану.....	102
3.2 Схеми експериментальних установок.....	103
3.3 Експериментальні залежності.....	104
3.4 Залежності, які були обчислені по експериментальним даним.....	106
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	109
4.1 Технічні рішення з виробничої санітарії та гігієни праці.....	109
4.1.1 Мікроклімат та склад повітря робочої зони.....	109
4.1.2 Виробниче освітлення.....	111
4.1.3 Виробничі віброакустичні коливання.....	112
4.1.4 Виробничі випромінювання.....	113
4.2 Технічні рішення з безпеки при проведенні розробки.....	113
4.2.1 Безпека щодо організації робочих місць.....	113
4.2.2 Електробезпека.....	114
4.2.3 Розрахунок нижньої та верхньої концентраційної межі спалахування пожежовивбухо-небезпечної суміші.....	114
4.3 Безпека в надзвичайних ситуаціях. Дослідження безпеки роботи частотного перетворювача метану в умовах дії загрозливих чинників надзвичайних ситуацій.....	115
4.3.1 Дослідження безпеки роботи частотного перетворювача в умовах дії іонізуючих випромінювань.....	116
4.3.2 Дослідження безпеки роботи частотного перетворювача в умовах дії електромагнітного імпульсу.....	117
5 ЕКОНОМІЧНИЙ ЧАСТИНА	119
5.1 Оцінювання комерційного потенціалу розробки частотного перетворювача концентрації метану.....	119
5.2 Виявлення основних конкурентів і опис їх товарів.....	121
5.3 Кошторис витрат на розробку частотного перетворювача концентрації	

метану на основі транзисторної структури з від'ємним опором.....	122
5.4 Розрахунок ефективності вкладених інвестицій та періоду їх окупності...	128
ВИСНОВКИ	131
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	132
Додаток А (обов'язковий) Технічне завдання.....	137
Додаток Б (обов'язковий) Функціональна схема пристрою.....	142
Додаток В (обов'язковий) Схема електрична принципова перетворювача концентрації газу.....	143
Додаток Г (обов'язковий) Модель транзистора Еберса-Молла.....	144
Додаток Д (обов'язковий) Еквівалентна схема структури з від'ємним опором.....	145
Додаток Е (обов'язковий) Спрощена еквівалентна схема транзисторної структури з від'ємним опором.....	146
Додаток Є (обов'язковий) Теоретична вольт-амперна характеристика транзисторної структури з від'ємним опором.....	147
Додаток Ж (обов'язковий) Еквівалентна схема перетворювача.....	148
Додаток З (обов'язковий) Залежність частоти генерації від напруги живлення.....	149
Додаток И (обов'язковий) Блок-схема перетворювача.....	150
Додаток І (обов'язковий) Програма визначення вольт-амперної характеристики перетворювача.....	151
Додаток Ї (обов'язковий) Програма визначення повного опору перетворювача.....	152
Додаток Й (обов'язковий) Рекомендовані критерії оцінювання комерційного потенціалу розробки та їх можлива бальна оцінка.....	157

ВСТУП

Характеристики первинних перетворювачів визначають точність і надійність систем управління і регулювання, приладів контролю технологічних процесів, характеристик навколишнього середовища, безпеку роботи ядерних теплових, хімічних установок, літальних апаратів, морських об'єктів, транспорту тощо. У зв'язку з цим до первинних перетворювачів, які вимірюють різноманітну фізичну інформацію, ставляться жорсткі вимоги. Вони повинні бути економічними, завадостійкими, забезпечувати високу швидкодію, чутливість і точність вимірювання, мати якомога менші габарити і вагу, сумісними з сучасними персональними комп'ютерами і дозволяти кодування інформації при передачі її на великі відстані.

В останній час існує стійка тенденція до зменшення вартості мікроелектронних пристроїв переробки інформації, зокрема на основі мікропроцесорних систем, внаслідок чого первинні вимірювальні перетворювачі поступова набувають визначну роль з точки зору вартості інформаційно-вимірювальної системи. У зв'язку з цим основним напрямком розвитку сучасної техніки сенсорів є широке використання напівпровідникових матеріалів, інтегральної технології і розробка на їх основі мікроелектронних перетворювачів.

Одним із перспективних наукових напрямків у розробці первинних вимірювальних перетворювачів є використання залежності реактивних властивостей і від'ємного опору напівпровідникових пристроїв від впливу зовнішніх фізичних величин і створення на цій основі нового класу частотних мікроелектронних перетворювачів концентрації метану. У пристроях такого типу відбувається перетворення температури і оптичного випромінювання на частоту, що дозволяє виконувати первинні перетворювачі за інтегральною технологією, і дає можливість підвищити швидкодію, точність і чутливість, розширити діапазон вимірюваних величин, поліпшити надійність завадостійкість і довгочасову стабільність параметрів. Крім того, поєднання на одному кристалі первинного вимірювального перетворювача із схемами обробки інформації уможливорює створення "інтелектуальних" сенсорів. Використання в якості інформативного параметру частоти дозволяє уникнути застосування аналого-цифрових перетворювачів при обробці інформації, що знизить вартість систем контролю і управління.

Актуальність теми. Характеристики перетворювачів визначають точність і надійність систем управління і регулювання, приладів контролю технологічних процесів, характеристик навколишнього середовища, безпеку

роботи промислових установок тощо. Тому до газових перетворювачів висуваються жорсткі вимоги. Вони повинні бути економічними, забезпечувати високу точність вимірювання, мати мінімальні габарити, вагу та енергоспоживання, бути сумісними з сучасними ЕОМ та мати можливість виготовлення за стандартною груповою інтегральною технологією. Перспективним науковим напрямком є розробка та створення первинних перетворювачів, які реалізують принцип перетворення “концентрація газу-частота”, на основі реактивних властивостей напівпровідникових структур з від’ємним опором. Використання таких приладів виключає з їх конструкцій аналого-цифрові перетворювачі, що дозволяє знизити собівартість систем контролю та управління, а також створити “інтелектуальні” вимірювальні перетворювачі в результаті поєднання на одному кристалі схем обробки інформації та первинного перетворювача.

Тому, необхідність розробки теоретичних підходів до створення радіовимірювальних первинних перетворювачів концентрації газу з частотним виходом на основі реактивних властивостей напівпровідникових приладів з від’ємним опором, а також розробки схем, конструкцій, експериментального дослідження параметрів, оцінюванню їх метрологічних характеристик, розробки мікропроцесорної системи вимірювання концентрації газу в промисловості з використанням частотних перетворювачів концентрації газу та впровадження їх у виробництво є актуальним на даний час.

Мета і задачі дослідження

Метою роботи є покращення метрологічних та економічних показників перетворювачів концентрації газу, технологічно сумісних з мікроелектронною елементною базою, принцип роботи яких базується на використанні функціональної залежності реактивних властивостей транзисторних структур з від’ємним опором від зміни концентрації газу, що надає можливість створення та виготовлення конкурентноспроможних зразків цієї продукції.

Об’єктом дослідження є процес перетворення концентрації газу у частотний сигнал в чутливих транзисторних структурах.

Предметом дослідження – статичні і динамічні характеристики мікроелектронних частотних перетворювачів концентрації на основі реактивних властивостей транзисторних структур з від’ємним опором.

Для досягнення поставленої мети у магістерській роботі розв’язуються такі задачі:

- проаналізувати існуючі перетворювачі концентрації газу та обґрунтувати переваги перетворювачів концентрації газу з частотним виходом по відношенню до існуючих;

- розробити математичні моделі мікроелектронних частотних перетворювачів концентрації газу, на основі яких отримати аналітичні залежності вольт-амперних характеристик перетворювачів, залежність повного вихідного опору від електричних параметрів живлення, функції перетворення та рівняння чутливості;
- розробити частотні мікроелектронні перетворювачі концентрації газу на основі двох біполярних і МДН- та біполярного транзисторних структур з пасивним та активним індуктивними елементами;
- виконати експериментальну перевірку математичних моделей і дослідити властивості мікроелектронних частотних перетворювачів від впливу концентрації газу;

Методи дослідження ґрунтуються на використанні:

- рівнянь математичної фізики під час розробки математичних моделей перетворювачів;
- основних положень теорії функції комплексної змінної для визначення функції перетворення та рівняння чутливості;
- диференціального та інтегрального числення для створення математичної моделі резистивного газочутливого елемента;
- теорії розрахунку нелінійних електричних кіл з використанням законів Кірхгофа для визначення повного опору частотних перетворювачів концентрації газу на основі двох біполярних і МДН- та біполярного транзисторних структур;
- теорії ймовірності для оцінки похибок вимірювання;

Наукова новизна одержаних результатів

Наукова новизна роботи полягає в отриманні наступних результатів:

1. Розроблено математичні моделі частотних мікроелектронних перетворювачів концентрації газу, в яких на відміну від існуючих, враховано вплив концентрації газу на елементи нелінійних еквівалентних схем перетворювачів на основі двох біполярних і МДН- та біполярного транзисторних структур з від'ємним опором, що дало змогу отримати рівняння чутливості та функції перетворення концентрації газу у частоту.
2. Удосконалено математичну модель резистивного елемента, яка відрізняється від існуючих тим, що в ній враховані фізичні процеси, що приводять до зміни опору поверхні газочутливого напівпровідника на основі оксидів металу ZnO , Sn_2O , Cu_2O від кількості адсорбованих молекул газу, в результаті фізичної та хімічної адсорбції.

Практичне значення одержаних результатів

Практична цінність роботи полягає в тому, що:

1. У результаті математичного моделювання отримані аналітичні вирази, які можуть бути використаними для інженерного розрахунку вольт-амперних характеристик частотних мікроелектронних перетворювачів концентрації газу, що забезпечують вибір оптимального режиму їх електричного живлення.
2. Отримано аналітичні вирази для функції перетворення і чутливості розроблених частотних мікроелектронних перетворювачів концентрації газу, які можуть бути використані для інженерного розрахунку первинних перетворювачів концентрації газу.
3. Розроблено частотні мікроелектронні перетворювачі концентрації газу на основі двох біполярних і МДН- та біполярного транзисторних структур для виміру зміни концентрації газу в діапазоні від 10 до 8000 ppm з чутливістю від 45 до 125 Гц/ppm для перетворювача на основі двох біполярних транзисторів з активним індуктивним елементом при похибці вимірювання 1,6% і амплітудою вихідного сигналу 5В.

Особистий внесок здобувача. Основні положення і результати магістерської роботи отримані автором самостійно.

Структура і обсяг роботи. Магістерська кваліфікаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, додатків та списку використаних джерел.

1 АНАЛІЗ ІСНУЮЧОГО СТАНУ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГАЗУ

1.1 Визначення концентрації газу акустичними методами

Одним з документів по даній тематиці, є авторське свідоцтво „Спосіб визначення концентрації компонентів бінарних сумішей газів” [1]. На рис. 1.1 представлена блок-схема пристрою, який реалізує запропонований спосіб.

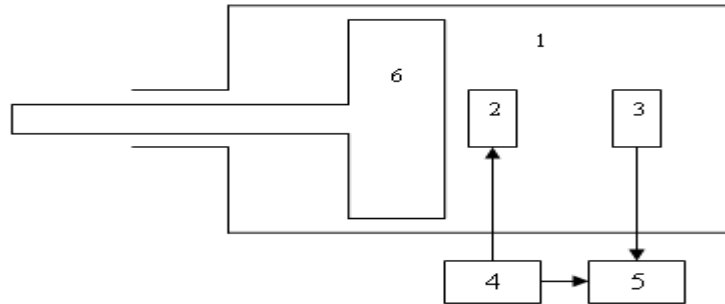


Рисунок 1.1 – Пристрій для визначення концентрації газу

Пристрій містить випробувальну камеру 1 та розміщений в ній випромінювач 2 і приймач 3 ультразвукових коливань. Випромінювач 2 з'єднаний з виходом генератора 4 ультразвукових коливань, а приймач 3 – з входом блока 5 вимірювання швидкості, другий вхід якого підімкнений до вихода генератора 4. У випробувальній камері 1 переміщується поршень 6. Вимірювач 7 тиску з'єднаний з випробувальною камерою.

Спосіб визначення концентрації компонентів бінарних сумішей газів здійснюється наступним чином.

Випробувальну камеру 1 наповнюють досліджуваною сумішшю газів при нормальних зовнішніх умовах. За допомогою генератора 4 збуджують випромінювач 2, сигнали котрого після проходження через досліджувану суміш газів приймає приймач 3. Блок 5 вимірювання швидкості вимірює швидкість ультразвукових коливань в суміші. При переміщенні поршня 6 у випробувальній камері 1 підвищується тиск в суміші газів, який вимірюють вимірювачем 7 тиску. Разом зі зміною тиску в процесі адиабатичного стиску досліджуваної суміші підвищується температура, швидкість зміни якої однозначно пов'язана з тиском. Для газів ця залежність виражається рівнянням Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad (1.1)$$

де P – тиск;

T – температура;

V – об'єм;

a, b – сталі Ван-дер-Ваальса, які визначаються експериментально.

Температура, однакова у всіх точках, змінюється вслід за зміною тиску зі швидкістю звуку, тобто час виходу на робочий режим вимірювання складає величину порядку $1,6 \cdot 10^{-3}$ °С для розмірів випробовувальної камери 0,5 м. По виміряним параметрам тиску та швидкості ультразвукових коливань знаходять температуру та концентрацію компонентів суміші газів, використовуючи градуовальні залежності. Кінцева величина зміни тиску вибирається заздалегідь виходячи з умов необхідної точності, вимог техніки безпеки та умов існування самої суміші, що обумовлено можливістю протікання небажаних хімічних реакцій, які призводять до розкладу чи поєднанню компонентів суміші, тобто зміни самого досліджуваного об'єкта.

Іншою роботою є авторське свідоцтво „Акустичний газоаналізатор” [2]. Схема приладу зображена на рис. 1.2.

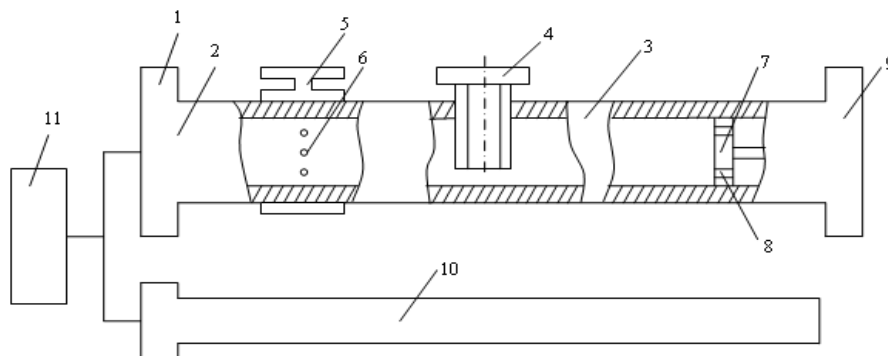


Рисунок 1.2 – Пристрій для визначення концентрації газу

Акустичний газоаналізатор містить акустичний перетворювач 1, встановлений на хвилеводі 2, об'єднаному в загальну трубу постійного перерізу з робочою камерою 3, відбивач 4, встановлений на межі робоча камера – хвилевід, збуджувач 5 витрат газу, встановлений на хвилеводі 2 в місці розташування вихідних газових отворів 6, відбивну решітку 7 з вхідними газовими отворами 8, фільтр 9, датчик 10 температури, електронну вимірювальну схему 11.

Акустичний газоаналізатор працює наступним чином.

Гребінчата структура 2, яка являє собою з відповідними перетворювачами 6 та 10 компенсуючий тракт, разом з гребінчатою структурою 3, покритою газопоглинаючою плівкою 14 та яка являє собою разом з перетворювачами 7 та 11 вимірювальний тракт, утворюють пару компенсуючий-вимірювальний тракти, призначену для вимірювання концентрації однієї з компонент газу. Аналогічно пара компенсуючий-вимірювальний тракти на відповідних гребінчатих структурах 4 та 5 використовується для виміру концентрації другої компоненти газу. Шляхом ввімкнення кожного з трактів в коло зворотнього зв'язку відповідних підсилювачів 16-19 утворені ПАХ-генератори. Вихідні сигнали генераторів кожної з пар вимірювальний-компенсуючий тракти подаються на відповідні змішувачі 20 та 21, виходи котрих підімкнені до фільтрів 22 та 23 нижніх частот (ФНЧ).

Датчик для вимірювання концентрації газів працює наступним чином.

Збуджені вхідними перетворювачами 6-9 ПАХ каналізуються відповідними гребінчатими структурами 2-5 і потім приймаються відповідними вихідними перетворювачами 10-13. При наявності в складі газу, подаваного до поверхні підкладки з виконаними на ній гребінчатими структурами, компоненти, до якої селективно чутлива газопоглинаюча плівка, нанесена на поверхню гребінчатої структури одного з вимірювальних трактів, наприклад плівка 14 на поверхні гребінчатої структури 3, відбувається адсорбція аналізованої компоненти на плівці 14, що приводить до зміни як щільності, так і пружних властивостей плівки 14. Ці зміни, в свою чергу, призводять до зміни швидкості ПАХ каналізуємих гребінчатою структурою 3 вимірювального тракту. Зміна швидкості каналізуємих гребінчатою структурою ПАХ контролюється чи як зміна фазового зсуву ПАХ на виході відповідного тракту, чи як зміна частоти при умові, що відповідна гребінчата структура ввімкнена в якості частотозадаючого елемента зворотнього зв'язку в контур ПАХ-генератора [37].

Використання датчика в частотному ввімкненні є більш прийнятним внаслідок високої чутливості, простоти та сумісності з цифровими системами обробки. В цьому випадку на протязі часу адсорбції зміна швидкості каналізуємих гребнем ПАХ призводить до зміни частоти ПАХ-генератора з початкової частоти до деякої встановленої величини. Різниця частоти між ПАХ-генераторами на компенсуючому 2 та вимірювальному гребнях контролюється шляхом змішування їх вихідних сигналів в змішувачі 20 та виділення різницевої частоти за допомогою ФНЧ 22.

Вимірювання концентрації другої компоненти газової суміші проводиться аналогічно за допомогою розміщеної на підкладці 1 другої пари вимірювальний-компенсуючий тракти на гребінчатих структурах 4-5, в котрої

поверхня гребінчатої структури 5 покрита плівкою, вибірково чутливою до другої аналізуємої компоненти газу [25].

1.2 Визначення концентрації газу хімічними методами

Авторське свідоцтво „Датчик для виміру малих концентрацій парів етанолу” [4], є одним з документів по даній темі. На рис. 1.4 наведено схему запропонованого чутливого елемента.

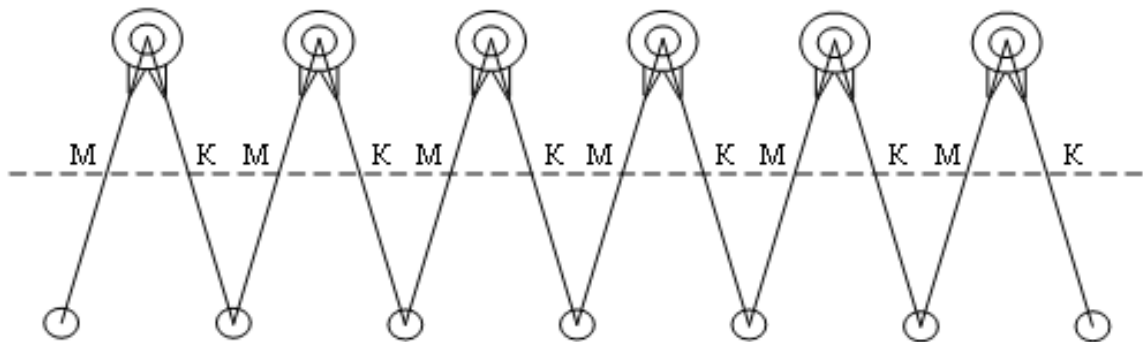


Рисунок 1.4 – Схема чутливого елемента

Датчик для виміру малих концентрацій парів етанолу містить термочутливий елемент, виконаний у вигляді двох дифференціально включених термопар, одна з котрих покрита газочутливою плівкою на основі ультрадисперсної платини (з розміром частинок $10 - 20 \text{ \AA}$) та органічного поєднувача. Для підвищення чутливості чутливий елемент виконаний з набору дифференціально з'єднаних елементів. Ультрадисперсна платина активно каталітично окислює етанол при кімнатних температурах. Можливе підвищення чутливості шляхом попереднього нагріву об'єму газу, який містить пари етанолу, до $60-120 \text{ }^\circ\text{C}$. Оскільки чутливий елемент складається з термопар та платини в ультрадисперсному стані, надійність такого елемента висока, він не чутливий до дії пилу та аерозолів і має практичний термін придатності декілька років.

Чутливий елемент працює наступним чином.

При дотику парів етанолу (етилового спирту) з плівкою на основі ультрадисперсної платини виникає каталітичне окислення етанолу. Таке окислення протікає навіть при кімнатних температурах завдяки високій каталітичній активності частинок платини, які знаходяться в ультрадисперсному стані. Реакція окислення етанолу протікає з виділенням

тепла, яке формує термо-ЕРС на кінцях термопар. Термо-ЕДС реєструється за допомогою мілівольметра, покази якого залежать від концентрації етанолу.

В патенті України „Пристрій для аналізу газів (варіанти) та пристрій для взяття проби газу” [5], описується пристрій, який вирішує задачу багаторазового аналізу пари алкоголю у видихуваному повітрі обстежуваного. Схеми приладу показані на рис. 1.4, 1.5, 1.6.

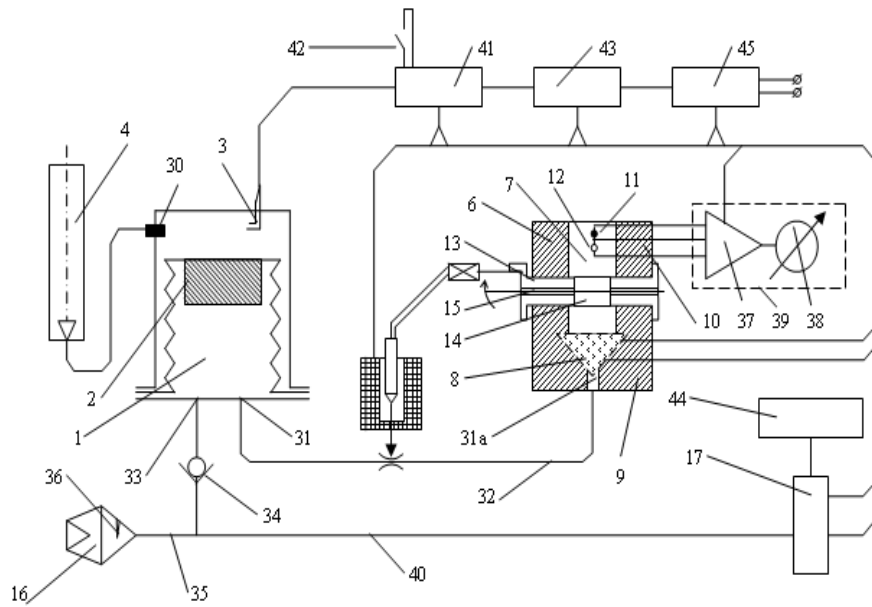


Рисунок 1.4 – Пристрій для аналізу газу

Пристрій для аналізу газів, вміщує зв'язані між собою, камеру (1) з сильфонним поршнем (2) та мікроперемикачем (3), поплавковий індикатор дози (4), електромагнітний клапан (5), реакційну камеру (6) та засоби керування, а у реакційній камері (6) через яку проходить газовий канал (7) розміщені: абсорбційна касета (8) з абсорбентом, що знаходиться у спіралі (9), датчик (10) з чутливими елементами (11, 12) та розподільник потоку газу, у вигляді циліндричного стрижня (13), що виконаний з можливістю оберту на кут приблизно 90° , в якому виконані отвір (14) і поздовжній паз (15), причому, вісь отвору (14) співпадає з віссю газового каналу (7), а вісь пазу (15) перпендикулярна вісі отвору (14).

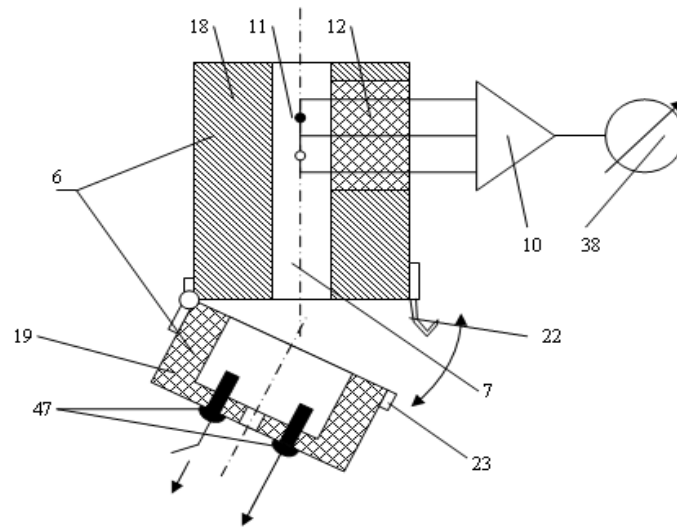


Рисунок 1.5 – Варіант пристрою для аналізу газу

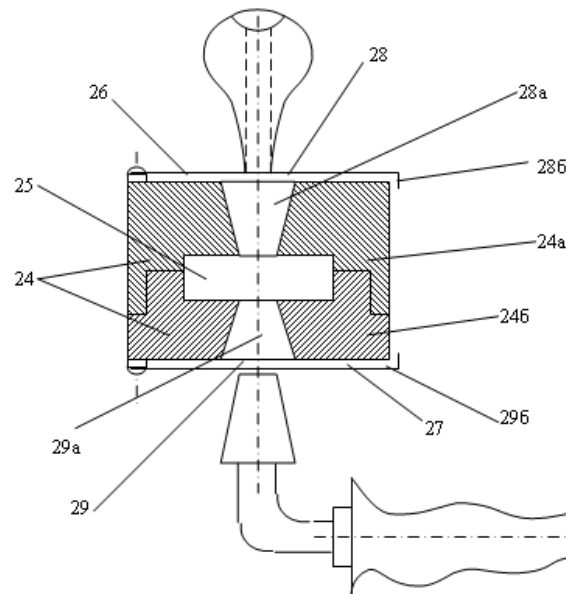


Рисунок 1.6 – Контейнер для взяття проби газу

Рекомендовано, щоб спіраль (9), була заповнена абсорбентом і виконана у вигляді зрізаного конусу, що має менший діаметр у основі. Крім того, доцільно щоби пристрій був обладнаний тримачем міндштуків (16) та мікрокомпресором (17).

Задача винаходу вирішується також тим, що пристрій для аналізу газів, згідно з винаходом, складається з реакційної камери (6), яка має дві частини, через які проходить газовий канал (7), і які з'єднані між собою з можливістю відкриття, причому в одній з частин (18) розміщений датчик (10) з чутливими елементами (11, 12), а у іншій частині (19) розміщена абсорбційна касета (6), яка виконана з можливістю її витягання і заміни, і яка має абсорбент, що

розміщений у спіралі (9) та засоби (20) для підключення спіралі до електромережі.

Доцільно, щоб спіраль (9), в якій розміщений абсорбент була виконана у вигляді зрізаного конусу, що має менший діаметр у основі. Можливо, щоб частини реакційної камери були з'єднані між собою за допомогою шарніру (21).

Пропонується, щоб корпус мав засіб закріплення частин (18, 19) корпусу один до одного. Цей засіб може складатися з гачка (22), який закріплений на одній з частин корпусу і скоби (23), та закріплена на іншій частині корпусу. Задачею винаходу є також створення пристрою для взяття проби газу, в якому використовуються такі конструкційні елементи та їх взаємне розташування, які дозволяють забезпечити можливість взяття проби на наявність пари алкоголю в будь-якому місці, та забезпечити збереження проби до проведення об'єктивного аналізу. Поставлена задача вирішується також тим, що пристрій для взяття проби газу, згідно з винаходом, розбірний корпус (24), який складається з двох частин (24а, 24б), які виконані таким чином, що утворюють між собою внутрішню порожнину (25) для вставляння в неї абсорбційної касети з абсорбентом, причому на протилежних боках (26, 27) корпусу виконані крізні отвори (28, 29), які утворюють вхідний (28а) і відповідно вихідний (29а) канал, що з'єднуються між собою через внутрішню порожнину (25), і на боках (26, 27) з отворами (28, 29) закріплені кришки (28б, 29б) для закриття вказаних отворів. Рекомендовано також, щоб отвори (28, 29) частин корпусу (24а, 24б) були співвісні.

Рисунок 1.4 показує схематично пристрій для аналізу газу.

Рисунок 1.5 показує схематично варіант пристрою для аналізу газу.

Рисунок 1.6 показує схематично контейнер для взяття проби газу.

Пристрій для аналізу газів, який показаний на рис. 1.5, виконаний у вигляді реакційної камери (6), яка має дві частини (18, 19), через які проходить газовий канал (7), і які з'єднані між собою з можливістю відкриття. Частини реакційної камери (18, 19) з'єднані між собою за допомогою шарніру (21). На частині (18) змонтовано гачок (22), а на частині (19) змонтовано засіб для зачеплення гачка, наприклад скоба (23). У частині (18) розміщено датчик (10) з чутливими елементами (11, 12), а у частині (19) розміщено абсорбційну касету (8), яка виконана з можливістю її витягання і заміни, і яка має абсорбент, що розміщений у спіралі (9) та засоби для підключення спіралі (9) до електромережі. Засоби для підключення спіралі до електромережі є стумознімачами (47), які підключають до колодок. Спіраль (9) має форму зрізаного конусу, який має менший діаметр у основі.

Пристрій для взяття проби газу (рис. 1.6) має розбірний корпус (24), який складається з двох частин (24а, 24б), які виконані таким чином, що утворюють між собою внутрішню порожнину (25) для вставляння в неї абсорбційної касети (8) з абсорбентом. На протилежних боках (26, 27) корпусу виконані крізні отвори (28, 29), які утворюють вхідний (28а) і відповідно вихідний (29а) канал і з'єднуються між собою через внутрішню порожнину (25), і на боках (26, 27) корпусу з отворами (28, 29) закріплені кришки (28б, 29б) для закриття вказаних отворів. Отвори (28, 29) частин корпусу у переважному втіленні винаходу співвісні.

Пристрій (рис. 1.4), працює наступним чином. Спочатку проводять продувку повітрям газових каналів за допомогою мікрокомпресору (17). Для цього замикають кнопку (42) релейно-логічного блоку (41) і через блок живлення (45) включають мікрокомпресор (17), який очищує повітрям канал (35), яке виходить через отвір мундштуку (49) назовні. Для очищення повітрям камери (1) попередньо закривають отвір мундштуку (46). При цьому повітря від мікрокомпресора (17) починає поступати через зворотній клапан (34) заповнюючи сильфонний поршень (2), який досягнувши верхньої частини камери (1) замикає мікроперемикач (3), що приводить до виключення мікрокомпресору (17) та включення електромагнітного клапану (5), який своїм рухомим якорем відкриває канал (32) та переводить циліндричний стрижень (13) у положення, при якому перекривається простір між датчиком (10) та абсорбційною касетою (8). При опусканні сильфонного поршня (2) повітря по каналу (7) проходить через абсорбційну касету (8) та через паз (15) виходить назовні. При цьому показання вимірювального пристрою (38) не виходять за границю нульової зони.

Після завершення продувки пристрій готовий до роботи. Обстежуваний через мундштук, який встановлений на тримачі (16) дме повітря, яке по каналу (35) поступає у сильфонний поршень (2). Контроль за цим здійснюють поплавковим індикатором (4), поплавок якого повинен досягнути верхньої відмітки. Сильфонний поршень (2) при цьому замикає мікроперемикач (3) і процес йде так, як було описано вище. Час опускання поршня не більше 15 секунд, після чого за командою програматора (43) включається нагрів спіралі (9) і відключається електромагнітний клапан (5), переводячи циліндричний стрижень (13) у початкове положення, відкриваючи отвір (14) через який тепловий потік від адсорбенту поступає до чутливих елементів (11, 12), розбаланс в яких реєструється вимірювальним пристроєм (38). Після завершення вимірювання програматор (43) через визначений період часу вимикає керуючі засоби. Тривалість вимірювання складає 40-45 сек.

На рис. 1.7 схематично представлено пристрій для аналізу газів, який описано в авторському свідоцтві [6].

Пристрій має вологовідділювач 1, газову магістраль 2, відвідний канал 3, через який газова суміш поступає в камеру 4 попереднього відбору, яка має рухомий розділювач, виконаний з еластичного сільфона 5 та вантажу 6, скріплений з верхньою основою сільфона.

Прилад працює наступним чином.

При заповненні камери попереднього відбору газової суміші рухомий розділювач займає крайнє верхнє положення. При цьому в відвідному каналі 3 створюється підвищений пневматичний тиск, а газова суміш через дросель 7, електромагнітний клапан 8 та газову магістраль 9 поступає в камеру 10 відбору проби для газового аналізу. Причому наружний діаметр вантажу більше чи рівний зовнішньому діаметру сільфона. При підйомі розділювача з верхньої частини камери відбору проби витісняється чисте повітря і через повітряпровід 13, зворотній клапан 14 поступає на накоплювач 15 з нагрівачем 16, розташованим в камері 17 газового аналізу, термостабілізованої нагрівальним елементом 18, який керується термоконтактом 19.

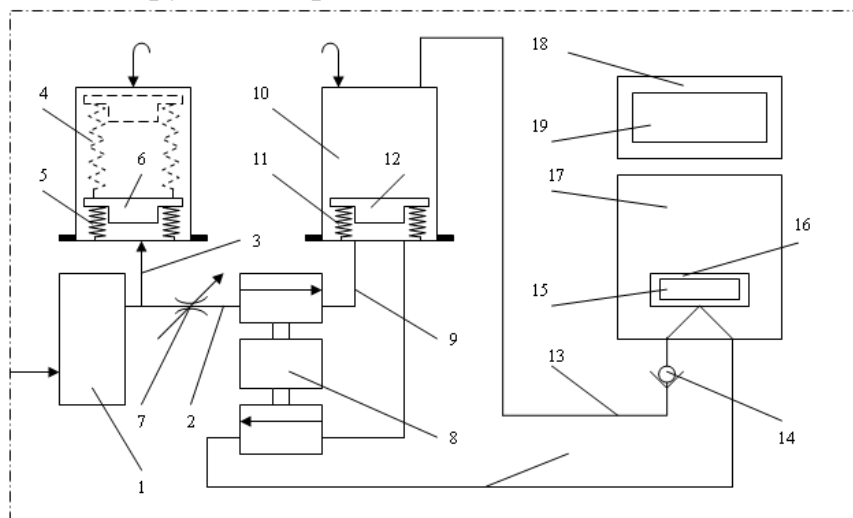


Рисунок 1.7 – Пристрій для аналізу газів

Витіснення відібраної дози проходить через повітряпровід 20, котрий відкривається при поступанні керованого сигналу на електромагнітний клапан 8. При цьому критична швидкість витікання аналізованої суміші через калібрований капіляр менше чи рівна швидкості, яка забезпечує ефективну адсорбцію накоплювача 15. Всі функціональні елементи пристрою для аналізу газів після закінчення циклу повертаються в початкове положення.

По даній темі, є ще авторське свідоцтво „Спосіб визначення вмісту парів етилового спирту в повітрі” [7]. Схема запропонованого пристрою показана на рис. 1.7.

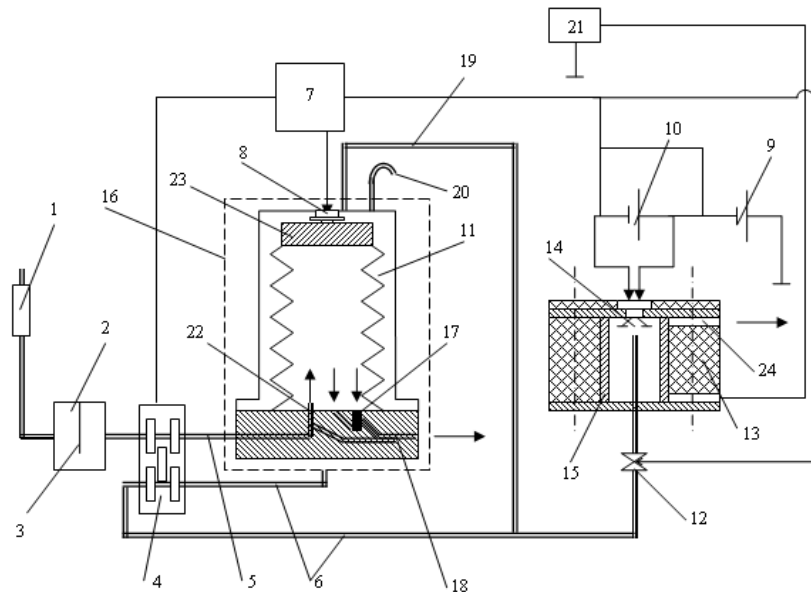


Рисунок 1.7 – Схема вимірювального приладу

На вході пристрою встановлені мундштук 1 та вловувач 2 з внутрішнім відбивачем 3. Електромагнітний клапан 4 відкриває та закриває канали 5 та 6 по команді програмного механізму 7, який подає сигнал на початок аналізу, мікрореле 8 та джерела 9 і 10 живлення. Блок 11 відбору проби з'єднаний каналом 6 через електромагнітний клапан 12 з реакційною камерою 13. В реакційній камері 13 встановлений термохімічний елемент 14 та додатковий металічний електрод 15. В блоці 16 відбору проби є зворотній клапан 17 та канал 18 для викиду надлишкової кількості газової суміші. Канал 19 слугує для піддува чистим повітрям реакційної камери 13. Патрубок 20 використовується для подачі чистого повітря в камеру 16.

Живлення термохімічного елемента здійснюється за допомогою джерела 10 живлення постійного струму з напругою 0,5 В, а для створення електричного поля між металічним електродом 15 та термохімічним елементом 14 використовуються високовольтне джерело 9 з напругою 300 В.

Сигнал реєструється на реєстраторі 21.

Прилад працює наступним чином.

Аналізуємо газову суміш подають через мундштук 1, вловувач 2 з внутрішнім відбивачем 3, електромагнітний клапан 4 по каналу 5 та зворотній клапан 22 в блок 11 відбору проби. Сильфон 23 блоку 11 відбору проби по мірі наповнення аналізуючим газом піднімається та замикає мікрореле 8, котрий подає електричний сигнал через програмний механізм 7 на електромагнітний

клапан 4, який закриває канал 5 та відкриває канал 6, і на клапан 12, який відкриває реакційну камеру 13 та включає джерела 9 та 10 живлення. Після того, як весь об'єм проби пройде через реакційну камеру 13, в котрій знаходиться чутливий елемент 14, нагрітий до $T=118-122^{\circ}$, програмний механізм видає команду на закриття клапана 12 та відключення джерел 9 та 10 живлення. Проаналізована газова суміш скидується через канал 24. Викид аналізованої суміші в атмосферу здійснюється через зворотній клапан 17 та канал 18. Сигнал реєструється на реєстраторі 21.

На рис. 1.8, 1.9 проілюстровано пристрій, запропонований в авторському свідоцтві №491867: „Пристрій для аналізу газів” [8].

Схема на рис. 1.8 вміщує вологовідділювач 1, з'єднаний газовою магістраллю 2 з одним з входів електромагнітного клапана 3, вихід котрого під'єднаний до магістралі 4 вводу аналізованої газової суміші в блок відбору 5, який вміщує наступні газові магістралі: 6 – для збросу аналізованого газу в атмосферу, 7 – для подачі аналізованої суміші через другий вхід електромагнітного клапана 3 на накопичувач 8, розташований в датчику газоаналізатора 9, 10 – для збору чистого повітря з камери 12 газоаналізатора, термостатованої нагрівальним елементом 13, керованим термодатчиком 14, магістраль проходження продувочного газу вміщує зворотній клапан 15.

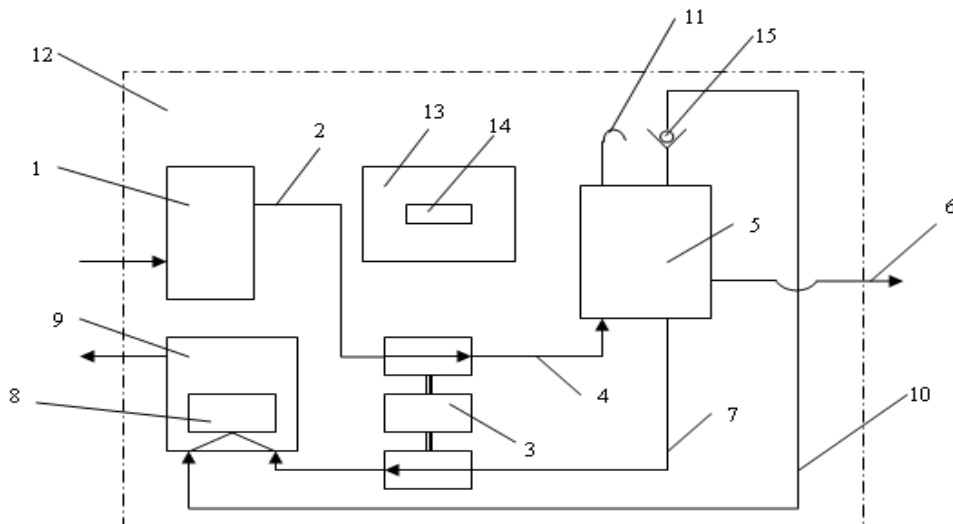


Рисунок 1.8 – Функціональна газова схема

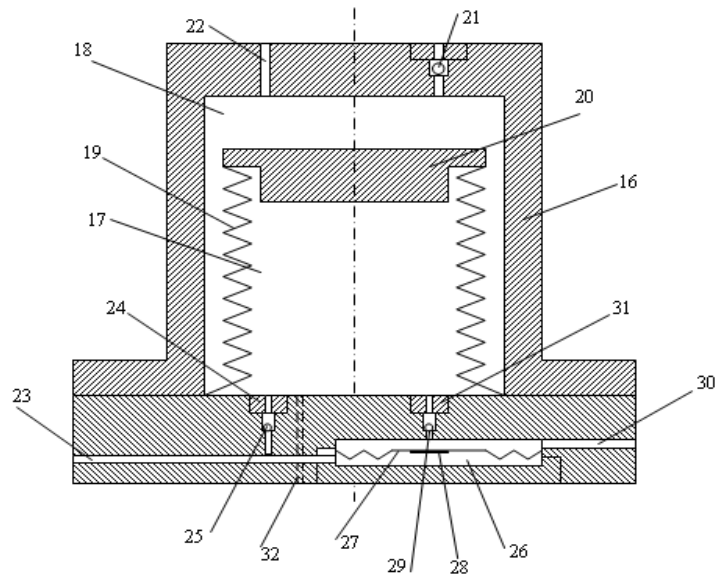


Рисунок 1.9 – Загальний вигляд блоку відбору аналізованої газової суміші

Блок відбору аналізованої газової суміші включає калібрований циліндр – камеру 16, розділений на дві частини – відбору 17 та продувки 18 рухомим розділювачем, виконаним з еластичного сільфона 19 з вантажем 20, з'єднаним з верхньою основою сільфона. Причому зовнішній діаметр вантажа більше (чи рівний) зовнішньому діаметру сільфона, а далі переходить в діаметр вантажа більше (чи менше) внутрішнього діаметра сільфона, і висота циліндричної частини рівна висоті стисненого сільфона. Корпус каліброваного циліндра – камери 16 вміщує канал 21 магістралі 10 проходження продувочного газу і канал 22 магістралі 11 забору чистого повітря.

Основа каліброваного циліндра вміщує канал 23 магістралі 4 вводу аналізованої газової суміші в камеру відбору 17 через пневматичний опір 24 зі зворотнім клапаном 25. Причому канал 23 з'єднується з вхідною поверхнею пневматичного реле 26, котре включає в себе еластичну мембрану 27, з'єднану з штовхачем 28, взаємодіючим з клапаном 29 для відкриття каналу 30 магістралі 6 збросу аналізованої суміші в атмосферу через пневматичний опір 31. В якості елементів пневматичного опору використані з'ємні диски з різними дросельними отворами. Причому пневматичний опір 31 більше пневматичного опору 24, що забезпечує при певному відношенні між ними, наприклад 2:1, одночасно з викидом аналізованої суміші в атмосферу заповнення відбору цієї суміші [15].

Для подачі відібраної дози аналізованої суміші на накопичувач 8 основу каліброваного циліндра вміщує калібрований капіляр 32, величина якого, а

отже і критична швидкість витікання аналізованої суміші з камери відбору, забезпечує ефективну адсорбцію на накопичувачі 8.

Прилад працює наступним чином.

Поступаюча під тиском на вхід блока відбору аналізуєма газова суміш відкриває клапан 25 камери відбору 17 з одночасним відкриванням клапана 29 магістралі скиду надлишку аналізованої суміші в атмосферу. Так як пневматичний опір магістралі викиду більше пневматичного опору магістралі вводу аналізованої суміші, то в камері відбору з'єднується тиск, необхідний для протидії силам, протидіючим підйому рухливого розділювача. При підйомі розділювача з каліброваного циліндра витісняється чисте повітря та поступає на накопичувач зі швидкістю, більшою чи рівною швидкості, при якій забезпечується ефективна десорбція.

