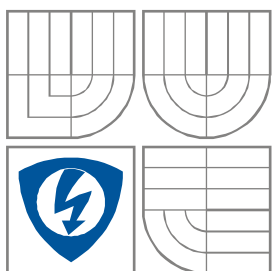


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLÓGIÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

POLOVODIČOVÉ SENZORY PLYNŮ NA BÁZI OXIDU CINIČITÉHO

TIN DIOXIDE BASED SEMICONDUCTING GAS SENSORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Bc. Imrich Gablech

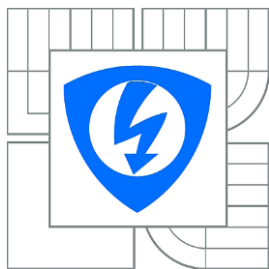
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

Ing. Jan Prášek, Ph.D.

SUPERVISOR

BRNO, 2014



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav mikroelektroniky

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Mikroelektronika

Student: Bc. Imrich Gablech

ID: 119407

Ročník: 2.

Akademický rok: 2013/2014

NÁZEV TÉMATU:

POLOVODIČOVÉ SENZORY PLYNŮ NA BÁZI OXIDU CINIČITÉHO

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou detekce plynů. Blíže prostudujte polovodičové senzory plynů, jejich princip, konstrukci a metodiku pro testování. Zaměřte se na senzory s aktivní vrstvou tvořenou oxidem ciničitým (SnO_2). Na základě získaných znalostí realizujte senzor plynů s SnO_2 aktivní vrstvou a proměřte na vybrané plyny. Navrhněte a ověřte možné modifikace aktivní vrstvy senzoru plynů pro dosažení větší citlivosti a selektivity. Získané výsledky vyhodnoťte a porovnejte s výsledky udávanými v literatuře.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 10. 2. 2014

Termín odevzdání: 29. 5. 2014

Vedoucí práce: Ing. Jan Prášek, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.
Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následku porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku c.40/2009 Sb.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci na téma **POLOVODIČOVÉ SENZORY PLYNŮ NA BÁZI OXIDU CINIČITÉHO** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 20. května 2014

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Práškovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování projektu. Dále bych rád poděkoval Ing. Jiřímu Sedláčkovi za velmi cenné technické rady při konstrukci nové měřicí stanice.

Experimentální část této diplomové práce byla realizována na výzkumné infrastruktuře vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0072 **Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX)** operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.

V Brně dne 20. května 2014

.....
podpis autora

Abstrakt

Práce se zabývá polovodičovými senzory plynů, jejichž aktivní vrstva je tvořena oxidem ciničitým (SnO₂). V první části jsou rozděleny senzory plynů dle principu jejich funkčnosti. Dále je popsán princip fungování polovodičových SnO₂ senzorů a možné modifikace této aktivní vrstvy. Praktická část komplexně shrnuje senzor plynů od jeho návrhu až po samotnou výrobu, testování a charakterizaci. Při konstrukci senzoru bylo využito několika mikroelektronických technologií, jako je například tenkovrstvá, tlustovrstvá, LTCC, spray-coating nebo wire-bonding technologie. V samotném závěru jsou shrnuty vlastnosti vyrobených senzorů a rozdíly ve funkčnosti modifikovaného a nemodifikovaného senzoru.

Abstract

This project is aimed at semiconductive gas sensors based on tin dioxide. In the first part, gas sensors are divided depending on their principal of functionality. Next part is about functionality of tin dioxide gas sensors and the possibilities of active layer modification. Experimental describes gas sensor from its drawing until construction, testing and characterization. Several microelectronic technologies such as thin-film, thick-film, LTCC, spray-coating or wire-bonding were used for constructing the sensor. In the last part properties of gas sensors and differences in functionality between modified and unmodified gas sensor are summarized.

Klíčová slova

polovodičový senzor plynů, oxid ciničitý, uhlíkové nanotrubičky, modifikace, teplotní stabilizace, charakterizace

Keywords

semiconductor gas sensor, tin dioxide, carbon nanotubes, modification, thermal stabilization, characterization

Bibliografická citace

GABLECH, I. *Polovodičové senzory plynů na bázi oxidu ciničitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 49 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Prášek, Ph.D.

Obsah

Úvod.....	6
1 Senzory plynů, typy a principy jejich funkce.....	7
1.1 Vodivostní senzory (chemorezistory).....	7
1.2 Kapacitní senzory (chemokapacity).....	9
1.3 Gravimetrické senzory.....	10
1.3.1 Piezoelektrický hmotnostní chemický senzor	10
1.3.2 SAW hmotnostní chemický senzor	10
1.4 Kalorimetrické senzory	11
1.5 Optické chemické senzory.....	12
2 Vlastnosti a parametry mikrosenzorů.....	14
2.1 Statické parametry senzorů.....	15
2.1.1 Statická převodní charakteristika	15
2.1.2 Citlivost	16
2.1.3 Absolutní chyba měření.....	16
2.1.4 Relativní chyba změřené hodnoty	16
2.1.5 Aditivní chyba	16
2.1.6 Multiplikační chyba	17
2.1.7 Chyba linearit	17
2.1.8 Hystereze	18
2.1.9 Dynamický rozsah.....	18
2.1.10 Reprodukovatelnost.....	19
2.1.11 Selektivita.....	19
2.1.12 Rozlišitelnost	19
2.1.13 Šum.....	19
2.2 Dynamické parametry	20
2.2.1 Časová konstanta.....	20
3 Experimentální část.....	21
3.1 Výroba senzoru.....	21
3.1.1 Návrh, charakterizace a výroba heateru na LTCC podložce	22
3.1.2 Návrh a výroba interdigitální struktury	25
3.1.3 Výroba aktivní vrstvy pro základní charakterizaci.....	26
3.2 Základní charakterizace senzorů – detekce isobutanu.....	27
3.2.1 Charakterizace nemodifikovaného SnO ₂ senzoru	28
3.2.2 Charakterizace modifikovaného SnO ₂ /MWCNT(1,5) senzoru	29
3.2.3 Charakterizace modifikovaného SnO ₂ /MWCNT(3,0) senzoru	30
3.2.4 Shrnutí výsledků základní charakterizace	31
3.3 Charakterizace modifikovaného SnO ₂ /MWCNTs(3,0) senzoru.....	32
3.3.1 Definování ideální pracovní teploty	32
3.3.2 Definování ideální tloušťky aktivní vrstvy.....	33
3.3.3 Definování časové konstanty.....	39
3.3.4 Analýza povrchu aktivní vrstvy.....	40
3.3.5 Shrnutí parametrů vyrobeného senzoru	42
Závěr.....	43
Seznam obrázků	45
Seznam tabulek.....	46
Seznam rovnic	47
Seznam literatury.....	48

Úvod

V dnešní době přibývá počet aplikací a míst (zemní plyn v domácnosti, důlní plyn, atd.), kde se vyskytují nebo využívají plyny, jejichž složkou je například metan, který je extrémně hořlavý a již v malé koncentraci (od 4,4 do 15 objemových %) tvoří se vzduchem výbušnou směs. Proto je důležité detekovat již malé koncentrace, které představují značné nebezpečí.

Pro detekci organických plynů a výparů se často využívá vyhřívaného senzoru s aktivní vrstvou z polovodičového oxidu ciničitého (SnO_2). Předností tohoto typu senzoru je především velká citlivost a možnost použití pro detekci různých plynů a výparů, jako je například isobutan nebo etanol. Proto je nutné senzor vybavit membránou propustnou jen pro určité plyny a vymežit tak jeho selektivitu pro detekci požadovaných látek. Toho je využito například u senzorů v domácnostech, u kterých je důležité, aby reagovaly pouze na metan a nikoliv na jiné látky, jako je například etanol a nedocházelo tak k falešným poplachům.

Polovodičové senzory plynů fungují na principu chemisorpce kyslíku a chemické reakce probíhající při určité teplotě, která je dána typem detekovaného plynu a použitou aktivní vrstvou senzoru. Obvykle se jedná o teploty přesahující hranici $300\text{ }^\circ\text{C}$, což vyvolává potřebu řešit technologické otázky z hlediska odolnosti použitelných materiálů pro takto vysoké teploty. Tím většinou dochází k růstu nákladů na výrobu takového senzoru. Proto je jedním z cílů dosáhnout přijatelné citlivosti pro detekci přítomného plynu při co nejnižší možné teplotě. To umožní při využití běžně používaných materiálů snížení ceny jak z hlediska materiálních nákladů, tak z hlediska spotřeby energie, která je nezbytně nutná pro vyhřívání aktivní vrstvy senzoru.

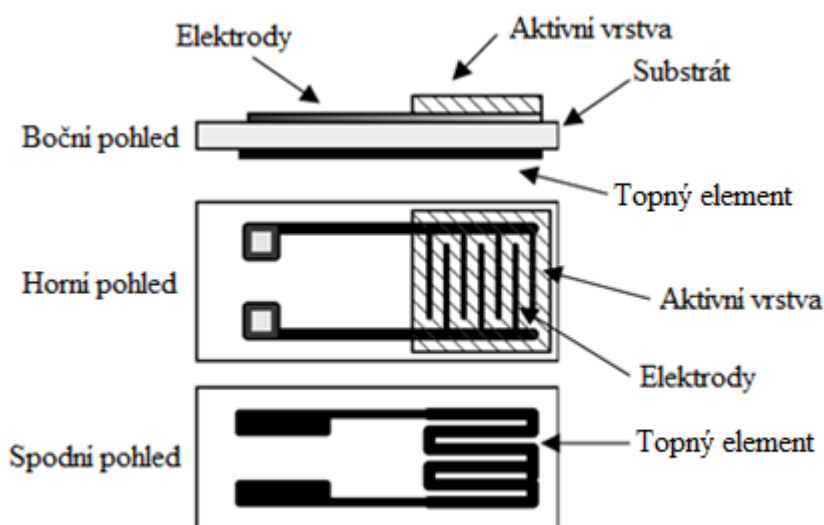
Cílem této diplomové práce je návrh, výroba a výzkum možné modifikace polovodičové SnO_2 aktivní vrstvy uhlíkovými nanotrubicemi, které by měly vylepšit citlivost a dynamické parametry senzoru oproti senzoru se standardní SnO_2 vrstvou bez jakékoliv modifikace.

1 Senzory plynů, typy a principy jejich funkce

Senzory plynů patří do skupiny elektrochemických senzorů. V dnešní době existuje velké množství těchto senzorů. Lze je rozdělit podle schopnosti detekovat určité typy plynů, přičemž jsou kladeny požadavky na citlivost, odezvu, selektivitu, dobu regenerace a v neposlední řadě na ekonomickou náročnost, a to nejen z hlediska výroby, ale i provozu. Dále je možné senzory rozdělit podle principu detekce a měřené veličiny. Každý typ senzorů je tak vhodný pro určitou aplikaci. V následujících podkapitolách budou popsány některé z běžně používaných typů senzorů plynů rozdělených dle jejich principu.

1.1 Vodivostní senzory (chemorezistory)

Chemorezistor je nejjednodušší typ senzoru, patří mezi nejvíce používané a to zejména kvůli nízké ceně, dlouhé životnosti (někdy i 30 let), vysoké spolehlivosti a velmi jednoduchému vyhodnocování. Působením plynu dochází ke změně vodivosti (odporu) citlivé odporové vrstvy, která je měřena a následně vyhodnocována. Na obrázku 1.1 je znázorněna struktura senzoru. [1][2]



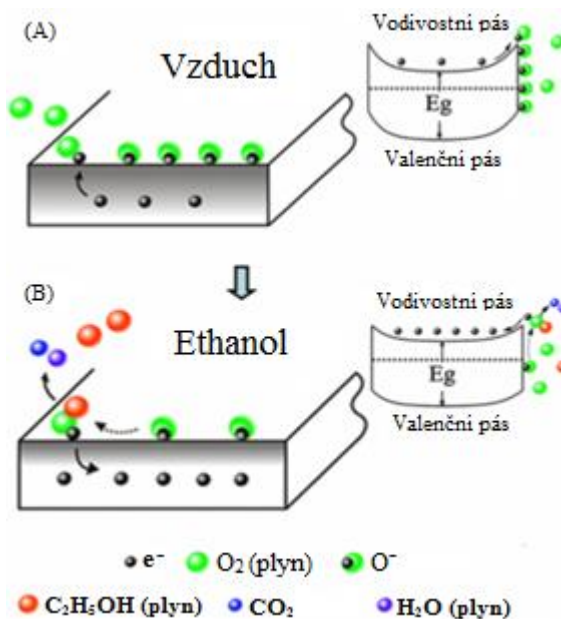
Obrázek 1.1: Struktura chemorezistoru realizovaného technologií tlustých vrstev [3]

Tyto senzory jsou hojně využívány v továrnách, kde hrozí výskyt různých toxických plynů. Výhodou je schopnost detekovat více druhů plynů v širokém rozmezí koncentrací, a to od malých (jednotky ppm) až po vysoké (tisíce ppm). Naopak nevýhodou této všestrannosti je možnost spuštění falešných poplachů – např. v domácnostech by klasický polovodičový SnO₂ senzor reagoval kromě metanu také například na etanol – proto je nezbytně nutné pro takové aplikace senzor vybavit selektivní membránou, která je schopná nežádoucí plyny zachytit. [2]

Aktivní vrstva polovodičového senzoru je obvykle tvořena drátkem oxidu kovu nebo nanese na pomocí technologie tlustých či tenkých vrstev na substrát s interdigitální strukturou. Jako substrát se běžně využívá korundová keramika (Al_2O_3) nebo křemíkový wafer pokrytý oxidem (SiO_2) – výhodou těchto substrátů je vysoká chemická a teplotní odolnost, což je velmi důležité, protože polovodičové senzory obvykle pracují při teplotách přesahujících $300\text{ }^\circ\text{C}$. [1][2]

Interdigitální struktura by měla být vyrobena z materiálu, který je chemicky a teplotně natolik odolný, aby nedocházelo k jeho difuzi do oxidové vrstvy, případně do substrátu. Pro teploty pod $300\text{ }^\circ\text{C}$ lze použít zlato. Pro teploty přesahující $300\text{ }^\circ\text{C}$ lze jako vhodné materiály použít platinu či titan, které jsou stabilní i při teplotách přesahujících $500\text{ }^\circ\text{C}$. [2]

Princip činnosti je založen na tzv. chemisorpci, při níž jsou vázány chemickou vazbou molekuly plynu na povrch pevné aktivní vrstvy. Tato vazba je podstatně pevnější než adsorpce a dochází při ní k výměně náboje (viz obrázek 1.2). Chemisorpce obvykle vyžaduje aktivační energii, proto senzory musí být vyhřívány na požadovanou teplotu. Jedná se o redoxní reakci. U polovodiče typu N na vzduchu dochází k pokrytí oxidové vrstvy kyslíkem za vzniku aniontů O^{2-} nebo O_2^{2-} , přičemž dochází k odčerpávání elektronů z polovodiče a tudíž ke snížení vodivosti. U polovodiče typu P by se naopak vodivost zvyšovala. Objeví-li se ve vzduchové atmosféře u polovodiče typu N redukční plyn (např. metan, etan, isobutan), nastane za určitých podmínek chemická reakce s chemisorbovaným kyslíkem za vzniku elektroneutrálního oxidu uhličitého, vody a přebytečného náboje, který zvýší vodivost polovodiče. [1][2]

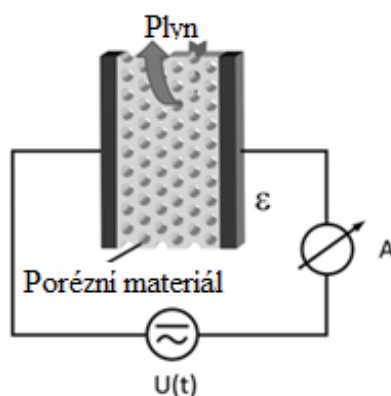


Obrázek 1.2: Princip chemisorpce polovodičového senzoru [4]

Vodivost je závislá na koncentraci a reaktivitě redukčního plynu. Tato změna je vratná - snížením koncentrace redukčního plynu na nulovou hodnotu dojde k obnovení počátečního stavu, což u polovodiče typu N způsobí opětovné navázání kyslíku na povrch aktivní vrstvy a ustálení vodivosti na počáteční hodnotu, kdy byl přítomen jen kyslík. [2]

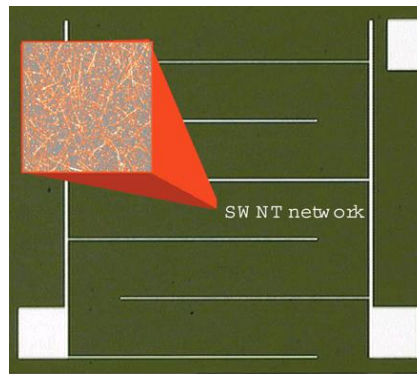
1.2 Kapacitní senzory (chemokapacitory)

Chemokapacitory jsou založeny na měnící se permitivitě (dielektrické konstantě ϵ) chemicky citlivé aktivní vrstvy umístěné mezi elektrodami vlivem plynu (viz obrázek 1.3). Z této změny plyne změna kapacity, která je měřena. Změny kapacity jsou v obvykle v řádech pF a jsou závislé na pracovní frekvenci a okolních podmínkách (teplota, tlak, vlhkost). Tato struktura je často využívána k měření vlhkosti. Pro výběr chemicky aktivní látky je důležitá její absorpční schopnost. Obvykle se využívají tenké vrstvy anorganických oxidů, jako je například korundová keramika (Al_2O_3) nebo oxid tantalitý (Ta $_2\text{O}_5$). Je možné i využití různých polymerních vrstev. [1]



