



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ**
ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

DETECE KYSLÍKU POMOCÍ SENZORU PLYNŮ

OXYGEN DETECTION USING GAS SENSOR

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

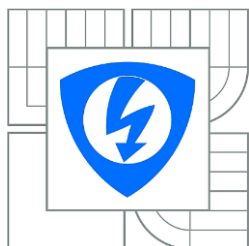
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. TOMÁŠ JELÍNEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. JAN PRÁŠEK, PH.D.

BRNO, 2012



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav mikroelektroniky

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Mikroelektronika

Student: Bc. Tomáš Jelínek
Ročník: 2

ID: 98434
Akademický rok: 2011/2012

NÁZEV TÉMATU:

Detekce kyslíku pomocí senzoru plynů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou detekce plynů. Blíže prostudujte senzory plynů, jejich princip, konstrukci a metodiku pro testování. Na základě získaných znalostí proměřte na testovací aparatuře vybrané senzory plynů na přítomnost kyslíku. Dosažené výsledky vyhodnoťte a porovnejte s výsledky udávanými v literatuře.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 6.2.2012

Termín odevzdání: 24.5.2012

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 následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona c. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku c.40/2009 Sb.

Abstrakt:

V této diplomové práci jsou stručně popsány různé typy senzorů plynů, jejich charakteristiky, principy funkce, aktivní vrstvy a konstrukce. Práce je zaměřena především na polovodičové senzory plynů. V experimentální části je pak použita testovací stanice k měření základních charakteristik komerčního senzoru Figaro TGS 822 a vlastního SnO_2 senzoru a jejich reakcí na přítomnost kyslíku. Oba senzory a výsledky měření jsou následně vzájemně porovnány.

Abstract:

In this master's thesis various types of gas sensors, their characteristics, principle, active layer and structure are described. This work is focused on semiconductor gas sensors. In the experimental part gas test station is used to measure the main characteristic of commercial sensor Figaro TGS 822 and own SnO_2 gas sensors and reaction to oxygen. Both sensors and measurement results are compared with each other.

Klíčová slova:

senzor plynů, detekce kyslíku, testovací stanice, Figaro TGS 822

Keywords:

gas sensor, oxygen detection, gas test station, Figaro TGS 822

Bibliografická citace:

JELÍNEK, T., *Detekce kyslíku pomocí senzorů plynů: Diplomová práce*. Brno: FEKT VUT v Brně, 2012. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Prášek, Ph.D. FEKT VUT v Brně

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že tuto diplomovou práci na téma **Detekce kyslíku pomocí senzoru plynů** jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího semestrálního projektu 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 uvedeného semestrálního projektu 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 2012

.....
podpis autora

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Janu Práškov, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

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. Finanční podpora byla poskytnuta Evropským fondem pro regionální rozvoj a státním rozpočtem České republiky.

V Brně dne 20. května 2012

.....
podpis autora

Obsah

1	Úvod	6
2	Senzory, jejich výroba a parametry	11
2.1	Technologie výroby senzorů.....	12
2.2	Statické parametry senzorů.....	13
2.3	Dynamické parametry senzorů	16
3	Chemické senzory plynů	17
3.1	Chemorezistory	17
3.2	Chemokondenzátory.....	18
3.3	Chemodiody.....	19
3.4	Chemotranzistory	20
3.5	Teplotní chemické senzory	20
3.6	Gravimetrické chemické senzory.....	21
3.7	Optické chemické senzory	22
4	Chemorezistory	24
4.1	Základní principy činnosti	24
4.2	Katalyzátory.....	27
4.3	Charakteristiky chemorezistoru	29
4.4	Technologie nanášení aktivní vrstvy chemorezistoru	33
4.5	Materiály pro aktivní vrstvy chemorezistoru.....	35
5	Kyslík.....	37
6	Stanice pro testování senzorů plynů.....	38
6.1	Popis stanice.....	38
6.2	Výpočet chyb měřicí stanice.....	42
7	Měření základních charakteristik chemorezistorů	45
7.1	Figaro TGS 822.....	45
7.2	TLV SnO ₂ senzor	55
7.3	Porovnání naměřených hodnot	61
8	Závěr	63

Seznam tabulek

Tab. 2.1: Přehled speciálních past používaných v senzorových aplikacích [1].....	12
Tab. 3.1: Principy, měřené veličiny a typické příklady chemických senzorů [2].....	17
Tab. 4.1: Vliv redukčního a oxidačního plynu na polovodičový oxid typu P a N [5]	26
Tab. 4.2: Polovodičové materiály pro detekci plynů [3]	28
Tab. 4.3: Příklady materiálů používaných pro polovodičové senzory plynů [3].....	36
Tab. 7.1: Teplotní závislost odporu topného elementu	46
Tab. 7.2: Hodnoty průtoků pro koncentrace 0-20 % O ₂	47
Tab. 7.3: Hodnoty průtoků pro koncentrace 0-200 ppm O ₂	52
Tab. 7.4: Nárůst rezistivit senzorů při změně koncentrace O ₂	61

Seznam obrázků

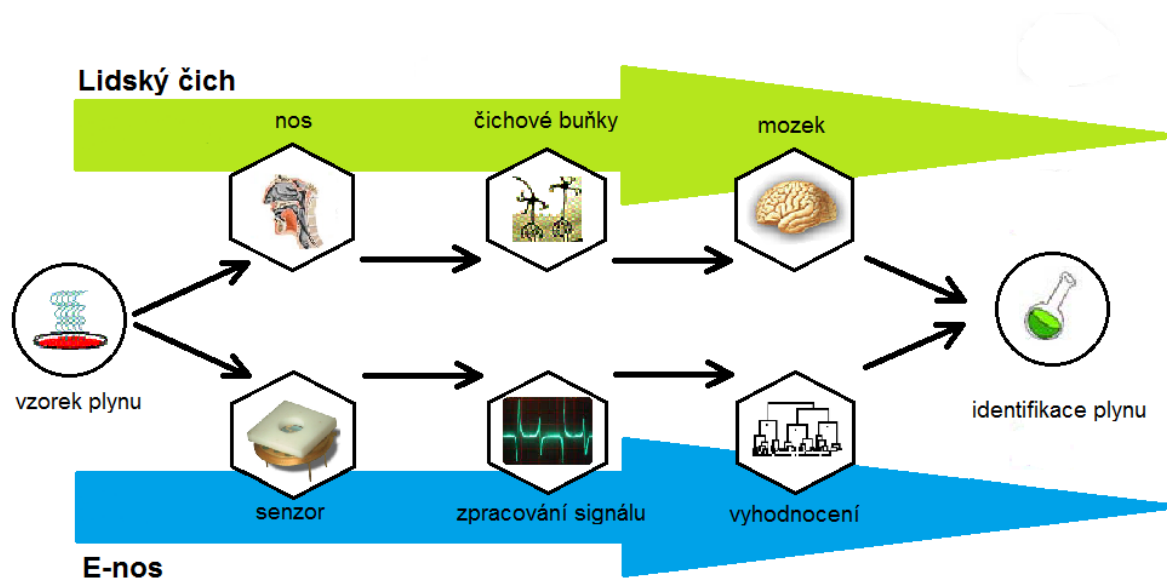
Obr. 1.1: Analogie funkce lidského čichu a elektronického nosu.....	8
Obr. 2.1: Ideální převodní charakteristika senzoru [2].....	13
Obr. 2.2: Linearita prvku a aproximace proložením přímkou [2].....	14
Obr. 2.3: Posun převodní charakteristiky vlivem parazitních veličin [2]	14
Obr. 2.4: Pracovní rozsah senzoru [2]	15
Obr. 3.1: Vlevo změna odporu senzoru s teplotou, vpravo časy odezvy pro vybrané plyn [1].....	17
Obr. 3.2: TLV chemický senzor (spodní a vrchní strana) [1]	18
Obr. 3.3: Chemokondenzátor: a) struktura, b) typická převodní charakteristika [2]	19
Obr. 3.4: Struktura organické chemodiody [2]	19
Obr. 3.5: Senzor ISFET a jeho převodní charakteristika [2]	20
Obr. 3.6: Příklady provedení pelistorového senzoru [2]	21
Obr. 3.7: Blokové zapojení senzoru SAW ;s interdigitálními strukturami [2]	22
Obr. 3.8: Optický senzor plynu CO ₂ [2]	22
Obr. 3.9: Dvoupaprskový fotometr [12]	23
Obr. 4.1: Ukázka senzorů firmy Figaro Engineering Inc. [7].....	24
Obr. 4.2: Přenos elektronů mezi adsorbovanými molekulami a polovodičovým povrchem[4].....	25
Obr. 4.3: Model potenciálové bariéry ve vzduchu (vlevo) a přítomnosti redukčního plynu (vpravo) [10].....	26
Obr. 4.4: Schématické znázornění rozložení příměsí v materiálu aktivní vrstvy [3]	29

Obr. 4.5: Molekulární model SnO ₂ (vlevo) a Figaro „Taguchi“ senzor (vpravo) [3], [11]	35
Obr. 6.1: Schéma měřicí stanice [4]	38
Obr. 6.2: Měřicí stanice	39
Obr. 6.3: Ovládací panel v prostředí LabView	40
Obr. 6.4: Vliv celkového průtoku plynu na odpor (teplotu) aktivní vrstvy	41
Obr. 6.5: Plynová komůrka se dvěma senzory bez kuliček (vlevo) a s kuličkami (vpravo)	42
Obr. 7.1: Chemorezistor Figaro TGS 822 [20]	45
Obr. 7.2: Naměřená a předpokládaná teplotní závislost odporu topného elementu	46
Obr. 7.3: Hodnoty průtoků pro koncentrace 0-20 % O ₂	48
Obr. 7.4: Rychlost odezvy senzoru TGS 822 na změnu koncentrace O ₂ (0→20%)	49
Obr. 7.5: Reakce rezistivity senzoru TGS 822 na postupnou změnu koncentrace O ₂ (0→20 %)	50
Obr. 7.6: Závislost rezistivity senzoru TGS 822 na koncentraci O ₂ (0→20%)	50
Obr. 7.7: Reakce rezistivity senzoru TGS 822 na střídání koncentrace O ₂ (0→20 %)	51
Obr. 7.8: Rychlost odezvy senzoru TGS 822 na změnu koncentrace O ₂ (0→200 ppm)	52
Obr. 7.9: Reakce rezistivity senzoru TGS 822 na postupnou změnu koncentrace O ₂ (0→200 ppm)	53
Obr. 7.10: Závislost rezistivity senzoru TGS 822 na koncentraci O ₂ (0→200ppm)	54
Obr. 7.11: Reakce rezistivity senzoru TGS 822 na střídání koncentrace O ₂ (0→200 ppm)	54
Obr. 7.12: Tlustovrstvý SnO ₂ senzor	55
Obr. 7.13: Citlivost SnO ₂ senzoru pro různé teploty aktivní vrstvy	56
Obr. 7.14: Rychlost odezvy SnO ₂ senzoru na změnu koncentrace O ₂ (0→20 %)	56
Obr. 7.15: Reakce rezistivity SnO ₂ senzoru na postupnou změnu koncentrace O ₂ (0→20 %)	57
Obr. 7.16: Závislost rezistivity SnO ₂ senzoru na koncentraci O ₂ (0→20 %)	57
Obr. 7.17: Reakce rezistivity SnO ₂ senzoru na střídání koncentrace O ₂ (0→20 %)	58
Obr. 7.18: Rychlost odezvy SnO ₂ senzoru na změnu koncentrace O ₂ (0→200 ppm)	59
Obr. 7.19: Reakce rezistivity SnO ₂ senzoru na postupnou změnu koncentrace O ₂ (0→200 ppm)	59
Obr. 7.20: Závislost rezistivity SnO ₂ senzoru na koncentraci O ₂ (0→200 ppm)	60
Obr. 7.21: Reakce rezistivity SnO ₂ senzoru na střídání koncentrace O ₂ (0→200 ppm)	60
Obr. 7.22: Vliv celkového průtoku plynu na odpor (teplotu) aktivní vrstvy	62
Obr. 7.23: Kalibrační křivky senzorů při napětí na topném elementu 5 V	63

1 Úvod

Neustálou snahou člověka je pozorovat a poznávat svět okolo něj a jeho různé zákonitosti. K tomu byl vybaven pěti smysly, avšak i přes jejich, v určitém slova smyslu, dokonalost, mají svá omezení. Z tohoto důvodu začal člověk již dávno postupně využívat různé mechanismy a technické poznatky ve své době dostupné k měření fyzikálních a biologických veličin. Díky obrovskému rozvoji elektrotechniky v posledních letech dnes již disponujeme celou řadou sensorů, které svými vlastnostmi v mnohém předčí naše vlastní smyslové orgány. Pomocí CCD kamer můžeme nahradit náš zrak, chemosenzory zastoupí čich a chuť, senzory tlaku hmat a podobně. Činnost těchto zařízení je založena na základních, nám známých fyzikálních a biochemických jevech, jako například jev piezoelektrický, Hallův, pyroelektrický, bolometrický atd. [2]. Senzory nahrazující náš zrak, hmat a sluch, reagující na fyzikální veličiny (světlo, tlak, zvukové vlny) souhrnně označujeme jako fyzikální senzory. Naopak senzory určené k vyhodnocení chemických látek, zastupující náš čich a chuť, nazýváme chemické senzory.

Při detekci plynů například napodobujeme mechanismus lidského čichu. Schéma takového „elektronického nosu“ je na Obr. 1.1. Výpary plynu jsou dopraveny do plynové komůrky, kde dojde ke kontaktu výparů se senzorem, případně skupinou sensorů, plynů. Elektronika senzoru nejen že převede chemický signál na elektrický, ale také ho obvykle zesílí a upraví. Analogový signál musí být dále převeden do digitální podoby, aby mohl být zpracován v počítači. Počítač pak porovná informace a klasifikuje plyn.



Obr. 1.1: Analogie funkce lidského čichu a elektronického nosu

Lidský čich je omezen faktem, že se jedná o subjektivní vjem každého jedince a také se snadno unaví. Těmito nedostatky však elektronický nos netrpí a je tak vhodný k běžnému použití ve výrobě. Dokáže například rozeznat jednotlivé potraviny na základě předložené pachové stopy a to přesněji, než by to dokázal člověk. V případě směsi pachů je však obtížnější získat informace o konkrétní látce. Jsou pak zapotřebí ještě přesnější sensorová pole, která dokáží analyzovat i složitější plynné směsi [4].

Velký pokrok v oblasti chemických senzorů nastal s nástupem chemorezistorů na konci sedmdesátých let. Během osmdesátých let pak byla představena celá řada různých typů chemických senzorů. Samozřejmě jsou nám známy i mnohem dřívější výzkumy v této oblasti. Například v roce 1920 bylo zjištěno, že pachy mohou být detekovány měřením elektrického náboje vyvolaného na kapičkách vody obsahující tyto plyny. Tehdejší možnosti a elektronické vybavení však znemožnilo tuto myšlenku rozvinout v použitelný měřicí přístroj. První známý experimentální elektrochemický senzor se skládal z leštěného kovového drátku, který byl v kontaktu s povrchem porézním materiálem napuštěným ředěným elektrolytem. Použitím odlišných kombinací kovové elektrody, elektrolytu a napětí pracovalo několik čidel současně. Vzniklo tak pole osmi elektrochemických senzorů, které poskytovaly odlišné odezvy na různé vzorky plynů. Důležitým krokem však zůstalo vyhodnotit tyto odezvy a určit tak o jakou plynnou látku se jedná [5].

Tou dobou se zkoušely i jiné metody detekce plynů. Jednou z nich byla možnost použití jednoho termistoru potaženého vrstvou specifického materiálu a to včetně rostlinného oleje, želatiny nebo polyvinylchloridu. I v tomto případě bylo zjištěno, že použitím několika těchto termistorů současně, každý s jiným povlakem, je možné rozlišit velké množství pachů. V roce 1965 byly publikovány další studie na téma elektronického nosu. Jedna skupina využívala k detekci pachů změnu vodivosti, druhá byla založena na změně napětí. Nicméně koncept elektronického nosu jako inteligentního chemického senzoru k vyhodnocení pachů se objevil až téměř o 20 let později ve výzkumné laboratoři Hitachi v Japonsku. Tou dobou dosahoval vývoj elektroniky, sensoriky a výpočetní techniky dostatečné úrovně ke konstrukci a využití elektronického nosu. Termín „elektronický nos“ se tak poprvé objevil v literatuře roku 1988 a konečně první konference zaměřená na toto téma proběhla roku 1990. Byla zde dohodnuta obecně uznávaná definice elektronického nosu [5]: *„Elektronický nos je přístroj, který zahrnuje pole elektronických chemických senzorů, částečně specifikuje a vhodně parametrizuje signál a je tak schopný rozpoznávat jednoduché i složité pachy“* Tato definice omezuje termín elektronický nos na systémy sensorových polí, které detekují pachové molekuly obdobně jako je tomu v případě lidského čichu. Samotná architektura má však více společného s multi-senzorovými systémy navrženými pro detekci a kvantifikaci jednotlivých komponentů v jednoduchých i složitějších plynných směsích [5].

Multi-senzorové analyzátory plynů jsou vybaveny řadou senzorů (SAW senzory, chemorezistory, chemokondenzátory, atd.) v kombinaci s různými metodami analýzy signálu,

identifikace a kvantifikace specifických těkavých sloučenin. Stejně jako v případě elektronického nosu proces analýzy dat začíná poté, co byly získány signály ze senzoru a uloženy do počítače. Jednotlivé kroky předzpracování signálu jsou taktéž totožné (predikce, validace). Na rozdíl od elektronického nosu je analyzátor navržen tak, aby selektivně detekoval některé cílové druhy plynu a určil jejich koncentraci. Uplatňují se tak třeba pro monitorování plynů znečišťujících ovzduší (oxidy dusíku, oxid uhelnatý, oxid siřičitý, ozón, čpavek, metan benzen, propan, olovo, etanol) a zajišťují si tak důležitou roli při ochraně životního prostředí. Vzniklo také mnoho studií zabývajících se novými technikami a metodami vedoucími ke zlepšení detekce plynů. Většinou se jedná o řízení pracovní teploty senzoru, čímž je možné zvýšit přesnost kvalifikace i kvantifikace plynů. Tato metoda obvykle spočívá v periodickém kolísání pracovní teploty senzoru plynů [3].

Ve většině oblastí našeho života jako třeba v medicíně, biochemii, dopravě, domácnosti, automobilovém, leteckém a zbrojním průmyslu, zemědělství, robotice a mnoha dalších je dnes využití senzorů zcela běžné, až neodmyslitelné. Slouží nám k zábavě (herní ovladače), ale také hlídají naši bezpečnost (detektory kouře). Ve výrobní struktuře mají senzory významnou pozici, snímají parametry reálného technologického procesu a na jejich základě je zpětně tento proces řízen prostřednictvím aktuátorů [1]. Neustálý trend zmenšování elektronických součástek se samozřejmě nevyhnul ani senzorové technice. Geometrické rozměry současných mikrosenzorů se posouvají do submilimetrové až milimetrové oblasti, což vede ke snížení výrobní i prodejní ceny a tudíž i k většímu rozšíření použití [2]. Rozvojem výrobních technologií roste také jejich spolehlivost a přesnost. Jako další požadavky na senzory je možné uvést vysokou citlivost, jednoznačnou závislost na veličině měřené a současně minimální závislost na ostatních vlivech okolního prostředí, časovou stálost, nízké náklady na provoz a jednoduchou obsluhu a údržbu.

V této diplomové práci jsou stručně popsány různé typy senzorů plynů, jejich charakteristiky, principy funkce, aktivní vrstvy a konstrukce. Práce je zaměřena především na polovodičové senzory plynů. V experimentální části je pak použita testovací stanice k měření základních charakteristik komerčního senzoru Figaro TGS 822 a vlastního SnO_2 senzoru a jejich reakcí na přítomnost kyslíku. Oba senzory a výsledky měření jsou následně vzájemně porovnány.

2 Senzory, jejich výroba a parametry

Obecně je možné senzor definovat jako zařízení, které snímá požadovanou veličinu a dle principu, na kterém senzor pracuje, ji převede na veličinu jinou, obvykle elektrickou. Je-li senzor doplněn o obvody pro úpravu, převod a komunikaci s jinými systémy a tvoří-li tyto části spolu jeden celek, hovoříme o tzv. inteligentním senzoru [1]. Často bývá citlivá část senzoru vyvedena mimo zbytek zařízení a spojena s ním elektricky, popřípadě opticky. Takto je možno samotné čidlo umístit do extrémních podmínek bez toho, aby byla jeho mikroelektronická část poškozena nebo ovlivněna její funkce [2], [1].

Podle vstupní veličiny rozdělujeme senzory na měření [2]:

- teplotních veličin (teplota, ohřev, tepelný tok, tepelná kapacita atd.)
- mechanických veličin (síla, tlak, rychlost, akcelerace, průtok, torze atd.)
- magnetických veličin (záření gama, paprsky X, UV, VIS a IR záření, mikrovlny atd.)
- chemických veličin (pH, koncentrace plynů, vlhkost, toxické látky, pachy, atd.)
- biologických veličin (cukry, proteiny, DNA analýza atd.)
- elektrických veličin (proud, napětí, odpor, náboj, kapacita, vodivost atd.)

Podle principu převodu rozdělujeme na senzory s [1]:

- fyzikálním převodem (převod zprostředkovan určitým fyzikálním dějem)
- chemickým převodem (převod založen na chemické reakci)
- biochemickým převodem (využívá biologicky aktivní látky, například enzymy)

Podle výstupního signálu lze rozdělit na senzory [2]:

- napěťové
- proudové
- digitální
- frekvenční
- jiné

Senzory je možné rozdělovat podle mnoha dalších hledisek. Zajímavé je řazení z pohledu vývoje v této oblasti. První generace senzorů využívá různé mechanické a elektrochemické principy, vývoj těchto senzorů již zřejmě dosáhl svého vrcholu. Druhá generace využívá fyzikální jevy v tuhých látkách a v plynech. Třetí generace je zase založena na působení neelektrické veličiny na svazek světelného záření a uplatňují se znalosti z optoelektroniky [1].

2.1 Technologie výroby senzorů

První senzory bývaly v podstatě mechanické nebo mechanicko-elektrické systémy. Byly vyráběny v menších sériích, tedy i jejich cena byla vyšší, zato však byly dosti odolné, spolehlivé a poměrně přesné. Později se tyto senzory začaly vyrábět mikroelektronickými technologiemi, pomocí kterých vznikly první mikrosenzory. Dnes jsou k výrobě využívány technologie polovodičové a vrstvé (tenkovrstvé a tlustovrstvé).

Polovodičové senzory se vyrábějí běžnými postupy používanými při výrobě integrovaných obvodů, kde je základem tzv. Si (popř. GaAS) technologie (oxidace povrchu, fotolitografie, epitaxe, iontová implantace, metalizace) [1].

Tlustovrstvé senzory jsou jednodušší na výrobu, mají vysokou mechanickou i elektrickou odolnost a poměrně nízkou cenu. Lze je rozdělit podle typu použitých past na [1]:

- senzory založené na obvodovém principu – zde se používá běžných past a výsledné funkce je dosaženo na základě změn parametrů elektrického prvku, uplatňují se převážně pro měření tlaku, rychlosti, polohy apod.
- senzory založené na vlastnostech past – zde se vedle běžných past využívá také past speciálních (termorezistivní, piezorezistivní atd.) a past citlivých na určitou veličinu (viz Tab. 2.1)

Tab. 2.1: Přehled speciálních past používaných v senzorových aplikacích [1]

SPECIÁLNÍ PASTY:	
<i>termorezistivní:</i> • NTC termistorové pasty, oxidy Mn, Co, Cu, Ni, Fe, Ti, Zn, Mg, Cr, Li • PTC termistorové pasty: na bázi BaTiO₃, TiO₂, VO₂, V₂O₃ • pasty pro RTD na bázi Pt, Ni • nízkoteplotní termistory: RuO₂, (vykazují rovněž magnetorezistivní vlastnosti)	<i>magnetorezistivní:</i> • na bázi Ni
	<i>feromagnetické:</i> • obsahující feromagnetické složky
	<i>pyroelektrické:</i> • polymerní - PVDF
<i>citlivé na vlhkost:</i> • polymerní sloučeniny • hydrotalcitní protonické vodiče • cermetové pasty: SnO₂, ...	<i>piezorezistivní:</i> • cermetové piezorezistivní pasty • PTF: C a Ag polymerní sloučeniny
<i>chemicky citlivé:</i> • pevné elektrolyty: ZrO₂, ... • pasty na bázi oxidů kovů: SnO₂, WO₃, TiO₂, ... • polymery: polyelektrolyty, uhlíkové polymerní vrstvy, polyetheruretan,...	<i>piezoelektrické:</i> • na bázi BaTiO₃ • na bázi PZT (olovo, zirkon, titan), vykazují i feroelektrické vlastnosti • piezoelektrické polymery: PVDF
<i>biocitlivé:</i> • polymerní lože s receptorovými částicemi	další oblasti (např. vysokoteplotní supravodiče, atd.)

Technologie tenkých vrstev zajišťuje u senzorů vysokou přesnost, stabilitu, malou časovou konstantu, spolehlivost, malé rozměry a hmotnost a relativně levnou sériovou výrobu. Touto technologií jsou vytvářeny amorfni, polykrystalické a monokrystalické struktury. Vakuovým napařováním nebo katodovým naprašováním jsou nanášeny vrstvy křemíku, izolantů, kovů a jejich oxidů o tloušťce v rozmezí desetin až jednotek μm na základní vrstvu ze skla, oceli, křemíku nebo plastu. Tvarování vrstvy na substrátu do příslušných obrazců je pak umožněno fotolitografií a selektivním leptáním [1], [6].

2.2 Statické parametry senzorů

Statické parametry popisují chování v časově ustáleném stavu. Na senzor v jeho nejjednodušší podstatě lze pohlížet jako na systém se vstupem $x(t)$ a výstupem $y(t)$. Výstupní energie signálu $y(t)$ je tedy vytvářena energií vstupního signálu $x(t)$ a lze hovořit o aktivním senzoru. Potřebuje-li senzor ke své činnosti další pomocnou energii x_d , pak tento senzor označujeme za pasivní [2].

