

ЄМНІСНІ СЕНСОРИ ВОЛОГОСТІ НА ОСНОВІ СТИБІЙ АБО БІСМУТВМІСНИХ ДІОКСИМАТІВ НІКОЛУ (II)

Створено ємнісні елементи, в яких вологочутливий шар виготовлений на основі стибій або бісмутвмісних діоксиматів ніколу (II). Експериментально доведено, що природа гетерометалевої комплексної сполуки суттєво впливає на чутливість сенсора вологості. Встановлено, що в діапазоні вологості $7 \div 27\%$ найчутливішим є ємнісний елемент, виготовлений на основі стибійвмісного діоксимату ніколу (II), що містить два атома стибію, чутливість якого складає $285 \text{ pF}/\%$. В діапазоні вологості $75 \div 95\%$ спостерігається різке зростання чутливості сенсорів до $450 \text{ pF}/\%$ не залежно від співвідношення атомів стибію чи бісмуту до ніколу, які входять до складу гетерометалевих комплексних сполук.

Ключові слова: ємнісний вологочутливий елемент, стибій або бісмутвмісні діоксимати ніколу (II), гетерометалева комплексна сполука, діелектрична проникність, ємність.

A.V. OSADCHUK, L.V. KRYLIK, M.V. EVSEVA

Vinnitsia National Technical University

CAPACITIVE HUMIDITY SENSORS BASED ON ANTIMONY BISMUTCAPACIOUS DIOKSIMATIV NICOLY (II)

Abstract - A capacitive elements where humidity layer is made of antimony or bismutcapacious dioximats nicole (II). Experimentally proved that the nature heterometallic complex compound significantly affects the sensitivity of the humidity sensor. Established in humidity range

$7 \div 27\%$ is the most sensitive capacitive element is made of stybiycapacious dioximats nicole (II) containing two atoms of antimony, whose sensitivity is $285 \text{ pF}/\%$. In the humidity range $75 \div 95\%$, a sharp increase in the sensitivity of the sensors to $450 \text{ pF}/\%$ regardless of the ratio of atoms of antimony or bismuth to nicole, who are part of heterometallic complex compounds.

Key words: capacitive humidity element, antimony or bismutcapacious dioximats nicole (II), complex compound heterometallic, dielectric constant, capacitance.

Вступ

На теперішній час серед первинних перетворювачів різного типу особливе місце у вимірювальній техніці займають сенсори вологості. Необхідність контролю вологості у промисловості, а також у побуті робить актуальною проблему розроблення і дослідження сенсорів вологості різних типів, принцип дії яких базується на зміні електрофізичних параметрів [1].

Крім того, сучасний стан науки і техніки висуває підвищені вимоги до засобів вимірювання вологості, які пов'язанні із автоматизацією технологічних процесів. Питання вивчення, розроблення і виробництва засобів вимірювання вологості є актуальним, оскільки перетворення рівня вологості в електричний сигнал відомими вимірювальними засобами ускладнене [1 – 3].

Серед великого різноманіття сенсорів вологості значний практичний інтерес набули мікроелектронні сорбційні сенсори вологості. Принцип дії сенсорів цієї великої групи заснований на явищі сорбції вологи з аналізованого середовища. Зміни фізико-хімічних або електрофізичних параметрів чутливого елемента, який знаходиться в гідротермічній рівновазі з середовищем, служать мірою для визначення вмісту вологи в середовищі.

В залежності від виду і механізму сорбції можна виділити адсорбційні, абсорбційні і хемосорбційні сенсори вологості. У перших двох різновидах сорбція парів води відбувається на непористій поверхні сорбенту або на поверхні пор – пористого. У сенсорах абсорбційного типу поглинання вологи здійснюється всім об'ємом сорбенту. У хемосорбційних сенсорах сорбована вода вступає в хімічну реакцію взаємодії з матеріалом сорбенту. У сенсорах адсорбційного та абсорбційного типів поглинання або виділення вологи сорбентом супроводжується зміною його маси та електрофізичних характеристик – електропровідності, діелектричної проникності тощо. Серед матеріалів, що використовуються як сорбенти, можна виділити неорганічні – іоноутворювальні (гігроскопічні солі, кислоти, основи) та іононеутворювальні (оксиди металів), органічні і змішані [4].