Витіснення відібраної дози проходить через калібрований капіляр 32, котрий відкривається при поступанні керуємого сигналу на електромагнітний клапан 3. При цьому критична швидкість витікання аналізованої суміші через калібрований капіляр менша чи рівна швидкості, яка забезпечує ефективну адсорбцію накопичувача 8.

Ще одним виходом по даній темі є прилад описаний в авторському свідоцтві „Датчик газоаналізатора” [9]. На рис. 1.10 представлена його схема.

Датчик вміщує робочу камеру 1, в якій розташовані чутливі елементи 2 та накопичувач, виконаний у вигляді з'ємної касети 3. В останній розташована нагрівна десорбційна спіраль 4, заповнена сорбентом. В верхній частині робочої камери розташований стабілізатор теплового режиму, виконаний у вигляді з'ємної шайби 5 з електронагрівачем 6. Нагрівальні спіралі можуть бути під'єднані до загального джерела нагріву 7, який комутується контактом 8. Причому температура, до якої нагрівається стабілізатор теплового режиму, повинна бути менше температури нагріву сорбента. Резистором (коректором нагріву) 9 регулюється струм електронагрівача 6.

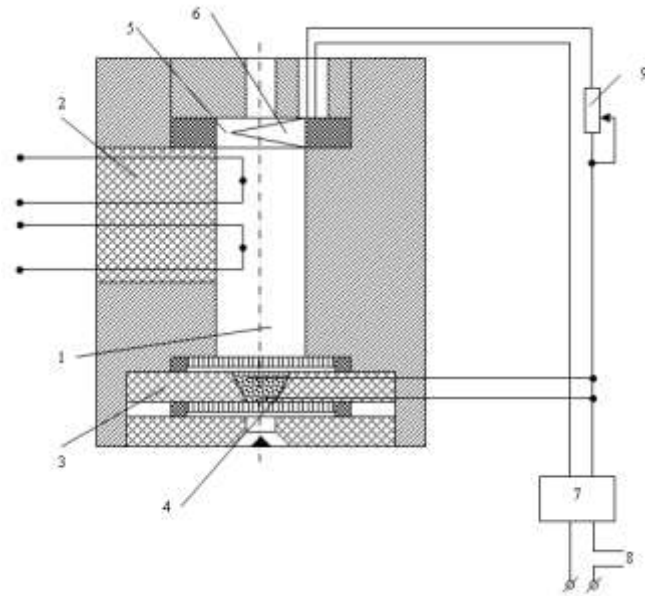


Рисунок 1.10 – Схема пристрою

Пристрій працює наступним чином. При подачі електроживлення на нагрівальні спіралі сорбовані на адсорбенті молекули газової суміші десорбуються і конвективно переносяться в активну частину робочої камери, де розташовані чутливі елементи. Інтенсивність конвекційного струму регулюється температурою стабілізатора теплового режиму. Незалежно від зміни напруги живлення та температури навколишнього середовища різниця температур всередині камери датчика підтримується постійною, забезпечуючи тим самим постійність десорбційних характеристик.

1.3 Визначення концентрації газу фотоелектричними методами

До даної теми відноситься патент України „Фотоелектричний спосіб визначення концентрації рідких і газоподібних середовищ” [10]. Функціональна схема пристрою показана на рис. 1.11.

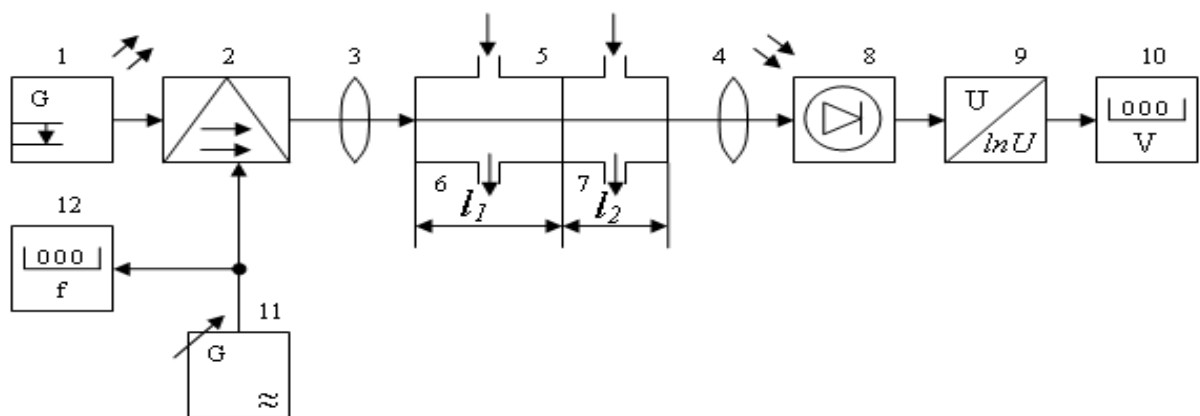


Рисунок 1.11 Функціональна схема пристрою

Пристрій складається з джерела 1 оптичного монохроматичного випромінювання, електрооптичного модулятора 2, формувачів 3 і 4 оптичного променя, складаної кювети 5 з проточною робочою камерою 6 і проточною камерою порівняння 7, приймача 8 оптичного випромінювання, логарифматора 9, вольтметра 10, радіочастотного генератора переналагоджуваної частоти 11 і частотоміра 12.

Складана кювета 5 встановлюється по ходу оптичного променя, який формується з монохроматичного випромінювання джерела 1, частоту коливань якого регулюють електрооптичним частотним модулятором 2. Випромінювання, що пройшло через кювету 5, попадає на приймач 8, до виходу якого через логарифматор 9 під'єднаний вольтметр 10. Електричний вхід модулятора 2 з'єднаний з виходом радіочастотного генератора 11 з переналагоджуваною частотою, значення якої вимірює частотомір 12.

Пристрій працює наступним чином.

Монохроматичним випромінюванням зондують складану кювету, робоча камера якої заповнена досліджуванним середовищем, а камера порівняння – вихідною речовиною порівняння, перетворюють приймачем випромінювання монохроматичне випромінювання, що пройшло, в електричний сигнал, його логарифмують, вимірюють електричну напругу, змінюють довжину хвилі монохроматичного випромінювання, поки не одержать мінімальне значення електричної напруги U_1 , заповнюють камеру порівняння речовиною порівняння, яка має концентрацію, що дозволяє змінити електричну напругу на величину, що перевищує поріг чутливості приймача випромінювання, вимірюють відповідну електричну напругу U_2 і визначають концентрацію за аналітичним співвідношенням, згідно з винаходом, після вимірювання електричної напруги U_2 знову змінюють довжину хвилі монохроматичного випромінювання до значення, при якому електрична напруга збільшиться на величину, що перевищує поріг чутливості приймача випромінювання в число разів, кратне порогу чутливості, вимірюють відповідну електричну напругу U_3 , потім заповнюють камеру порівняння початковою речовиною порівняння, вимірюють збільшену напругу U_4 , а концентрацію досліджуваного середовища визначають за співвідношенням

$$C_x = \frac{U_4 - U_1 \bar{l}_2}{U_4 - U_3 - U_1 + U_2 \bar{l}_1} C_0, \quad (1.2)$$

де C_x – концентрація досліджуваного середовища;

C_0 – концентрація досліджуваного середовища;

l_1 і l_2 – товщини робочої камери і камери порівняння, відповідно.

На рисунку 1.12 показано функціональну схему пристрою, запропонованого в патенті України „Фотоелектричний спосіб визначення концентрації речовин у рідких та газоподібних середовищах” [11].

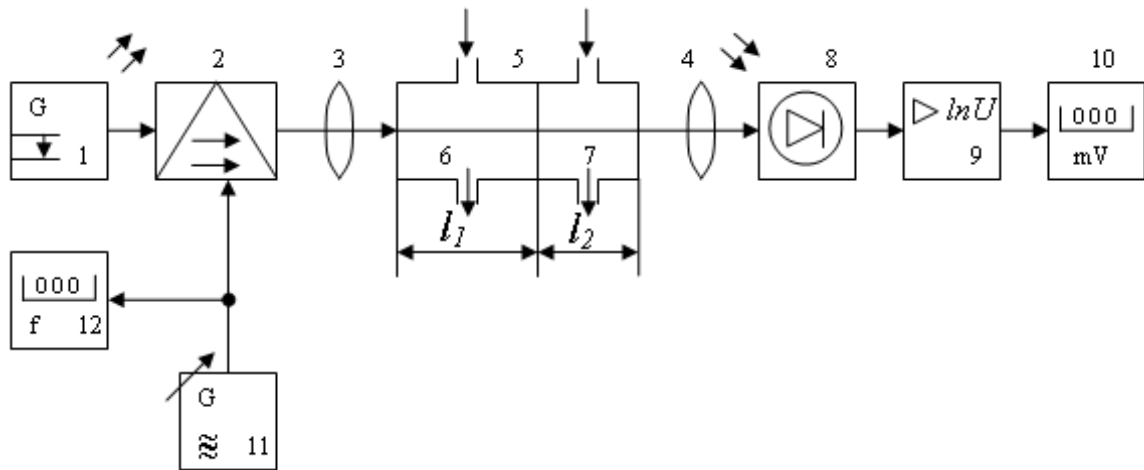


Рисунок 1.12 – Функціональна схема пристрою

Пристрій вміщує джерело 1 монохроматичного випромінювання, електрооптичний модулятор 2, формувачі 3 та 4 оптичного променя, складану кювету 5 з робочою камерою 6 для аналізованого рідкого чи газоподібного середовища та камеру порівняння 7 для зразкового середовища (речовини порівняння) з відомою концентрацією, приймач 8 оптичного випромінювача, логарифмуючий перетворювач 9, мілівольтметр 10, генератор 11 електричних високочастотних коливань та цифровий частотомір 12.

Кювета 5 встановлена по ходу оптичного променя, формуємого з монохроматичного випромінювання джерела 1 та приймаємого приймачем 8 оптичного випромінювання. Вихід приймача 8 оптичного випромінювання через логарифмуючий перетворювач 9 з'єднаний з цифровим мілівольтметром 10, а керуючий вхід електрооптичного модулятора 2 – з входом генератора 11 високочастотних коливань та цифровим частотоміром 12.

Прилад працює наступним чином.

Формують промінь монохроматичного випромінювання, опромінюють ним аналізоване середовище в складаній кюветі, робоча камера котрої заповнена досліджуванним середовищем, а камера порівняння – речовиною порівняння (повітрям, водою чи розріджувачем), вимірюють інтенсивність випромінювання, послабленого аналізованим середовищем, перетворюють випромінювання в електричний сигнал, логарифмують його, вводять на шляху оптичного випромінювання зразкове середовище відомої концентрації та визначають

концентрацію досліджуваної речовини по аналітичному співвідношенню, підстроюють довжину хвилі випромінення до отримання мінімального значення прологарифмованої напруги U_1 , заповнюють камеру порівняння слабкоконцентрованим розчином речовини порівняння та відомою концентрацією U_0 , при цьому концентрацію розчину порівняння та газової суміші вибирають такою, щоб визвати зміну електричної напруги на величину, перевищуючу поріг чутливості приймача в задане число разів, вимірюють відповідне значення прологарифмованої електричної напруги U_2 – знову заповнюють камеру порівняння речовиною порівняння, вимірюють довжину хвилі випромінювання до значення, при котрому перша прологарифмована електрична напруга U_1 приймача випромінювання зміниться на величину, в задане число разів кратно порогу чутливості приймача, вимірюють відповідне значення прологарифмованої електричної напруги U_3 , а шукану концентрацію знаходять зі співвідношення

$$C_x = \frac{U_4 - U_1 \bar{l}_2}{\varepsilon \Delta \lambda \bar{U}_1 - U_2 \bar{l}_1} C_0, \quad (1.3)$$

де C_x – шукана концентрація аналізованого середовища;

C_0 – відома концентрація середовища порівняння;

l_1 і l_2 – товщини робочої камери і камери порівняння, відповідно.

2 РОЗРОБКА ЧАСТОТНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА КОНЦЕНТРАЦІЇ МЕТАНУ

2.1 Одиниці вимірювання концентрації газів

Сумішшю газів називають сукупність декількох різнорідних газів, які не вступають між собою в хімічні реакції. Суміш газів є гомогенною термодинамічною системою.

Ваговою концентрацією i -го газу g_i що входить до складу суміші, називається відношення його маси M_i до маси всієї суміші M :

$$g_i = \frac{M_i}{M} = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^N M}, \quad (2.1)$$

де N - загальна кількість газів, що утворюють суміш.

Молярною концентрацією i -го газу x_i , називається відношення кількості молей цього газу до кількості молей всіх газів у суміші:

$$x_i = \frac{\frac{M_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{M_i}{\mu_i}}, \quad (2.2)$$

де μ_i – молекулярна вага i -го газу.

Концентрація газів вимірюється у відсотках або в мільйонних частках (міжнародне позначення – ppm): $1 \text{ ppm} = 10^{-6} = 10^{-4} \%$.

Вимірювання концентрації газів у суміші ґрунтуються на понятті парціального тиску. Парціальним тиском i -го газу p_i в суміші називається тиск, під яким знаходився б цей газ, якби з суміші були вилучені всі інші гази, а об'єм та температура залишилися сталими:

$$p_i = \frac{M_i RT}{\mu_i V}, \quad (2.3)$$

де V та T – об'єм та температура суміші;

R – універсальна газова стала, яка чисельно дорівнює роботі, яка виконується одним молем універсального газу при ізобарному нагріванні на один градус. Парціальним об'ємом V_i i -го газу в суміші називають об'єм,

який мав би цей газ, якщо всі інші гази вилучити, а тиск P та температуру T залишити сталими:

$$V_i = \frac{M_i RT}{\mu_i p}. \quad (2.4)$$

2.2 Класифікація напівпровідникових сенсорів газу

Функціонування сенсорів газу ґрунтується на таких методах контролю: електрохімічних, термохімічних, калориметричних, спектроскопічних, методах, що використовують ядерний електронний резонанс, а також механічний резонанс (визначення маси вимірюваного компонента). Для їх виготовлення найчастіше використовуються напівпровідникові матеріали.

Сенсори газу можуть бути побудовані на основі як традиційних напівпровідникових елементів (резисторів, діодів, МДН-транзисторів), так і нетрадиційних - у вигляді первинних перетворювачів у складі гібридних структур (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 в залежності від концентрації аналізованої компоненти. Однак така класифікація не охоплює всієї різноманітності газових сенсорів, зокрема тих, в яких не використовуються 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 особливо важливо при створенні багатофункціональних приладів. Доцільніше проводити класифікацію відповідно до фізико-хімічної природи процесів, які мають місце в структурі сенсора (рис. 2.1).

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 збіднення при поверхневій 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 та їх зворотність залежать від температури, яка повинна бути порядку кількох сотень градусів.

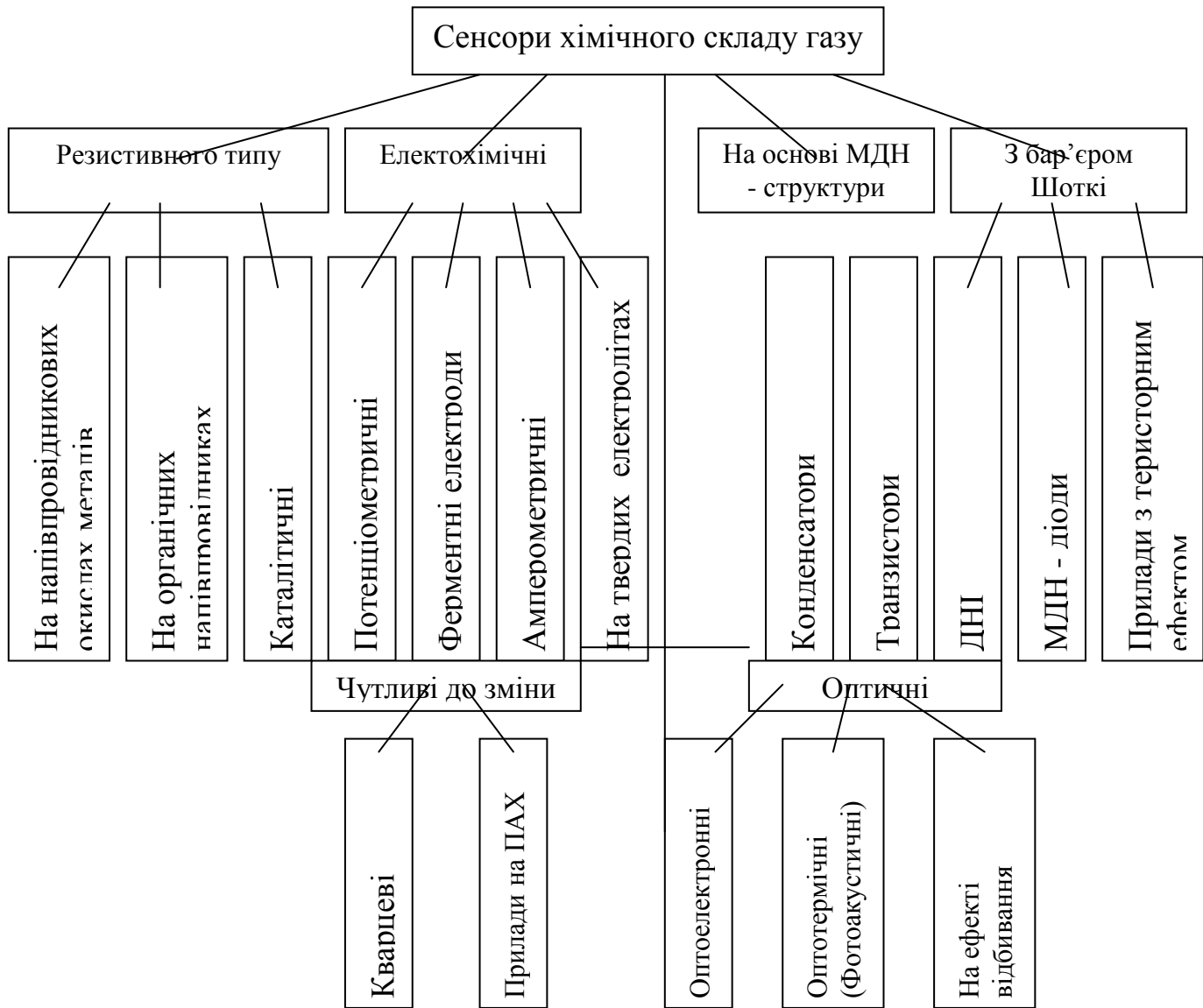


Рисунок 2.1 – Класифікація мікроелектронних сенсорів хімічного складу газів

У сенсорах на органічних напівпровідниках як чутливий матеріал в основному використовують плівки фталоціанідів, які мають високу термічну та хімічну стійкість. Ці плівки є напівпровідниками р-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 р-типу. Провідність плівок фталоціанідів 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 значною мірою 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 поліпарафеніл-азометину.

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 металеві чи напівпровідникові іонноселективні електроди, провідники другого роду (розчини електролітів, їх розплави або тверді електроліти) і межі розділу фаз 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 для певного іона. Струм через таке коло (або різниця потенціалів між електродами) визначається, 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 кисню, а також окисів сірки. Електролітом звичайно слугує двоокис цирконію з різними домішками.

Сенсори на основі МДН-структур. МДН-структури, які є базовим елементом конструкції багатьох напівпровідникових приладів та ІС,

знайшли широке застосування як сенсори, тобто прилади, призначені 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, металевий електрод яких виготовлений з перехідних металів (паладій, платина, нікель), змінюють свої характеристики під дією газів, які є в середовищі. При цьому в МДН-конденсаторах спостерігають зсув $C-U$ -характеристики вздовж осі напруг без зміни її форми, а в МДН-транзисторах - зміну порогової напруги і, як наслідок, зсув вольт-амперних характеристик. Такий зсув характерний для МДН-структур з паладієм заслоном при введенні в середовище газоподібного водню.

Повний відгук МДН-структури складається зі здатної до зворотності зміни роботи виходу електронів з внутрішньої поверхні паладію та складного явища часового дрейфу, зумовленого дифузією водню в глибину діелектрика SiO_2 . Протони, попадаючи в перші шари, не можуть просуватися далі внаслідок сильного наведеного електричного поля. При регенерації в безкисневому середовищі швидко звільняються активні центри поблизу внутрішньої поверхні паладію, після чого повільно починають виходити протони з глибоких шарів SiO_2 . У присутності кисню ефективність цього процесу значно вища, оскільки водень різко видаляється з зовнішньої поверхні паладію в результаті взаємодії з киснем та утворенням води [14].

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 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 металевими заслонами: Pt/Pb , 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, наносячи на поверхню металу додатковий шар цеоліту, діаметр пор якого залежить від складу та методу нанесення.

На рис. 2.2 показана конструкція газового сенсора, в якій як діелектрик використано повітряний прошарок. 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 кінець кінцем призводить до зміни порогової напруги транзистора.

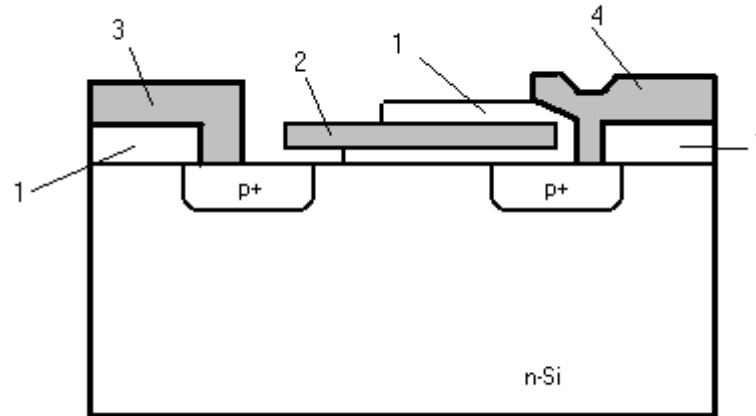


Рисунок 2.2 – Структура газозонного сенсора з повітряним заслоном: 1 – шар SiO_2 ; 2 – полікремнієвий заслін; 3, 4 – алюмінієві контакти до витоків і стоків

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. З виразів для вольт-амперних характеристик ДШ видно, що струм ДШ сильно залежить від висоти потенціального бар'єра Шотткі. Цим можна пояснити експериментально високу чутливість газозонних сенсорів на основі ДШ.

На сьогодні вважають, що водневу чутливість пристроїв на основі ДШ визначають два основні механізми:

- дифузія атомів водню через металевий контакт з паладієм (платини, золота) з утворенням на межі розділу метал-напівпровідник дипольного шару, який впливає на висоту бар'єра Шотткі;
- зміна заряду поверхневих сигналів на межі розподілу метал-напівпровідник у присутності водню [17].

Газові сенсори на основі приладів, чутливих до змін маси. Відомо, що генератори на основі п'єзокристалів надзвичайно чутливі до змін маси електронів, а також сторонніх частинок, адсорбованих на поверхні. Однак самі по собі п'єзоелектричні кристали є 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 його маса, адсорбована на поверхні п'єзокристала при цьому пропорційно знижується частота вихідного сигналу генератора, що дозволяє використовувати п'єзокристалічні 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. 2.3), тому прилади називають кварцовими мікровагами. У другому випадку збуджують поверхневі акустичні хвилі (рис. 2.4).

Оптичні газові сенсори. Оптичні газові сенсори можна поділити на чотири групи.

Оптоелектронні прилади – це комплекс з джерела світла (світлодіод, напівпровідниковий лазер) і фотоприймача (фотодіод, фоторезистор), між якими знаходиться оптично прозоре середовище. Зміна оптичних властивостей середовища при появі в ньому певного газу впливає на вихідний сигнал фотоприймача, що використовується для визначення концентрації цього газу в середовищі. Наприклад, можливе детектування газоподібного водню за допомогою фотодіода з напівпроникною плівкою з паладію.

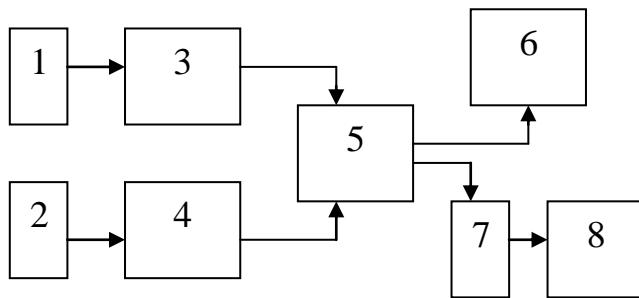


Рисунок 2.3 – Структурна схема кварцових мікроваг: 1,2 – чутливий і допоміжний п'єзокристали; 3,4 – чутливий і допоміжний генератори; 5 – змішувач; 6 – частотомір; 7-перетворювач частота – напруга; 8 – реєструючий пристрій

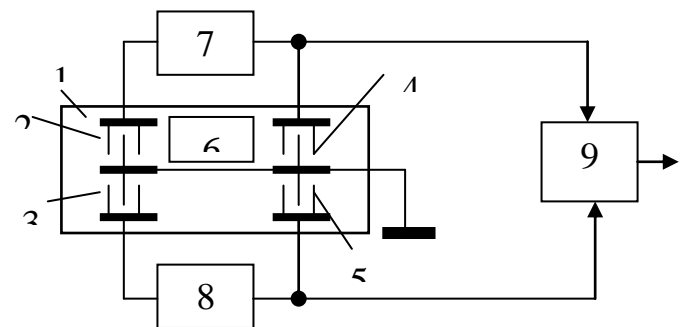


Рисунок 2.4 – Структура диференційного газового сенсора на ПАХ: 1- п'єзокристалічний підшарок; 2,3 – збуджуючі електроди; 4,5 – детекторні електроди; 6 – чутливе покриття; 7,8 – підсилювачі; 9 – змішувач

Оптоволоконні прилади також містять джерело світла (лазер) і фотоприймач, однак поширюється світло між ними вздовж оптоволокна, оптичні властивості якого також залежать від концентрації досліджуваного газу, що викликає зміну вихідного сигналу фотоприймача [18].

Оптермічний (або фотоакустичний) прилад містить п'єзоелектричний кристал з наскрізним отвором, через який на сапфірову підкладку подаються імпульси світла. Під дією поглинутого світла змінюються механічні властивості сапфіру, які реєструються п'єзокристалом. Якщо на зовнішню поверхню нанести

чутливий шар, то внаслідок поглинання ним світла змінюється температура сапфіру, що призводить до зміни сигналу сенсора.

2.3 Напівпровідникові сенсори газу резистивного типу

Робота напівпровідникових перетворювачів парціальних тисків газів ґрунтується на явищі адсорбції газів поверхнею напівпровідника, яке викликається наявністю некомпенсованого силового поля, що знаходиться на межі розділу газ-тверде тіло. Адсорбція завжди супроводжується зменшенням вільної енергії, тобто є екзотермічним процесом [27].

Адсорбція продовжується доти, поки між поверхнею і газовою фазою не встановиться рівновага. У загальному вигляді процес взаємодії газу з поверхнею напівпровідника можна прослідити на наступних, пов'язаних між собою стадіях:

- фізичної адсорбції, зумовленої силами електростатичного походження. Енергія зв'язку адсорбованої молекули з поверхнею твердого тіла становить 001-0,1 еВ;
- хімічної адсорбції (хемосорбції), зумовленої ковалентними силами, що приводять до хімічної сполуки молекули з твердим тілом. Енергія зв'язку при цьому досягає декількох еВ;
- зміні внаслідок цих процесів поверхневих та (або) об'ємних електрофізичних властивостей напівпровідника (потенціального бар'єра, контактної різниці потенціалів, роботи виходу, поверхневої та (або) об'ємної електропровідності тощо).

Адсорбція - це процес, в якому частинки однієї речовини зв'язуються на поверхні іншої речовини, причому речовина, яка зв'язується на межі фаз, називається адсорбатом, а поверхня речовини, на якій відбувається цей процес - адсорбентом. Явище адсорбції має місце в результаті існування незрівноважених сил на поверхні адсорбенту, що з'являються в результаті недонасичення зв'язків у кристалічній ґратці. Як сказано вище, розрізняють два типи адсорбції - фізичну і хімічну. Різниця між ними пояснюється типом зв'язків між реагуючими речовинами. Якщо в результаті реакції з'являються хімічні зв'язки, то маємо справу з хемосорбцією, в протилежному випадку - якщо зв'язок на поверхні адсорбенту є типу Ван-дер-Ваальса - має місце фізична адсорбція.

Різницю у видах адсорбції дуже добре ілюструє графік Леннарда-Джонса, який показує залежність потенціальної енергії системи від відстані d між центром маси частинки (рис. 2.5).

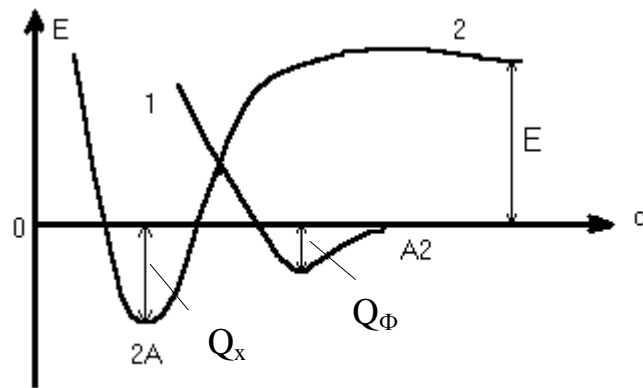


Рисунок 2.5 – Графік Леннарда-Джонса для фізичної адсорбції(1) і хемосорбції (2) частинки A2: Q_x, Q_ϕ - тепла хемосорбції і фізичної адсорбції; E_a -енергія активації хемосорбції; E_d -енергія дисоціації частинка A2

Крива 1 є графіком для фізичної адсорбції при наближенні частинки A2 до поверхні, а крива 2 представляє зміни енергії для хемосорбції з дисоціації A2-2A.

З рис. видно, що фізична адсорбція може бути початковим етапом хемосорбції. Процес адсорбції значною мірою залежить від інтервалу температури протікання і є одним з основних критеріїв досліджень, які проводилися для розрізнення фізичної адсорбції і хемосорбції. Перебіг ізобари адсорбції (залежності кількості адсорбованої речовини від температури при постійному тиску) представлено на рис. 3.6.

У діапазоні низьких температур переважає фізична адсорбція (AB). Починаючи з певного значення температури зростає швидкість хемосорбції (BC) аж до точки С, при якій настає рівновага хемосорбції (однакова швидкість адсорбції і десорбції). Далі разом із зростанням температури кількість адсорбованої речовини зменшується (CO).

Згідно з електронною теорією хемосорбції і каталізу, в напівпровідниках в процесі хемосорбції молекул або атомів газу, що аналізується, на поверхні абсорбенту виникає заряд, величина і знак якого залежать від типу молекул газу (акцепторні або донорні), ступеня заповнення ними поверхні внаслідок фізичної адсорбції і положення рівня Фермі напівпровідника (напівпровідник з n- або p- типом провідності).

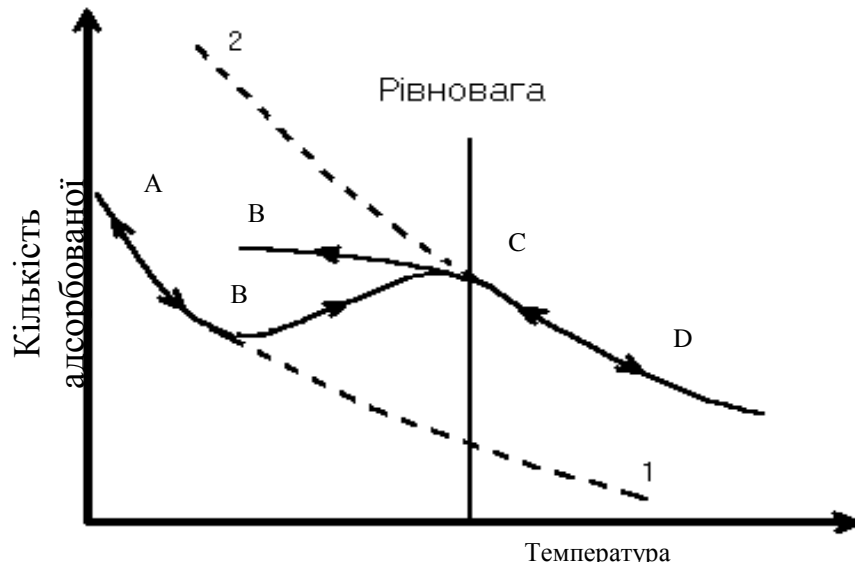


Рисунок 2.6 – Ізобара адсорбції:
1 - фізична адсорбція; 2 – хемосорбція

При хемосорбції на поверхні напівпровідника з n-типом провідності (ZnO_2 , CdO , SnO_2 , Nb_2O_5) молекул газів - акцепторів електронів (кисень, озон, хлор, йод, бром тощо) адсорбовані молекули і атоми газів локалізують електрони провідності поблизу поверхні напівпровідника, при цьому поверхня заряджається негативно по відношенню до об'єму. Негативний заряд поверхні приводить до викривлення енергетичних рівнів у приповерхневому шарі напівпровідника і збільшення висоти потенціальних бар'єрів, що, в свою чергу, приводить до зменшення кількості електронів провідності в напівпровіднику і, як наслідок, до зменшення його електропровідності.

Процес хемосорбції може бути представлений схемою (рис. 2.7), де показана взаємодія поверхні напівпровідника з газом-акцептором електронів провідності, а в дужках вказані процеси, що відбуваються при взаємодії з газом донором електронів провідності [31].

У відповідності з рис. 2.7, процес хемосорбції кисню на оксиді цинку ZnO_2 при 298 К можна описати формулою:



де індекс (R) відноситься до граничного шару напівпровідника, індекс (σ) - до хемосорбованого шару: Θ - умовне позначення електрона. Рівняння хемосорбційної ізотерми $n_o^{(\sigma)} = f(p_{O_2})_{(T)}$ (де p_{O_2} - парціальний тиск кисню) можна вивести на основі таких міркувань: при стаціонарній рівновазі кількість

іонів кисню, які хемосорбуються за одиницю часу, дорівнює кількості іонів кисню, які десорбуються за одиницю часу з тієї ж площі. З рівноваги (2.5) витікає:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = 0 = k_a n_{O_2}^{(R)} p_{O_2}^{1/2} - k_d n_{O_2}^{(\sigma)}, \quad (2.6)$$

$$n_{O_2}^{(\sigma)} \approx \text{const} (\ln p_{O_2})^{1/2}, \quad n_{pu} T = \text{const},$$

де k_a, k_d константи рівноваги при адсорбції і десорбції відповідно.

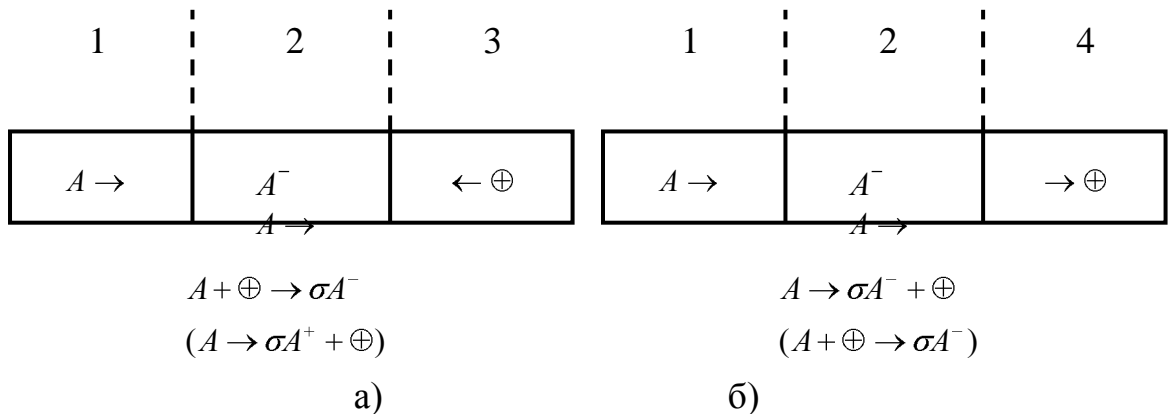


Рисунок 2.7 – Фазова схема процесу хемосорбції: а) збіднений граничний шар; б) збагачений граничний шар: 1-газ; 2-фаза; 3 - напівпровідник з електронним типом провідності; 4 - напівпровідник з дірковим типом провідності (\ominus - умовне позначення електрона, \oplus - умовне позначення дірки)

При хемосорбції газів-донорів (водень, оксид вуглеводу, пропан) в приповерхневому шарі напівпровідника локалізуються «дірки». Це приводить до позитивного заряду поверхні адсорбенту і для напівпровідника з n-типом провідності до зменшення висоти потенціальних бар'єрів, збільшення кількості електронів провідності і, таким чином, до збільшення електропровідності. При використанні напівпровідників p-типу (оксиди нікелю, заліза, міді) описані процеси мають аналогічний характер з урахуванням зміни знака носіїв заряду. Вказані процеси ілюструються діаграмою викривлення енергетичних зон у поверхні напівпровідника n-типу при адсорбції газу-акцептора (рис. 2.8, а) і напівпровідника p-типу при адсорбції газу-донора (рис. 2.8, б).

Щоб отримати повну якісну картину явища адсорбції, слід визначити такі характеристики:

- кількість речовини, адсорбованої у стані рівноваги;
- теплові залежності процесу;

- кінетику процесу.

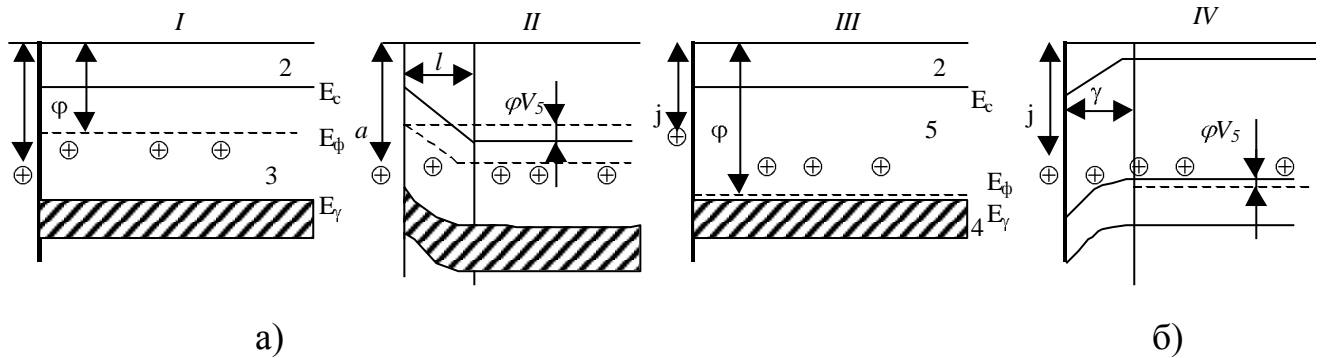


Рисунок 2.8 – Хемосорбція газів на напівпровідниках n-типу (а) та р-типу(б): I- до хемосорбції (1 - газ; 2- зона провідності; 3 - донорні рівні; 4 - валентна зона; 5- акцепторні рівні); II - після хемосорбції (а - спорідненість до електрона молекули, що адсорбуються; ϕ -робота виходу з напівпровідника; ϕV_s - потенціальний бар'єр, що утворився; J - іонізаційний потенціал молекули, що адсорбується; L - область поверхневого заряду)

Найчастіше для опису адсорбованої рівноваги застосовуються ізотерми адсорбції, тобто залежності кількості адсорбованої речовини від тиску при постійній температурі. Відомо багато видів ізотерм, які найчастіше носять ім'я їх винахідників. Найпростішим випадком є рівняння ізотермії Ленгмюра. Для теоретичних розрахунків приймаються ряд припущень.

У випадку одношарової адсорбції поверхня адсорбента є однорідно енергетичною і адсорбція є процесом оберненим. Тоді рівняння ізотерми Ленгмюра приймає вигляд:

$$N = N_0 / \left(1 + \frac{b}{p} \right), \quad (2.7)$$

де N - концентрація адсорбованих частинок; N_0 - кількість можливих центрів адсорбції; p - тиск газу; коефіцієнт b визначається із залежності:

$$b = b_0 \exp(-Q / kT), \quad (2.8)$$

де Q - тепло адсорбції; k - стала Больцмана; T - температура. Коефіцієнт b_0 наближено може бути визначений з виразу:

$$b_0 \approx 4 \cdot 10^5 \cdot (M_A \cdot T)^{1/2}. \quad (2.9)$$

Величина M_A означає молекулярну вагу адсорбованої частинки. Якщо процес хемосорбції проходить при низькому тиску, то ізотерма набуває вигляду:

$$N = N_0 \cdot \frac{p}{b}. \quad (2.10)$$

Під час проведення досліджень виявлено інші види ізотерм. Це відповідно і показникова Ізотерма Фрейндліха (2.11), і логарифмічна ізотерма Фрумкіна (2.12):

$$N = c \cdot p^T, \quad (2.11)$$

$$N = a + b \cdot \ln p, \quad (2.12)$$

де c, u, a, b - сталі, що залежать від пар адсорбат-адсорбент.

Розглянуті міркування стосувалися випадку хемосорбції на однорідній поверхні. Однак, у дійсності, кожна поверхня адсорбенту носить неоднорідний характер. Це можна пояснити існуванням на його поверхні різного роду дефектів, що з'явилися в результаті зміни ідеальної кристалографічної поверхні, присутності домішок тощо. Вільна поверхнева енергія може приймати різні значення в різних точках поверхні.

Можна припустити, що вся неоднорідна активна поверхня сенсора може бути представлена різними областями, які характеризуються різними значеннями тепла адсорбції Q_i , та різними значеннями коефіцієнта b_i (див. залежність (2.13):

$$b_i = b_{0i} \exp(-Q / kT). \quad (2.13)$$

При такому припущенні можна визначити залежність степені зайнятості поверхні адсорбенту:

$$\Theta = \int_{Q_{MIN}}^{Q_{MAX}} \frac{P}{P + b(Q)} F(Q) dQ, \quad (2.14)$$

де: $P/(P+b(Q))$ - ймовірність зайняття даної поверхні з відомим значенням коефіцієнта $b(Q)$; $F(Q)$ - функція розкладу тепла адсорбції на поверхні сенсора; Q_{min}, Q_{max} - мінімальне та максимальне тепло адсорбції відповідно.

У теоретичних міркуваннях приймаються два типи функції розкладу $F(Q)$; експоненціальний (запропонований Зельдовичем) та лінійний. Врахування першого розкладу у математичному описанні ізотерми адсорбції призводить

до рівняння ізотерми Фрейндліха, а обчислення для розкладу другого типу призводить до рівняння ізотерми Фрумкіна.

Згідно з теорією Ленгмюра, рівняння, яке описує зміни степені покриття поверхні адсорбенту в часі, буде мати вигляд [40]:

$$\frac{dN}{dt} = K_o \frac{S_o \cdot p}{\sqrt{2\pi mkT}} (N_o - N) \cdot e^{-E_A/kT} - \nu \cdot N \cdot e^{-E_D/kT} m, \quad (2.15)$$

де: m – маса адсорбованих частинок; S_o – поверхня, яку займає окрема частинка; ν – частота коливання частинок; E_A і E_D – енергії активації адсорбції і десорбції відповідно; K_o – коефіцієнт адгезії.

Після перетворення залежності (2.15) отримуємо простіше рівняння:

$$N(t) = \frac{N_o \cdot p}{p + b} (1 - e^{-K_1 t}), \quad (2.16)$$

де: t - час; коефіцієнт b визначається залежністю (2.13); K_1 описується виразом:

$$K_1 = \frac{K_o \cdot S_o \cdot p}{\sqrt{2\pi mkT}} e^{-E_A/kT} + e^{-E_D/kT}. \quad (2.17)$$

У припущенні, що хемосорбція є процесом короткотривалим, рівняння, яке описує кінетику адсорбції в остаточному вигляді має вигляд:

$$N(t) = \frac{K_o \cdot S}{\sqrt{2\pi mkT}} e^{-E_A/kT} \cdot p \cdot t. \quad (2.18)$$

Слід зазначити, що часто під час досліджень різних активних поверхонь кінетику адсорбції описують за допомогою рівнянь іншого виду. Найчастіше це ізотерми Єловича-Зельдовича-Рогінського (2.19) і Вегнгхема-Верта (2.20):

$$N(t) = A + B \ln \left(1 + \frac{t}{t_o} \right), \quad (2.19)$$

$$N(t) = At^\gamma - B. \quad (2.20)$$

де: A , B , γ , t_o - сталі, що залежать від типу пари адсорбат – адсорбент.

Як вихідний електрофізичний параметр напівпровідникового сенсора розглядається його опір (електропровідність) як величина, що найпростіше

вимірюється і високочутлива до змін властивостей напівпровідника. Характер зміни опору сенсора показаний на рис. 2.9. Кількість адсорбованих молекул газу N на поверхні напівпровідника залежить від зовнішніх умов: парціального тиску газу p і робочої температури напівпровідника T . Це дає можливість пов'язати вихідний електрофізичний параметр K з вхідним інформативним параметром - парціальним тиском газу p : $R=f(p)$, на чому і ґрунтується робота адсорбційних сенсорів парціального тиску газів.