Obecná rovnice popisující chování aktivního senzoru má tvar

$$y(t) = F(x(t)) \quad (2.1)$$

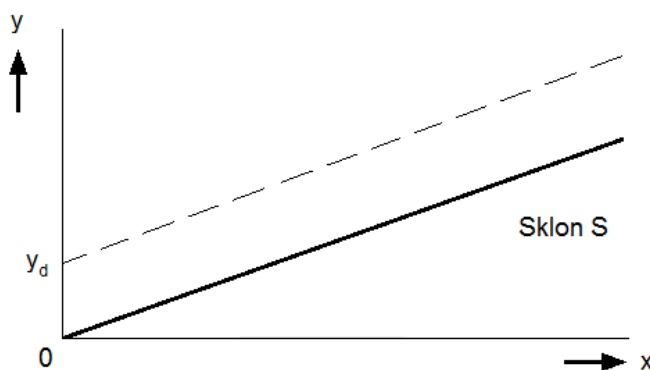
Obecná rovnice popisující chování pasivního senzoru má tvar

$$y(t) = F(x(t) + x_d(t)) \quad (2.2)$$

Převodní charakteristika

Převodní charakteristika definuje převodní vztah mezi vstupní fyzikální nebo biochemickou veličinou a veličinou výstupní [2]. Ideálnímu senzoru by příslušela lineární převodní charakteristika (viz Obr. 2.1) a vztah mezi výstupem a vstupem by vyjadřovala konstanta S definovaná jako citlivost, kterou lze popsat vztahem

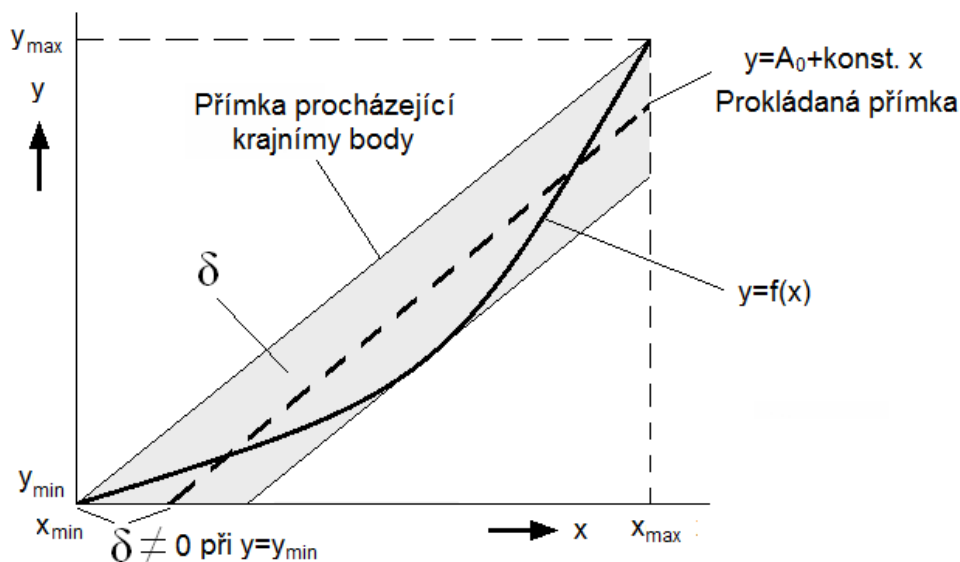
$$y(t) = Sx(t) \quad (2.3)$$



Obr. 2.1: Ideální převodní charakteristika senzoru [2]

Linearita

Linearita senzoru L udává odchylku průběhu výstupní veličiny $y(t)$ od ideálního přímkového průběhu [2]. Pro měření linearity je možné použít referenční přímku procházející minimální a maximální výstupní hodnotou jak je ukázáno na Obr. 2.2.



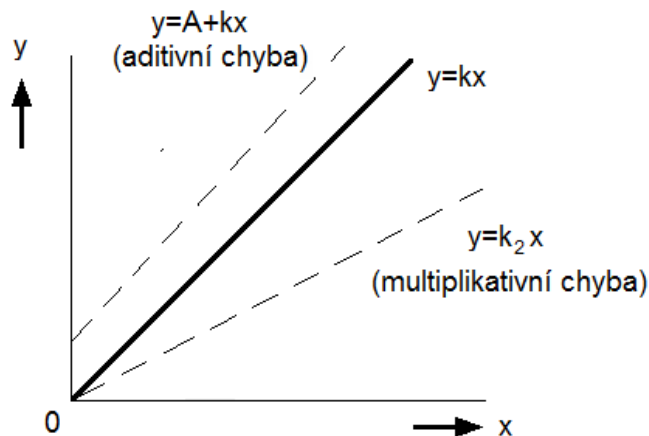
Obr. 2.2: Linearita prvku a aproximace proložením přímkou [2]

Linearitu L lze popsat vztahem:

$$L = 100 \frac{|y(x) + y_r(x)|_{\max}}{y_{\max} - y_{\min}} (\%) \quad (2.3)$$

kde $y_r(x)$ popisuje průběh referenční přímky a $y(x)$ je skutečný průběh výstupní veličiny.

Výstupní signál je ovlivňován i působením dalších parazitních veličin (teplota, tlak, vlhkost atd.), které posouvají výslednou převodní charakteristiku. Aditivní chyba posouvá převodní charakteristiky senzoru o konstantu A_0 . Multiplikativní chyba je ekvivalentní změně citlivosti senzoru, tj. změně konstanty k (viz Obr. 2.3) [2].



Obr. 2.3: Posun převodní charakteristiky vlivem parazitních veličin [2]

Citlivost

Citlivost S udává poměr změny výstupní veličiny senzoru ke změně vstupní veličiny v daném pracovním bodě, to znamená, že citlivost je obecně závislá na rozsahu měřené nebo akční veličiny a udává sklon převodní charakteristiky [2], [1].

Citlivost lze definovat vztahem

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} \text{ v daném pracovním bodě} \quad (2.4)$$

kde Δy je změna výstupní veličiny a Δx změna vstupní veličiny senzoru. Tento vztah platí za předpokladu, že všechny parazitní veličiny jsou konstantní.

Selektivita

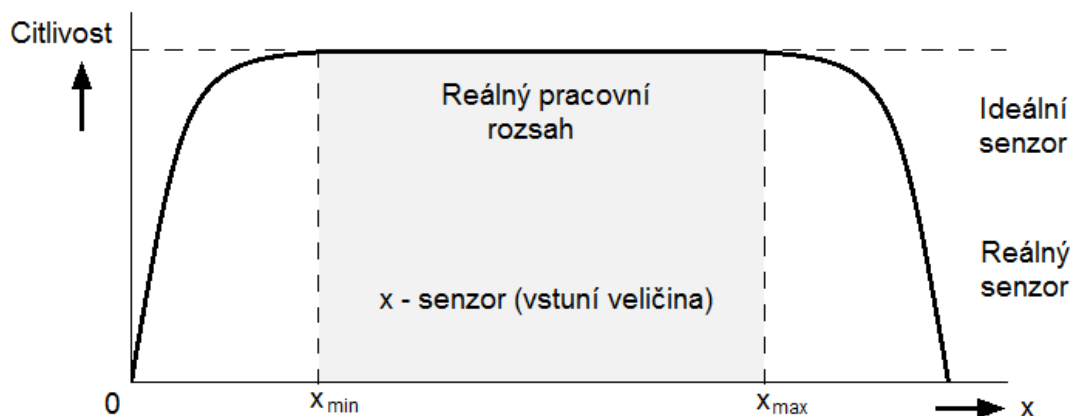
Selektivita S_α označuje citlivost senzoru na jednu fyzikální nebo biochemickou veličinu z více působících, tedy schopnost výběru námi požadované veličiny [2]. Selektivitu lze vyjádřit vztahem

$$S_\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x_\alpha} \text{ v daném pracovním bodě} \quad (2.5)$$

kde Δy je změna výstupní veličiny způsobená změnou vstupní veličiny Δx , která reprezentuje fyzikální nebo biologickou veličinu α .

Pracovní rozsah

Pracovní rozsah senzoru udává rozsah vstupní proměnné ($x_{\max} - x_{\min}$), který vytváří jednoznačně měřitelný výstupní signál [2]. Ideální senzor by mohl teoreticky měřit v rozsahu od nuly do nekonečna. Každý reálný senzor má své limity a pracovní rozsah je omezen. V oblasti mimo pracovní rozsah citlivost senzoru prudce klesá, jak je ukázáno na Obr. 2.4.



Obr. 2.4: Pracovní rozsah senzoru [2]

Rozlišení

Rozlišení R určuje nejmenší možný přírůstek vstupní veličiny, která způsobí detekovatelnou měřenou hodnotu u senzoru. Maximální rozlišení lze pak zapsat vztahem [2]

$$R_{\max} = 100 \frac{\Delta x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} (\%) \quad (2.6)$$

kde $\Delta x_{\min}$ je nejmenší přírůstek vstupní veličiny a $x_{\max} - x_{\min}$ značí rozsah. Průměrné rozlišení je pak dáno jako průměrná hodnota rozlišení v celém rozsahu měřené veličiny.

Jako statické parametry je možné dále zmínit zatěžovací charakteristiku, přesnost, minimální vstupní a výstupní signál, stabilitu, účinnost, šum, hysterezi, výstupní impedanci atd.

2.3 Dynamické parametry senzorů

Měřená i výstupní veličina je funkcí času, se kterým se neustále mění, proto je třeba u senzorů určovat i dynamické parametry. Popisují se nejčastěji lineárními diferenciálními rovnicemi s konstantními koeficienty. Dynamické chování senzoru se v praxi vyjadřuje přenosovou funkcí

$$H(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} \quad (2.7)$$

kde $Y(s)$ a $X(s)$ jsou Laplaceovy transformace výstupní a vstupní veličiny [2].

Protože žádný reálný senzor nemůže vykazovat nekonečně rychlou odezvu, je definována přechodová charakteristika, která udává průběh výstupní veličiny v závislosti na čase při skokové změně vstupní veličiny. Frekvenční charakteristika zase udává závislost přenosu a fázového úhlu na frekvenci. Mezi dynamické parametry dále patří časové odezvy, frekvenční rozsah, časová konstanta atd. [1], [2].

3 Chemické senzory plynů

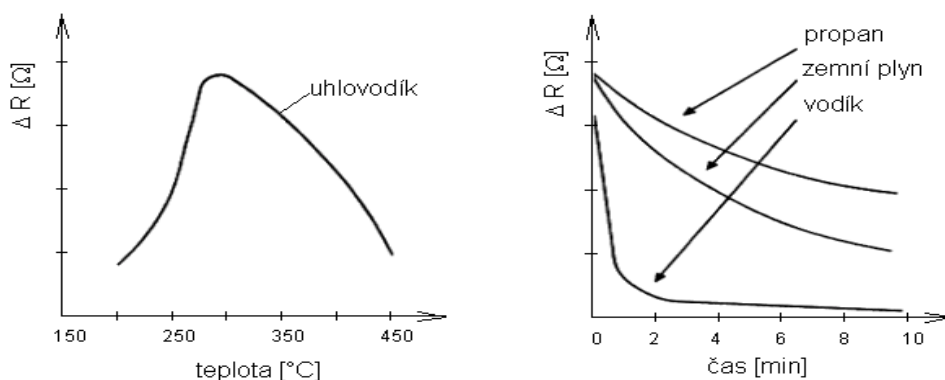
Chemický senzor můžeme definovat jako součástku, schopnou převádět chemickou veličinu na elektrický signál. To je nezbytné k monitorování chemických prvků, ať už z ekologických nebo průmyslových důvodů [1]. Podle způsobu převodu měřené veličiny je možné dělit podle Tab. 3.1. Důležitým parametrem těchto senzorů bývá selektivita, protože málokdy jsme schopni zajistit kontakt pouze s látkou, která má být detekována. Ideální senzor reaguje pouze na jednu chemickou látku a na ostatní je necitlivý. Reakce senzoru záleží na reakčním mechanismu a na vhodnosti použitého aktivního materiálu [2].

Tab. 3.1: Principy, měřené veličiny a typické příklady chemických senzorů [2]

Princip	Měřená veličina	Typický senzor
vodivostní	odpor/vodivost	tenkovrstvý oxidový senzor plynu
kapacitní	kapacita/náboj	polymerový senzor vlhkosti
kalorimetrický	teplo/teplota	pelistor – senzor plynu
gravitační	hmota	piezoelektrický nebo saw senzor
optický	délka stopy, absorpce	IR detektor pro metan

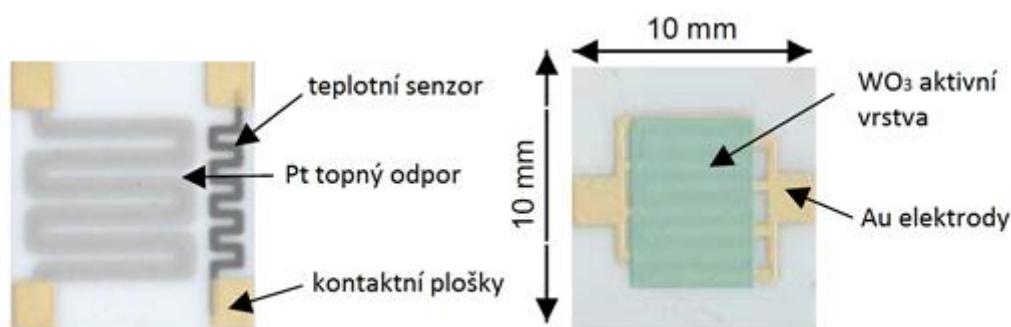
3.1 Chemorezistory

Tyto senzory jsou založeny na principu změny elektrické vodivosti chemicky citlivé odporové vrstvy vlivem působení chemické veličiny (v našem případě plynu). Převážně vlivem chemoabsorpce dochází mezi aktivní vrstvou senzoru a okolním plynem k přenosu elektronů z aktivní vrstvy na plyn nebo opačně a na základě toho mění svoji vodivost. Výsledný odpor je tedy závislý na detekovaném plynu a jeho koncentraci. Celý tento proces je vratný. Chemoabsorpce většinou vyžaduje určitou aktivační energii a proto je obvykle potřeba aktivní vrstvu vyhřívat. Volbou konkrétní teploty lze měnit citlivost pro různé detekované plyny. Běžně se používají teploty v rozmezí od 150 do 600 °C [1]. Na Obr. 3.1 je ukázán příklad změny citlivosti senzoru pro různé teploty při působení uhlovodíku a také časy odezvy pro různé plyny.



Obr. 3.1: Vlevo změna odporu senzoru s teplotou, vpravo časy odezvy pro vybrané plyny [1]

Podle toho, jaký plyn má být senzorem detekován, se pro aktivní vrstvy nejčastěji používají různé oxidy kovů, jako je SnO_2 , ZnO , WO_3 , G_2O_3 , TiO_2 , MoO_3 aj. [2]. Pro zvětšení kontaktní plochy aktivní vrstvy při co nejmenších rozměrech senzoru je ideální vysoká poréznost povrchu. Selektivitu je možné zlepšit kromě volby aktivního materiálu a jeho teploty i použitím polopropustných membrán. Aktivní vrstva bývá vytvářena tlustovrstvou (TLV) nebo tenkovrstvou (TNV) technologií. V případě TLV senzorů se pro podkladový materiál používá korundová keramika Al_2O_3 . Na ní je obvykle vytvořena kontaktní elektrodová struktura s nanesenou aktivní vrstvou a vyhřívací element (heater). Kontaktní elektrodová struktura slouží k měření odporu aktivní vrstvy a bývá realizována dvěma hřebínkovými elektrodami (např. z Au, Pt). Na opačnou stranu substrátu nebo přímo pod kontaktní elektrodovou strukturu je nanesen topný meандр (např. z Pt) a případně i senzor teploty [2], [4]. U všech použitých materiálů je třeba mít na mysli vysokou pracovní teplotu těchto zařízení. Příklad TLV senzoru plynů je ukázán na Obr. 3.2. TNV senzory mají obvykle podobnou strukturu, ale na rozdíl od TLV dosahují mnohem menších rozměrů, s čímž souvisí i nižší nároky na napájení topného elementu.



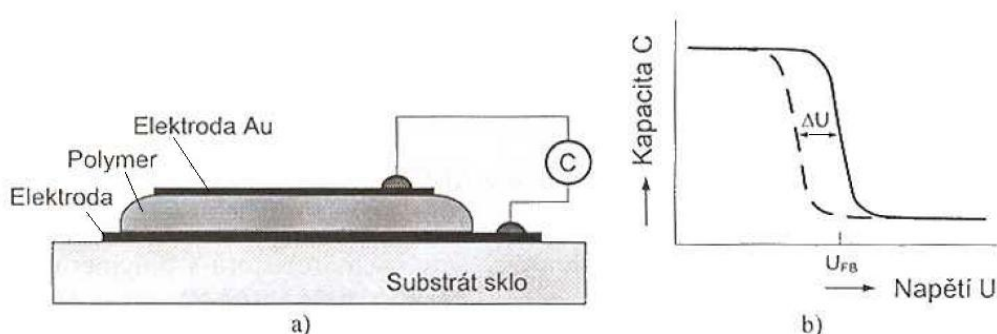
Obr. 3.2: TLV chemický senzor (spodní a vrchní strana) [1]

Konstrukční uspořádání jednotlivých senzorů plynů se může různě lišit, ale princip jejich činnosti však zůstává stejný. Hlavními přednostmi těchto senzorů je jednoduchá konstrukce, vysoká citlivost, nízká cena, malé rozměry, jednoduchý provoz. Hlavním nedostatkem je pak špatná dlouhodobá stabilita [2]. Tento typ snímače bude podrobněji popsán v následující kapitole.

3.2 Chemokondenzátory

Princip činnosti tohoto typu senzorů plynů je založen na měření kapacity. Mezi dvě elektrody je umístěna chemicky citlivá vrstva, která je schopná velmi rychle a reverzibilně pohlcovat složky plynů a par a měnit tak svoji relativní permitivitu ϵ . Výsledné změny kapacity bývají velmi malé, typicky v rozsahu pF, a především závisí na pracovní frekvenci,

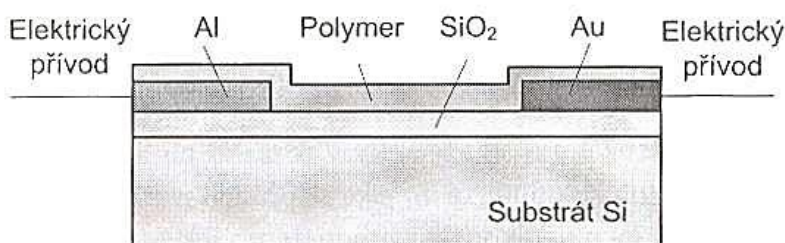
okolní teplotě a vlhkosti. Kvalita kapacitních senzorů je do jisté míry ovlivněna vrstvou dielektrika, stálostí elektrických parametrů v čase, vlastnostmi mikropórů, teplotními součiniteli a aplikovaným prostředím. Pro citlivé vrstvy se využívá absorpčních vlastností tenkých vrstev oxidů Al_2O_3 a TaO_5 připravených anodickou oxidací kovů nebo polymerové vrstvy. Na polymer je napařena polopropustná zlatá elektroda. Uspořádání senzoru je znázorněno na Obr. 3.3. Takto vytvořená sendvičová struktura se používá například pro detekci n-hexanu ve vzduchu. Jako výhody tohoto typu senzorů lze uvést mechanickou odolnost, rychlost odezvy, malé rozměry. Naopak vytknout lze teplotní závislost a náchylnost na oxidaci elektrod [2], [14].



Obr. 3.3: Chemokondenzátor: a) struktura, b) typická převodní charakteristika [2]

3.3 Chemodiody

U Shottkyho přechodu pn se projevuje citlivost elektrických charakteristik na působení chemické veličiny. Činnost některých katalytických kovů, jako například palladia a platiny, je ovlivňována přítomností chemických veličin na jejich povrchu, tzn. pro Shottkyho diodu lze použít kovovou elektrodu (např. platinu) a oxidovou elektrodu (TiO_2 , ZnO). Činnost vodivých polymerů se mění při přítomnosti organických par. Této skutečnosti lze využít u Shottkyho diod, kde jedna elektroda je z kovu, např. zlata, a druhá polymerového polovodiče typu p, jak je ukázáno na Obr. 3.4 [2].



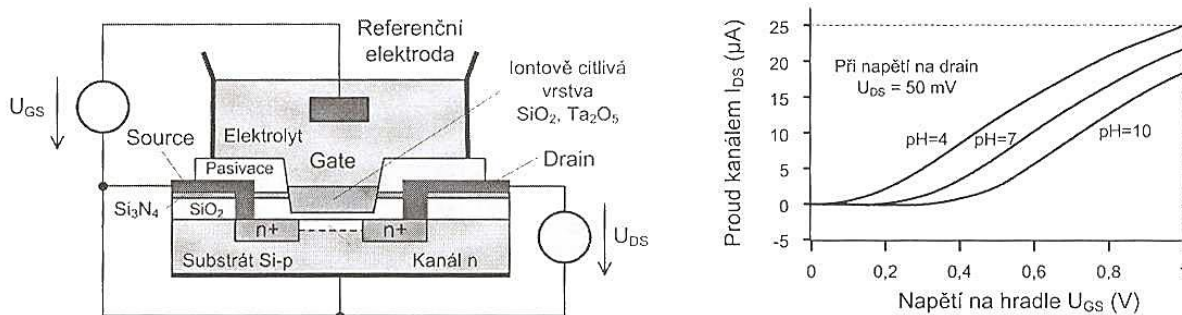
Obr. 3.4: Struktura organické chemiodiody [2]

3.4 Chemotranzistory

Pracují na podobném principu jako chemodiody a vycházejí ze struktury MOS, kde zejména proud kanálem I_D (popř. napětí na hradle U_G) je závislý na vlivech okolního prostředí. To je zase způsobeno závislostí výstupní práce na vlastnostech okolního prostředí. Výhodou chemotranzistorů oproti chemorezistorům je nízký šum a větší hodnota odstupu signál/šum. Většina variant senzorů MOSFET se liší pouze technologickými změnami na hradle tvořeného chemocitlivou vrstvou. Všechny tyto senzory jsou na křemíkovém substrátu s emitorem i kolektorem realizovaným difuzí a pokryté tenkou nebo tlustou vrstvou oxidů [2], [4].

Hlavní typy senzorů MOSFET jsou [2]:

- GASFET - senzor plynů (Gas FET)
- OGFET - senzor plynů (Open Gate FET)
- ADFET – senzor polárních plynů (Adsorption FET)
- SAFET – senzor polárních plynů (Surface Accessible FET)
- CFT – senzor plynů (Charge Flow Transistor)
- ISFET – senzor iontů a pH (Ion Sensitive FET), (viz Obr. 3.5)

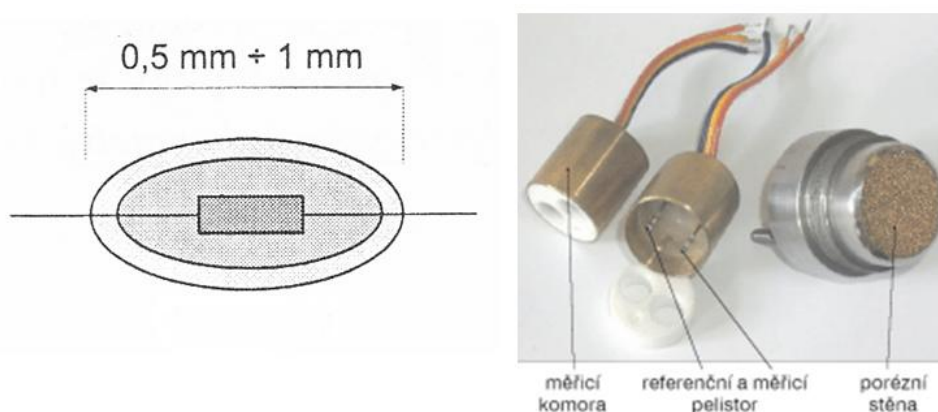


Obr. 3.5: Senzor ISFET a jeho převodní charakteristika [2]

3.5 Teplotní chemické senzory

Teplotní chemické senzory detekují teplo, které je uvolňováno nebo naopak absorbováno při chemické reakci. Lze je rozdělit na senzory pyroelektrické a kalorimetrické. Při pokrytí pyroelektrického materiálu vrstvou látky, která se vlivem absorpce plynů ohřívá, se tento materiál polarizuje a měřené napětí je úměrné koncentraci plynu. U kalorimetrických senzorů se zase koncentrace plynů měří jako uvolněné teplo při řízené chemické reakci mezi senzorem a plynem. Pro dosažení pracovní teploty nutné k požadované reakci je potřeba použít katalyzátor. Protože k reakci dochází na povrchu katalyzátoru, dodává se teplo přímo do katalyzátoru a změna teploty pro reakci se měří přímo v katalyzátoru. Nejvíce používané jsou tzv. pelistory (viz Obr. 3.6). Klasická konstrukce vychází z platinového drátku

(vyhřívání) procházející skleněnou kuličkou (cca 1 mm), na kterou se nanese katalyzátor. Pt drátek pak slouží i jako teplotní čidlo. Teplotně odolná pouzdra se vyrábí z keramiky na bázi oxidu hlinitého, jako katalyzátor slouží nejčastěji paladium, platina, rubidium a rhodium. Modifikováním složení je možné zvýšit selektivitu senzoru. K vyhodnocení údajů z pelistoru se běžně provádí pomocí tzv. Wheatstonova můstku, kde je do druhé větve zapojen stejný pelistor, ale bez aktivního povrchu. Toto zapojení je výhodné pro redukci rušivých vlivů způsobených změnou okolní teploty, průtoku plynu nebo tepelné vodivosti plynu. Oba pelistory jsou umístěny ve společné komoře z porézního kovu. Měření lze provádět ve dvou pracovních režimech - izotermním a neizotermním. Při izotermním režimu je teplota citlivého prvku udržována konstantní, napájení musí být tedy automaticky upravováno. Koncentraci měřeného plynu pak určíme ze spotřebovaného výkonu pro ohřev prvku. V neizotermním režimu dochází v přítomnosti hořlavého plynu ke spalování na citlivém povrchu pelistoru, což způsobí změnu odporu způsobující výkyv rovnováhy v diagonále měřicího můstku. Můstek může být napájen konstantním napětím nebo proudem, kdy první možnost se volí spíše u přenosných zařízení s požadavkem na nízkou spotřebu. Pelistory je potřeba kalibrovat pro konkrétní plyny, podle tabulky udávané výrobcem. Pelistor nedokáže rozlišit jednotlivé složky ve složitější plynné směsi, ale protože je většinou používán z bezpečnostních důvodů pro detekci hořlavých látek (benzen, metan, etylen, propan, toluen, vodík atd.) není tato jeho vlastnost kritická. Pelistory mají i při nepřetržitém provozu velmi dlouhou životnost při zachování provozní spolehlivosti a citlivosti [2], [12], [14].

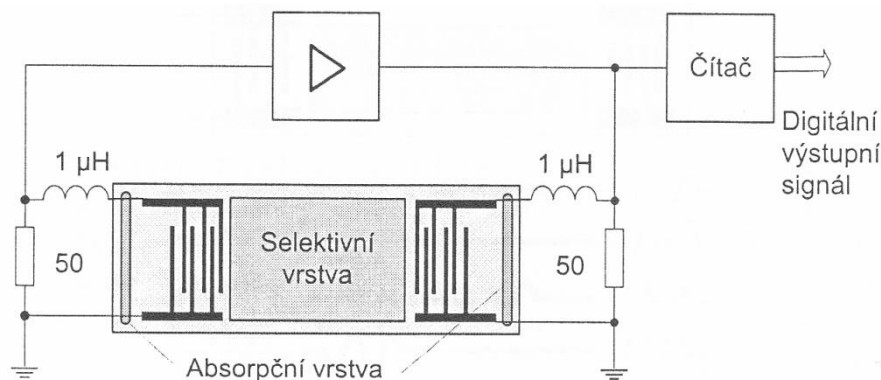


Obr. 3.6: Příklady provedení pelistorového senzoru [2]

3.6 Gravimetrické chemické senzory

Princip činnosti je založen na změně hmoty při chemické reakci citlivého materiálu. To můžeme zaznamenat například změnou frekvence. Těmto sensorům se pak říká krystalové hmotnostní a jsou tvořeny křemenným výbrusem, na který je nanesena vrstva vhodného absorbentu. Při změně hmoty o Δm se pak frekvence oscilátoru, do jehož obvodu je krystal zapojen, změní o hodnotu Δf . Tyto senzory pracují na frekvenci 1 MHz až 20MHz a jsou charakteristické svojí vysokou citlivostí. Podobně fungují i senzory SAW (Surface Acoustic

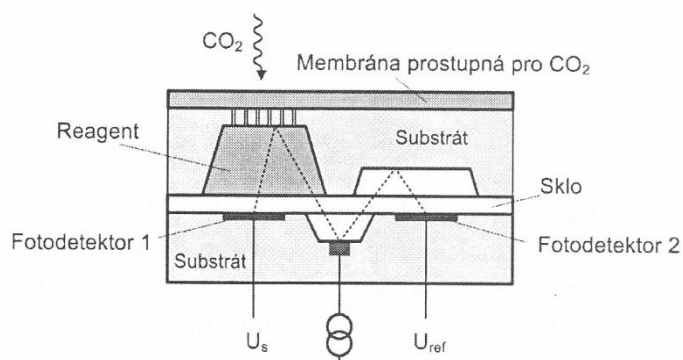
Wave), které ale pro změnu využívají šíření akustické vlny po povrchu vhodné chemicky citlivé vrstvy. Vlny se šíří od zdroje, přes aktivní vrstvu, ve které se utlumí v závislosti na koncentraci okolního plynu, a poté jsou zachyceny na přijímači (viz Obr. 3.7) [2], [4]. Protože tyto senzory pracují na mnohem vyšším kmitočtu (GHz), na rozdíl od krystalových dosahují ještě vyššího rozlišení. Je možné jimi detekovat přítomnost plynů s koncentrací menší než 100ppb, tj. 100mg v 1 t plynu nebo změnu hmotnosti o 10^{-9} až 10^{-15} g [2].