Використання первинних перетворювачів вологості в частотних пристроях, в яких вологість перетворюється у частоту, дозволяє значно підвищити чутливість, точність вимірювання вологості, спростити схеми подальшої обробки інформації. В цьому випадку необхідно використовувати вологочутливий елемент у вигляді ємності, який є найоптимальнішим за сукупністю параметрів. Він забезпечує широкий діапазон вимірювань, високу надійність та низьку вартість при використанні мікроелектронної технології, яка дозволяє розробляти ємності планарного типу тонкоплівковим методом. Завдяки чому маємо мініатюрні габарити чутливого елемента, можливість імплементації на кристалі спеціалізованої інтегральної схеми обробки сигналу [5]. Отже, для вимірювання вологості ємнісний метод є одним із найкращих.

Проте дослідження ємнісних властивостей вологочутливих елементів на основі органічних, неорганічних та змішаних сорбентів виконані не в повній мірі, що дає поштовх для подальших теоретичних та експериментальних досліджень.

Теоретичні та експериментальні дослідження

Метою дослідження є розробка нового ємнісного вологочутливого елемента з широким діапазоном

роботи в навколишньому середовищі. Оскільки, ємність сенсора прямопропорційна діелектричній проникності матеріалу, то для матеріалів, які являють собою складні суміші, необхідно врахувати їх структурні властивості та характер розподілу компонентів в них.

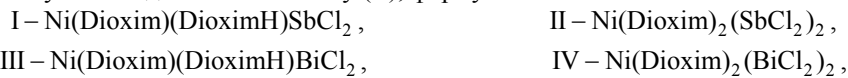
Встановлено, що всі суміші в залежності від розподілу компонентів можна поділити на три типи:

- структуровані, у яких компоненти створюють деякі упорядковані структури;
- матричні, в яких одні компоненти являють собою суцільну матрицю з вкрапленнями інших компонентів;
- статичні, в яких компоненти розподілені хаотично і рівномірно за взаємним розташуванням.

В деяких випадках тип суміші залежить від об'ємного вмісту компонентів. Діелектричні властивості матеріалу в багатьох випадках залежать не від зміни структури, а від вмісту вологи, що знаходиться в даному матеріалі. Формою зв'язку між водою і матеріалом визначається вплив вмісту води на діелектричні властивості матеріалу [6].

Раніше нами досліджено ємнісні вологочутливі елементи, створені на основі гігроскопічних солей NaCl та BaCl₂. Основним недоліком вологочутливих шарів вищеназваних елементів є те, що вони здатні працювати тільки в обмеженому діапазоні відносної вологості нижче точки роси. Подальші дослідження ємнісних вологочутливих елементів на основі гігроскопічних солей показали, що створення захисного полімерного покриття з метою запобігання випадіння точки роси зменшує діапазон зміни ємності [7].

Для вирішення цієї проблеми, як вологочутливий шар, використано гетерометалеві комплексні сполуки – стибій або бісмутвісні діоксиди ніколу (II), формули яких позначимо I – IV:



де $\text{DioximH}_2 = \text{H}_3\text{C} - \text{C}(\text{NOH}) - \text{C}(\text{NOH}) - \text{CH}_3$.

Гетерометалеву комплексну сполуку I отримано за такою методикою: до суміші 2,89 г (10 ммоль) біс-диметилглюксимату ніколу (II) і 2,29 г (10 ммоль) стибій (III) хлориду додавали 60 мл хлороформу і при безперервному перемішуванні нагрівали на водяній бані (~ 50 °C) до розчинення вихідних речовин. При цьому утворювався розчин темного кольору з якого під час охолодження випадав однорідний мілкокристалічний осад бузкового кольору, який фільтрували на скляному фільтрі, промивали невеликою кількістю хлороформу і висушували у вакуум-ексикаторі над силікагелем.

В такий же спосіб при взаємодії біс-диметилглюксимату ніколу (II) з стибій (III) хлоридом у співвідношенні 1 : 2 отримали комплексну сполуку II.