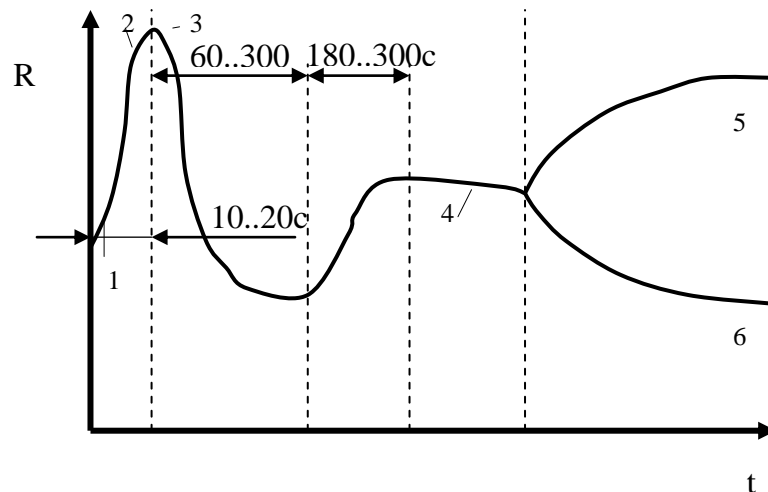


Рисунок 2.9 – Зміна опору напівпровідникового адсорбційного сенсора у часі: 1- початковий опір; 2- початкова ділянка пропускання газу; 3- зміни за рахунок змісту вологи і впливу домішкових газів; 4- стійкий стан; 5- адсорбція акцепторного газу; 6- адсорбція донорного газу

У чистому повітрі адсорбований газ викликає підвищення опору сенсора, що залежить в основному від стану поверхні оскільки послідовні зерна стикаються з собою тільки у невеликій області канавки (шийки), яка їх поєднує. Коли в атмосфері зростає концентрація відновленого газу, має місце його реакції з адсорбованим киснем, що викликає зниження опору поверхні, а значить, і цілого елемента. В реакціях на поверхні напівпровідника можна виділити два стани. В першому стані за відсутності газу-відновника па поверхні сенсора адсорбуються кисень. Далі він пов'язує електрони і викликає зростання опору, при цьому після включення сенсора і досягненні ним постійної температури потрібен деякий час для досягнення насичення опору. Другий стан - десорбція кисню і пов'язане з цим зростання провідності внаслідок дії відновлювальних газів. Перебіг реакції, що має місце на поверхні сенсора, схематично представлений на рис. 2.10, 2.11. Заглиблення, які видно на рисунку, утворюють границі зерен. На першому етапі кисень нагромаджується на поверхні сенсора (в результаті процесу фізичної адсорбції) згідно з реакцією:



де $S(O)$ характеризує місця на поверхні, в яких може адсорбуватися газ; ΔH_1 - зміна ентальпії. На цей час ще не відбувся обмін заряду і шар напівпровідника залишається низькоомним (рис. 2.10).

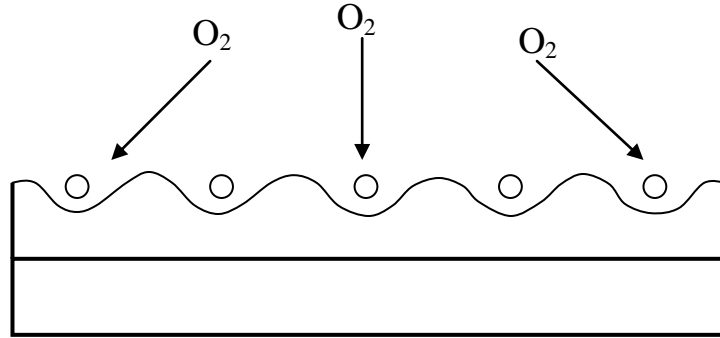


Рисунок 2.10 – Адсорбція кисню

На другому етапі електрони залишаються зв'язаними з адсорбованим киснем. Ця реакція викликає появу бар'єру потенціалу на поверхні напівпровідника n-типу, в результаті чого активний шар стає високоомним (рис. 2.11).

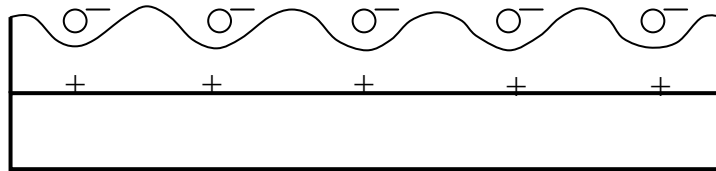
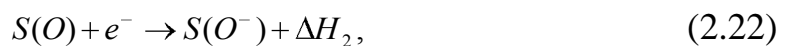


Рисунок 2.11 – Процес хемосорбції (виривання електронів)

В процесі хемосорбції при робочих температурах сенсора 570-720 К протікають реакції згідно зі схемою



в результаті чого на поверхні напівпровідника кисень, який підлягає хемосорбції, приймає форму O^- і займає поверхневі стани, які лежать нижче від рівня Фермі (рисунок 2.12). Енергія зв'язків хімічно сорбованих атомів чи молекул близька по відношенню до енергії хімічного зв'язку. Різниця між ними виникає внаслідок рухливості частинок на поверхні активного матеріалу. Виникаючі негативні поверхневі заряди утворюють у зонній моделі вигини доверху, що викликає збіднення рухомими носіями заряду, а значить, і

зменшення поверхневої провідності. Тому енергія, необхідна для перенесення носіїв заряду з валентної зони у зону провідності, збільшується.

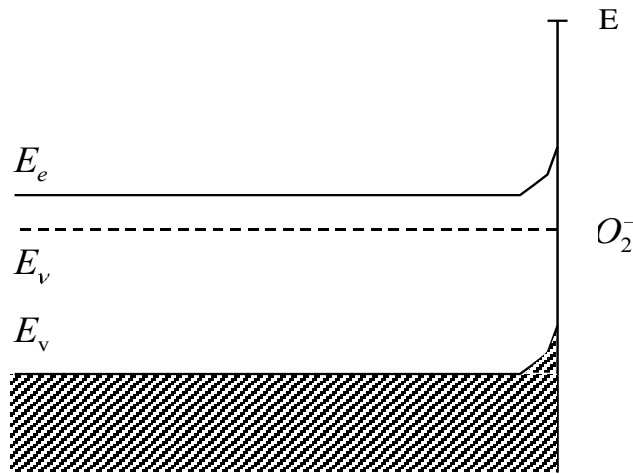


Рисунок 2.12 – Зонна модель поверхні SnO₂

Для описання реакції на поверхні напівпровідника з газом-відновником використовуються дві теорії. Перша з них - це теорія Віндішмана і Марка, в основу якої покладено результати досліджень полікристалічного окису SnO₂. В момент зіткнення поверхні сенсора з газом-відновником (R) молекули газу в результаті сил Ван-дер-Ваальса нагромаджуються у ще вільних місцях кристалічних дефектів (рис.2.13).

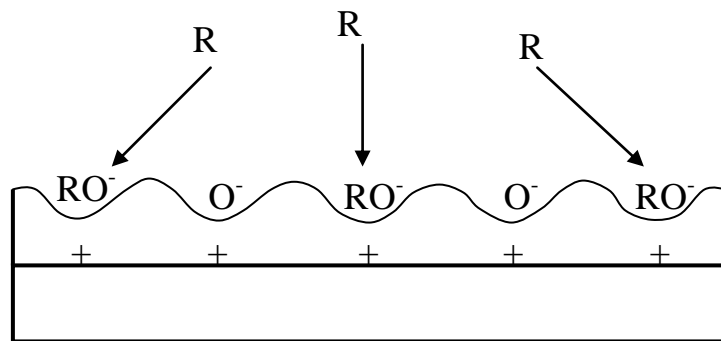
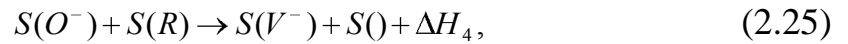


Рисунок 2.13 – Фізична адсорбція газу, що вимірюється

Реакція адсорбції газу, що вимірюється, має вигляд:



У цьому процесі на противагу до хемосорбції має місце фізична адсорбція, яка характеризується відносно малою енергією зв'язків (відсутній обмін зрядами). Тільки тоді, коли буде нагромаджена відповідна кількість частинок газу, можуть відбутися нейтральні реакції фізично сорбованих частинок з сусіднім хімічно сорбованим киснем (рис.2.14) з утворенням зв'язків за формулами:



де: V - новостворений хімічний зв'язок.

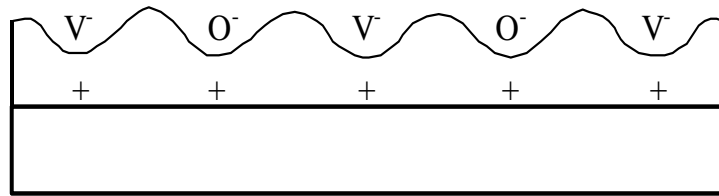
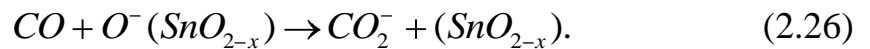


Рисунок 2.14 – Реакція газу, що вимірюється, з киснем

Наприклад, якщо у якості газу-відновника береться окис вуглецю (CO), тоді на поверхні напівпровідника відбудеться реакція



Нейтральні частинки CO реагують з адсорбованим на поверхні напівпровідника киснем. Продуктами реакції будуть негативно заряджені частинки CO₂⁻. Як показано на рис.2.15, ці молекули займають поверхневі рівні вищі від рівня Фермі. З точки зору їх положення у зонній моделі в цей момент вони можуть віддати приєднаний електрон до зони провідності (рис.2.16) згідно з рівнянням:



в результаті чого зростає провідність поверхні напівпровідника.

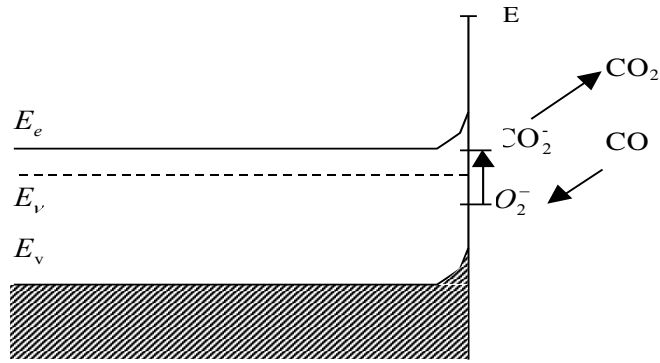


Рисунок 2.15 – Схематичне зображення реакції на поверхні SnO_2 на основі зонної моделі

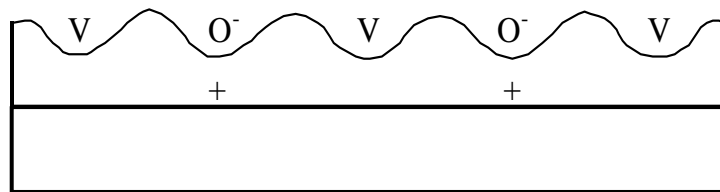


Рисунок 2.16 – Віддавання електронів

Віддача електронів двоокисом вуглецю протікає таким чином:



Щоб уникнути нагромадження молекул CO_2 на поверхні напівпровідника і створити місце для нового процесу сприйняття поверхневих кристалічних дефектів для нового нагромадження кисню, продукти реакції десорбуються, повертаючись до початкового стану (рис.2.17).

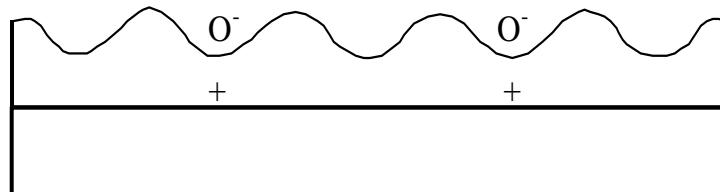


Рисунок 2.17 – Десорбція зв'язку V

Друга теорія була сформульована Гьопелем на основі нових досліджень поверхневих реакцій між газами-відновниками і монокристалічним окисом цинку, яка у подальшому була розширена на полікристали. Гьопель на основі досліджень підтвердив гіпотезу про те, що в результаті взаємодії молекул

вимірюваного газу з поверхнею напівпровідника утворюється так званий комплекс адсорбції. Це викликає збільшення кількості вільних носіїв заряду на поверхні, а значить, і зміну провідності шарів сенсора (рис.2.18).

Після зіткнення окису вуглецю з поверхнею напівпровідника відбуваються реакції атомів кристалічної решітки з CO. В результаті взаємодії комплексу адсорбції виділяється двоокис вуглецю, що, в свою чергу, призводить до виникнення окисник вакансій, які спрацьовують як детонатори.

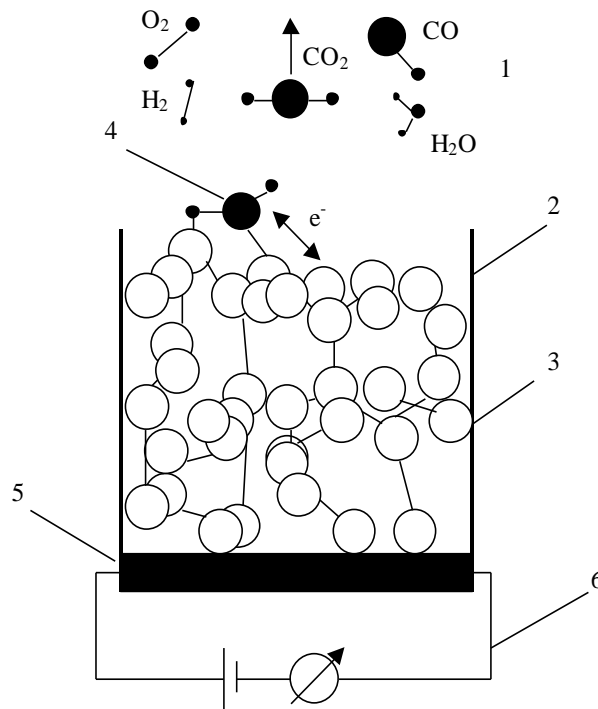


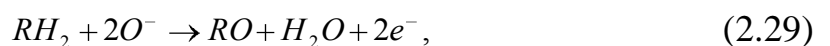
Рисунок 2.18 – Схематичне представлення напівпровідникового сенсора газів:
 1 - вільні молекули газу; 2 - поверхня; 3 - напівпровідниковий сенсор; 4 – адсорбована частинка з врахуванням обміну від електронів; 5 - контакт; 6 - електричне коло, що підвищує кількість іонів в реакції

З цієї причини напівпровідник має більше вільних електронів, які можуть викликати збільшення його провідності. Десорбція молекул CO: відбувається внаслідок реакції комплексу з адсорбованим нейтральним киснем з оточуючим середовищем [33].

Як вже було згадано раніше, велике значення для опису механізму дії сенсора мають явища, що відбуваються на границях зерен. Переміщаючись від одного зерна до іншого, електрони щоразу повинні подолати потенціальний бар'єр, який існує між двома зернами (рис.2.19). Але це тільки одна із складових струму. Друга складова - це струм, який тече до поверхні зерен. Поверхнева провідність матеріалу є функцією кількості носіїв та їх рухливості.

Провідність зразка залежить від поверхневої провідності і приєднаної паралельно провідності внутрішніх частин зерен. Як провідність внутрішньої частини зерна, так і поверхнева провідність можуть підлягати зміні в залежності від потреби. Перша з них чутлива до присутності домішок, які створюють рівні пасток. Величина другої залежить від енергетичної структури і складу, який визначає податливість до адсорбції газів, а також від присутності каталізаторів, які полегшують адсорбцію і впливають на селективність сенсора [26].

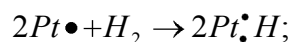
На поверхні каталізатора, у якого малі зерна знаходяться на поверхні зерен кераміки протікає реакція:



де RH_2 , наприклад, є газом-відновником.

Важливою проблемою, яка може мати місце у цій ситуації, є витік продуктів реакції окислення в атмосферу і відсутність реєстрації цього явища сенсором (рис.2.20). Діючи таким способом, каталізатор може понижувати чутливість сенсора. Існує два шляхи досягнення того, щоб реакції на каталізаторі впливали на властивості поверхні зерна чи міжзернових контактів. Перший з них - це так званий "spillover" (англійською мовою - перетік, розпливання), другим є контроль рівня Фермі. "Spillover" - це явище добре відомо у гетерогенному каталізі, який найчастіше має місце при застосуванні металевих каталізаторів (паладій і платина), коли продукти реакції переміщуються поверхнею каталізатора до основи (бази), якою служить поверхня зерна кераміки (рис.2.20, в).

На каталізаторі відбуваються такі реакції (на прикладі досліджень іонів водню і кисню):

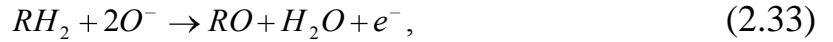


де \bullet – є символом валентного електрона.

Це реакції дисоціації з утворенням ковалентних та іонних зв'язків.

Кисень і водень далі мігрують до поверхні зерна спіну з подальшими реакціями:





в результаті яких змінюється опір сенсора. Щоб такий вплив каталізатора був ефективним, його зерна повинні бути якомога дрібнішими і розміщеними рівномірно на поверхні зерен спікання.

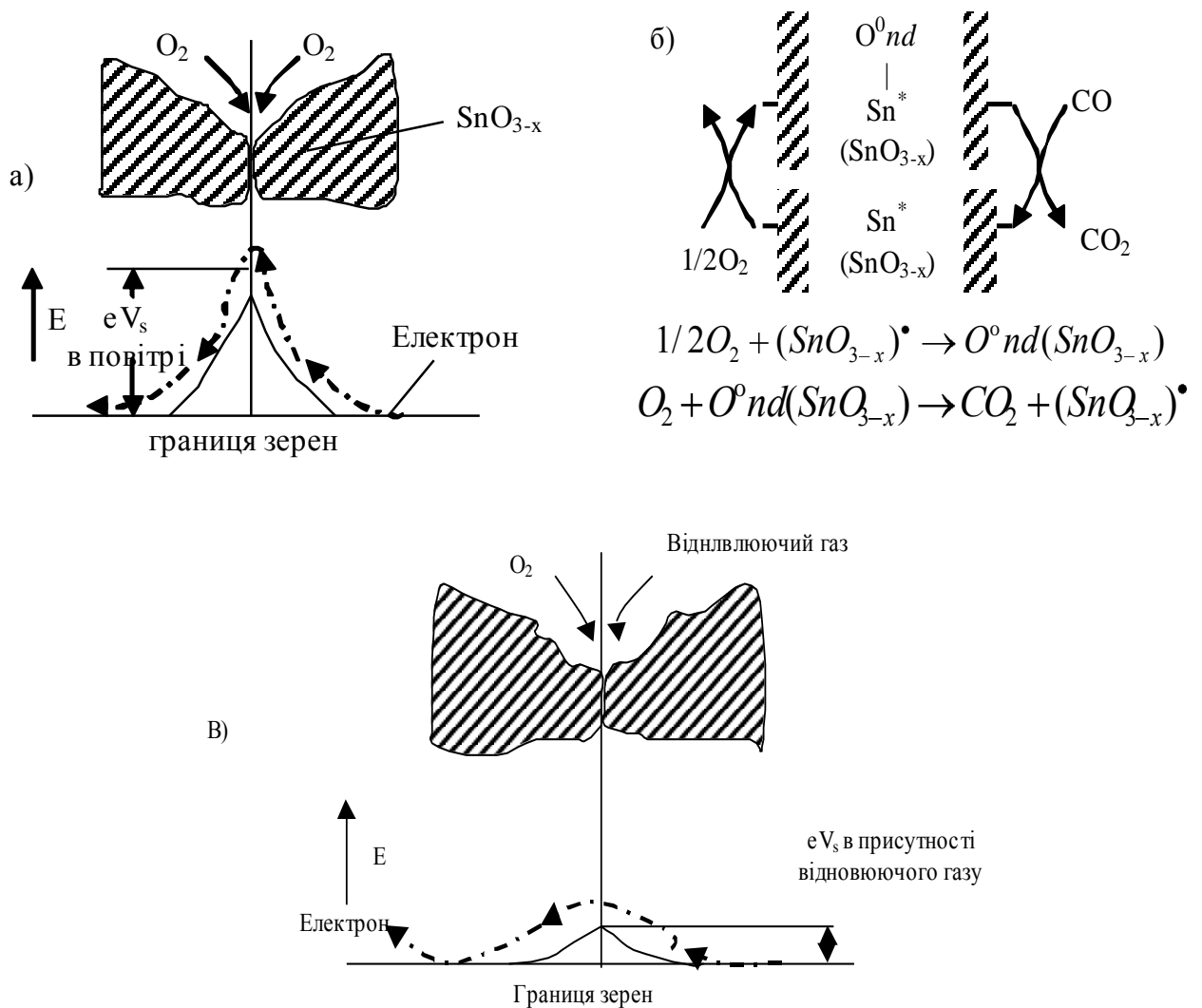


Рисунок 2.19 – Структура сенсора з SnO_2 фірми Figaro з границею зерен потенціальним бар'єром: а) у атмосфері чистого повітря; б) схема реакції між адсорбованим киснем на поверхні SnO_2 ; в) в присутності відновлюючого газу

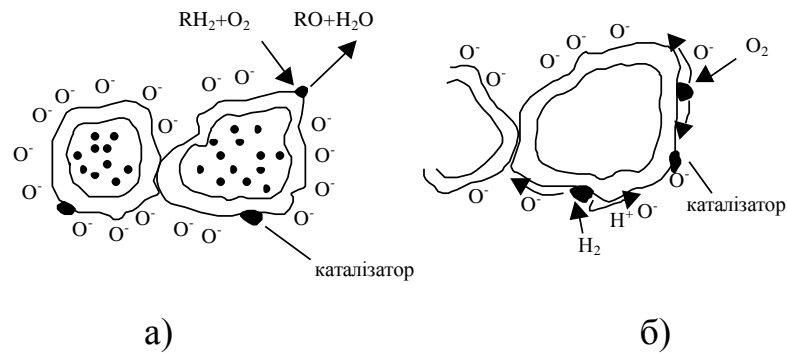


Рисунок 2.20 – Дія каталізатора на властивості сенсора: а) в деяких реакціях у присутності каталізатора не змінюється поверхнева провідність зерен; б) процес розпливання (spillover) впливає підведення заряду до поверхні зерна та зміну її провідності

Іншим методом ефективної дії каталізатора є контроль положення рівня Фермі, Взагалі це означає, що адсорбція кисню на каталізаторі забирає в нього електрони, а каталізатор, у свою чергу, забирає електрони з напівпровідникових зерна кераміки (рис.2.21).

Осадження зерна каталізатора на поверхні зерна кераміки викликає утворення поверхневих станів, і в цій області поверхні саме його присутність контролює висоту потенціального бар'єру. При ньому не враховується вплив іонів кисню адсорбованих атомів безпосередньо на поверхні зерна кераміки [39].

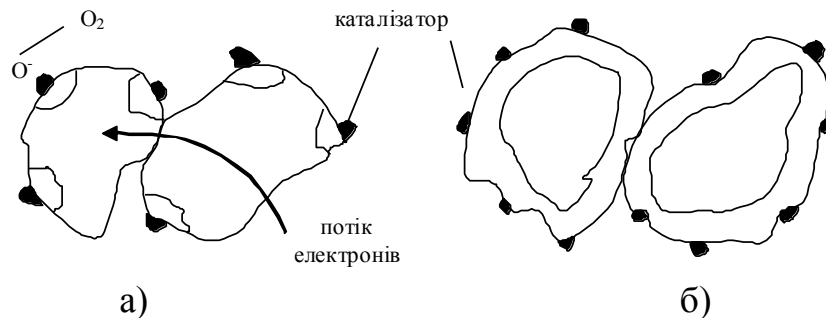


Рисунок 2.21 – Дія каталізатора на властивості сенсора: а) недостатній рівень дисперсії; б) велика дисперсія розміщення каталізатора викликає вплив на всю поверхню зерна

Для правильної роботи каталізатора необхідно отримати високу дисперсію розміщення, щоб область його дії поширювалася на всю поверхню керамічного зерна (рис.2.21, б). Збіднений шар має глибину порядку 50-200 нм вглиб напівпровідника, коли відстань між частинками каталізатора не повинна бути меншою за 50 нм.

Матеріали чутливих елементів напівпровідникових сенсорів газу. Всі основні метрологічні характеристики сенсорів, до яких відносяться чутливість,

швидкодія, точність вимірювання, вхідний і вихідний опір, потужність споживання, варіація показів, передавальна функція, в найбільшій мірі визначаються вибором ЧЕ. Матеріал, що використовується, крім свого основного призначення - селективно реагувати на газ, що вимірюється, - повинен мати стабільні термодинамічні, хімічні і електрофізичні характеристиками [29].

Серед найчастіше застосовуваних сполук, які використовують активний матеріал для визначення газів, є окиси металів з напівпровідниковими властивостями. Слід виділити напівпровідникові матеріали типу *n* і *p*. До напівпровідникових матеріалів типу *n*, що найчастіше використовуються в газових сенсорах, належать прості окисли, такі як SnO_2 , ZnO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , TiO_2 і складні комплекси окислів. Вони зменшують свій опір в оточенні редуційних газів, таких як: H_2 , CH_4 , CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (пари), а збільшуються під впливом окислювальної атмосфери. Зворотний ефект спостерігається в сенсорах типу *p*, до яких зачисляються деякі складні окисли структури перовскіту. Приклад часових вигуків найчастіше застосовуваних напівпровідникових газочутливих окислів до деяких активних (агресивних) газів представлено на рис.2.22 і 2.23.

Промислове значення отримали сенсори на основі SnO_2 , ZnO_2 , Fe_2O_3 , при цьому сенсори на двоокисі Sn використовуються найчастіше.

В таблиці 2.1. представлені складові газу, виявлені за допомогою сенсорів на основі SnO_2 .

Чутливий елемент напівпровідникових сенсорів для вимірювання парціального тиску кисню в газах (до 10^{-15} Па) виготовляється з оксиду титану TiO_2 , оксиду цинку ZnO_2 , оксиду ніобію Nb_2O_5 або кобальту CoO тощо.

Для вимірювання парціального тиску водню використовується ЧЕ з оксидів вольфраму WO_3 , паладію PdO , платини PtO , титану TiO_2 і титанату барію BaTiO_2 . Плівку з паладію і платини застосовують для збільшення чутливості сенсора. З цією метою можна використати також керамічні пористі плівки, які дозволяють водню проникати до ЧЕ через пори і затримувати інші гази з молекулами більшого діаметра. При вимірюванні парціального тиску оксиду вуглецю CO застосовують ЧЕ з оксидів різних металів. Недоліком таких елементів є відсутність селективності в присутності інших відновлювальних газів, особливо водню. Найчастіше для вимірювання тиску CO використовується ЧЕ з оксиду олова SnO_2 . У цьому випадку опір ЧЕ при контакті з газом зменшується в 150 разів, а при наявності водню - в 1,5 рази.

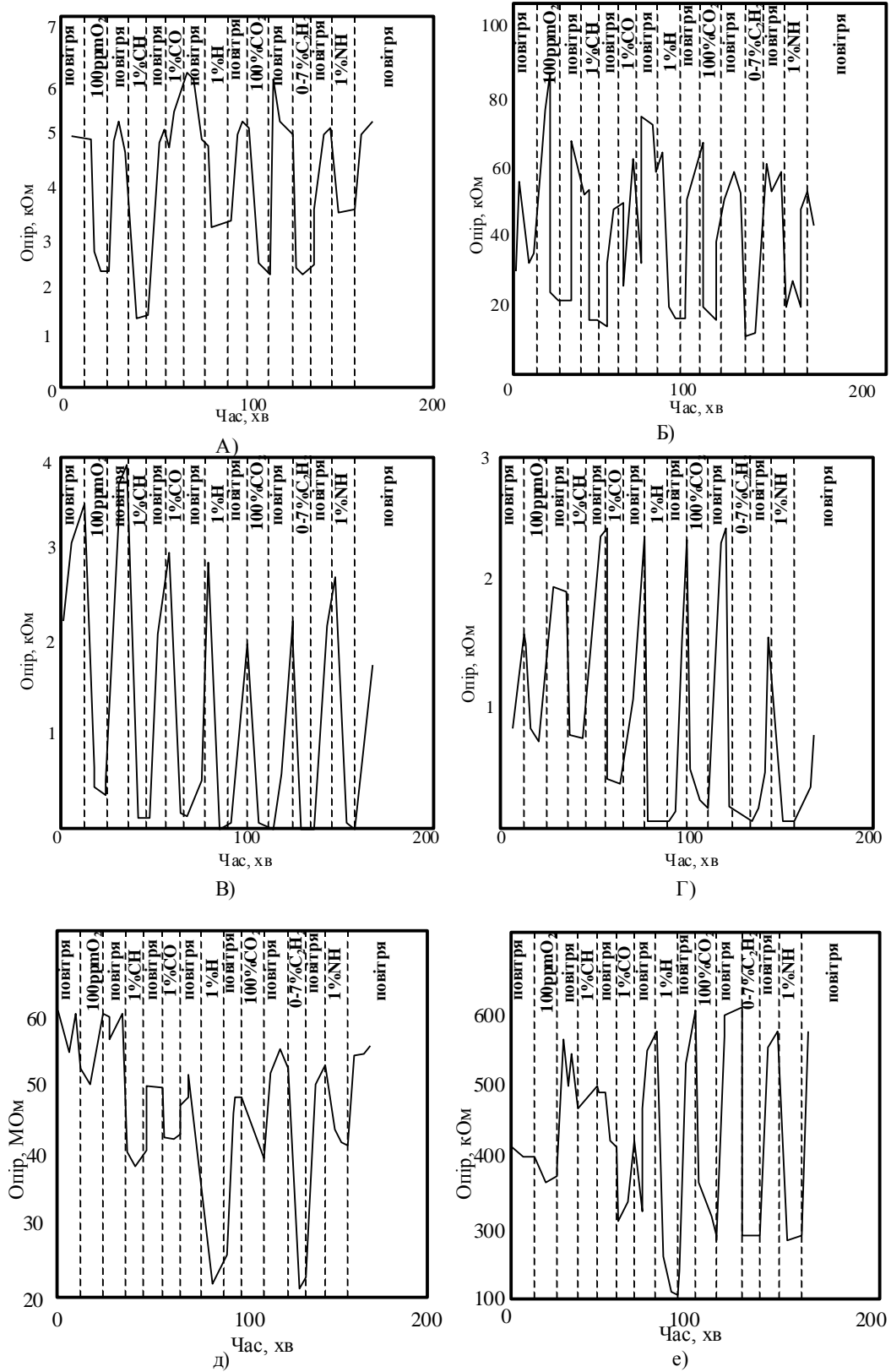
У сенсорів з добавкою до оксиду олова оксиду торію ThO_2 , що характеризуються сильною дегідратаційною активністю, чутливість до оксиду вуглецю зростає, а до водню залишається практично такою ж, як і в елемента

без добавок. Характеристики матеріалів ЧЕ напівпровідникових плівкових сенсорів для аналізу різних газів наведені в таблиці 2.2.

Чутливі елементи з оксиду срібла Ag_2O також реагують на зміну концентрації оксиду вуглецю в повітрі, що відбувається з швидкістю 1-10%/с на рівні 100 - 800 ppm. Час встановлення адсорбційної рівноваги можна істотно збільшити, підвищивши робочу температуру, а також додавши оксиди інших металів (оксид кобальту CoO_2 або оксид марганцю MnO_2 (0,1 - 0,5 %)). Основним недоліком використання ЧЕ з оксиду срібла є його перетворення в металеве срібло внаслідок реакції з оксидом вуглецю. При відносно низьких концентраціях вуглецю в повітрі (≈ 30 ppm) реакція є оборотною.

Таблиця 2.1 – Газові складові для повітря і діапазони їх концентрації, виявлені сенсорами на основі SnO_2

Вид газу	Концентрація газу
H_2	500...10000 ppm
$\text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}$	500...10000 ppm
CO	50...1000 ppm
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1...300 ppm
CH_3COOH	Більше 50ppm
NH_3	Більше 30ppm
NO_2	Більше 100ppm
AsH_2	Більше 0.6ppm
H_2S	5...100ppm



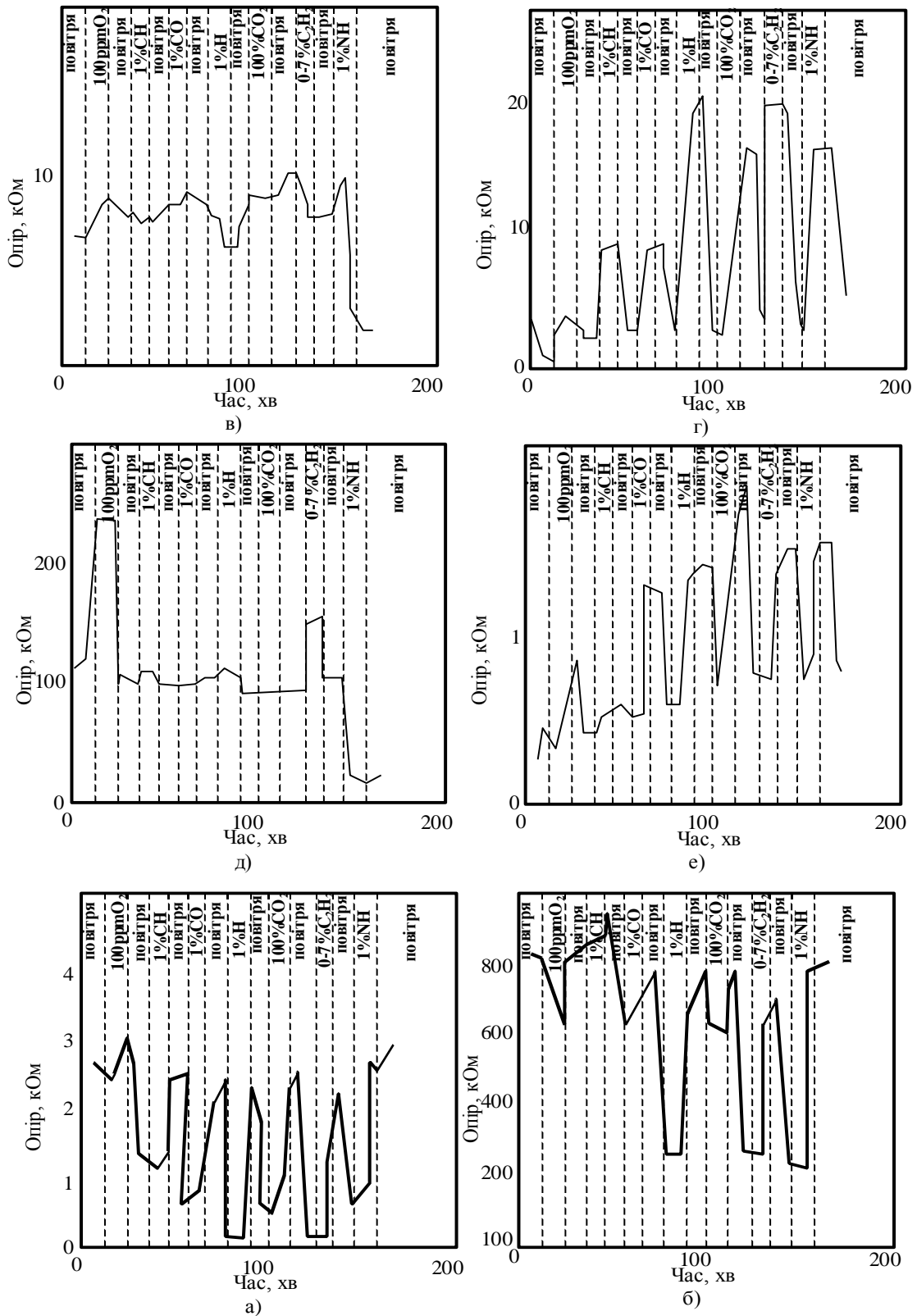


Рисунок 2.23 – Часові відгуки складних окислів на різні агресивні гази (при робочій температурі $500^{\circ}C$): а) $BaSnO_3$; б) $TiNb_2O_7$; в) $BaSn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$; г) Y_2TiFeO_7 ; д) $BaTiO_3$; е) $Bi_2Sn_2O_7$

Таблиця 2.2 – Характеристики матеріалів ЧЕ напівпровідникових плівкових сенсорів

Матеріал четливого елемента	Газ, що вимірюється	Робоча температура, К	Примітка
ZnO	Кисень – O ₂	523-1023	Вимірювання атомарного кисню O в N ₂ , H ₂ та інертних газах
TiO ₂ +Pt, Rh	Кисень – O ₂	-	-
Co _{1-x} Mg _x O	Кисень – O ₂	-	0.1 < x < 0.95
ZnO	Кисень – O ₂	-	Вимірювання атомарного кисню O в H ₂
ZrO ₂	Кисень – O ₂	-	Вимірювання термоелектронної емісії або роботи виходу
Pb, Sb, Ag+S, Se, Fe	Кисень – O ₂	293-473	Вимірювання O ₂ до 10-4%
SrFeO _{3-x}	Кисень – O ₂	623	Селективність підвищується шляхом введення La, Y
SnO ₂ , TiO ₂ , ZnO	Кисень – O ₂	973	-
Nb ₂ O ₅ , CoO	Кисень – O ₂	1273	Вимірювання до 10 ⁻⁹ Па O ₂ в негорючих газах і в окисно-відновних сумішах
TiO ₂	Кисень – O ₂	-	Час відклику 20 мкс
Сплави з Pb, Ti, V, Zr, Pd, Ta	Кисень – H ₂	348	Вимірювання здійснюється на змінному струмі в діапазоні 0-10%
WO ₂	Кисень – H ₂	513-553	Каталізатор Pt, Rh, Ir, Au, Pd; нечутливий до вуглеводів; вимірювання в діапазоні 10-10 ² Па; час перехідного процесу 5-10 хв
PdO або PtO	Кисень – H ₂	293	-
TiO ₂	Кисень – H ₂	293-573	Вимірювання в атмосфері чистого H ₂ при концентрації до 100 ppm; час відгуку 1с
Pd	Кисень – H ₂	-	-
25%Pd+40%Ag	Кисень – H ₂	-	-
In ₂ O ₃	Кисень – H ₂	>773	Вимірювання атомарного H до 5·10 ⁻⁵ ppm
SnO ₂	Оксид вуглицю – CO	>523	Каталізатор 0.5 - 10% Pt; низька чутливість до H ₂ , CH ₄ ; діапазон вимірювання 5·10 ⁻² – 10 ⁵ ppm

Продовження таблиці 2.2 - Характеристики матеріалів ЧЕ напівпровідникових плівкових сенсорів

Ag_2O	Оксид вуглицю – CO	373	Каталізатор 0.5 - 10% CoO, MnO ₂ ; діапазон вимірювання 100-800ppm
$\text{Cu}_2\text{O}_3, \text{CuO}$	Оксид вуглицю – CO	-	-
SnO_2 або ZrO_2, NiO або Mn	Оксид вуглицю – CO	623-823	Чутливий також і до H ₂
$\text{SiO}_2 + \text{SnO}_2$ з Sb або Bi + SnO_2 з Pt або B + Bt з Au	Оксид вуглицю – CO	-	Вимірювання CO в присутності NO ₂ в діапазоні 0- 100ppm
$\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ або Bi ₂ O ₃	Оксид вуглицю – CO	-	-
$\text{V}_2\text{O}_5, \text{CoO} + \text{MgO},$ $\text{SnO}_2, \text{ZnO}, \text{AFe}_2\text{O}_4$	Оксид вуглицю – CO	723-823	A - Mg, Mn, Fe, Co, In, Pb
$\text{SO}_2, \text{ZnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{V}_2$ $\text{O}_5, \text{WO}_3, \text{ThO}_2, \text{Mo}$ $\text{O}_2, \text{CdO}, \text{PdCrO}_4$	Оксид вуглицю – CO	423-523	Проводить вимірювання H ₂ , CO, C _n H _m
TiO ₂	Двооксид вуглицю – CO ₂	-	-
MnO ₂	Оксид вуглицю – CO	-	-
BaTiO ₃	Оксид вуглицю – CO	-	Селективний в присутності кисню і парів води
SnO ₂	Пари води – H ₂ O	-	-
SiO ₂	Пари води – H ₂ O	-	Вимірювання точки роси при пониженні температури у замкнотому об'ємі при концентрації парів води менше 10 ⁻⁴ ppm
Al ₂ O ₃	Пари води – H ₂ O	-	Вимірювання ємності в системі метал-діелектрик- метал Al-Al ₂ O ₃ -Au

З метою забезпечення селективності і забезпечення чутливості напівпровідникових ЧЕ до газу, що вимірюється, застосовують каталізатори (активатори). Так, чутливість сенсора кисню на основі ферооксиду стронцію SrFeO_{3-x} можна підвищити легуванням плівки лантаном La або ітрієм Y. Каталізаторами у водневих сенсорах служать паладій, платина або їх солі. Селективність сенсорів оксиду вуглецю підвищують введенням в основу ЧЕ платини або її солей, а також оксиду торію. Легування оксиду срібла оксидами металів більш високої валентності підвищує його окислювальну здатність.

Каталізатором може служити також тонка плівка, що має адгезією до плівки ЧЕ (наприклад, дрібнодисперсна платина або паладій), з плівковою острівковою структурою. Для збільшення адгезії плівки ЧЕ до підкладки з скла в матеріал ЧЕ іноді включається оксид кремнію SiO_2 .

Матеріал ЧЕ напівпровідникового сенсора повинен характеризуватися такими властивостями: високою чутливістю і селективністю до газу, що вимірюється; низьким ТКО, що виключає або знижує значення температурної погрішності вимірювання, фізико-хімічною сумісністю з матеріалами інших елементів сенсора; високою температурою плавлення, низькою пружністю пари, високою хімічною стійкістю, тобто високою стабільністю оксиду.

Конструкції напівпровідникових сенсорів газу. До основних елементів конструкції сенсорів відносяться чутливий елемент, нагрівач, підкладка, електроди (контактні площадки), засоби контролю і підтримки необхідної робочої температури. Нагрівач, підкладка, електроди і засоби для вимірювання температури дозволяють забезпечити найбільш повну реалізацію властивостей ЧЕ, що визначають метрологічні характеристики сенсора.

Значне поширення отримали конструкції напівпровідникових сенсорів з об'ємними ЧЕ у вигляді спеченого оксиду металу. В середині такого сенсора вміщується електрод, який одночасно служить нагрівачем прямого і непрямого нагріву.

До недоліків сенсорів з об'ємними ЧЕ відносять недостатню експлуатаційну надійність елементів перетворювачів і металокерамічних сполук в умовах великих температурних градієнтів і різких теплових ударів; складність технології виготовлення, що вимагає забезпечення високих температур (1673-1973 К) і тиску (до 10^8 Па) в ході технологічних процесів; недостатню відтворюваність властивостей отриманих ЧЕ і необхідність метрологічного контролю всіх сенсорів; високу їх собівартість.

Плівкові сенсори практично позбавлені вказаних недоліків. Вони мають високу відтворюваність характеристик структури, складу і електроопору ЧЕ, а також простіші і дешевші у виготовленні.

Конструкція типового плівкового напівпровідникового сенсора наведена на рис.2.24. Сенсор включає корпус і модуль, що приварюється до контактних площадок корпусу за допомогою позолочених виводів.

Несучим елементом модулів напівпровідникового сенсора є керамічна підкладка, на якій з обох боків розташовані їх елементи. На робочому боці напівпровідникового сенсора розташовані чутливий елемент і контактні площадки для виведення сигналу.

При розробці плінарних конструкцій сенсорів основною проблемою є забезпечення стабільності їх параметрів з урахуванням роботи в

окислювально-відновних середовищах при підвищених температурах. До параметрів, що визначають цю стабільність, відносяться температурні коефіцієнти розширення (ТКР) матеріалів, адгезія матеріалів, робота виходу матеріалів для отримання мінімального значення бар'єра Шоттки при їх контакті.

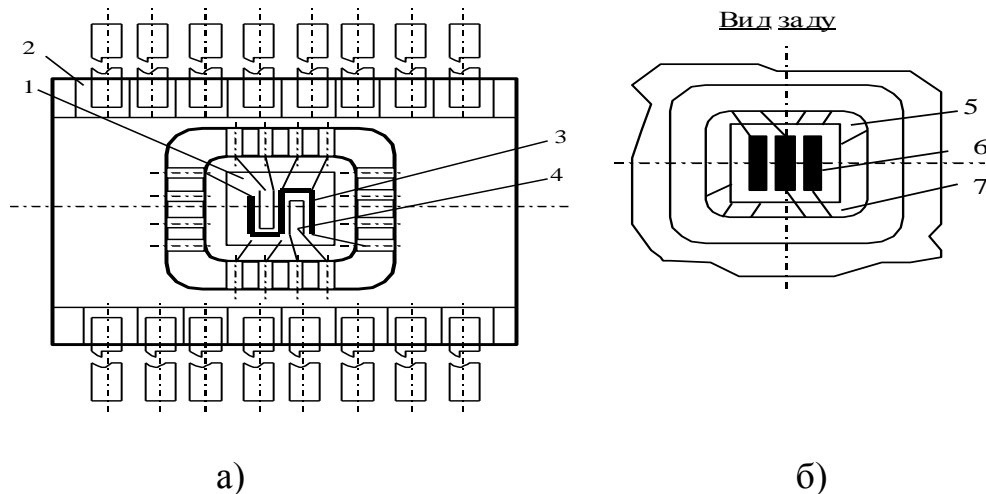


Рисунок 2.24 – Типова конструкція напівпровідникового плівкового сенсора: 1 – модуль; 2 - корпус; 3 - нагрівач; 4 - терморезистор; 5 - чутливий елемент; 6 - електроди; 7 – виводи

Як показує досвід, відтворюваність і стабільність електрофізичних властивостей плівок багато в чому визначаються правильним вибором матеріалу підкладки. Він повинен мати невелику питому електропровідність і хімічну інертність, високу діелектричну міцність і теплопровідність, хімічну і фізичну стійкість при термообробці у вакуумі або на повітрі, коефіцієнт теплового розширення, близький до коефіцієнта напилених шарів, шорсткість не нижче за 10 класу чистоти, бути дешевим. З полікристалічних підкладок вказані вимоги задовольняє полікор, що містить 90 % оксиду алюмінію.