Obr. 3.7: Blokové zapojení senzoru SAW ;s interdigitálními strukturami [2]

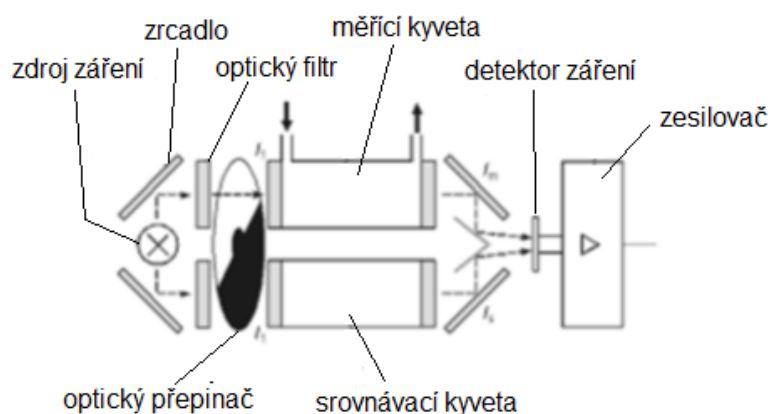
3.7 Optické chemické senzory

Do skupiny optických senzorů je možné zařadit přístroje, v nichž je určitým způsobem ovlivňováno elektromagnetické záření v ultrafialové, viditelné či infračervené oblasti. Princip činnosti je založený na změně vlastností záření, jež prochází látkou (reagentem), která je schopna reagovat s analyzovanou chemickou látkou. Průchodem světelného záření zkoumaným plynem dochází k modulaci a měří se pak výsledný útlum nebo polarizace. Jako zdroj světla se používá LED dioda (popřípadě polovodičový laser). Záření prochází dvěma pracovními komorami. Jedna z nich je referenční neměnní optické vlastnosti, druhá je vyplněná zkoumaným plynem. Výsledný signál se vytvoří porovnáním signálů z fotodetektorů (PIN diody, fotodiody, fototranzistory) snímajících záření z obou komor. Ukázka optického senzoru pro detekci CO_2 je na Obr. 3.8. Senzory jsou vhodné například do hořlavých či explozivních prostředí [1], [2], [4].



Obr. 3.8: Optický senzor plynu CO_2 [2]

Pro určení koncentrace plynů optickou metodou je na trhu k dispozici množství analyzátorů. Nejjednodušší uspořádání představuje jednopaprskový fotometr, určený pro nenáročné aplikace, protože jakékoliv kolísání intenzity zdroje záření a citlivosti detektoru způsobí chybu měření. Tyto nedostatky odstraňuje dvoupaprskový fotometr, u kterého již dochází k porovnání intenzit dvou paprsků, z nichž jeden je měřicí a druhý referenční. Schéma uspořádání dvoupaprskového fotometru je na Obr. 3.9. Zdroj světla i detektor je společný pro oba paprsky, protože se tím zmenšují chyby způsobené kolísáním intenzity světla a citlivosti detektoru. V tomto případě však musí docházet ke střídavému přerušování obou paprsků. To lze například realizovat použitím rotační clony. Na výstupu z detektoru vzniká časově proměnný signál, jehož amplituda je úměrná rozdílu zářivých toků v obou optických drahách a kmitočet souvisí s rychlostí otáčení clony a s počtem výřezů. Při užití společné kyvety je možné vyloučit vliv znečištění okének nebo měřené směsi, pak je ale nutné odlišit vlnovou délku měřicího a referenčního paprsku pomocí optických filtrů [12].



Obr. 3.9: Dvoupaprskový fotometr [12]

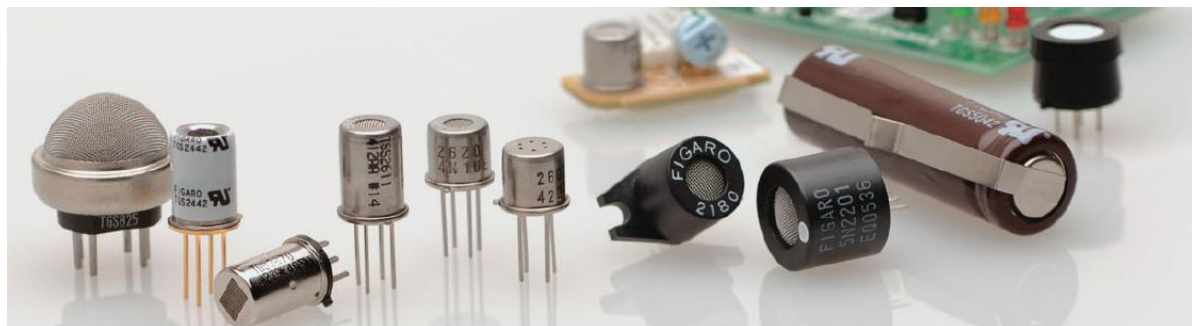
4 Chemorezistory

Přestože byly zmíněny již dříve, tato práce je zaměřena právě na chemorezistory, proto jim bude věnována celá následující kapitola, kde bude podrobněji objasněn jejich princip činnosti, parametry a metody, jakými je lze ovlivňovat.

V současnosti jsou k dispozici velice přesné a sofistikované metody analýzy plyných směsí, jako jsou spektroskopie, chromatografie, optické metody nebo jejich kombinace. Tyto techniky však vyžadují drahé a rozměrné přístroje a zkušenou obsluhu. Oproti tomu chemorezistory mohou dosahovat miniaturních rozměrů (možnost umístění například ve spalovacích motorech), jsou lehké, přenosné, energeticky nenáročné a z důvodu obrovského rozšíření polovodičové technologie především levné. I přes tyto vlastnosti mohou dosahovat velmi přesných výsledků i s nezaškolenou obsluhou nebo pracovat online. Navíc mohou tvořit složitější systémy jako sensorová pole. Jsou založeny na změně fyzických a chemických vlastností použitého aktivního materiálu při kontaktu s různými plyny. Pracovní teplota těchto senzorů je volena podle detekovaného plynu a použitého materiálu, obvykle v rozmezí od 150 do 600 °C, někdy i více. Mezi hlavní nevýhody těchto senzorů patří jejich nedostatečná selektivita a časová nestabilita, které jsou popsány dále. Ke zlepšení těchto vlastností se uplatňují nové oxidy kovů, cyklování pracovní teploty, různé katalické filtry a dopanty.

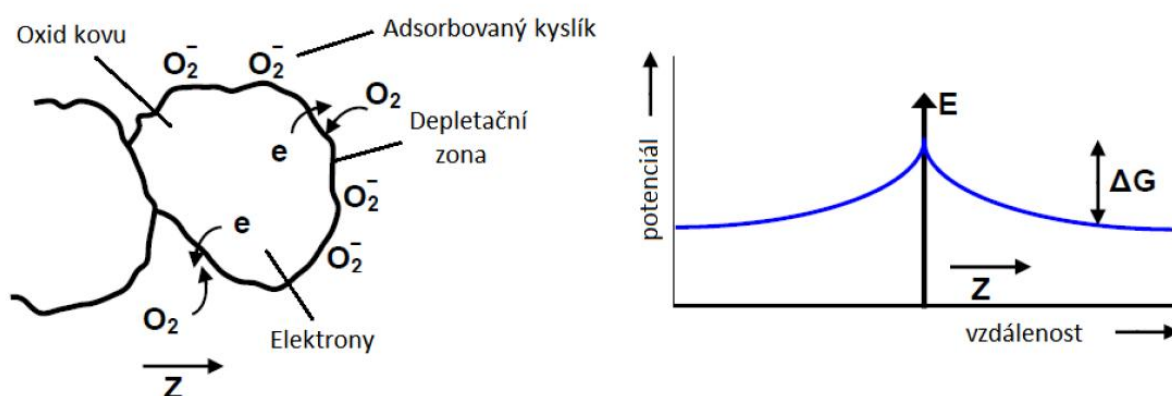
4.1 Základní principy činnosti

V roce 1938 Wagner a Haufler [3] zjistili, že atomy a molekuly okolního prostředí reagují s povrchem polovodiče a mění tak jeho vlastnosti včetně vodivosti. Později vznikly další studie na toto téma, až v roce 1970 Taguchi [3] aplikoval tento objev na senzor plynu a zkonstruoval tak první chemorezistor. Nejvhodnější polovodiče pro tyto aplikace jsou oxidy kovů, které na rozdíl od jiných polovodičů, v kterých probíhají při zahřívání a kontaktu s plynem nevratné změny a vytvářejí stabilní oxidovou vrstvu, proces navázání kyslíku na povrch oxidu kovů je vratný. Hlavním průkopníkem a výrobcem tohoto typu senzorů se stala v 70. letech japonská firma Figaro Engineering Inc. (viz Obr. 4.1). Jejich produkt využívající vlastností oxidu kovu byl také nazýván jako „Taguchi“ senzor, pojmenován podle vynálezce SnO₂ senzoru.



Obr. 4.1: Ukázka senzorů firmy Figaro Engineering Inc. [7]

Hlavní vliv na funkci senzoru nesou povrchové reakce polovodiče. Základem je adsorpce (přichycení na povrchu), absorpce (vnikání do objemu) a chemisorpce (vznikání pevných chemických vazeb, redoxní reakce) molekul plynu nebo páry s pevnou látkou aktivní vrstvy a tím změna její vnitřní a povrchové vodivosti (odporu) aktivní vrstvy[4]. Přenos elektronů je znázorněn na Obr. 4.2. Vznikající kyslíkové ionty, adsorbovaného z rozhraní plyn/polovodič, odsávají elektrony z objemu polovodiče. Kyslík tak představuje jakousi past pro elektrony z objemu. V případě polovodiče typu N, jako je například SnO_2 , jsou elektrony čerpány z ionizovaných donorů skrze vodivostní pás. Snižuje se hustota nosičů náboje u povrchu a vzniká potenciálová bariéra ΔG , která omezuje další přenos náboje. Jak roste povrchový náboj, brání adsorbování dalšího kyslíku. Adsorpční rychlost zpomaluje, protože náboj musí projít do objemu přes rostoucí povrchovou bariéru a polovodič tak saturuje už na poměrně nízké úrovni. Tento děj zvyšuje výsledný elektrický odpor aktivní vrstvy [3], [13].



Obr. 4.2: Přenos elektronů mezi adsorbovanými molekulami a polovodičovým povrchem[4]

Při teplotách mezi 300-500 °C může být polovodičový oxid použit jako na plyn citlivý rezistor k monitorování jakýchkoliv plynů, které v reakci s povrchem vyvolají změnu povrchového náboje. Například v přítomnosti reaktivního oxidu uhelnatého proběhne uvedená reakce [3]:



Koncentrace kyslíkových iontů na povrchu tak může poklesnout. Stejně tak také může vodivost růst v důsledku redukce výšky povrchové potenciálové bariéry a tloušťky ochuzené vrstvy. Vztahy mezi koncentrací donorů N_D , tloušťkou ochuzené vrstvy d_{sc} , nábojem Q_s spojeným s povrchovým výskytem kyslíku a výškou potenciálové bariéry ΔG jsou následující [3]:

$$d_{sc} = Q_s / N_D e \quad (4.2)$$

$$\Delta G = Q_s^2 / 2\epsilon_0 \epsilon N_D \quad (4.3)$$

V případě polovodiče typu P, adsorbovaný kyslík působí na povrchu jako akceptor, odsávající elektrony z valenčního pásu a zvyšuje koncentraci nosičů náboje (děr) na rozhraní. Jakýkoliv pokles koncentrace kyslíkových iontů na povrchu oxidu (například obdobnou reakcí jako 4.1) tak okamžitě způsobí pokles koncentrace nosičů náboje a tudíž roste elektrický odpor materiálu [3].

Na základě předchozích odstavců je tedy možné materiály klasifikovat jako N-typ nebo P-typ podle toho, zda jejich odpor při vystavení redukčnímu plynu klesá nebo naopak roste. Odpor některých polovodičových oxidů také reaguje při kontaktu s oxidačním plynem, jako je třeba chlór a oxid dusičitý. Je velmi nepravděpodobné, že tyto plyny budou na povrchu reagovat s kyslíkovými ionty, mnohem pravděpodobněji proběhne chemisorpce jako je [5]:

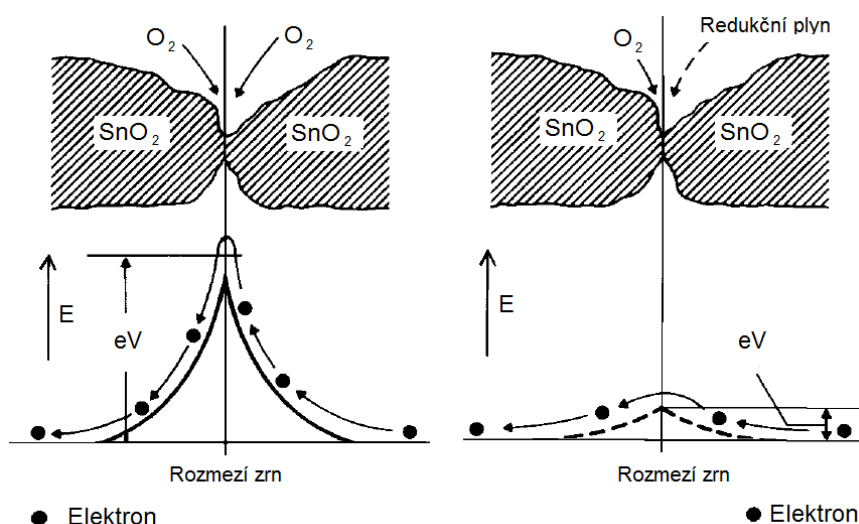


Na základě těchto reakcí je možné předpokládat, že odezva na oxidační plyny bude opačná než u redukčních plynů a to stejně, jako je uvedeno v Tab. 4.1.

Tab. 4.1: Vliv redukčního a oxidačního plynu na polovodičový oxid typu P a N [5]

Materiál	Redukční plyn	Oxidační plyn
N-typ	Odpor klesá	Odpor roste
P-typ	Odpor roste	Odpor klesá

Nejčastěji používaným oxidem kovu pro chemorezistory je oxid cíničitý (SnO_2). Když je oxid kovu jako je SnO_2 ve vzduchu zahřátý na vysokou teplotu (i několik set stupňů Celsia), adsorbuje na svém povrchu záporný náboj, jak bylo popsáno výše. Poté donorové elektrony přejdou do adsorbovaného kyslíku a zanechají po sobě oblast kladného prostorového náboje. Vytvořený povrchový potenciál slouží jako bariéra proti toku elektronů jak je ukázáno na Obr. 4.3.



Obr. 4.3: Model potenciálové bariéry ve vzduchu (vlevo) a přítomnosti redukčního plynu (vpravo) [10]

Elektrický proud v senzoru protéká skrze jednotlivé SnO₂ krystaly, na jejichž rozhraní vytváří adsorbovaný kyslík potenciálovou bariéru, která brání nosičům náboje ve volném pohybu. Elektrický odpor aktivní vrstvy senzoru tedy odpovídá velikosti této potenciálové bariéry. Po vystavení deoxidačnímu plynu, povrchová hustota záporně nabitých atomů kyslíku klesá a společně s ní také bariéra na rozhraní a to vede k celkovému poklesu odporu aktivní vrstvy senzoru (Obr. 4.3, vpravo). Tento vztah mezi odporem senzoru a koncentrací plynu může být vyjádřen rovnicí [3]:

$$R = AC^{-\alpha} \quad (4.5)$$

kde R je elektrický odpor senzoru, A a α jsou konstanty a C je koncentrace plynu.

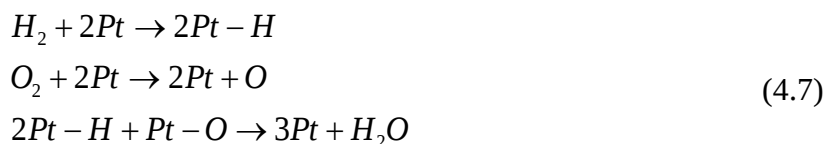
Na základě mechanismů vyvolávajících změnu vodivosti polovodičového oxidu v závislosti na složení plynu, kterému jsou vystaveny, je patrné, že charakteristiky plynových senzorů budou silně ovlivněny volbou materiálu aktivní vrstvy. V chemorezistorech, pracujících do teplot okolo 500 °C, používaných k detekci škodlivých plynů v ovzduší, je nejvíce využívaným materiálem oxid cíničitý. SnO₂ senzory, běžně využívány v poplachových systémech, však trpí podstatným nedostatkem selektivity. Mnoho redukčních plynů, ale také třeba zvýšená relativní vlhkost, tak může způsobit nárůst vodivosti senzoru. Tato nežádoucí vlastnost vedla k omezení komerčního využití SnO₂ senzorů a bylo nutné vyhledat vhodnější oxid se specifickou odezvou. Protože odezva závisí na kombinaci elektrických a katalytických vlastností, různé materiály nám poskytují širokou škálu chování a je tak možné vytvořit senzor se specifickými vlastnostmi. Dopováním struktury oxidu jinými ionty kovu je možné upravit elektrické vlastnosti a přidání druhé povrchové vrstvy oxidu umožňuje modifikaci katalytických vlastností. Pokud je dostatečný poměr mezi objemem a povrchem oxidu může být působením redukčního plynu polovodič úplně přeměněn z N-typu na P-typ. Snižuje-li se na povrchu hustota iontů kyslíku, mění se poměr nosičů náboje až do bodu, kdy díry přestávají být majoritními nosiči a tuto roli přebírají elektrony. Tento jev byl prokázán s různými plyny na různých oxidech [3], [5].

4.2 Katalyzátory

Chemosenzory běžně využívají katalyzátory aplikované na povrchu polovodičového oxidu pro urychlení reakcí s detekovaným plynem a tedy pro zvýšení citlivosti senzoru. Katalyzátor snižuje aktivační energii, urychlí tak chemickou reakci bez toho, aby v něm samotném proběhly změny. Například platinu lze uplatnit jako katalyzátor při oxidaci vodíku. Reakce bez použití platiny by proběhla následovně [3]:



Reakce popsané dvěma prvními rovnicemi vyžadují velký přísun energie a neproběhnou tedy při pokojové teplotě. Při použití platiny jako katalyzátoru jsou procesy následující [3]:



V tomto případě již dostačuje minimální vstupní energie. Molekuly vodíku adsorbované na povrchu platiny vytvoří vazby Pt-H. Platina efektivně oddělí molekuly vodíku, které se mohou posléze snadno navázat. To znamená, že celková aktivační energie reakce je velmi nízká a reakce proběhne i při relativně nízké teplotě. Katalyzátor tak sníží celkovou dobu odezvy senzoru [3].

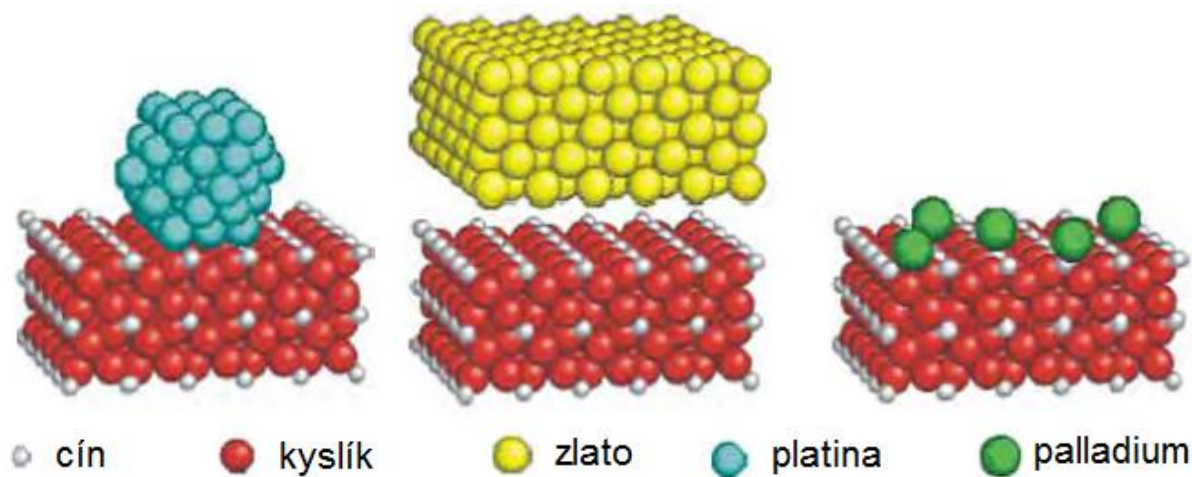
Volba katalyzátoru ovlivňuje finální selektivitu senzoru. V ideálním případě katalyzátor urychluje oxidaci pouze požadovaných plynů, bohužel tohoto se v praxi jen obtížně dosahuje. Přesto k určitému zlepšení selektivity dochází. K dobrým výsledkům také dochází při použití sensorového pole s odlišnými katalyzátory. Dnes nejvíce používanými polovodičovými materiály pro chemorezistory jsou SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 , WO_3 , atd., přesto lze jejich vlastnosti zlepšit, zavedením vhodných aditiv, které zvyšují jejich citlivost a selektivitu a snižují čas odezvy a provozní teplotu aktivní vrstvy. Pro zvýšení selektivity a citlivosti se jako katalyzátory nejvíce používají kovy jako platina (Pt), palladium (Pd) nebo zlato (Au). Přidáním dalších prvků jako Lanthan (La) nebo Antimon (Sb) pozmění především úroveň dopování, což vyvolá posun Fermiho hladin a změnu rovnováhy nosičů náboje. Přidání různých prvků kovu do různých polovodičových materiálů zlepší citlivost senzoru pro různé plyny, vždy se však jedná o konkrétní případ. V Tab. 4.2 jsou shrnuty nejčastěji používané polovodičové materiály pro aktivní vrstvu senzoru a spolu s vhodným aditivem pro detekci konkrétního plynu [3].

Tab. 4.2: Polovodičové materiály pro detekci plynů [3]

Detekovaný plyn	Katalyzátor / Polovodič
CO	Ag/ WO_3 , Fe_2O_3 , Pd/ SnO_2
CH_4	Pt/ SnO_2 , Pd/ SnO_2
H_2	Pt/ SnO_2 , Pd/ SnO_2 , Pt/ TiO_2 , Nb/ TiO_2
NH_3	WO_3 , Ag/ WO_3 , Pt/ TiO_2
O_2	In_2O_3 , Pd/ SnO_2 , Nb/ TiO_2 , TiO_2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Pt/ TiO_2 , Pd/ SnO_2 , Nb/ TiO_2 ,
NO_2	WO_3 , Pd/ SnO_2 , In_2O_3 , LaFeO_3 , Pt/ SnO_2

Obecně odporové nebo vodivostní senzory nedokáží identifikovat neznámý plyn nebo směs plynů, protože nejsou ve své podstatě selektivní. Tyto senzory a zejména ty pro detekci redukčních plynů, obvykle reagují na celou řadu sloučenin. Tato vlastnost je o to kritičtější při výskytu jedovatých plynů, výbušnin, přísad do potravin a všude jinde, kde rychlost a přesnost detekce může ovlivnit lidské zdraví. Jedna z metod jak maximalizovat selektivitu je sestavit pole senzorů s odlišnou citlivostí na různé plyny a řešením série simultánních rovnic odvodit koncentraci požadovaného plynu. Podstatné je, aby senzorové pole poskytovalo specifickou odezvu pro každý detekovaný plyn. Při konstrukci je možné uplatnit několik metod: odlišné materiály aktivní vrstvy, katalyzátory, filtry a teplotní modulaci. Cílový plyn může být rozpoznán a kvantifikován tak dlouho dokud je přítomen, obtížnější je však jak rozlišovat mezi dynamicky se měnící směsí plynů, což bývá v praxi běžná situace [3].

Další důležitým jevem je, že kovová aditiva mohou také upravit kinetiku růstu. Bylo například zjištěno, že přidavek platiny a palladia může vyvolat významné změny v kinetice růstu nano-struktury oxidu cíničitého. Čím vyšší byla koncentrace aditiv, tím nižší byla výsledná velikost zrn. Naproti tomu příměsi zlata nezpůsobily žádné významné změny. Množství a rozložení příměsi je jedním z parametrů ovlivňujících citlivost senzoru. Obr. 4.4 schematicky znázorňuje rozložení některých aditiv v SnO_2 (vlevo: povrchové seskupení, shluk Pt atomů na povrchu SnO_2 , *uprostřed*: struktura příměsi Au stejně velká jako SnO_2 , vpravo: atomicky rozptýlený kov, několik samostatných Pd atomů na povrchu SnO_2). Všechny tyto modely rozložení pak mají vliv na reakční mechanismy a ovlivňují tak vlastnosti senzoru [3].



Obr. 4.4: Schématické znázornění rozložení příměsi v materiálu aktivní vrstvy [3]

4.3 Charakteristiky chemorezistoru

U chemosenzorů je nutné sledovat celou řadu vlastností. Citlivost senzoru se mění s teplotou a to pro různé plyny a použité oxidy. Na teplotě také silně závisí rychlost odezvy (při vyšších teplotách je kratší), proto změna okolní teploty může mít nežádoucí vliv na

vlastnosti senzoru. Převodní charakteristika chemorezistorů je nelineární. Dalším společným rysem je, že vodní pára ovlivňuje vodivost vzduchu a citlivost na jiné plyny, je tedy značnou výhodou, můžeme-li monitorovat vlhkost vzduchu. Další možností je použít materiál méně závislý na okolní vlhkosti anebo také kompenzovat tuto závislost určením charakteristik pro různé hodnoty okolní vlhkosti. Cílem popisu je stanovit optimální provozní podmínky a umožnit reprodukovatelnost měření. To zahrnuje stanovit rozpětí a stabilitu operačních parametrů různých senzorů pro různé provozní podmínky. U většiny polovodičových součástek, dochází k odchylkám při měření charakteristik, z důvodu přítomnosti stopových nečistot ovlivňujících chemické i fyzikální vlastnosti polovodiče. Povrchové reakce, na kterých jsou chemorezistory založeny, lze ovlivnit topografií povrchu aktivní vrstvy. Také technologie a metoda výroby může mít vliv na charakteristiky senzoru, o to více používáme-li katalyzátory, kde je pak rozhodující množství aditiv a metoda zavádění [5], [3].