Obrázek 1.3: Schéma kapacitního senzoru [5]

V dnešní době se při konstrukci kapacitních senzorů využívá jednoděnných uhlíkových nanotrubic (SWCNTs), struktura tohoto typu senzoru je znázorněna na obrázku 1.4. Předností SWCNTs chemokapacitoru je vysoká citlivost při detekci výparů různých organických chemických látek. Většinou se jedná o uhlovodíky, jako je např. hexan (C_6H_{14}), heptan (C_7H_{16}) a toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), dále halogenderiváty uhlíku, jako je např. trichloretylen (C_2HCl_3) a chloroform (CHCl_3), nebo kyslíkaté deriváty uhlíku jako je např. metanol (CH_3OH) a aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Tyto senzory se vyznačují rychlou odezvou, úplnou a rychlou regenerací a velmi nízkou spotřebou energie. [6]



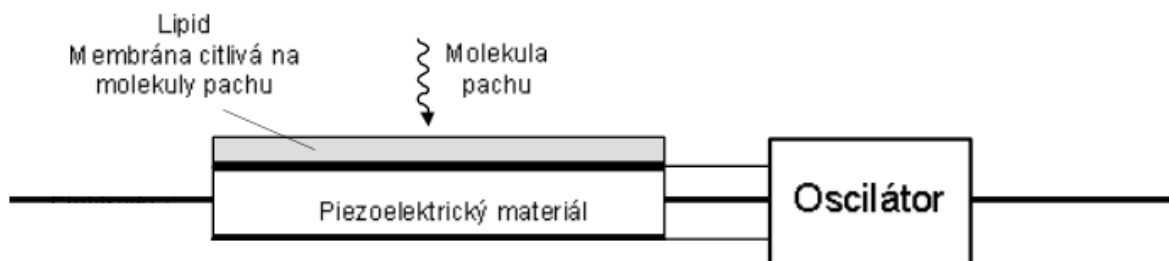
Obrázek 1.4: Struktura SWCNT chemokapacitoru [6]

1.3 Gravimetrické senzory

U gravimetrických senzorů se využívá změny hmoty při chemické reakci aktivní vrstvy senzoru s plynem. Tyto změny bývají vyhodnocovány pomocí mikrovah, které pracují na principu povrchové akustické vlny (SAW) nebo piezoelektrickém principu. [1]

1.3.1 Piezoelektrický hmotnostní chemický senzor

Tento typ senzoru, který pracuje s frekvencemi kolem 10 MHz, se vyznačuje vysokou citlivostí a lze ho používat při teplotách do 50 °C. Je tvořen křemenným výbrusem, na který je nanášena vrstva absorbentu (viz obrázek 1.5). Při změně hmotnosti dojde ke změně frekvence oscilátoru, ke kterému je krystal připojen. [7]



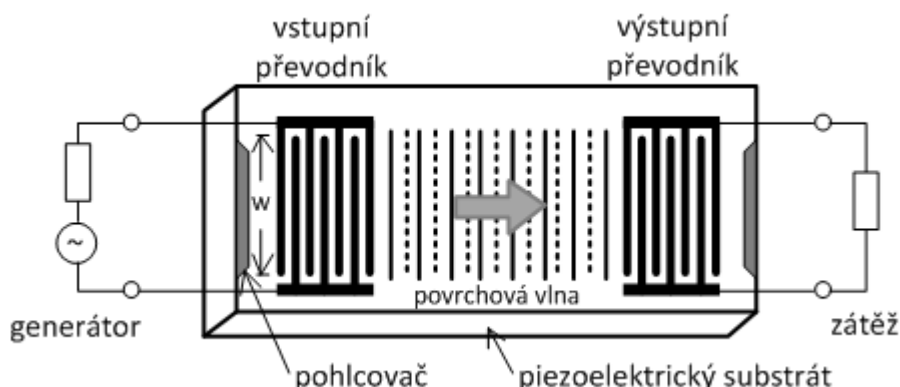
Obrázek 1.5: Princip piezoelektrického hmotnostního chemického senzoru [1]

1.3.2 SAW hmotnostní chemický senzor

K výrobě citlivé aktivní vrstvy je využito polymerů, které při chemické reakci mění hmotnost. Oproti piezoelektrickým senzorům dosahují vyššího rozlišení, což je způsobeno pracovními frekvencemi, která může nabývat až jednotek GHz. [7]

Senzor se skládá ze dvou rezonátorů tvořených interdigitálními elektrodami (viz obrázek 1.6). Chemicky aktivní vrstva, po níž se šíří povrchová akustická vlna tyto

rezonátory spojuje. Jeden rezonátor funguje jako zdroj ultrazvukové vlny a druhý jako její přijímač, následně je vyhodnocen útlum této ultrazvukové vlny. [8]



Obrázek 1.6: Schéma SAW hmotnostního senzoru [8]

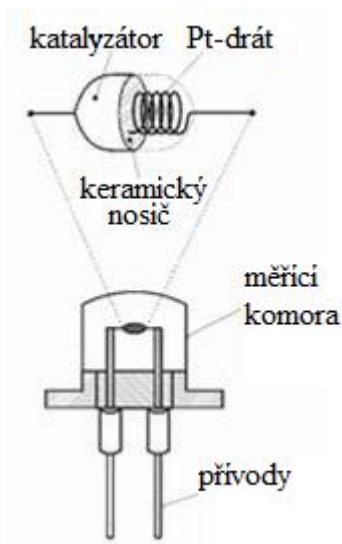
1.4 Kalorimetrické senzory

U tohoto typu senzoru dochází k řízené chemické reakci mezi aktivní vrstvou a plynem při níž se uvolňuje teplo. Pomocí této teplotní změny se určuje koncentrace daného plynu. Pro dosažení chemické reakce, která probíhá za určité teploty, se využívá katalyzátoru naneseného na vyhřívacím drátku, který ho vyhřívá na určitou teplotu. [1]

Jedním z typů teplotních senzorů je tzv. pelistor. Jedná se o jeden z nejstarších chemických senzorů. Jeho pomocí lze detekovat hořlavé plyny a páry, jako je např. etan, benzen, isobutan, vodík nebo metan. Limit detekce je v řádech jednotek objemových procent, což je mez výbušnosti. Hlavní výhodou je jednoduchost a selektivita k hořlavým látkám, která může být přímo ovlivněna nastavením požadované teploty, protože každý plyn má svoji optimální reakční teplotu. V neposlední řadě je výhodou také vysoká provozní spolehlivost. Na stranu druhou je nezanedbatelnou nevýhodou velmi malá citlivost, protože je třeba koncentrace nebezpečných látek detekovat již při koncentracích v řádu ppm, při kterých nehrozí bezprostřední nebezpečí ohrožení životů nebo majetku. [1][8]

Měří se tepelná energie spalování spalitelných plynů. Obvykle je na platinovém drátku s keramickým nosičem nanesen katalyzátor (viz obrázek 1.7) z platiny (Pt), paladia (Pd), rhodia (Rh) nebo Ruthenia (Ru). [8]

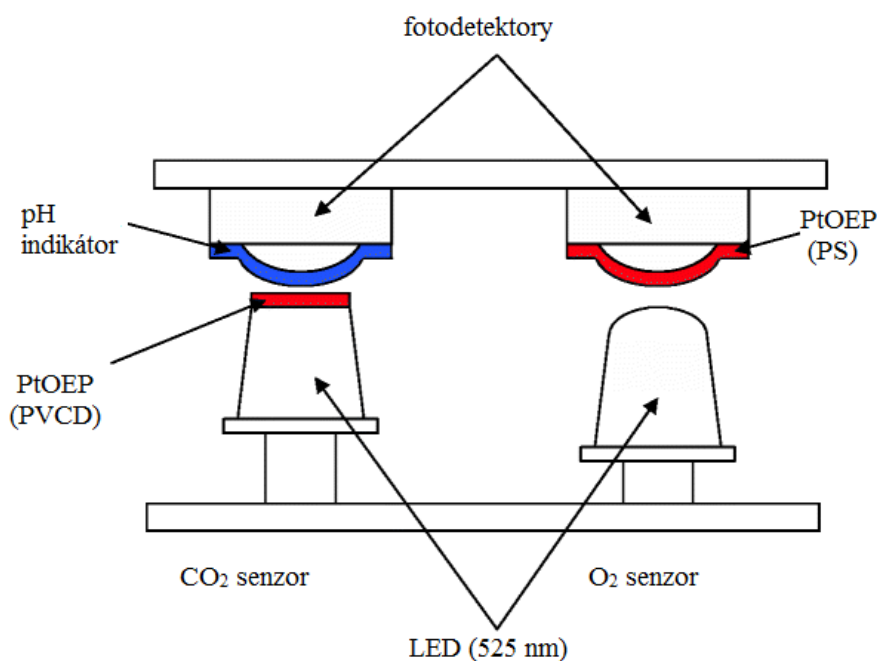
V dnešní době je vývoj a výroba kalorimetrických senzorů zaměřen na technologii tlustých nebo tenkých vrstev na korundovém nebo křemíkovém substrátu z důvodu jejich vysoké teplotní a chemické odolnosti. Mimo jiné tyto struktury umožňují dosažení velmi malé výkonové spotřeby, která je dána návrhem a technologií (lze dosáhnout i hodnot menších než 20 mW při vyhřevu na teplotu 200 °C). [1]



Obrázek 1.7: Schéma pelistoru [9]

1.5 Optické chemické senzory

Tyto senzory využívají principu změn vlastností záření procházejícího látkou (reagentem), která dokáže reagovat s analyzovanou chemickou látkou. V případě, že dojde k reakci reagentu s analyzovanou chemickou látkou, nastane v reagentu změna optických vlastností, jako je např. útlum, polarizace, atd. Tento druh senzoru může být využit pro detekci různých chemických a biochemických látek. Na obrázku 1.8 je znázorněna struktura optického senzoru pro detekci CO₂. [1][10]



Obrázek 1.8: Schéma optického chemického senzoru [10]

Senzor je tvořen dvěma pracovními komorami, kterými prochází záření ze zdroje. Tím může být například luminiscenční dioda. Levá komora obsahuje reagent a je zakryta membránou, kterou analyzovaný plyn prochází do prostředí, v němž se nachází reagent. Pravá komora je referenční, což znamená, že není vyplněna žádnou hmotou. Dojde-li v levé komoře k reakci plynu s reagentem, změní se tím optické vlastnosti reagentu a dojde k modulaci záření procházejícího reagentem. Výsledný signál je vytvořen z porovnání signálů snímaných fotodetekty z levé a pravé komory senzoru. [1]

2 Vlastnosti a parametry mikrosenzorů

Ve své nejjednodušší podstatě může být senzor považován za systém se vstupem $x(t)$ a výstupem $y(t)$. Sensory lze rozdělit na pasivní a aktivní (generátorové). Pasivní senzor potřebuje ke své činnosti pomocnou energii (měří se např. indukčnost, kapacita nebo odpor), čímž vytváří výstupní energii pomocí energie vstupní. Naopak aktivní senzor nepotřebuje pro svůj chod pomocnou energii (indukční snímač, piezoelektrický snímač, termočlánek, fotodioda, atd.) a ve své podstatě se chová jako zdroj energie. [1][11]

Sensory lze charakterizovat statickými a dynamickými parametry: [1][11][12]

- Statické parametry:
 - Statická převodní charakteristika
 - Citlivost
 - Absolutní chyba měření
 - Relativní chyba změřené hodnoty
 - Aditivní chyba
 - Multiplikační chyba
 - Chyba linearit
 - Hystereze
 - Dynamický rozsah
 - Reprodukovatelnost
 - Selektivita
 - Rozlišitelnost
 - Šum

- Dynamické parametry:
 - Přenosová funkce
 - Frekvenční odezva
 - Impulsová odezva
 - Časová konstanta
 - Rozlišitelnost

2.1 Statické parametry senzorů

Statické parametry popisují chování senzoru v ustáleném časovém stavu. Nejdůležitějším parametrem je statická převodní charakteristika. [13]

2.1.1 Statická převodní charakteristika

Tento parametr definuje převodní vztah mezi vstupní veličinou (x) a výstupní veličinou (y), který musí být jednoznačně určen. Obecně lze vztah reálného systému s nelineární převodní charakteristikou popsat následujícím polynomem (viz rovnice č. 1). [1][11][12]

$$y = a_0(x) + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n \quad (1)$$

V ideálním případě je tato závislost lineární a je dána rovnicí č. 2:

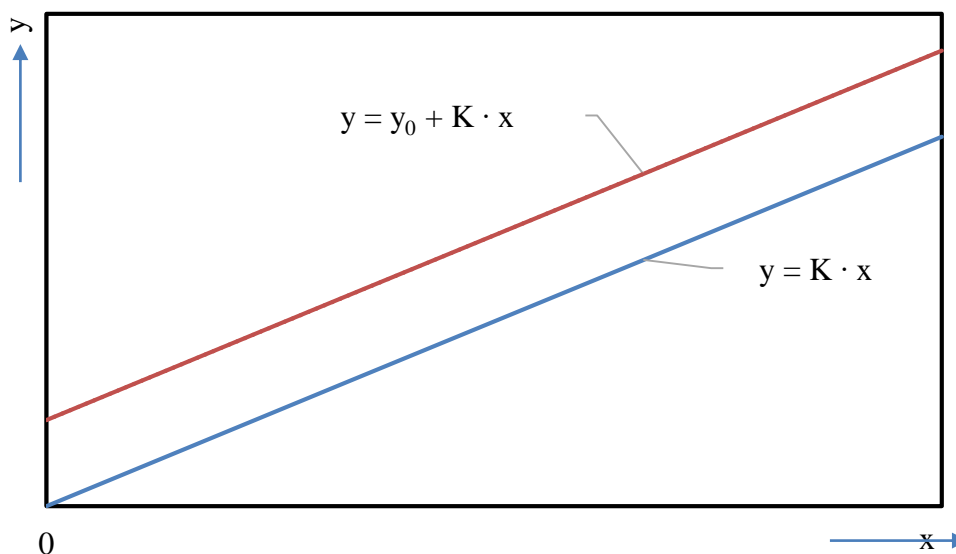
$$y = K \cdot x \quad (2)$$

kde K je konstanta přenosové funkce (v tomto případě znamená současně i citlivost, tj. změna výstupu při změně vstupu).

Případně lze ideální charakteristiku zapsat vztahem uvedeným v rovnici č. 3:

$$y = y_0 + K \cdot x \quad (3)$$

kde y_0 značí offset a charakteristika je tedy opět lineární, pouze neprochází počátkem souřadnicové soustavy (viz obrázek 2.1). [1][11][12]



Obrázek 2.1: Ideální převodní charakteristika

2.1.2 Citlivost

Jak bylo v předchozí kapitole (2.1.1) zmíněno, citlivost K určuje, o kolik se změní výstupní veličina při změně vstupní veličiny. Citlivost lze popsat vztahem č. 4: [12]

$$K = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta y} = \frac{df(x)}{dx} \quad (4)$$

Tento vztah platí pouze pro aktivní snímače s unifikovaným výstupem, u nichž je výstupní veličina závislá pouze na veličině vstupní. V případě, že se jedná o snímač pasivní, je nutné při výpočtu citlivosti zahrnout vliv jeho napájení. [12]

2.1.3 Absolutní chyba měření

Tato chyba je definována jako rozdíl naměřené hodnoty y_n a skutečné – referenční hodnoty y_s (viz rovnice č. 5). [1][11]

$$\Delta_y = y_n - y_s \quad (5)$$

2.1.4 Relativní chyba změřené hodnoty

Relativní chyba změřené hodnoty δ_s je vyjádřena podílem absolutní chyby a referenční hodnoty a je vyjádřena v procentech - rovnice č. 6. [1][11]

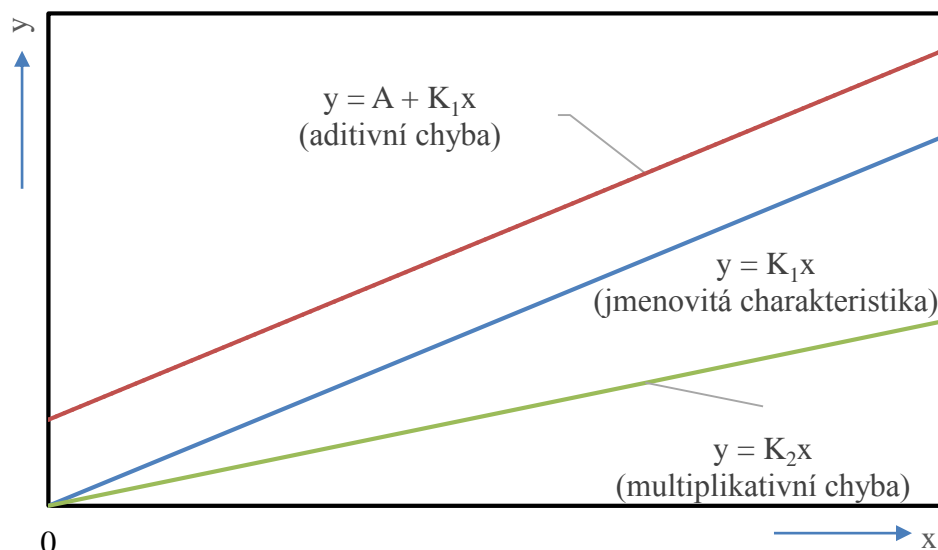
$$\delta_s = \frac{\Delta_y}{y_s} \times 100 [\%] \quad (6)$$