Матеріал підкладки і попередня обробка її поверхні багато в чому визначають процес формування плівок і їх адгезію. Перед напилюванням плівок елементів сенсора необхідно провести комплексну обробку поверхні підкладки (очищення хімічним розчинником, термообробку) при високій температурі, іонне бомбардування в плазмі аргону або іншого інертного газу).

Матеріали, що використовуються для виготовлення нагрівача, терморезисторів і електродів, повинні відповідати таким основним вимогам: високої електропровідності; співмірності їх КТР з КТР підкладки і ЧЕ; здатності

розпилюватися при порівняно невисокій температурі; хорошій адгезії до матеріалу ЧЕ і підкладки; високої корозійної стійкості, термостійкості; низької здатності до рекристалізації під впливом високих температур; можливості приварювання виводів; високої механічної міцності; не взаємодіяти з навколишнім середовищем. Крім того, потрібно, щоб матеріали нагрівача і терморезистора мали високу теплопровідність для забезпечення швидкого прогрівання сенсора і лінійність температурного коефіцієнта опору (ТКО) для забезпечення однакової чутливості терморезистора до температури у всьому діапазоні температур, що досліджується. Процес нанесення матеріалів нагрівача і терморезистора повинен бути сумісний з сучасними методами фотолітографії. Необхідно, щоб матеріали легко взаємодіяли з реактивами, що використовуються для травлення.

У залежності від робочої температури для контактних площадок, терморезистора і нагрівача застосовують різні матеріали. Так, для $T < 573$ К використовують нікель (таблиця 3.3), що має хороші адгезійні властивості. Лінійна залежність $R=f(T)$ у цьому випадку спостерігається лише до $T \approx 573$ К. На лінійній ділянці спостерігається досить високе значення ТКО, що важливо при використанні нікелю в якості терморезистора. Застосування нікелю обмежене, оскільки при $p_{O_2} \approx 10^{-2}$ Па спостерігається його інтенсивне окислення і порушення адгезії до підкладки.

Таблиця 2.3. – Характеристики матеріалів елементів напівпронілкових сенсорів

Матеріал	Теплопровідність Вт/м*К	Питомий опір, Ом·м	ТКО, К ⁻¹	КТР, К ⁻¹	Питом а теплопровідність Дж/	Температура плавлення, К	Густина, кг/м ³	Стала ґратки, $a \cdot 10^{10}$, м
Полікор	16.66-29.3	$10^{11} - 10^{13}$	-	$7 \cdot 10^{-6}$	0.838	2320	$(3.7-3.9) \cdot 10^3$	7.9
Молібден	$9.1 \cdot 10^4$	$5.15 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$	0.251	2893	$10.2 \cdot 10^3$	3.1
Хром	$3.8 \cdot 10^4$	$14 \cdot 10^{-8}$	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$6.5 \cdot 10^{-6}$	-	2163	$7.19 \cdot 10^3$	2.9
Платина	$4 \cdot 10^4$	$9.4 \cdot 10^{-8}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	$(8.9-10.2) \cdot 10^{-6}$	0.133	2052	$21.5 \cdot 10^3$	3.9
Нікель	-	-	$0.1 \cdot 10^{-3}$	$16.5 \cdot 10^{-6}$	0.439	1702	$8.91 \cdot 10^3$	-

При $T < 1073$ К найдоцільніше застосовувати молібден, залежність опору від температури для якого лінійна до $T = 1073$ К, ТКО становить приблизно 1,1

K^{-1} . При $T > 1073$ К молибден окислюється, і його опір змінюється. В цьому випадку необхідно використати багатошарові композиції з декількох матеріалів: нижній шар товщиною 10...20 нм дозволяє забезпечити необхідну адгезію до підкладки, верхній шар товщиною 300...800 нм - високу провідність, можливість припаювання і приварювання виводів. Як матеріал адгезійного шару можуть, служити молибден, титан, ванадій, хром, цирконій, тантал і ніобій, як провідний шар платина, золото, срібло, мідь і алюміній.

Металургійна стабільність багатошарової системи визначається характером діаграми фазової рівноваги металів, швидкістю їх взаємної дифузії, адгезією одного до іншого. Існує два підходи до вибору багатошарової системи: матеріали, що створюють при безпосередньому контакті безперервний ряд твердих розчинів з високою швидкістю дифузійного «розмиття» меж (рис.2.25), і бінарні композиції з мінімальною швидкістю взаємної дифузії, які не створюють проміжних фаз в температурному діапазоні роботи сенсорів (рис.2.26). З врахуванням вимог до матеріалів підкладки, нагрівача і терморезистора найчастіше використовують такі багатошарові системи на полікорі: оксид алюмінію – молибден, оксид алюмінію – платина, оксид алюмінію – молибден – платина, оксид алюмінію – молибден – хром – платина. Характеристики цих матеріалів наведені в табл. 2.3.

Система оксид алюмінію - молибден Al_2O_3 - Mo може використовуватися при робочих температурах сенсорів до 1273 К, оскільки після термообробки протягом 8 год при $T = 1073$ К механічна цілісність плівки молибдену не порушена, що свідчить про хорошу адгезію, КТР матеріалів близькі, отже, температурні напруження в плівці при нагріванні незначні.

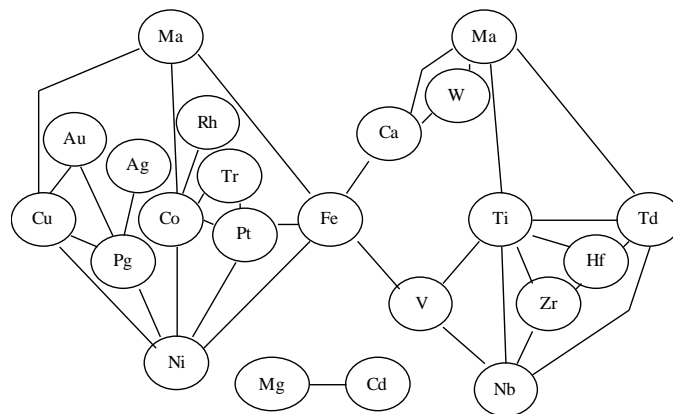


Рисунок 2.25 – Бінарні металеві композиції з необмеженою розчинністю (суцільною лінією показані системи з переходом без порушення гомогенності; пунктирною - системи з розчинністю в широкому діапазоні температур)

У системі оксид алюмінію - платина $Al_2O_3 - Pt$ ТКО платини лінійний до $T=1273$, при більш високих температурах платина випаровується, і її опір змінюється. Після термообробки при $T=1073$ К протягом 8 год спостерігається погана адгезія платини до полікору, і приварювання виводів проходить до відшарування плівки платини внаслідок низької механічної міцності системи.

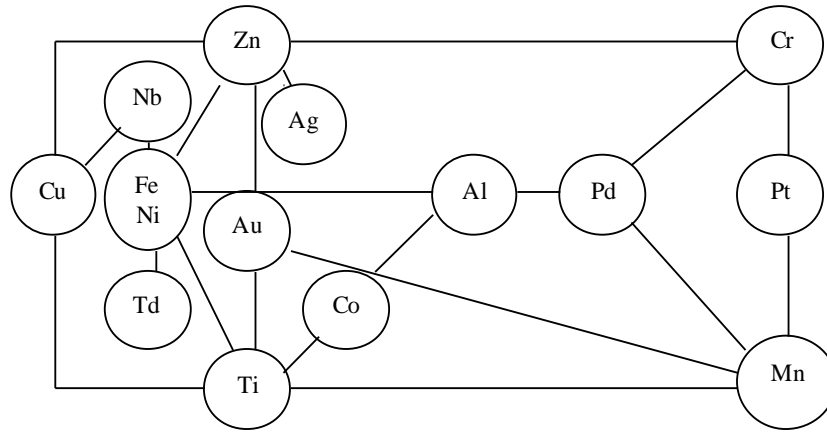


Рисунок 2.26 – Бінарні металеві композиції з мінімальною швидкістю взаємної дифузії металів

При взаємодії молибдену і платини в системі оксид алюмінію - молибден - платина $Al_2O_3 - Mo - Pt$ утворюються обмежені тверді розчини і сполуки. Розчинність платини в молибдені незначна. При $T=1273$ К вона становить 25 %. У разі дифузійної взаємодії молибдену і платини при $T > 1273$ К відбувається утворення крихких інтерметалевих фаз $MoPt$, що погіршують зчеплення плівок з підкладкою, внаслідок чого відбувається руйнування плівок. Ця система може використовуватися при температурах до 1273 К.

При температурі вище за 1273 К застосовується система оксид алюмінію - молибден - хром - платина. Хром використовується в якості бар'єрного шару між молибденом і платиною. Система хром-платина утворює обмежені тверді розчини і сполуки. Розчинність платини в хромі при $T=1173$ К становить 2,5 %, розчинність хрому в платині при $T=1273$ К - 71 %. Система хром-молибден утворює безперервні тверді розчини, розчинність хрому в молибдені і молибдену в хромі становить 100 %.

При виборі матеріалів виводів потрібно враховувати можливість зварювання або паяння, а також забезпечення електропровідності контактів. Для з'єднання виводів і плівкових сенсорів рекомендується застосовувати дріт із золота і платини діаметром 30 ...70 мкм.

У разі вибору корпусу для кріплення модуля сенсора необхідно враховувати механічну міцність сенсора в зборі з корпусом, термостійкість і

мінімальне газовиділення при робочих температурах і тиску, відсутність клейових з'єднань, наявність вікна з розмірами, близькими до розмірів модулів, що дає можливість розварювати модуль сенсора з обох сторін.

Конструкції типових напівпровідникових тонкоплівкового та товстоплівкового сенсорів газу показані на рис.2.27.

На робочому боці напівпровідникового сенсора розташовані чутливий елемент та контактні площадки для виводу сигналу, на протилежному боці - нагрівач і два терморезистори. На рис.2.28. показаний модуль сенсора з різними варіантами топології.

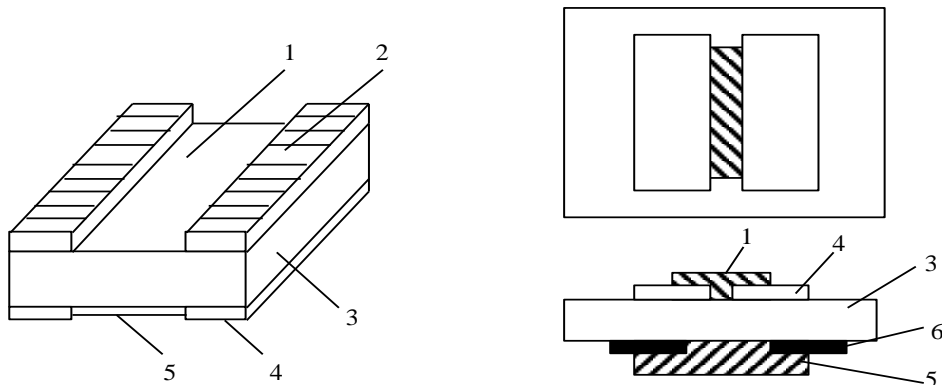


Рисунок 2.27 – Конструкції напівпровідникових плівкових сенсорів газу:
а) тонкоплівковий; б) товстоплівковий; 1- напівпровідник; 2,4,6- електроди; 3 - підкладка; 5 – нагрівач

Застосування техніки фотолітографії при серійному виробництві плівкових сенсорів дозволяє отримати високу точність при формуванні рисунка елементів. виконувати модуль розміром 1 мм^2 .

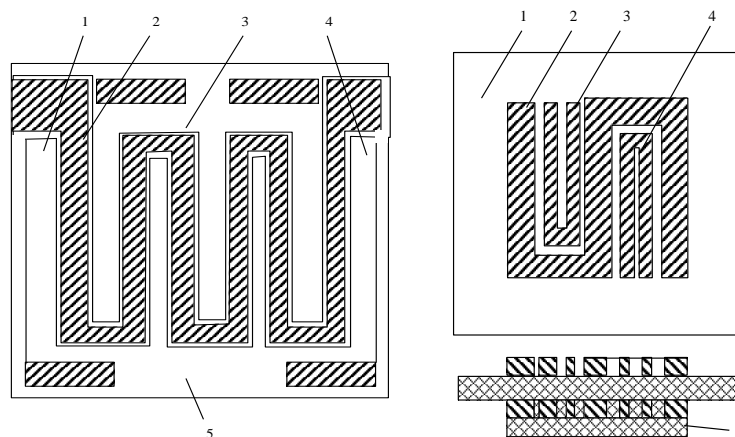


Рисунок 2.28 – Модулі напівпровідникового плівкового сенсора з різними варіантами топології: 1- підкладка; 2 - нагрівач; 3,4-терморезистори; 5 - чутливий елемент

Розглянута конструкція уніфікована для виготовлення сенсорів парціального тиску різних газів. При створенні сенсора необхідно провести вибір матеріалу ЧЕ, який має необхідну чутливість і селективність до газу, що вимірюється, а також визначити робочу температуру сенсора, яка забезпечує задані метрологічні характеристики матеріалів ЧЕ напівпровідникових сенсорів, що використовуються для аналізу кисню, водню, оксидів вуглецю і пари води.

Сенсор розглянутої конструкції дозволяє перетворювати парціальний тиск газу у вихідну величину - зміну опору ЧЕ або ЕРС, встановлювати і стабілізувати температуру ЧЕ, підключати перетворювач до інформаційно-вимірювальної системи. До переваг уніфікованого сенсора можна віднести мінімальні масогабаритні характеристики (маса в корпусі до 1 г, розміри сенсора в корпусі 18x12x2,5 мм), мінімальне енергоспоживання (до 1Вт), незначне тепловідведення на елементах монтажу, широкий діапазон робочих температур.

Такі уніфіковані сенсори можуть бути використані для вимірювань полів парціального тиску кисню в суцільних вакуумних системах і в автоматизованих системах керування різними технологічними процесами. Експлуатаційні і метрологічні характеристики сенсорів залежать від вибору матеріалів елементної бази.

Підкладка перетворювача виконується з газонепроникної, електроізоляційної і теплопровідної кераміки (глинозему, силікату алюмінію, алюмінату магнію, форстериту, цирконату кальцію, кварцу, оксиду кремнію), металів (неіржавіючої сталі або платини, титана, золота, срібла, нікелю, сплавів міді) або з кермету. Вона може складатися з двох частин, між якими вміщують нагрівач.

Нагрівач крім забезпечення необхідної температури виконує знегажування сенсора перед початком його експлуатації. Його виконують з металів з високим питомим опором - платини, вольфраму, молібдену, паладію, танталу або сплавів цих металів. Звичайно він має М- або S-подібну форму.

Технологія виготовлення напівпровідникових сенсорів газу. Вибір технології виготовлення напівпровідникових сенсорів газу зумовлюється специфікою і областю їх застосування, експлуатаційними параметрами і вартістю продукції.

Для побудови і виготовлення напівпровідникових сенсорів газу найчастіше застосовуються чотири технології:

- керамічна технологія (технологія спікання);
- тонкоплівкова технологія;
- товстоплівкова технологія;

- низькотемпературна керамічна технологія (Low Temperature Cofiring Ceramics(LTCC) - технологія).

Керамічні сенсори. Ця технологія є найбільш ранньою з вищезгаданих. На сьогодні ці сенсори є найбільш розповсюдженими у світі. Типова конструкція керамічного сенсора газу показана на рис.2.29.

Несучим елементом сенсора є керамічна трубка з внутрішнім діаметром порядку 1мм, яка виготовляється з кераміки Al_2O_3 з високою теплопровідністю. На цю трубку наносяться електроди з золота чи платини. Електроди можна наносити шляхом випалювання відповідної металічної пасти. Далі на виготовлену таким чином трубку наноситься шар керамічної пасти (SnO_2). Після її нанесення на підкладку проводиться процес спікання при температурі 970-1270 К в атмосфері повітря. Всередині трубки знаходиться платинова нагрівна спіраль, завдяки чому сенсор під час роботи нагрівається до відповідної температури 470-620 К. До електродів прикріплюються виводи, які своїми кінцями приєднуються до відповідних кінцівок корпусу.

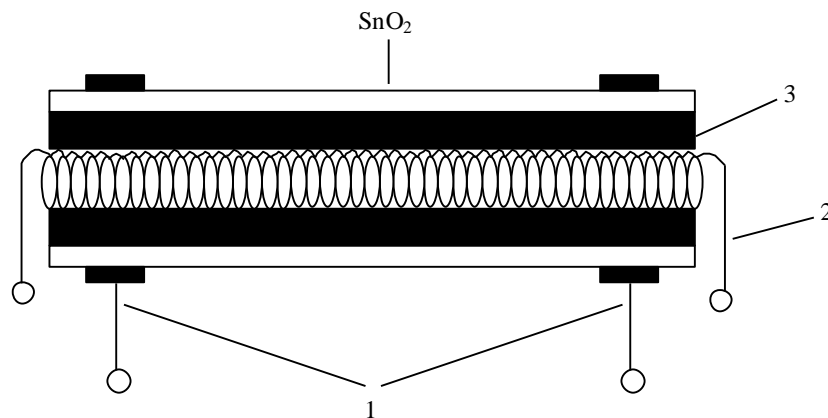


Рисунок 2.29 – Конструкція керамічного сенсора: 1 - електроди; 2 – нагрівач; 3 - керамічна трубка

На рис.2.30 показана зміна провідності в часі для типового керамічного сенсора у синтезованому повітрі у присутності CO різної концентрації при постійній температурі.

Інші методи виготовлення керамічних сенсорів представлено на рис.2.31 і 2.32.

В сенсорі, показаному на рис.2.32, дріт із сплаву одночасно виконує роль електрода і нагрівача. Цей тип виконання, однак, застосовується значно рідше, тому що сенсор внаслідок своєї специфічної будови вимагає великої кількості активного матеріалу (невигідне відношення поверхні до об'єму), що призводить до неефективного використання, а в результаті до зменшення його чутливості.

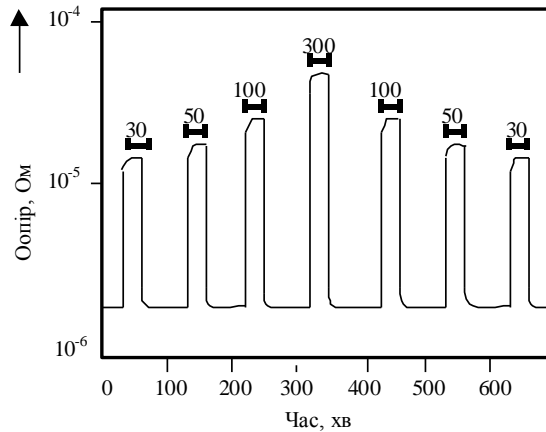


Рисунок 2.30 – Зміни опору в залежності від часу керамічного сенсора у синтезованому повітрі у присутності CO різної концентрації при постійній температурі

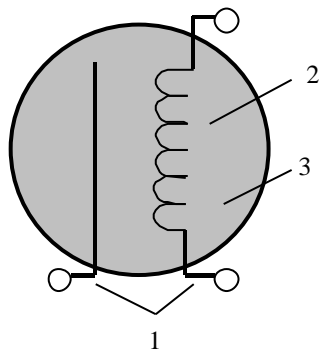


Рисунок 2.31 – Конструкція керамічного сенсора у вигляді таблетки: 1 - електроди; 2 - нагрівач; 3 - таблетка SnO₂

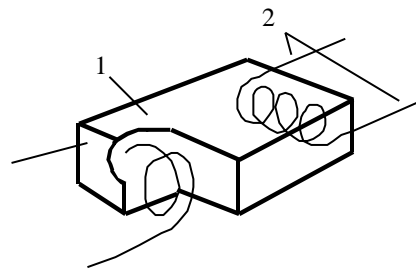


Рисунок 2.32 – Сенсор на основі SnO₂: 1- чутливий матеріал; 2- дріт (сплав Ir-Pt), який виконує ролелектрода і нагрівача

Тонкоплівкові сенсори. Оскільки процеси зміни провідності в тонкоплівкових структурах відбуваються на межі між газовою фазою і твердим тілом чутливого елемента, особлива увага приділяється якості поверхні окислу. Внаслідок вигідного відношення поверхні до об'єму тонкі плівки окислів металів найбільше придатні для виготовлення сенсорів.

При створенні тонкоплівкових сенсорів повною мірою можуть бути використані методи і прийоми технології мікроелектроніки: вакуумне напилювання, фотолітографія, осадження плівок окислів металів різноманітними методами. Цей тип сенсорів також найбільш перспективний із погляду підвищення продуктивності при виготовленні чутливого елемента, зменшення його розмірів і споживаної потужності.

Для створення напівпровідникових сенсорів газів використовуються різноманітні матеріали (SnO_2 , Zn , V_2O_5 , In_2O_3 , Co , Mg тощо), проте основним матеріалом вважається SnO_2 . Плівки SnO_2 мають високі хімічну стабільність, механічну міцність, термостійкість, високу адгезію до скла й інших підкладок. Зміною умов осадження, підбором плівкоутворюючих сполук і легуванням можна одержувати плівки на основі SnO_2 з питомим опором від $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \cdot 10^9$ Ом*см. Шари SnO_2 , вирощені різними методами, мають великий розкид електричних параметрів, що пов'язано з типом структури (аморфна або полікристалічна) і розміром окремих кристалітів плівки. Широкий діапазон розмірів одержуваних кристалів (від одиниць до декількох сотень нанометрів) впливає на електричні властивості SnO_2 , зокрема на рухливість носіїв заряду, що може змінюватися від декількох одиниць до $100 \text{ см}^3 / (\text{В} \cdot \text{С})$.

Як підкладка найчастіше використовується Al_2O_3 , SiO_2 або ферит. Технологічний процес починається з дуже важливої операції, а саме, очистки підкладки, від якої залежить адгезія шарів сенсора.

Основними методами нанесення чутливих покриттів для напівпровідникових тонкоплівкових сенсорів є термічне випаровування, вакуумне напилювання, пульверизація та хімічне осадження з газової фази.

Метод, термічного випаровування металу у вакуумі з наступним його окисленням на повітрі є одним із перших методів одержання плівок окислів металів. Тонкі металоокисні плівки наносять термічним випаровуванням металу в повітрі при тиску приблизно $1,32 \cdot 10^{-4}$ Па на діелектричні підкладки. Потім отриману плівку металу, наприклад, цинку, окисляють при температурі 770К. Для стабілізації її параметрів проводять подальшу термообробку при температурі 820...970 К. Товщина осадженої плівки - 0,1...1,0 мкм, опір - порядку декількох МОм. Найбільша зміна опору для такої плівки Zn в присутності парів $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ спостерігається при температурі 670-770 К. Оптимальним режимом отримання плівок SnO_2 товщиною порядку 1 мкм є: температура окислювання 720...740 К, час окислювання 2,5 години, відносна вологість повітря 60-70%. Для зменшення сталої часу сенсора проводиться активація отриманої тонкої плівки окислу металу. Зазвичай використовують вакуумне напилювання платини з нагрітої платинової нитки. Товщина осаджених плівок платини - від 1/10 до 10 моношарів, один моношар відповідає середній поверхневій густоті атомів $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Внаслідок ряду суттєвих недоліків цей метод нанесення плівок окислів металів широко не застосовується. Більш відомі його модифікації, зокрема, реактивне термічне випаровування, яке значно покращує електрофізичні параметри плівок на основі SnO_2 .

Відомий також метод, що дозволяє одержувати ультрадрібні частинки осажденної речовини: так званий метод випаровування в газі. У атмосфері реактивного газу при тиску $13,3 \dots 13,3 \cdot 10^3$ Па матеріал нагрівається до випаровування, атоми речовини, що випаровується, зустрічаються з залишковими атомами газу, в результаті чого утворюються ультрадрібні частинки матеріалу, кожна з яких являє собою кристал із середнім розміром $0,001 \dots 0,100$ мкм. Отримана плівка має надзвичайно розвинену поверхню, тому подальша термообробка не проводиться.

Плівки SnO_2 можна одержувати катодним розпиленням металевого олова. Цей спосіб передбачає створення плазми в середовищі інертного газу, наприклад, аргону, при тиску у вакуумній камері від 50 до 102 Па. До катода кріпиться мішень, до анода - підкладка.

Відомо два варіанти катодного розпилення, що відрізняються природою прикладеної напруги - діодне і височастотне (ВЧ).

При діодному розпиленні між анодом і катодом прикладена постійна напруга; для нанесення шару SnO_2 необхідно проводити процес при залишковому тиску кисню. Проте цей метод не одержав широкого поширення, оскільки швидкість росту плівок SnO_2 невелика (приблизно $1,7$ нм/хв) і можна використовувати тільки мішені з провідних матеріалів.

Більш висока швидкість нанесення шарів забезпечується при ВЧ напилюванні. У ньому випадку між анодом і катодом прикладається змінна ВЧ напруга. ВЧ напилювання дозволяє використовувати непровідні мішені, наприклад, спресовані порошки окису олова, окису індію або їхньої суміші. Температуру нанесення плівок можна змінювати в інтервалі $570 \dots 870$ К. Швидкість напилювання, що залежить, в основному, від прикладеної напруги, парціального тиску кисню й аргону, може досягати 800 нм/хв. Провідність плівок SnO_2 змінюється в діапазоні $10^{-9} \dots 10^2$ Ом^е*см⁻¹ (рис.2.33). Цей метод дозволяє осаджувати як чисті, так і леговані індієм, кадмієм і сурмою плівки SnO_2 .

Модифікацією ВЧ напилювання є реактивне ВЧ розпилення, що здійснюється в промисловій триелектродній системі. Процес проводиться в плазмі аргону високої чистоти і кисню. Перед напилюванням створюється вакуум $6,65 \cdot 10^{-5}$ Па; під час напилювання вакуум підтримується на рівні $3,3$ Па. Мішень являє собою спресований диск із порошку SnO_2 високої чистоти (99,99%). Відстань між підкладкою і мішенню - 7 см, температура підкладки $370 \dots 720$ К. Для стабілізації параметрів окислу проводиться його термообробка на повітрі протягом 2 годин при температурі $620 \dots 720$ К.

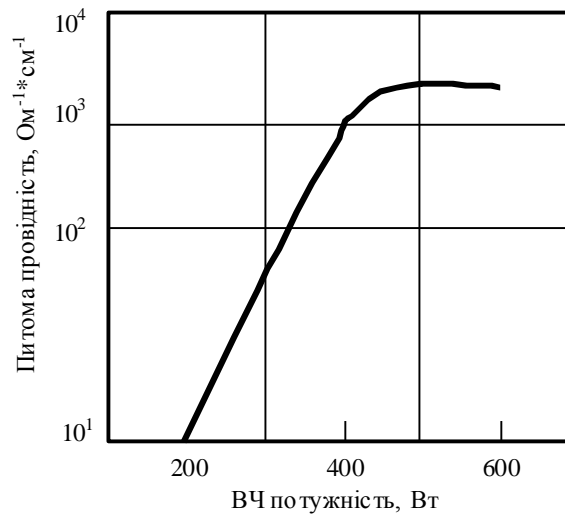


Рисунок 2.33 – Залежність питомої провідності від потужності ВЧ розряду (товщина плівки - 700 нм, концентрація кисню а плазмі – 1,2%)

Середній розмір зерна для плівок товщиною 0,6 мкм, отриманих реактивним ВЧ розпиленням, дорівнює 0,04 мкм, для плівок товщиною 0,04 мкм – 0,020...0,025 мкм із коливаннями від 0,008 до 0,025 мкм. Дифракційний аналіз показав, що плівки, незалежно від типу підкладки, являють собою неперервні полікристалічні утворення без якої-небудь переважаючої орієнтації.

Питомий опір плівок залежить від вмісту кисню в плазмі під час осадження (рис.2.34). Низька величина питомого опору плівок, осаджених у чистому аргоні, зумовлена високою концентрацією кисневих вакансій у ґратці. Максимум кривої відповідає повному заповненню цих вакансій. Відомо, що провідність полікристалічних плівок залежить від величини потенціального бар'єра між сусідніми зернами, що, у свою чергу, викликано різним складом зерен, що контактують. Висока провідність плівок, осаджених у чистому кисні пов'язана зі зменшенням густини станів у забороненій зоні. Більшу однорідність за складом мають плівки, отримані в чистому кисні. Крім того, ці плівки характеризувалися найбільшою стабільністю параметрів.

Одним із ефективних методів нанесення плівок окислів металів є магнетронне розпилення. При негативній напрузі на катоді (700...900 В) поблизу його поверхні створюється розряд плазми (рис.2.35). Під впливом магнітного поля вільні електрони здійснюють коливальні рухи по спіральній траєкторії. В результаті захоплення електронів плазмою збільшується можливість їхнього зіткнення з атомами залишкових газів, а інтенсивність розряду зростає на два порядки в порівнянні зі звичайними катодними системами; швидкість осадження на підкладці досягає 210 нм/хв.

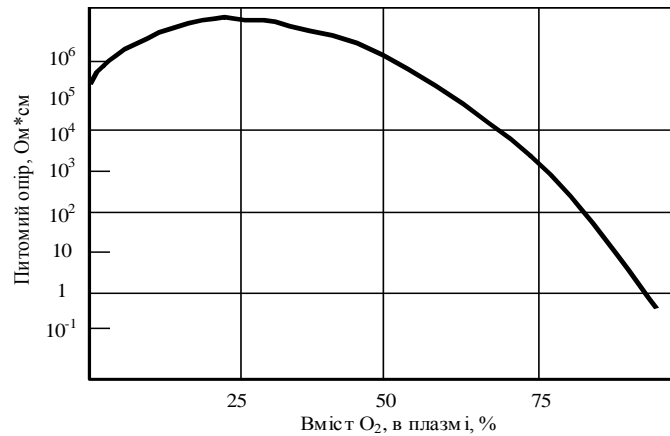


Рисунок 2.34 – Залежність питомого опору плівки при $T = 298 \text{ K}$ від вмісту кисню в плазмі під час реактивного напилювання

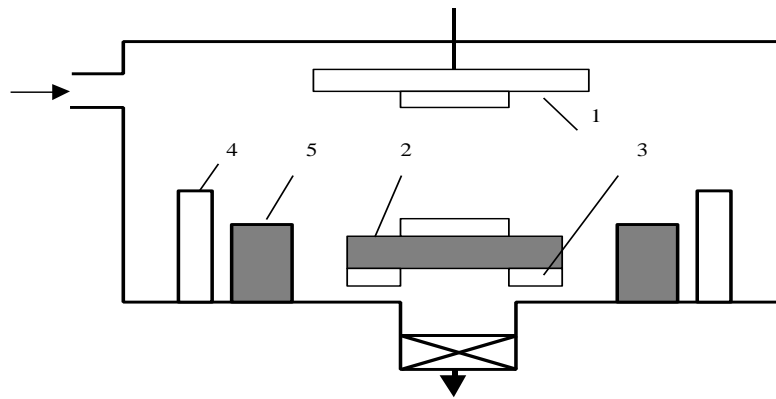


Рисунок 2.35 – Схема реакційно-розрядної камери магнетронного напилювання:

1 - підкладкотримач; 2 – катод; 3 - постійні магніти; 4 - захисний циліндр; 5-анод
Існують два різновиди цього методу: магнетронне розпилення на змінному і постійному струмі

Плівки SnO_2 , нанесені в чистому аргоні при температурі 670 K і тиску $4 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ мають полі кристалічну структуру типу рутилу з площиною $\langle 111 \rangle$, паралельну поверхні підкладки. З ростом температури підкладки і концентрації кисню до 10% збільшується інтенсивність рефлексу $\langle 101 \rangle$, який є характерним для плівок SnO_2 . Залежність їхніх електричних властивостей від парціального тиску кисню в камері (рис.2.36) пов'язана зі зміною числа вакансій і надлишком металевих іонів внаслідок нестехіометричного складу плівки. Рухливість носіїв заряду різко зростає зі збільшенням концентрації кисню внаслідок зменшення кількості фази Sn і збільшення ступеня кристалічності структури плівки. Максимальна рухливість носіїв заряду спостерігається для плівок із явно вираженою орієнтацією $\langle 101 \rangle$.

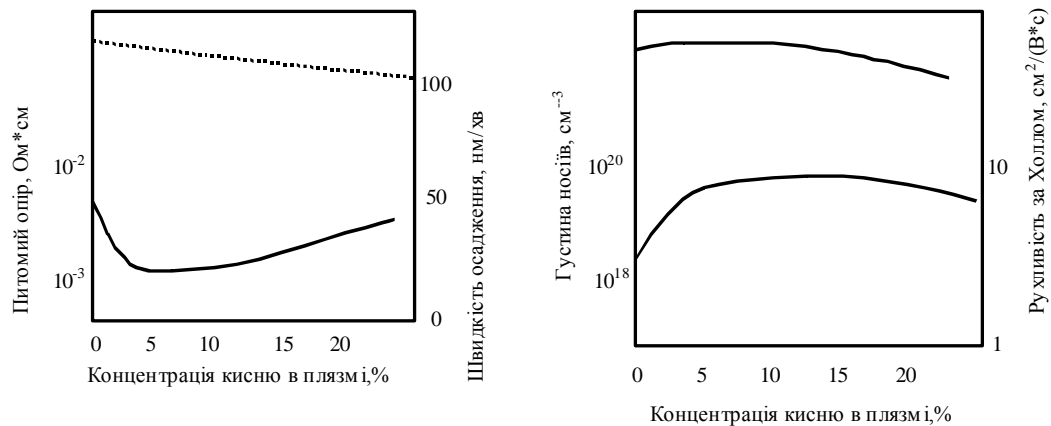


Рисунок 2.36 – Залежність швидкості осадження й електричних параметрів плівок SnO₂ від концентрації O₂ у плазмі; вміст сурми в мішені 3.5 ат %, температура підкладки =610 К; P=0.4 Па; U_{вч}=1.75кВ

Всі фізичні методи нанесення окисних плівок мають недоліки, зумовлені наявністю плазми в робочому обсязі камери та високою вартістю обладнання, що використовується. Це викликало бурхливий розвиток аерозольних методів отримання плівок на основі окису олова, оснований на розкладанні при високій температурі (720-970К) розчину хлориду або металоорганічної сполуки (МОЗ) олова на поверхні підкладки (рис.2.37). Як вхідні МОЗ використовуються тетраалкоксипохідні олова. Пульверизація розчину відбувається під впливом інертного газу, так що розчин переноситься до поверхні підкладки у вигляді дрібних крапель. При цьому сопло пульверизатора переміщується вздовж поверхні підкладки, нагрітої до високої температури.

Змінюючи параметри процесу (швидкість подачі розчину, концентрацію сполук олова і легуючих добавок, температуру підкладки), можна одержувати шари з різноманітними електрофізичними характеристиками. В осадженні беруть участь краплі рідини розчину, складові частини якого можуть перейти в газоподібний стан до того, як досягнуть поверхні підкладки, або ж прореагувати на ній після розбризкування, що суттєво впливає на властивості одержуваних плівок. Швидкість осадження плівок окису олова методом пульверизації досить висока й складає в середньому 100 нм/хв. Цей метод дозволяє відносно просто одержувати плівки з композиційних і легованих окислів, наприклад, SnO₂, Sb, а також складні шаруваті структури.

Недоліком методу є порівняно мала продуктивність і велика витрата реагентів у порівнянні з методами вакуумного напилювання та хімічного осадження з газової фази. Висока температура процесу створює умови для виникнення великих внутрішніх напруг у плівках. Питомий опір плівок окису

олова для відносно низької температури осадження (менше 570 К) великий внаслідок аморфної структури плівки і пов'язаної з цим малої концентрації носіїв заряду та їх низької рухливості. При підвищенні температури збільшення розмірів кристалітів призводить до росту провідності плівок. Проте при дуже високій температурі підкладки (вище 720) питомий опір зазвичай зростає, що пояснюється сильним забрудненням лужними металами з матеріалу підкладки або зміною стехіометрії складу шару. Основним недоліком аерозольних методів нанесення плівок на основі окису олова є великий розкид параметрів одержуваних шарів.

Одним з перспективних методів одержання плівок на основі SnO_2 , який був розроблений спеціально для виготовлення напівпровідникових тонкоплівкових сенсорів газів на керамічній основі, є так званий метод занурення. Підкладку занурюють у розчин тетраалкоксипохідного олова (зазвичай тетрабутоксидолова) у розчиннику, що забезпечує необхідні плівкоутворюючі властивості і містить необхідні легуючі добавки; після підсушування сформовану тонку плівку відпалюють при температурі 750 К. При цьому відбувається розкладання МОЗ олова до SnO_2 . Різновидністю даного способу є метод, оснований на використанні дуже в'язких суспензій, тобто паст, які наносять на підкладку тим або іншим способом; термообробку проводять аналогічним способом.

Широке використання для одержання шарів окислів металів знаходять хімічні методи осадження з газової фази. При цьому реагент у вигляді парогазової суміші подається в реакційну камеру (рис. 3.38). У процесі хімічного осадження з газової фази ламінарний потік інертного газу-носія цілком покриває підкладку й утворює над нею граничний шар, у якому газ практично не переміщується.

Швидкість осадження в даному випадку залежить від швидкості дифузії реагентів через граничний шар. На поверхні зразка відбуваються хімічні реакції з утворенням окислу металу. Як реагенти використовуються МОЗ олова. Окислювачами служать кисень, вода або перекис водню. Сполуки олова легко переводяться в газоподібний стан при порівняно низьких температурах у випадку використання МОЗ або при більш високій температурі коли використовуються хлориди олова. Як МОЗ застосовуються також дибутилдіацетатолово, причому легування сурмою здійснюється спільним піролізом із пентахлоридом сурми, тетраметилолова та легуючих добавок триметилсурми, фосфіну або арсину.

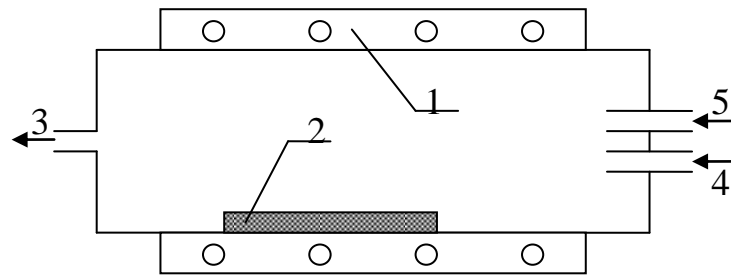
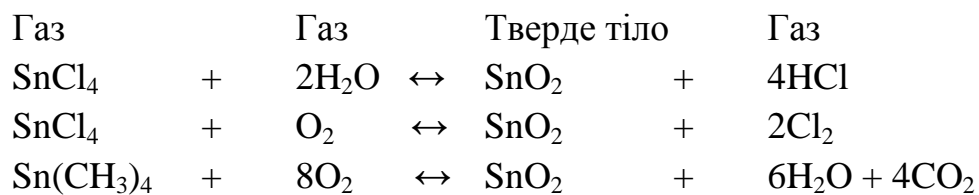


Рисунок 2.38 – Схема методу хімічного осадження плівок SnO_2 із газової фази: 1 – пічка; 2 – підкладка; 3 – відведення продуктів реакції; 4 – $(\text{SnCl}_4, \text{InCl}_3, \text{MO}_3) + \text{N}_2$; 5 – $(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}\dots) + \text{N}_2$

Розглянуті MO_3 олова – технологічно зручні рідини з відносно високим тиском пари при кімнатній температурі, тому перенесення їхніх парів у реакційну камеру достатньо простий. Деякі результуючі рівняння реакції одержання двоокису мають вигляд:



Зміною умов осадження, підбором вхідних сполук і легуванням можна отримати опори плівок SnO_2 у діапазоні від $1,5 \cdot 10^{-1}$ до $2,5 \cdot 10^9$ Ом*см. Швидкість нанесення плівки осадженням із газової фази зазвичай вища, ніж при вакуумному розпиленні, і складає в середньому 20 – 100 нм/хв і навіть порядку 1000 нм/хв при температурі 870 К.

На кінцевому етапі на активний шар наносяться вимірювальні електроди і електроди для підведення живлення до нагрівача (рис. 2.39).

Ще одним прикладом конструкції напівпровідникового сенсора газу на основі тонкоплівкової технології є сенсор на кремнієвій підкладці (рис. 2.40).

Обидві сторони Si -підкладки кремнію піддаються типовій технологічній обробці, характерній для монолітних схем (фотолітографія, травлення тощо). Активний шар SnO_2 напилюють на платинові електроди у визначених місцях з використанням масок відповідного типу. Шари SiO_2 виконують роль ізоляції між кремнієвою підкладкою і електродами.

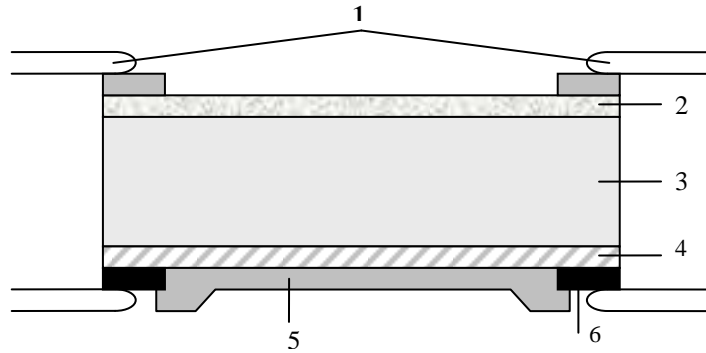


Рисунок 2.39 – Приклад конструкції тонкоплівкового сенсора газу: 1 – золоті виводи; 2 – SnO_2 ; 3 – підкладка; 4 – нагрівач (RuO_2); 5 – ізоляційний шар; 6 – електрод нагрівача (Pd-Ad)

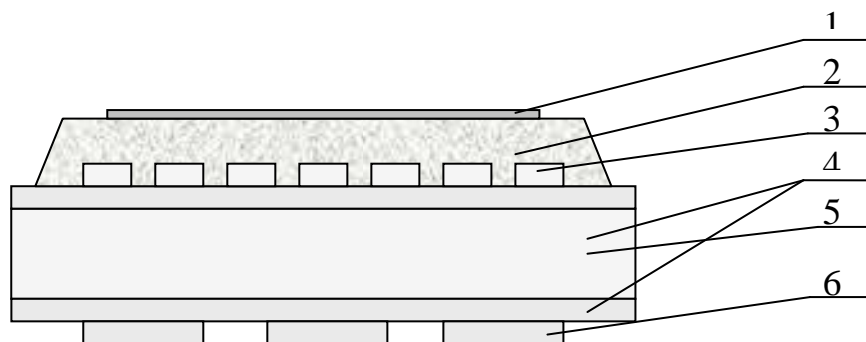


Рисунок 2.40 – Конструкція тонкоплівкового сенсора газу на підкладці з кремнію: 1 – каталізатор; 2 – активний шар SnO_2 ; 5 – підкладка Si; 6 – платиновий нагрівач

Товстоплівкові сенсори. Товстоплівковий газочутливий сенсор складається з діелектричної підкладки, плівки чутливого матеріалу і електродів. За способом кріплення електродів їх можна розділити на три типи, які вибираються для отримання потрібних характеристик (рис. 2.41).

На рис. 2.42 схематично показані основні процеси виготовлення товстоплівкових сенсорів.

Верхній електрод у сенсорів з „сендвіч” – структурою відпалюється одночасно з матеріалом сенсора, оскільки плівка чутливого шару після відпалу стає пористою і виникає небезпека короткого замикання при нанесенні провідникової пасти. Відпалювання здійснюється при температурі 970-1120 К. Характеристики сенсорів значною мірою залежать від температури відпалювання, яка визначається матеріалом сенсора. Температуру відпалювання для електродів в сенсорах планарної конструкції і типу „тандем” та нижнього електрода сенсора типу „сендвіч” бажано вибрати на 320 К вище температури відпалу матеріалу сенсора.