Бісмутвісні комплекси III і IV отримано за аналогічною методикою з використанням в якості вихідних речовин біс-диметилглюксимату ніколу (II) і бісмут (III) хлориду у співвідношенні 1 : 1 або 1 : 2. Склад, будова та фізико-хімічні властивості комплексних сполук I – IV доведено на основі даних елементного, рентгенофазового аналізів, магнетохімічного, ІЧ-спектроскопічного і термогравіметричного досліджень. Для виділених сполук на основі проведених досліджень запропоновано таку схему розміщення хімічних зв'язків (рис. 1) [8]:

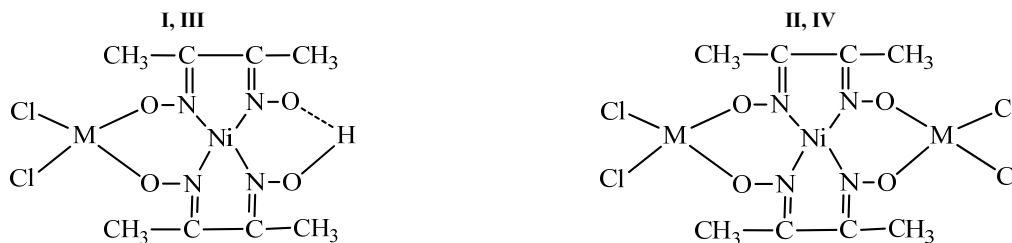


Рис. 1. Схема розміщення хімічних зв'язків в гетерометалевих комплексних сполуках I – IV: M = Sb для I, II; M = Bi для III, IV

Дослідження електричних властивостей виділених сполук I – IV в спресованому вигляді показало, що вони є діелектриками за кімнатної температури. Отримані гетерометалеві комплексні сполуки I – IV практично нерозчинні в спиртах, ацетоні, бензині, погано розчинні в диметилформаміді і диметилсульфоксиді та є гігроскопічними і здатні змінювати забарвлення із зміною відносної вологості навколишнього середовища.

Характерним у нашому випадку для зволоженого матеріалу є те, що сухий компонент (гетерометалева комплексна сполука) і вода знаходяться у вигляді суміші проміжного типу, властивості якої задовільно описуються емпіричним рівнянням [6]:

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

де V_1 – об'ємна доля сухого компоненту (гетерометалевої комплексної сполуки);

$$a = 0,5 \div 1;$$

ε_1 – діелектрична проникність гетерометалевої комплексної сполуки;

$(1 - V_1^a)$ – об'ємна доля води;

ε_2 – діелектрична проникність води.

Змінюючи коефіцієнт a дане рівняння можна застосувати для усіх типів неупорядкованих сумішей. Чисельне значення діелектричної проникності гетерометалевих комплексних сполук (I – IV)

визначено на основі формули Клаузіуса – Москотті [9, 10].

В нашому випадку загальний вираз для визначення діелектричної проникності суміші проміжного $\varepsilon_{СПТ}$ типу має вигляд:

$$\lg \varepsilon_{СПТ} = V_{доля К.С.}^a \lg \varepsilon_{К.С.} + k(1 - V_{доля К.С.}^b) \chi \lg \varepsilon_{H_2O}, \quad (2)$$

де $V_{доля К.С.}$ – об'ємна доля комплексної сполуки;

$\varepsilon_{К.С.}$ – діелектрична проникність комплексної сполуки;

$k = 1 \div 5$;

$b = 0,5 \div 1$ при умові, що $a < b$,

χ – величина, яка враховує зв'язок між масовим відношенням води і тиском пари [11];

ε_{H_2O} – діелектрична проникність води;

Об'ємну долю комплексної сполуки $V_{доля К.С.}$ визначимо за виразом:

$$V_{доля К.С.} = \frac{S_M \sigma_{К.С.}}{\left(S_M \sigma_{К.С.} + \frac{G \chi}{\rho_{H_2O}} \right)}, \quad (3)$$

де S_M – площа меандру, мм²;

$\sigma_{К.С.}$ – товщина нанесеного шару комплексної сполуки, мкм;

G – маса сухого повітря, г [11];

ρ_{H_2O} – густина води, г/см³.

Величину χ обчислимо за таким виразом:

$$\chi = \delta \cdot \left(\frac{p_s - A \cdot P(T - T_w)}{P - (p_s - A \cdot P(T - T_w))} \right), \quad (4)$$

де $\delta = \frac{M_{H_2O}}{M_{П}}$ – відносна маса водяної пари по відношенню до сухого повітря при однакових тисках і температурах [11];

$M_{H_2O} = 18,015$ – молярна маса водяної пари, г/моль [11];

$M_{П} = 29$ – молярна маса сухого повітря, г/моль [11];

p_s – тиск насиченої пари при температурі T , Па;