2.1.5 Aditivní chyba

Aditivní chybu δ_a způsobuje posun (offset – posuv nuly) převodní charakteristiky v celém pracovním rozsahu senzoru (viz obrázek 2.2). Tato chyba zahrnuje například relativní chybu senzoru, třídu přesnosti nebo chybu linearity. [11][12]

2.1.6 Multiplikační chyba

Multiplikační chyba δ_k je ekvivalentní ke změně citlivosti snímače, což znamená, že statická charakteristika má rozdílný sklon od charakteristiky jmenovité (viz obrázek 2.2). Tato chyba je vždy závislá na hodnotě měřené veličiny. [1][11][12]



Obrázek 2.2: Aditivní a multiplikační chyba

2.1.7 Chyba linearity

Chyba linearity δ_L senzoru je vyjádřena odchylkou od ideální lineární charakteristiky. Pro analogový signál je chyba linearity definována v rovnici č. 7: [1][11]

$$\delta_L = \left(\frac{y_N - y_L}{y_{max} - y_{min}} \right)_{max} \quad (7)$$

kde y_{max} a y_{min} jsou horní a dolní meze měřeného rozsahu a y_L je vyjádření ideální lineární funkce (viz rovnice č. 8). [11]

$$y_L = y_0 + Kx \quad (8)$$

Hodnoty K a y_0 je možné vypočítat například pomocí lineární regrese metody nejmenších čtverců (viz rovnice č. 9 a 10). [12]

$$y_0 = \frac{1}{n} \left(\sum_i^n y_i - K \sum_i^n x_i \right) \quad (9)$$

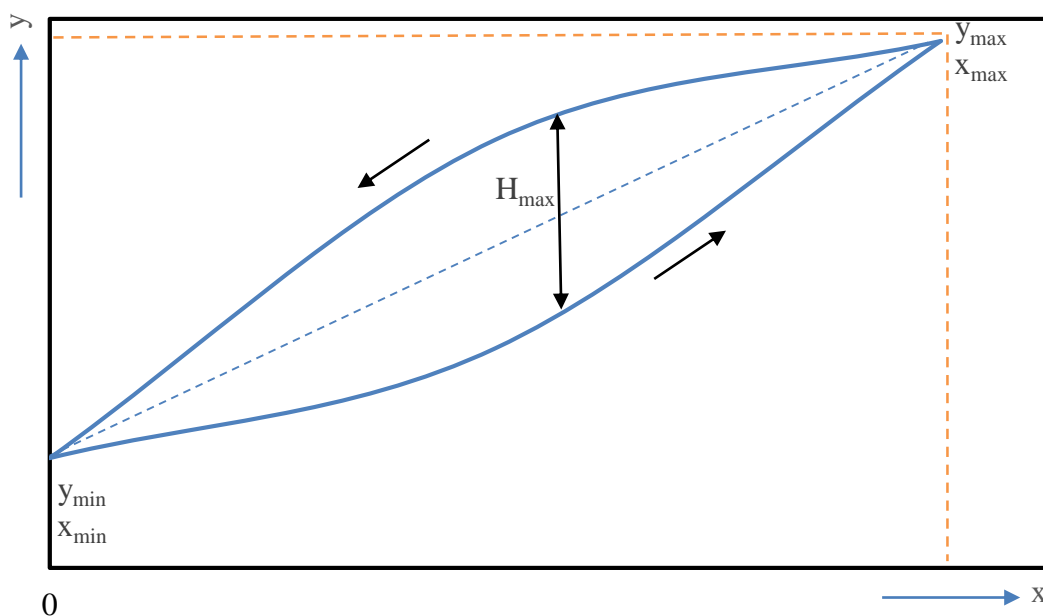
$$K = \frac{n \sum_i^n y_i x_i - \sum_i^n y_i - \sum_i^n x_i}{n \sum_i^n x_i^2 - (\sum_i^n x_i)^2} \quad (10)$$

2.1.8 Hystereze

Hystereze H je určitým druhem nelinearity. Je vyjádřena rozdílem hodnot výstupního signálu při zvyšování a snižování vstupní veličiny x (viz obrázek 2.3). Maximální hysterezi lze vypočítat pomocí vzorce č. 11: [1]

$$H_{max} = |y_{\uparrow}(x) - y_{\downarrow}(x)|_{max} \quad (11)$$

kde y_{\uparrow} a y_{\downarrow} označují hodnoty výstupní veličiny při zvyšování nebo snižování vstupní veličiny x . [1]



Obrázek 2.3: Hystereze senzoru

2.1.9 Dynamický rozsah

Je vymezen intervalem, který je v minimu ohraničen střední kvadratickou odchylkou šumu senzoru a v maximu je ohraničen maximální hodnotou měřené veličiny. [11]

2.1.10 Reprodukovatelnost

Tento parametr udává odchylky naměřených pracovních charakteristik v krátkodobém časovém intervalu za konstantních podmínek při prováděném měření. Chyba při opakovaném měření nezahrnuje hysterezi a často bývá zapříčiněna časovou změnou nebo mechanickými nepřesnostmi. [1][11][12]

2.1.11 Selektivita

Vyznačuje citlivost na jednu konkrétní veličinu z více veličin, které při měření v daném prostředí působí. [1]

2.1.12 Rozlišitelnost

Někdy též označována jako práh citlivosti. Tento parametr udává nejmenší přírůstek hodnoty snímané vstupní veličiny, při které je na výstupu detekovatelný signál odpovídající střední kvadratické odchylce šumu senzoru. [1][11][12]

2.1.13 Šum

Jedná se o faktor, který limituje použitelnost senzoru pro měření velmi malých veličin. Uplatňuje se zejména u polovodičových senzorů, kde je jeho hodnota ovlivněna především různými parametry použitých materiálů, technologiemi výroby nebo principem převodního mechanismu. [1]

2.2 Dynamické parametry

Charakteristickým znakem dynamických parametrů je, že se hodnota měřené veličiny neustále mění s časem. [11]

Nejdůležitějším a v podstatě jediným opravdu důležitým parametrem pro vodivostní polovodičové senzory plynů, kterými se tato práce zabývá, je tzv. časová konstanta, proto není nutné vysvětlovat další parametry jako je frekvenční nebo impulsní odezva.

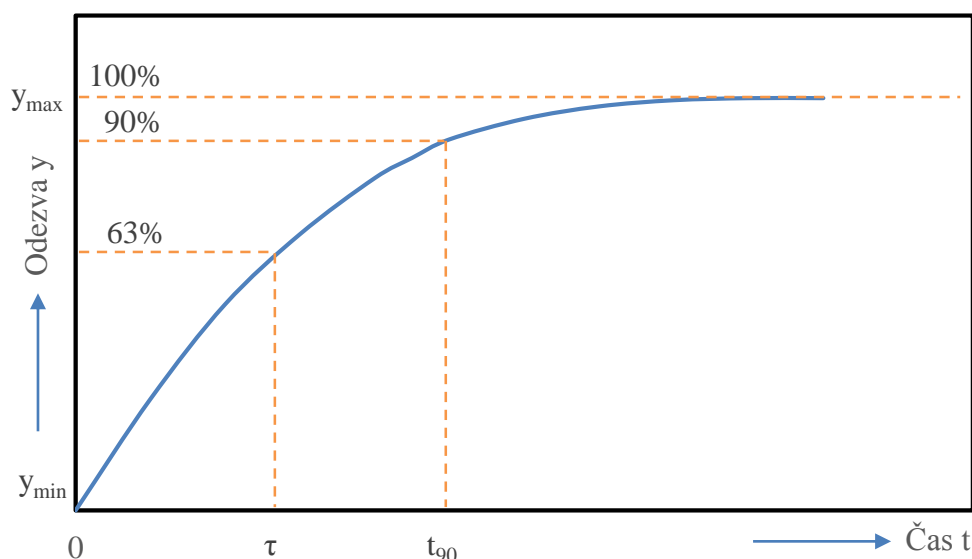
2.2.1 Časová konstanta

Ve své podstatě neexistuje reálný systém, který by měl nekonečně rychlou odezvu, proto je důležité zavést pojem časové konstanty. Tato konstanta popisuje chování a odezvu snímače při skokové změně vstupní veličiny. [1][11]

Rozlišují se tři hlavní druhy přechodových charakteristik – tlumená, na mezi stability a kmitající. [1]

Časová konstanta systému prvního řádu odpovídá času, kdy je dosaženo 63 % ustálené hodnoty přechodného děje (viz obrázek 2.4). Vztah je uveden v rovnici č. 12. [11]

$$y_{\tau} = y_0 + 0,63(y_{max} - y_0) \quad (12)$$



Obrázek 2.4: Odezva ideálního senzoru prvního řádu

V ideálním případě je průběh výstupního signálu exponenciální s časovou konstantou τ a signál y_0 (signál výstupu v čase 0) není závislý na čase, ani jiných vlastnostech systému, ale může být definován jako výstupní signál za určitých ustálených podmínek (teplota, tlak, vlhkost, atd.). [1]

3 Experimentální část

Cílem experimentální části byla realizace a charakterizace polovodičového senzoru pro detekci plynů na bázi oxidu ciničitého včetně modifikací zlepšujících citlivost a selektivitu.

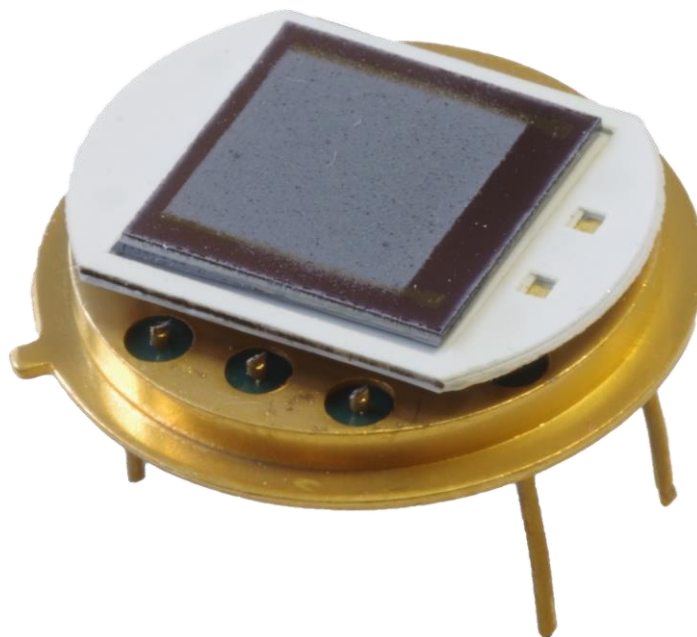
Ideálním materiálem pro modifikaci aktivní vrstvy polovodičových senzorů plynů jsou vícestěnné uhlíkové nanotrubicce (MWCNTs), které se používají zejména pro svoje vynikající vlastnosti, jako je elektrická vodivost a teplotní stabilita. Tím výrazně vylepšují některé parametry senzoru a to zejména citlivost, možnost detekce nižších koncentrací, rychlost reakce, dobu regenerace a v neposlední řadě umožňují dosažení ideální citlivosti při nižších teplotách, než je tomu u klasických polovodičových senzorů. [14]

Byly vyrobeny 3 typy senzorů v následujících hmotnostních poměrech:

- 1) nemodifikovaný SnO₂ (100%),
- 2) modifikovaný SnO₂ – MWCNTs v hmotnostním poměru 98,5 : 1,5 hm%,
- 3) modifikovaný SnO₂ – MWCNTs v hmotnostním poměru 97,0 : 3,0 hm%.

3.1 Výroba senzoru

Aktivní vrstva senzoru je nanesena na křemíkový wafer s interdigitální strukturou, který může být vyhříván až na teplotu 450 °C. Topný element (heater) je vytvořen na LTCC keramice připevněné k pouzdru TO-8 (viz obrázek 3.1).



Obrázek 3.1: Kompletně sestavený senzor

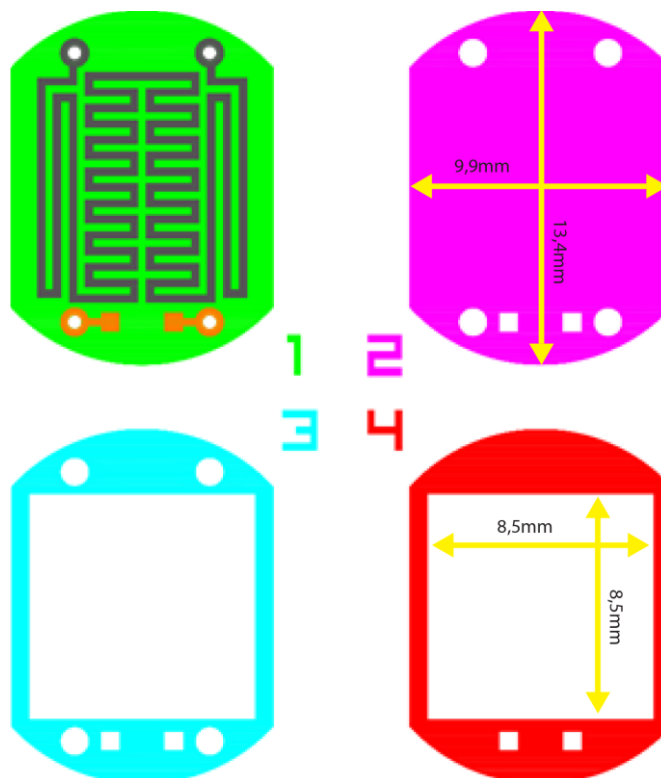
3.1.1 Návrh, charakterizace a výroba heateru na LTCC podložce

Heater je vyroben pomocí tlustovrstvé a LTCC technologie (viz obrázek 3.2). Tato technologie umožňuje vytváření vícevrstevných struktur, čehož bylo využito k výrobě vyhřívací podložky s rámečkem. Na tuto podložku lze umístit substrát s aktivní vrstvou o maximální velikosti 8 x 8 mm. Takto navrhnutá struktura umožňuje bezproblémové a spolehlivé připevnění ke kovarovému pouzdru TO-8.



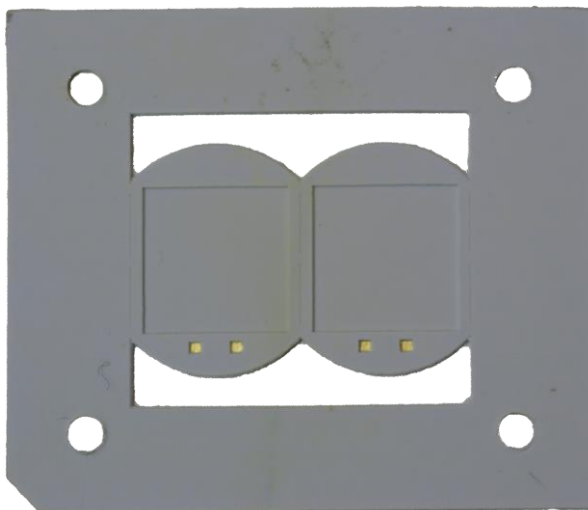
Obrázek 3.2: Pohled na zhotovenou LTCC podložku s heaterem z horní a spodní strany včetně realizace na pouzdře TO-8

Následující obrázek 3.3 znázorňuje návrhy jednotlivých vrstev – ty jsou očíslovány od spodní vrstvy s heaterem po horní.



Obrázek 3.3: Návrh jednotlivých vrstev LTCC podložky s heaterem

Prvním krokem výroby LTCC rámečku pro vyhřívání substrátu s aktivní vrstvou bylo nařezání jednotlivých LTCC pásek HL 2000 od firmy Heraeus v surovém stavu pomocí laseru ALS 6300 od firmy Aurel. Vyřezané motivy dle návrhu na obrázku 3.3 byly z důvodu přesnosti při výrobě umístěny v rámečku s otvory pro sesazení (viz obrázek 3.4).



Obrázek 3.4: LTCC struktura v sesazovacím rámečku

Dalším technologickým krokem ve výrobě bylo vylupování jednotlivých nařezaných motivů z LTCC pásku s následným zasušením za účelem stabilizace zhotoveného motivu v sušičce při teplotě 80 °C po dobu 10 minut.

Poté byl na vrchní stranu vrstvy č. 1 (spodní vrstva) metodou sítotisku nanesen vodivý motiv s kontaktovacími ploškami, které umožňují metodou wirebondingu elektrické propojení se substrátem s nanesenou aktivní vrstvou. Po tisku Au pasty TC8101 od firmy Heraeus následovalo zasušení při teplotě 80 °C po dobu 10 minut.