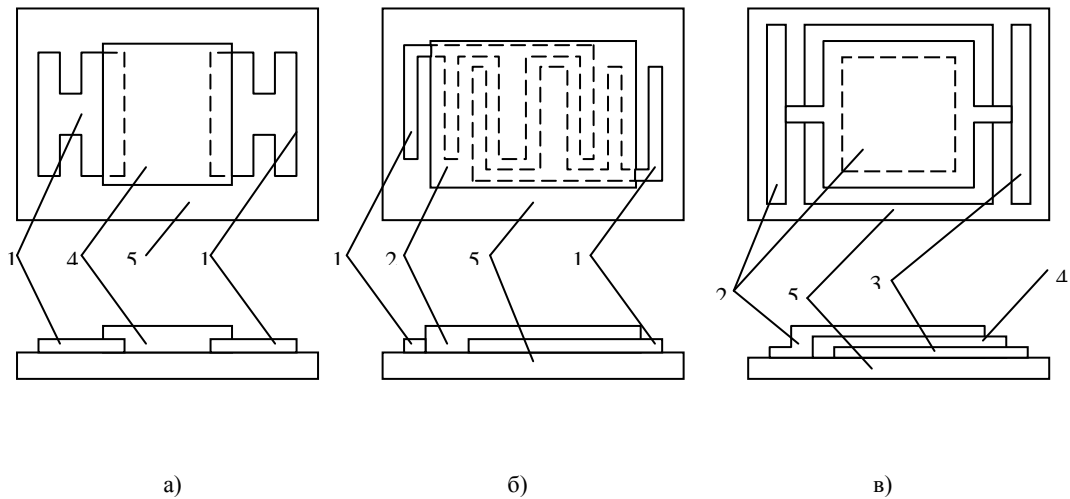


Рисунок 2.41 – Основні структури товстоплівкових сенсорів: а – планарна; б – „тандем”; в – „сендвіч”; 1 – електрод; 2 – верхній електрод; 3 – нижній електрод; 4 – чутливий матеріал; 5 – підкладка (Al_2O_3)

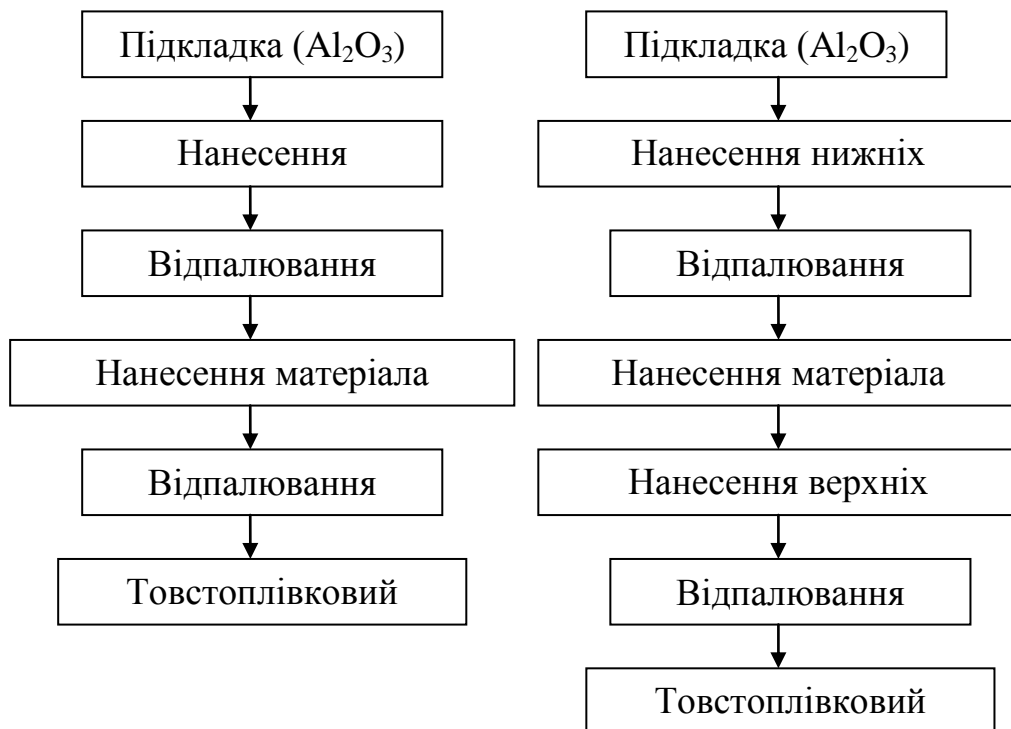


Рисунок 2.42 – Схеми основних процесів виготовлення товстоплівкових сенсорів планарної конструкції (а) і „сендвіч” – типу (б)

Як матеріал електродів часто використовується система Ag-Pd; можуть також використовуватись системи з платиною, золотом, сріблом, міддю, нікелем і оксидом рутенію. Всі ці матеріали використовуються у вигляді паст. Багато напівпровідників, що використовуються в сенсорах, мають вищу температуру спікання, ніж у традиційній товстоплівковій технології. В процесі відпалювання напівпровідники формуються не у вигляді суцільної структури з

комірками, а розсіюються в отриманій склоподібній фазі. Тому при утворенні плівки сильно зростає її питомий опір та з'являється нелінійна залежність струму від напруги за рахунок тунелювання на границі зерен напівпровідника. Цей недолік частково усувається при легуванні плівок металами.

Товсті плівки використовуються при виготовленні газових сенсорів як зв'язувальний матеріал, який запобігає утворенню скла, щоб не зменшувалась питома провідність плівки і відповідно чутливість сенсора. Для збільшення механічної міцності в пасту вводять гідрофільний кремнезем. Сенсори, виготовлені за товстоплівковою технологією, використовуються для визначення таких газів, як CH_4 , CO , H_2 . Матеріалом сенсора є система силікагель-двоокис олова з добавками родію або $\text{PdCl}_2\text{-MgO}$.

Типовий процес виготовлення товстоплівкового сенсора включає такі операції: суміш порошків (у вагових процентах) 93 – SiO_2 , 1 – PdCl_2 , 1 – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 5 – ThO_2 відпалюють на повітрі при 1270 К протягом 1 год, після чого подрібнюють, змішують з силікагелем, наносять на підкладку і відпалюють на повітрі при 870 К. Товщина утвореної плівки – 20 мкм. Сенсори, що містять гідрофільний кремнезем, чутливі до вмісту вологи в газі, що аналізується. В зв'язку з цим частіше використовується гідрофобний кремнезем, зокрема, в сенсорах CO_2 .

Гідрофобний кремнезем приготують реакцією взаємодії гідрофільного кремнезему і триметилхлоросилану. Після нанесення пасти на підкладку і сушіння протягом дня при температурі 350 К здійснюється відпалювання при 670 К протягом 1 год. Товщина плівки – 20 мкм. Відстань між електродами (Pt-Au) – 0,5 мм. На зворотній стороні підкладки формується товстоплівковий нагрівач. До взірця приєднується вимірювальний опір R_p , величина якого складає 1/10 від опору взірця в відсутності детектованого газу (рис. 2.43). Залежності вихідної напруги від концентрації CO і H_2 показані на рис. 2.44. Характеристики сенсора практично не залежать від вологості навколишнього середовища. В процесі розробки та дослідження товстоплівкового сенсора пропану на основі SnO_2 встановлено, що плівки SnO_2 , леговані перехідними металами (Nb, V, Ti) і молібденом, не підпорядковуються рівнянню Фрейндліха. Добавки PdCl_2 і $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ складали по 1 ваг.%, добавки ніобію – до 20 ваг.%, робоча температура сенсора – 550 К. Електричний опір сенсорів зменшується зі збільшенням концентрації газу. Для зразків, які містять більше 20 ваг.% і менше 7 ваг.% ніобію, залежність опору від концентрації газу є пряма лінія, що відповідає рівнянню Фрейндліха. При концентраціях ніобію 9-17 ваг.% на характеристиці спостерігається злам. Напруга детектування на вимірювальному резисторі збільшується з 13 до 25 В при концентраціях газу 0,6%. Точка згину зсувається в сторону менших концентрацій з збільшенням

прикладеної напруги і зовсім зникає при напругах більше 40 В. Введення добавок титану в кількості 5 ваг.% покращує точність визначення концентрації газу з $\pm 0,1$ до $\pm 0,03\%$. Плівки окислів типу перовскіту виявились чутливими до вмісту в повітрі етанолу. Пасту з вихідної речовини, виготовлену за описаною вище методикою, наносили на діелектричну підкладку і відпалювали при 1270 К протягом 10 хв. Товщина плівки – 15-20 мкм. Опір сенсорів вимірювали в інтервалі температур 370-670 К. Концентрацію спирту вимірювали від 30 до 1000 ppm. Калібрування проводили за допомогою методу газової хроматографії. Було виявлено, що в плівках LaMeO_3 основну роль у зміні опору сенсора відіграє метал (Fe, Ni, Co). Плівки LaNiO_3 показали найбільшу зміну опору, плівки LaCoO_3 та LaNiO_3 – найбільшу швидкодію. Максимальний сигнал спостерігали для плівок LaNiO_3 (відносна зміна опору становила 23%) при температурі 540 К; швидкодія при цьому складала 5 с. Використовуючи товстоплівкову технологію, можна отримувати багатошарові структури з товстих плівок на діелектричній підкладці Al_2O_3 . Це призводить до підвищення ступені мініатюризації, збільшення термічного ККД і покращення надійності. Крім цього, товстоплівкова технологія дозволяє сумістити процеси виготовлення сенсора та електричної схеми (підсилювач, перетворювач і тощо).

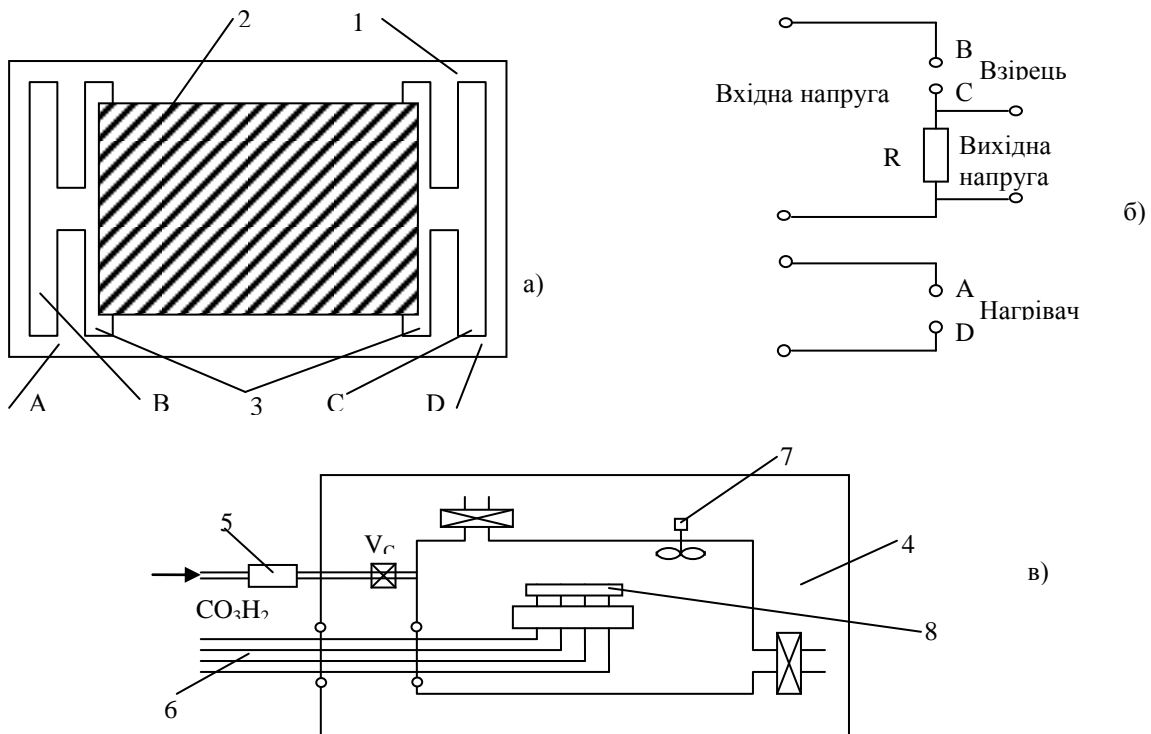


Рисунок 2.43 – Схематичне зображення товстоплівкового сенсора (а), експериментальної установки для вимірювання концентрації газу (б), і електричної вимірювальної схеми (в), 1 – підкладка; 2 – чутливий шар; 3 – електроди; 4 – термогіростат; 5 – електричні з'єднання; 6 – вентилятор; 7 – клапани; 8 – сенсор; V_C , V_V – клапани

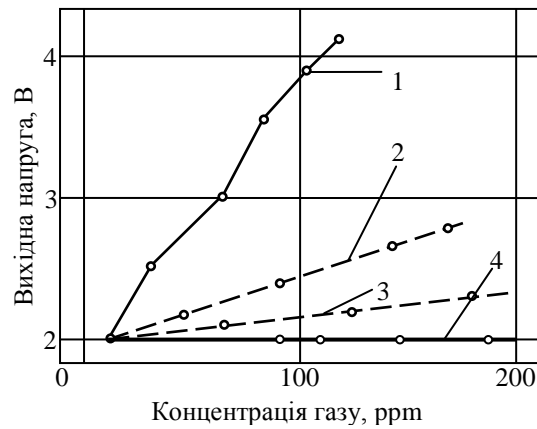


Рисунок 2.44 – Залежність вихідної напруги сенсора від концентрації CO (криві 1, 4) і H₂ (криві 2, 3) для нелегованих (криві 2, 4) і легованих ThO₂ (криві 1, 3) зрізів при температурі 470 К; вміст кремнезему 15,4 ваг %, величина R_p = 411,5 кОм

Товстоплівкові сенсори газу є одними з найдешевших. Параметри деяких товстоплівкових сенсорів наведені в табл. 2.4. Чутливість товстоплівкових сенсорів можна підвищити, збільшуючи пористість структури активного шару. Цьому сприяє використання високої робочої температури сенсора, що приводить до збільшення його швидкодії, оскільки прискорюються процеси поверхневої дифузії і каталітична реакція між включеними в склад шару хімічними елементами. Вибір сенсора для різних газів ілюструється на рисунку 3.45. Товстоплівковий сенсор на підкладці розміром 2,5*5,0 см використовується для виявлення факту втрати газу, його типу і концентрації. До складу сенсор також входять товстоплівковий нагрівач на основі платини і схема в інтегральному виконанні, яка визначає концентрації CO і C₂H₅OH у середовищі, що досліджується.

Таблиця 2.4 – Параметри товстоплівкових сенсорів концентрації газів

Основні складові компоненти чутливого елемента	Гази, що вимірюються	Чутливість ΔR/R (%) при концентрації 1000 ppm	Робоча температура, К
SrFe ³⁺ _{0,7} Fe ⁴⁺ _{0,3} O _{2,65}	C ₂ H ₅ OH	0,1	743
SnO ₂ +Pd	CH ₄ /CO/C ₂ H ₅ OH	2/1,1/8,3	673
W ₀₃ +Pd	CH ₄ /CO/C ₂ H ₅ OH	1,5/9/25	673
ZnO+Pd	CH ₄ /CO/C ₂ H ₅ OH	1/2,2/17	673
SnO ₂ ThO ₂ +гідрофобний кремнезем	CO	90(500 ppm)	473
SnO ₂ +Pt, Pd	C ₂ H ₅ OH/ CO/H ₂	-60/-2/+45	523
SnO ₂ +Pt, Pd	C ₂ H ₅ OH/ CO/H ₂	-90/-5/-50	673

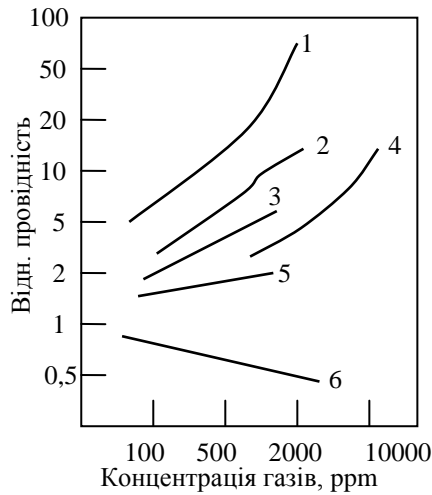


Рисунок 2.45 – Залежність провідності окислів (WO_2 – криві 1, 3; SnO_2 – криві 2, 4, 5; $LaNiO_3$ – крива 6) від концентрації етанолу (криві 1, 2, 6), окислу вуглецю (криві 3, 5) і метану (крива 4)

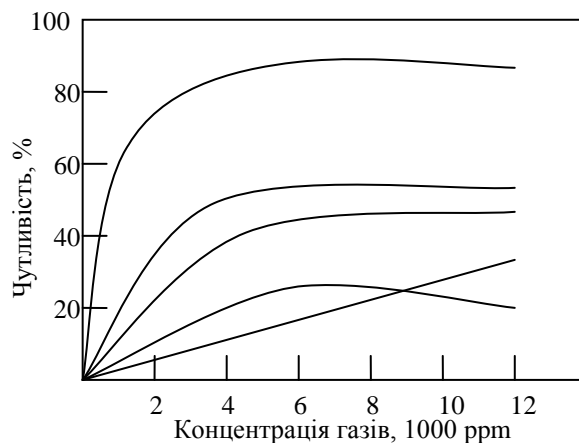


Рисунок 2.46 – Чутливість γ - FeO_3 , легованої паладієм, до бутану (крива 1), метану (крива 2), пропану (крива 3), водню (крива 4) і окислу вуглецю (крива 5)

В системах, які регулюють процеси горіння, можна використовувати напівпровідниковий сенсор на основі суміші Al_2O_3 і V_2O_5 . Такий склад чутливий до зміни концентрації окислів азоту (1-1000 ppm) і практично не реагує на зміну концентрації CO і CO_2 . Як сенсор водню і вуглеводню використовується окис цинку і легована паладієм γ - Fe_2O_3 . Залежність чутливості подібного сенсора від концентрації різних газів наведена на рис. 2.46.

Приклад типової конструкції товстоплівкового сенсора газу представлено на рис. 2.47.

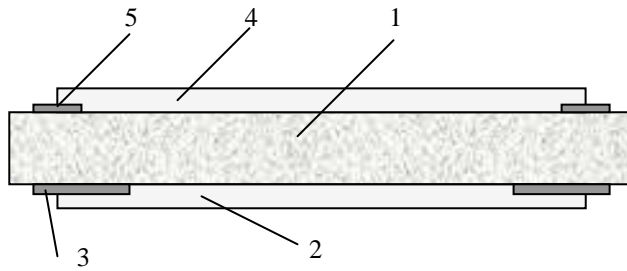


Рисунок 2.47 – Конструкція товстоплівкового сенсора газу на основі SnO_2 : 1 – підкладка (Al_2O_3); 2 – нагрівач; 3 – електрод нагрівача; 4 – чутливий елемент (SnO_2); 5 – електрод чутливого елемента (Au)

Зустрічаються й інші конструкції, які можуть відрізнятися взаємним розміщенням окремих компонентів сенсора, причому сам процес виготовлення залишається незмінним.

Прикладом нестандартного рішення є „одностороння” схема (рис. 2.48). Як активний шар, так і інші компоненти розміщуються на одному боці підкладки. Таке технічне рішення є певного роду компромісом між простотою схеми і хорошими експлуатаційними параметрами сенсора.

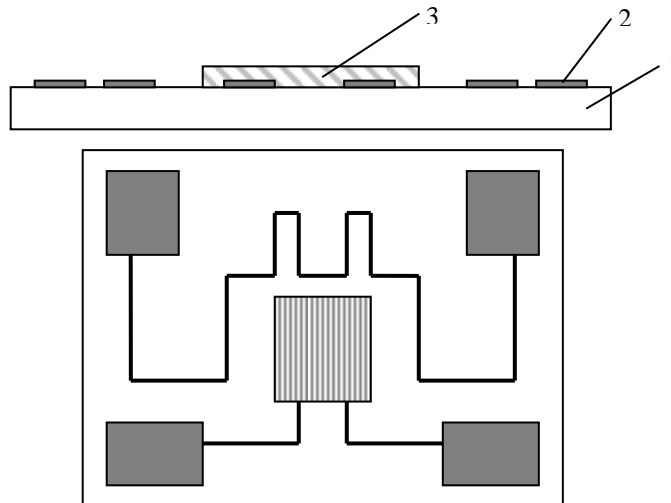


Рисунок 2.48 – Конструкція товстоплівкового одностороннього сенсора газу: 1 – підкладка; 2 – нагрівач; 3 – платинові електроди; 4 – активний шар
Іншою групою сенсорів є схеми з двома активними шарами, причому одним шаром служить елемент порівняння, а другим – вимірювальний елемент.

Схема такого сенсора показана на рис. 2.49.

Два шари працюють у схемі зрівноваженого моста. В момент появи агресивного газу міст виходить із стану рівноваги, що викликає реєстрацію

навіть малих концентрацій газу. Приклад часової відповіді сенсора цього типу на присутність CO малої концентрації показано на рис. 2.50.

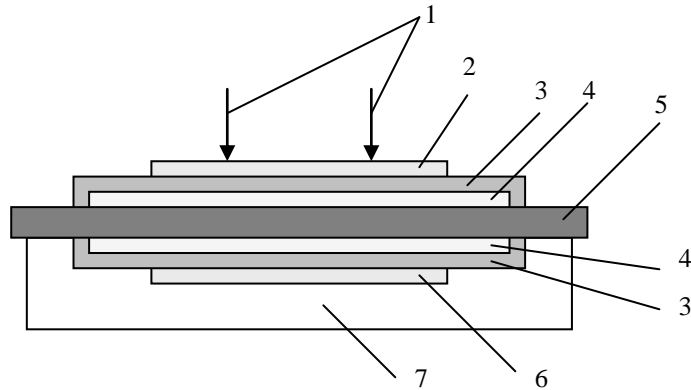


Рисунок 2.49 – Конструкція товстоплівкового сенсора газу з активним елементом і елементом порівняння: 1 – агресивний газ; 2 – чутливий шар (SnO_2); 3 – ізоляція; 4 – нагрівач; 5 – підкладка; 6 – елемент порівняння; 7 – корпус

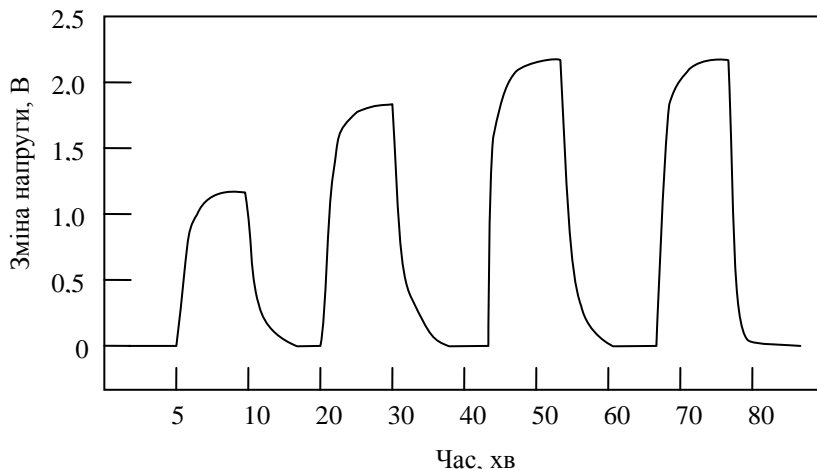


Рисунок 2.50 – Часовий відгук сенсора, працюючого у схемі моста, на окис вуглецю малої концентрації

Керамічні сенсори, виготовлені за LTCC- технологією. Головною перевагою цієї технології є можливість формування багатослойних тривимірних структур у вигляді однієї схеми MCM (Multichip Module). В зв'язку з цим зростає щільність пакування як елементів, так і з'єднань між ними.

Основними етапами технологічного процесу LTCC є:

1. виконання перехідних отворів у послідовних плівках мікросхеми;
2. ламінування плівок під високим тиском;
3. випалення.

В результаті одержують багатофункціональну мікросхему, яка дуже стійка до зовнішніх впливів і має високу механічну міцність.

Застосування даної технології для газових сенсорів дозволяє досягти як мініатюризації самої схеми сенсора, так і розмістити в одному корпусі додаткові схеми, призначені для обробки даних, які поступають з чутливого елемента. Шляхом застосування „захованих” шарів створюється також можливість задаванні відповідного розподілу температури на активній поверхні сенсора, що є дуже важливим. Легкість створення інтегрованих сенсорних матриць є додатковою перевагою цієї технології.

На рис. 2.51 наведено приклад конструкції сенсора газу, отриманого за технологією LTCC.

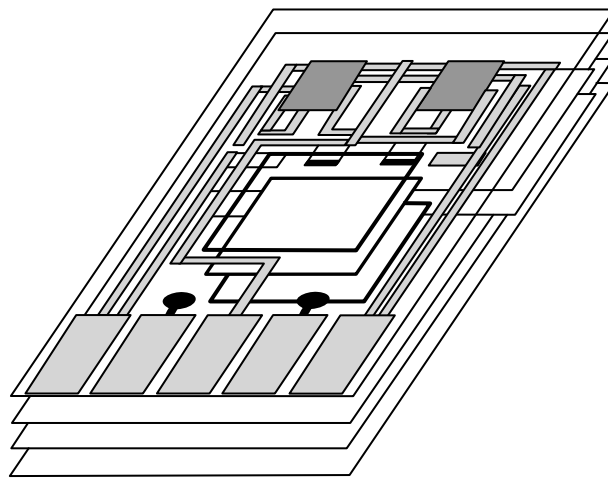


Рисунок 2.51 – Сенсор газу (SnO_2), отриманий за технологією LTCC

Він складається з чотирьох шарів. Внутрішні шари містять нагрівальні та з'єднувальні елементи. На верхньому шарі знаходиться активний елемент (шар SnO_2), отриманий за товстоплівковою технологією. Методи покращення чутливості і селективності напівпровідникових сенсорів газу. Однією з найважливіших вимог до газових сенсорів є чутливість і селективність, тобто здатність реагувати на присутність чи певну концентрацію одного чи кількох газів. Водночас це найскладніша проблема в технологічному плані. Мірою чутливості сенсорів є максимальне відношення їх опору у повітрі до опору у досліджуваному газу за даної температури.

Відомі чотири основних методи покращення селективності і чутливості:

- відповідний підбір робочих температур (температурного поля) сенсора;
- легування поверхні сенсора матеріалами, які мають більшу активність до визначених газів;
- застосування фільтрів, що блокують визначені компоненти газів;

- підбір складу матеріалу, особливо каталізаторів і активаторів.

Селективність і чутливість сенсора залежать також від технології його отримання. Наприклад, керамічні, товстоплівкові і тонкоплівкові сенсори, виконані з тих самих матеріалів, мають різну чутливість для визначеного газу, причому вона залежить від товщини шару. Окрім технологічних факторів, використовуються також схемні рішення, які збільшують селективність вимірювання концентрації газу. Для цієї мети використовується багатофункціональна схема, яка складається з кількох сенсорів (матриці), що індивідуально реагують на різні компоненти газу, вихідні сигнали яких служать для взаємної компенсації вимірювальних кіл для кожної компоненти.

Робоча температура сенсора. Необхідною умовою роботи сенсорів адсорбційного типу є підвищена температура чутливого елемента (ЧЕ), яка забезпечує активацію процесів адсорбції-десорбції газу, селективність і чутливість до компонента, що визначається, в зв'язку з відмінністю в енергіях активації процесів адсорбції того або іншого газу. Причому, як показало дослідження взаємодії напівпровідникових сенсорів з газом, що вимірюється, (наприклад, оксиду ніобію з киснем), при дуже низькій температурі ЧЕ продукти реакцій не будуть десорбуватися з поверхні перетворювача, а поверхню не можна відновити для нового циклу вимірювань, що буде перешкоджати подальшій адсорбції вимірюваного газу. При високій температурі газ, що вимірюється, не зможе абсорбуватися на поверхні перетворювача, тобто необхідний вибір оптимальної робочої температури ЧЕ.

Напівпровідникові сенсори газу є прекрасним прикладом системного підходу до їх проектування, виготовлення та дослідження. В загальному випадку областями досліджень служать неорганічна хімія, фізика твердого тіла і електроніка у широкому розумінні (технологія, проектування, обробка даних тощо). Однак, температура є головним фактором, який визначає правильну роботу сенсора. Як з хімічної, так і з фізичної точки зору, основні робочі параметри, такі як чутливість і селективність значною мірою залежать власне від температури. З хімічної точки зору кінетика реакції на активній поверхні залежить від роду реагенту (активного газу). Можна стверджувати, що для кожної речовини існує температура максимальної чутливості сенсора (визначена як відношення опору сенсора у синтезованому повітрі до опору у присутності активного газу). Коли температура є занадто низькою, то реакція протікає повільно, а коли температура є занадто високою, реакція окислення проходить занадто швидко і концентрація реагенту на поверхні зумовлена дифузійною. У цьому випадку з точки зору сенсора ця концентрація прямує до нуля і чутливість є невеликою. В табл. 3.6 представлено приклади діапазонів змін температури для сенсора на основі SnO_2 для визначення різних газів.

Напівпровідникові сенсори газу зазвичай працюють при підвищеній температурі (навіть до 900 °С), досягнутій за допомогою нагрівача, який інтегрований в конструкцію сенсора. В залежності від технології виготовлення сенсора нагрівачем може служити надрукований чи напилений шор або нагрівальна дротяна спіраль з визначеними властивостями. У даний час найчастіше застосовуються плівкові нагрівачі з резистивної пасти на основі RuO_2 або з провідникових паст на основі Pt, PdAg тощо.

Таблиця 2.6 – Приклади діапазонів змін температури для сенсора на основі SnO_2 для визначення різних газів

Пасти	Газ	Діапазон зміни температури °С
SnO_2	H_2	340-360
SnO_2	CO	280-310
$\text{SnO}_2[\text{Pd}, \text{Cu}]$	CO	100-220
$\text{SnO}_2[\text{Pt}]$	CO	130-220
SnO_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	230-250
SnO_2	CH_4	470-520

Загальний приклад нагрівача як складового елемента сенсора показаний на рис. 2.52.

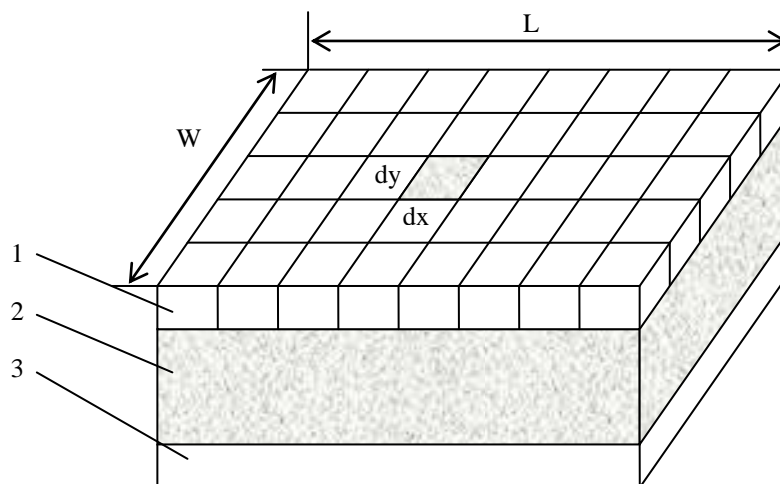


Рисунок 2.52 – Плівкова конструкція газового сенсора: 1 – активний шар; 2 – підкладка; 3 – нагрівач; L – довжина, W – ширина

У такому випадку опір сенсора $R_{\text{сeнс}}$ є функцією розподілення температури на активній поверхні, концентрації газу (V_g) і параметрів матеріалу, наприклад, густини (ρ):

$$R_{\text{сeнс}} = f(T(x, y); V_g; \rho) \quad (2.34)$$

Із залежності (2.34) випливає сильна залежність опору сенсора, а значить, і його чутливості і селективності від розподілу температури на його поверхні. Тому слід вірно підібрати нагрівач (чи систему нагрівачів) і спосіб його живлення для отримання якнайбільш рівномірного розподілу температури поля, що є основною проблемою вже на етапі проектування. Приклади конфігурації нагрівачів, виконаних з резистивних і провідникових паст показано на рис. 2.53 і 2.54. Як показують експерименти, у більшості випадках окремі сенсори не гарантують відповідного розподілення температурного поля (рис. 2.55 і 2.56).

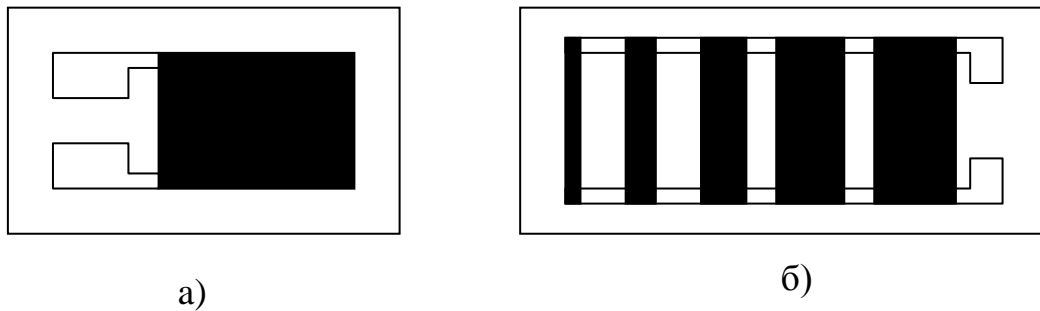


Рисунок 2.53 – Резистивні нагрівачі: а) один сенсор; б) матриця з п'яти сенсорів

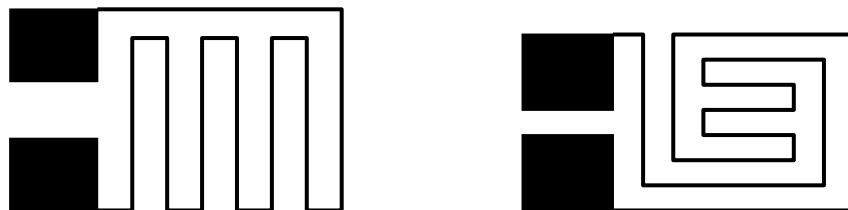


Рисунок 2.54 – Нагрівачі, виконані з провідникових паст у вигляді меандру

Тому для знаходження задовільного розподілення температурного поля мають значення як сама конструкція нагрівальних систем, так і спосіб їх живлення. У першому випадку одним з основних методів є застосування додаткових нагрівачів, які коректують температурне поле (рис.2.57). Приклад розподілення температурного поля для групи нагрівачів показаний на рис.2.58.

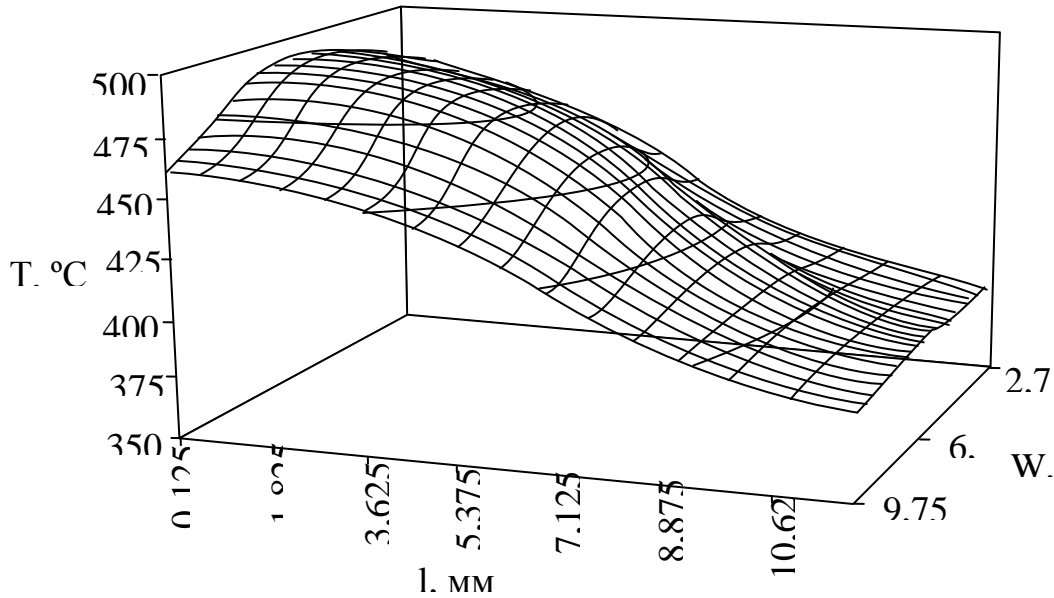


Рисунок 2.55 – Приклад розподілу температурного поля на поверхні окремого сенсора

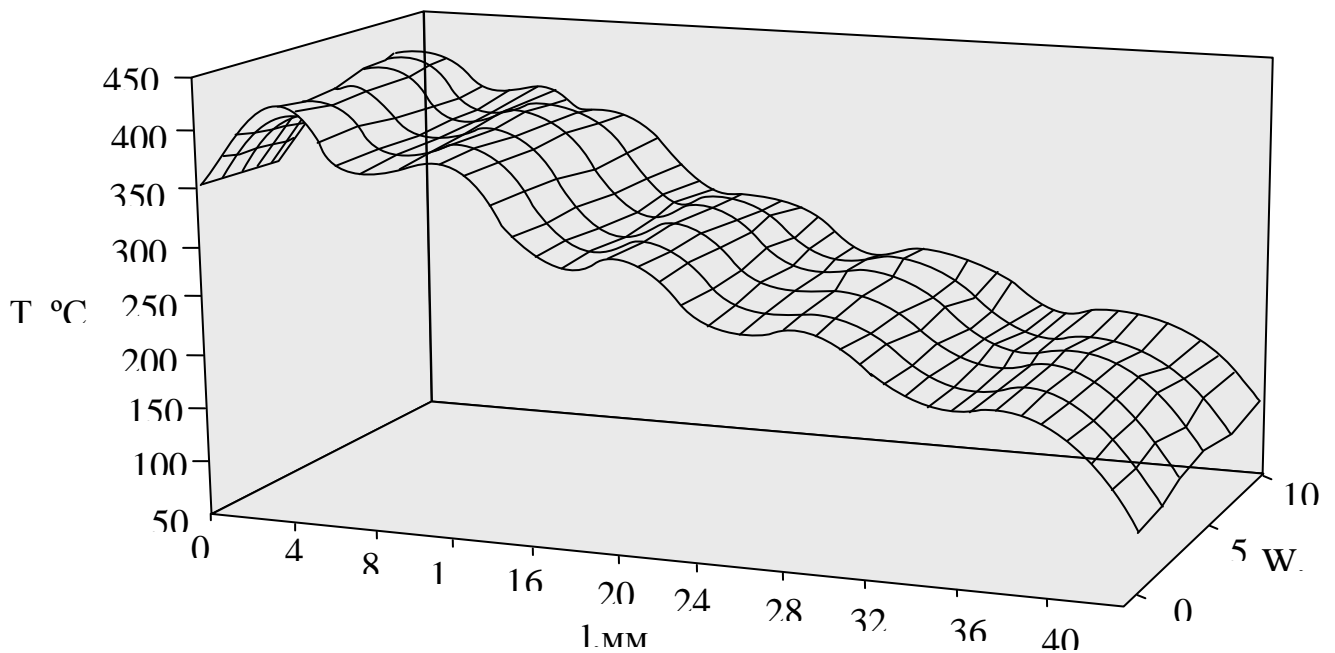


Рисунок 2.56 – Приклад розподілу температурного поля на поверхні матриці сенсорів (у схемі з 5 нагрівачів)

Як видно з наведеного прикладу, додаткові нагрівачі, розташовані на ізоляційному шарі, який покриває основний нагрівач, достатньо добре коректують розподіл температурного поля. Градієнт температурного поля на активній поверхні є значно меншим, ніж для випадку одного сенсора. Цей метод, на жаль, є досить складним для реалізації у випадку матриць сенсорів, де

часто необхідно мати зміни значень температури порядку кількох сот градусів на малих поверхнях.

Іншим методом формування температурного поля є вид живлення нагрівальних елементів. Система (мозаїка) нагрівачів може отримати живлення двома методами: постійним чи імпульсним струмом. Від систем газових сенсорів вимагається максимальне плоске (а на границях різко спадаюче) температурне поле.

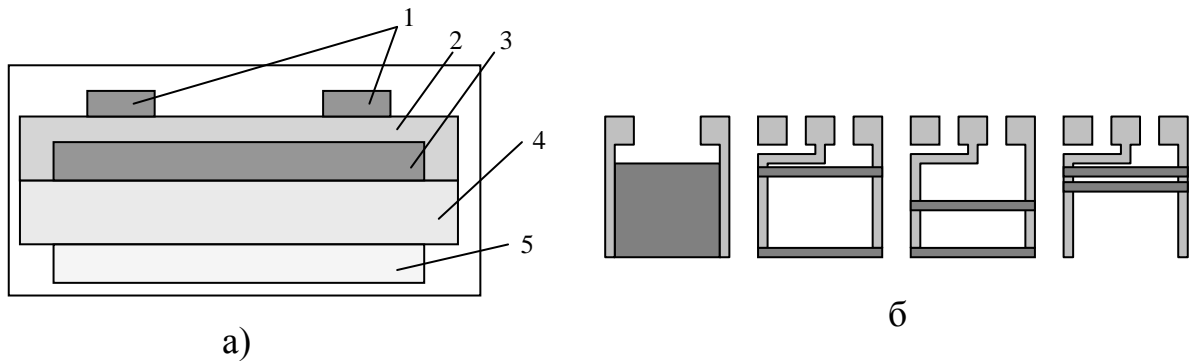


Рисунок 2.57 – Багатошарова схема нагрівачів: а) структура; б) конфігурація нагрівачів: 1 – додатковий нагрівач; 2 – ізоляційний шар; 3 – основний нагрівач; 4 – підкладка; 5 – чутливий шар

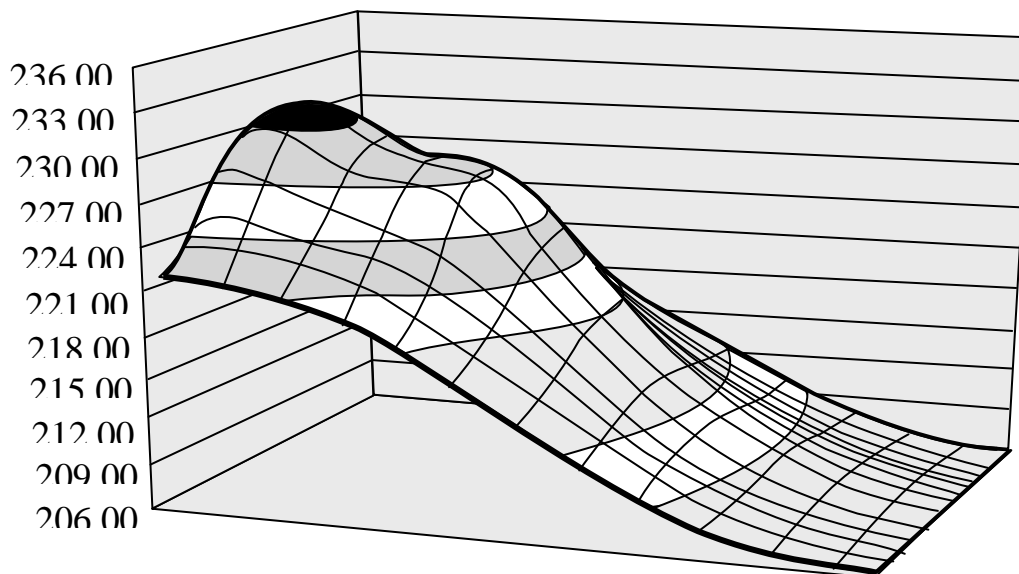


Рисунок 2.58 – Приклад температурного поля для групи сенсорів

Згідно з експериментами живлення постійною напругою не дозволяє отримати такого розподілу температурного поля. Публікації останніх років показують, що великий градієнт температури на відносно малих поверхнях можна отримати з використанням імпульсного живлення чи модуляції температури. В окремих випадках найкращим є квазістаціонарний розподіл

температурного поля, коли навіть при дуже різких змінах напруги живлення поле буде рівномірним і максимально крутим на його границях.

Легування поверхні сенсора. Іншим методом хімічного впливу на властивості напівпровідникового газового сенсора є його легування, суть якого полягає у введенні чужорідного атому елементу (домішки) у кристалічну решітку металу (наприклад, олова у випадку сенсорів на основі SnO_2). Легування впливає насамперед на такі параметри сенсора як селективність, опір, стабільність і чутливість. Види домішок, що застосовуються для легування окислів металів, наведено у табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Порівняння деяких напівпровідникових хімічно чутливих окислів

Основний матеріал	Домішки	Газ, що аналізується
$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_3$	MgCr_2O_4	H_2O
CoO	-, MgO	O_2
Co_3O_4	-	CO
Fe_2O_3	Pd , Pt	CO , HC , H_2
Фталоціамін олова	-	NO_2
In_2O_3	CeO_2	O_3 (озон)
LaCrO_3	SrO	O_2
MgCr_2O_4	TiO_2	H_2O , H_2S
NiO	сульфанілінова кислота	NO_2
SnO_2	-	O_2 , CO , H_2 , HC , H_2S , R-OH , NO_3 , анестезіологічний газ
SnO_2	Cr_2O_3 , In	O_2 , NO , NO_2
SnO_2	Окисли Mg , Pd , Nd , V , Ti	HC
SnO_2	Pt , Pd/Cu , Au/Pt	H_2 , HC , CO , H_2S
SnO_2	Pd , Pt , V	H_2HC , CO , H_2S , R-OH
SnO_2	ZnO	CN , CO
$\text{SnO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$	Sb_2O_3	O_2 , CO
TiO_2	-, Pt	NH_3
TiO_2	Cr	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
TiO_2	Ru	H_2O
$\text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$	Ta_2O_5 , Sb_2O_5	O_2 , CO , HC
ZnO	-	HC , CO , R-OH
ZnO	Ag , Pd , Pt , Au	H_2 , O_2
ZnO	CuO	H_2O , R-OH , H_2CO , CN
ZrO_2	MgO	O_2
WO_3	Y_2O_3	HC , R-OH
WO_3	-	HC , H_2 , NH_3 , H_2S
	Rh , Pd , Pt , Ir	

Примітка: у колонці „Газ, що аналізується” символом HC позначено вуглеводні, R – органічні радикали, H_2O – водяна пара.