Provozní teplota chemorezistoru

Charakteristiky jakéhokoliv polovodičového senzoru jsou teplotně vysoce závislé a měření s nimi by mělo být prováděno pro různé teploty. U některých senzorů, obzvláště při nízkých teplotách, trvá poměrně dlouhou dobu, než se vodivost ustálí. Proto musí být měření prováděno při stabilní teplotě po dostatečně dlouhou dobu, při které dojde k ustálení vodivosti citlivé vrstvy. Polovodičové chemické senzory pracují při zvýšených teplotách, existují však i typy určené pro práci při pokojové teplotě, proto je možné říci, že rozsah pracovních teplot chemorezistorů je 25 – 900 °C [3].

Vodivost chemorezistoru

Hlavním měřeným parametrem chemorezistoru je vodivost nebo odpor polovodičového oxidu, ať už tlusté vrstvy, tenké vrstvy, samostatného krystalu či jiné formy. Vzhledem k tomu, že je nepravděpodobné, že vodivost bude konstantní v celém objemu materiálu a že ve skutečnosti je měřen odpor povrchu, je zbytečné určovat absolutní parametry vodivosti nebo odporu [3].

Kalibrační křivka chemorezistoru

Kalibrační křivku získáme, vyneseme-li citlivost senzoru na plyn do grafu v závislosti na koncentraci plynu. Protože provozní teplota může být stanovena z citlivosti a selektivity, není nutné měřit tuto křivku na všech teplotách pro různé senzory a plyny [3].

Výchozí vodivost chemorezistoru

Je definována jako vodivost senzoru v čistém, suchém vzduchu (s výjimkou měření vlivu vlhkosti na vodivost, kde je pak definována jako vodivost v čistém vzduchu s definovaným množstvím vodních par).

Citlivost chemorezistoru

Citlivost senzoru určuje míru změn fyzikálních a chemických vlastností aktivní vrstvy při vystavení měřenému plynu. Pro zvýšení citlivosti je nejběžnější metodou volba optimálního materiálu citlivé vrstvy a optimální teploty. Také proběhly pokusy s nano-strukturou, s cílem dosáhnout co možná největší kontaktní plochy mezi plynem a oxidem. Uvážíme-li, že citlivost senzoru je dána převážně reakcemi na povrchu citlivé vrstvy, budou mít značný vliv i velikost zrn, katalytické filtry a příměsi. Citlivost na danou koncentraci plynu je definována jako $(R_g - R_a) / R_a$, kde R_g je odpor v plynu a R_a je odpor ve vzduchu. Citlivost na plyny (směsi plynů) se měří v celém teplotním rozsahu, plně pak charakterizuje senzor a odvozuje optimální pracovní teplotu [3].

Rychlost odezvy chemorezistoru

Dalším neméně důležitým parametrem senzoru je rychlost odezvy resp. zotavení vodivostního senzoru plynů. Lze ji změřit jako dobu potřebnou pro ustálení změny signálu reagující na změnu koncentrace měřeného plynu [4]. Doba odezvy je běžně definována jako čas potřebný k dosažení 90 % změny z celkové změny rezistivity senzoru a to z důvodu, že odezva je zpočátku velmi rychlá, ale dlouho doznívá, než dojde k ustálení. Tvar křivky se může lišit pro různé plyny. Jedná se o důležitý parametr, neboť může určit použitelnost senzoru, ale zároveň je obtížný na změření. S tímto parametrem souvisí také doba náběhu, což je čas potřebný k ustálení vodivosti, poté co je senzor zahřát na operační teplotu. Toto je podstatné u senzorů pracujících v přerušovaném režimu, které dosahují operační teploty těsně před samotným měřením [3].

Selektivita chemorezistoru

Selektivita je schopnost senzoru rozlišovat mezi jednotlivými látkami a umožnit tak identifikaci konkrétního požadovaného plynu. Právě u chemorezistorů představuje selektivita největší překážku, která je předmětem výzkumu již několik desítek let. Za tu dobu bylo vyvinuto několik méně či více účinných metod ke zvýšení selektivity a stále zůstávají některé problémy v této oblasti nevyřešeny. Možné metody jsou [5]:

A. Vývoj nových materiálů a technologií

- Využití nových kovových oxidů více citlivých na cílové plyny a méně závislých na teplotě a vlhkosti
- Lepší řízení struktury povrchu pomocí nanotechnologie
- Využití nových katalyzátorů/příměsí
- Nové technologie uložení citlivé vrstvy na senzor

B. Alternativní metody analýzy chemických látek

- Metody založené na chromatografii používané k analýze chemických látek

C. Předúprava plynu před měřením

- Využití filtrů plynu
- Využití technik selektivního zakoncentrování plynu

D. Sensorová pole s technikou rozpoznání vzorků

E. Použití senzorů v dynamickém módu

- AC operační mód
- Modulace koncentrace plynu (změna koncentrace nebo průtoku)
- Modulace operační teploty senzoru

Stabilita chemorezistoru

Stabilita je vlastnost, která určuje reprodukovatelnost výsledků měření i po dlouhé době používání senzoru. Aby se zabránilo změnám ve struktuře citlivé vrstvy po opakovaném použití senzoru a stabilita byla tak co největší, procházejí materiály tepelnou úpravou, která zvýší jejich stálost. Během této úpravy jsou oxidy vystavené vysoké teplotě (až 1000 °C) po dobu až 24 hodin. To zvýší jejich stabilitu v budoucích procesech, kdy budou nepřetržitě zahřívány na teploty několik set stupňů °C. Senzor by měl být stabilní v proměnné okolní atmosféře, ale zároveň nestabilní v přítomnosti zkoumaných plynů. Toho se však současně obtížně dosahuje. Pomalé změny ve vlastnostech materiálu (v objemu nebo v blízkosti povrchu) jsou téměř nevyhnutelné. Tyto změny způsobené okolním prostředím nebo teplotou označujeme jako drift. Dobrým příkladem senzoru trpícího tímto problémem je SnO_2 senzor. Pokud zahřejeme SnO_2/Pd senzor z pokojové teploty na provozní teplotu, jeho vodivost prudce vzroste a vytvoří špičku po dobu asi jedné až dvou minut, bez ohledu na to, zda je či není vystaven detekovanému plynu. Může však být i přínosem, protože když odezní, indikuje připravenost senzoru. I když vodivostní špička po pár minutách téměř zmizí, její zbytková vodivost vydrží několik dnů i týdnů po zchladnutí na pokojovou teplotu. Pravděpodobnou příčinou tohoto jevu je adsorpce různých plynů při skladování senzoru při pokojové teplotě. Tato teplota je příliš nízká na oxidaci těchto plynů, a když je poté senzor dostatečně zahřátý, dojde k reakci povrchových iontů s adsorbovaným plynem a vytvoří se "falešný" signál [3].

Dlouhodobé účinky chemorezistoru

Pokud je používán jeden senzor po dlouhou dobu, může u něj docházet ke změně výchozí vodivosti a citlivosti. Tyto změny nám určují jak často je potřeba provádět kalibraci senzoru a kdy je nutná jeho výměna. To lze určit jen po dlouhé době a není známa žádná účinná metoda, jak tento proces urychlit. Je proto vhodné v rané fázi výroby nechat senzory po dlouhou dobu pracovat nepřetržitě i přerušovaně, v plynné směsi i ve vzduchu a určit tak jejich životnost [3].

4.4 Technologie nanášení aktivní vrstvy chemorezistoru

I v této oblasti výroby senzoru je mnoho možností postupu, na kterých pak závisí vlastnosti a použití výrobku. Technologie nanášení aktivní vrstvy by měla poskytnout požadovaný tvar oxidu s odpovídajícím dopováním a s minimálním počtem kroků zpracování. Jak bylo zmíněno dříve, technologii nanášení můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin: tenkovrstvou (napařování, naprašování, chemická depozice z plynné fáze) pro tloušťky v rozsahu většinou 0,005-1 μm a tlustovrstvou (sítotisk, šablonový tisk, popisem [6]) pro tloušťky větší než 1 μm . Žárové nástřiky lze uplatnit pro nanášení vrstev kovů, keramiky a keramiky tenčích než 50 μm [3].

Tenkovrstvé technologie

Tenké vrstvy vznikají nanášením jednotlivých atomů na substrát. Historicky první vakuový systém na realizaci tenkých vrstev zkonstruovali Bunsen a Grove v roce 1852, dnes již je tato metoda široce rozšířena. Úpravami během procesu nanášení lze dosáhnout řady nezvyklých vlastností, kterých by se u jiných technologií dosahovalo jen velice obtížně. V obou případech senzorů (TLV i TNV) je princip měření stejný: chemisorpce a reakce s okolními plyny. U tenkých vrstev je však elektrická vodivost měněna na vnější oblasti vrstvy, která je v kontaktu s plynem, zatímco u tlustých vrstev dochází k modulaci vodivosti v objemu zrn, jejichž povrch je v kontaktu s plynem. Tenké vrstvy jsou syntetizovány z jednotlivých atomů nebo malých skupin atomů. Tyto velice jemné struktury jsou utvářeny na podkladu již během růstu a mohou vést k formování nevšedních materiálů. Většinou se vytvářejí vrstvy do tloušťky 1 μm . V případě chemické depozice z plynné fáze (CVD) jsou předem připravené plynné směsi (prekurzory) zahřívány ve vakuové komoře. Jejich molekuly na povrchu substrátu reagují mezi sebou nebo se rozkládají za vzniku požadovaného materiálu a vytvářejí vrstvu. Těkavé vedlejší produkty jsou pak z reakčního prostoru odstraněny proudem plynu nebo vakuem. CVD se používá obvykle pro tloušťky vrstvy do 1 μm , při teplotách asi 1000 $^{\circ}\text{C}$ a velkém rozsahu tlaků (10^{-6} Pa až atmosférický) [3], [8].

Modernější metoda deponování vrstev SiO_2 je označována zkratkou TEOS. Při této CVD metodě je hlavním prekurzorem „tetra-ethyl-ortho-silicate“ (TEOS). Hlavním rozdílem ve srovnání s CVD využívající silanu a jeho derivátů je ten, že křemíkový atom je v molekule TEOS již obklopen atomy kyslíku. Reakce tedy může probíhat v inertním plynu nebo vakuu. Touto metodou lze připravit vysoce čistý SiO_2 . V případě použití prekurzorů SiH_4 a jeho chlorovaných derivátů jsou atomy vodíku a chlóru zdrojem nečistot v připravené vrstvě. Přídavek kyslíku nebo ozónu v reakční směsi zvyšuje rychlost růstu vrstvy. TEOS se velmi snadno rozkládá vzdušnou vlhkostí, ovšem toxicita a výbušnost TEOS jsou nesrovnatelně nižší než v případě silanu. Reakce probíhá při teplotách 650-850 $^{\circ}\text{C}$ [8].

V případě nanášení odpařením z pevné fáze (PVD) nedochází k žádným chemickým reakcím. Tenké vrstvy jsou vytvářeny kondenzací par pevného materiálu na substrátu. PVD

poskytuje vynikající odolnost vrstev proti opotřebení, výborné rovnoměrné krytí povrchu i v případě výskytu schodků a jiných nerovností. Výběr deponovaných materiálů je omezen rozsahem prvků majících sloučeniny v plynném skupenství a substrát je omezen vysokou teplotou procesu. PVD technologie se zpravidla dělí podle převedení pevné fáze do plynné. U naprašování dochází k vysokoteplotnímu odpaření ve vakuu obvykle pomocí odporového ohřevu. U naprašování je deponovaný materiál zapojen jako katoda a jeho povrch je bombardován ionty pracovního plynu. Atomy deponované látky jsou takto odprašovány z povrchu terče a vytvářejí povlak na substrátu. Existují i další metody PVD jako například magnetronové naprašování, laserová pulzní depozice atd. PVD metody se používají většinou pro tloušťky vrstvy do 1 μm , depozice probíhá při nižších teplotách oproti CVD (150-500 °C) a vysokém stupni vakua (10^{-2} - 10^{-8} Pa). PVD umožňuje nanášet celou řadu materiálů: kovy, slitiny, polovodiče, polymery, směsi, a existuje i široký výběr substrátů [8].

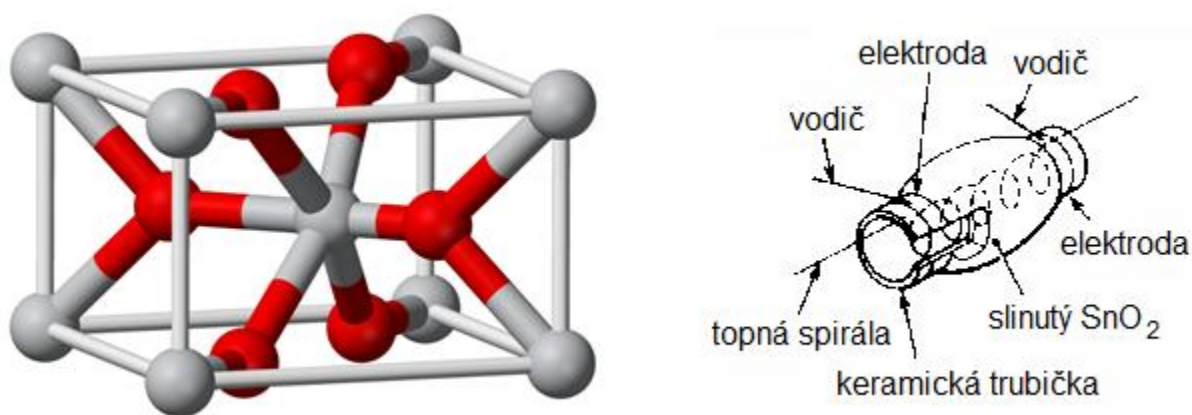
Tlustovrstvé technologie

Tlustovrstvá technologie byla představena před více než třiceti lety a umožňovala kombinovat odlišné technologie. Od té doby došlo k jejímu širokému rozšíření a to i v senzorové technice. Tlusté vrstvy vychází z různých principů založených na fyzikálních a chemických jevech, při jejichž využívání jsou aplikovány tlustovrstvové materiály. Pod pojmem klasické TLV aplikace jsou obecně chápány elektrické obvody vytvořené TLV technologií, které mají jednoznačný elektrický model. Naproti tomu obvody, ve kterých je využit takový děj (fyzikální, chemický,...), při němž je signál šířen jinou cestou než elektrickou, jsou obecně řazeny do oblasti nekonvenčních aplikací tlustých vrstev. Pole nekonvenčních aplikací se v současnosti velmi rychle rozšiřuje a vyvíjí. Důsledkem tohoto vývoje je neustálý nárůst nových aplikací (např. senzory, pojistky, antény apod.). Jednou z metod aplikace tlustých vrstev je sítotisk, kdy je pasta nanášena na substrát (nejčastěji 96% Al_2O_3) přes síto s požadovaným motivem. V případě senzorů jsou pasty tvořeny jemně mletými oxidy kovů či jinými citlivými materiály s malým množstvím skelných frit (pro vazbu k povrchu), katalyzátorů (je-li potřeba) a organickými rozpouštědly (pojí všechny složky, vytváří stabilní suspenzi). Pasty se mimo jiné liší i velikostí částic, pro sítotisk bývají menší než 0,5 μm . Pasta se nanese na substrát přes síto vyrobené z nerezové oceli, polyesteru nebo nylonu napnuté v kovovém rámu. Síto je pokryto UV citlivou emulzí a je vytvořen motiv fotolitografickou metodou. Síto je přibližně 0,5 mm nad substrátem a postupným posunem stěrky je pasta protlačena přes síto až na substrát a následně je motiv vypalován při teplotě kolem 850 °C po dobu 10 minut i déle (celý proces trvá 50 a více minut). Standardní TVL materiály pro odporová topná tělesa nebo vodiče mohou být tisknuty před nebo po citlivé vrstvě senzoru. V případě šablonového tisku se místo síta používá leptaná nebo řezaná šablona (ocelová, bronzová), která se přikládá přímo na substrát [3], [6], [9].

Jednou z nejdůležitějších a rychle rostoucích oblastí aplikace TLV senzorů je detekce a monitoring plynů. Pro tyto aplikace se jako materiály volí polovodičové oxidy, které umožňují, aby chemická reakce probíhala pouze v oblasti povrchových atomů. Pokud povrchové reakce proniknou i do objemu materiálu, mění se odpor celého senzoru. V opačném případě povrchové reakce ovlivní odpor oxidu pouze do tloušťky v řádech několika mikronů. U vysoce porézních oxidů, kdy je plocha povrchu ve srovnání s objemem značná, může však být senzor velice citlivý na složení atmosféry. Účinnost TLV chemorezistorů závisí na takových faktorech jako je povaha reakce na povrchu oxidu, teplota, vlastnosti katalyzátoru, elektrické vlastnosti oxidu a parametry mikrostruktury. Přestože je samozřejmě možné vytvářet na senzoru z polovodičových materiálů i jiné struktury než tlustovrstvé, TLV metody umožňují výrobu drobných zařízení a to za cenu pravděpodobně nižší, než jejich tenkovrstvý ekvivalent. Také poskytují dobrou kontrolu nad tloušťkou a strukturou oxidu, větší odolnost a životnost, ale o něco delší časy odezvy [3].

4.5 Materiály pro aktivní vrstvy chemorezistoru

Primární mechanismus zodpovědný za reakci polovodičového senzoru na změny v okolní atmosféře jsou povrchové reakce. Dopováním vytváříme polovodičové kovové oxidy typu P nebo N, ačkoliv při zvýšení parciálního tlaku kyslíku mnoho materiálů změní své chování z N-typu na P-typ. Z celé řady známých a užívaných oxidů pro chemorezistory je nejpopulárnější oxid cíničitý (viz Obr. 4.5). Zasloužily se o to zejména již zmiňované „Taguchi“ senzory. Senzor se skládá z malé keramické trubičky potažené SnO_2 a vhodným katalyzátorem. Středem vede topná spirála udržující oxid na pracovní teplotě (200-500 °C). Výstupný signál je měřen jako odpor mezi dvěma elektrodami na koncích trubičky. Energetická spotřeba těchto senzorů se pohybuje mezi 0,6 a 1,2 Watty [3].



Obr. 4.5: Molekulární model SnO_2 (vlevo) a Figaro „Taguchi“ senzor (vpravo) [3], [11]

Jiní výrobci nabízejí komerční senzory založené například na $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ nebo In_2O_3 pro detekci sirovodíku. V těchto případech se přistupuje spíše k metodám tenkých vrstev, při

kterých je na senzor spotřebováno méně drahých kovů. Některé polovodičové materiály typu N byly detailně zkoumány pro jejich potenciál detekovat změny parciálního tlaku kyslíku, oxidu uhličitého a jiných stabilních plynů. Takovým polovodičem je třeba oxid titaničitý (TiO_2), který má stejnou strukturu jako SnO_2 a změnou svého elektrického odporu umožňuje kvantifikovat parciální tlak kyslíku. V experimentálních podmínkách se pro tyto účely také používá oxid ceričitý (CeO_2). Nové, relativně jednoduché oxidy kovů jako oxid gallitý (Ga_2O_3) a oxid wolframový (WO_3) představují slibné možnosti využití. Stejně tak i o něco složitější kovové oxidy (např.: SrTiO_3 , BaTiO_3 , BaSnO_3), které byly zkoumány v čisté a dopované formě. Ga_2O_3 je dobře znám pro svou schopnost detekovat hořlavé plyny jako metan, vodík, oxid uhelnatý nebo ozón. Citlivost na metan je však výraznější až při vyšších teplotách a to kolem $800\text{ }^\circ\text{C}$, kdy ale pro změnu klesá citlivost na ostatní hořlavé plyny, proto se pro detekci metanu používá samostatný senzor s teplotou $800\text{ }^\circ\text{C}$. WO_3 a TiO_2 senzory se používají pro detekci oxidů dusíku, ale jejich provozní teploty se mohou výrazně lišit. Citlivost WO_3 senzoru na NO je nejvyšší kolem teploty $300\text{ }^\circ\text{C}$, pro TiO_2 senzor je to kolem $450\text{ }^\circ\text{C}$. WO_3 senzor také umožňuje současné měření NO a NH_3 (čpavku). Tab. 4.3 ukazuje některé nejvíce užívané materiály pro aktivní vrstvy chemorezistorů [3].

Tab. 4.3: Příklady materiálů používaných pro polovodičové senzory plynů [3]

Materiál	Detekovaný plyn
Komerční senzory	
SnO_2	oxid uhelnatý, alkoholy, metan, etan, propan
$\text{SnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	vodík, butan, oxid uhelnatý, propan, etan, metan
TiO_2	kyslík
$\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}$	oxid uhelnatý, uhlovodíky
GaO , 4 wt%Cu	butan, izobutan
Experimentální senzory	
BiFeO_3 , $\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	ethanol, aceton, zemní plyn, benzínové výpary
CeO_2	kyslík
PbPc , 10 wt% RuO_2 , 2 wt%Pd	chlór, oxid dusičitý, vodík, oxid uhelnatý
$\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{3-x}$	fosfan
TiO_2	trimethylamin
WO_3	2-methylpyrazin
ZnO	vodík, fosfan

5 Kyslík

Kyslík je životně důležitá součást atmosférického vzduchu, nutná pro dýchání živých organismů. Obsah kyslíku v suchém vzduchu činí v průměru v průměru 20,931 obj. % nebo 23,135 hmotn. %. Ve volné atmosféře tato koncentrace jen velmi málo kolísá (nevíce jak 0,01 %). Dýcháním a spalovacími procesy se kyslík sice neustále spotřebovává, avšak doplňuje se opět asimilací zelených rostlin na slunečním světle. Celkový obsah kyslíku v zemské kůře, v moři a ve vzduchu se odhaduje asi na 50 hmotn. %; to tedy znamená, že se kyslík účastní na stavbě zemské kůry včetně atmosféry takovým podílem jako všechny ostatní prvky dohromady. Kyslík vyskytující se v přírodě je směsí tří izotopů s hmotnostními čísly 16, 17 a 18. Vlivem kolísání poměru těchto izotopů se nepatrně liší poměrné atomové hmotnosti kyslíku v atmosféře, mořské vodě a pitné vodě [15].

V technickém měřítku se dnes kyslík vyrábí převážně frakční destilací kapalného vzduchu. Kromě toho se ještě značná množství kyslíku vyrábějí elektrolýzou vody. Kyslík připravený zkapalňováním vzduchu zpravidla obsahuje několik procent (průměrně 3 %) argonu, jehož teplota varu je blízká teplotě varu kyslíku. Vyrobený kyslík se uchovává buď ve zkapalněném stavu ve speciálních Dewarových nádobách, nebo plynný v ocelových lahvích. V laboratorních podmínkách lze připravit přesné množství kyslíku buď elektrolýzou, nebo tepelným rozkladem některých kyslíkových sloučenin [15], [16].

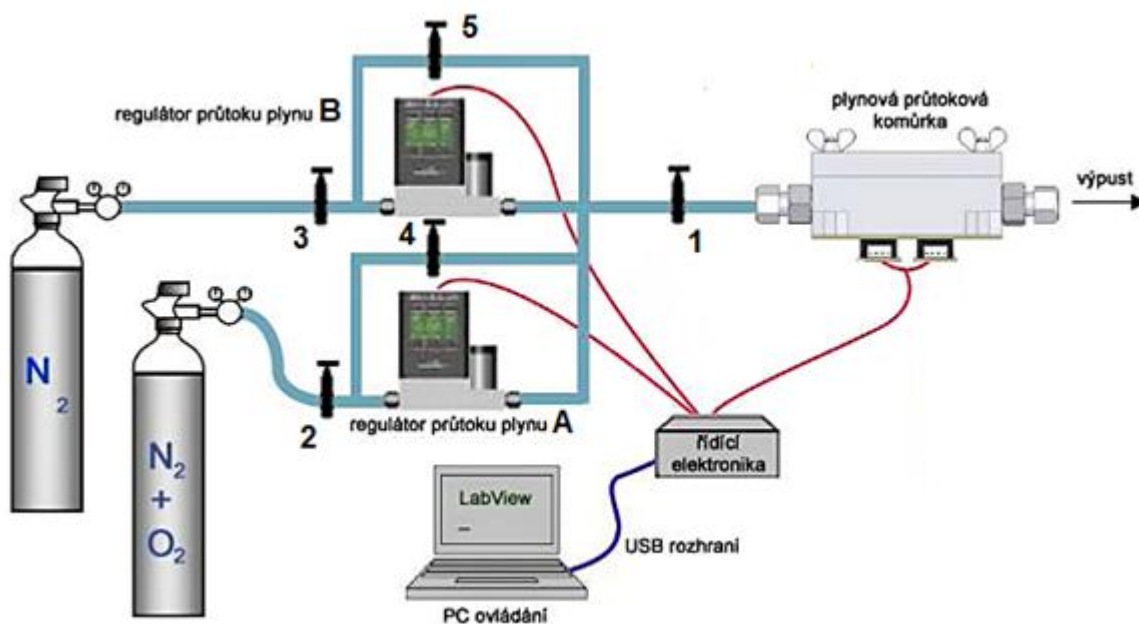
Obyčejný elementární kyslík je tvořen dvouatomovými molekulami O_2 . Jednou z nejcharakterističtějších vlastností kyslíku je jeho schopnost slučovat se s většinou prvků za vývoje tepla a světla. Toto slučování zvané hoření je nutno ve většině případů navodit zahřátím na určitou zápalnou teplotu, protože kyslík je za pokojové teploty poměrně netečný prvek. Ve vlhkém prostředí však dochází k pomalému slučování s kyslíkem (pomalému hoření) často i za pokojové teploty. Mezi procesy pomalého hoření patří i rezavění, tlení dřeva a různé hnilobné jevy. Kromě obvyklých dvouatomových molekul se kyslík vyskytuje i ve formě tříatomové molekuly jako ozón O_3 [15].

Kyslík se využívá převážně v dýchacích přístrojích jak pro letce, potápěče, horolezce, požárníky atd. V medicíně se využívá kyslíku při operacích k dýchání pacienta a lepšímu okysličení organismu. Pro řezání oceli a tavení kovů lze zase využít vysoké teploty hoření kyslíku a acetylenu. Kapalný kyslík se užívá jako okysličovadlo v raketových motorech nebo jako náplň některých palivových článků [15], [16]. Je však i řada oblastí, kde je přítomnost kyslíku nežádoucí a to převážně kvůli jeho silně oxidačním schopnostem. Příkladem v elektrotechnice může být pájení, kde se již často využívá ochranné dusíkové atmosféry, která zabraňuje kontaktu vytvářeného spoje s okolním kyslíkem. Obsah kyslíku v tomto plynu musí být co možná nejmenší a jeho koncentraci je nutné monitorovat. S přechodem na bezolovnaté pájení je tento faktor ještě podstatnější z důvodu vyšší oxidace bezolovnatých pájek [6].