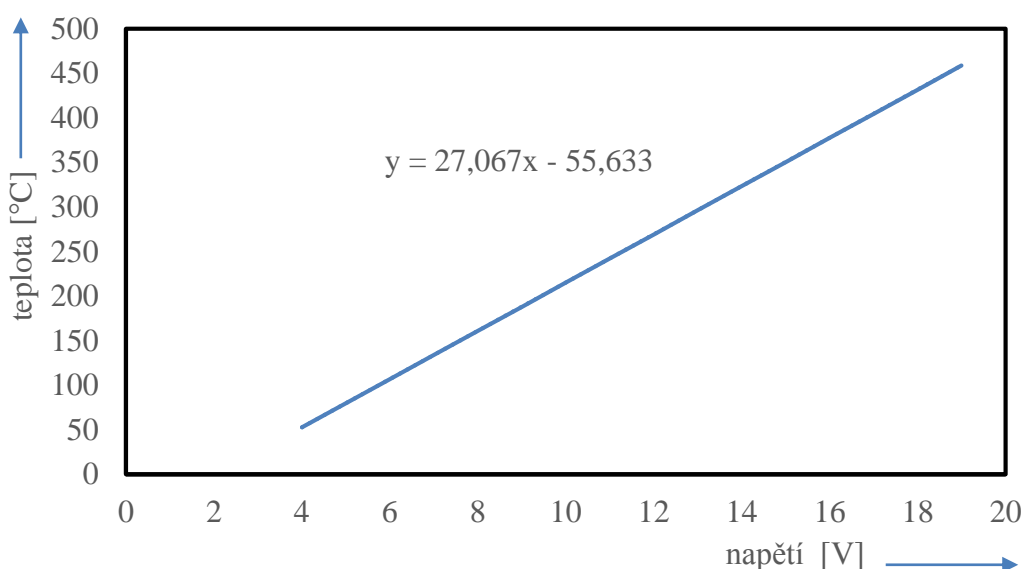
Po tisku a zasušení Au pasty následoval proces postupné uniaxiální termokompresní laminace, což znamená, že byly nejprve slaminovány spodní vrstvy bez rámečku a zvláště vrchní vrstvy s rámečkem, aby nedošlo vlivem tlaku k deformaci struktury. Po těchto dvou krocích laminace byly obě dílčí struktury slaminovány dohromady. Vzhledem k tomu, že se jednalo o termokompresní laminaci, bylo nutné během procesu laminace přesně definovat teplotu, sílu působící na strukturu a dobu, po kterou laminace probíhala. Tyto parametry jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Nastavené parametry při procesu laminace LTCC struktury

Parametr	Laminace vrstev 1 a 2	Laminace vrstev 3 a 4	Finální laminace
Teplota [°C]	60	55	55
Síla [kN]	18	13	15
Čas [min]	10	10	10

Tato struktura byla vypálena ve vsázkové peci LAC LMH s přesně definovaným teplotním profilem, který je stanoven výrobcem v technické dokumentaci k LTCC pásce. Proces výpalu trvá 14 hodin s maximální teplotou 850 °C po dobu 20 minut přibližně v polovině procesu výpalu.

Posledním krokem je tisk a výpal heateru na spodní straně první vrstvy pomocí klasické tlustovrstvé cermetové Pt pasty ESL 5545-G s rozlišením čára - mezera 300 μm, pomocí kterého lze nastavit teplotu až na hodnotu 500 °C. Tato maximální teplota je limitována použitou pastou vlastní výroby AgPd s teplotou výpalu 525 °C, pomocí které je LTCC podložka připevněna ke kovarovému pouzdru od firmy Schott. Při déle trvajícím vyhřívání nad 500 °C by proto došlo k natavení skelné složky, ztrátě mechanické pevnosti a elektrické vodivosti. Na obrázku 3.5 je znázorněna závislost teploty na napětí přiloženém na heater. Hodnota odporu heateru je při pokojové teplotě 40,3 Ω. Z grafu je patrné, že heater při teplotách do 450 °C pracuje při napětí do 19 V. Při maximální teplotě protéká heaterem proud 0,218 A a maximální spotřeba tak dosahuje 4,15 W.



Obrázek 3.5: Graf teplotní charakterizace heateru

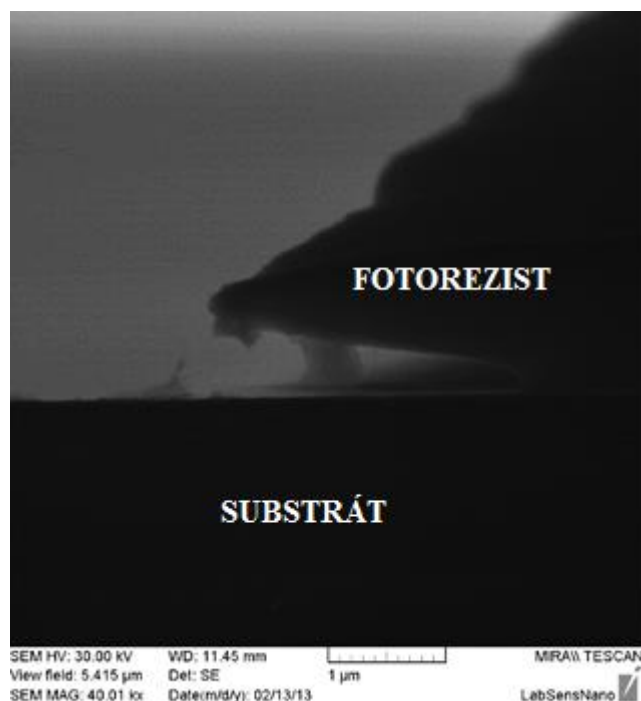
Druhá vrstva zajišťuje dostatečnou mechanickou pevnost struktury. Otvor pro vývod pouzdra má průměr 0,5 mm. Tento otvor vytváří dutinu nad první vrstvou, která je vyplněna AgPd pastou pro lepší mechanické upevnění kovarového pouzdra.

Třetí a čtvrtá vrstva vytváří rámeček o velikosti 8 x 8 mm, do kterého se vkládá substrát s aktivní vrstvou. Tím je zamezen jeho pohyb do stran, což umožňuje bezproblémové připojení hrotů pro měření. Substrát je možné trvale upevnit na podložce pomocí pasty Ferro 11-036, která umožňuje použití až do teploty 450 °C. Třetí vrstva má též otvor s větším průměrem, který vytváří dutinku, přičemž čtvrtá vrstva je krycí a má otvor pouze pro vložení substrátu s aktivní vrstvou.

3.1.2 Návrh a výroba interdigitální struktury

Podkladem pro nanesení aktivní vrstvy je interdigitální struktura na křemíkovém substrátu o rozměru 8 x 8 mm. Tento substrát byl po litografických procesech nařezán laserem Aurel ALS300 z 4 palcového waferu o tloušťce 525 μm s 975 nm vrstvou oxidu křemičitého, která byla realizována termickou oxidací.

Pro vytvoření motivu byla použita UV litografie (G-Line) o vlnové délce 405 nm. Místo leptání byla použita metoda lift off, což znamená, že v procesu nedochází k přímému odleptávání deponovaných vrstev. K tomu bylo využito speciálního image reversal fotorezistu, který se může mít podle postupu osvitů jak pozitivní, tak negativní charakter. Pro výrobu hřebíkových elektrod bylo využito kombinace pozitivní předlohy a fotorezistu s negativní charakterem (viz obrázek 3.6).



Obrázek 3.6: Detailní SEM snímek strmosti hrany negativního fotorezistu [15]

Z obrázku 3.6 je patrné, že vznikne mezera mezi deponovanou vrstvou na povrchu substrátu a naneseným fotorezistem.

Na takto připravený wafer bylo napařeno 100 nm titanu. Ten má vysokou teplotní odolnost až 700 $^{\circ}\text{C}$ a zároveň slouží jako adhezivní vrstva pro zlato. V dalším kroku proběhlo napaření Au vrstvy o tloušťce 250 nm. Zlatá vrstva zvyšuje vodivost elektrod a umožňuje kontaktování zlatým drátkem metodou wirebondingu.

Posledním krokem vytvoření hřebíkové struktury bylo odstranění fotorezistu s nepotřebnou vrstvou nadeponovaných kovů pomocí acetonu.

Na obrázku 3.7 je návrh interdigitální struktury, detail hřebínku a zhotovená struktura. Hřebínekové elektrody zaujímají na substrátu prostor o rozměrech 6 x 6 mm, přičemž šířka hřebínku je 100 μm a mezera mezi hřebínky 50 μm . Takováto struktura umožňuje dosažení vyšší citlivosti při detekci plynu oproti struktuře, kde je aktivní vrstva nanесena pouze mezi dvěma elektrodami.

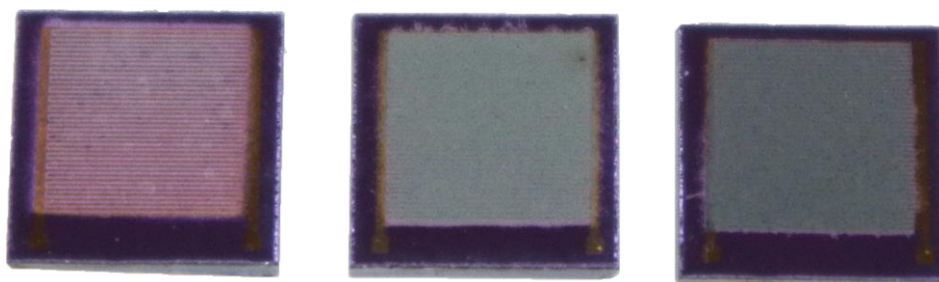


Obrázek 3.7: Celkový návrh, detail návrhu a zhotovený substrát s interdigitální strukturou

3.1.3 Výroba aktivní vrstvy pro základní charakterizaci

Pro výrobu aktivní vrstvy byla připravena suspenze 1 g SnO_2 nanoprášku od firmy Sigma Aldrich rozptýleném v 10 ml dimethylformamidu (DMF). U modifikovaných senzorů byla suspenze tvořena SnO_2 nanopráškem a uhlíkovými nanotrubicemi v přesně definovaném poměru o celkové hmotnosti 1 g.

Poté byla vrstva přes šablonu s otvory 6 x 6 mm nastříkána pomocí stříkací pistole Fengda BD 208 na substráty vyhřáté na teplotu 170 $^{\circ}\text{C}$. Na nastříkání jednoho senzoru bylo použito 0,2 ml roztoku (viz obrázek 3.8).

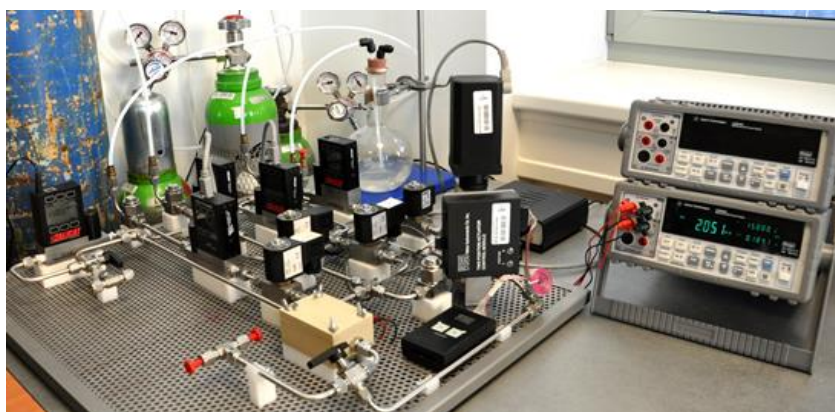


Obrázek 3.8: Nastříkané aktivní vrstvy (zleva: bez modifikace; 1,5% MWCNT a 3,0% MWCNT)

Senzory byly poté vloženy do vakuové pece na 48 hodin při teplotě 450 $^{\circ}\text{C}$, aby došlo ke stabilizaci vrstvy a částečnému ustálení odporu. Po vyjmutí senzorů z vakuové pece byly senzory vloženy do testovací komůrky, do které byl přiváděn proud plynů (500 ml/min) a vyhřátý na 350 $^{\circ}\text{C}$, aby došlo k úplné stabilizaci vrstvy. Stabilizace nastala cca 4 hodiny po střídání průtoku syntetického vzduchu a syntetického vzduchu s 2500 ppm isobutanu.

3.2 Základní charakterizace senzorů – detekce isobutanu

Charakterizace probíhala v průtokovém systému (viz obrázek 3.9) za konstantního tlaku 1000 kPa, průtoku plynu 500 ml/min a vyhřívací teploty senzoru 350 °C. Teplota proudícího plynu se pohybovala v rozmezí 23 až 28 °C. Na začátku každého měření byly senzory vyhřívány po dobu jedné hodiny, aby došlo k ustálení odporu aktivní vrstvy v proudu syntetického vzduchu a poté bylo zahájeno měření.



Obrázek 3.9: Průtokový systém pro charakterizaci senzorů

Bylo proměřeno celkem 7 koncentrací (50, 100, 300, 500, 1000, 2000 a 4000 ppm) isobutanu (iC_4H_{10}) v syntetickém vzduchu. Koncentrace byly proměřovány postupně od nejnižší po nejvyšší (viz obrázky č. 3.10, 3.12 a 3.14). Koncentrace byla vždy změněna až po úplném ustálení hodnoty odporu aktivní vrstvy – ustálení nastalo maximálně 2 minuty po změně koncentrace plynu. Výjimku tvořily koncentrace 50 a 100 ppm, kde ustálení trvalo až 3 minuty, což bylo pravděpodobně způsobeno nepřesným naprogramováním průtokových regulátorů a nastávala potíž s definováním malého průtoku isobutanu.

Každý typ senzoru byl třikrát proměřen, aby byla ověřena reprodukovatelnost měření. Měření probíhalo vždy hodinu po ukončení předchozího měření, aby mohla dostatečně proběhnout regenerace aktivní vrstvy. Naměřené hodnoty se od sebe u žádného typu senzoru nelišily ani v jednom případě o více než 5%.

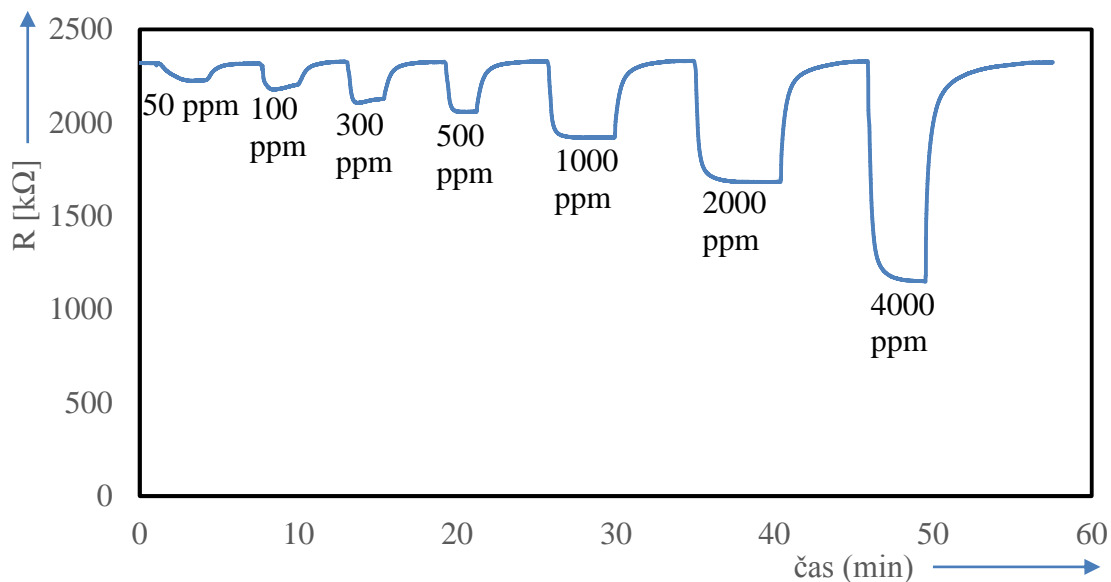
Citlivost S byla vypočítána jako procentuální změna hodnoty odporu R_{gas} s danou koncentrací isobutanu z hodnoty odporu R_{air} , kdy měřicí stanicí proudil pouze nosný plyn (viz rovnice č. 13).

$$S = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{air}} \times 100 [\%] \quad (13)$$

Poté byly do grafu vyneseny průměrné hodnoty citlivosti ze tří měření včetně směrodatných odchylek a proloženy lineární funkcí (viz obrázky č. 3.11, 3.13 a 3.15). Z těchto grafů je patrná citlivost a použitelnost senzorů pro detekci daných koncentrací.