Як вже згадувалося, провідність активного шару сенсора залежить від його поверхневої провідності і від приєднаної паралельно провідності внутрішньої частини зерен. Як провідність внутрішньої частини зерна, так і поверхнева

провідність можуть змінюватися в залежності від потреби, причому чутливою на присутність домішок, що утворюють рівні пасток є провідність внутрішньої частини зерен. Введення домішок виправдане, якщо досліджуваний сенсор однаково реагує на кілька різних газів. Для прикладу, введення невеликої кількості домішки в структуру викликає десятикратне пониження чутливості на етанол при незмінній чутливості на CO_2 . Це означає, що даний сенсор буде характеризуватися збільшеною селективністю на CO_2 .

В загальному випадку, при малій товщині чутливого шару електропровідність може бути визначена методом Ван-дер-Ваальса залежністю:

$$\sigma = \frac{\pi \cdot l}{\ln 2 \cdot R \cdot b}, \quad (2.35)$$

де l – довжина плівки;

R – опір плівки;

b – ширина активного шару.

На рисунку 2.59 представлено характеристику залежності електропровідності від температури товстоплівкової структури, легованої лантаном (де σ_0 початкова електропровідність).

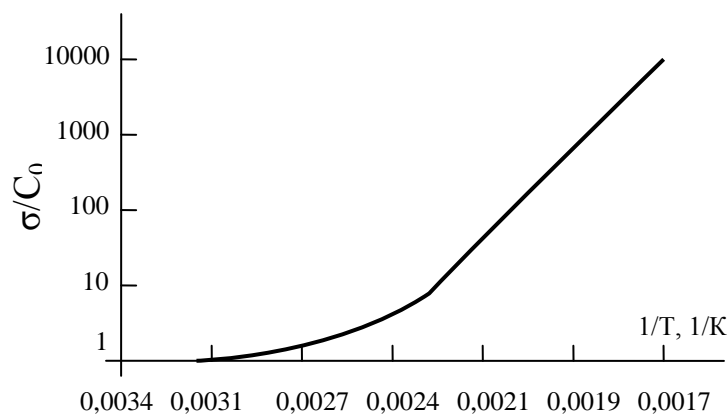


Рисунок 2.59 – Залежність електропровідності від температури для шару $\text{SnO}_2 + \text{La}$

Електричні властивості напівпровідників надзвичайно чутливі до найменших змін хімічного складу. Сторонні вclusions або надлишкові відносно стехіометричного складу атоми речовини стають джерелами вільних зарядів. Цим фактом пояснюється використання легованих напівпровідників як ЧЕ сенсорів. Сторонні домішки, а також надлишок тих або інших іонів в порівнянні зі стехіометричним складом не тільки різко міняють електропровідність, але й визначають знак носіїв струму в напівпровіднику.

Зміни адсорбції частинок, що спостерігаються на поверхні оксидів металів залежать як від колективних, так і локальних властивостей поверхні, причому домінуюча роль механізму визначається концентрацією та хімічною природою введеної в об'єм або на поверхню домішки. При адсорбції молекул, хімічна активність яких значно менше, ніж атомів, переважає колективний механізм.

Домішковими можуть бути атоми такого ж металу, який утворює оксид, або ж вакансії кисню в ґратці оксиду. Як домішки можуть виступати іони іншого металу, які знаходяться у валентному стані, відмінному від валентного стану іонів в оксиді. Такий стан викликає перехід деяких іонів оксиду в інший валентний стан (наприклад, іон літію Li^+ в оксиді нікелю NiO викликає перехід деяких іонів Ni_2^+ в стан Ni_3^+ , іони титану Ti_4^+ в оксиді заліз Fe_2O_3 викликають перехід деяких іонів Fe_2^+ в стан Fe_3^+). Метод поверхневого легування плівок оксидів металу атомами металів показав, що домішкові атоми металів незалежно від їх валентності збільшують як електропровідність оксидів n-типу, так і їх чутливість, тобто вони є центрами адсорбції акцепторних частинок. Значення чутливості двоокису олова SnO_2 , що має провідність n-типу, в залежності від типу легуючої домішки з вказівкою оптимальної робочої температури матеріалу наведені в табл. 2.8.

Таблиця 2.8 – Чутливість (відносні одиниці) напівпровідникових сенсорів в залежності від типу легуючої домішки

Напівпровідник	Газ, що вимірюється, та температура							
	0,02 % CO	T, К	0,8 % H ₂	T, К	0,2 % C ₃ H ₈	T, К	0,5 % CH ₄	T, К
SnO ₂	4	623	37	73	49	623	20	723
+Pt	136	293	3600	293	38	548	19	573
+Pd	12	293	119	423	75	523	20	598
+Ag	8	373	666	373	89	623	24	673
+Cu	7	423	98	573	48	598	20	623
+N	7	473	169	523	67	573	9	623

Збільшення домішкової провідності оксидів n-типу при хемосорбції донорних частинок пояснюється тим, що адсорбційними центрами таких частинок можуть бути електронегативні атоми матеріалу, наприклад регулярні іони кисню ґратки.

Легування полікристалічних плівок селеніду кадмію $CdSe$ атомами індію In (донор) і селену Se (акцептор) показало, що в разі легування донорною домішкою спостерігається збільшення адсорбційної чутливості поверхні

селеніду кадмію CdSe завдяки зменшенню енергії в комплексі „іонізована молекула кисню – центр адсорбції” через диполь-дипольну взаємодію між комплексами $\text{In}^{+\delta}\text{O}^{-\delta}_2$ (δ – міра перенесення заряду в комплексі) і утворення кластерів індію. При зменшенні концентрації комплексів „адсорбована молекула кисню – центр адсорбції” завдяки легуванню поверхні акцепторами енергія зв'язку хемосорбційного кисню з центром адсорбції зростає внаслідок зменшення взаємодії між адсорбційними комплексами.

Існуючі теорії ще не дозволяють оптимально підібрати матеріал ЧЕ і легуючу домішку. Але можна виділити деякі загальні правила підбору найбільш активних напівпровідникових матеріалів для прискорення тих або інших реакцій:

- каталітична активність основного матеріалу ЧЕ залежить від значення і знаку електропровідності, яка визначається положенням рівня Фермі;
- для збільшення швидкості акцепторної реакції необхідно ввести в напівпровідник домішки, що підвищують його електронну провідність, а для прискорення донорної реакції – домішки, що підвищують його діркову провідність;
- каталітична активність тим вища, чим вища робота виходу електрона, тобто чим нижче рівень хімічного потенціалу електронів;
- каталітична активність напівпровідника обернено пропорційно до ширини забороненої зони, яка визначається ступенем іонного зв'язку, атомною вагою елементів, що утворюють напівпровідник, їхньою поляризованістю.

Відомо також, що чутливість плівкових ЧЕ набагато вища, ніж об'ємних монокристалів, а у полікристалічних плівок вона значно вища, ніж у монокристалічних. Це й визначило широке використання полікристалічних напівпровідникових сенсорів в якості ЧЕ. Гетерогенна структура полікристалічних плівок з атомарно розупорядкованими поверхнями чутливіша до хемосорбції, ніж монокристалічна, оскільки навіть при парціальному тиску 10^{-6} Па густина поверхневих станів у полікристалічній плівці досить велика для помітної зміни провідності. Як ілюстрацію цього твердження можна привести результати вимірювання електропровідності на постійному струмі монокристалу рутилу TiO_2 і пресованої таблетки полікристалічного рутилу при адсорбції кисню (рис. 2.60). Як видно, напускання кисню на полікристалічний зразок зменшує його електропровідність на три порядки, а у випадку монокристала зменшення практично непомітне.

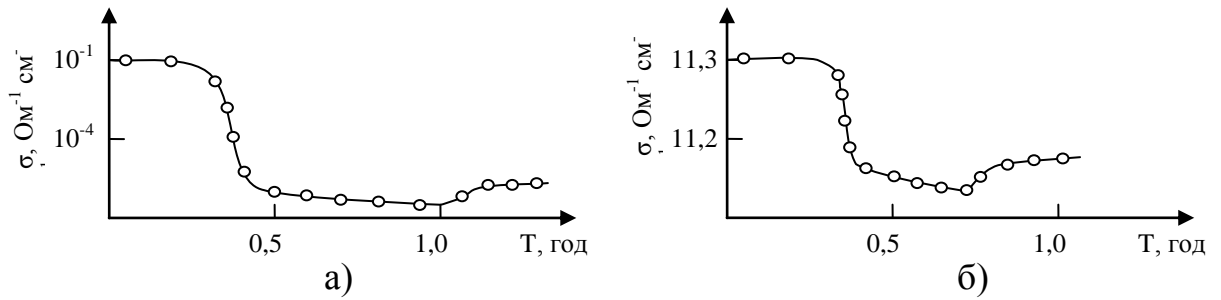


Рисунок 2.60 – Зміна провідності полікристала (а) і монокристала (б) TiO_2 при адсорбції кисню: 1 – напускання O_2 ; 2 – відкачування

Для тонких плівок вплив адсорбції газів проявляється при меншому парціальному тиску, оскільки зміна концентрації носіїв заряду в зоні провідності не буде шунтуватися об'ємом, в якому для помітної зміни концентрації носіїв необхідно істотно більш високий парціальний тиск газів.

Наявність на поверхні напівпровідника хемосорбційних частинок, що втримують на собі вільний електрон або дірку кристалічних ґраток, приводить до зарядження поверхні напівпровідника при хемосорбції. Залежність між густиною електричного заряду (на поверхні і тиском в умовах адсорбційної рівноваги і при малих заповненнях поверхні має вигляд:

$$\sigma = e(N^+ - N^-) = e(\eta^+ - \eta^-)N = \frac{e}{bS} \left(\frac{\eta^+}{\eta^0} - \frac{\eta^-}{\eta^0} \right) p, \quad (2.36)$$

або

$$\sigma = \frac{e}{bS_{0E}} \left[\exp\left(-\frac{E_F - E_{DN}}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_{AC} - E_F}{kT}\right) \right] p, \quad (2.37)$$

де b – коефіцієнт, пов'язаний з природою адсорбованих частинок і ступенем заповнення поверхні; e – заряд електрона; p – тиск; S_{0E} – ефективна площа хемосорбційної частинки; η^0 , η^- , η^+ – імовірності того, що хемосорбційна частинка буде знаходитися в тому або іншому стані зв'язку з поверхнею (η^0 – нейтральний стан, η^- - акцепторний рівень, η^+ - донорний рівень, $\eta^0 + \eta^- + \eta^+ = 1$; N^+ , N^- , N – концентрації хемосорбційних частинок з різним типом зв'язку з поверхнею; E_{AC} , E_{DN} – відповідно енергетичні рівні акцепторних і донорних частинок; E_F – рівень Фермі. Залежність (2.37) показує, що значення і знак поверхневого заряду, який виникає при хемосорбції, залежать не тільки від природи хемосорбційних частинок і ступеня заповнення поверхні, але й від положення рівня Фермі, тобто стану всієї системи загалом. Залежність σ від E_F згідно з (2.37) показана на рис. 2.61.

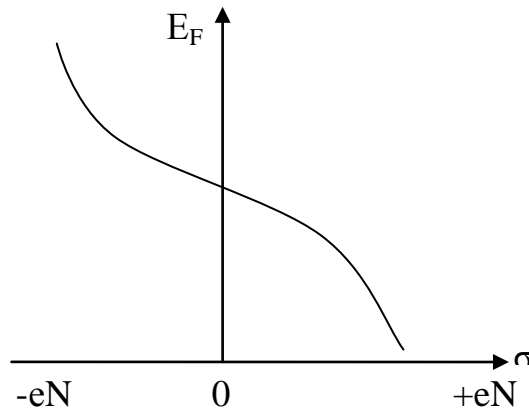


Рисунок 2.61 – Залежність σ напівпровідника від E_F

Зміщуючи рівень Фермі (наприклад, легуванням або тією або іншою попередньою обробкою) при незмінних інших умовах (заданих p і T), можна керувати зарядом поверхні напівпровідника і, таким чином, проводити вибір і пошук матеріалів ЧЕ напівпровідникових сенсорів. Застосування блокувальних фільтрів. Іншим методом покращення селективності сенсора є застосування фільтрів, які доводять до сенсора тільки досліджувану речовину. В цих фільтрах застосовуються такі матеріали:

- окис свинцю, що легко пропускає CH_4 ;
- металізовані мембрани, що легше пропускають CO_2 у порівнянні з O_2 ;
- тефлон, що затримує воду;
- ZrO_2 , який пропускає тільки O_2 при високій температурі;
- Цеоліти, які затримують багато газів перед доведенням до сенсора;
- Шари Zr чи Pd , які пропускають водень.

З точки зору конструкторської фільтр виконується у вигляді мембрани певної форми або виготовляється з іншого матеріалу (скловолокно, металева сітка тощо). Приклади конкретних рішень наведені на рис. 2.62 і 2.63.

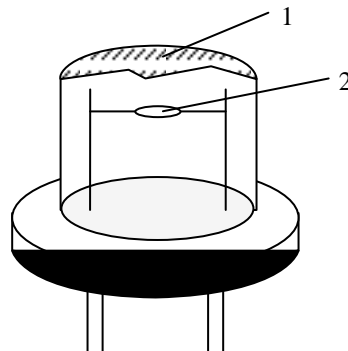


Рисунок 2.62 – Газовий сенсор з фільтруючою мембраною (1); 2 – чутливий шар

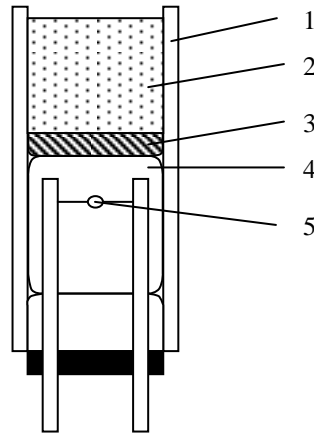


Рисунок 2.63 – Газовий сенсор з фільтруючим матеріалом: 1 – скляна трубка; 2 – блокувальний фільтр; 3 – скловолокно; 4 – область сенсора; 5 – чутливий шар

У деяких випадках позитивним є застосування поверхневих додатків для покращення селективності. Воно полягає у покритті поверхні зерен сенсора абсорбентом чи речовиною, яка реагує з вибраним газом.

Застосування каталізаторів. Розповсюдженим методом покращення селективності газових сенсорів є застосування каталізаторів у активному матеріалі. Важливою проблемою є, однак, витік продуктів реакції окислення до атмосфери та відсутність реєстрації їх сенсором. У цьому випадку каталізатор може знижувати чутливість сенсора. Існує два методи досягнення того, щоб реакції на каталізаторі впливали на властивості поверхні зерна і контактів між зернами: перший так званий „spillover” – розпливання; другий – контроль положення рівня Фермі. Обидва ці методи були описані вище. Якщо каталізаторами хімічної реакції служать благородні метали, можна припустити, що кожний атом металу є активним місцем для каталізу. У випадку окисних каталізаторів найкращі властивості мають напівпровідники *p*-типу зі слабо зв’язаними іонами кристалічного кисню. Окиси для активних плівок сенсорів (SnO_2 , TiO_2 , ZnO), враховуючи сильні поверхневі зв’язки іонів кисню, є значно гіршими каталізаторами. Кисень може підлягати адсорбції у різному вигляді: O_2 , O_2^- , O^- і O^{2-} . Кисень у вигляді кристалічної ґратки (O^{2-}) кисневого каталізатора також може бути активним в реакціях з газами-відновниками в атмосфері. Натомість неактивними є скоріше частинки O_2 , які не дисоціювались, та адсорбовані O^{2-} мають малу концентрацію. Присутність іонів O_2^- і O^- визначається методом спінового електронного резонансу. Кожний з цих методів дає характеристичний сигнал. Таким методом визначено, що коли відновлювальна речовина буде доведена до поверхні з присутніми там іонами, то іони O^- зникають дуже швидко у порівнянні з O_2 , тобто є набагато активнішими.

2.4 Розрахунок вольт-амперної характеристики

Електрична принципова схема перетворювача концентрації метану наведена на рис. 2.64.

Транзистори T_1 , T_2 та резистори R_5 , R_6 являють собою структуру з від'ємним опором. Резистором R_1 позначений опір первинного перетворювача. Резистори R_2 , R_3 та R_4 забезпечують необхідну напругу зміщення на базу транзистора T_1 . Структура з конденсатора C_1 , транзистора T_3 та резистора R_7 являється заміником індуктивності. Конденсатор C_2 запобігає проникненню частоти генерації в джерело живлення.

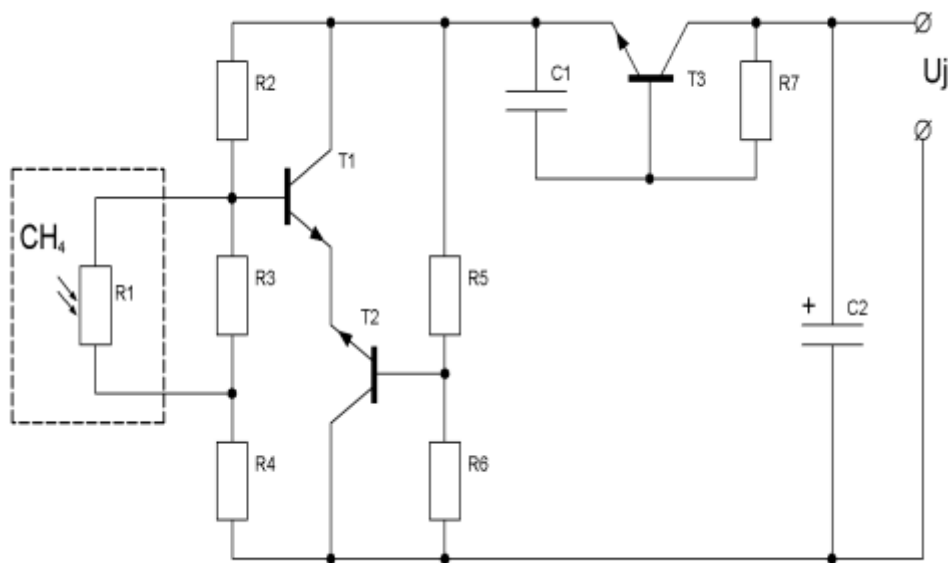


Рисунок 2.64 – Схема електрична принципова перетворювача концентрації газу

Для розрахунку вольт-амперної характеристики транзисторної структури з від'ємним опором складемо її еквівалентну схему. В якості моделей транзисторів оберемо модель Еберса-Молла, яка наведена на рис. 2.65.

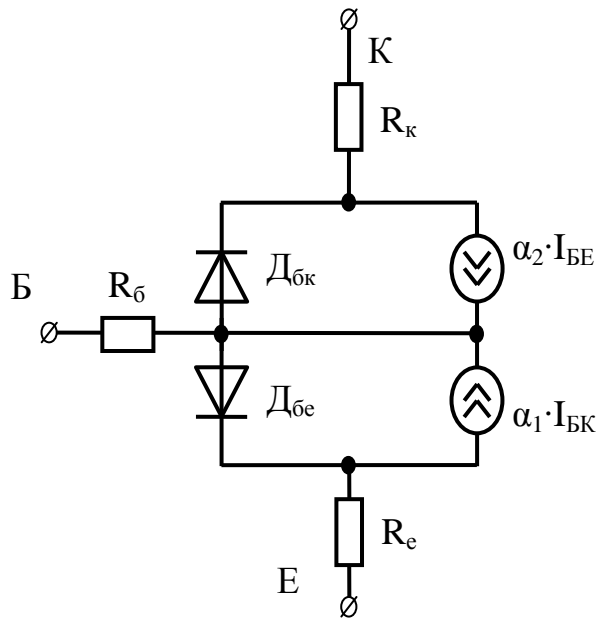


Рисунок 2.65 – Модель транзистора Еберса-Молла

Утворена еквівалентна схема транзисторної структури з від'ємним опором наведена на рис. 2.66.

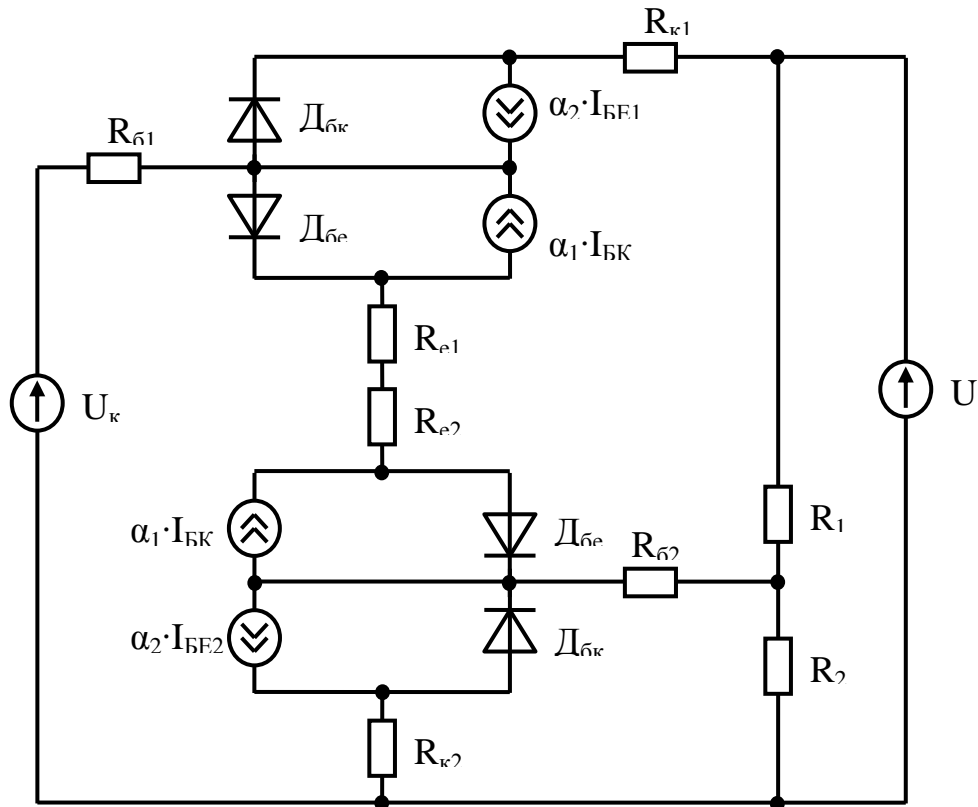


Рисунок 2.66 – Еквівалентна схема структури з від'ємним опором

Для спрощень розрахунків не будемо враховувати опори баз та переходів база-колектор та база-емітер транзисторів. Також врахуємо той факт, що

перехід база-колектор транзистора T_2 – знаходиться в закритому стані. Одержана в такий спосіб спрощена еквівалентна схема наведена на рис. 2.67.

Розрахуємо вольт-амперну характеристику транзисторної структури:

$$I_{BE2} = \alpha_2 \cdot IS \cdot \left(\exp \frac{U_{BE2}}{0,026} - 1 \right); \quad (2.38)$$

$$U_{R2} = \frac{\left(U_{жс} + \alpha_2 \cdot IS \cdot \left(\exp \frac{U_{BE2}}{0,026} - 1 \right) \cdot R_1 \right) \cdot R_2}{R_1 + R_2}; \quad (2.39)$$

$$I_{BE1} = IS \cdot \exp \left[\left(U_{к} - U_{BE2} - \frac{\left(U_{жс} + \alpha_2 \cdot IS \cdot \left(\exp \frac{U_{BE2}}{0,026} - 1 \right) \cdot R_1 \right) \cdot R_2}{R_1 + R_2} \right) \cdot \frac{1}{0,026} - 1 \right]; \quad (2.40)$$

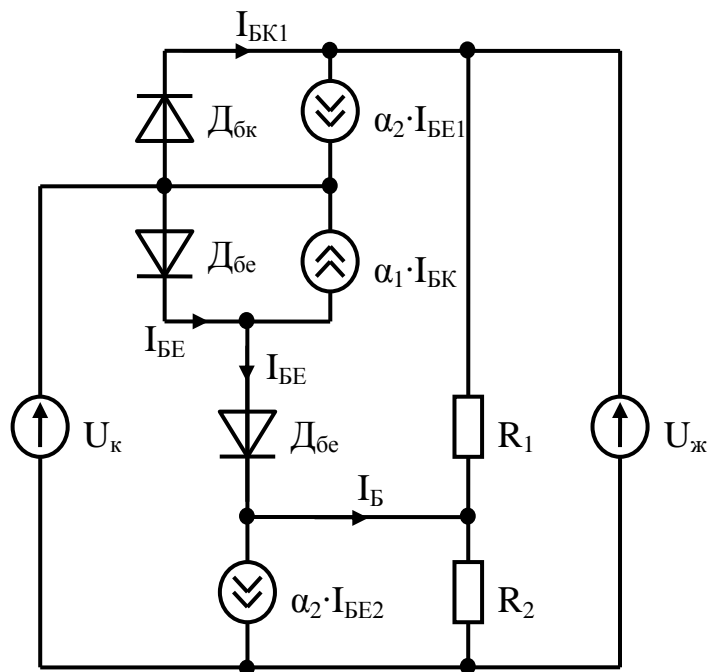


Рисунок 2.67 – Спрощена еквівалентна схема транзисторної структури з від'ємним опором

$$I_{BE1} = IS \cdot \left(\exp \frac{U_{BE2}}{0,026} - 1 \right) + \alpha_1 \cdot IS \cdot \left(\exp \frac{U_{к} - U_{жс}}{0,026} - 1 \right). \quad (2.41)$$

Отже, вольт амперна характеристика транзисторної структури з від'ємним опором являє собою розв'язок системи нелінійних рівнянь (2.42).

$$\begin{cases} I_{BE1} = IS \cdot \exp \left(U_{\kappa} - U_{BE2} - \frac{\left(U_{\text{жс}} + \alpha_2 \cdot IS \cdot \left(\exp \frac{U_{BE2}}{0,026} - 1 \right) \cdot R_1 \right) R_2}{R_1 + R_2} \right) \cdot \frac{1}{0,026} - 1 \right); \\ I_{BE1} = IS \cdot \left(\exp \frac{U_{BE2}}{0,026} - 1 \right) + \alpha_1 \cdot IS \cdot \left(\exp \frac{U_{\kappa} - U_{\text{жс}}}{0,026} - 1 \right). \end{cases} \quad (2.42)$$

Одержана система нелінійних рівнянь була розв'язана чисельним методом в середовищі MatLab 7.1. Текст MatLab-програми наведений в додатках. Результатом її роботи є сімейство вольт-амперних характеристик які наведено на рис. 2.68.

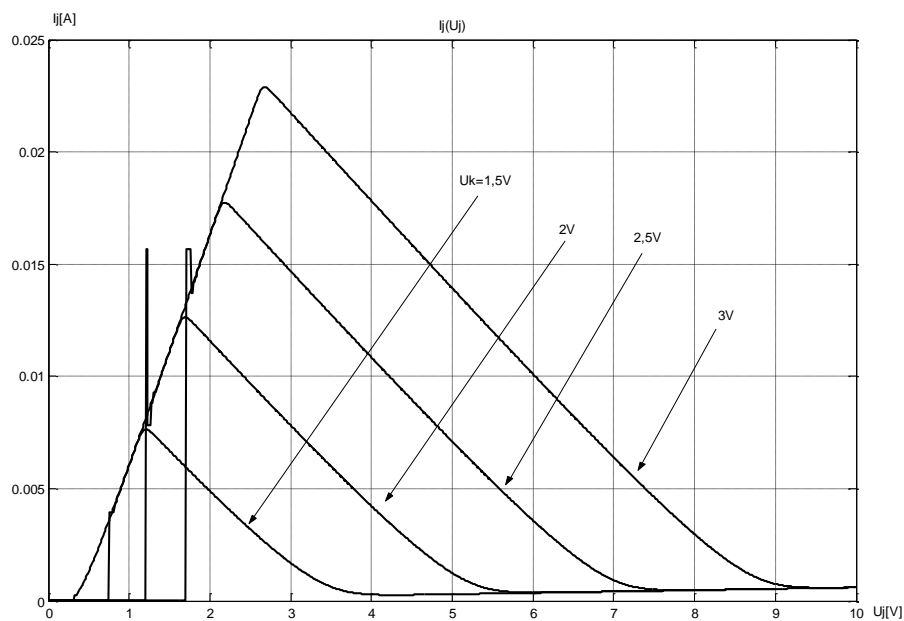


Рисунок 2.68 – Теоретична вольт-амперна характеристика транзисторної структури з від'ємним опором

2.5 Математична модель розрахунку повного опору перетворювача

Еквівалентна схема перетворювача для розрахунку повного опору наведена на рис. 2.69.

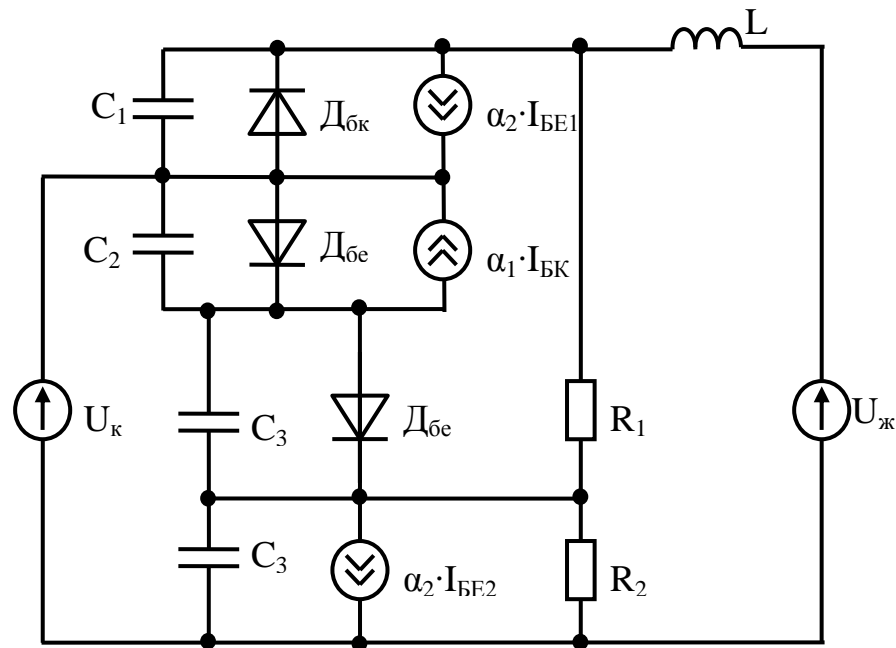


Рисунок 2.69 – Еквівалентна схема перетворювача

Перед тим як проводити розрахунок математичної моделі, прийємо той факт, що параметри електронної індуктивності, яка була використана в перетворювачі, залежать від падіння напруги на ній. Для спрощення прийємо, що індуктивність має параметри, які не залежать від напруги.

Отже, реактивні опори р-n-переходів та замінника котушки індуктивності будуть рівні:

$$X_L = j \cdot \omega \cdot L; \quad (2.43)$$

$$X_{C1} = -(1/C1) \cdot j / \omega; \quad (2.44)$$

$$X_{C2} = -(1/C2) \cdot j / \omega; \quad (2.45)$$

$$X_{C3} = -(1/C3) \cdot j / \omega; \quad (2.46)$$

$$X_{C4} = -(1/C4) \cdot j / \omega. \quad (2.47)$$

Повний опір буде рівний:

$$X = X_L + X_{C1} + X_{C2} + X_{C3} + X_{C4}; \quad (2.48)$$

$$X = j \cdot \omega \cdot L - (1/C1) \cdot j / \omega - (1/C2) \cdot j / \omega - (1/C3) \cdot j / \omega - (1/C4) \cdot j / \omega. \quad (2.49)$$

В додатку В наведено програму, складену в середовищі MATLAB, яка розраховує залежності частоти генерації від напруги живлення. Результат роботи програми наведений на рис. 2.70.

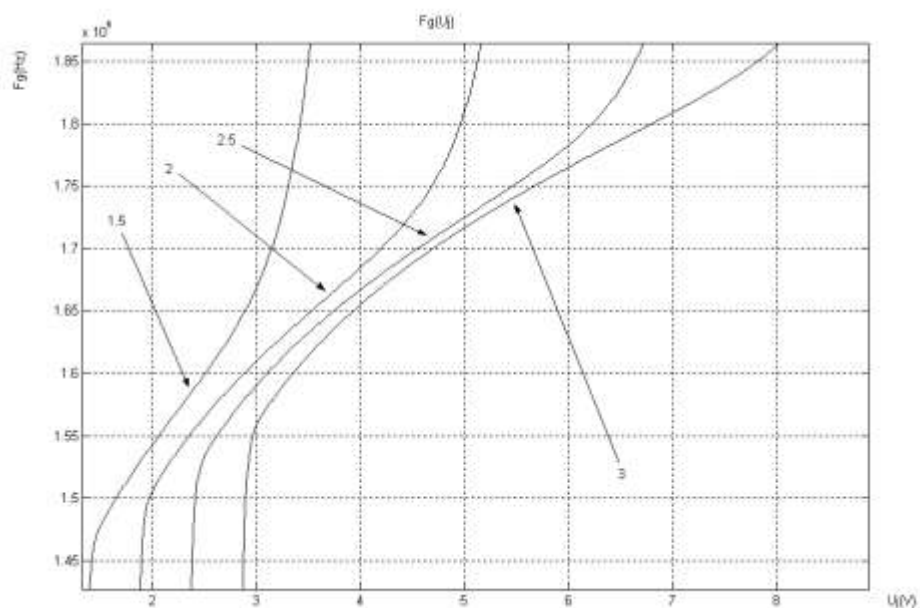


Рисунок 2.70 – Залежність частоти генерації від напруги живлення

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕТВОРЮВАЧА КОНЦЕНТРАЦІЇ МЕТАНУ

3.1 Блок-схема перетворювача концентрації метану

Блок-схема перетворювача концентрації метану зображена на рис. 3.1.

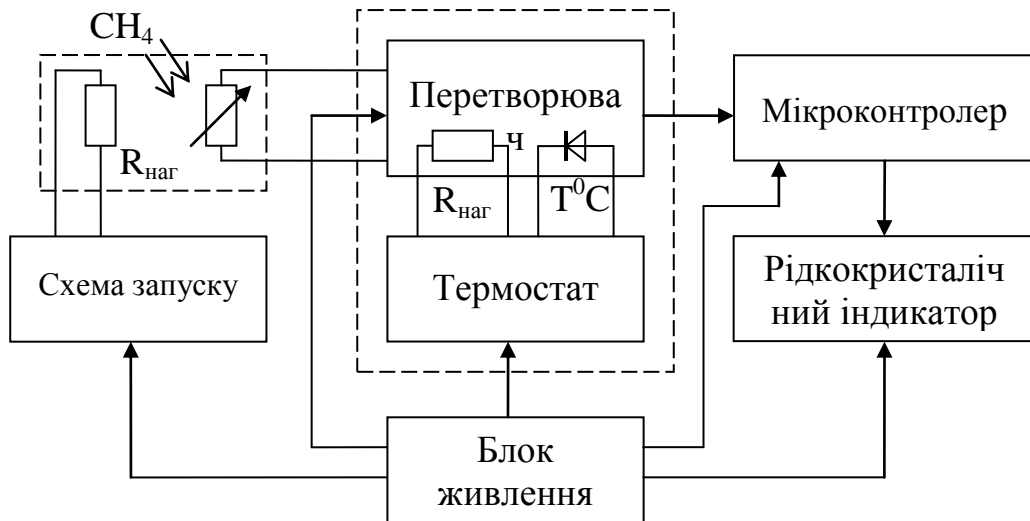


Рисунок 3.1 – Блок-схема перетворювача

Головним елементом пристрою є перетворювач, який перетворює величину опору первинного перетворювача на частоту. Для того щоб покази перетворювача не залежали від температури, в пристрій вбудовано термостат. Чутливим елементом термостата являється діод, який вбудовується в плату перетворювача. В платі також є спіраль, за допомогою якої перетворювач нагрівають до потрібної температури. Оскільки залежність частоти від концентрації газу являється нелінійною функцією, то в якості частотоміра використано мікроконтролер, який за допомогою відповідної програми враховує цю нелінійність, та видає значення концентрації на рідкокристалічний індикатор.

Особливістю первинного перетворювача газу, являється те, що для його правильної роботи його потрібно нагріти до певної температури. Спіраль для нагріву знаходиться в корпусі давача. Але одразу подати напругу на спіраль не можна так як це призведе до її перегорання. Для цього в пристрої використано схему запуску, яка забезпечує поступове нагрівання на протязі десяти секунд.

Живлення всього пристрою відбувається з допомогою блока живлення, який дозволяє використовувати як батарейки, так і напругу з бортової мережі автомобіля.

3.2 Схеми експериментальних установок

В даній роботі проводились експерименти з первинним перетворювачем та без нього. Первинний перетворювач використовувався в експериментах по знаходженню залежностей певних величин від концентрації метану. Без первинного перетворювача виконувались експерименти по зняттю залежностей величин від напруги керування. В цих випадках давач замінювався джерелом живлення.

Блок-схема експериментальної установки з первинним перетворювачем наведена на рис. 3.2, а без первинного перетворювача на рис. 3.3.

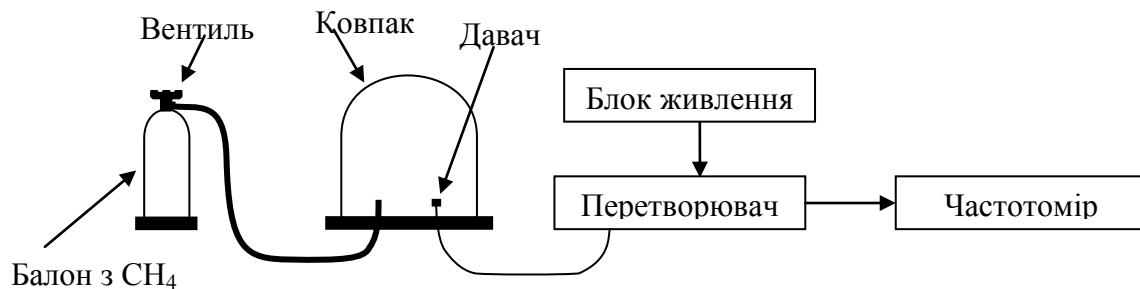


Рисунок 3.2 – Блок-схема експериментальної установки по визначенню залежності величин від концентрації газу

В експериментах по визначенню залежності частоти генерації від концентрації газу використовувалися балон з метаном та спеціальний ковпак, який розділяє повітря з газом від атмосферного повітря. Газ подавався в ковпак певними порціями за допомогою вентиля та газовідвідної трубки. В ковпаку знаходився первинний перетворювач (давач). Зміна провідності давача в залежності від концентрації газу викликала зміну частоти генерації вторинного перетворювача, яка фіксувалася за допомогою частотоміра. В ході експерименту було знято кілька залежностей частоти генерації від концентрації газу, кожна з яких одержувалась при різних напругах живлення.

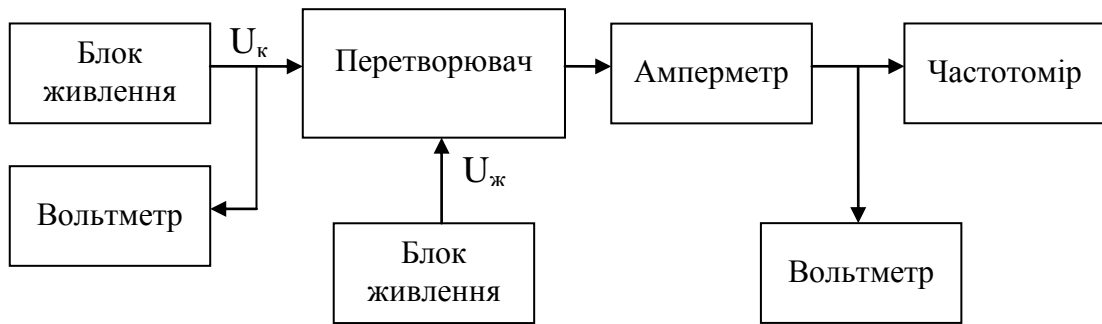


Рисунок 3.3 – Блок-схема експериментальної установки по визначенню залежності величин від напруг живлення та керування

В експериментах по визначенню вольт-амперної характеристики та залежностей частоти генерації від напруг живлення та керування використовувалась експериментальна установка без первинного перетворювача. Блок живлення, замінюючи давач, встановлював напругу керування на вході перетворювача, яка замірялась вольтметром. Також використовувався додатковий блок живлення, який встановлював напругу живлення. Струм та напруга живлення вимірювалися за допомогою амперметра та вольтметра. Частота визначалась частотоміром.

3.3 Експериментальні залежності

Залежності, які були зняті в ході експериментів наведені на рис. 3.4 – 3.7.

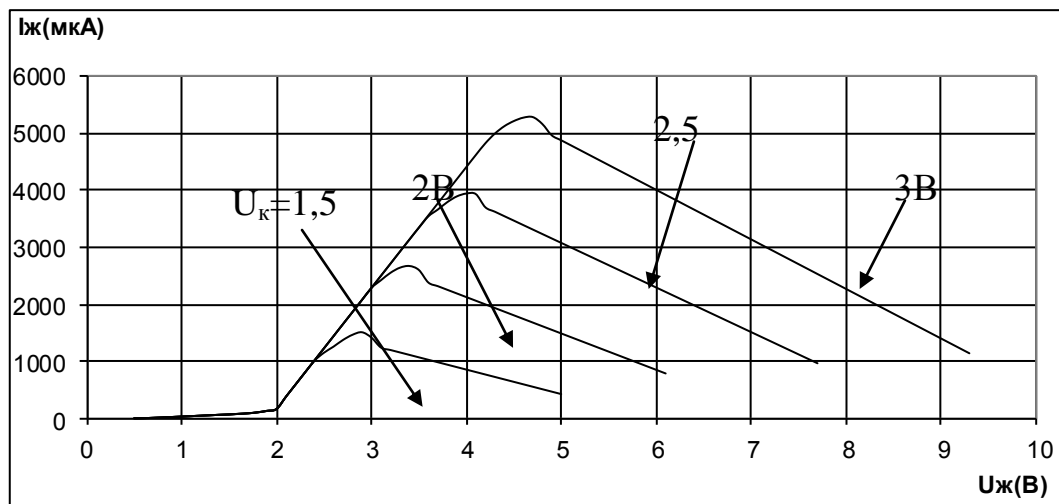


Рисунок 3.4 – Вольт-амперна характеристика перетворювача

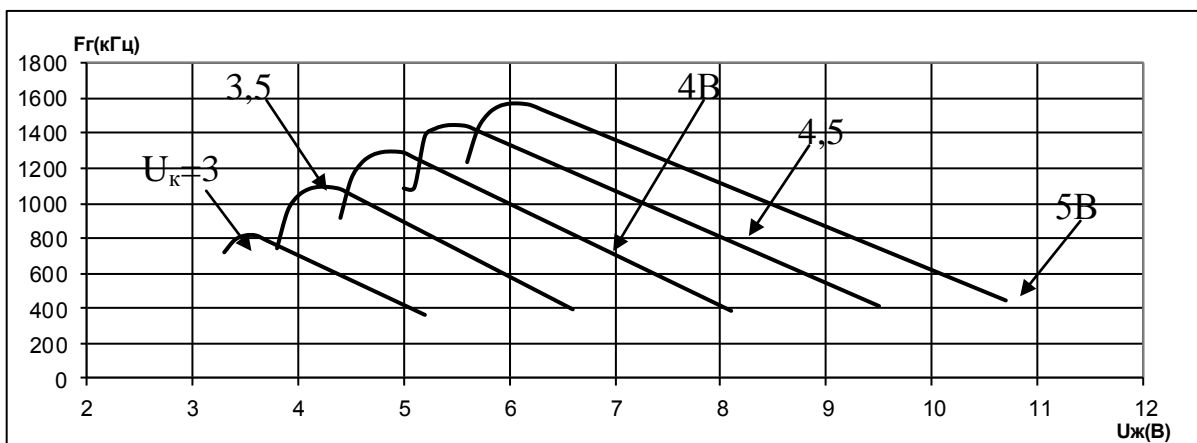


Рисунок 3.5 – Експериментальна залежність частоти генерації від напруги живлення

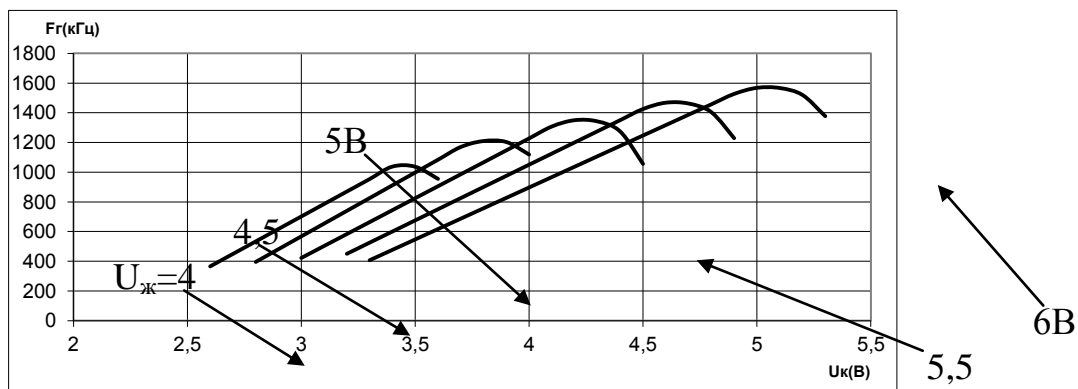


Рисунок 3.6 – Експериментальна залежність частоти генерації від напруги керування

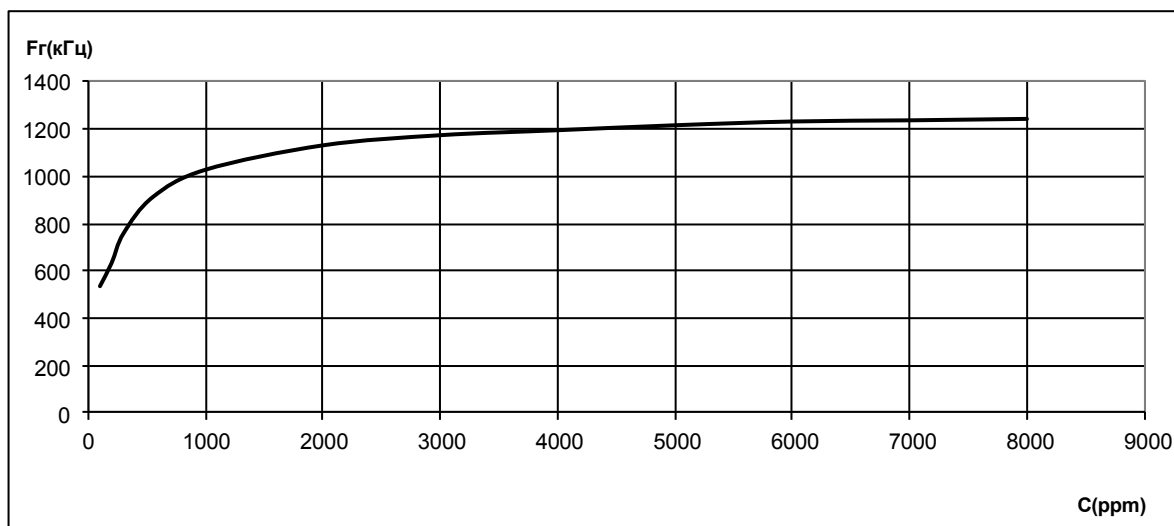


Рисунок 3.7 – Експериментальна залежність частоти генерації від концентрації метану

3.4 Залежності, які були обчислені по експериментальним даним

Наведені нижче залежності були обчислені по експериментальним залежностям.