6 Stanice pro testování senzorů plynů

6.1 Popis stanice

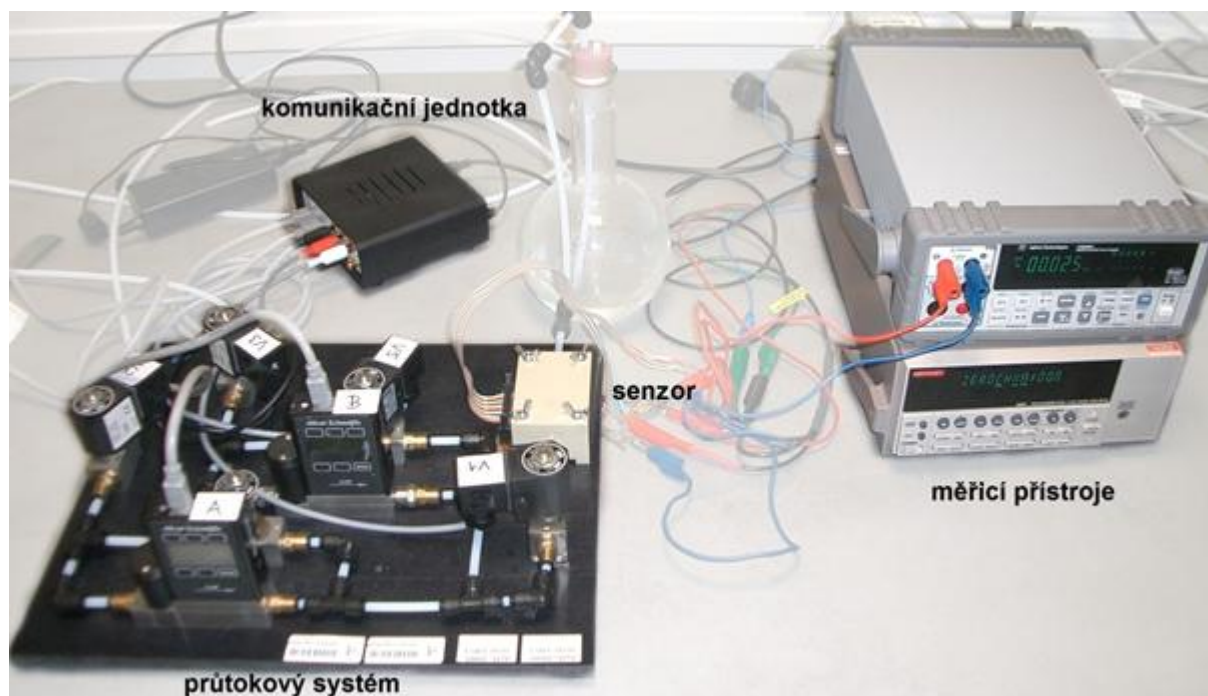
Měřicí stanice byla konstruována v rámci diplomové práce Ing. Pytlíčka [4] a má sloužit pro měření vodivostních senzorů plynů a to jak v TLV tak TNV provedení. Má dvě patice pro pouzdro TO-8, ve kterém mohou být umístěny až 4 senzory. Později však byly nahrazeny dvěma univerzálními paticemi umožňujícími navíc zapojení většiny TLV senzorů značky Figaro řady TGS. Z každé patice jsou vyvedeny čtyři vodiče (dva připojené na topný element a dva připojené na elektrodovou strukturu aktivní vrstvy). Na pracovišti jsou dále k dispozici dvě zařízení Agilent U-3606, Agilent Technologies Inc, USA, pro každý senzor jeden. Zajišťují nastavení požadované teploty senzoru přivedením přesného elektrického napětí na topný element. Každý zároveň měří vodivost (rezistivitu) aktivní vrstvy. Původně tuto funkci plnil zvláště digitální multimetr Keithley 6487 a Agilent U-3606 sloužil pouze jako zdroj napětí, vzhledem k omezenému počtu přístrojů však toto řešení neumožňovalo současně získávat naměřená data z obou senzorů. Přístroje jsou řízeny dálkově přes sběrnici GPIB (General Purpose Interface Bus), což je datová sběrnice určená pro sestavení měřicích systémů složených z autonomních přístrojů [14].



Obr. 6.1: Schéma měřicí stanice [4]

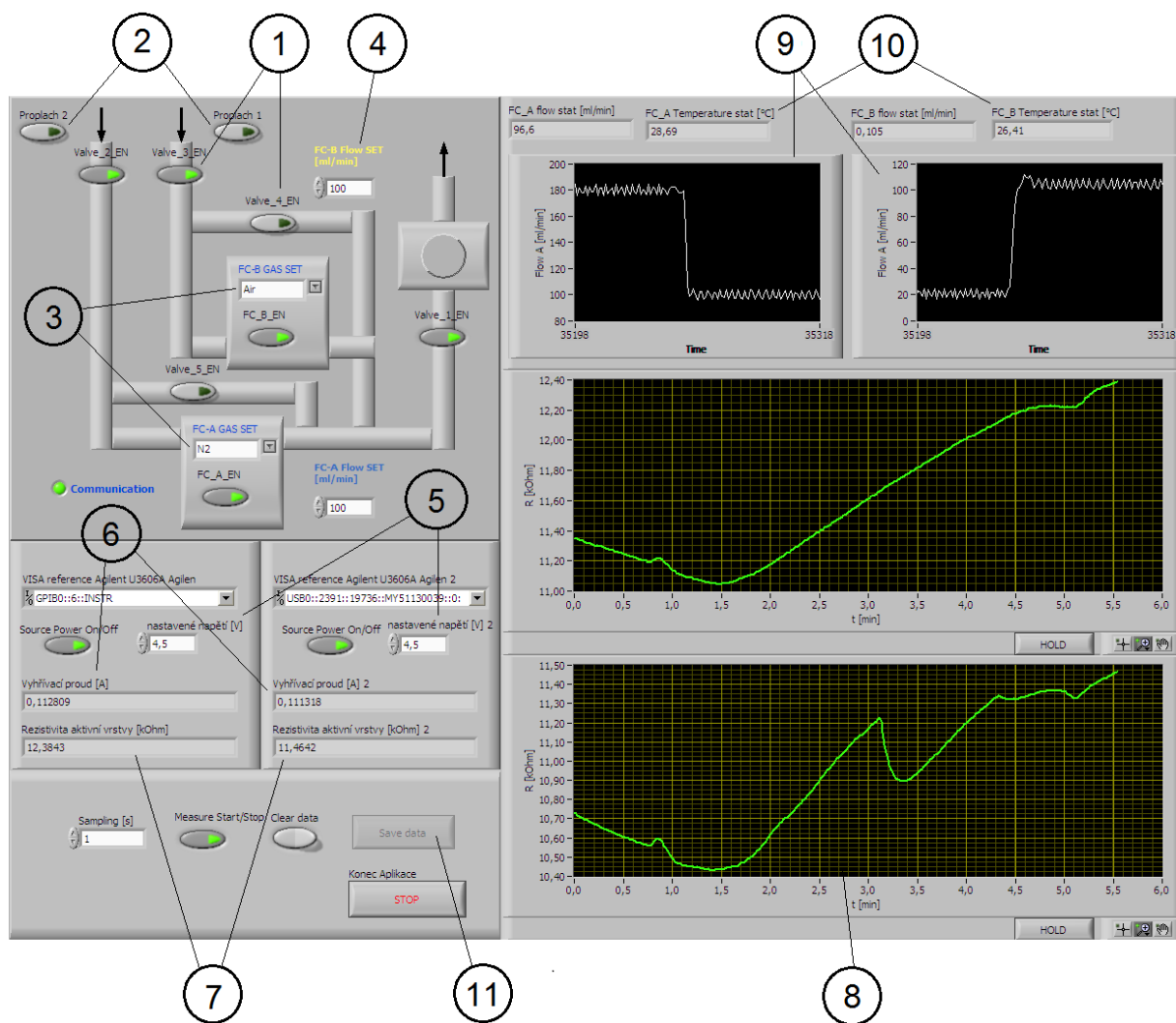
Pro přípravu plyné směsi přiváděné na senzor je sestrojen průtokový systém s mícháním plynů ze dvou přívodů, ke kterým jsou připojeny bomby se stlačeným plynem [4]. Průtok plynů je pak řízen pěti solenoidovými ventily pro rychlé otvírání a zavírání jednotlivých větví systému a dvěma digitálními hmotnostními regulátory průtoku plynů. Díky tomuto lze na senzor přivádět oba plyny v požadovaném poměru anebo provádět výplach

celého systému. Promíchání proudícího plynu podléhá zákonům termodynamiky [4]. Hmotnostní regulátory jsou od firmy Alicat Scientific, řady MC. Přesnost těchto regulátorů je 0,8 % z nastavené hodnoty + 0,2 % z celého rozsahu a jejich maximální tlak je 1MPa. Jeden regulátor průtoku reguluje průtok plynu od 0 do 500 ml/min a druhý od 0 do 2000 ml/min. Samostatně je k dispozici třetí průtokoměr s rozsahem průtoků od 0 do 0,5ml/min, kterým je možno v případě potřeby nahradit kterýkoliv z předchozích dvou. Takto zvolené rozsahy umožňují namíchat měřený plyn ve velkém rozpětí koncentrací, až v řádech ppb, což mimo jiné záleží také na koncentracích plynu v plynových bombách. Pro komunikaci s těmito regulátory průtoku plynů je specifikován jednoduchý komunikační protokol pro provádění základních úkonů měření prostřednictvím zasílání příkazu v ASCII kódu [4]. Systém je pak zakončen průtokovou komůrkou, ve které jsou umístěny samotné senzory plynu. Schématický pohled na celý systém je znázorněn na Obr. 6.1. Reálný pohled je pak na Obr. 6.2.



Obr. 6.2: Měřicí stanice

Celá stanice je koncipována jako virtuální měřicí přístroj. Výhodou této moderní metody je jednoduchá modifikace softwaru, snazší propojování jednotlivých přístrojů a úspora nákladů za případné ovládací prvky. Komunikace probíhá přes grafické, uživatelsky příjemné, programové prostředí LabView od firmy National Instrument. Zpracování programu zde probíhá na základě toku dat [4]. Hlavním rozdílem oproti běžným vývojovým prostředím je vytváření programů z jednotlivých bloků za pomoci grafického programovacího jazyka, nikoliv pomocí příkazů [14]. Jednotlivé možnosti nastavování systému a uživatelské rozhraní je možné snadno modifikovat. Aktuální uspořádání ovládacího panelu, při kterém byla později prováděna většina měření, je na Obr. 6.3.

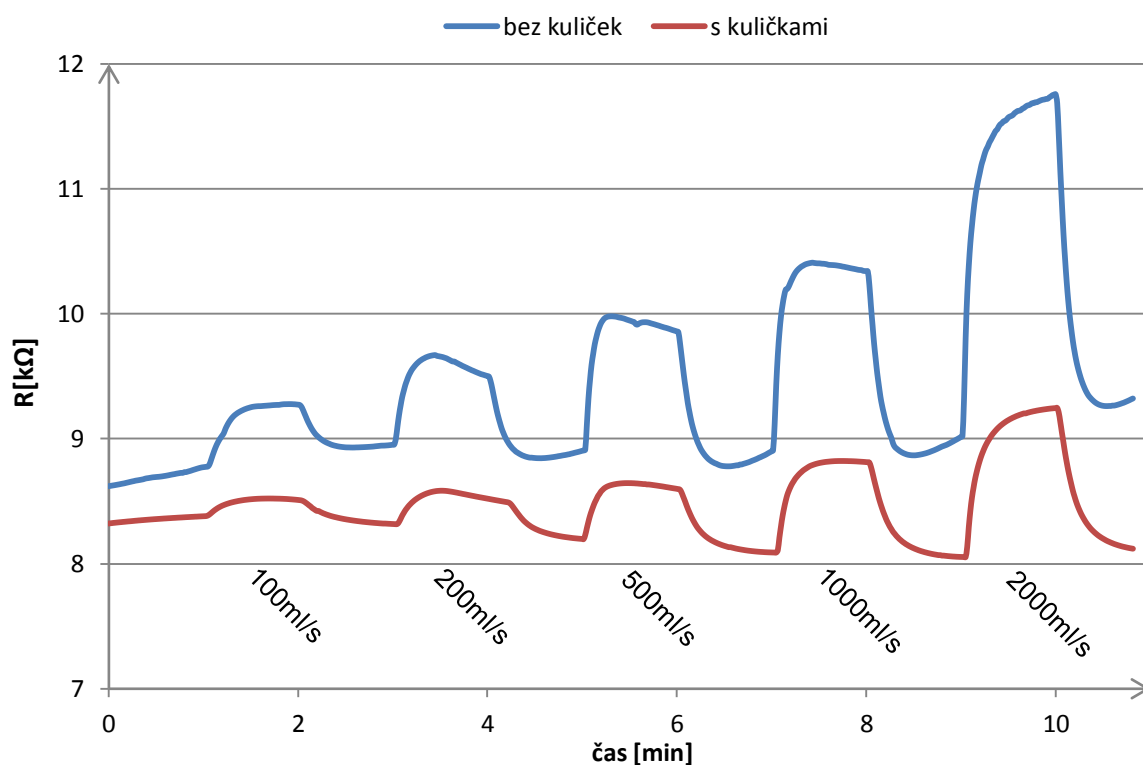


Obr. 6.3: Ovládací panel v prostředí LabView

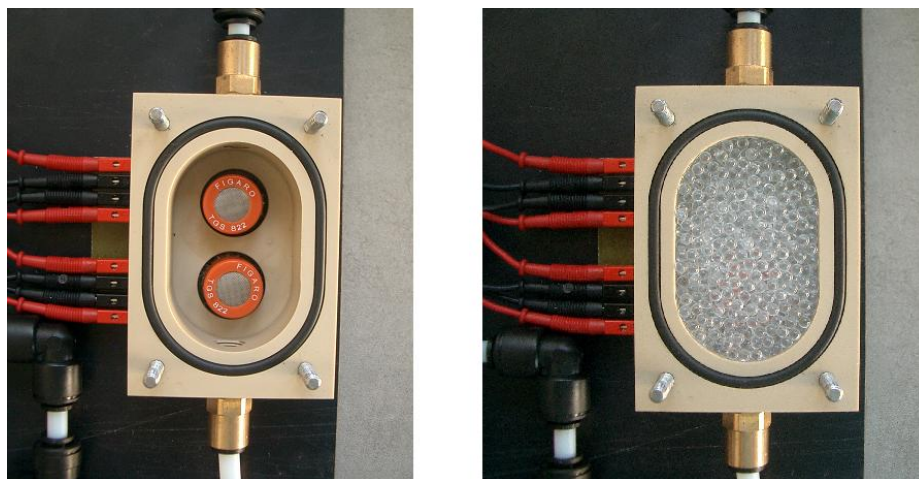
Program umožňuje především:

- otevírání/zavírání jednotlivých solenoidových ventilů (1)
- proplach po dobu dvou vteřin otevřením všech tří ventilů mezi požadovaným přívodem plynu a plynovou komůrkou (2)
- nastavení protékajícího plynu (3)
- nastavení hodnoty průtoku průtokoměrů (4)
- nastavení hodnoty napětí na topném elementu senzorů (5)
- sledování aktuální hodnoty vyhřívacích proudů (6)
- sledování aktuální hodnoty rezistivity aktivní vrstvy senzorů (7)
- grafické vyjádření rezistivity aktivní vrstvy v čase (8)
- grafické vyjádření průtoků v čase (9)
- sledování aktuální teploty průtokoměrů (10)
- export naměřených dat do Excel tabulky (11)

V průtokové komůrce jsou senzory umístěny v řadě za sebou po směru proudění plynu a jsou proudícím plynem ochlazovány, což má vliv na měřenou rezistivitu aktivní vrstvy. Proto je během celého měření důležité udržovat celkový průtok na konstantní hodnotě. Tento faktor je tím kritičtější, čím menší koncentrace plynu se snažíme detekovat a tím pádem v čím menším rozsahu hodnot odporu se pohybujeme. V těchto případech by změna rezistivity vzniklá ochlazením/zahřátím senzoru mohla být chybně přičtena změně koncentrace plynu. K částečnému utlumení tohoto parazitního vlivu dojde, vyplníme-li zbylé místo v komůrce skleněnými kuličkami o průměru 3mm (viz Obr. 6.5), proudící plyn tak nenarazí přímo do prvního senzoru, ale je rovnoměrněji rozptýlen po celé komůrce, dojde tak k menšímu ochlazování senzoru a přiblížení měřicích podmínek obou senzorů. Toto potvrzuje i graf na Obr. 6.4, kde je vyjádřena vodivost chemorezistoru při konstantním napětí na topném elementu a při různých průtocích dusíku. Základní průtok N_2 byl nastaven na 50ml/s a vždy po minutě se střídá s postupně většími hodnotami. Samotný dusík vodivost aktivní vrstvy neovlivňuje, viditelné změny ve vodivosti jsou tedy způsobeny změnou teploty senzoru. V případě vyplnění komůrky skleněnými kuličkami je vliv průtoku téměř poloviční, přesto však stále patrný.



Obr. 6.4: Vliv celkového průtoku plynu na odpor (teplotu) aktivní vrstvy



Obr. 6.5: Plynová komůrka se dvěma senzory bez kuliček (vlevo) a s kuličkami (vpravo)

6.2 Výpočet chyb měřicí stanice

I přes stále se zdokonalující měřicí přístroje a metody je každý výsledek zatížen chybou. Je mnoho rušivých vlivů, které přesnost měření ovlivňují, proto jsou při měření důležité meze, ve kterých se naměřená hodnota může pohybovat, tj. velikost chyby při měření. Každé měření je zatíženo chybou odvíjející se od přesnosti použitých zařízení, jejich počtu a způsobu zapojení [14]. Absolutní chybu můžeme určit pomocí vztahu [17]:

$$\delta_{\max} = \delta_{ct} + \delta_{pr} = \frac{x_m}{100} \delta_{ct} + \frac{M}{100} \delta_{pr} \quad (6.1)$$

kde δ_{ct} je chyba čtení, δ_{pr} je chyba plného rozsahu, x_m je naměřená hodnota, M je plný rozsah.

Komplexní chybu měření je možné určit pomocí standartní nejistoty typu B. Nejistota měření charakterizuje rozsah naměřených hodnot okolo výsledku měření, který lze zdůvodněně přiřadit k hodnotě měřené veličiny. Standardní nejistoty typu B jsou způsobovány známými a odhadnutelnými příčinami vzniku, v tomto případě to mohou být chyby měřicích přístrojů. Pro výpočet celkové nejistoty typu B se nejdříve provede výpočet nejistoty pro každý přístroj samostatně podle vzorce [14], [17]:

$$U_{BZ} = \frac{Z_{\max}}{\kappa} \quad (6.2)$$

kde $Z_{\max}$ udává maximální rozsah změn, κ je konstanta udávající poměr maximální hodnoty $Z_{\max}$ ku směrodatné odchylce normálního rozdělení a volí se podle typu rozdělení (pro normální rozdělení se používá hodnota $\sqrt{3}$). Následně se provede geometrický součet dílčích nejistot podle vzorce [17]:

$$U_{BZ} = \sqrt{U_{BZ1}^2 + U_{BZ2}^2 + \dots + U_{BZn}^2} \quad (6.3)$$

kde U_{BZ} jsou dílčí nejistoty každého přístroje.

Chyba hmotnostních regulátorů průtoku plynu Alicat MC

Podle údajů od výrobce [18] je maximální chyba všech průtokoměrů řady MC $\pm 0,8\%$ ze čtení a $0,2\%$ z plného rozsahu přístroje. Dílčí nejistotu typu B průtokoměru můžeme snadno vypočítat ze vzorce (6.2) a to:

$$U_{BZ} = \frac{Z_{\max}}{\kappa} = \frac{(0,8 + 0,2)}{\sqrt{3}} = 0,6\%$$

Pro ukázkou, jakých hodnot dosahují absolutní chyby (6.1), budeme uvažovat například průtokoměr s maximálním průtokem 500ml/s a při průtoku 0,5ml/s, 250ml/s a 500ml/s:

$$\delta_{\max} = \delta_{\dot{c}t} + \delta_{pr} = \frac{xm}{100} \delta_{\dot{c}t} + \frac{M}{100} \delta_{pr} = \frac{0,5}{100} 0,8 + \frac{500}{100} 0,2 = \pm 1,004 \text{ ml / s}$$

$$\delta_{\max} = \delta_{\dot{c}t} + \delta_{pr} = \frac{xm}{100} \delta_{\dot{c}t} + \frac{M}{100} \delta_{pr} = \frac{250}{100} 0,8 + \frac{500}{100} 0,2 = \pm 3 \text{ ml / s}$$

$$\delta_{\max} = \delta_{\dot{c}t} + \delta_{pr} = \frac{xm}{100} \delta_{\dot{c}t} + \frac{M}{100} \delta_{pr} = \frac{500}{100} 0,8 + \frac{500}{100} 0,2 = \pm 5 \text{ ml / s}$$

Vezmeme-li v úvahu, že chyba z rozsahu bude vždy $\pm 1 \text{ ml/s}$, není možné tento průtokoměr používat s dostatečnou přesností pro průtoky blížíící se této hodnotě. I kdyby druhý průtokoměr udržoval konstantní průtok, výslednou koncentraci by nebylo možné dostatečně přesně stanovit a bylo by nutné použít průtokoměr s menším rozsahem hodnot. Při měření je tedy nutné vždy rozhodnout na základě dostupných koncentrací plynů v tlakových lahvích a výsledné požadované koncentrace, jaká kombinaci průtokoměrů bude použita a jaký celkový průtok plynu bude nastaven, aby se dosáhlo co možná největší přesnosti měření.

Chyba stejnosměrného zdroje napětí Agilent U3606A

Podle údajů od výrobce [19] je při teplotě okolí $23 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ a rozsahu 10V maximální chyba zdroje $0,025\%$ ze čtení a $0,005\%$ z rozsahu. Dílčí nejistotu typu B zdroje napětí je možné vypočítat ze vzorce (6.2) a to:

$$U_{BZ} = \frac{Z_{\max}}{\kappa} = \frac{(0,025 + 0,005)}{\sqrt{3}} = 0,02\%$$

Později bylo pro většinu měření nastavováno napětí přibližně pět voltů. Pro tuto hodnotu můžeme absolutní chybu určit ze vzorce (6.2):

$$\delta_{\max} = \delta_{\dot{e}t} + \delta_{pr} = \frac{xm}{100} \delta_{\dot{e}t} + \frac{M}{100} \delta_{pr} = \frac{5}{100} 0,025 + \frac{10}{100} 0,005 = \pm 0,00175 V$$

Z výsledků je zřejmé, že chyby zdroje napětí jsou zanedbatelné oproti chybám průtokoměrů.

Chyba ohmmetru Agilent U3606A

Podle údajů od výrobce [19] je při teplotě okolí $23 \pm 5^\circ \text{C}$ a rozsahu až $10 \text{ M}\Omega$ maximální chyba ohmmetru $0,25\%$ ze čtení a $0,005\%$ z rozsahu. Dílčí nejistotu typu B ohmmetru je možné vypočítat ze vztahu (6.2) a to

$$U_{BZ} = \frac{Z_{\max}}{\kappa} = \frac{(0,25 + 0,005)}{\sqrt{3}} = 0,15 \%$$

Z důvodů širokého rozsahu hodnot měřených ohmmetrem a funkci autorange zde nebude počítána absolutní chyba pro konkrétní hodnoty, přesto je zřejmé, že vliv na celkovou přesnost měřicí stanice nebude velký.

Celková nejistota typu B měřicí stanice

Výslednou chybu systému určíme jako geometrický součet dílčích nejistot podle vztahu (6.3):

$$U_{BZ} = \sqrt{U_{BZ1}^2 + U_{BZ2}^2 + U_{BZ3}^2 + U_{BZ4}^2} = \sqrt{0,6^2 + 0,6^2 + 0,02^2 + 0,15^2} = 0,86 \%$$

Celková nejistota typu B měřicí stanice je přibližně $0,86\%$. Společně s nejistotou typu A, která je způsobována náhodnými chybami, jejichž příčiny se všeobecně považují za neznámé [17], lze předpokládat maximální chybu systému pod 2% .

7 Měření základních charakteristik chemorezistorů

Cílem experimentální část práce bylo získat základní charakteristiky předložených vodivostních senzorů plynů a ověřit funkčnost a použitelnost měřicí stanice pro další využití při testování komerčních i vlastních senzorů plynů. Měření bylo prováděno v Laboratoři mikrosenzorů a nanotechnologií LabSensNano (Ústavu mikroelektroniky, FEKT VUT v Brně).

7.1 Figaro TGS 822

Senzor TGS 822 (viz Obr. 7.1) od společnosti Figaro Engineering Inc. je tlustovrstvný chemorezistor, určený pro detekci organických výparů jako například alcohol a ethanol. Vyznačuje se vysokou stabilitou spolehlivostí, dlouhou životností, nízkou cenou a jednoduchým zapojením. Primárně je určen pro odhalení alkoholu v dechu, pro detektory (alarmy) úniku plynu, či detektory rozpouštědel v továrnách. Je také citlivý na různé hořlavé plyny, jako oxid uhelnatý, což je dobré pro všeobecné použití senzoru. Aktivní vrstva je tvořena oxidem cíničitým. Metodu nanášení aktivní vrstvy, strukturu povrchu, případně použité katalyzátory výrobce z pochopitelných důvodů neuvádí [20].



Obr. 7.1: Chemorezistor Figaro TGS 822 [20]

Určení TKR topného elementu

Jak bylo vysvětleno v předchozích kapitolách, jedním z nejdůležitějších parametrů vodivostních senzorů je teplota aktivní vrstvy. Teplota senzoru je přímo úměrná přiváděnému napětí na vyhřívací element (heater) senzoru. Podle [20] tuto hodnotu výrobce stanovil na $5 \pm 0,2$ V (660mW). Neudává však, na jakou teplotu se tímto příkonem senzor vyhřeje. Konstrukce senzoru neumožňovala měřit přímo teplotu aktivní vrstvy (například laserovým teploměrem) bez toho, aby došlo k poškození senzoru. Uvažujeme-li minimální rozdíl teplot heateru a aktivní vrstvy je možné alespoň orientačně teplotu určit na základě změny rezistivity topného elementu během vyhřívání senzoru. K tomu je zapotřebí vypočítat jeho teplotní součinitel odporu podle vztahu [6]:

$$TCR = \frac{\frac{R_t}{R_0} - 1}{T_t - T_0} \quad (7.1)$$

kde R_0 je odpor heateru při pokojové teplotě T_0 , R_t je odpor heateru při teplotě T_t . K měření odporu i teploty byl použit digitální multimetr Metex M-3850D s teplotním čidlem typu K. Senzor byl umístěn do pece, z které byly vyvedeny pouze vodiče pro měření odporu a teplotní čidlo. Odporů při měřených teplotách jsou sepsány v Tab. 7.1. Před každým zaznamenáním hodnot bylo potřeba několik minut počkat, aby došlo k prohřátí jeho vnitřní struktury (tedy i heateru). Pro větší přesnost výpočtu by bylo vhodnější měřit i při vyšších teplotách, došlo by ale pravděpodobně k poškození plastového pouzdra senzoru.