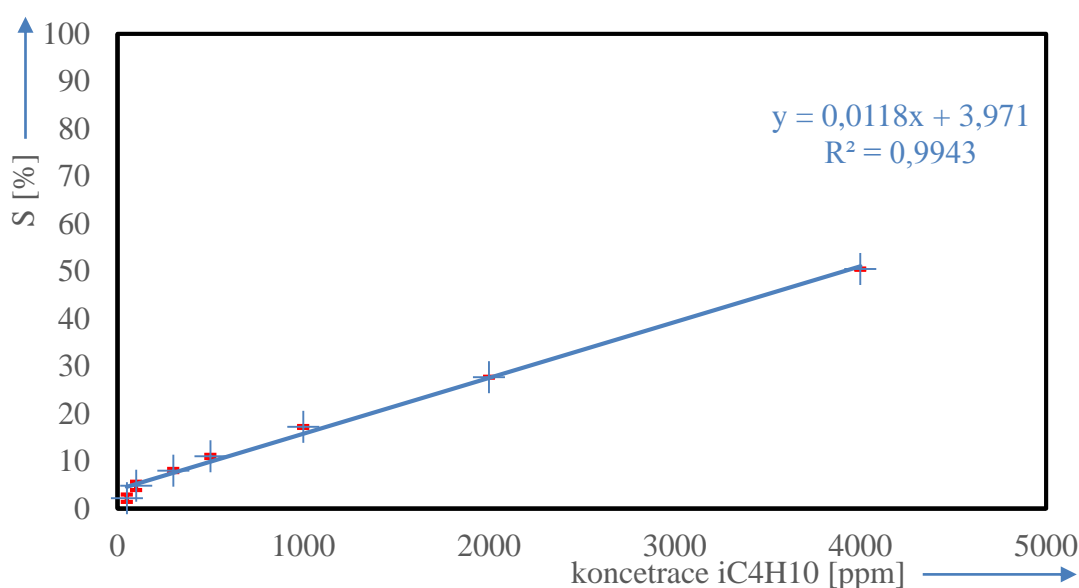
3.2.1 Charakterizace nemodifikovaného SnO₂ senzoru

U nemodifikovaného senzoru byl za podmínek uvedených v kapitole 3.2 naměřen odpor aktivní vrstvy v přítomnosti syntetického vzduchu cca 2320 k Ω (viz obrázek 3.10).



Obrázek 3.10: Graf časového průběhu odporu nemodifikovaného SnO₂ senzoru

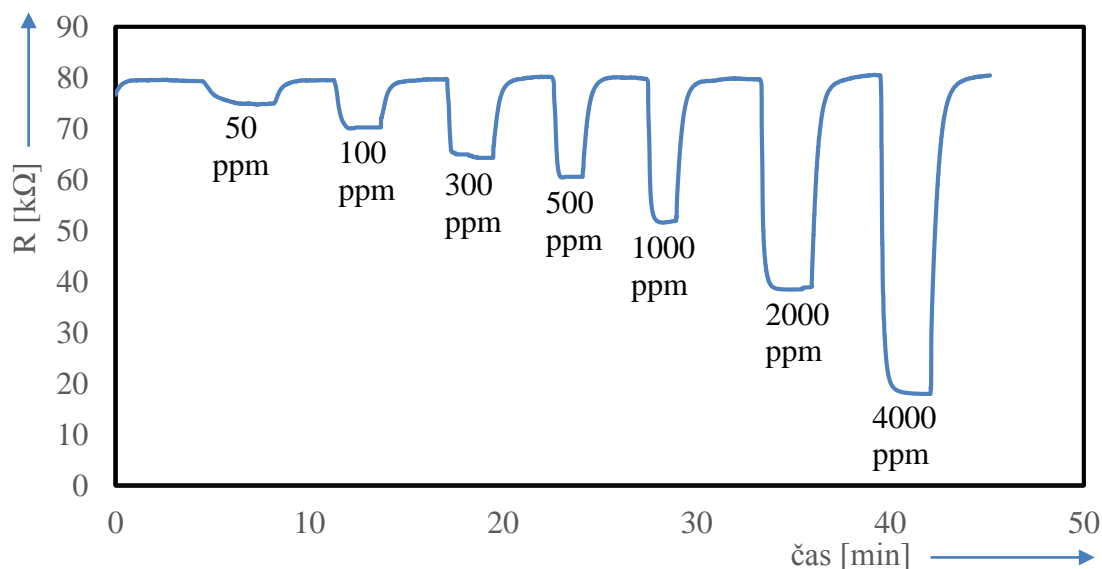
Při koncentraci 50 ppm byla naměřena citlivost 2,21 %, pro 100 ppm pak byla naměřena citlivost 4,80 % s maximální směrodatnou odchylkou 0,85 %, což vypovídá o tom, že tento typ senzoru není vhodné použít pro detekci takto nízkých koncentrací (viz obrázek 3.11). Tyto malé změny vodivosti mohou být způsobeny například ochlazením nárazově proudícího plynu a mohlo by tak dojít k falešné detekci.



Obrázek 3.11: Graf kalibrační křivky nemodifikovaného SnO₂ senzoru

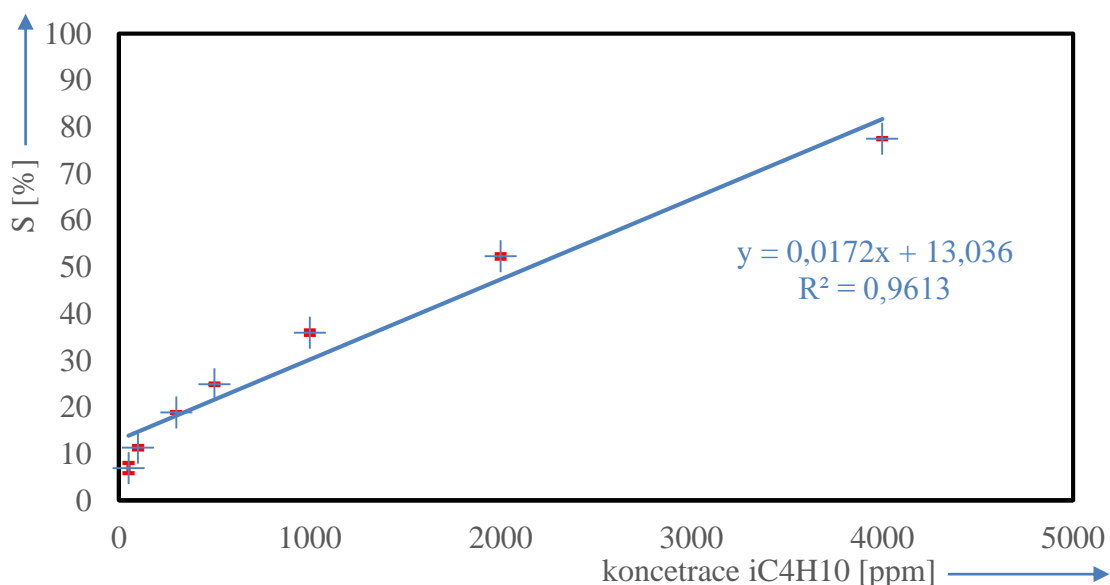
3.2.2 Charakterizace modifikovaného SnO₂/MWCNT(1,5) senzoru

U tohoto typu senzoru byla již při průtoku samotného nosného plynu prokázána vyšší vodivost oproti předchozímu typu senzoru (viz obrázek 3.12), což je zapříčiněno dobře elektricky vodivými vícečetnými uhlíkovými nanotrubicemi přidanými do SnO₂ nanoprášku. Odpor aktivní vrstvy dosahuje hodnoty 80 kΩ.



Obrázek 3.12: Graf časového průběhu odporu SnO₂/MWCNTs (1,5) senzoru

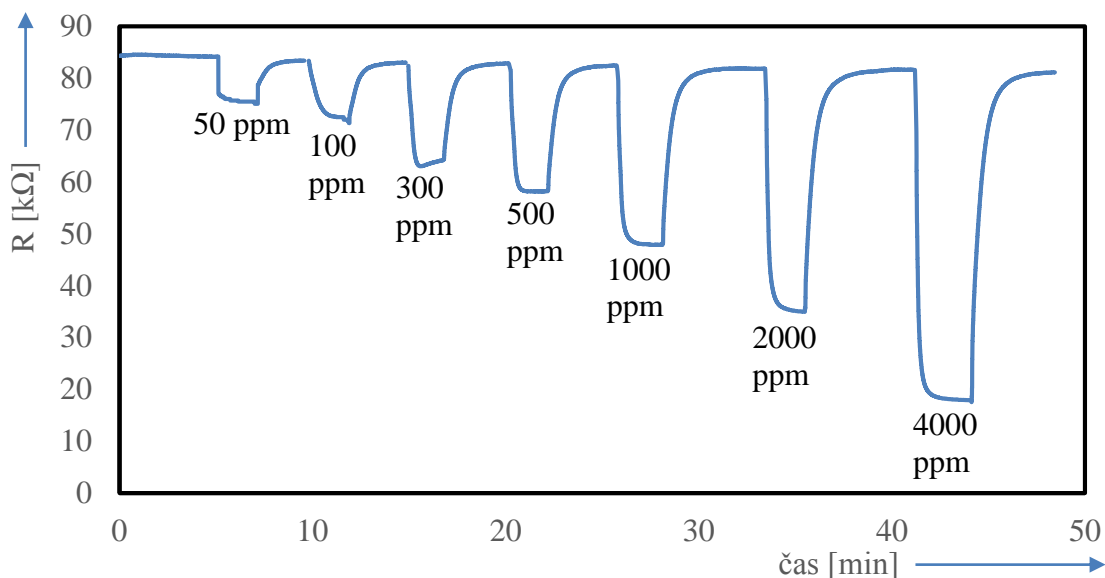
Z průběhu měření je také patrná vyšší citlivost (viz obrázek 3.13), která je výhodou především pro detekci nižších koncentrací, kdy dochází ke změně vodivosti jen v řádu jednotek procent. Při koncentraci 50 ppm byla zjištěna průměrná citlivost senzoru 6,94 %, přičemž byla nejvyšší hodnota směrodatné odchylky 1,09 %.



Obrázek 3.13: Graf kalibrační křivky SnO₂/MWCNTs(1,5) senzoru

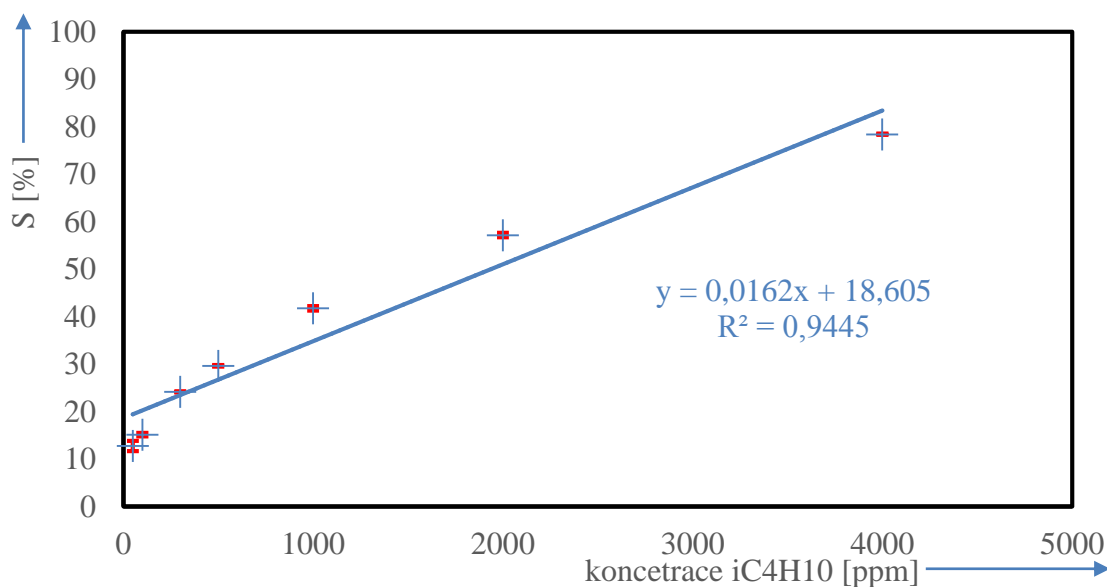
3.2.3 Charakterizace modifikovaného SnO₂/MWCNT(3,0) senzoru

Vodivost této vrstvy je při průtoku nosného plynu vyšší cca o 5 kΩ, než u vrstvy s 1,5 hm% MWCNT, což může být zapříčiněno nepřesně nanesenou tloušťkou aktivní vrstvy (viz obrázek 3.14).



Obrázek 3.14: Graf časového průběhu odporu SnO₂/MWCNTs(3,0) senzoru

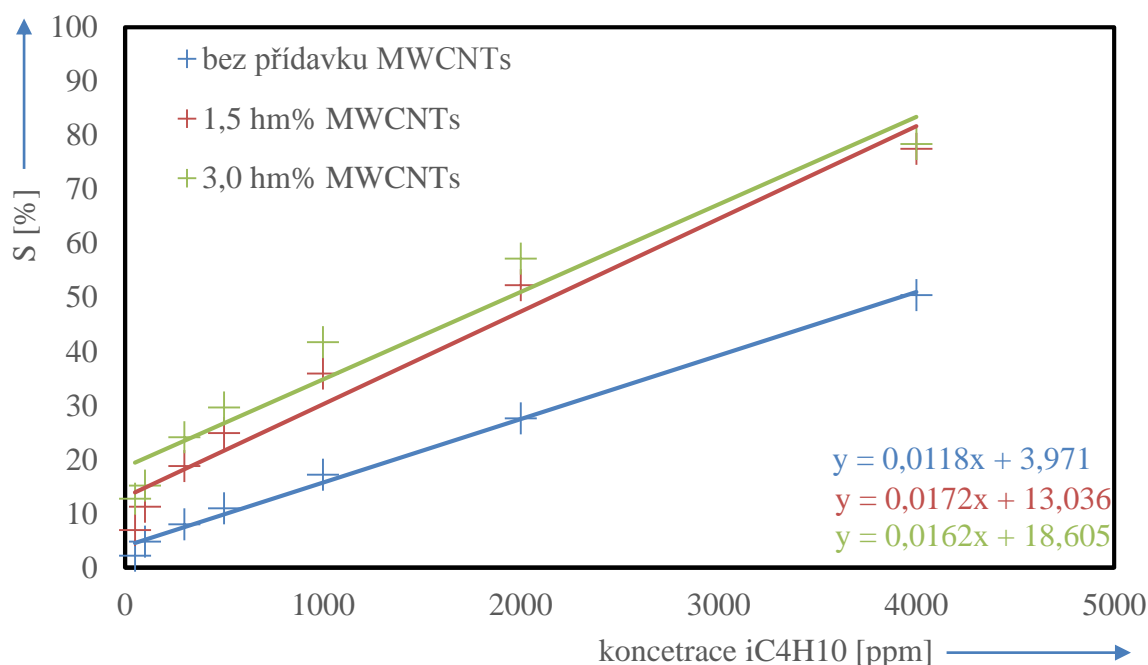
Tato modifikace se 3,0 hm% MWCNT má vyšší citlivost než modifikace předchozí (viz obrázek 3.15). Při koncentraci 50 ppm dosahuje citlivosti hodnoty 12,77 % a nejvyšší hodnota směrodatné odchylky je 0,67 % při koncentraci 100 ppm.



Obrázek 3.15: Graf kalibrační křivky SnO₂/MWCNTs(3,0) senzoru

3.2.4 Shrnutí výsledků základní charakterizace

Ze získaných výsledků uvedených v kapitolách 3.2.1, 3.2.2 a 3.2.3 byl vytvořen graf kalibračních křivek všech tří typů připravených senzorů (viz obrázek 3.16). Z obrázku 3.16 vyplývá, že senzory s vyšším podílem víceštěnných uhlíkových nanotrubic mají vyšší citlivost pro detekci isobutanu. Při koncentraci 50 a 100 ppm je změna citlivosti u nemodifikovaného senzoru menší než 5 %, z čehož vyplývá, že takovýto senzor není vhodný pro detekci takto nízkých koncentrací. Zatímco senzor se 3 hm% víceštěnných uhlíkových nanotrubic dosahuje při těchto dvou nízkých koncentracích citlivosti 12,77 a 15,17 %, což už představuje bezproblémově rozlišitelnou a detekovatelnou změnu hodnoty odporu aktivní vrstvy, která by neměla být vyvolána žádným parazitním vlivem, jakým je například rychle se měnící proud plynu.



Obrázek 3.16: Graf kalibračních křivek všech 3 typů vyrobených senzorů

3.3 Charakterizace modifikovaného SnO₂/MWCNTs(3,0) senzoru

Vzhledem k dosaženým výsledkům uvedeným v předchozím experimentu (viz kapitola 3.2) je v této kapitole podrobněji zcharakterizován modifikovaný senzor SnO₂ se 3,0 hm% uhlíkových vícestěnných nanotrubic, který má nejvyšší citlivost ze všech 3 typů vyrobených aktivních vrstev. Cílem je přesné definování pracovní teploty a tloušťky aktivní vrstvy za účelem dosažení ideálního citlivostního rozsahu tohoto typu senzoru. Dalším důležitým parametrem je časová konstanta, která určuje rychlost odezvy na skokovou změnu koncentrace přítomného plynu – tento parametr není téměř možné při výrobě uvedenými postupy ovlivnit, nicméně je nutné provést stanovení.

3.3.1 Definování ideální pracovní teploty

Přesně stanovená pracovní teplota je důležitým faktorem ovlivňujícím citlivost a energetickou náročnost senzoru.