A – психрометрична стала, яка при $T_w = 20$ °С становить 0,00064;

P – тиск повітря 101325 Па, або 101,325 кПа (760 мм рт. ст.);

T – температура навколишнього середовища, °С;

T_w – температура вологого термометра, °С;

Масу сухого повітря G визначимо за виразом:

$$G = \frac{273,2 \cdot M_{П} \cdot P \cdot V}{101,325 \cdot 22,4(273,2 + T)} = \frac{0,1204 \cdot M_{П} \cdot P \cdot V}{273,2 + T}, \quad (5)$$

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

З врахуванням (3), (4) і (5) вираз (2) набуває вигляду:

$$\lg \varepsilon_{СПТ} = \left(\frac{S_M \sigma_{К.С.}}{S_M \sigma_{К.С.} + \frac{G \chi}{\rho_{H_2O}}} \right)^a \lg \varepsilon_{К.С.} + k \left(1 - \left(\frac{S_M \sigma_{К.С.}}{S_M \sigma_{К.С.} + \frac{G \chi}{\rho_{H_2O}}} \right)^b \right) \times \delta \left(\frac{p_s - AP(T - T_w)}{P - (p_s - AP(T - T_w))} \right) \lg \varepsilon_{H_2O} \quad (6)$$

Ємнісний сенсор вологості виготовлений на ситаловій підкладці розміром 0,7×0,9 мм, на поверхні якої нанесена плівка міді, яка утворює обкладки конденсатора у вигляді меандру з відповідною геометрією 7,85·10⁻²×150·10⁻⁶×1,2·10⁻⁶ м. Вологочутливі шари створювали використовуючи розведені диметилформамідні розчини гетерометалевих комплексних сполук I – IV методом пульверизації.

Для розрахунку ємності такої структури скористаємось формулою для визначення ємності тонкоплівкового конденсатора з гребінцевою структурою [12]:

$$C = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_{П} + 1) \cdot l \cdot [2A_1(N - 1) + A_2], \quad (7)$$

де ε_0 – діелектрична стала вакууму, Ф/м;

ϵ_{II} – діелектрична проникність підкладки;

$$A_1 = 0,61(d_{II} / a)^{0,25} (b / d_{II})^{0,44} ;$$

d_{II} – товщина підкладки, мм;

l, a, b – величини, які враховують геометрію конденсатора, мм;

N – число секцій;

$$A_2 = 0,77b / [(2N - 1)(a + b)] + 0,41 .$$

Врахуємо діелектричну проникність комплексної сполуки (6) у формулі ємності конденсатора (7):

$$C = (\epsilon_{II} + \epsilon_{СПТ} + 1)\epsilon_0 l [2A_1(N - 1) + A_2], \tag{8}$$

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

Тобто

$$C = \left(\left(\frac{S_M \sigma_{К.С.}}{S_M \sigma_{К.С.} + \frac{G\chi}{\rho_{H_2O}}} \right)^a \lg \epsilon_{К.С.} + \epsilon_{II} + 1 + \delta k \left(\frac{p_s - AP(T - T_w)}{P - (p_s - AP(T - T_w))} \right) \right) \times \left(1 - \left(\frac{S_M \sigma_{К.С.}}{S_M \sigma_{К.С.} + \frac{G\chi}{\rho_{H_2O}}} \right)^b \lg \epsilon_{H_2O} \right) \epsilon_0 l [2A_1(N - 1) + A_2]. \tag{9}$$

Згідно виразу (9) розраховано ємність вологочутливого ємнісного елемента для вологочутливих шарів на основі гетерометалевих комплексних сполук I – IV за допомогою пакету прикладних програм «Matlab 7.1». На рис. 2 та рис. 3 подано теоретичні та експериментальні залежності ємності вологочутливого елемента на основі комплексних сполук від відносної вологості повітря в діапазоні 7 ÷ 27% та 30 ÷ 95% відповідно.

Експериментальні дослідження показали, що в діапазоні вологості від 7 до 27% найчутливішим є ємнісний елемент виготовлений на основі гетерометалевої комплексної сполуки II, яка містить два атома стибію, чутливість якого складає 285 pF/%. В діапазоні відносної вологості 30 ÷ 75% залежність ємності від відносної вологості практично лінійна, а чутливість набуває значення 135 pF/%. Що стосується діапазону 75 ÷ 95%, то спостерігається різке зростання чутливості аж до 450 pF/% для всіх ємнісних елементів виготовлених на основі гетерометалевих комплексних сполук I – IV.