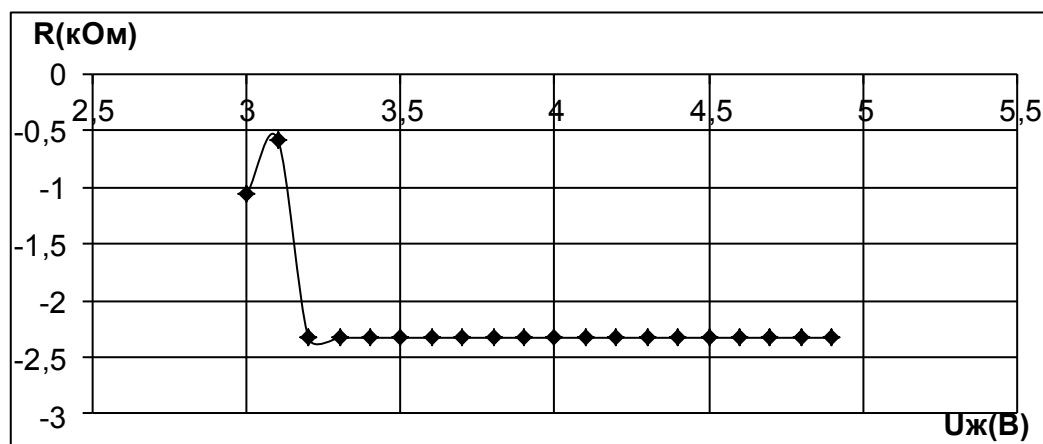


Рисунок 3.8 – Залежність опору від напруги живлення при напрузі керування 1,5 В

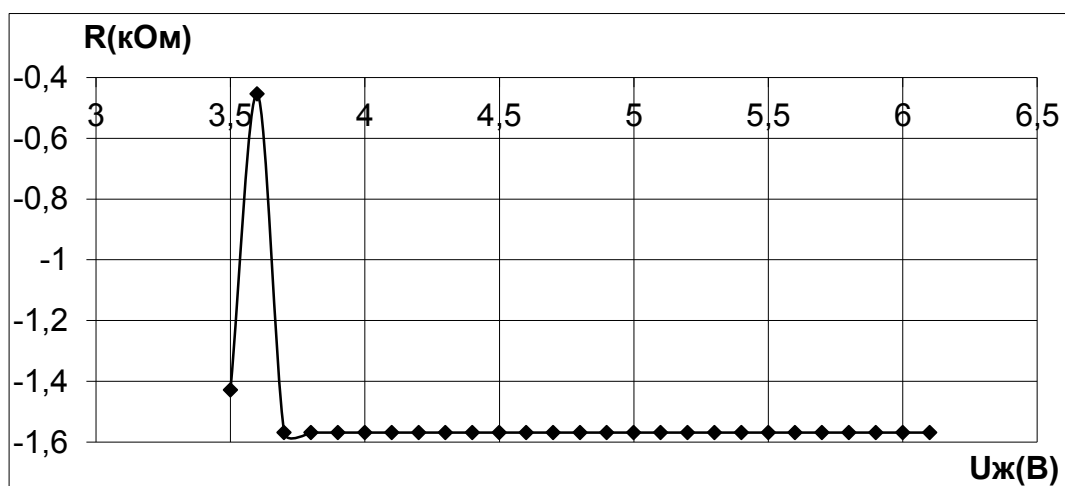


Рисунок 3.9 – Залежність опору від напруги живлення при напрузі керування 2 В

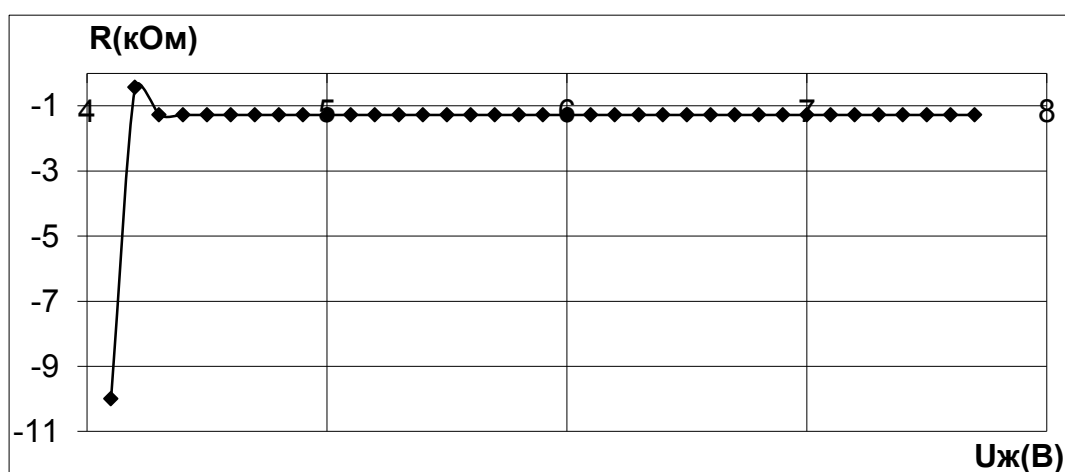


Рисунок 3.10 – Залежність опору від напруги живлення при напрузі керування 2,5 В

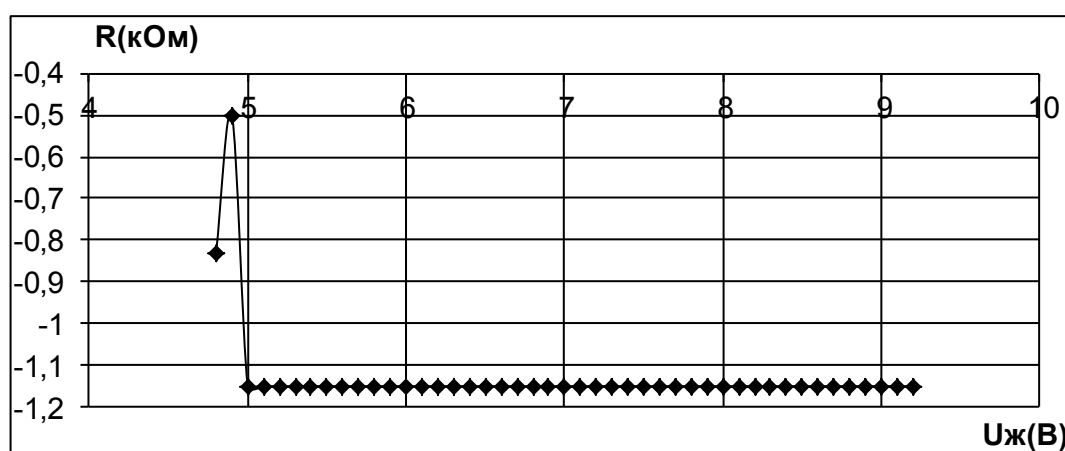


Рисунок 3.11 – Залежність опору від напруги живлення при напрузі керування 3 В

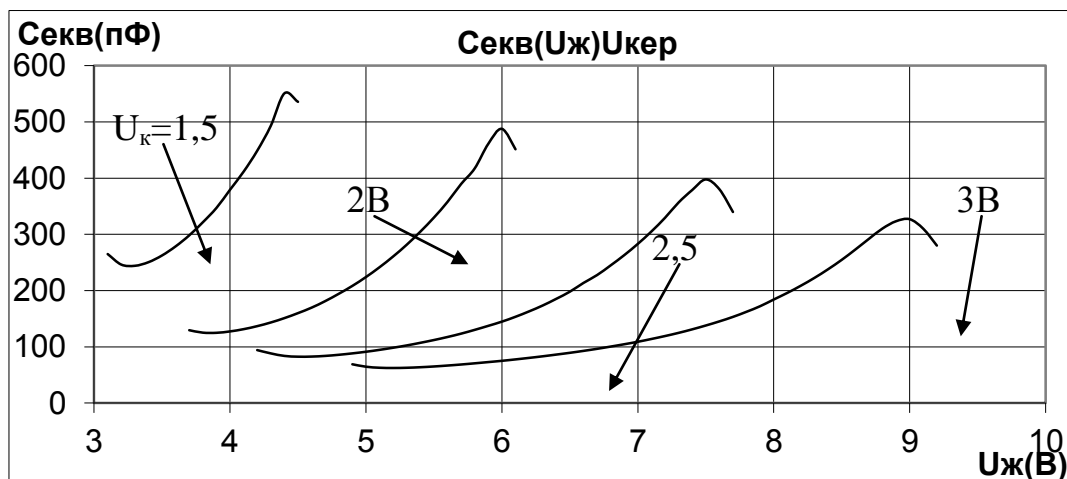


Рисунок 3.12 – Залежність еквівалентної ємності від напруги живлення

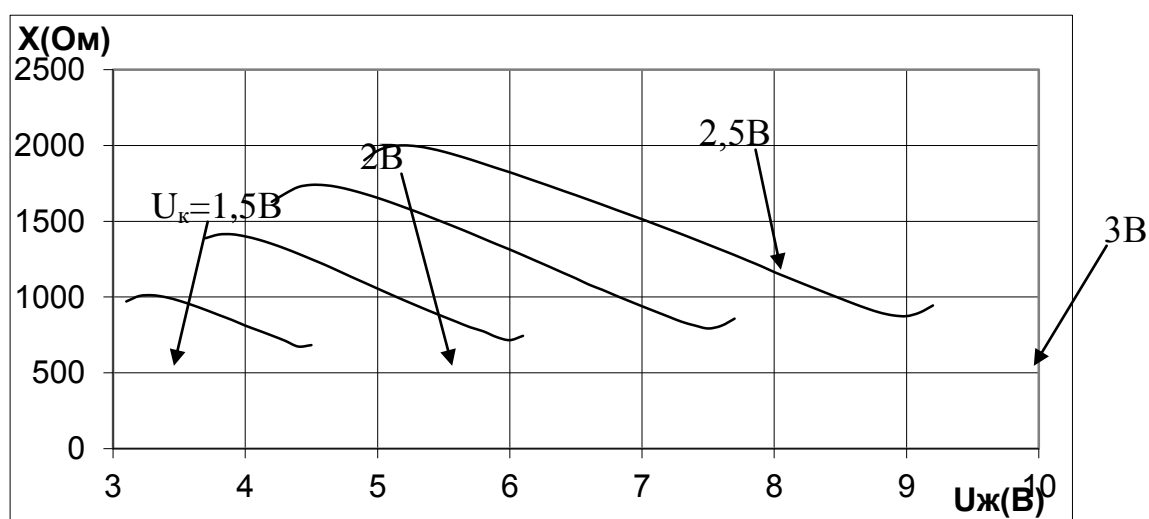


Рисунок 3.13 – Залежність реактивного опору від напруги живлення

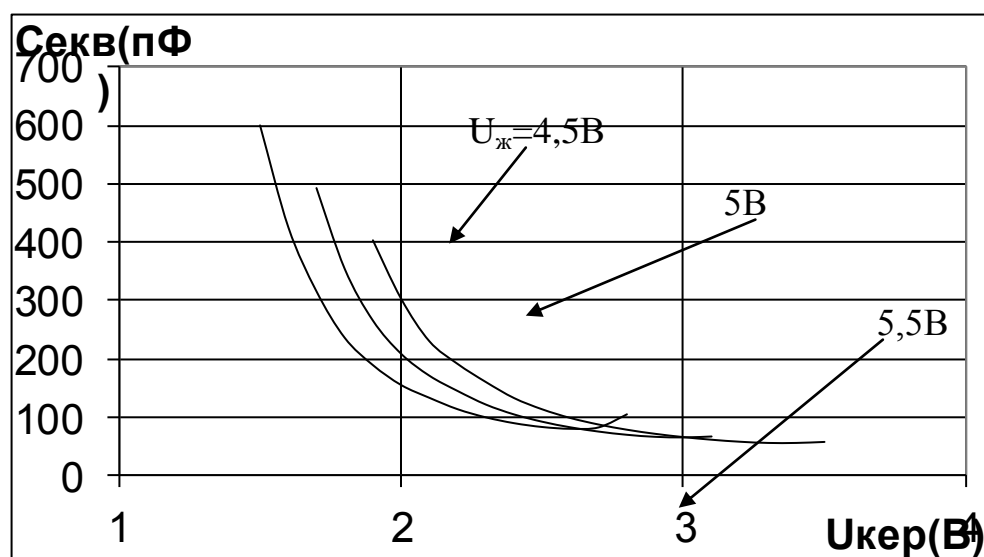


Рисунок 3.14 – Залежність еквівалентної ємності від напруги керування

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Основне завдання охорони праці – мінімізація вірогідності виникнення захворювань та виробничого травматизму при забезпеченні нормованих параметрів умов праці.

Неналежний стан охорони праці може стати причиною соціально-економічних проблем працівників та їх родин. Саме тому соціально-економічне значення охорони праці полягає в наступному: зростанні продуктивності праці, збільшенні валового внутрішнього продукту, скороченні виплат за лікарняними та компенсаційних виплат за важкі умови праці та інше.

В даному розділі наводиться розгляд небезпечних та шкідливих для працівника і оточуючого середовища факторів, які утворюються при проведенні розробки частотного перетворювача концентрації горючих газів. В ньому розглядаються, зокрема, технічні рішення з гігієни праці та виробничої санітарії, розрахунок нижньої та верхньої концентраційної межі спалахування пожежовибухо-небезпечної суміші, технічні рішення з безпеки під час проведення розробки, безпека в надзвичайних ситуаціях.

Під час розробки даного пристрою на працюючих діють ті чи інші небезпечні та шкідливі виробничі фактори (НШВФ) фізичної та психофізіологічної груп відповідно до [52].

Фізичні небезпечні і шкідливі виробничі фактори: підвищена або понижена температура повітря робочої зони, підвищений рівень шуму на робочому місці, підвищений рівень статичної електрики, відсутність або недостатність природного освітлення, недостатня освітленість робочої зони, підвищена яскравість світла, пряма або відбита блискучість.

Психофізіологічні небезпечні і шкідливі виробничі фактори: нервово-психічні перевантаження: розумове перенапруження, монотонність праці, перенапруження аналізаторів.

4.1 Технічні рішення з виробничої санітарії та гігієни праці

4.1.1 Мікроклімат та склад повітря робочої зони

Під мікрокліматом виробничих приміщень розуміють клімат внутрішнього середовища цих приміщень, що визначається діючими на організм людини поєднаннями температури, вологості та швидкості руху повітря, а також інтенсивності теплового випромінювання.

Коли за технологічними вимогами, технічними і економічними причинами

оптимальні норми не забезпечуються, то встановлюються допустимі величини показників мікроклімату.

Вибираємо для приміщення, де проводяться роботи з розробки частотного перетворювача концентрації метану, категорію важкості робіт за фізичним навантаженням – легка Ia.

Відповідно до [46] допустимі показники температури, відносної вологості та швидкості руху повітря в робочій зоні для холодного та теплого періодів року приведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Нормовані допустимі показники мікроклімату [1]

Період року	Категорія робіт	Температура повітря, С для робочих місць		Відносна вологість повітря, %	Швидкість руху повітря, м/с
		постійних	непостійних		
Холодний	Ia	21-25	18-26	75	≤0,1
Теплий		22-28	20-30	55 при 28 ⁰ С	0,1-0,2

Перепад температури повітря за висотою робочої зони для всіх категорій робіт дозволяється до 3°С. Для опромінення менше 25% поверхні тіла людини, допустима інтенсивність теплового опромінення – 100 Вт/м².

Вміст шкідливих речовин в повітрі робочої зони не повинен перевищувати гранично допустимих концентрацій (ГДК), які використовуються при проектуванні виробничих приміщень (будівель), обладнання, технологічних процесів, вентиляцій, для контролю за якістю виробничого середовища. ГДК шкідливих речовин, які використовуються в даному виробничому приміщенні наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин у повітрі робочої зони

Назва речовини	Параметр	Значення	Клас небезпеки
Бутан	ГДК, мг/м ³	400	4
Етан	ГДК, мг/м ³	10	3
Метан	ГДК, мг/м ³	7000	4
Пропан	ГДК, мг/м ³	50	4
Іони n ⁺ , n ⁻	число іонів в 1 см ³ повітря	50000	–
Пил нетоксичний	ГДК, мг/м ³	0,15	4

З метою забезпечення необхідних за нормативами показників мікроклімату та чистоти повітря робочої зони передбачено:

1) в приміщенні має бути розміщена система опалення для холодного і кондиціонування для теплого періодів року;

2) з метою підвищення вологості повітря потрібно розташовувати місткості з водою за типом акваріумів поблизу опалювальних приладів або використовувати зволожувачі;

3) застосування витяжної вентиляції, яка видаляє забруднення або нагріте повітря з приміщення, а також за допомогою неї контролюється швидкість руху повітря і вологість.

4.1.2 Виробниче освітлення

Для забезпечення гігієнічних раціональних умов на робочих місцях великі вимоги висуваються щодо якісних та кількісних показників освітлення.

З погляду задач зорової роботи в приміщенні, де проводяться роботи з розробки частотного перетворювача концентрації метану, згідно [55] знаходимо, що вони відповідають III розряду зорових робіт. Вибираємо контраст об'єкта з фоном – середній та характеристику фону – середню, яким відповідає підрозряд зорових робіт *в*.

Нормативні значення коефіцієнта природного освітлення (КПО) і мінімальні значення освітленості при штучному освітленні наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Нормовані значення КПО та мінімальні освітленості при штучному освітленні

Характеристика зорової роботи	Найменший розмір об'єкта розрізнення, мм	Розряд зорової роботи	Підрозряд зорової роботи	Контраст об'єкта розрізнення з фоном	Характеристика фону	Освітленість при штучному освітленні, лк			КПО, %	
						комбіноване		загальне	Природне освітлення (бокове)	Суміщене освітлення (бокове)
						всього	у т. ч. від загального			
Високої точності	0,3-0,5	III	в	середній	середній	750	200	300	2	1,2

Оскільки приміщення знаходиться в м. Вінниця (2-га група забезпеченості природним світлом), а світлові проєми орієнтовані за азимутом 270° , то для таких умов КЕО визначатиметься за формулою [47]:

$$e_N = e_H m_N [\%], \quad (4.1)$$

де e_H – табличне значення КЕО для бокового освітлення;

m_N – коефіцієнт світлового клімату;

N – порядковий номер групи забезпеченості природним світлом.

Підставляючи відомі значення одержимо

$$e_N = 2 \cdot 0,85 = 1,7 (\%).$$

З метою забезпечення нормативних значень параметрів освітлення передбачено:

1) у світлий час доби за недостатнього природного освітлення, воно доповнюється штучним завдяки використанню газорозрядних ламп, утворюючи систему суміщеного освітлення;

2) в темний час доби передбачене використання штучного освітлення.

4.1.3 Виробничі віброакустичні коливання

Встановлено, що приміщення, де проводиться робота з розробки може мати робочі місця із шумом, що виходить від сусідніх виробничих приміщень.

Основним документом з питань виробничого шуму, діючим в нашій країні, є [8], згідно з яким нормовані рівні звукового тиску, рівні звуку та еквівалентні рівні шуму на робочих місцях у виробничих приміщеннях не повинні перевищувати значень, які приведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Допустимі рівні шуму та еквівалентні рівні звуку

Рівні звукового тиску в дБ в октавних полосах з середньо-геометричними частотами, Гц									Рівні звуку і еквівалентні рівні звуку, дБА
31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
86	71	61	54	49	45	42	40	38	50

Для забезпечення нормованих параметрів шуму у приміщенні передбачено:

1) періодичне змащування підшипників вентиляторів системи вентиляції;

2) застосування в конструкціях обладнання акустичних екранів та звукоізоляційних кожухів.

4.1.4 Виробничі випромінювання

Проведений аналіз умов праці показав, що приміщення, в якому проводиться робота з розробки може містити електромагнітні випромінювання.

Гранично допустимі рівні електромагнітних полів наведені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Гранично допустимі рівні електромагнітних полів (безперервне випромінювання, амплітудна або кутова модуляція)

Номер діапазону	Метричний розподіл діапазонів	Частоти	Довжина хвиль,	ГДР, В/м
5	Кілометрові хвилі (низькі частоти, НЧ)	30-300 кГц	10-1 км	25
6	Гептаметрові хвилі (середні частоти, СЧ)	0,3-3 МГц	1-0,1 км	15
7	Декаметрові хвилі (високі частоти, ВЧ)	3-30 МГц	100-10 м	$3 \cdot \lg$
8	Метрові хвилі (дуже високі частоти, ДВЧ)	30-300 МГц	10-1 м	3

З метою забезпечення захисту і досягнення нормованих рівнів випромінювань необхідно використовувати екранування робочого місця і скорочення часу опромінення за рахунок перерв на відпочинок.

4.2 Технічні рішення з безпеки при проведенні розробки

4.2.1 Безпека щодо організації робочих місць

Площа одного робочого місця повинна становити не менше $6,0 \text{ м}^2$, об'єм приміщення – не менше ніж 20 м^3 , висота – не менше 3,2 м.

Кольорове оздоблення інтер'єру приміщення повинно відповідати вказівкам з проектування кольорової обробки інтер'єрів приміщень будівель промислових підприємств. Поверхня підлоги має бути рівною, без вибоїн, не слизькою, зручною для вологого прибирання, мати антистатичні властивості. Не дозволяється використовувати для оснащення інтер'єру полімерні матеріали, що виділяють у повітря шкідливі хімічні речовини.

4.2.2 Електробезпека

У середині приміщення, в якому здійснюється робота з розробки, значну увагу слід надати уникненню загрози ураження електричним струмом. У відповідності до [46] дане приміщення належить до приміщень з підвищеною небезпекою ураження електричним струмом в наслідок наявності значної (більше 75 %) вологості. Тому безпека використання електрообладнання має забезпечуватись комплексом заходів, які включають використання ізоляції струмоведучих елементів, захисних блокувань, захисного заземлення та ін.

4.2.3 Розрахунок нижньої та верхньої концентраційної межі спалахування пожежовибухо-небезпечної суміші

Вихідні дані: до складу пожежовибухонебезпечної суміші входять: метан – 80 %, етан – 10 %, пропан – 5 %, бутан – 5 %.

Нижню та верхню концентраційну межу поширення полум'я (спалахування) C суміші декількох горючих речовин при початковій температурі суміші 25°C можна орієнтовно визначити за формулою Ле-Шателе

$$C = \frac{\sum_{k=1}^n c_k}{\sum_{k=1}^n c_k / c_{mk}} \% \text{ об.} \quad (4.2)$$

де n – кількість горючих елементів суміші;

C_k – концентрація k -го компонента в суміші, % об.;

C_{mk} – нижня або верхня концентраційна межа (НКМ або ВКМ) поширення полум'я k -го компонента суміші, % об.

Вибираємо НКМ та ВКМ усіх складових пожежовибухо-небезпечної суміші: метан – 5/15 %, етан – 2,9/15 %, пропан – 2,1/9,5 %, бутан – 1,8/9,1%.

Використовуючи формулу (4.2) знайдемо нижню та верхню концентраційну межу поширення полум'я (спалахування) суміші

$$C_{НКМ} = \frac{80 + 10 + 5 + 5}{80/5 + 10/2,9 + 5/2,1 + 5/1,8} = 4,06 (\% \text{ об.});$$

$$C_{ВКМ} = \frac{80 + 10 + 5 + 5}{80/15 + 10/15 + 5/9,5 + 5/9,1} = 14,13 (\% \text{ об.}).$$

Отже, нижня та верхня концентраційна межа спалахування пожежовибухо-небезпечної суміші лежить в межах 4,06-14,13 (%об).

4.3 Безпека в надзвичайних ситуаціях. Дослідження безпеки роботи частотного перетворювача метану в умовах дії загрозливих чинників надзвичайних ситуацій

Метою класифікації надзвичайних ситуацій (НС) є створення ефективного механізму оцінювання події, що відбулася або може відбутися у прогнозований термін, та визначення ступеня реагування на відповідному рівні управління.

Джерелами іонізуючих випромінювань є радіоактивні елементи і їх ізотопи, ядерні реактори, прискорювачі заряджених частинок та ін. рентгенівські установки і високовольтні джерела постійного струму відносяться до джерел рентгенівського випромінювання.

Для іонізуючих випромінювань на елементну базу електронних пристроїв та систем як правило викликає зміну практично всіх електричних і експлуатаційних характеристик їх елементів. Цей процес залежить від протікання процесів іонізації і порушення структури матеріалів зі зміною перехідних струмів в р-п переходах транзисторів, вольт-амперних характеристик напівпровідникових діодів, опорів транзисторів, ємностей конденсаторів, тощо.

Наслідком дії іонізуючих випромінювань на автоматизовані системи може бути миттєва втрата працездатності при критичних рівнях радіації або розвиток відновлюваних чи не відновлюваних змін через деякий час після радіоактивного зараження при рівнях радіації значно нижчих від критичних.

Дія електромагнітного випромінювання характеризується генерацією дуже короткого (10^{-7} с), але інтенсивного електромагнітного імпульсу, який розповсюджується від джерела з інтенсивністю, що зменшується, у відповідності з теорією електромагнетизму. Цей імпульс енергії створює потужне електромагнітне поле, особливо поблизу джерел виникнення. Поле може бути достатньо сильним, щоб викликати короточасні перенапруження в тисячі вольт в електричних провідниках, таких як контактна проводка або провідні доріжки мікросхем.

Залежно від електромагнітної стійкості електроніки до дії ЕМІ і інтенсивності поля, обладнання може бути необоротно пошкоджене або, іншими словами, електрично знищено. Заподіяне пошкодження мало чим відрізняється від того, що можна чекати від близького удару блискавки і може потребувати повної заміни системи, або, принаймні, істотно її частини.

Тому комп'ютери, що використовуються в системах обробки даних, комунікаційних системах, системах відображення інформації, системах промислового контролю потенційно уразливі до дії ЕМІ.

4.3.1 Дослідження безпеки роботи частотного перетворювача в умовах дії іонізуючих випромінювань

Критерієм, що визначає працездатність аналізатора в умовах дії іонізуючих випромінювань є максимальне значення потужності дози в умовах експлуатації, яка може зумовити виникнення зміни параметрів елементної бази блоків аналізатора а не порушуючи його працездатність в цілому.

Елементами без яких неможливе нормальне функціонування блоків аналізатора є: транзистори, резистори, конденсатори, діелектричні матеріали, індуктивні елементи та напівпровідники, граничні значення інтенсивності іонізуючого випромінювання яких наведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Визначення допустимої потужності іонізуючих випромінювань частотного перетворювача

Елементи і матеріали блоків аналізатора	Потужності дози, що викликає початок зворотних змін в елементах аналізатора	Мінімальна потужності дози, що викликає початок зворотних змін в аналізаторі в цілому, $P_{зв}$ Р/с
Транзистори КТ3156	10^5	10^4
Конденсатори К73-17	10^5	
Резистори СФ-50	10^6	
Діелектричні матеріали 1564ТЛ2, АДМ242, АДМ1818	10^4	

Найбільш уразливими елементами частотного перетворювача до дії іонізуючих випромінювань є діелектричні матеріали, тому значення потужності дози гамма-випромінювання, що викликає початок зворотних змін для частотного перетворювача складає $P_{гр}=10^4$ Р/год.

Граничне значення потужності дози іонізуючого випромінювання визначаємо за формулою

$$P_{зр} = P_{зв} \cdot K_{нос} \cdot K_{над} (P/год.),$$

де $K_{нос} = 1$ – коефіцієнт послаблення радіації (окремі блоки частотного перетворювача використовуються на відкритому повітрі);

$K_{над} = 0,9 \dots 0,95$ – коефіцієнт надійності роботи частотного перетворювача.

Тоді

$$P_{зр} = 10^4 \cdot 0,95 = 9,5 \cdot 10^3 (P/год).$$

Здійснений розрахунок дає змогу зробити висновок про те, що миттєва втрата працездатності частотного перетворювача можлива в разі його

перебування в умовах дії іонізуючих випромінювань інтенсивністю більше $9,5 \cdot 10^3$ (Р/год).

4.3.2 Дослідження безпеки роботи частотного перетворювача в умовах дії електромагнітного імпульсу

Для визначення області працездатності частотного перетворювача в умовах дії електромагнітного імпульсу можна використати коефіцієнт безпеки

$$K_B = 20 \lg \frac{U_D}{U_{B(\Gamma)}} \text{ (дБ)}.$$

де U_D – допустиме коливання напруги живлення, В;

$U_{B(\Gamma)}$ – напруга наведена електромагнітними випромінюваннями, відповідно, у вертикальних чи горизонтальних струмопровідних частинах частотного перетворювача, В.

Розрахунок гранично допустимого значення вертикальної складової напруженості електричного поля, як складової частини електромагнітного поля, доцільно провести виходячи з умови, що $K_{B\min} = 40$ (дБ).

Допустиме коливання напруги живлення частотного перетворювача

$$U_D = U_{\text{ж}} + \frac{U_{\text{ж}}}{100} \cdot N = 5 + \frac{5}{100} \cdot 12 = 5,1 \text{ (В)},$$

де $U_{\text{ж}} = 5$ В- напруга живлення частотного перетворювача;

$N = 12\%$ - допустимі відхилення напруги, %.

Максимальна довжина струмопровідних частин блоків частотного перетворювача в горизонтальній площині становить $l_{\Gamma} = 0,1$ м.

Максимально допустиме значення наведеної електромагнітним полем напруги в горизонтальних струмопровідних частинах визначається з рівняння

$$K_{B\Gamma} = 20 \lg \frac{U_D}{U_{\Gamma}},$$

Тоді

$$40 = 20 \lg \frac{U_D}{U_{\Gamma}},$$

$$\frac{U_D}{U_{\Gamma}} = 10^{\frac{40}{20}},$$

$$U_{\Gamma} \frac{U_D}{10^{\frac{40}{20}}} = \frac{5,1}{100} = 0,051 \text{ (В)}.$$

Отже в даному розділі було розглянуто вплив двох небезпечних та шкідливих факторів на підставі розрахунків ми можемо зробити наступні висновки, що розроблений частотний перетворювач концентрації метану може працювати при максимально допустимому значенні електромагнітного поля напруженістю 0,051 (В), а також миттєва втрата працездатності частотного перетворювача можлива в разі його перебування в умовах дії іонізуючих випромінювань інтенсивністю більше $9,5 \cdot 10^3$ (Р/год).

5 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

5.1 Оцінювання комерційного потенціалу розробки частотного перетворювача концентрації метану

Метою роботи є дослідження частотного перетворювача концентрації метану на основі транзисторної структури з від'ємним опором, аналіз існуючих рішень та побудова математичної моделі з метою аналізу переваг та недоліків цієї чи іншої системи, пошуку оптимального рішення, що надасть можливість створення ефективного пристрою з оптимальними технічними характеристиками, підвищення чутливості, точності вимірювання концентрації метану за рахунок розробки і застосування частотного перетворювача концентрації газових сумішей на основі транзисторних структур з від'ємним опором.

Загальна тенденція в розвитку вимірювальних перетворювачів, в тому числі і газових перетворювачів, зумовлена збільшенням вимог точності до них при одночасному ускладненні експлуатаційних умов. Все це заставляє проводити пошуки і розробку нових методів вимірювання, які б дозволили вирішити задачі, що з'являються.

Одним із перспективних наукових напрямків у розробці первинних вимірювальних перетворювачів є використання залежності реактивних властивостей і від'ємного опору напівпровідникових пристроїв від впливу зовнішніх фізичних величин і створення на цій основі нового класу частотних мікроелектронних перетворювачів концентрації метану. У пристроях такого типу відбувається перетворення температури і оптичного випромінювання на частоту, що дозволяє виконувати первинні перетворювачі за інтегральною технологією, і дає можливість підвищити швидкодію, точність і чутливість, розширити діапазон вимірюваних величин, поліпшити надійність, завадостійкість і довгочасову стабільність параметрів.

Для проведення технологічного аудиту залучимо трьох незалежних експертів. Цими експертами будуть викладачі ФРТЗП: д.т.н., професор Осадчук Олександр Володимирович; ст. викл. Шутило Микола Артемович; к.т.н., ст. викл. Савицький Антон Юрійович.

Оцінювання комерційного потенціалу частотного перетворювача концентрації метану здійснювалось за 12-а критеріями, які занесені в табл. Й.1. додатку Й.

Результати оцінювання комерційного потенціалу розробки заносимо в табл. 5.1.

Таблиця 5.1 - Оцінювання комерційного потенціалу розробки

Критерії	Прізвище, ініціали, посада експерта		
	Осадчук О.В. д.т.н., проф.	Шутило М.А. ст.викл.	Савицький А.Ю. к.т.н., ст. викл.
1	3	3	4
1.	3	3	3
2.	4	3	4
3.	4	4	4
4.	4	3	3
5.	4	4	3
6.	4	4	4
7.	1	2	2
8.	4	4	4
9.	1	2	2
10	2	2	3
11.	4	4	4
12.	3	2	2
Сума балів	41	40	42
Середньоарифметична сума балів \overline{CB}	$\overline{CB} = 41$		

Таблиця 5.2 – Рівні комерційного потенціалу розробки

Середньоарифметична сума балів \overline{CB} , розрахована на основі висновків експертів	Рівень комерційного потенціалу розробки
0 – 10	Низький
11 – 20	Нижче середнього
21 – 30	Середній
31 – 40	Вище середнього
41 – 48	Високий

Висновок: за результатом оцінювання комерційного потенціалу розробки експертами вийшло, що рівень розробки високий. Необхідно забезпечити ресурсами: можливість розробки на наявному чи доступному устаткуванні, необхідні залучення персоналу, доступом до різних джерел фінансування

розробки, можливе використання масштабування, використання спеціальних дозвільних процедур, діючих екологічних норм, поставок дефіцитних матеріалів і обладнання.

5.2 Виявлення основних конкурентів і опис їх товарів

Головним, на ринку Європи та СНД, розробником сенсорів вологості є німецька компанія «Emerson», що займається виробництвом інноваційного обладнання машинобудування. Ось вже більше 20 років дана компанія постачає різного виду вимірювачів вологості на український і міжнародний ринок. Зараз штат "Emerson - Україна" налічує більше 300 співробітників. Основний напрямок діяльності фірми - розробка, виробництво і поставка різної вимірювальної та діагностуючої апаратури.

Найкращим аналогом інноваційного продукту є сенсор вологості фірми Emerson, який поєднує широкий динамічний діапазон вимірювання та високий максимальний тиск перевантаження.

Основні переваги:

- простота установки;
- широкий діапазон;
- підвищена стійкість.



Рисунок 5.1 – Вимірювальний перетворювач концентрації газу фірми Emerson

Основні показники сенсора вологості фірми Emerson, що наводяться в паспорті до товару, наведено в табл.5.3

Таблиця 5.3 – Технічні характеристики перетворювач концентрації газу фірми Emerson

№	Найменування показника	Значення
1	2	3
1	Похибка, %	1
2	Діапазон вимірювань, %	0,01- 75
3	Максимальний тиск перевантаження, Атм	4,8
4	Маса, кг	1,55

5.3 Кошторис витрат на розробку частотного перетворювача концентрації метану на основі транзисторної структури з від'ємним опором

Кошторис витрат на розробку перетворювачів концентрації газу передбачає розрахунок таких основних витрат:

1) Основна заробітна плата розробників Z_0 розраховується за формулою:

$$Z_0 = \frac{M}{T_p} \cdot t, \text{ грн.}, \quad (5.1)$$

де

- М – місячний посадовий оклад конкретного розробника. Мінімальна місячна оплата праці - 1450 грн;
- T_p – число робочих днів, $T_p = 22$;
- t – число днів роботи розробника.

Розрахунки основної заробітної плати зведемо в табл. 5.4:

Таблиця 5.4 – Розрахунок основної заробітної плати розробників

Найменування посади	Місячний посадовий оклад, грн	Оплата за робочий день, грн	Число днів роботи	Витрати на заробітну плату, грн
1 Керівник	3725	169,32	8	1354,56
2 Інженер	2430	110,45	42	4638,9
Всього				5993,46

2) Витрати на основну заробітну плату робітників Z_p , що виконують роботи за робочими професіями.

$$Z_p = \sum_{i=1}^n t_i \cdot C_i \cdot K_c, \quad (5.2)$$

де

- n – число робіт по видах та розрядах;
- t_i – норма часу на виконання конкретної операції, годин;
- K_c – коефіцієнт співвідношень встановлений Генеральною тарифною угодою між урядом і профспілками ($K_c = 1 \dots 5$), $K_c = 3$;
- C_i – погодинна тарифна ставка робітника відповідного розряду, який виконує певну роботу, грн./год.:

$$C_i = \frac{M_m \cdot K_i}{T_p \cdot T_{zm}} [\text{грн./год}], \quad (5.3)$$

де

- M_m – мінімальна місячна оплата праці, грн. $M_m = 1450$ грн;
- K_i – тарифний коефіцієнт робітника даного розряду;
- T_p – число робочих днів в місяці ($T_p = 21 \dots 23$ дні);
- T_{zm} – тривалість зміни, годин ($T_{zm} = 8$ годин).

Інформацію про основну заробітну плату заносимо до табл. 5.6

Таблиця 5.6 – Основна заробітна плата робітників

Найменування робіт	Трудомісткість, нормо-годин	Розряд роботи	Погодинна тарифна ставка, грн.	Величина оплати, грн.
1. Монтаж пристрою	6	5	11,2	134,4
2. Налаштування пристрою	1	5	11,2	22,4
3. Тестування пристрою	2	5	11,2	44,8
Всього				201,6

Згідно чинного законодавства, тарифний коефіцієнт для 5 розряду складає $K_i = 1,36$, тоді

$$C_5 = \frac{1450 \cdot 1,36}{22 \cdot 8} = 11,2 (\text{грн}).$$

А величина заробітної плати складе:

$$Z_a = 6 \cdot 2 \cdot 11,2 + 1 \cdot 2 \cdot 11,2 + 2 \cdot 2 \cdot 11,2 = 201,6 (\text{грн})$$

3) Додаткова заробітна плата (Z_d) всіх розробників та робітників, які приймали участь в розробці нового технічного рішення.

Додаткову заробітну плату розраховуємо як 10...12% від основної заробітної плати всіх розробників та робітників. Приймаємо додаткову заробітну плату 10% від основної

$$Z_d = 10\% \cdot Z_o, \quad (5.4)$$

$$Z_d = 10\% \cdot (201,6 + 5993,46) = 619,506(\text{грн}).$$

4) Нарахування на заробітну плату ($H_{зп}$) розробників та робітників, які приймали участь у розробці приладу.

У 2016 році загальні нарахування на заробітну плату складають 22% від суми основної та додаткової заробітної плати всіх розробників та робітників.

$$H_{зп} = 22\% \cdot (Z_o + Z_p + Z_d), \quad (5.5)$$

$$H_{зп} = 22\% \cdot (201,6 + 619,506 + 5993,46) = 1499,2(\text{грн}).$$

5) Амортизація обладнання, комп'ютерів та приміщень, які використовувались для розробки нового технічного рішення.

В спрощеному вигляді амортизаційні відрахування по кожному виду обладнання та приміщенням можуть бути розраховані за формулою [44]:

$$A = \frac{Ц}{Т} \cdot \frac{T_v}{12}, \quad (5.6)$$

де $Ц$ – балансова вартість обладнання, грн; $Т$ – термін використання (міс.); T_v – корисний час використання (роки).

Всі проведені розрахунки амортизаційних відрахувань заносимо в табл. 5.6.

Таблиця 5.6 – Розрахунок амортизаційних відрахувань

Найменування комплектуючих	Балансова вартість, (грн).	Корисний час використання (роки)	Термін використання (міс).	Величина амортизаційних відрахувань, (грн).
Корпус	40	10	2	16,7
Мікроконтролер	60	5	2	12,5
Кварцовий резонатор	180	10	2	75

Продовження таблиці 5.6 – Розрахунок амортизаційних відрахувань

Конденсатор	24	10	2	10
Роз'єм USB	6	3	2	0,75
Світлодіод	40	1	2	1,7
Всього				116,65

б) Витрати на розхідні матеріали (М), що були використані на розробку нового технічного рішення.

Таблиця 5.7 – Матеріали, що використовуються при розробці даного інноваційного продукту

Найменування матеріалу	Ціна за одиницю, грн.	Витрачено (кг., шт., м. тощо)	Величина відходів	Ціна відходів, грн./кг(шт., м. тощо)	Вартість витраченого матеріалу, грн.
1	2	3	4	5	6
Плата макетна	41,00	1	-	-	-
Флюс	22,10	1фл	0,4	21,10	8,84
Припій	0,50	30гр	6гр	2,00	3
Кабель	1,70	2м	0,3	1,70	0,51
Провід монтажний	1,80	1м	0,7	1,8	1,26
Всього	З урахуванням транспортних витрат				78,02

Витрати на матеріали (М), у вартісному вираженні розраховуються окремо по кожному виду матеріалів за формулою

$$M = \sum_{i=1}^n H_i \cdot C_i \cdot K_i - \sum_{i=1}^n C_{Vi} \cdot V_i [\text{грн}], \quad (5.7)$$

де

- H_i – витрати матеріалу і-го найменування, кг (шт., м. тощо);
- C_i – ціна одиниці матеріалу і-го найменування, грн.;
- K_i – коефіцієнт транспортних витрат (1,1...1,15);
- V_i – величина відходів і-го найменування, кг (шт., м. тощо);
- C_{Vi} – ціна відходів і-го найменування, грн.

$$M = (41 \cdot 1 + 22,1 \cdot 1 + 0,50 \cdot 30 + 1,7 \cdot 2 + 1,8 \cdot 1) \cdot 1,1 - (22,1 \cdot 0,4 + 0,50 \cdot 6 + 1,7 \cdot 0,3 + 1,8 \cdot 0,7) = 78,02 (\text{грн})$$

8) Витрати на комплектуючі K , що були використані на розробку лабораторного стенду:

Таблиця 5.8 – Комплектуючі, що використовуються при розробці даного інноваційного продукту

Найменування комплектуючих	Кількість, шт.	Ціна за одиницю, грн.	Сума, грн.
1	2	3	4
Корпус	1	40	44
Мікроконтролер	1	60	66
Кварцовий резонатор	2	90	198
Конденсатор	12	2	26,4
Роз'єм USB	1	6	6,6
Світлодіод	8	5	44
Всього			385

Витрати на комплектуючі вироби (K_B), які використовують при виготовленні одиниці продукції, розраховуються, згідно їх номенклатури, за формулою

$$K = \sum_{i=1}^n H_i \cdot C_i \cdot K_i [\text{грн}], \quad (5.8)$$

де

- H_i – кількість комплектуючих i -го виду, шт.;
- C_i – покупна ціна комплектуючих i -го найменування, грн.;
- K_i – коефіцієнт транспортних витрат (1,1...1,15);

$$K = (1 \cdot 40 + 1 \cdot 60 + 2 \cdot 90 + 12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 8 \cdot 5) \cdot 1,1 = 385 (\text{грн}).$$

9) Витрати на силову електроенергію розраховуємо за формулою:

$$B_e = B \cdot \Pi \cdot \Phi \cdot K_n [\text{грн}], \quad (5.9)$$

де

- В – вартість 1 кВт енергії, грн. $V = 1,96$ грн/кВт*год з 1.11.2016 р. постанова НК №1871 від 21.10.2016 р. для споживачів II категорії (менше 35 кВ);
- П – установлена потужність обладнання, кВт. При паянні використовується паяльник потужністю $P = 50$ Вт;
- Ф – фактична кількість годин роботи обладнання, год. $\Phi = 7$ год;
- $K_{\text{п}}$ – коефіцієнт використання потужності, $K_{\text{п}} = 0,78$.

$$V_e = 1,96 \cdot 0,07 \cdot 7 \cdot 0,78 = 1,74$$

10) Інші витрати

Інші витрати доцільно прийняти як 100...300 % від суми основної заробітної плати розробників та робітників, які були зайняті розробкою нового технічного рішення, тобто, від $(Z_o + Z_p)$.