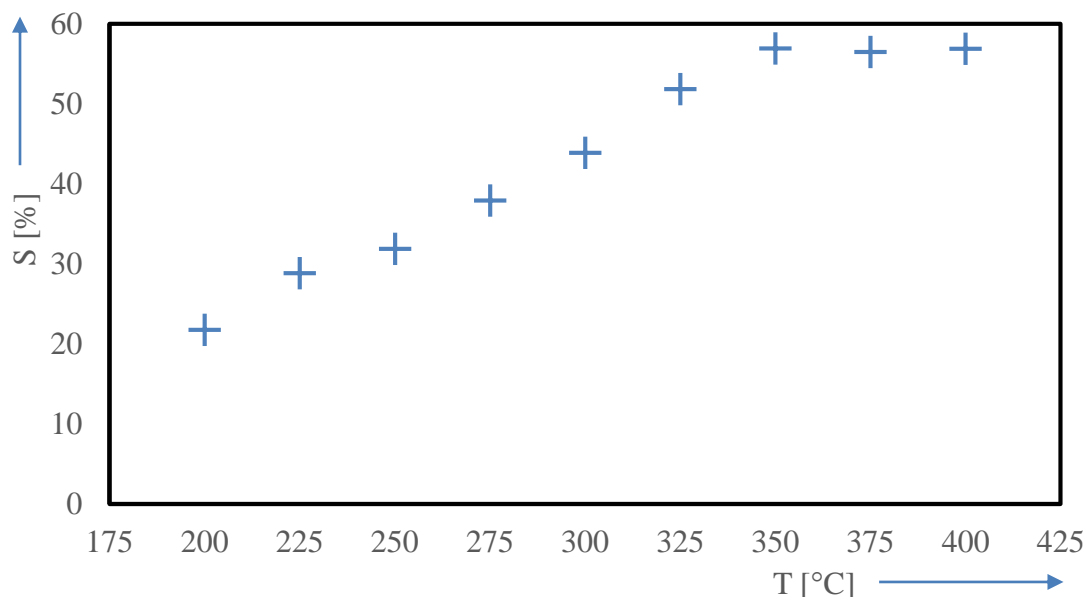
Určení pracovní teploty probíhalo na senzoru z kapitoly 3.2.3 při koncentraci 2000 ppm isobutanu v syntetickém vzduchu za konstantního průtoku 500 ml/min. Měření probíhalo od nejnižší teploty v rozmezí 200 až 400 °C v krocích po 25 °C. Senzor byl vždy vyhřát na danou teplotu v přítomnosti samotného syntetického vzduchu a po ustálení odporu aktivní vrstvy byl vystaven směsi 2000 ppm isobutanu a syntetického vzduchu. Poté byla zvýšena teplota v přítomnosti syntetického vzduchu a opět bylo vyčkáno na stabilizaci odporu aktivní vrstvy.

Z naměřených hodnot byla vypočítána citlivost aktivní vrstvy pro stanovené teploty teplotách, která je uvedena v tabulce 3.2.

Tabulka 3.2: Naměřené hodnoty a vypočítaná citlivosti senzoru pro různé teploty

T [°C]	R _{air} [kΩ]	R _{gas} [kΩ]	R _{air} /R _{gas}	S [%]
200	188,210	147,252	1,278	21,76
225	135,603	96,491	1,405	28,84
250	114,546	78,009	1,468	31,90
275	104,427	64,824	1,611	37,92
300	97,023	54,433	1,782	43,90
325	94,133	45,304	2,078	51,87
350	90,172	38,832	2,322	56,94
375	85,291	37,112	2,298	56,49
400	84,366	36,362	2,320	56,90

Pro přehlednost byl sestaven graf (viz obrázek 3.17), ze kterého je patrný vliv zvolené pracovní teploty na citlivost aktivní vrstvy.



Obrázek 3.17: Graf závislosti citlivosti aktivní vrstvy na pracovní teplotě

Z grafu vyplývá, že citlivost senzoru je závislá na pracovní teplotě a téměř lineárně narůstá s pracovní teplotou. Ovšem při teplotách 350, 375 a 400 °C je již dosaženo maximální možné hodnoty. Z tohoto důvodu se jako ideální pracovní teplota jeví právě teplota 350 °C. Proto budou aktivní vrstvy při dalších charakterizacích vyhřátý na tuto pracovní teplotu.

3.3.2 Definování ideální tloušťky aktivní vrstvy

Cílem této kapitoly je přesně stanovit tloušťku vrstvy tak, aby citlivost aktivní vrstvy byla dostačující pro nízké koncentrace (od 50 ppm) a také bylo možno přesně stanovit vyšší koncentrace (do 4000 ppm) isobutanu v syntetickém vzduchu. Dalším důležitým parametrem je rychlost odezvy senzoru po změně koncentrace – a to doba, za kterou dojde k ustálení odporu aktivní vrstvy po přidavku redukčního plynu a čas, v jakém dojde k ustálení odporu aktivní vrstvy po odebrání redukčního plynu ze vzduchové atmosféry. Na ustálení odporu bylo vyhrazeno maximálně 15 minut. V případě že se odpor po změně koncentrace během této doby neustálil, bylo pokračováno v měření další změnou koncentrace.

Byly vyrobeny celkem 4 aktivní vrstvy o tloušťkách přibližně 30, 25, 15, a 5 μm z 1 g suspenze (složení: 97,0 %hm nanoprášku SnO_2 a 3,0 hm% MWCNTs) rozdispergované v 10 ml DMF. Vrstvy byly nastříkány obdobným způsobem jako v kapitole 3.1.3. Namísto přesně definovaného objemu byly aktivní vrstvy stříkány ve více vrstvách, jejichž tloušťky byly během výroby ověřovány profilometrem DektakXT.

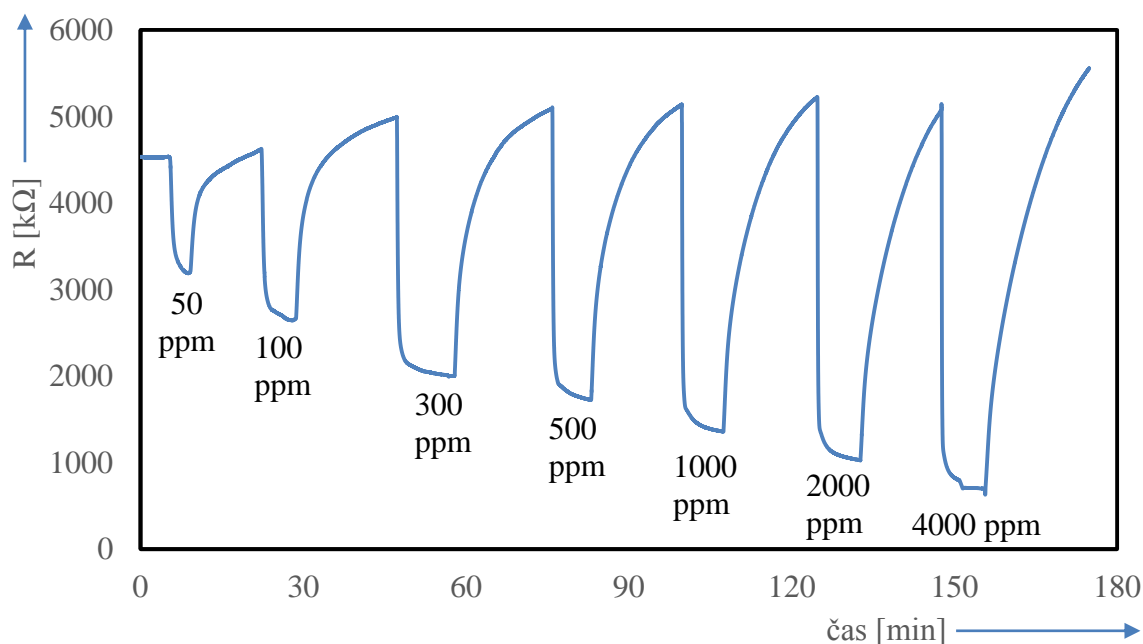
Vzorek č. 1 – 30,1 μm

Nejprve byl zcharakterizován vzorek s největší tloušťkou aktivní vrstvy. Při měření nedošlo ani v jednom případě k úplnému ustálení odporu po změně koncentrace iC_4H_{10} (viz obrázek 3.18). Hodnoty pro výpočet jsou uvedeny v tabulce 3.3.

Tabulka 3.3: Naměřené hodnoty a vypočítaná citlivost pro různé koncentrace (30,1 μm)

C [ppm]	R_{air} [k Ω]	R_{gas} [k Ω]	$R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$ [-]	S [%]
50	4531,05	3190,74	1,42	29,58
100	4621,31	2645,49	1,75	42,75
300	4989,62	1998,87	2,50	59,94
500	5091,97	1722,35	2,96	66,18
1000	5138,47	1357,81	3,78	73,58
2000	5233,91	1027,44	5,09	80,37
4000	5152,31	697,53	7,39	86,46

Z hodnot uvedených v tabulce 3.3 a grafu (viz obrázek 3.18) je patrná vysoká citlivost (29,58 %) pro nejnižší koncentraci 50 ppm. Ovšem při změně koncentrace nedošlo ani v jednom případě ve zvoleném časovém úseku patnácti minut k ustálení odporu. Z tohoto důvodu lze usoudit, že je v praxi tato vrstva pro stanovení přesných koncentrací nepoužitelná.



Obrázek 3.18: Časový průběh odporu aktivní vrstvy o tloušťce 30,1 μm

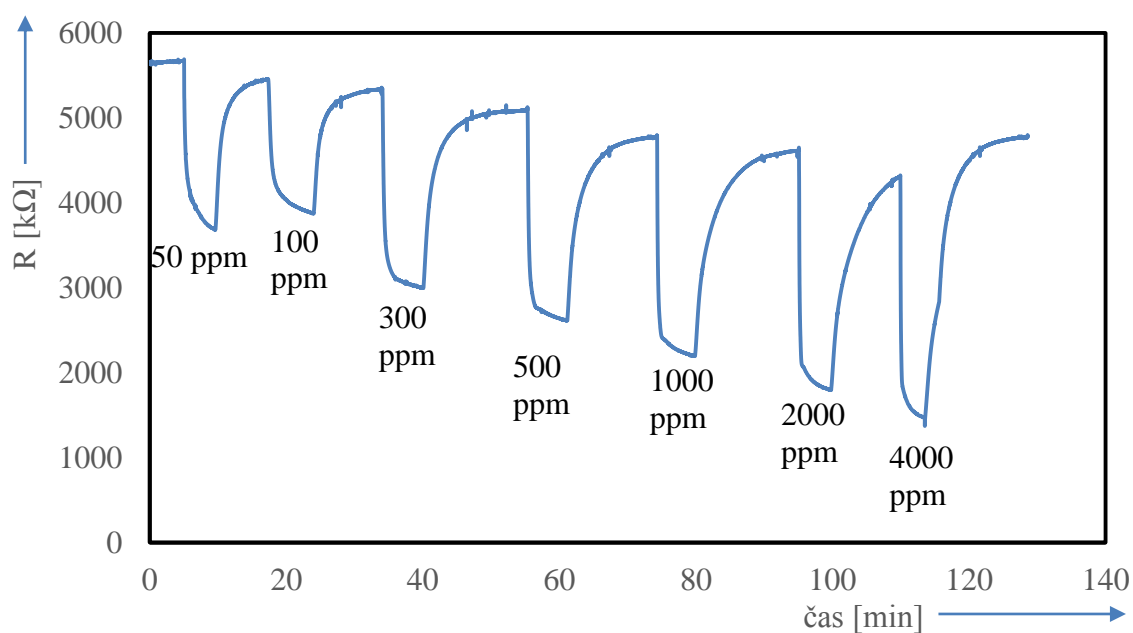
Vzorek č. 2 – 24,9 μm

Tato vrstva při měření vykazovala lepší dynamické vlastnosti, než předchozí vrstva (viz obrázek 3.19).

Tabulka 3.4: Naměřené hodnoty a vypočítaná citlivost pro různé koncentrace (24,9 μm)

C [ppm]	R_{air} [k Ω]	R_{gas} [k Ω]	$R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$ [-]	S [%]
50	5669,61	3691,13	1,54	34,90
100	5453,79	3876,51	1,41	28,92
300	5337,45	2998,87	1,78	43,81
500	5092,18	2611,52	1,95	48,72
1000	4776,93	2195,66	2,18	54,04
2000	4618,32	1794,96	2,57	61,13
4000	4395,18	1449,13	3,03	67,03

Z vypočítaných hodnot uvedených v tabulce 3.4 a grafu (viz obrázek 3.19) je zřejmé, že aktivní vrstva s menší tloušťkou vykazovala nižší citlivost, vyjma nejnižší koncentrace, kde pravděpodobně vznikla chyba měření při otvírání ventilu na plynové stanici a do testovací komůrky se tak dostala větší dávka $i\text{C}_4\text{H}_{10}$, což mělo za následek vyšší změnu odporu aktivní vrstvy. Naproti tomu ve zvoleném časovém intervalu již několikrát došlo k ustálení odporu, což je výhodou oproti předchozí aktivní vrstvě, kde stabilizace odporu při změně koncentrace nenastala.



Obrázek 3.19: Časový průběh odporu aktivní vrstvy o tloušťce 24,9 μm

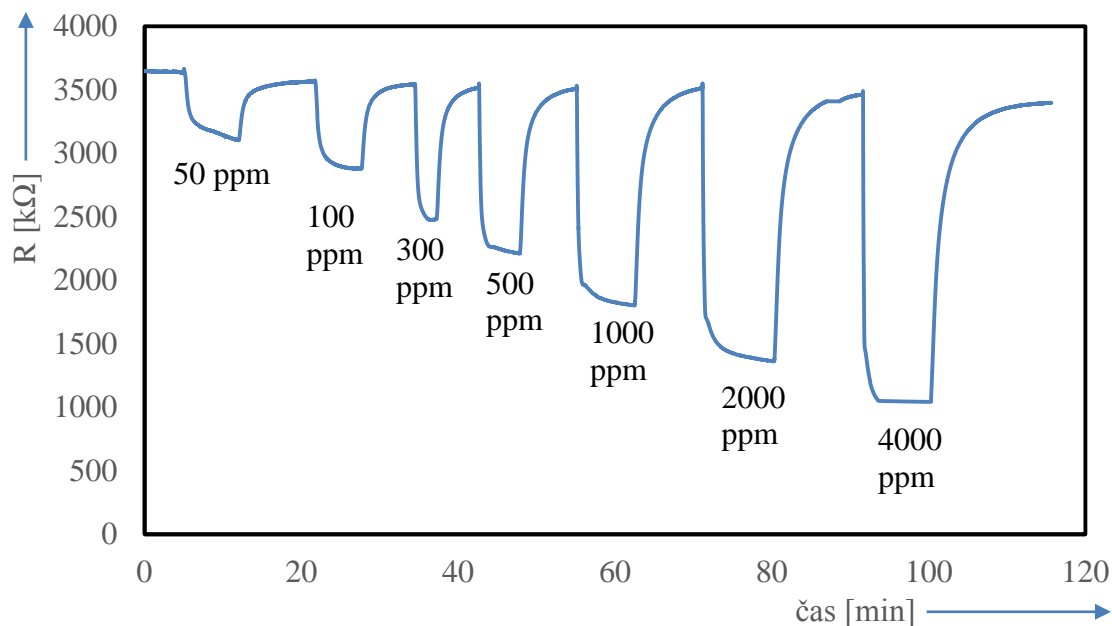
Vzorek č. 3 – 14,8 μm

Při měření této vrstvy již bylo oproti předchozím vrstvám z hlediska stabilizace dosaženo uspokojivých výsledků, což je patrné z průběhu měření (viz obrázek 3.20).

Tabulka 3.5: Naměřené hodnoty a vypočítaná citlivost pro různé koncentrace (14,8 μm)

C [ppm]	R _{air} [k Ω]	R _{gas} [k Ω]	R _{air} /R _{gas} [-]	S [%]
50	3638,09	3101,54	1,17	14,75
100	3566,21	2880,15	1,24	19,24
300	3549,86	2474,38	1,43	30,30
500	3515,73	2209,71	1,59	37,15
1000	3509,65	1801,71	1,95	48,66
2000	3515,89	1360,44	2,58	61,31
4000	3461,95	920,34	3,76	73,42

Tato aktivní vrstva vykazovala oproti dvěma předchozím vrstvám při detekci nízkých koncentrací do 300 ppm téměř poloviční citlivost (viz tabulka 3.5 a obrázek 3.20). Při změně koncentrace zde již docházelo k ustálení odporu. Výjimku tvořila pouze koncentrace 50 ppm. Tento typ aktivní vrstvy by byl proto v praxi použitelný až pro detekce od koncentrací od 100 ppm. Jedinou výraznější nevýhodou je vysoká hodnota odporu, která se při provozní teplotě v přítomnosti samotného syntetického vzduchu pohybuje okolo 3,5 M Ω .