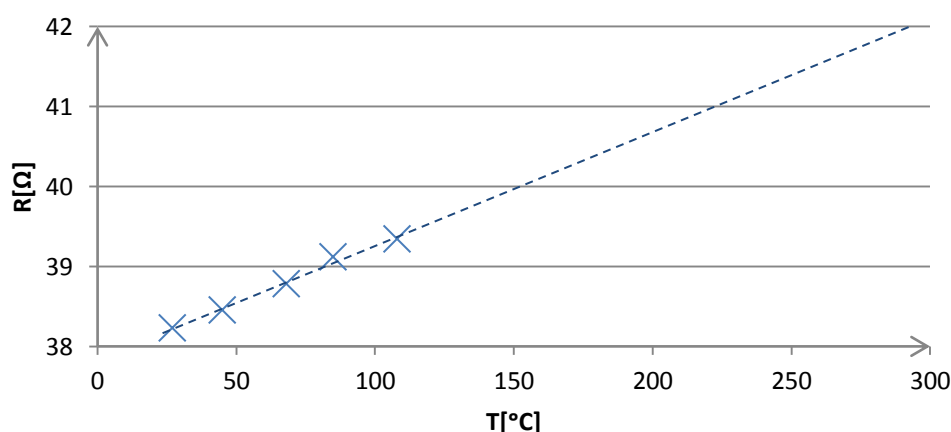
Tab. 7.1: Teplotní závislost odporu topného elementu

T [°C]	R[Ω]
27	38,23
45	38,45
68	38,78
85	39,12
108	39,34

Odpor heateru při 27 °C je 38,23 Ω, což odpovídá údajům od výrobce [20] tedy 38,0±3 Ω. Podle vztahu (7.1) lze vypočítat z nejvyšší měřené teploty teplotní součinitel odporu:

$$TCR = \frac{\frac{R_t}{R_0} - 1}{T_t - T_0} = \frac{\frac{39,34}{38,23} - 1}{108 - 27} = 0,000358 K^{-1}$$

Bude-li i nadále teplotní závislost přibližně lineární lze ji popsat lineární závislostí (čárkovaná čára) uvedenou na Obr. 7.2.



Obr. 7.2: Naměřená a předpokládaná teplotní závislost odporu topného elementu

Měření v rozsahu koncentrací 0 – 20 % O₂

Pro sledování reakcí senzoru na přítomnost kyslíku byly jako vstupní plyny v tlakových lahvích k dispozici čistý dusík s minimálním množstvím O₂ (dle produktového listu 3 ppm

[21]) a syntetický vzduch (20 ± 1 % O_2 zbytek N_2 [22]). Zpočátku měření byl také k dispozici dusík s obsahem 100 ppm O_2 , ovšem v omezeném množství, které by nestačilo pro všechna potřebná měření, proto tento plyn nebyl dále uvažován. Veškeré vstupní plynné směsi byly dodány společností Linde Gas, a.s. N_2 , CO_2 , Ar atd. jsou plyny bez redoxních vlastností a nelze je tudíž těmito vodivostními senzory detekovat – jejich sorpce není spjata s výměnou elektronů [2]. Jsou proto vhodné pro výplach průtokového systému před začátkem každého měření, pro nastavení požadovaných výchozích podmínek senzoru a pro vytváření požadovaných koncentrací analyzovaného plynu. Pro následující měření v rozsahu koncentrací 0 – 20 % O_2 byly používány průtokoměry s maximálním průtokem 2000 ml/s a 500 ml/s. Požadované koncentrace O_2 pak byly 0 %, 1 %, 2 %, 5 %, 10 % a 20 %. Celkový průtok výsledné plynné směsi pro všechny nastavované hodnoty koncentrací byl udržován konstantně na hodnotě 500 ml/s, aby byly podmínky měření co možná nejpřesnější. Výsledná koncentrace je počítána podle vztahu:

$$C = \frac{(Q_A C_A) + (Q_B C_B)}{Q_A + Q_B} \quad (7.2)$$

kde Q_A , Q_B jsou průtoky průtokoměrů A, B a C_A , C_B jsou koncentrace plynu A, B. Nastavované průtoky, jejich odchylka a výsledný teoretický rozsah koncentrace O_2 je uveden v Tab. 7.2.

Tab. 7.2: Hodnoty průtoků pro koncentrace 0-20 % O_2

průtok dusíku [ml/s]	průtok vzduchu [ml/s]	výsledná koncentrace O_2 [ppm]	přesný rozsah koncentrace O_2 [ppm]
500 ± 8	0	0	0 - 3
$475 \pm 7,8$	$25 \pm 1,2$	10000	8926 - 11154
$450 \pm 7,6$	$50 \pm 1,4$	20000	18242 – 21861
375 ± 7	125 ± 2	50000	46277 - 53881
250 ± 6	250 ± 3	100000	93300 - 106903
0	500 ± 5	200000	190000 - 210000

Pro výpočet výsledné koncentrace byl užit vztah (7.2) a byly uvažovány přesně zadané hodnoty např.:

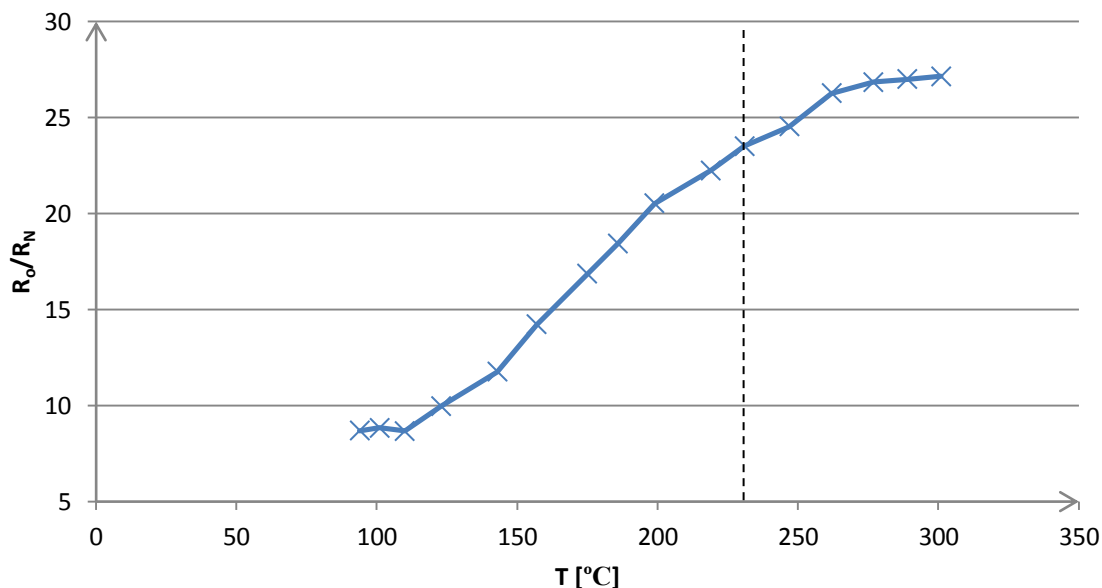
$$C = \frac{(Q_A C_A) + (Q_B C_B)}{Q_A + Q_B} = \frac{(375 \times 0) + (125 \times 200000)}{(375 + 125)} = 50000 \text{ ppm}$$

Při výpočtu skutečné minimální a maximální koncentrace již bylo navíc počítáno s nepřesností koncentrací vstupních plynů a odchylky průtokoměrů:

$$C = \frac{(Q_A C_A) + (Q_B C_B)}{Q_A + Q_B} = \frac{(368 \times 3) + (127 \times 210000)}{(368 + 127)} = 53881 \text{ ppm}$$

$$C = \frac{(Q_A C_A) + (Q_B C_B)}{Q_A + Q_B} = \frac{(382 \times 0) + (123 \times 190000)}{(382 + 123)} = 46277 \text{ ppm}$$

Jednou ze základních charakteristik vodivostních senzorů je závislost citlivosti aktivní vrstvy pro různé plyny na teplotě. Určuje se tak nejvhodnější pracovní teplota senzoru pro detekci požadovaného plynu, při které je změna rezistivity aktivní vrstvy nejvýraznější. Nejdříve bylo potřeba určit závislost odporu na teplotě bez přítomnosti detekovatelného plynu. Celá průtoková komora, ve které je umístěn senzor, byla krátce vypláchnuta dusíkem a poté nastaven konstantní průtok 500 ml/s. Postupným zvyšováním napětí na topném tělese s krokem 0,2 V po třiceti sekundách byla současně zvyšována teplota senzoru. Vzhledem k udávanému napětí od výrobce 5 V bylo napětí zvyšováno pouze do hodnoty 6 V, aby nedošlo k poškození senzoru. Od napětí 3 V, kdy odpor aktivní vrstvy dosahuje měřitelné hodnoty v řádech $M\Omega$, byly zaznamenávány hodnoty. Program vždy zaznamenal napětí a proud heaterem, z čehož byl určen jeho odpor a následně ze známého TKR a odporu při pokojové teplotě dopočítána přibližná teplota senzoru. Bylo možné pozorovat výraznou závislost odporu na teplotě. Po vychladnutí senzoru byl tento postup opakován s tím rozdílem, že senzor byl nyní vystaven kyslíku v koncentraci 20 %, který proudil komůrkou v objemu 500 ml/min. Poměr odporů při působení O_2 a bez O_2 v závislosti na teplotě byl vyneseno do grafu na Obr. 7.3. Z grafu je pak možné skutečně odvodit výraznou závislost citlivosti senzoru na teplotě a mnohonásobné zvýšení odporu aktivní vrstvy při vystavení kyslíku. Při doporučeném napětí 5 V (cca 230 °C) vzrostl odpor senzoru při vystavení 20 % O_2 přibližně 23krát.



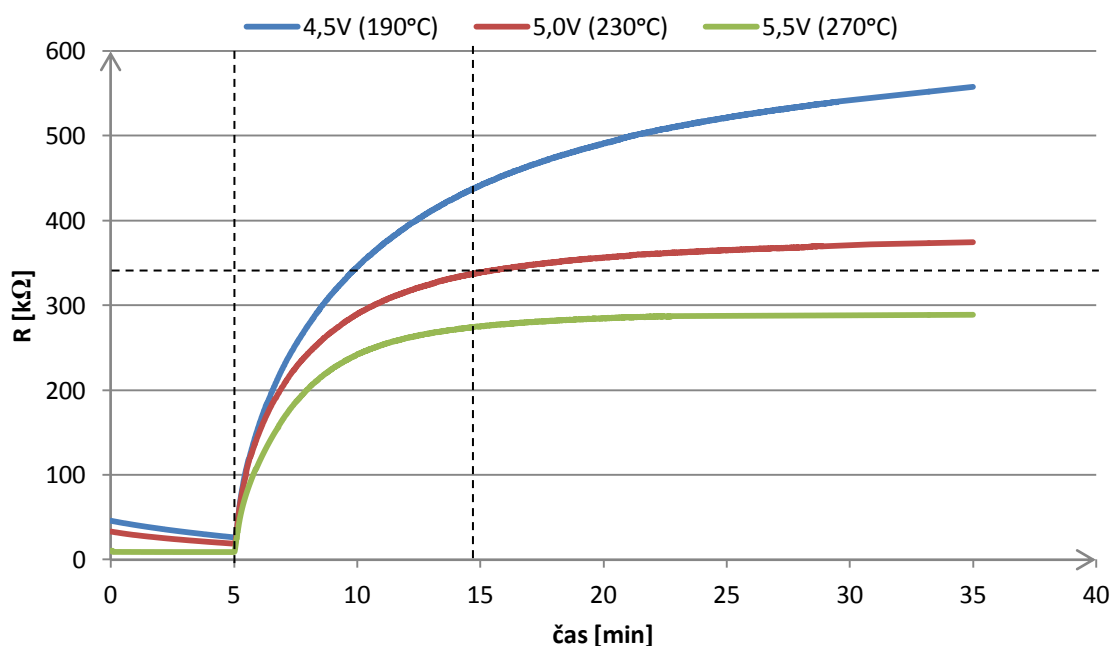
Obr. 7.3: Hodnoty průtoků pro koncentrace 0-20 % O_2

Dalším neméně důležitým parametrem senzoru je rychlost odezvy resp. zotavení vodivostního senzoru plynů. Lze ji změřit jako dobu potřebnou pro ustálení změny signálu reagující na změnu koncentrace měřeného plynu [4]. Při měření byla komora nejdříve propláchnuta dusíkem a poté nastaven konstantní průtok 500 ml/s. Bylo přivedeno napětí na heater, odpor začal vždy exponenciálně klesat z neměřitelné hodnoty několika $M\Omega$ až po

jednotky $k\Omega$. Toto trvalo několik minut. Po částečném ustálení bylo zahájeno měření. V čase 5 minut byl uzavřen přívod dusíku a spuštěn průtok (500 ml/s) syntetického vzduchu. Změna koncentrace tak byla z maximálního rozsahu, tedy z 0 na 20 % O_2 . Rezistivita začala okamžitě exponenciálně růst. V čase 35 minut bylo ukončeno měření. Měření bylo provedeno třikrát na stejném senzoru TGS 822 vždy pro různá napětí na heateru, volená v okolí doporučené hodnoty:

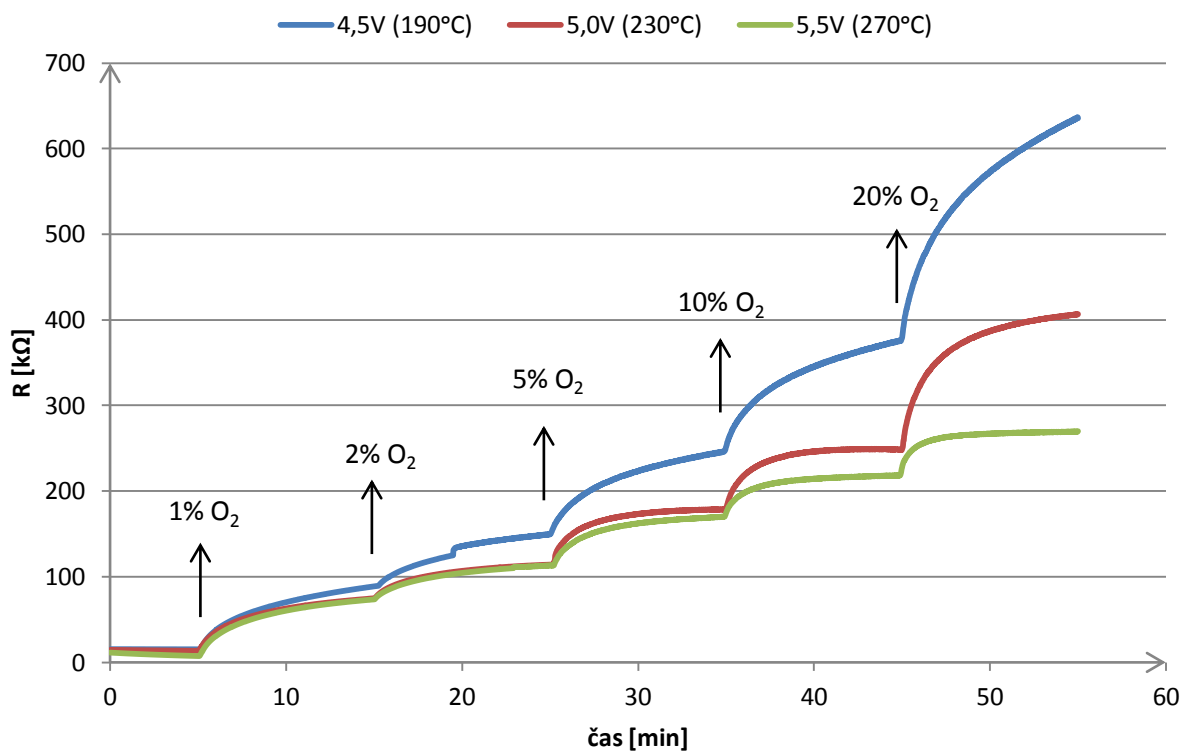
- 4,5 V $\rightarrow I \approx 0,1114$ A $\rightarrow T \approx 190$ °C)
- 5,0 V $\rightarrow I \approx 0,1217$ A $\rightarrow T \approx 230$ °C)
- 5,5 V $\rightarrow I \approx 0,1325$ A $\rightarrow T \approx 270$ °C)

I následující měření byla vždy prováděna při všech těchto hodnotách napětí (teplotách). Výsledné závislosti jsou vyneseny do grafu na Obr. 7.4. Běžně se udává doba potřebná pro dosažení 90 % změny z celkové změny rezistivity, což v případě 5,5 V odpovídalo asi sedmi minutám, při 5 V asi deseti minutám a při 4,5 k ustálení ani po definovaném čase nedošlo, podle tvaru křivky lze však dobu odezvy odhadnout přibližně na 18 minut.

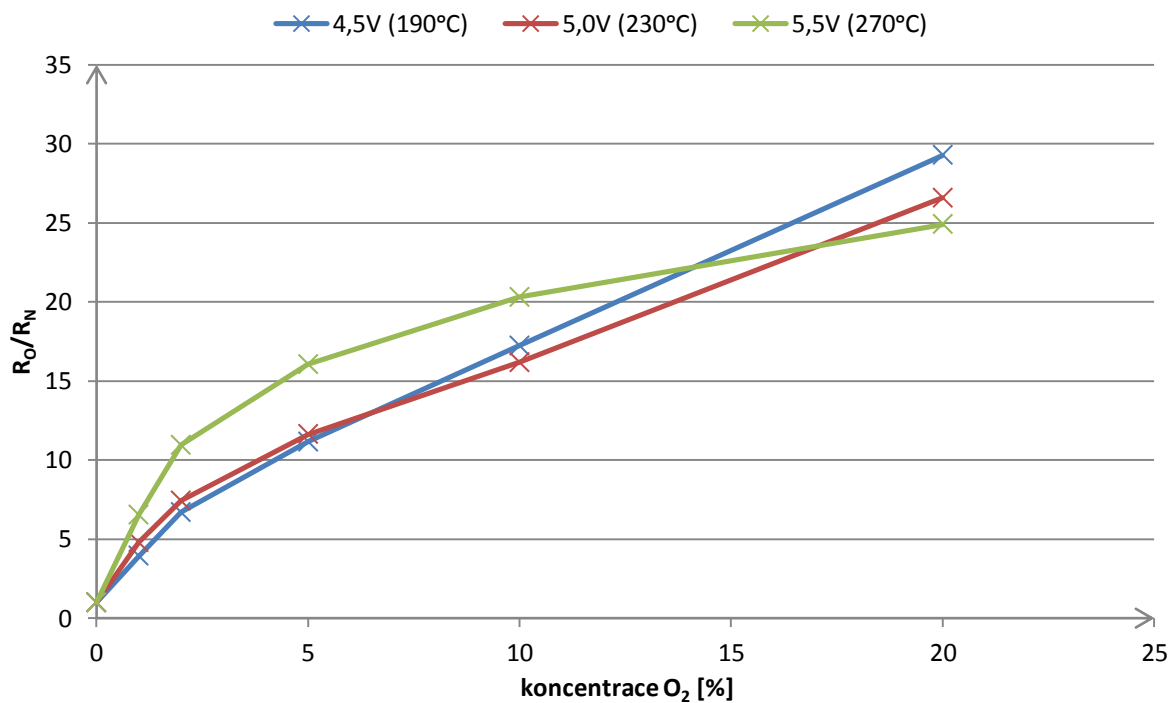


Obr. 7.4: Rychlost odezvy senzoru TGS 822 na změnu koncentrace O_2 (0→20%)

Dále byla měřena změna rezistivity v závislosti na koncentraci kyslíku v plynu. Po pěti minutách ustáleného stavu bez přítomnosti kyslíku byla jeho koncentrace v desetiminutových intervalech skokově navyšována. Nastavení průtokoměrů probíhalo podle Tab. 7.2. Měření bylo opakováno pro tři různé teploty senzoru. Časový průběh rezistivity senzoru je uveden v grafu na Obr. 7.5. Z tohoto grafu je dále vyjádřena závislost poměru rezistivity při dané koncentraci ku počáteční hodnotě na koncentraci O_2 , jinými slovy ukazuje kolikanásobně vzrost odpor působením konkrétní koncentrace O_2 (viz Obr. 7.6).



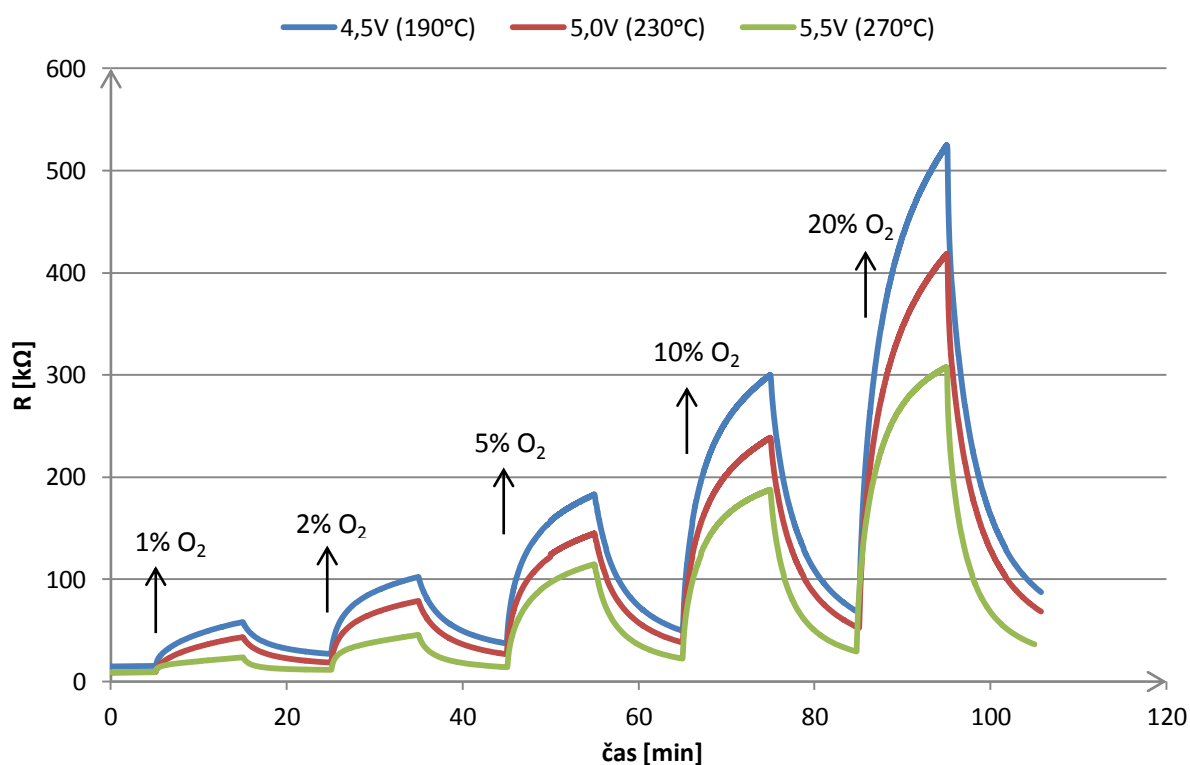
Obr. 7.5: Reakce rezistivity senzoru TGS 822 na postupnou změnu koncentrace O_2 (0→20 %)



Obr. 7.6: Závislost rezistivity senzoru TGS 822 na koncentraci O_2 (0→20%)

Z grafů je patrné, že vyššího nárůstu odporu při zvýšení koncentrace O_2 dosahuje senzor s nižší teplotou a s vyšší koncentrací je tento nárůst o to výraznější. Z tvaru křivky je ale také vidět rostoucí doba odezvy při vyšších teplotách. Uvažujeme-li citlivost senzoru jako poměr rezistivity v přítomnosti plynu ku rezistivitě bez přítomnosti plynu, je také do nižších koncentrací (cca do 5 %) citlivější senzor s vyšší teplotou, postupně se však situace obrací.

Obr. 7.7 ukazuje podobně jako Obr. 7.5 časový průběh změn odporu senzoru, v tomto případě však před každým navýšením koncentrace byl opět nastaven průtok pouze čistého dusíku. Je tak možné pozorovat také zpětnou reakci, kdy jsou z povrchu uvolňovány kyslíkové ionty, a rezistivita klesá k původní hodnotě. Vzhledem k vysokým koncentracím a tím i dlouhým dobám odezvy lze vidět, že během 10 minut již nestihne dojít k úplnému ustálení odporu, nejvíce je to patrné při nejvyšších koncentracích O_2 a nejnižší teplotě senzoru. I zde vždy dojde k několikanásobnému nárůstu odporu.



Obr. 7.7: Reakce rezistivity senzoru TGS 822 na střídání koncentrace O_2 (0→20 %)

Měření v rozsahu koncentrací 0 – 200 ppm O_2

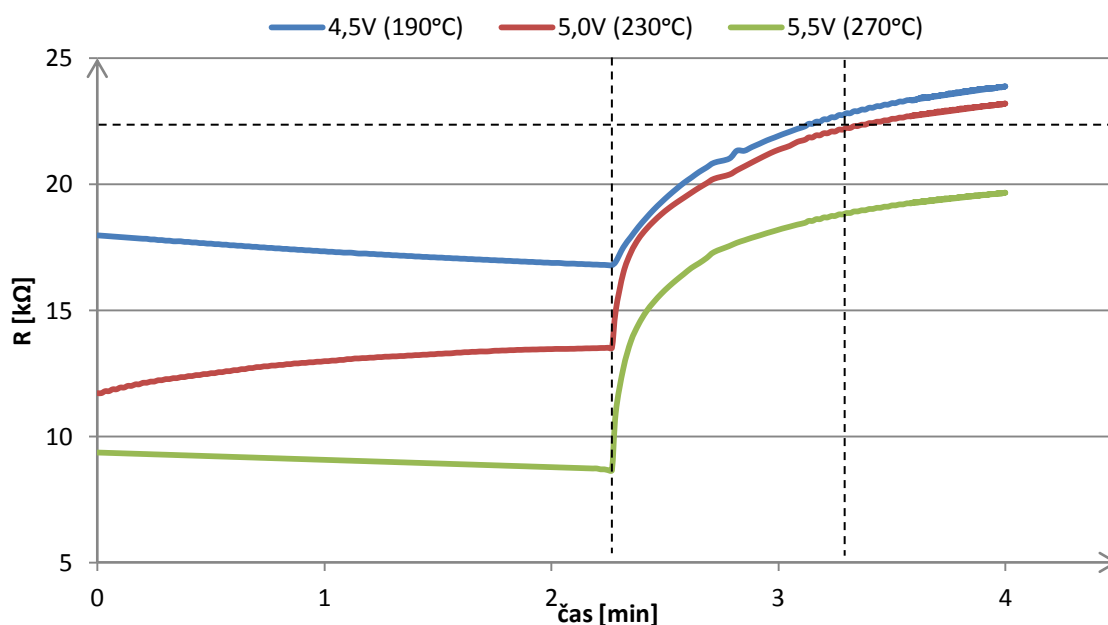
Pro sledování reakcí senzoru na přítomnost kyslíku v řádech desítek ppm a s již zmíněnými dostupnými plyny bylo potřeba dosáhnout poměru obou průtoků až 1:10000. Z tohoto důvodu byl průtokoměr s rozsahem 2000 ml/s nahrazen obdobným s maximálním průtokem pouze 0,5 ml/s. Požadované koncentrace O_2 pak byly 0 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm a 200 ppm. Nastavované průtoky, jejich odchylka a výsledný rozsah koncentrace O_2 jsou uvedeny v tTab. 7.3. Výpočet je stejný jako v předchozí části. Průtok dusíku byl udržován na hodnotě 500 ml/s a byl pouze postupně připouštěn syntetický vzduch.