Як видно із графіка, теоретичні та експериментальні залежності мають добрий збіг. Адекватність математичної моделі можна оцінити за допомогою відносної похибки, яка складає ± 3,5%.

Висновки

Запропоновано ємнісний вологочутливий елемент на основі стибій або бісмутвмісних діоксиматів ніколу (II). Розроблено математичну модель, яка описує залежність ємності сенсора гребінцевої структури виготовленого на

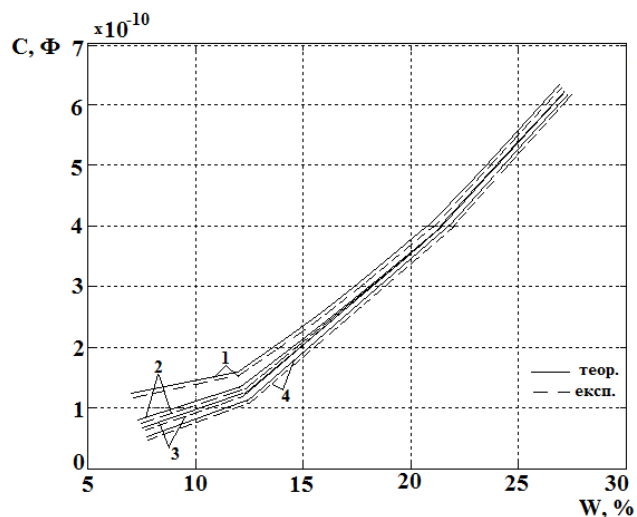


Рис. 2. Теоретичні та експериментальні залежності ємності від відносної вологості повітря в діапазоні 7 ÷ 27% для ємнісних елементів виготовлених на основі комплексних сполук: 1 – III; 2 – IV; 3 – I; 4 – II

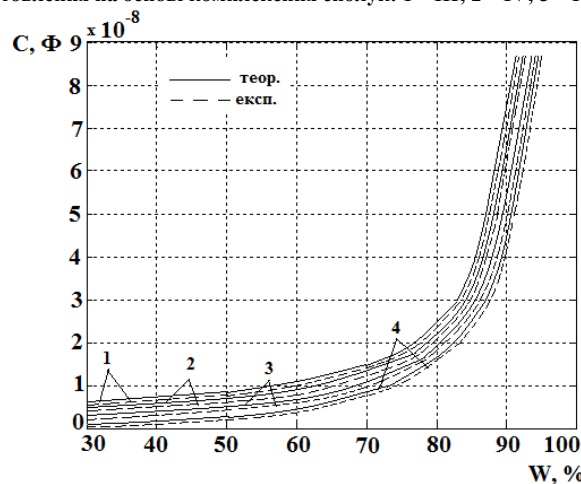


Рис. 3. Теоретичні та експериментальні залежності ємності від відносної вологості повітря в діапазоні 30 ÷ 95% для ємнісних елементів виготовлених на основі комплексних сполук: 1 – III; 2 – IV; 3 – I; 4 – II

основі стибій або бісмутвмісних геторометалевих комплексних сполук ніколу (II) від кількості адсорбованої водяної пари.

Встановлено, що в діапазоні вологості $7 \div 27\%$ найчутливішим є ємнісний елемент виготовлений на основі стибійвмісного діоксидату ніколу (II), що містить два атома стибію, чутливість якого складає $285 \text{ pF}/\%$. В діапазоні $75 \div 95\%$ спостерігається різке зростання чутливості сенсорів до $450 \text{ pF}/\%$ не залежно від співвідношення атомів стибію чи бісмуту до ніколу, які входять до складу геторометалевих комплексних сполук.

Проведені експериментальні дослідження залежності ємності сенсора від відносної вологості навколишнього середовища показали, що розбіжність теоретичних і експериментальних кривих складає $\pm 3,5\%$.