Obrázek 3.20: Časový průběh odporu aktivní vrstvy o tloušťce 14,8 μm

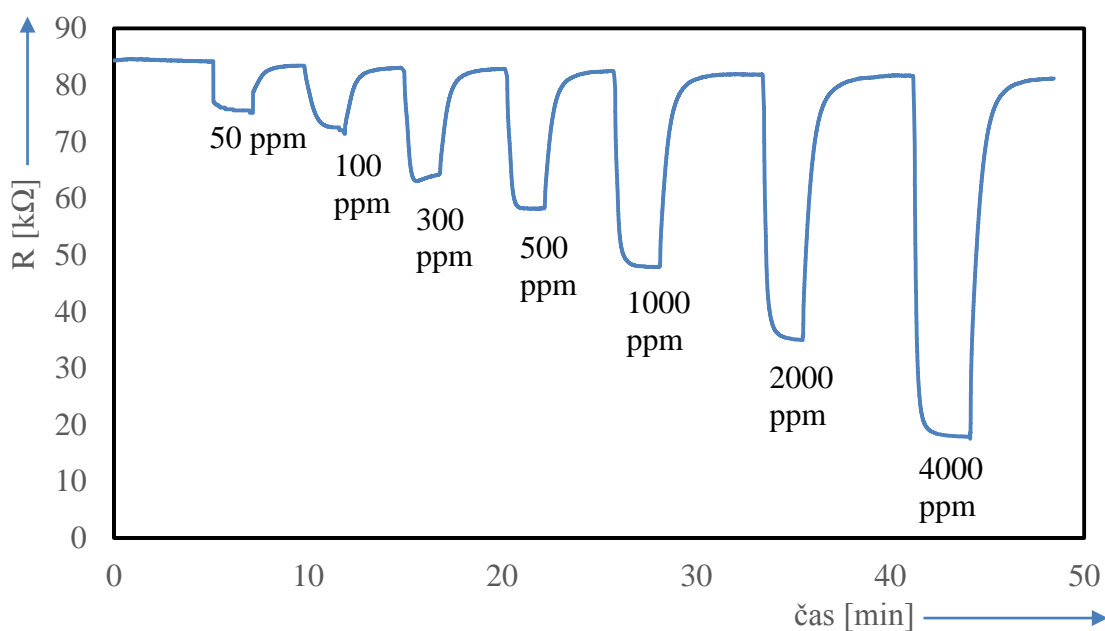
Vzorek č. 4 – 5,1 μm

Poslední charakterizovanou aktivní vrstvou byla vrstva s nejmenší průměrnou tloušťkou. Ta vykazovala podstatně lepší dynamické vlastnosti (viz obrázek 3.21), než předchozí typy aktivních vrstev.

Tabulka 3.6: Naměřené hodnoty a vypočítaná citlivost pro různé koncentrace (5,1 μm)

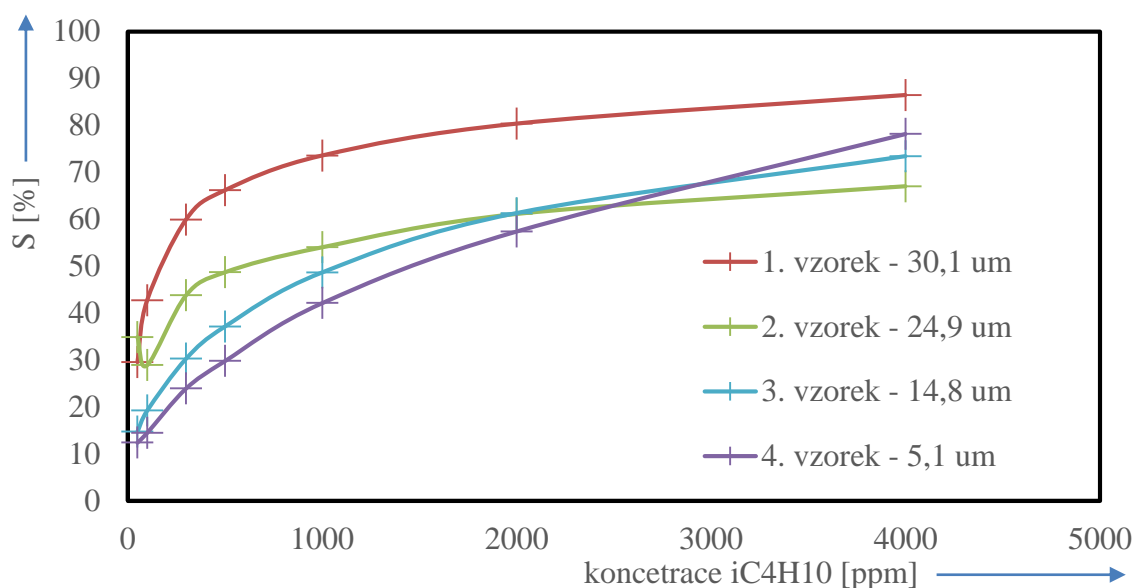
C [ppm]	R _{air} [k Ω]	R _{gas} [k Ω]	R _{air} /R _{gas} [-]	S [%]
50	86,55	75,78	1,14	12,44
100	83,45	71,35	1,17	14,50
300	83,02	63,12	1,32	23,97
500	82,85	58,15	1,42	29,81
1000	82,55	47,75	1,73	42,16
2000	82,01	34,92	2,35	57,42
4000	81,83	17,85	4,58	78,19

Tento typ aktivní vrstvy vykazoval nejnižší citlivost ze všech čtyř vyrobených aktivních vrstev, což je patrné z tabulky 3.6 i obrázku 3.21. Dosažená citlivost 12,44 % pro koncentraci 50 ppm je spolehlivě stanovitelná hodnota. Senzor na změnu koncentrace reagoval nejrychleji ze všech typů vyrobených senzorů. Ustálení odporu aktivní vrstvy proběhlo vždy do 2 minut. V praxi by tak byla tato aktivní vrstva použitelná pro spolehlivou a přesnou detekci koncentrací od 50 ppm iC_4H_{10} ve vzduchu.



Obrázek 3.21: Časový průběh odporu aktivní vrstvy o tloušťce 5,1 μm

Pro všechny výše uvedené aktivní vrstvy byl z vypočítaných citlivostí (uvedených v tabulkách 3.3, 3.4, 3.5 a 3.6) pro všechny naměřené koncentrace sestrojen graf (viz obrázek 3.22) závislosti odezvy senzoru na koncentraci iC_4H_{10} v syntetickém vzduchu.



Obrázek 3.22: Naměřené závislosti citlivosti na koncentraci všech aktivních vrstev

Z uvedených závislostí je patrné, že charakteristiky aktivních vrstev s menší tloušťkou 14, 8 a 5,1 μm mají závislosti lineárnější, než je tomu u aktivních vrstev o tloušťkách 30,1 a 24,9 μm . Rovnice proložených matematických funkcí z obrázku 3.22 a jejich spolehlivosti jsou uvedeny v tabulce 3.7.

Tabulka 3.7: Proložení naměřených závislostí matematickými funkcemi

Typ vrstvy	Lineární rovnice	Nejvhodnější rovnice
Vrstva č. 1 – 30,1 μm	$y = 0,0112x + 49,923$ $R^2 = 0,6209$	$y = 12,86\ln(x) - 16,738$ $R^2 = 0,9798$
Vrstva č. 2 – 24,9 μm	$y = 0,0083x + 38,957$ $R^2 = 0,7522$	$y = 8,4115\ln(x) - 3,5932$ $R^2 = 0,9361$
Vrstva č. 3 – 14,8 μm	$y = 0,0139x + 24,856$ $R^2 = 0,8512$	$y = 3,4937x^{0,375}$ $R^2 = 0,9957$
Vrstva č. 4 – 5,1 μm	$y = 0,0163x + 18,464$ $R^2 = 0,9384$	$y = 2,0969x^{0,4333}$ $R^2 = 0,9947$

Z poznatků uvedených v této kapitole je patrné, že nejideálnější aktivní vrstvou pro koncentrace iC_4H_{10} od 50 ppm do 4000 ppm je vrstva o tloušťce 5,1 μm . Tato vrstva dosahuje dostatečné citlivosti a zároveň disponuje nejrychlejší stabilizací odporu po změně koncentrace. Závislost citlivosti na koncentraci této aktivní vrstvy lze matematicky nejlépe charakterizovat mocninnou funkcí (viz tabulka 3.7).

3.3.3 Definování časové konstanty

Cílem této kapitoly je popsat chování senzoru v čase, tzn. určit jeho nejdůležitější dynamický parametr, kterým je časová konstanta (viz kapitola 2.2.1) a doba náběhu na 90 % hodnoty výstupního signálu. Tento parametr byl určen pro nejideálnější aktivní vrstvu, kterou byla po předchozích měření stanovena aktivní vrstva o tloušťce 5,1 μm .

Tabulka 3.8: Vypočítané časové konstanty a 90% doby náběhu pro všechny koncentrace

Koncentrace [ppm]	50	100	300	500	1000	2000	4000
y_{\min} [k Ω]	86,55	83,45	83,02	82,85	82,55	82,01	81,83
y_{τ} [k Ω]	79,76	75,83	70,48	67,29	60,63	52,34	41,52
y_{90} [k Ω]	76,86	72,56	65,11	60,62	51,23	39,63	24,25
y_{\max} [k Ω]	75,78	71,35	63,12	58,15	47,75	34,92	17,85
τ [s]	5,8	28,2	12,3	11,9	12,7	12,6	10,9
t_{90} [s]	9,1	85,2	20,7	20,1	21,2	21,5	21,0

Hodnoty odporů v tabulce 3.8 byly vypočítány podle rovnice č. (12), která popisuje výpočet hodnoty odporu pro stanovení časové konstanty a také hodnotu odporu pro dobu stanovení doby náběhu na 90 % hodnoty výstupního signálu. Časová konstanta a doba náběhu na 90 % hodnoty výstupního signálu byly odečteny z grafu průběhu měření (viz obrázek 3.21).

Z vypočítaných a odečtených hodnot v tabulce 3.8 je patrné, že časová konstanta senzoru se pohybuje mezi hodnotami 10,9 a 12,7 sekund, přičemž doba náběhu na hodnotu 90% výstupního signálu se pohybovala mezi 20,1 a 21,5 sekundami. Tyto hodnoty vypovídají o velmi dobré rychlosti senzoru při detekci iC_4H_{10} .

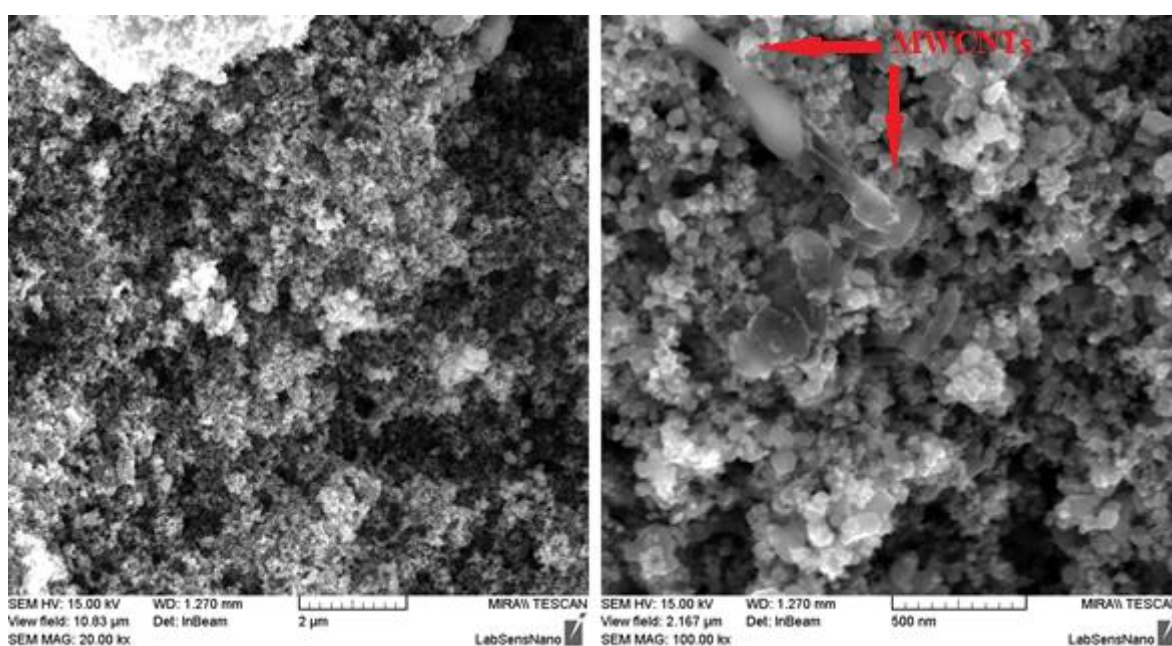
Pro koncentrace 50 a 100 ppm iC_4H_{10} byly naměřené hodnoty výrazně nižší nebo vyšší, než tomu bylo u hodnot v rozsahu 300 – 4000 ppm iC_4H_{10} v syntetickém vzduchu. To může být pravděpodobně zapříčiněno špatnou kalibrací průtokoměrů nebo nepřesně naprogramovaným softwarem průtokové plynové stanice. Z grafu na obrázku 3.21 je patrné, že průběh odporu při detekci těchto dvou nízkých koncentrací je jiný, než průběh vyšších koncentrací.

Podle naměřených hodnot lze i přesto tuto aktivní vrstvu považovat za schopnou detekce koncentrací iC_4H_{10} v celém zvoleném rozsahu od 50 do 4000 ppm s velmi rychlou časovou odezvou.

3.3.4 Analýza povrchu aktivní vrstvy

Vzhledem k použité technologii a velikosti použitých částic SnO₂ a MWCNTs při výrobě aktivní vrstvy bylo předpokládáno, že povrch bude poměrně porézní. To lze považovat za pozitivum z hlediska zvětšení povrchu aktivní vrstvy, ale také může mít tento fakt negativní vliv na reprodukovatelnost výroby aktivní vrstvy. Dalším problémem této výroby je nemožnost přesně zajistit stejnou tloušťka vrstvy na celém povrchu interdigitální struktury.

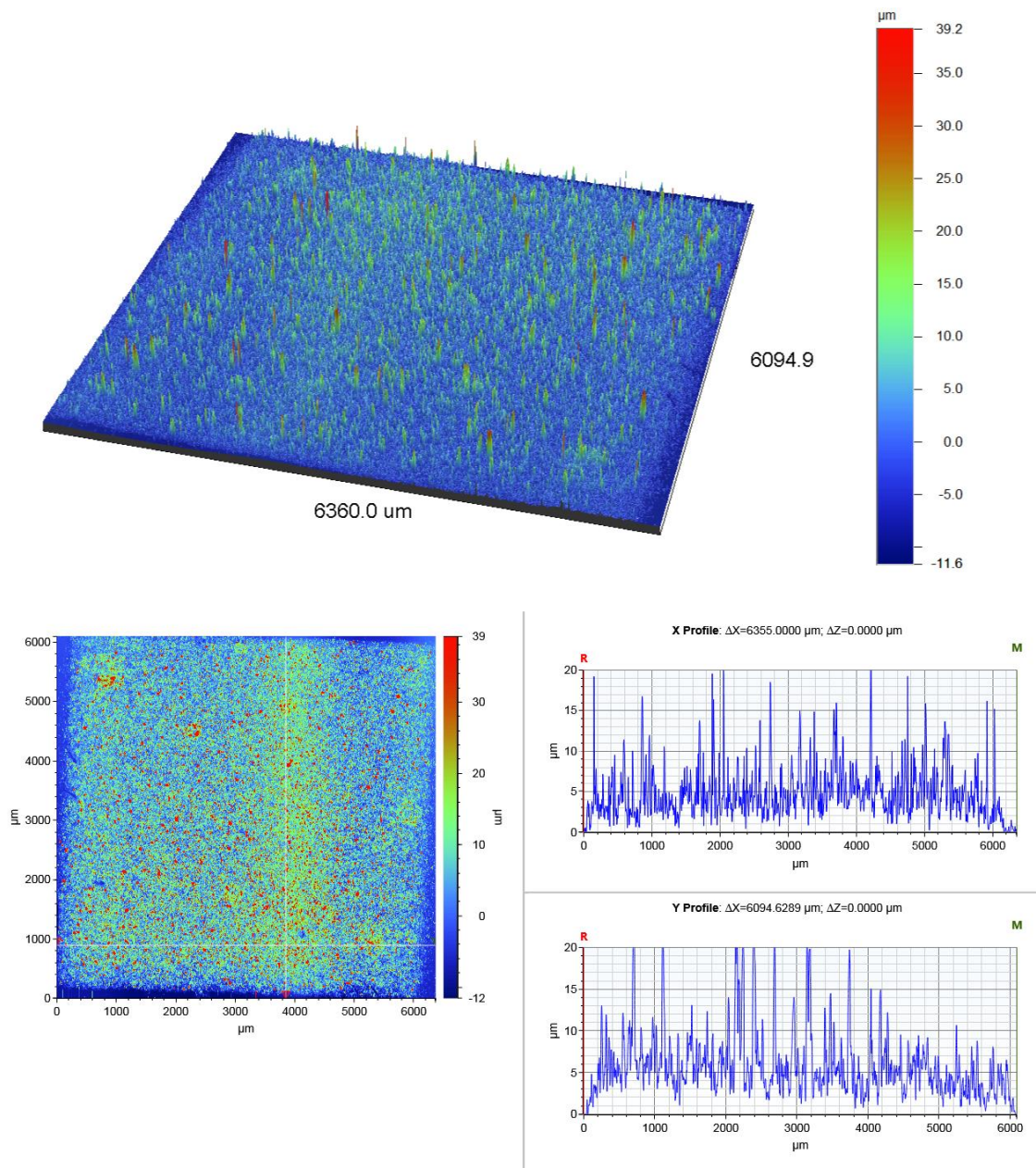
Morfologie povrchu vyrobené aktivní vrstvy byla zkoumána rastrovacím elektronovým mikroskopem Tescan LMU MIRA II (viz obrázek 3.23) a profilometrem DektakXT (viz obrázek 3.24).



Obrázek 3.23: Struktura povrchu aktivní vrstvy se zvětšením 20000 (vlevo) a se zvětšením 100000 (vpravo)

Ze snímku se zvětšením 20000 vlevo na obrázku 3.23 je patrné, že je struktura vysoce porézní a nehomogenní a ze snímku se zvětšením 100000 vpravo na obrázku 3.23 je viditelná přítomnost víceštěnných uhlíkových nanotrubic.