Současné snižování průtoku dusíku jako v předchozím případě bylo zbytečné, vzhledem k zanedbatelnému průtoku vzduchu oproti dusíku lze i tak celkový průtok považovat za konstantní. I samotná chyba většího z průtokoměrů způsobuje větší odchylky než maximální průtok menšího, ale přesto zdaleka ne takové, aby mohlo dojít k teplotnímu ovlivňování senzoru.

Tab. 7.3: Hodnoty průtoků pro koncentrace 0-200 ppm O₂

průtok dusíku [ml/s]	průtok vzduchu [ml/s]	výsledná koncentrace O ₂ [ppm]	přesný rozsah koncentrace O ₂ [ppm]
500 ± 5	0	0	0 - 3
500 ± 5	0,025 ± 0,0012	10	8,9-14,1
500 ± 5	0,05 ± 0,0014	20	18,3-24,8
500 ± 5	0,125 ± 0,002	50	46,3-56,8
500 ± 5	0,25 ± 0,003	100	92,9-110,3
500 ± 5	0,5 ± 0,005	200	186,1-217,0

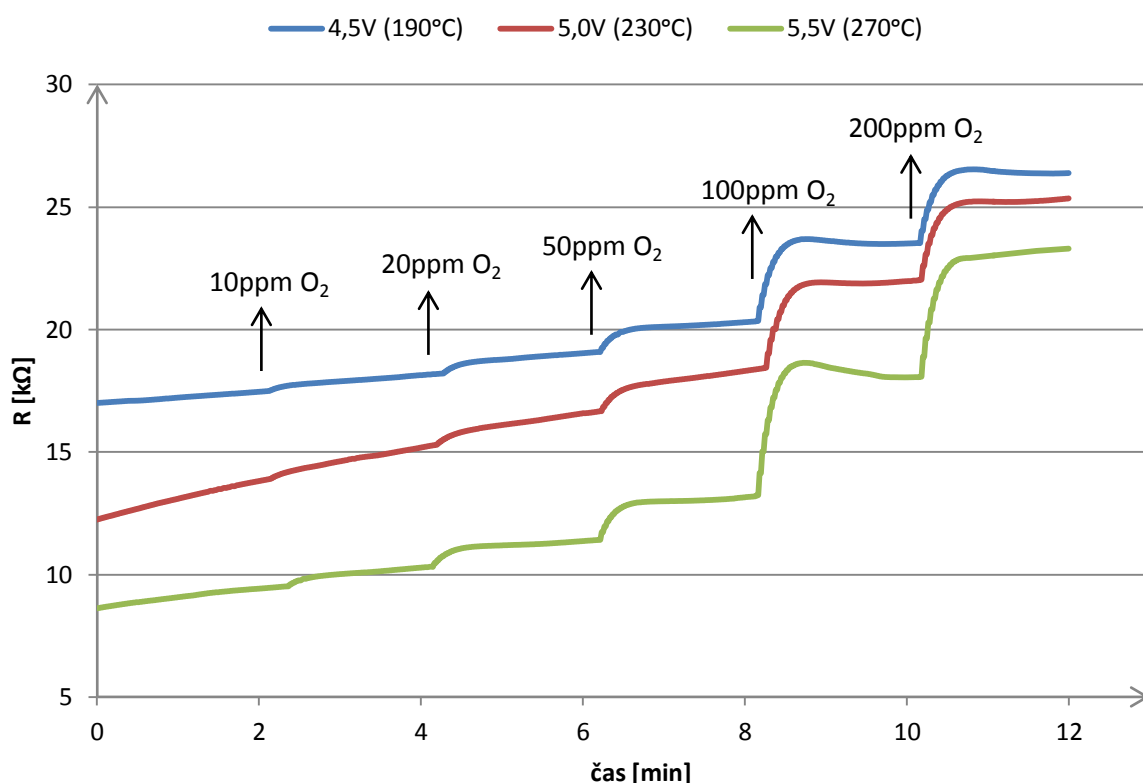
Při nižších koncentracích, kdy nejsou změny odporu aktivní vrstvy tak výrazné jako v předchozích měřeních, bylo potřeba delších ustalovacích časů. Odpor senzoru i při konstantním průtoku dusíku totiž neustále mění svoji hodnotu a jeho úplné ustálení není nikdy možné. Toto omezuje použití senzoru při detekci nejnižších možných koncentrací plynu, kdy kolísání hodnot odporu může „zastínit“ samotnou reakci na přítomnost plynu. Rychlost odezvy senzoru na skokovou změnu koncentrace O₂ z 0 ppm na 200 ppm je vyjádřena v grafu na Obr. 7.8. Po co největším možném ustálení hodnot odporu bylo zahájeno měření, v čase 2 minuty byla zvýšena koncentrace, změna odporu aktivní vrstvy nebyla tak výrazná jako v předchozích měřeních při vyšších koncentracích, proto klesá i doba odezvy senzoru. Pro všechny teploty odpovídá přibližně jedné minutě.



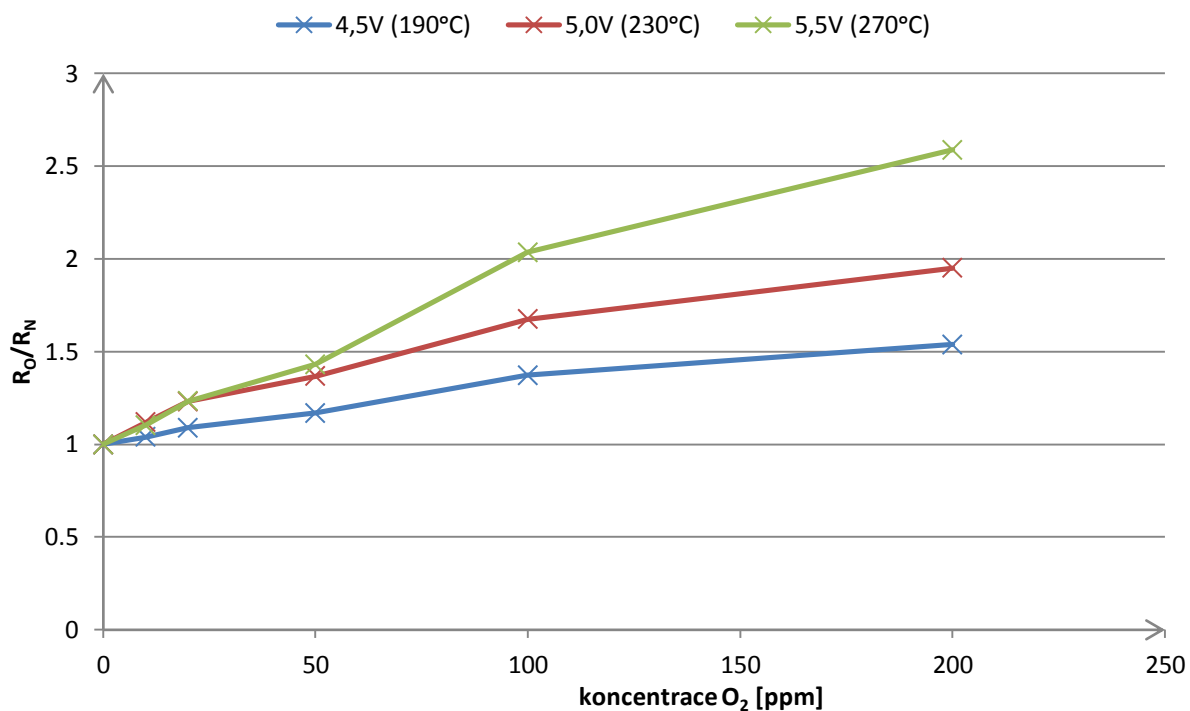
Obr. 7.8: Rychlost odezvy senzoru TGS 822 na změnu koncentrace O₂ (0→200 ppm)

Časový průběh odporu senzoru při postupném zvyšování koncentrace O_2 je uveden na Obr. 7.9. Z důvodu rychlejší odezvy byl časový krok mezi navyšováním koncentrace zkrácen na 2 minuty. Velikosti průtoků plynů byly nastavovány podle Tab. 7.3. Obr. 7.10 ukazuje, kolikanásobně došlo ke zvýšení rezistivity při daných koncentracích O_2 . Z obou grafů je patrné, že senzor vykazoval celkově největší citlivost při 5,5 V. Při nižších napětích (teplotách) a koncentracích 10 a 20 ppm jsou jeho reakce téměř zanedbatelné a kvůli neustále mírně rostoucí či klesající hodnotě odporu jen těžko detekovatelné.

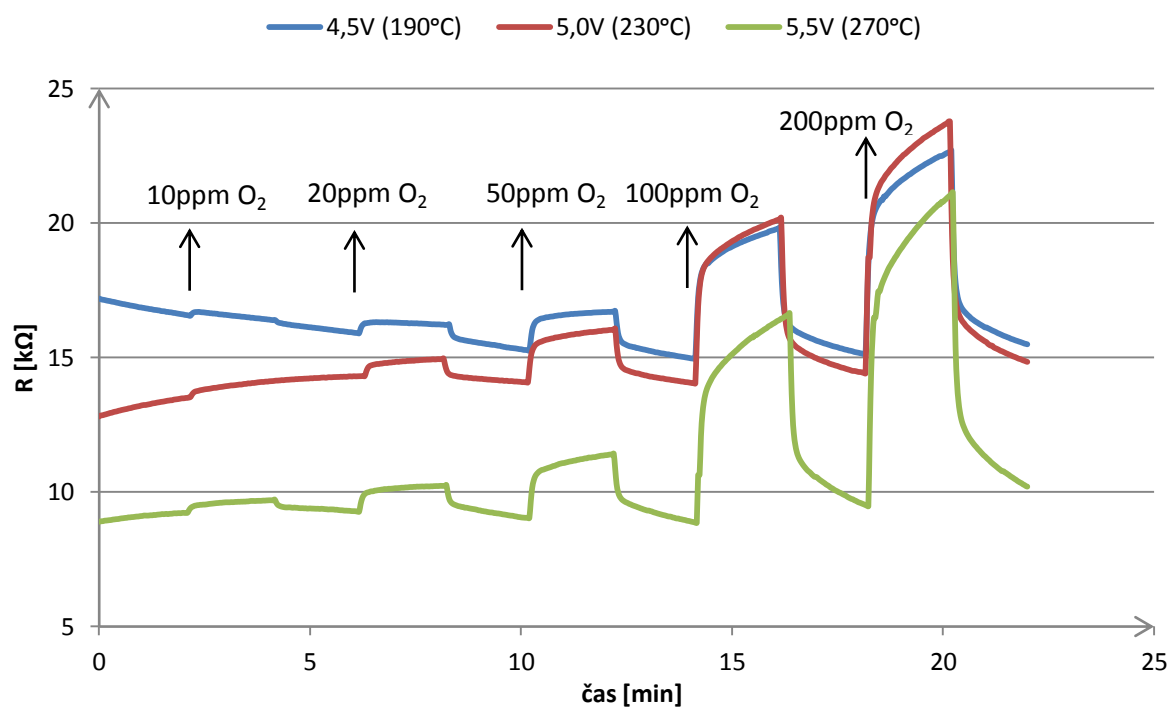
Obr. 7.11 ukazuje chování senzoru při střídání průtoku čistého dusíku s postupně stále větší koncentrací O_2 . Oproti obdobnému měření při koncentracích do 20 % O_2 v N_2 zde již díky rychlejší odezvě odpor téměř vždy dosáhl přibližně své původní hodnoty.



Obr. 7.9: Reakce rezistivity senzoru TGS 822 na postupnou změnu koncentrace O_2 (0→200 ppm)



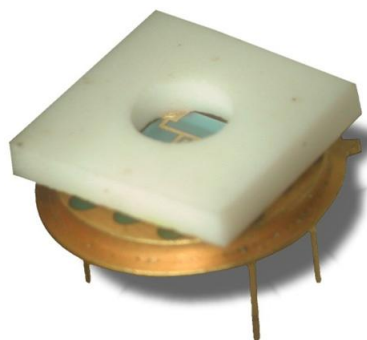
Obr. 7.10: Závislost rezistivity senzoru TGS 822 na koncentraci O₂ (0→200ppm)



Obr. 7.11: Reakce rezistivity senzoru TGS 822 na střídání koncentrace O₂ (0→200 ppm)

7.2 TLV SnO₂ senzor

Druhým zkoumaným senzorem plynů byl tlustovrstvý chemorezistor (Obr. 7.12) vyroben přímo na Ústavu mikroelektroniky, FEKT VUT v Brně pro experimentální použití. Senzor je zhotoven na korundové destičce, kde je vytvořen Pt topný element překryt izolační vrstvou. Následují zlaté hřebínkové elektrody, které jsou pokryty aktivní vrstvou tvořenou SnO₂ cermetovou pastou. Celý senzor je pak vodivým lepidlem umístěn na pouzdro TO-8.



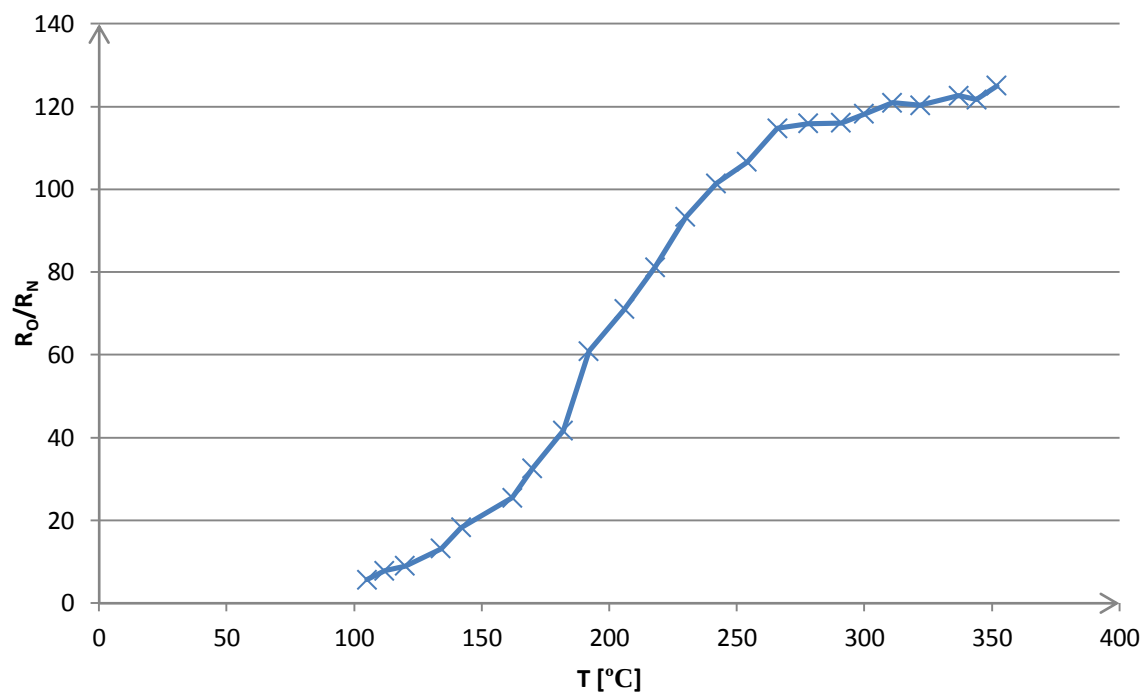
Obr. 7.12: Tlustovrstvý SnO₂ senzor

I u tohoto senzoru je teplota určována na základě změn hodnoty odporu topného elementu. Jeho teplotní koeficient zde již nebylo nutné měřit, tímto se zabývala práce [14], kde bylo vypočítáno $TKR=0,002863\text{ K}^{-1}$. Odpor heateru byl při teplotě 27 °C naměřen 13,06 Ω . Z těchto hodnot a z aktuální hodnoty odporu se pak následně určovala přibližná teplota senzoru.

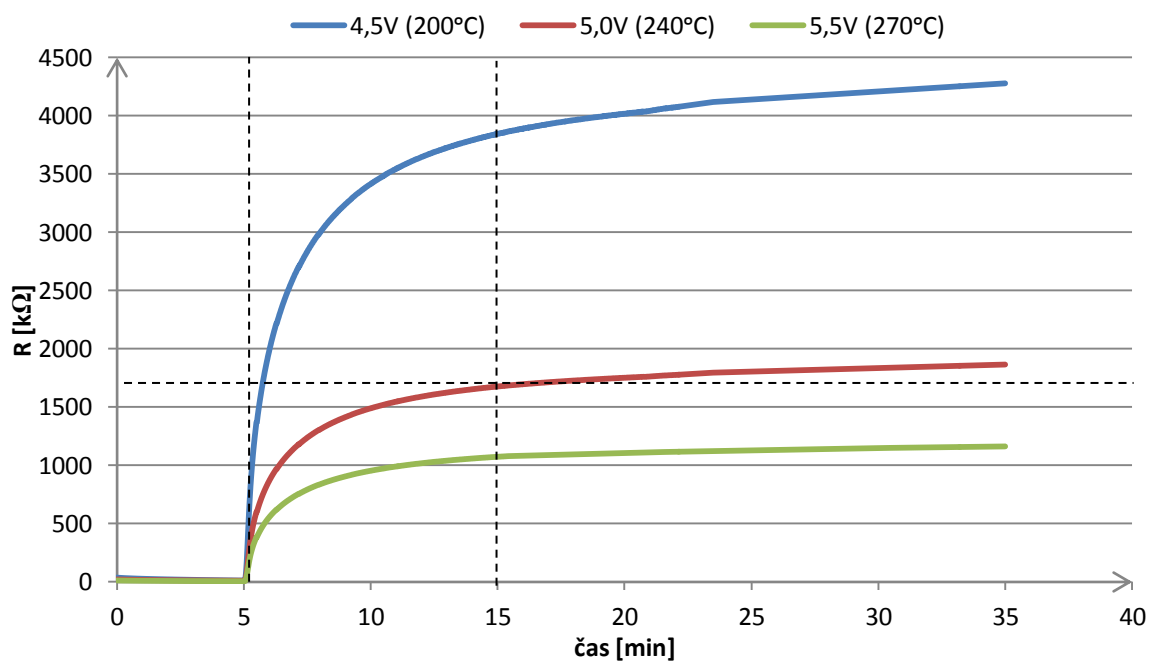
Měření v rozsahu koncentrací 0 – 20 % O₂

Při určování teplotní závislosti citlivosti senzoru (viz Obr. 7.13) bylo napětí nastavováno až do 7 V. Při větších hodnotách napětí, tedy i teploty, docházelo po delší době k narušení integrity v oblasti spoje s vodivým lepidlem a byla nutná jeho oprava. Napětí bylo navyšováno s krokem 0,2 V po půl minutě. Měřitelných hodnot odporu aktivní vrstvy se dosáhlo už při napětí 2,6 V. Všechny ostatní charakteristiky uvedené v na Obr. 7.14, Obr. 7.15, Obr. 7.16 a Obr. 7.17 byly měřeny současně se senzorem TGS 822 aby byly podmínky měření pro oba senzory co možné nejshodnější, postupy měření jsou tedy uvedeny již v kapitole 7.1. Nastavované průtoky rovněž odpovídají Tab. 7.2. Napětí přiváděna na heater SnO₂ senzoru byla:

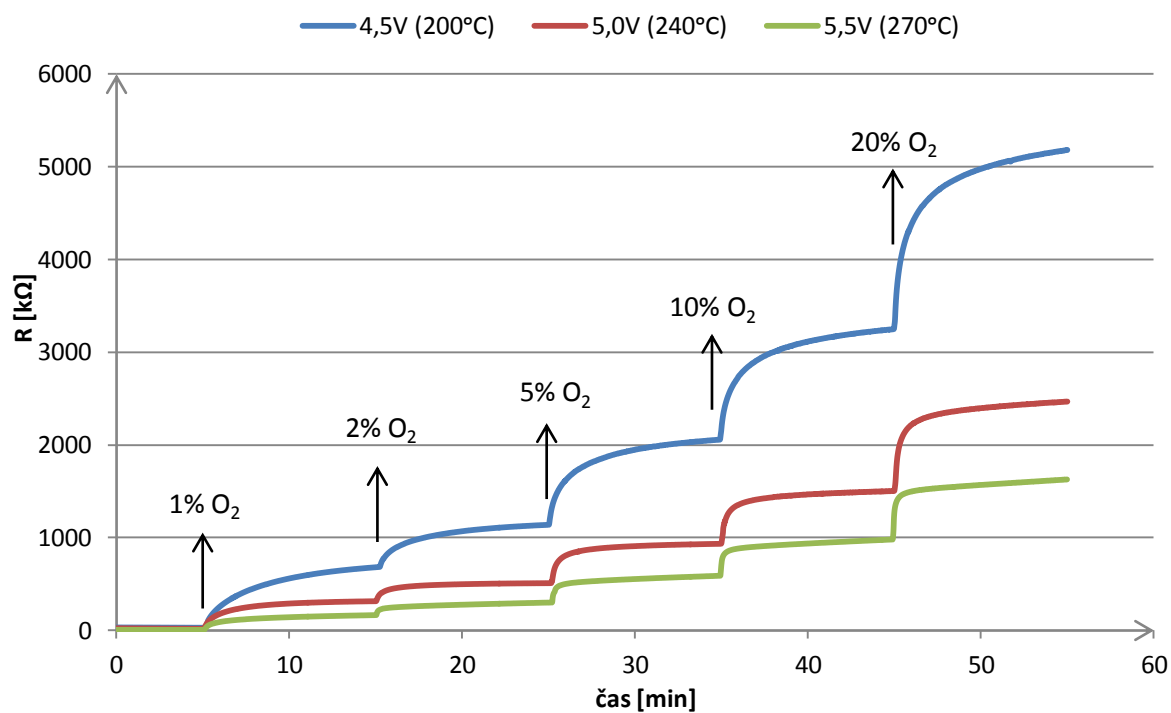
- 4,5 V $\rightarrow I \approx 0,2312\text{ A} \rightarrow T \approx 200\text{ °C}$
- 5,0 V $\rightarrow I \approx 0,2370\text{ A} \rightarrow T \approx 240\text{ °C}$
- 5,5 V $\rightarrow I \approx 0,2467\text{ A} \rightarrow T \approx 270\text{ °C}$



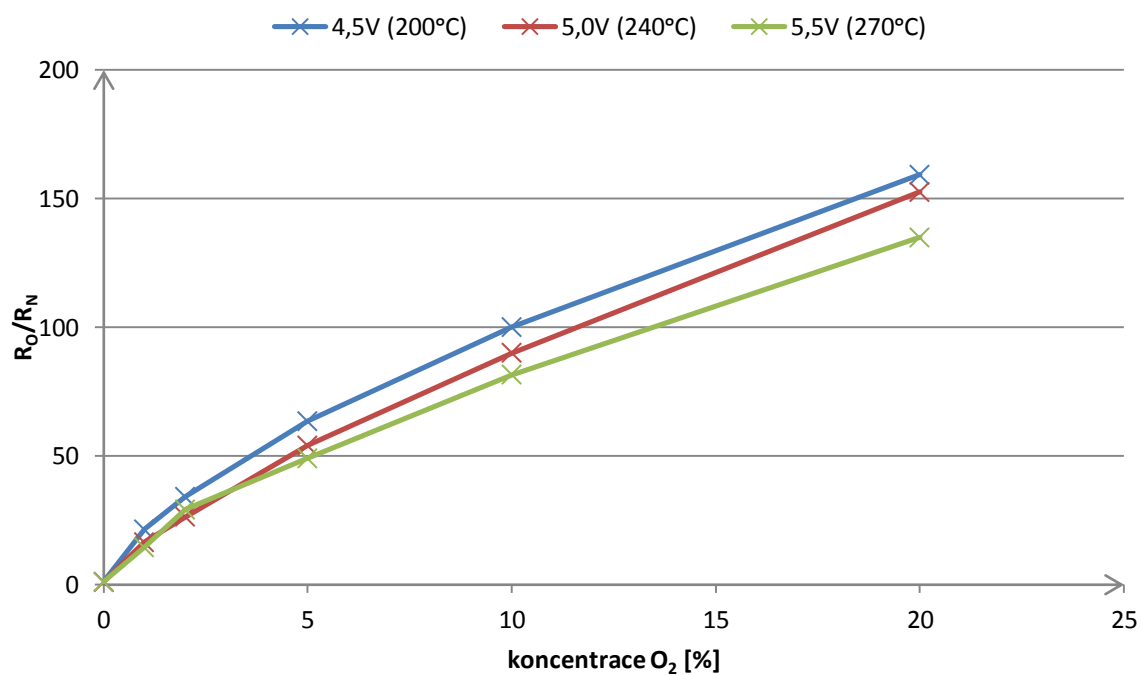
Obr. 7.13: Citlivost SnO_2 senzoru pro různé teploty aktivní vrstvy



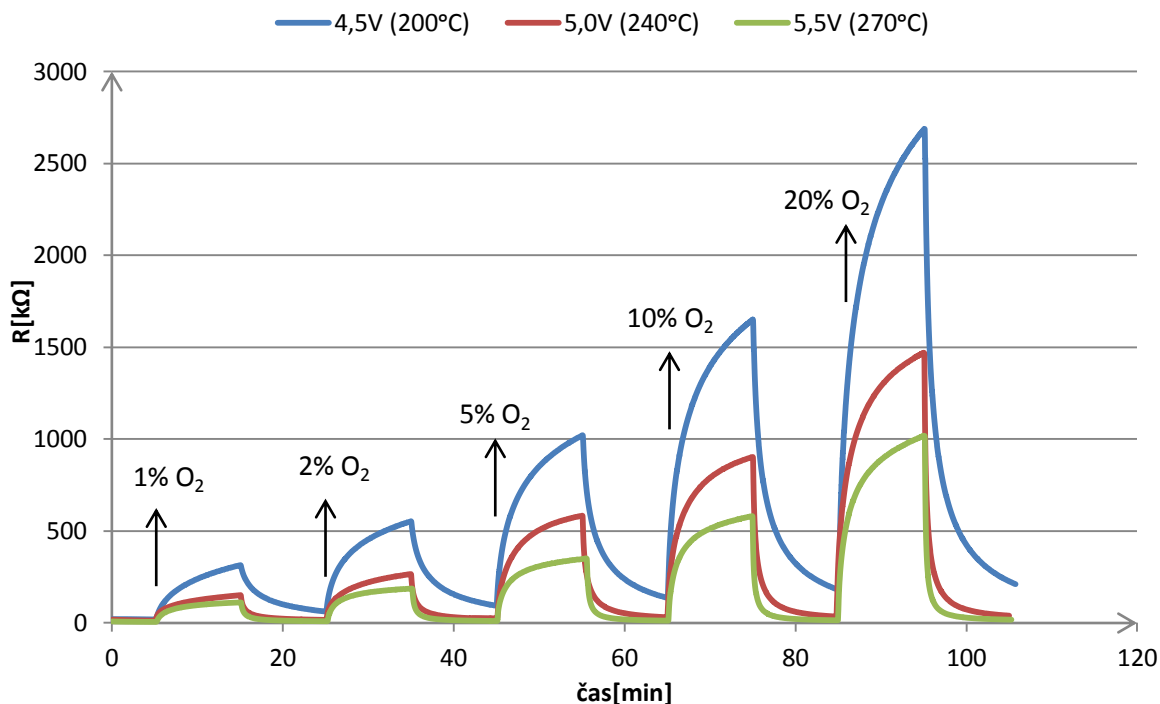
Obr. 7.14: Rychlost odezvy SnO_2 senzoru na změnu koncentrace O_2 (0→20 %)