Прийmemo інші витрати рівними 200%:

$$B_{\text{ін}} = (1...3) \cdot (Z_o + Z_p) \quad (5.10)$$

$$B_{\text{ін}} = 2 \cdot (201,6 + 5993,46) = 12390,12 (\text{грн}).$$

11) Сума всіх попередніх статей витрат дає загальні витрати на розробку нового технічного рішення - В.

$$B = Z_o + Z_p + Z_d + H_{\text{зп}} + A + K + M + B_e + I (\text{грн}) \quad (5.11)$$

$$B = 201,6 + 5993,46 + 1,74 + 12390,12 + 385 + 78,02 + 116,65 + 1499,2 + 619,506 = 21285,3 (\text{грн}).$$

12) Прогнозування загальних витрат на виконання та впровадження результатів НДДКР:

$$3B = \frac{B_{\text{заг}}}{\beta}, \quad (5.12)$$

де β - коефіцієнт який характеризує стадію виконання даної НДДКР (розробка знаходиться на стадії розробки дослідного зразка $\beta = 0,5$)

$$B_{заг} = \frac{B}{\alpha} \quad (5.13)$$

де α частка витрат, які безпосередньо здійснює виконавець даної НДДКР (прийmemo 70%)

$$B_{заг} = \frac{21285,3}{0,7} = 30407,57 (\text{грн}),$$

$$ЗВ = \frac{30407,57}{0,5} = 60815 (\text{грн}).$$

5.4 Розрахунок ефективності вкладених інвестицій та періоду їх окупності

1) Абсолютна ефективність вкладених інвестицій

$$E_{абс} = (ПП - ЗВ), \quad (5.14)$$

$$ПП = \sum_1^T \frac{\Delta\Pi_i}{(1+\tau)^t}, \quad (5.15)$$

де

- $\Delta\Pi_i$ - збільшення чистого прибутку в кожному із років;
- T – період часу, протягом якого виявляються результати;
- t – період часу від моменту отримання чистого прибутку до точки «0»;
- τ - ставка дисконтування, 0,1.

Припустимо, що в результаті впровадження наукової розробки витрати матеріалів на виготовлення одиниці даної продукції зменшаться на 40 грн, що автоматично спричинить збільшення чистого прибутку підприємства на 40 грн, а кількість одиниць реалізованої продукції збільшиться: протягом першого року – на 500 шт., протягом другого року – ще на 300 шт., протягом третього року – ще на 150 шт.

Орієнтовно: реалізація продукції до впровадження результатів розробки складає 4000 шт., а прибуток, що його отримаємо на одиницю продукції до впровадження результатів наукової розробки – 400 грн.

Збільшення чистого прибутку підприємства протягом першого року складе:

$$\Delta\Pi_1 = 40 \cdot 4000 + (400 + 40) \cdot 500 = 380000 (\text{грн}),$$

$$\Delta\Pi_2 = 40 \cdot 4000 + (400 + 40) \cdot (500 + 300) = 512000 (\text{грн}),$$

$$\Delta\Pi_3 = 40 \cdot 4000 + (400 + 40) \cdot (500 + 300 + 150) = 578000 (\text{грн}).$$

За формулою 5.15 розрахуємо:

$$\text{ПП} = \frac{380000}{(1+0,1)^1} + \frac{512000}{(1+0,1)^2} + \frac{578000}{(1+0,1)^3} = 1202854,9 (\text{грн})$$

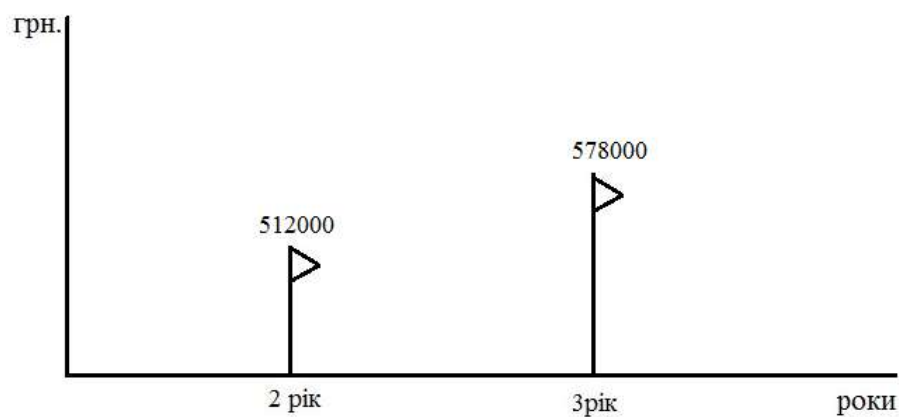


Рисунок 5.2 – Ефективність вкладених інвестицій

За формулою 5.14 розрахуємо абсолютну ефективність вкладених інвестицій

$$E_{абс} = 1202854,9 - 60815 = 1142039,9$$

Оскільки $E_{абс} > 0$, то вкладення коштів на виконання та впровадження результатів НДДКР може бути доцільним.

2) Відносна (щорічна) ефективність вкладених інвестицій

$$E_B = T_{ж} \sqrt{1 + \frac{E_{абс}}{3B}} - 1, \quad (5.16)$$

де $T_{ж}$ – життєвий цикл наукової розробки

$$E_6 = \sqrt[3]{1 + \frac{1142039,9}{60815}} - 1 = 77,37 \%$$

Далі ефективність вкладених інвестицій потрібно порівняти з мінімальною ставкою дисконтування.

$$\tau_{\min} = d + f, \quad (5.17)$$

де

- d – середньозважена ставка за депозитними операціями в комерційних банках (0,14 .. 0,2);
- f – показник, що характеризує ризикованість вкладень (0,05...0,1)

$$\tau_{\min} = 0,2 + 0,1 = 0,3 = 30\%.$$

Як видно з розрахунків $E_B = 63\% > \tau_{\min} = 30\%$, а тому потенційний інвестор буде зацікавлений у вкладенні коштів не у депозит, а у нову розробку.

3) Термін окупності вкладених у реалізацію наукового проекту інвестицій

$$T_{ок} = \frac{1}{E_6}, \quad (5.18)$$

$$T_{ок} = \frac{1}{0,645} = 1,29 \text{ (років)}.$$

Висновки до розділу

За результатом оцінювання комерційного потенціалу розробки експертами вийшло, що рівень розробки високий. Оскільки термін окупності лежить в допустимих межах ($T_{ок} < 5$), то фінансування даної розробки є доцільним.

В даному розділі був проведений попередній розрахунок економічної частини розробки частотного перетворювача концентрації метану на основі транзисторної структури з від'ємним опором.

Далі було проаналізовано ефективності вкладених інвестицій та періоду їх окупності. Під час розрахунку було знайдено абсолютну ефективність вкладених інвестицій та порівняно її з мінімальною ставкою дисконтування, в результаті чого був зроблений висновок про доцільність інвестування в даний виріб.

Наприкінці розділу було обчислено термін окупності інвестованих коштів, що склав 1,29 років, що також вкладається в допустимі рамки.

ВИСНОВКИ

1. В ході виконання магістерської кваліфікаційної роботи було досліджено частотний перетворювач концентрації метану на основі транзисторної структури з від'ємним опором. Головною властивістю такої структури являється зміна реактивного та активного опорів в залежності від напруг керування та живлення. Завдяки цій властивості побудовано перетворювач, який являє собою генератор, частота якого керується напругою живлення або напругою керування. В даному випадку частота регулювалась напругою керування, яка утворювалась за допомогою подільника напруги. В подільник напруги входив первинний перетворювач концентрації метану, який змінював свою провідність в залежності від кількості адсорбованого газу.

2. У магістерській кваліфікаційній роботі в науковому плані розроблені математичні моделі частотного перетворювача концентрації газових сумішей на основі нелінійних еквівалентних схем, що дозволило отримати вольт-амперні характеристики, функції перетворення розроблених пристроїв.

3. У результаті математичного моделювання отримано аналітичні вирази, які можуть бути використані для інженерного розрахунку рівняння чутливості і функції перетворення, вольт-амперних характеристик частотного перетворювача концентрації газу, що забезпечить вибір оптимального режиму їх живлення.

4. Розроблено радіовимірювальний частотний перетворювач концентрації метану на основі двох біполярних транзисторних структур з активним індуктивним елементом. Проведено експериментальні дослідження, які показали, що найбільша чутливість частотного перетворювача концентрації метану на основі двох біполярних транзисторів лежить в діапазоні від 100 до 500 ppm та складає в середньому 250 Гц/ppm, а в діапазоні від 500 до 5000 ppm змінюється від 40 Гц/ppm до 75,5 Гц/ppm.

5. Розроблено пакет прикладних програм в обчислювальному середовищі «Matlab 7.1» для моделювання та розрахунків характеристик перетворювачів з врахуванням залежності параметрів елементів нелінійних еквівалентних схем пристроїв від впливу концентрації газу.

6. В економічній частині було визначено собівартість, економічний ефект та термін окупності пристрою. Також розглянуті питання безпеки життєдіяльності та цивільної оборони.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Авторское свидетельство СССР 1307324 А1, кл G01N 29/00. Способ определения концентрации компонентов бинарных смесей газов / Лемперт Л. Э., Лысенко М. В., Сабаев А. С., Фиштейн Б. М.; заявлено 04.12.85; опубликовано 30.04.87.
2. Авторское свидетельство СССР 1270673 А1, кл. G01N 29/00. Акустический газоанализатор / Меньшиков В. Г., Григорьев Б. С., Зарайский Н. А., Калашников С. П.; заявлено 10.07.86; опубликовано 15.11.86.
3. Авторское свидетельство СССР 1105803 А, кл G01N 29/00. Датчик для измерения концентрации газов / Колешко В. М., Мешков Ю. В.; заявлено 10.06.83; опубликовано 30.07.84.
4. Авторское свидетельство СССР 1603278 А1, кл G01N 27/16. Датчик для измерения малых концентраций паров этанола / Сидорин Ю. Ю., Крылов В. В., Жаравина С. А., Перепелица А. В.; заявлено 10.02.88.; опубликовано 30.10.90.
5. Патент України, №67585 А, по класу G01N 25/32. Пристрій для аналізу газів (варіанти) та пристрій для взяття проби газу / Горковенко Б. К., Логінов О. В., Ігнатов М. Ю. Бюл. № 6, 2004.
6. Авторское свидетельство СССР 830223, кл G01N 27/16. Устройство для анализа газов / Горковенко Б. К., Михайловский А. М., Кобывников Н. С., Шерф Э. С.; заявлено 09.07.79; опубликовано 15. 05.81.
7. Авторское свидетельство СССР 1427275 А1, кл. G01N 27/16. Способ определения содержания паров этилового спирта в воздухе / Шмидель Е. Б., Михалюта С. И., Макаров Н. В. Клава-Янат Е. А.; заявлено 26.03.86; опубликовано 30.09.88.
8. Авторское свидетельство СССР 491867, кл. G01N 1/22. Устройство для анализа газов / Горковенко Б. К., Михайловский А. М., Шкловский Н. Б., Худик А. П.; заявлено 23.08.72; опубликовано 15.11.75.
9. Авторское свидетельство СССР 534680, кл G01N 27/16. Датчик газоанализатора / Коробейник А. В., Горковенко Б. К., Сморгчов В. М.; заявлено 10.06.75; опубликовано 05.11.76.
10. Патент України, №22195 А, по класу G01N 21/85. Фотоелектричний спосіб визначення концентрації рідких і газоподібних середовищ / Головка Д. Б., Скрипник Ю. О., Дубровний В. О., Кондратов В. Т. Бюл. №3, 1998.
11. Патент України, №12987 С1, по класу G01N 21/85. Фотоелектричний спосіб визначення концентрації речовин у рідких та газоподібних середовищах / Михалевич В. С., Кондратов В. Т., Скрипник Ю. О. Бюл. №1, 1997.

12. Горобец А. И. Справочник по конструированию радиоэлектронной аппаратуры (печатные узлы).- К.: Техніка, 1985. – 312с.
13. Пат. 20634 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 21/00. Спосіб вимірювання концентрації неелектричних газів та аерозолей/ В.М. Репухов, В.В. Гоцуленко, А.М. Семенов(УКРАЇНА). - № 97030958; Заявлено 05.08.97; Опубл. 27.02.98, Бюл.№1.
14. Пат. 50583 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 21/61. Газоаналізатор / Л.А. Міхесенко, Є.В. Вівчарик (УКРАЇНА). - № 2002021281; Заявлено 15.02.2002; Опубл.15.10.2002, Бюл. № 10.
15. Пат. 50437 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 21/61. Газоаналізатор / Л.А. Міхесенко, Є.В. Вівчарик, С.О. Корніяка (УКРАЇНА). - № 2002010256; Заявлено 10.01.2002; Опубл.15.10.2002, Бюл. № 10.
16. Пат. 38776 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 21/45. Багатоканальний інтерференційний газоаналізатор / О.В. Гомоннай (УКРАЇНА). - № 2000095516; Заявлено 26.09.2000; Опубл.15.05.2001, Бюл. № 4.
17. Пат. 32478 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 21/61. Газоаналізатор / В.І. Шелуденко, В.В. Клявлін (УКРАЇНА). - № 2000052541; Заявлено 04.05.2000; Опубл. 15.12.2000, Бюл. № 7.
18. Пат. 17953 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 27/02. Спосіб аналізу газів/ В.Д. Бондар, І.М. Матвіїшин, С.Б. Харамбура (УКРАЇНА). - № 95052248; Заявлено 17.06.97; Опубл. 31.10.97, Бюл. № 5.
19. Пат. 47906 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 27/12. Пристрій для вимірювання газу/ В.С. Осадчук, О.В. Осадчук, М.О. Прокопова (УКРАЇНА). – № 2001107208; Заявлено 23.10.2001; Опубл. 15.07.2002, Бюл. № 7.
20. Пат. 48601 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 27/12. Напівпровідниковий вимірювач газу/ В.С. Осадчук, О.В. Осадчук, М.О. Прокопова (УКРАЇНА). –№ 2001107209; Заявлено 23.10.2001; Опубл. 15.08.2002, Бюл. № 8.
21. Пат. 48600 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 27/12. Мікроелектронний давач газу/ В.С. Осадчук, О.В. Осадчук (УКРАЇНА). –№ 2001107207; Заявлено 23.10.2001; Опубл. 15.08.2002, Бюл. № 8.
22. Викулин И.М., Стафеев В.И. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Советское радио, 1980. – 296 с.
23. Викулин И.М., Стафеев В.И. Полупроводниковые датчики. – М.: Сов. радио, 1075. – 104 с.
24. Мікроелектронні сенсори фізичних величин / За ред. З.Ю. Готри. – Львів.: Ліга-Прес, 2002. – 475 с.
25. Осадчук О.В. Мікроелектронні частотні перетворювачі на основі транзисторних структур з від’ємним опором. – Вінниця: «УНІВЕРСУМ – Вінниця», 2000. –303 с.

- 26.Осадчук А.В. Фоточувствительные преобразователи на основе структур с отрицательным сопротивлением. – Винница: Континент, 1998. – 130 с.
- 27.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Прокопова М.О. Сенсори газу. –Вінниця: «Універсум-Вінниця», 2008. – 182 с. ISBN 978-966-641-278-5
- 28.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Прокопова М.О. Математична модель мікроелектронного частотного газового перетворювача // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2003. - № 4. – С. 94 – 98.
- 29.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Прокопова М.О., Осинський С.В. Дослідження газових напівпровідникових елементів на основі полікристалічних плівок окису // Оптикоелектронні інформаційно-енергетичні технології. – 2003. - №5. – С. 108 – 113.
- 30.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Прокопова М.О. Частотний перетворювач концентрації газу на основі двох біполярних транзисторів з активним індуктивним елементом // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2005. - № 2. – С. 86 – 90.
- 31.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Прокопова М.О. Напівпровідниковий частотний перетворювач концентрації метану // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції “Динаміка наукових досліджень”. – Дніпропетровськ. - 2004. – С. 29 – 30.
- 32.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Крилик Л.В., Прокопова М.О. Частотний перетворювач концентрації газу // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції “Динаміка наукових досліджень”.–Дніпропетровськ. - 2004.–С.53– 55.
- 33.Осадчук В.С., Осадчук А.В., Прокопова М.А. Исследование частотного газового преобразователя на основе двух биполярных транзисторов // Материалы XII международной научно-технической конференции “Приборостроение”. - Винница – Кореиз. - 2003. - С. 14 - 17.
- 34.Осадчук В.С., Осадчук О.В. Реактивні властивості транзисторів і транзисторних схем. –Вінниця: «Універсум-Вінниця», 1999. –275с.
- 35.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Кравчук Н.С. Мікроелектронні сенсори температури з частотним виходом. Монографія. –Вінниця: «Універсум-Вінниця», 2007. –163с.
- 36.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Семенов А.О., Коваль К.О. Функціональні вузли радіовимірювальних приладів на основі реактивних властивостей транзисторних структур з від’ємним опором. –Вінниця: ВНТУ, 2011. – 336с.
- 37.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Семенов А.О. Генератори електричних коливань на основі транзисторних структур з від’ємним опором. Монографія. –Вінниця: «Універсум-Вінниця», 2009. – 182 с.

- 38.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Ющенко Ю.А. Радіовимірювальні мікроелектронні перетворювачі витрат газу з частотним виходом. – Вінниця: ВНТУ, 2012. – 140 с.
- 39.Мікроелектронні сигнальні перетворювачі теплових сенсорів потоку. / Готра Г.Ю., Павлов С.В., Осадчук О.В., Голяка Р.Л., Вуйцик В., Куленко С.С. – Вінниця: ВНТУ, 2012. – 240 с.
- 40.Осадчук В.С., Осадчук О.В. Мікроелектронні сенсори магнітного поля з частотним виходом. Монографія. –Вінниця: ВНТУ, 2013. – 261 с.
- 41.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Селецька О.О. Радіовимірювальні оптичні перетворювачі для мікроелектронної технології. Монографія. –Вінниця: ВНТУ, 2013. –160с.
- 42.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Криночкін Р.В. Радіовимірювальні перетворювачі для визначення товщини плівок на основі пристроїв з від'ємним опором. Монографія. –Вінниця: ВНТУ, 2013. – 136 с.
- 43.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Барабан С.В. Радіовимірювальні перетворювачі на основі транзисторних структур з від'ємним опором для неруйнівного теплового контролю. –Вінниця: ВНТУ, 2015. – 212 с.
- 44.Осадчук В.С., Осадчук О.В., Жагловська О.М. Радіовимірювальні мікроелектронні перетворювачі потужності оптичного випромінювання з частотним виходом. –Вінниця: ВНТУ, 2016. – 168 с.
- 45.Горобец А. И., Степаненко А. И. Охрана труда в радиоэлектронной промышленности.- К.: Техніка, 1987. – 135с.
- 46.Методичні вказівки до опрацювання розділу "Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях" в дипломних проектах і роботах студентів спеціальностей, що пов'язані з функціональною електронікою, автоматизацією та управлінням / Уклад. О. В. Березюк, М. С. Лемешев. - Вінниця : ВНТУ,2012-64 с.
- 47.ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.
48. ДНАОП 0.03-3.20-00 Орієнтовно безпечні рівні дії (ОБУВ) шкідливих речовин у повітрі робочої зони.
- 49.ДБН В.2.5-28-2006. Природне і штучне освітлення.
- 50.ДСН 3.3.6-037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.
- 51.ДНАОП 0.00-1.21-98 Правила безпечної експлуатації електро-установок споживачів. - К.: Держнаглядохоронпраці, 1998. -382 о.
- 52.Е.Я. Юдін, С.В. Белов, С.К. Баланцев та ін. Охрана труда в машиностроение. Учебник для машиностроительных ВУЗов – М.:Машиностроение, 1983.- 432 с.

- 53.В.Ф. Сакевич, М.А. Томчук Основи розробки питань цивільної оборони в дипломних проектах (друге видання) – Вінниця:ВНТУ, 2008. – 141 с.
- 54.ДБН В. 1.1.7-2002. Пожежна безпека об'єктів будівництва.
- 55.Сакевич В.Ф. Основи розробки питань цивільної оборони в дипломних проектах. Навчальний посібник – Вінниця ВДТУ. 2001 – 109с.
- 56.Методичні вказівки до виконання студентами-магістрантами наукового напрямку економічної частини магістерських кваліфікаційних робіт / Уклад. В.О. Козловський – Вінниця: ВНТУ, 2012. – 12 с.

Додаток А
(обов'язковий)
ВНТУ

ЗАТВЕРДЖУЮ
Зав.кафедри РТ ВНТУ,
докт. техн. наук, професор
О.В. Осадчук
“ ___ ” _____ 2016 р.

ТЕХНІЧНЕ ЗАВДАННЯ

на виконання магістерської кваліфікаційної роботи
ЧАСТОТНИЙ ПЕРЕТВОРЮВАЧ КОНЦЕНТРАЦІЇ МЕТАНУ НА ОСНОВІ
ТРАНЗИСТОРНОЇ СТРУКТУРИ З ВІД'ЄМНИМ ОПОРОМ
08-36.МКР.002.00.000 ТЗ

Керівник роботи
д.т.н., проф. зав. кафедри РТ ВНТУ
_____ Осадчук О. В.

Виконавець: ст. гр. РТ-15м
_____ Кравчук Я.А.

1 ПІДСТАВА ДЛЯ ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Робота проводиться на підставі наказу ректора по Вінницькому національному технічному університету № 227 від 27.09.2016 р. та індивідуального завдання на магістерську кваліфікаційну роботу.

Дата початку роботи: 14.06.2016 р.

Дата закінчення: 29.11.2016 р.

2 МЕТА І ПРИЗНАЧЕННЯ МКР

Метою роботи є покращення метрологічних та економічних показників перетворювачів концентрації метану, технологічно сумісних з мікроелектронною елементною базою, принцип роботи яких базується на використанні функціональної залежності реактивних властивостей транзисторних структур з від'ємним опором від зміни концентрації газу, що надає можливість створення та виготовлення конкурентноспроможних зразків цієї продукції.

Об'єктом дослідження є процес перетворення концентрації газу у частотний сигнал в чутливих транзисторних структурах.

Предметом дослідження – статичні і динамічні характеристики частотних перетворювачів концентрації метану на основі реактивних властивостей транзисторних структур з від'ємним опором.

Для досягнення поставленої мети у дисертаційній роботі розв'язуються такі *задачі*:

- проаналізувати існуючі перетворювачі концентрації газу та обґрунтувати переваги перетворювачів концентрації газу з частотним виходом по відношенню до існуючих;
- розробити математичні моделі частотних перетворювачів концентрації газу, на основі яких отримати аналітичні залежності вольт-амперних характеристик перетворювачів, залежність повного вихідного опору від електричних параметрів живлення, функції перетворення;
- розробити частотні мікроелектронні перетворювачі концентрації газу на основі двох біполярних і МДН- та біполярного транзисторних структур з пасивним індуктивними елементами;
- виконати експериментальну перевірку математичних моделей і дослідити властивості частотних перетворювачів від впливу концентрації газу;

3 ВИХІДНІ ДАНІ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ МКР

Список використаних джерел розробки:

1. Chu F., Zucholl K. Chemische Senoren: Grundlagen, Trends und Anwendungen. Technische Rundschau, №42, 1988. P. 154-159.
2. Носов Ю.Р. Оптоэлектроника. – М.: Советское радио, 1980. – 230с.
3. Арутюнян В.М. Микроэлектронные технологии – магистральный путь для создания химических твердотельных сенсоров // Микроэлектроника. – 1991. - № 4. – С. 337 – 355.
4. Калінін Л.А. Первичные преобразователи газоанализаторов // Приборы и системы: управление, контроль, диагностика – 2000. - №4. - С.8-11.
5. Пат. 13933 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 27/18. Термокондуктометричний датчик / В.О. Бойко, В.Ю. Фрундін, В.В Ісаєв (УКРАЇНА). - № 95073582; Заявлено 31.07.95; Опубл. 28.02.2000, Бюл. №1.
6. Детектор концентрации компонентов газовых смесей: А.с. 1550404 СССР, МКИ G 01 N 27/18 / И.П. Выродов, А.С. Магомадов, В.Г. Мигненко, Ю.И. Гладков, А.И. Бутурлин (СССР). - №4340884/31-25; Заявлено 09.12.87; Опубл. 15.03.90, Бюл. №10.
7. Измеритель теплопроводности и состава потока газовой смеси: А.с. 851242 СССР, МКИ G 01 N 27/18 / Р.В. Видова, Г.Л. Розинов, С.В. Скрупский (СССР). - №2635846/18-25; Заявлено 30.06.78; Опубл. 30.07.81, Бюл.№ 28.
8. Пат. 33182 УКРАЇНА, МКІ G 01 N 27/06. Кондуктометричний датчик / Ю.М. Мешенгіссер, В.Д. Дорошев (УКРАЇНА). - № 95073582; Заявлено 31.07.95; Опубл. 28.02.2000, Бюл.№1.
9. Газоанализатор 623 ПИО5М. Паспорт РА.2.840.295 ПС.
10. Zudwig C., Griggs M., Malkmus W. and Bartle E. Measurement of air pollutants from satellites // Applird Optika.-vol 13.- №16, 1974.P1494 - 1509.

4 ВИКОНАВЕЦЬ

Вінницький національний технічний університет, кафедра радіотехніки, студент групи РТ-15м Кравчук Я.А.

5 ВИМОГИ ДО ВИКОНАННЯ МКР

Радіовимірювальний сенсорів концентрації газу з чутливими елементами – сенсори фірми UST, Figaro, біполярним транзистором КТ363А, КТ368 та МДН- транзистором КП327, напруга керування 3...5 В.

Основними вимогами є:

- удосконалення методу вимірювання концентрації газу;
- розробка аналітичних виразів для розрахунку параметрів радіовимірювальних частотних перетворювачів концентрації метану;

- удосконалення математичної моделі процесів, що перебігають в частотних перетворювачах під дією зміни концентрації газових середовищ.

6 ЕТАПИ МКР І ТЕРМІНИ ЇХ ВИКОНАННЯ

№	Назва та зміст етапу	Термін виконання		Очікувані результати	Звітна документація
		початок	закінчення		
1.	Розробка технічного завдання (ТЗ)	28.07.2016	15.08.2016	Розроблене ТЗ	Додаток А
2.	Аналіз існуючого стану перетворювачів концентрації газу	16.08.2016	31.08.2016	Проведений огляд літературних джерел	Вступ. Розділ 1
3.	Розробка частотного перетворювача концентрації метану	01.09.2016	12.09.2016	Проведений аналіз	Розділ 2
4.	Експериментальні дослідження перетворювача концентрації метану	13.09.2016	26.09.2016	Проведені дослідження	Розділ 3
5.	Охорона праці (ОП), цивільний захист (ЦЗ)	27.09.2016	03.10.2016	Частина БЖД та ЦЗ	Розділ 4
6.	Аналіз економічної ефективності розробки	04.10.2016	17.10.2016	Економічна частина	Розділ 5
7.	Оформлення пояснювальної записки (ПЗ) та графічної частини	18.10.2016	20.11.2016	Оформлена документація	ПЗ та графічна частина
8.	Попередній захист та рецензування МКР	21.11.2016	24.11.2016	Позитивні відзиви	Відзив. Рецензія
9.	Захист МКР ЕК	29.11.2016	30.11.2016	Позитивний захист	Протокол ЕК

7 ОЧІКУВАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ПОРЯДОК РЕАЛІЗАЦІЇ МКР

У результаті виконання роботи будуть розроблені:

- математичне моделювання основних характеристик радіовимірювальних частотних перетворювачів концентрації метану;
- нові межі використання радіовимірювальних частотних перетворювачів концентрації метану;
- розділ безпеки життєдіяльності і ЦЗ;

- економічна частина МКР.

Результати, отримані в процесі виконання даної роботи, можуть бути впроваджені в різних галузях науки і техніки.

8 МАТЕРІАЛИ, ЯКІ ПОДАЮТЬ ПІСЛЯ ЗАКІНЧЕННЯ РОБОТИ ТА ПІД ЧАС ЕТАПІВ

За результатами виконання МКР до ЕК подаються пояснювальна записка, графічна частина МКР, відзив і рецензія.

9 ПОРЯДОК ПРИЙМАННЯ МКР ТА ЇЇ ЕТАПІВ

Поетапно результати виконання МКР розглядаються керівником роботи та обговорюються на засіданні кафедри.

Захист магістерської кваліфікаційної роботи відбувається на відкритому засіданні ЕК.

10 ВИМОГИ ДО РОЗРОБЛЮВАНОЇ ДОКУМЕНТАЦІЇ

Документація, що розробляється в процесі виконання досліджень повинна містити:

- дослідження поставленого питання;
- проектування розроблених радіовимірювальних частотних перетворювачів концентрації метану;
- методи дослідження радіовимірювальних частотних перетворювачів концентрації метану;
- економічну частину та розділ ОП та ЦЗ.

11 ВИМОГИ ЩОДО ТЕХНІЧНОГО ЗАХИСТУ ІНФОРМАЦІЇ З ОБМЕЖЕНИМ ДОСТУПОМ

У зв'язку з тим, що інформація не є конфіденційною, заходи з її технічного захисту не передбачаються.

Додаток Б
(обов'язковий)

Частотний перетворювач концентрації метану на основі
транзисторної структури з від'ємним опором

Функціональна схема пристрою

Додаток В
(обов'язковий)

Частотний перетворювач концентрації метану на основі
транзисторної структури з від'ємним опором

Схема електрична принципова перетворювача концентрації газу

Додаток Г
(обов'язковий)

Частотний перетворювач концентрації метану на основі
транзисторної структури з від'ємним опором

Модель транзистора Еберса-Молла

Додаток Д
(обов'язковий)

Частотний перетворювач концентрації метану на основі
транзисторної структури з від'ємним опором

Еквівалентна схема структури з від'ємним опором

Додаток Е
(обов'язковий)

Частотний перетворювач концентрації метану на основі
транзисторної структури з від'ємним опором

Спрощена еквівалентна схема транзисторної
структури з від'ємним опором

Додаток Є
(обов'язковий)

Частотний перетворювач концентрації метану на основі
транзисторної структури з від'ємним опором

Теоретична вольт-амперна характеристика
транзисторної структури з від'ємним опором

Додаток Ж
(обов'язковий)

Частотний перетворювач концентрації метану на основі
транзисторної структури з від'ємним опором

Еквівалентна схема перетворювача

Додаток 3
(обов'язковий)

Частотний перетворювач концентрації метану на основі
транзисторної структури з від'ємним опором

Залежність частоти генерації від напруги живлення

Додаток И
(обов'язковий)

Частотний перетворювач концентрації метану на основі
транзисторної структури з від'ємним опором

Блок-схема перетворювача

Додаток І

Програма визначення вольт-амперної характеристики перетворювача

Файл InitScript.m

```
global IS a1 Uj Uk R1 R2 ch_ID2 ch_UR2;
```

Файл Show.m

```
function a = Show(Uk_,Umin,Umax,t)
```

```
global IS a1 Uj Uk R1 R2 ch_ID2 ch_UR2;
```

```
Uk=Uk_;
```

```
IS=3.67*10^-8; R1=12000; R2=4700;
```

```
a1=1; a2=1;
```

```
n=0;
```

```
for Uj=Umin:0.01:Umax
```

```
    n=n+1; a_Uj(n)=Uj;
```

```
    UD3(n)=fzero('f_dID2',[0 1]);
```

```
    UR2(n)=ch_UR2;
```

```
    UD2(n)=Uk-UD3(n)-UR2(n);
```

```
    UD1(n)=Uk-Uj;
```

```
    Ij(n)=a2*(DC(UD3(n))+a1*DC(UD1(n)))-DC(UD1(n))+(Uj-UR2(n))/R1;
```

```
end
```

```
figure;plot(Umin:0.01:Umax,Ij(1:n),'r-'); title('Ij(Uj)'); grid on;
```

Файл f_dID2

```
function I=f_dID2(UD3)
```

```
I = f_ID2_1(UD3) - f_ID2_2(UD3);
```

```
function I = f_ID2_1(UD3)
```

```
global Uj Uk R1 R2 ch_UR2 ch_ID2;
```

```
a2=0.98; Ib=(1-a2)*DC(UD3);
```

```
UR2=(Uj+Ib*R1)*R2/(R1+R2);
```

```
ch_ID2=DC(Uk-UD3-UR2); ch_UR2=UR2;
```

```
I=ch_ID2;
```

```
function I = f_ID2_2(UD3)
```

```
global a1 Uj Uk;
```

```
I=DC(UD3)+a1*DC(Uk-Uj);
```

Файл DV

```
function V = DV(I)
```

```
global IS; V=IS*log((I+I0)/I0);
```

Файл DC

```
function I = DC(U)
```

```
global IS;
```

```
I=IS*(exp(U/0.026)-1);
```

Додаток І

Програма визначення повного опору перетворювача

Файл InitScript.m

```
global IS a1 Uj Uk R1 R2 ch_ID2 ch_UR2;
```

Файл Show.m

```
function a = Show(Uk_,Umin,Umax,t)
```

```
global IS a1 Uj Uk R1 R2 ch_ID2 ch_UR2;
```

```
global ID2 UD2 ID3 UD3 a_Uj
```

```
global TF XTF Area ITF VTF CJE VJE MJE ID2 UD1 UD2 a_Uj;
```

```
global TF XTF Area ITF VTF CJE VJE MJE ID3 UR2 UD3 a_Uj
```

```
global ID1 UD1 a_Uj;
```

```
global ID4 UD4 a_Uj;
```

```
global Area XCJC TR CJC VJC MJC FC UD1 a_Uj;
```

```
Uk=Uk_;
```

```
IS=3.67*10^-8; TF=1.545*10^-9; XTF=10; Area=1; ITF=1; VTF=10; CJE=2*10^-12;
```

```
VJE=0.75; MJE=0.33; XCJC=1; TR=10*10^-9; CJC=10.9*10^-12; VJC=0.75;
```

```
MJC=0.33333;
```

```
FC=0.5; R1=12000; R2=4700;
```

```
a1=1; a2=1;
```

```
n=0;
```

```
for Uj=Umin:0.01:Umax
```

```
    n=n+1;
```

```
    a_Uj(n)=Uj;
```

```
    UD3(n)=fzero('f_dId2',[0 1]);
```

```
    UR2(n)=ch_UR2;
```

```
    UD2(n)=Uk-UD3(n)-UR2(n);
```

```
    UD1(n)=Uk-Uj;
```

```
    Ij(n)=a2*(DC(UD3(n))+a1*DC(UD1(n)))-DC(UD1(n))+(Uj-UR2(n))/R1;
```

```
    ID3(n)=DC(UD3(n));
```

```
    ID4(n)=0;%DC(-UR2(n));
```

```
    ID2(n)=DC(UD2(n));
```

```
    ID1(n)=DC(UD1(n));
```

```
end
```

```
figure;plot(Umin:0.01:Umax,Ij(1:n),'r-'); title('Ij(Uj)'); grid on;
```

```
if t==1
```

```
    L=0.25;
```

```
    syms W real
```

```
    C1_=f_Cbc1(n); C2_=f_Cbe1(n); C3_=f_Cbe2(n); C4_=f_Cbc2(n);
```



```

R2_=1./f_Gbe1(n); R3_=1./f_Gbe2(n);
N=0; n=n-1;
for N=1:n
    C1=C1_(N); C2=C2_(N); C3=C3_(N); C4=C4_(N);
    R2=R2_(N); R3=R3_(N);
    formula
    w=solve(Xt,W);
    f(N)=vpa(w(1)/(2*pi));
end
a=f;
else
    a=0;
end

```

Файл formula.m

```

XL=j*W*L;
XC1=-(1/C1)*j/W;
XC2=-(1/C2)*j/W;
XC3=-(1/C3)*j/W;
XC4=-(1/C4)*j/W;
Xt=XL+XC1+XC2+XC3+XC4;

```

Файл f_Gbe2

```

function G = f_Gbe2(nmax)
global ID3 UD3 a_Uj;
N=nmax-1;
for n=1:N
    dID3(n)=ID3(n+1)-ID3(n);
    dUD3(n)=UD3(n+1)-UD3(n);
end
g=dID3./dUD3;
G=g;

```

Файл f_Gbe1

```

function G = f_Gbe1(nmax)
global ID2 UD2 a_Uj;
N=nmax-1;
for n=1:N
    dID2(n)=ID2(n+1)-ID2(n);
    dUD2(n)=UD2(n+1)-UD2(n);
end
g=dID2./dUD2;

```

G=g;

Файл f_Gbc2

```
function G = f_Gbc2(nmax)
global ID4 UR2 a_Uj;
N=nmax-1;
for n=1:N
    dID2(n)=ID4(n+1)-ID4(n);
    dUD2(n)=-UR2(n+1)+UR2(n);
end
g=dID2./dUD2;
G=g;
```

Файл f_Gbc1

```
function G = f_Gbc1(nmax)
global ID1 UD1 a_Uj;
N=nmax-1;
for n=1:N
    dID1(n)=ID1(n+1)-ID1(n);
    dUD1(n)=UD1(n+1)-UD1(n);
end
g=dID1./dUD1;
G=g;
```

Файл f_dID2

```
function I=f_dID2(UD3)
I = f_ID2_1(UD3) - f_ID2_2(UD3);
```

```
function I = f_ID2_1(UD3)
global Uj Uk R1 R2 ch_UR2 ch_ID2;
a2=0.98;
Ib=(1-a2)*DC(UD3);
UR2=(Uj+Ib*R1)*R2/(R1+R2);
ch_ID2=DC(Uk-UD3-UR2);
ch_UR2=UR2;
I=ch_ID2;
```

```
function I = f_ID2_2(UD3)
global a1 Uj Uk;
I=DC(UD3)+a1*DC(Uk-Uj);
```

Файл f_Cbe2

```
function C = f_Cbe2(nmax)
```

```

global TF XTF Area ITF VTF CJE VJE MJE ID3 UR2 UD3 a_Uj;
N=nmax-1;
Gbe=f_Gbe2(nmax);
UD4=-UR2;
for n=1:N
    tf(n)=TF*(1+XTF*(ID3(n)/(ID3(n)+Area*ITF))^2*exp(-UR2(n)/(1.44*VTF)));
    Ctbe(n)=tf(n)*Gbe(n);
    Cjbe(n)=CJE*(1-UD3(n)/VJE)^(-MJE);
    Cbe(n)=Ctbe(n)+Cjbe(n);
end
C=Cbe;

```

Файл f_Cbe1

```

function C = f_Cbe1(nmax)
global TF XTF Area ITF VTF CJE VJE MJE ID2 UD1 UD2 a_Uj;
N=nmax-1;
Gbe=f_Gbe1(nmax);
for n=1:N
    tf(n)=TF*(1+XTF*(ID2(n)/(ID2(n)+Area*ITF))^2*exp(UD1(n)/(1.44*VTF)));
    Ctbe(n)=tf(n)*Gbe(n);
    Cjbe(n)=CJE*(1-UD2(n)/VJE)^(-MJE);
    Cbe(n)=Ctbe(n)+Cjbe(n);
end
C=Cbe;

```

Файл f_Cbc2

```

function C = f_Cbc2(nmax)
global Area XCJC TR CJC VJC MJC FC UR2 a_Uj;
N=nmax-1;
UD4=-UR2;
Gbc=f_Gbc1(nmax);
Ctbc=TR*Gbc;
for n=1:N
    if UD4(n)<=FC*VJC
        Cjbc(n)=CJC*(1-UD4(n)/VJC)^(-MJC);
    else
        Cjbc(n)=CJC*(1-FC)^(1+MJC)*(1-FC*(1+MJC)+MJC*UD4(n)/VJC);
    end
end
Cbc=(Ctbc+Area*XCJC*Cjbc);
C=Cbc;

```

Файл f_Cbc1

```

function C = f_Cbc1(nmax)
global Area XCJC TR CJC VJC MJC FC UD1 a_Uj;
N=nmax-1;
Gbc=f_Gbc1(nmax);
Ctbc=TR*Gbc;
for n=1:N
    if UD1(n)<=FC*VJC
        Cjbc(n)=CJC*(1-UD1(n)/VJC)^(-MJC);
    else
        Cjbc(n)=CJC*(1-FC)^(1+MJC)*(1-FC*(1+MJC)+MJC*UD1(n)/VJC);
    end
end
Cbc=(Ctbc+Area*XCJC*Cjbc);
C=Cbc;

```

Файл DV

```

function V = DV(I)
global IS;
V=IS*log((I+I0)/I0);

```

Файл DC

```

function I = DC(U)
global IS;
I=IS*(exp(U/0.026)-1);

```

Додаток Й
(обов'язковий)

Таблиця Й.1 Рекомендовані критерії оцінювання комерційного потенціалу розробки та їх можлива бальна оцінка

Критерії оцінювання та бали (за 5-ти бальною шкалою)					
Кри-терій	0	1	2	3	4
Технічна здійсненність концепції					
1	Достовірність концепції не підтверджена	Концепція підтверджена експертними висновками	Концепція підтверджена розрахунками	Концепція перевірена на практиці	Перевірено роботоздатність продукту в реальних умовах
Ринкові переваги (недоліки)					
2	Багато аналогів на малому ринку	Мало аналогів на малому ринку	Кілька аналогів на великому ринку	Один аналог на великому ринку	Продукт не має аналогів на великому ринку
3	Ціна продукту значно вища за ціни аналогів	Ціна продукту дещо вища за ціни аналогів	Ціна продукту приблизно дорівнює цінам аналогів	Ціна продукту дещо нижче за ціни аналогів	Ціна продукту значно нижче за ціни аналогів
4	Технічні та споживчі властивості продукту значно гірші, ніж в аналогів	Технічні та споживчі властивості продукту трохи гірші, ніж в аналогів	Технічні та споживчі властивості продукту на рівні аналогів	Технічні та споживчі властивості продукту трохи кращі, ніж в аналогів	Технічні та споживчі властивості продукту значно кращі, ніж в аналогів
5	Експлуатаційні витрати значно вищі, ніж в аналогів	Експлуатаційні витрати дещо вищі, ніж в аналогів	Експлуатаційні витрати на рівні експлуатаційних витрат аналогів	Експлуатаційні витрати трохи нижчі, ніж в аналогів	Експлуатаційні витрати значно нижчі, ніж в аналогів

Продовження таблиці Й.1 Рекомендовані критерії оцінювання комерційного потенціалу розробки та їх можлива бальна оцінка

Кри- терій	0	1	2	3	4
Ринкові перспективи					
6	Ринок малий і не має позитивної динаміки	Ринок малий, але має позитивну динаміку	Середній ринок з позитивною динамікою	Великий стабільний ринок	Великий ринок з позитивною динамікою
7	Активна конкуренція великих компаній на ринку	Активна конкуренція	Помірна конкуренція	Незначна конкуренція	Конкуренція немає
Практична здійсненність					
8	Відсутні фахівці як з технічної, так і з комерційної реалізації ідеї	Необхідно наймати фахівців або витратити значні кошти час на навчання наявних фахівців	Необхідне незначне навчання фахівців та збільшення їх штату	Необхідне незначне навчання фахівців	Є фахівці з питань як з технічної, так і з комерційної реалізації ідеї
9	Потрібні значні фінансові ресурси, які відсутні. Джерела фінансування ідеї відсутні	Потрібні незначні фінансові ресурси. Джерела фінансування відсутні	Потрібні значні фінансові ресурси. Джерела фінансування є	Потрібні незначні фінансові ресурси. Джерела фінансування є	Не потребує додаткового фінансування
10	Необхідна розробка нових матеріалів	Потрібні матеріали, що використовуються у військово-промислому комплексі	Потрібні дорогі матеріали	Потрібні досяжні та дешеві матеріали	Всі матеріали для реалізації ідеї відомі та давно використовуються у виробництві

Продовження таблиці Й.1 Рекомендовані критерії оцінювання комерційного потенціалу розробки та їх можлива бальна оцінка

Кри-терій	0	1	2	3	4
11	Термін реалізації ідеї більший за 10 років	Термін реалізації ідеї більший за 5 років. Термін окупності інвестицій більше 10-ти років	Термін реалізації ідеї від 3-х до 5-ти років. Термін окупності інвестицій більше 5-ти років	Термін реалізації ідеї менше 3-х років. Термін окупності інвестицій від 3-х до 5-ти років	Термін реалізації ідеї менше 3-х років. Термін окупності інвестицій менше 3-х років
12	Необхідна розробка регламентних документів та отримання великої кількості дозвільних документів на виробництво та реалізацію продукту	Необхідно отримання великої кількості дозвільних документів на виробництво та реалізацію продукту, що вимагає значних коштів та часу	Процедура отримання дозвільних документів для виробництва та реалізації продукту вимагає незначних коштів та часу	Необхідно тільки повідомлення відповідним органам про виробництво та реалізацію продукту	Відсутні будь-які регламентні обмеження на виробництво та реалізацію продукту