Література

1. Подлепецкий Б. И. Микроэлектронные датчики влажности / Б. И. Подлепецкий, А. Б. Симаков // Сборник обзоров. Зарубежная электронная техника. – 1987. – № 2(309). – С. 64–97.
2. Бабаян Р. Р. Преобразователи неэлектрических величин с частотным выходом / Р. Р. Бабаян // Приборы и системы управления. – 1996. – № 11. – С. 24–26.
3. Сенсори вологості : монографія / [В. С. Осадчук, О. В. Осадчук, Л. В. Крилик]. – Вінниця : «УНІВЕРСУМ – Вінниця», 2003. – 208 с.
4. Бутурлин А. И. Микроэлектронные датчики влажности / А. И. Бутурлин, С. А. Крутоверцев, Ю. Д. Чистяков // Сборник обзоров. Зарубежная электронная техника. – 1984. – № 9. – С. 3–54.
5. Маргелов А. Датчики влажности компании Honeywell / А. Маргелов // Chip News. – 2005. – № 8(101). – С. 40–42.
6. Бугров А. В. Высокочастотные емкостные преобразователи и приборы контроля качества / А. В. Бугров. – М. : Машиностроение, 1982. – 94 с.
7. Осадчук В. С. Ємнісний сенсор вологості гребінцевої структури на основі полімерних матеріалів / В. С. Осадчук, О. В. Осадчук, Л. В. Крилик, М. В. Євсєєва // Оптико-електронні інформаційно-енергетичні технології. – 2006. – № 2(12). – С. 222–227.
8. Гандзий М. В. Сурьму- или висмутсодержащие диоксидаты никеля (II) или меди (II) / М. В. Гандзий, В. И. Цапков, Н. М. Самусь // Журнал неорганической химии. – 1991. – Т. 36, вып. 9. – С. 2297–2300.
9. Верещагин А. Н. Поляризуемость молекул / А. Н. Верещагин. – М. : Наука, 1980. – 177 с.
10. Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии / Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин. – М. : Высшая школа, 1987. – 376 с.
11. Аш Ж. Датчики измерительных систем / Ж. Аш. – М. : Мир, 1992. – 424 с.
12. Березин А. С. Технология и конструирование интегральных микросхем : учебн. пособие [для вузов] / А. С. Березин, О. Р. Мочалкина. – М. : Радио и связь, 1983. – 232 с.

References

1. Podlepetsky B. I. Microelectronic humidity sensors / B. I. Podlepetsky, A. B. Simakov // Collection of reviews. Foreign electronic appliances. – 1987. – № 2 (309). – P. 64–97.
2. Babayan R. R. Transducers non-electrical quantities with frequency output / R. R. Babayan // Devices and control systems. – 1996. – № 11. – P. 24–26.
3. Sensors humidity : monografiya [Text] / [V. S. Osadchuk, O. V. Osadchuk, L. V. Krylik]. – Vinnitsa "UNIVERSUM – Vinnitsa", 2003. – 208 p.
4. Buturlin A. I. Microelectronic humidity sensors / A. I. Buturlin S. A. Kroutovtsev, Y. D. Chistyakov // Collection of reviews. Foreign electronic appliances. – 1984. – № 9. – P. 3–54.
5. Margelov A. Humidity sensors of Honeywell / A. Margelov // Chip News. – 2005. – № 8 (101). – P. 40 – 42.
6. Bugrov A. V. High capacitive transducers and instruments for quality control / A. V. Bugrov. – M : Mechanical Engineering, 1982. – 94 p.
7. Osadchuk V. S. Capacitive humidity sensor comb structures based on polymeric materials / V. S. Osadchuk, A. V. Osadchuk, L. V. Krylik, M. V. Evseeva // Opto-Electronic Information and communication technology. – 2006. – № 2 (12). – P. 222–227.
8. Gandziy M. V. Antimony or bismuth dioksimate nickel (II) or copper (II) / M. V. Gandziy, V. I. Tsapkov, N. M. Samus // Journal of Inorganic Chemistry. – 1991. – V. 36, – № 9. – P. 2297–2300.
9. Vereshchagin A. N. Polarizability of molecules / A. N. Vereshchagin. – Moscow : Nauka, 1980. – 177 p.
10. Vilkov L. V. Physical Methods in Chemistry / L. V. Vilkov, Y. A. Pentin. – Moscow : Higher School, 1987. – 376 p.
11. Ash J. sensors measuring systems / J. Ash. – Moscow : Mir, 1992. – 424 p.
12. Berezin A. S. Technology and design of integrated circuits : Training. manual [for University] / A. S. Berezin, A. R. Mochalkina. – Moscow : Radio and communication, 1983. – 232 p.

Рецензія/Peer review : 10.2.2015 р.

Надрукована/Printed :25.1.2015 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Кичак В.М