Obr. 7.15: Reakce rezistivity SnO_2 senzoru na postupnou změnu koncentrace O_2 (0→20 %)



Obr. 7.16: Závislost rezistivity SnO_2 senzoru na koncentraci O_2 (0→20 %)

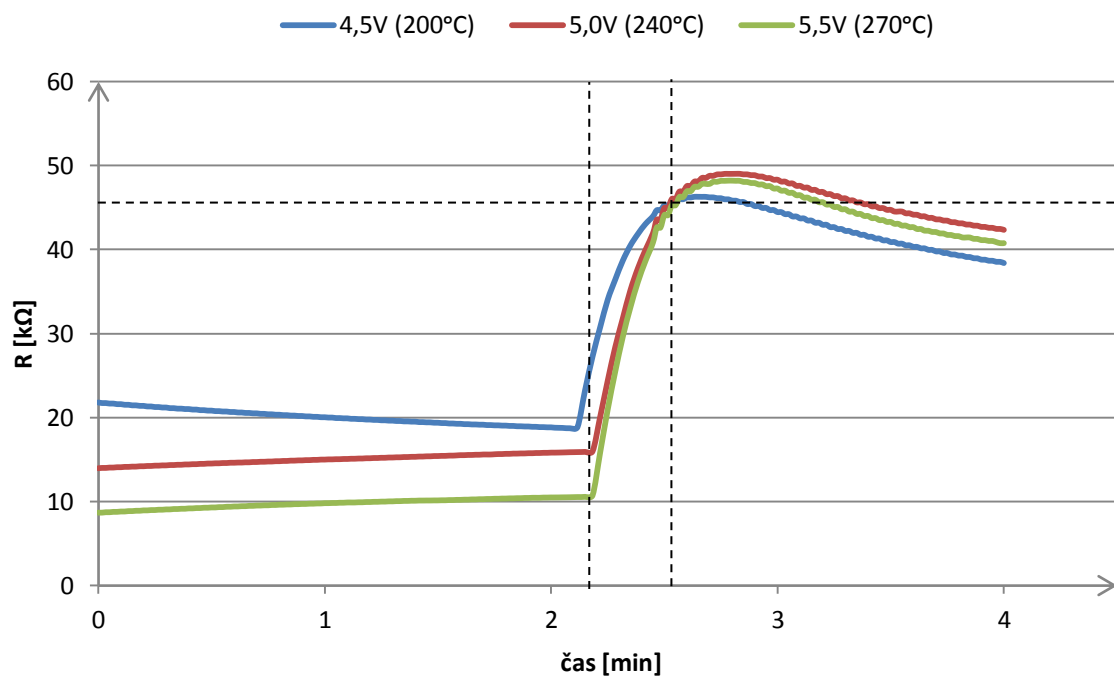


Obr. 7.17: Reakce rezistivity SnO₂ senzoru na střídání koncentrace O₂ (0→20 %)

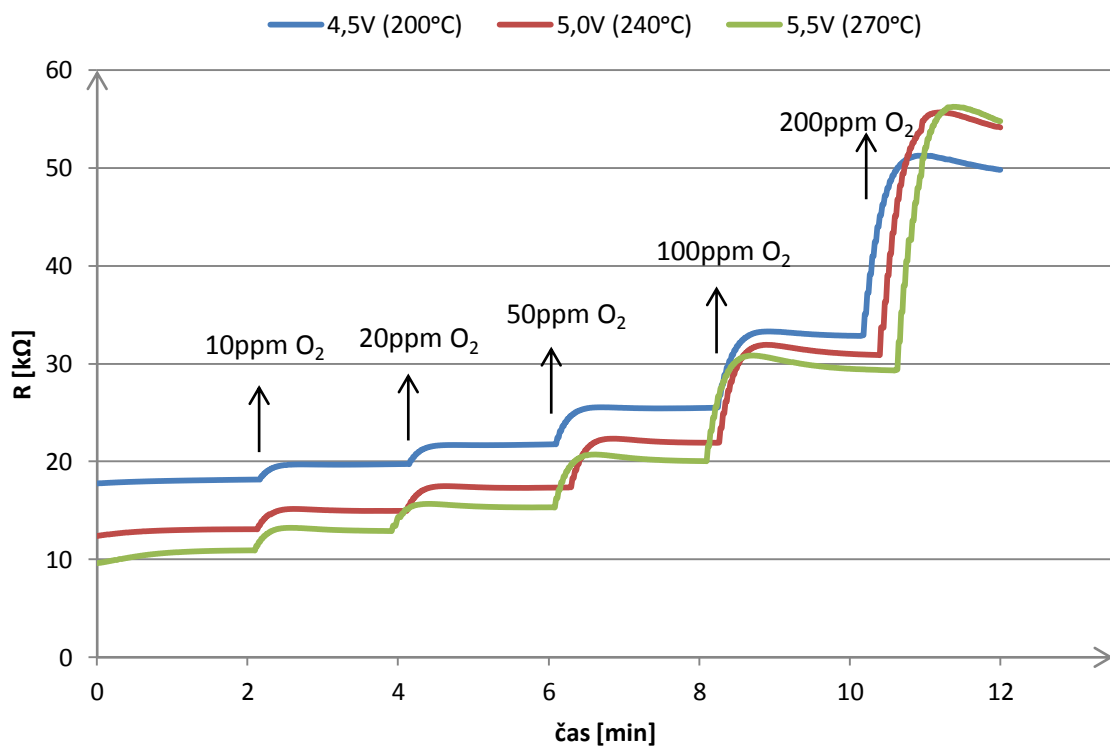
Budeme-li opět dobu odezvy uvažovat jako dobu potřebnou pro dosažení 90 % změny z celkové změny rezistivity, je doba odezvy na změnu koncentrace O₂ z 0 na 20 % při 5,5 V a 5,0 V rovna přibližně 10 minutám, při 4,5 V pak asi 14 minutám, nárůst odporu je zde však také největší. I při sledování rezistivity při postupném zvyšování koncentrace jsou změny odporu větší při nižších teplotách, avšak vyžadují delší dobu ustálení, což je patrné i z tvaru zakřivení. Dále se to projevilo při střídání koncentrací, kdy se senzor při 4,5 V nestačil vrátit na svoji původní hodnotu. Budeme-li odpor vztahovat vždy k jeho původní hodnotě, je citlivost senzoru ve všech případech přibližně stejná.

Měření v rozsahu koncentrací 0 – 200 ppm O₂

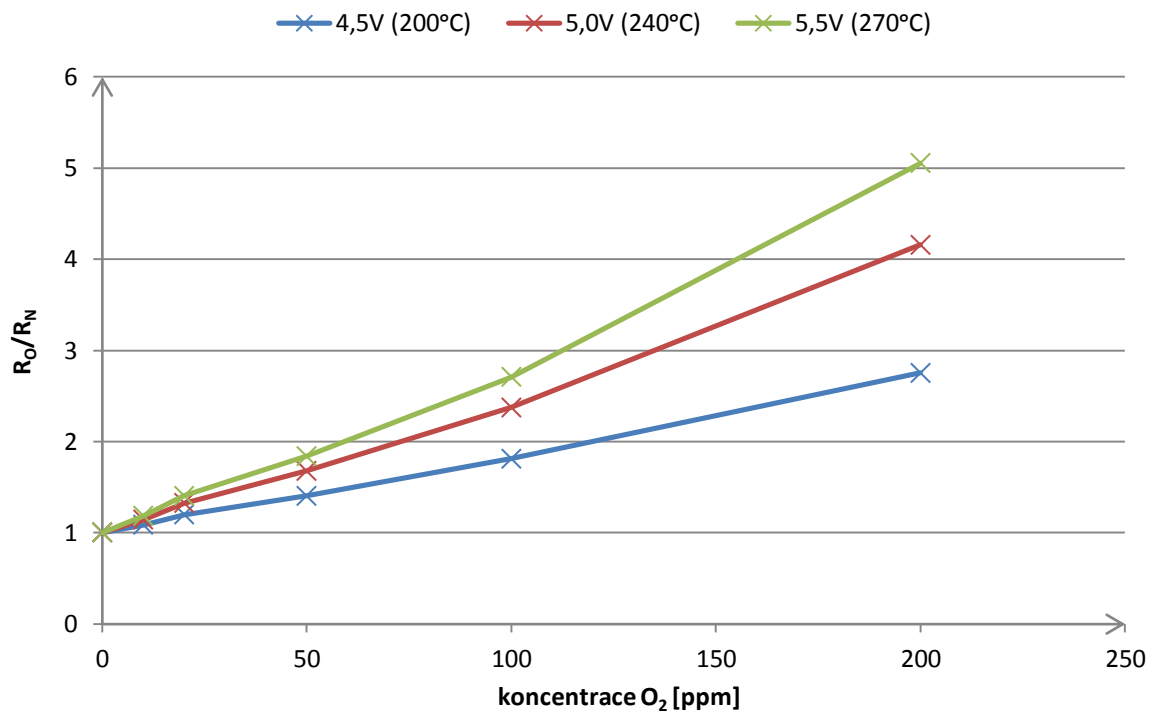
I při nižším rozsahu koncentrací probíhalo měření většinou současně se senzorem TGS 822, postup je tedy již popsán kapitole 7.1 a nastavované průtoky odpovídají Tab. 7.3. Měřením získané charakteristiky jsou uvedeny na Obr. 7.18, Obr. 7.19, Obr. 7.20, a Obr. 7.21. Doba odezvy na změnu koncentrace O₂ z 0 na 200 ppm je při všech měřených teplotách pouze asi 20 sekund. Senzor reagoval i na nejnižší měřené koncentrace kyslíku (10 ppm) a úměrně teplotě rostla jeho citlivost. Také při zastavení průtoku kyslíku došlo k rychlému snížení odporu aktivní vrstvy.



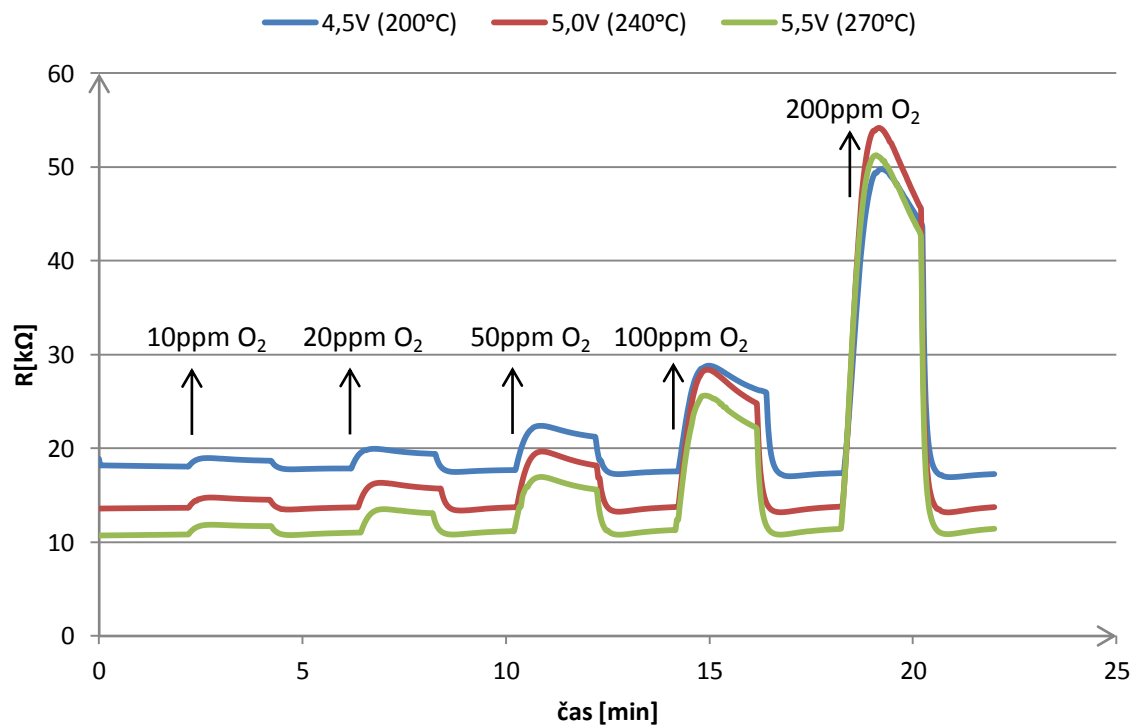
Obr. 7.18: Rychlost odezvy SnO_2 senzoru na změnu koncentrace O_2 (0→200 ppm)



Obr. 7.19: Reakce rezistivity SnO_2 senzoru na postupnou změnu koncentrace O_2 (0→200 ppm)



Obr. 7.20: Závislost rezistivity SnO₂ senzoru na koncentraci O₂ (0→200 ppm)



Obr. 7.21: Reakce rezistivity SnO₂ senzoru na střídání koncentrace O₂ (0→200 ppm)

7.3 Porovnání naměřených hodnot

Na testovací aparatuře byly proměřeny dva vybrané senzory plynů na přítomnost kyslíku. V obou případech se jednalo o tlustovrstvé chemorezistory s aktivní vrstvou tvořenou oxidem cíničitým. Chování senzorů odpovídalo teoretickým předpokladům, tedy růst rezistivity aktivní vrstvy polovodiče typu N (SnO_2) při vystavení oxidačnímu plynu (kyslíku) a výrazné závislosti citlivosti na pracovní teplotě senzoru. Počáteční hodnoty odporu v čistém dusíku byly pro měřené teploty u obou senzorů přibližně stejné a to v rozmezí 7-25 k Ω . Rozdíl 0,5 V na topném tělese způsobil rozdíl odporu vždy zhruba 5 k Ω . Citlivost SnO_2 senzoru se ukázala při stejných teplotách podstatně větší oproti TGS 822. Srovnáme-li z naměřených grafů hodnotu rezistivity obou senzorů při stejném měření, stejné teplotě senzoru a stejné koncentraci O_2 , je nárůst odporu SnO_2 senzoru vždy několikanásobně větší oproti TGS 822. Tab. 7.4 například ukazuje změnu odporů senzorů při napětí na heateru 5 V a při postupném zvyšování koncentrace O_2 . Dále je rozdíl citlivost patrný ze sklonu kalibračních křivek na Obr. 7.23, které jsou však ve svém počátku silně nelineární. Rozdíly v citlivosti senzorů mohou být způsobeno rozdílnou elektrodovou strukturou, plochou a porézností či selektivitou aktivní vrstvy. Senzor TGS 822 je totiž primárně určen pro detekci organických par. Lze tedy předpokládat přítomnost určitých katalyzátorů zvyšujících jeho citlivost pro tyto plyny.

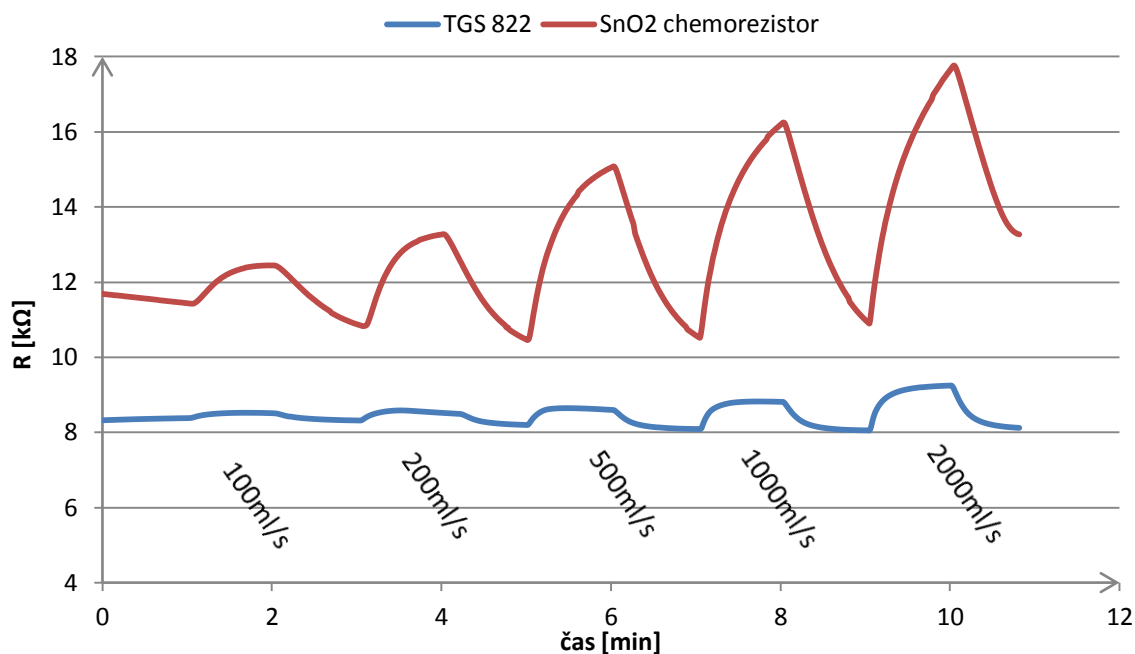
Tab. 7.4: Nárůst rezistivit senzorů při změně koncentrace O_2

ΔC_{O_2} [%]	ΔR SnO_2 senzoru [k Ω]	ΔR TGS 822 [k Ω]
1 (0 $\rightarrow$ 1)	286	56
1 (1 $\rightarrow$ 2)	206	49
3 (2 $\rightarrow$ 5)	423	65
5 (5 $\rightarrow$ 10)	464	76
10 (10 $\rightarrow$ 20)	1047	161

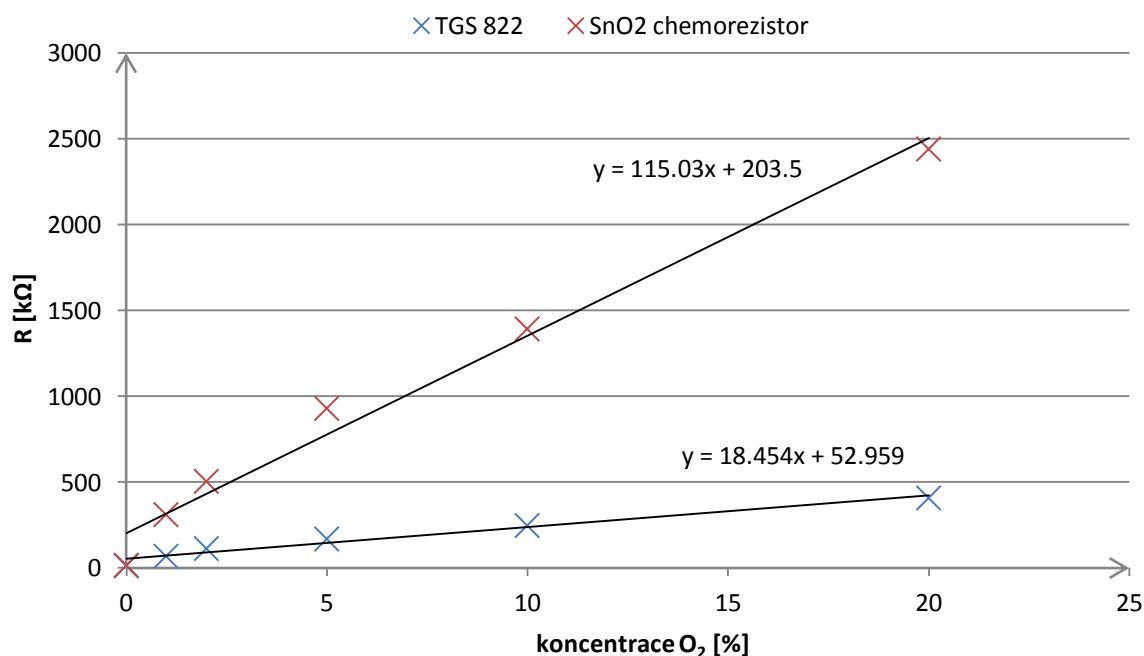
V případě vlivu pracovní teploty na chování senzoru, je situace u obou senzorů obdobná. Pro koncentrace kyslíku v řádech desítek ppm je zvýšením teploty senzoru dosaženo jeho větší citlivosti. Pro vyšší koncentrace kyslíku, v řádech jednotek procent, je změna rezistivity výraznější při nižších teplotách, tím však roste i doba odezvy a také počáteční hodnota odporu.

Důležitou roli sehrává také pouzdro senzoru. Obr. 7.22 ukazuje kolísání odporů, způsobené ochlazováním senzoru proudícím plynem. Byl použit dusík, aby se zabránilo chemickým reakcím a byl tak patrný pouze vliv průtoku na ochlazení senzoru. U SnO_2 senzoru je tento parazitní jev mnohem výraznější. To je pravděpodobně způsobeno kovovým pouzdem a konstrukcí senzoru, kde plyn proudí i pod korunovou destičkou. Změny odporu svou velikostí odpovídají například reakci srovnatelnou se změnou odporu při 50 ppm O_2 . Proto bylo důležité během měření udržovat konstantní průtok plynu. Přesto je tato

charakteristika dána spíše pouzdrém a konstrukcí senzoru než samotnou aktivní vrstvou. Lze předpokládat, že pokud by bylo použité stejné plastové pouzdro jako má komerční senzor TGS 822, byla by ochlazení obdobná jako v jeho případě. Jelikož je SnO₂ senzor využíván pouze pro experimentální účely, bylo by toto řešení zbytečně komplikované, ale po lepší reprodukovatelnost je do budoucna nevyhnutelné.



Obr. 7.22: Vliv celkového průtoku plynu na odpor (teplotu) aktivní vrstvy



Obr. 7.23: Kalibrační křivky senzorů při napětí na topném elementu 5 V

8 Závěr

Předkládaná diplomová práce pojednává o problematice detekce plynů. Jsou zde uvedeny běžně používané metody detekce plynů, stručně popsány různé typy senzorů plynů a jejich vlastnosti. Práce je zaměřena především na polovodičové senzory plynů, jejich parametry, princip funkce, aktivní vrstvy, konstrukce a testování. Dále pak je popsána testovací aparatura plynů, na které byly naměřeny základní charakteristiky pro dva vodivostní TLV senzory s SnO_2 aktivní vrstvou na přítomnost kyslíku. Jedná se o senzor TGS 822 od společnosti Figaro Engineering Inc. a senzor vyrobený Laboratoří mikrosenzorů a nanotechnologií VUT v Brně pro experimentální použití. Jsou zde popsány postupy měření. Oba senzory a výsledky měření jsou následně vzájemně porovnány.

Z výsledků měření vyplývá, že chování senzorů odpovídá běžně uváděným údajům v literatuře [1], [3], [5] pro tento typ senzorů. Přesné porovnání naměřených hodnot však nebylo možné, jelikož výrobce charakteristiky senzoru pouze v přítomnosti kyslíku neuvádí a k druhému nekomerčnímu senzoru žádná dokumentace neexistuje. Měření však dokazuje perspektivu polovodičových senzorů plynů a při dostatečné teplotě i jejich schopnost detekce nízkých koncentrací kyslíku (10 ppm). Byla také ověřena použitelnost testovací stanice senzorů plynů, která tak představuje velký přínos pro Laboratoř mikrosenzorů a nanotechnologií na Ústavu mikroelektroniky VUT v Brně.

Seznam literatury:

- [1] HUBÁLEK, J., ADÁMEK, M., *Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy*, Brno: VUT, 2004, 103 s.
- [2] HUSÁK, M., *Mikrosenzory a mikroaktuátory*, ACADEMIA Praha, 2008, 535 s., ISBN 978-80-200-1478-8.
- [3] IVANOV, P., T., *Design, Fabrication and Characterization od Thick-Film Gas Sensors*. Spain, 2004. 251 s. Dizertační práce. Universitat Rovira i Virgili. Vedoucí práce Xavier Correig Blanchar.
- [4] PYTLÍČEK, Z., *Senzory plynů, jejich konstrukce a testování*, Brno: VUT, 2010. 67 s. Diplomová práce. Vedoucí diplomové práce Jan Prášek.
- [5] TINICO, A., V., *Improving the performance of micro-machined metal oxide gas sensors: Optimization of the temperature modulation mode via pseudorandom sequences*. Spain, 2006. 240 s. Dizertační práce. Universitat Rovira i Virgili. Vedoucí práce Dr. Eduard Llobet Valero
- [6] SZENDIUCH, I., *Mikroelektronika a technologie součástek*, Brno: VUT, 2003, 118 s.
- [7] Figaro Engineering Inc., *Digest catalogue* [online]. [cit. 2010-11-13]. Dostupné na WWW: <http://www.figaro.co.jp/en/pdf/digest_e_080728.pdf>
- [8] EKRT, O., *Technologie a vlastnosti tenkých vrstev, tenkovrstvé senzory* [online]. [cit. 2011-11-05]. Dostupné na WWW: <http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/05_TechnologieCVD_%20PVD_PECVD_MOVPE_MBE.pdf>
- [9] SZENDIUCH, I., *Tlusté vrstvy*, [online]. [cit. 2011-11-05]. Dostupné na WWW: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~szend/vyuka/bmts/2009-BMTS-4-tluste-vrstvy.pdf>
- [10] Figaro Engineering Inc., *General information for TGS sensors* [online]. [cit. 2011-12-01]. Dostupné na WWW: <<http://figarosensor.com/products/common%281104%29.pdf>>
- [11] *Tin dioxide*, [online]. [cit. 2011-11-08]. Dostupné na WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Tin_dioxide>
- [12] KADLEC, K., *Provozní analyzátory plynů*. Automa. [online]. [cit. 2010-12-20]. Dostupné na WWW: <http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=33683>

- [13] VRŇATA, M., VYSLOUŽIL, Filip. Perspektiva chemických vodivostních senzorů. Automa. [online]. [cit. 2011-11-06]. Dostupné na WWW: <http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=28813>
- [14] ZBOŽÍNEK, Š. *Senzory plynů, jejich konstrukce a testování*. Brno: VUT, 2011. 71 s. Bakalářská práce. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdeněk Pytlíček
- [15] REMY, H., *Anorganická chemie I. díl*, SNTL Praha, 1971, 940 s.
- [16] *Kyslík*, [online]. [cit. 2012-01-05]. Dostupné na WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Vod%C3%ADk>>
- [17] PALSAT s.r.o, *Vyjadřování nejistot měření při kalibracích*, 2002, 15 s.
- [18] ALICAT SCIENTIFIC, *Precision Gas Mass Flow Controllers Operating manual*, 2008 [online]. [cit. 2012-03-22]. Dostupné na WWW: <http://www.alicatscientific.com/documents/manuals/Gas_Flow_Controller_Manual.pdf>
- [19] AGILENT TECHNOLOGIE, INC., *Agilent U3606A Multimeter/DC Power Supply Data Sheet*, 2011 [online]. [cit. 2012-03-22]. Dostupné na WWW: <<http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5990-3971EN.pdf>>
- [20] Figaro Engineering Inc., *Product information*, [online]. [cit. 2012-05-01]. Dostupné na WWW: <<http://figarosensor.com/products/822pdf.pdf>>
- [21] Linde Gas, a.s., *Dusík 5.0 – datový list*, 2011 [online]. [cit. 2012-05-10]. Dostupné na WWW: <[http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/DL0130/\\$file/DL0130_02.pdf](http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/DL0130/$file/DL0130_02.pdf)>
- [22] Linde Gas, a.s., *Syntetický vzduch – datový list*, 2012 [online]. [cit. 2012-05-10]. Dostupné na WWW: <[http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/DL8247/\\$file/DL8247_10.pdf](http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/DL8247/$file/DL8247_10.pdf)>