Dalším cílem při zkoumání struktury povrchu aktivní vrstvy bylo ověřit výšku vrstvy na celém substrátu. Proto byl proveden 3D scan povrchu s vysokým rozlišením 1 µm v ose y. 3D mapa povrchu je znázorněna na obrázku 3.24 včetně vyobrazeného profilu vrstvy při průchodu hrotu od jedné strany aktivní vrstvy na stranu protější.



Obrázek 3.24: 3D scan povrchu aktivní vrstvy včetně 2D profilu

Z 3D mapy a 2D profilu na obrázku 3.24 je patrné, že tloušťka aktivní vrstvy se pohybuje právě okolo průměrné hodnoty 5,1 μm. Také je zřejmá vysoká hrubost struktury, která má za následek zvětšení aktivní plochy. Maximální hodnota výšky aktivní vrstvy byla měřením stanovena přibližně na hodnotu 39,2 μm, přičemž nejnižší hodnoty výšky aktivní vrstvy u kraje dosahovaly přibližně hodnoty 3,5 μm.

3.3.5 Shrnutí parametrů vyrobeného senzoru

V této kapitole jsou v tabulce 3.9 uvedeny všechny důležité parametry heateru a aktivní vrstvy vyrobeného senzoru.

Tabulka 3.9: Tabulka základních parametrů vyrobeného senzoru

Parametr senzoru	Specifická hodnota
Heater	
Maximální pracovní teplota	450 °C
Ideální pracovní teplota	350 °C
Odpor heateru při pokojové teplotě	40,3 Ω
Napájecí napětí heateru při pracovní teplotě	15 V
Maximální napájecí napětí heateru	19 V
Spotřeba heateru při pracovní teplotě	2,77 W
Spotřeba heateru při maximální teplotě	4,15
Aktivní vrstva	
Složení aktivní vrstvy SnO ₂ /MWCNTs	97 hm%/3 hm%
Průměrná tloušťka aktivní vrstvy	5,1 μm
Odpor aktivní vrstvy v přítomnosti syntetického vzduchu	84,2 ± 2,3 kΩ
Detekce isobutanu (iC₄H₁₀)	
Rozsah detekce	50 – 4000 ppm
Citlivost při 50 ppm	12,44%
Citlivost při 4000 ppm	78,19 %
Časová konstanta (S = 63 %)	10,9 – 12,7 s
Doba náběhu na hodnotu 90 % výstupního signálu	20,1 – 21,5 s
Kalibrační křivka	$S = 2,0969 \times C^{0,4333}$

Všechny výše uvedené parametry aktivní vrstvy byly stanoveny v průtokovém systému za konstantního tlaku 1000 kPa a průtoku plynu 500 ml/s. Je tedy pravděpodobné, že by senzor při jiné hodnotě průtoku plynu mohl vykazovat odlišné hodnoty.

Tento typ polovodičového senzor plynů může být využit také pro detekci jiných organických plynů nebo organických výparů, jako je například metan, etanol, aceton, atd. Pro detekce těchto látek by bylo nutné stanovit kalibrační křivky, které by byly odlišné od charakteristiky pro detekci isobutanu.

Závěr

Cílem diplomové práce bylo prostudování problematiky detekce plynů, principy detekce a možné konstrukce senzorů s aktivní vrstvou tvořenou oxidem ciničitým včetně modifikací pro zvýšení citlivosti.

Pro základní charakterizaci byly vyrobeny tři druhy vodivostních senzorů – SnO₂ bez modifikace a dva modifikované 1,5 a 3,0 hm% vícestěnných uhlíkových nanotrubic. Aktivní vrstvy byly rozdispergovány ve vhodném rozpouštědle a nastříkány na interdigitální strukturu tvořenou 100 nm napařeného titanu a 250 nm napařeného zlata na křemíkovém substrátu s následnou teplotní stabilizací. Ze získaných výsledků základního měření je patrné, že modifikované senzory mají vyšší citlivost, což umožňuje detekce nižších koncentrací (50 ppm a 100 ppm isobutanu v syntetickém vzduchu). Nemodifikovaný senzor dosahoval uspokojivé citlivosti (8,01 %) až při koncentraci 300 ppm. Všechny tři typy senzorů by byly schopné včasné detekce isobutanu, protože meze výbušnosti isobutanu ve vzduchu jsou cca 1,4 až 8,3 objemových %, tedy 14000 až 83000 ppm.

V další části byla přesně stanovena pracovní teplota modifikované aktivní vrstvy 3,0 hm% vícestěnných uhlíkových nanotrubic. Vliv teploty na citlivost aktivní vrstvy byl charakterizován v rozmezí 200 – 400 °C. Byl zjištěn téměř lineární nárůst citlivosti od teploty 200 °C do 350 °C, přičemž nejvyšší citlivosti aktivní vrstvy bylo dosaženo právě při teplotě 350 °C. Při teplotách 375 a 400 °C bylo dosaženo stejné citlivosti jako při teplotě 350 °C. Proto byla jako ideální pracovní teplota stanovena teplota 350 °C, protože vyšší teplota by znamenala pouze vyšší spotřebu senzoru bez dosažení vyšší citlivosti.

Dále následovalo stanovení ideální tloušťky senzoru, která má podstatný vliv na dobu ustálení odporu po změně koncentrace, na citlivost aktivní vrstvy a také na průběh kalibrační křivky. Tlustší vrstvy (30,1 a 24,9 μm) vykazovaly vyšší citlivost při nízkých koncentracích (29,58 a 34,90 % pro 50 ppm iC₄H₁₀) a logaritmicke závislost oproti vrstvám tenčím. Ovšem u těchto vrstev nenastávala stabilizace odporu ani za dobu 15 minut, což činí takové vrstvy v praxi nepoužitelnými. Lepší dynamické vlastnosti vykazovaly vrstvy tenčí (14,8 a 5,1 μm). U těchto vrstev byla citlivost téměř o více než polovinu nižší (14,75 a 12,44 % pro 50 ppm iC₄H₁₀), ale měly podstatně lepší parametry. Nejlépe se jevila vrstva s nejmenší tloušťkou. Vykazovala nejmenší citlivost, která je ovšem dostačující pro koncentraci 50 ppm, ale naproti tomu vždy docházelo k 100% ustálení odporu po změně koncentrace do 2 minut. Také vykazovala ze všech 4 aktivních vrstev nejlineárnější průběh, což je dobré pro rozlišitelnost koncentrací v celém měřeném rozsahu.

Pro ověření dynamických parametrů senzoru byla stanovena časová konstanta včetně doby náběhu na 90 % hodnoty výstupního signálu. Ze získaných hodnot je patrné, že senzor

vykazuje dobré dynamické vlastnosti. Po změně koncentrace se pohybovala časová konstanta v rozmezí 10,9 – 12,7 sekund. Náběh výstupního signálu na hodnotu 90 % byl naměřen v rozmezí 20,1 – 21,5 sekund. Tyto časy jsou charakteristické pro celý rozsah měřených koncentrací od 50 ppm do 4000 ppm, což poukazuje na výbornou rychlost odezvy senzoru.

Jako poslední proběhla analýza povrchu aktivní vrstvy senzoru pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan LMU MIRA II a profilometru DektakXT. Ze získaných snímků je patrné, že povrch aktivní vrstvy je vysoce porézní, což je dáno výrobním procesem. Tento fakt je pozitivní vzhledem ke zvětšení povrchu aktivní vrstvy, na stranu druhou nemusí být dosaženo přesné reprodukovatelnosti plochy povrchu aktivní vrstvy při výrobě.

Zrealizovaný senzor v této diplomové práci je možné považovat za použitelný v praxi pro detekci isobutanu, ideálně v průtokovém systému s podobnými parametry.

Seznam obrázků

Obrázek 1.1: Struktura chemorezistoru realizovaného technologií tlustých vrstev [3]	7
Obrázek 1.2: Princip chemisorpce polovodičového senzoru [4].....	8
Obrázek 1.3: Schéma kapacitního senzoru [5].....	9
Obrázek 1.4: Struktura SWCNT chemokapacitoru [6]	10
Obrázek 1.5: Princip piezoelektrického hmotnostního chemického senzoru [1]	10
Obrázek 1.6: Schéma SAW hmotnostního senzoru [8].....	11
Obrázek 1.7: Schéma pelistoru [9].....	12
Obrázek 1.8: Schéma optického chemického senzoru [10]	12
Obrázek 2.1: Ideální převodní charakteristika	15
Obrázek 2.2: Aditivní a multiplikační chyba.....	17
Obrázek 2.3: Hystereze senzoru.....	18
Obrázek 2.4: Odezva ideálního sensorového systému prvního řádu	20
Obrázek 3.1: Kompletně sestavený senzor.....	21
Obrázek 3.2: Pohled na zhotovenou LTCC podložku s heaterem z horní a spodní strany včetně realizace na pouzdře TO-8.....	22
Obrázek 3.3: Návrh jednotlivých vrstev LTCC podložky s heaterem	22
Obrázek 3.4: LTCC struktura v sesazovacím rámečku.....	23
Obrázek 3.5: Graf teplotní charakterizace heateru	24
Obrázek 3.6: Detailní SEM snímek strmosti hrany negativního fotorezistu [15]	25
Obrázek 3.7: Celkový návrh, detail návrhu a zhotovený substrát s interdigitální strukturou	26
Obrázek 3.8: Nastříkané aktivní vrstvy (zleva: bez modifikace; 1,5% MWCNT a 3,0% MWCNT).....	26
Obrázek 3.9: Průtokový systém pro charakterizaci senzorů	27
Obrázek 3.10: Graf časového průběhu odporu nemodifikovaného SnO ₂ senzoru	28
Obrázek 3.11: Graf kalibrační křivky nemodifikovaného SnO ₂ senzoru.....	28
Obrázek 3.12: Graf časového průběhu odporu SnO ₂ /MWCNTs(1,5) senzoru	29
Obrázek 3.13: Graf kalibrační křivky SnO ₂ /MWCNTs(1,5) senzoru	29
Obrázek 3.14: Graf časového průběhu odporu SnO ₂ /MWCNTs(3,0) senzoru	30
Obrázek 3.15: Graf kalibrační křivky SnO ₂ /MWCNTs(3,0) senzoru	30
Obrázek 3.16: Graf kalibračních křivek všech 3 typů vyrobených senzorů.....	31
Obrázek 3.17: Graf závislosti citlivosti aktivní vrstvy na pracovní teplotě	33
Obrázek 3.18: Časový průběh odporu aktivní vrstvy o tloušťce 30,1 μm	34
Obrázek 3.19: Časový průběh odporu aktivní vrstvy o tloušťce 24,9 μm	35
Obrázek 3.20: Časový průběh odporu aktivní vrstvy o tloušťce 14,8 μm	36
Obrázek 3.21: Časový průběh odporu aktivní vrstvy o tloušťce 5,1 μm	37
Obrázek 3.22: Naměřené závislosti citlivosti na koncentraci všech aktivních vrstev.....	38
Obrázek 3.23: Struktura povrchu aktivní vrstvy se zvětšením 20000 (vlevo) a se zvětšením 100000 (vpravo).....	40
Obrázek 3.24: 3D scan povrchu aktivní vrstvy včetně 2D profilu	41

Seznam tabulek

Tabulka 3.1: Nastavené parametry při procesu laminace LTCC struktury	23
Tabulka 3.2: Naměřené hodnoty a vypočítaná citlivosti senzoru pro různé teploty	32
Tabulka 3.3: Naměřené hodnoty a vypočítaná citlivost pro různé koncentrace (30,1 μm).....	34
Tabulka 3.4: Naměřené hodnoty a vypočítaná citlivost pro různé koncentrace (24,9 μm).....	35
Tabulka 3.5: Naměřené hodnoty a vypočítaná citlivost pro různé koncentrace (14,8 μm).....	36
Tabulka 3.6: Naměřené hodnoty a vypočítaná citlivost pro různé koncentrace (5,1 μm).....	37
Tabulka 3.7: Proložení naměřených závislostí matematickými funkcemi	38
Tabulka 3.8: Vypočítané časové konstanty a 90% doby náběhu pro všechny koncentrace.....	39
Tabulka 3.9: Tabulka základních parametrů vyrobeného senzoru.....	42

Seznam rovnic

Rovnice č. 1: Nelineární převodní charakteristika	15
Rovnice č. 2: Ideální lineární převodní charakteristika.....	15
Rovnice č. 3: Lineární převodní charakteristika s offsetem.....	15
Rovnice č. 4: Vztah pro výpočet citlivosti	16
Rovnice č. 5: Absolutní chyba měření	16
Rovnice č. 6: Relativní chyba měření	16
Rovnice č. 7: Výpočet chyby linearity	17
Rovnice č. 8: Ideální lineární funkce	17
Rovnice č. 9: Lineární regresní metoda nejmenších čtverců.....	17
Rovnice č. 10: Výpočet K - Lineární regresní metoda nejmenších čtverců	18
Rovnice č. 11: Výpočet hystereze	18
Rovnice č. 12: Rovnice časové konstanty	20
Rovnice č. 13: Výpočet citlivosti senzorů.....	27

Seznam literatury

- [1] HUSÁK, Miroslav. Mikrosenzory a mikroaktuátory. Praha: ACADEMIA, 2008. 544 s. ISBN 978-80-200-1478-8.
- [2] VYSLOUŽIL, Filip. Vysoká škola chemickotechnologická v Praze. Fakulta chemicko-inženýrská. Ústav fyziky a měřicí techniky. *Vodivostní senzory* [online]. září 2010 [cit. 5. října 2013]. Dostupné na Internetu: <http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/09_vodivostni_senzory.pdf>.
- [3] ASHRAK, K. et al. *A review of gas sensors employed in electronic nose applications* [online]. Sensor Review, 2004, č. 24, s 181 - 198. Dostupné z: <<http://saba.kntu.ac.ir/eecd/ecourses/inst%2086/Projects/Electronic%20Nose/final%20atashtar/New%20Folder/Emerald%20FullText%20Article%20%20A%20review%20of%20gas%20sensors%20employed%20in%20electronic%20nose%20applications.htm>>.
- [4] ZHANG, Y., et al. *The ethanol sensing characteristics of ZnO thin films with low operating temperatures synthesized by pulsed laser deposition*. Measurement Science and Technology. 2012, vydání 23, č. 10, Dostupné z: <<http://iopscience.iop.org/0957-0233/23/10/105107>>.
- [5] SHIMANOE, K., YAMAZOE, N., ZAMANI, C., *A new capacitive-type NO₂ gas sensor combining an MIS with a solid electrolyte*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, vydání 2, č. 109, s 216 - 220. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400504009141>> .
- [6] SNOW, E. et al. *Chemical detection with a single -walled carbon nanotubes capacitor*. Science Magazine. 2005, vydání 307, č. 5717, s 1942 - 1945. Dostupné z: <<http://www.sciencemag.org/content/307/5717/1942.full>>.
- [7] HUSÁK, Miroslav. České vysoké učení technické. Fakulta elektrotechnická. Katedra mikroelektroniky. *Senzory chemických veličin* [online]. leden 2009 [cit. 10. října 2013]. Dostupné na Internetu: <<http://www.micro.feld.cvut.cz/home/X34SES/prednasky/09%20Chemicke%20senzory.pdf>>.
- [8] VYSLOUŽIL, F., VRŇATA, M., Vysoká škola chemickotechnologická v Praze. Fakulta chemicko-inženýrská. Ústav fyziky a měřicí techniky. *Chemické senzory 2. část* [online]. listopad 2003 [cit. 27. října 2013]. Dostupné na Internetu: <home.zcu.cz/~ronesova/sac/sac_chs2.doc>.
- [9] OTTE, Lukáš. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Hornicko-geologická fakulta. Institut ekonomiky a systémů řízení. *Technické prostředky automatizace* [online]. 2006 [cit. 2. října 2013]. Dostupné na Internetu: <<http://homel.vsb.cz/~ott007/TPA-Otte.htm>>.

- [10] PÉREZ, I. et al. *Compact optical instrument for simultaneous determination of oxygen and carbon dioxide*. *Microchimica Acta*. 2011, č. 172, s 455 - 464. Dostupné z: <http://link.springer.com/static-content/images/289/art%253A10.1007%252Fs00604-010-0520-0/MediaObjects/604_2010_520_Figa_HTML.gif>.
- [11] BENEŠ, P., et al. *Měření fyzikálních veličin – návody do laboratorních cvičení*. Brno: VUT, 2011. 107 s.
- [12] RIPKA, P., et al. *Senzory a převodníky*. Praha: ČVUT, 2005. 136 s. ISBN 80-01-03123-3
- [13] ADÁMEK, Martin. Vysoké učení technické. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky. *Statické vlastnosti senzorů* [online]. únor 2003 [cit. 20. října 2013]. Dostupné na Internetu: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~adamek/uceb/DATA/s_1_3_1.htm>.
- [14] AROUTIOUNIAN, V. et al. *Methanol and ethanol vapor sensitivity of MWCNTS/SnO₂/Ru nanocomposite structures*. 14th International Meeting on Chemical Sensors – IMCS 2012. s 1085 - 1088. ISBN 978-3-981384-2-2. Dostupné z: <<http://www.ama-science.org/home/getFile/ZGR0BD==>>.
- [15] MÁRIK, M. *Pokročilé techniky vytváření mikro a nanosystémů pro senzorku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 63 s.