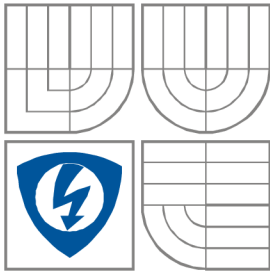


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

POLOVODIČOVÉ SENZORY PLYNŮ PRO DETEKCI ORGANICKÝCH PLYNŮ A PAR

SEMICONDUCTIVE GAS SENSORS FOR DETECTION OF ORGANIC GASES AND
VAPOURS

BAKALÁŘSKA PRÁCE

BACHELOR THESIS

AUTOR PRÁCE

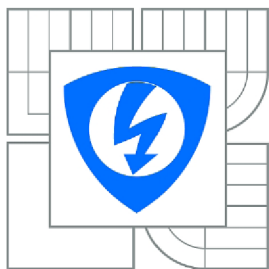
Matúš Šedivý

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

Ing. Imrich Gablech

SUPERVISOR



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Matúš Šedivý

Ročník: 3

ID: 154884

Akademický rok: 2014/2015

NÁZEV TÉMATU:

Polovodičové senzory plynů pro detekci organických plynů a par

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou odporových polovodičových senzorů plynů. Prostudujte možnosti jejich konstrukce a princip funkčnosti. Na základě získaných poznatků navrhnete a zrealizujete senzor plynů pro detekci různých organických plynů a par, jako jsou například metan, butan, aceton, aj. Při realizaci senzoru se zaměřte zejména na citlivost, selektivitu a rychlost regenerace aktivní vrstvy. Zpracované výsledky porovnejte s vybranými komerčními senzory.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 10. 2. 2015

Termín odevzdání: 4. 6. 2015

Vedoucí práce: Ing. Gablech.

Konzultanti bakalářské práce:

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské 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 č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

V tejto bakalárskej práci sú rozobrané základné vlastnosti senzorov. Ďalej obsahuje prehľad v súčasnosti najčastejšie používaných typov senzorov plynov, ktoré sú rozdelené podľa ich fyzikálneho princípu. Jadrom práce je experimentálna časť, v ktorej je popísaný postup výroby senzorov s aktívnymi vrstvami oxidu zinočnatého, oxidu ciničitého, oxidu volfrámového, a oxidu titaničitého. Ich citlivostné charakteristiky boli zmerané pre metán, izobután a amoniak. Taktiež boli zmerané charakteristiky komerčného senzoru TGS 822 od firmy Figaro. Boli porovnané vlastnosti senzoru TGS 822 s vyrobenými senzormi. V závere sú zhrnuté možnosti realizácie polovodičového senzoru s rôznymi aktívnymi vrstvami, určeného k selektívnej detekcii organických plynov.

Abstract

This bachelor thesis is focused on gas sensors. Basic characteristics of sensors are discussed in the first part. Next part contains an overview of the most used types of gas sensors based on different physical principles. The main aim of thesis outlines last chapter where process of making gas sensors with different semiconductive metal oxides active layers is described. This thesis also describes measuring of their characteristics and characteristics of commercial gas sensor TGS 822 made by Figaro. Measured data are processed in graphs and tables and then were used for comparison with created sensors. In conclusion, there are discussed possibilities of improving selectivity of gas detection by using sensors with different active layer.

Kľúčové slová

polovodičový senzor, detektor plynu, oxid ciničitý, oxid zinočnatý, oxid volfrámový, oxid titaničitý, chemisorpcia, izobutan, metán, amoniak, hrubá vrstva, charakteristika

Keywords

semiconductor sensor, gas detector, tin dioxide, zinc oxide, tungsten trioxide, titanium dioxide, chemisorption, isobutane, methane, ammonia, thick film, characterization

Bibliografická citácia

ŠEDIVÝ, M. *Polovodičové senzory plynov pre detekciu organických plynov a pár*. Brno: Vysoké učenie technické v Brne, Fakulta elektrotechniky a komunikačných technológií, 2015. 52s. Vedúci bakalárskej práce Ing. Imrich Gablech.

Prehlásenie

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému „Polovodičové senzory plynov pre detekciu organických plynov a par“ som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tohto projektu som neporušil autorské práva tretích osôb, predovšetkým som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa 4. júna 2015

.....

podpis autora

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce Ing. Imrichovi Gablechovi za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc, mnohé cenné rady pri zapracovávaní tejto práce a za čas, ktorý mi venoval pri osobných konzultáciách. Ďalej ďakujem svojej rodine a priateľom, ktorí mi boli psychickou a morálnou oporou počas písania tejto práce, ako i počas celého štúdia.

V Brne dňa 4. júna 2015

.....

podpis autora

Obsah

Úvod.....	6
1 Senzory.....	7
1.1 Obecná charakteristika senzoru.....	7
1.2 Technológie výroby senzorov.....	8
1.3 Vlastnosti a chyby senzorov.....	8
1.3.1 Statické parametre senzorov.....	8
1.3.2 Dynamické vlastnosti senzorov.....	9
1.3.3 Chyby senzorov.....	10
2 Senzory plynov.....	12
2.1 Kapacitné.....	12
2.2 Odporové - vodivostné.....	12
2.3 Tranzistorové.....	13
2.4 Optické.....	13
2.5 QCM a SAW.....	14
3 Polovodičové odporové senzory plynov.....	15
3.1 Vodivosť polovodičov.....	15
3.2 Princíp chemisorpcie.....	16
4 Experimentálna časť.....	17
4.1 Materiály aktívnej vrstvy.....	17
4.2 Konštrukcia senzoru.....	19
4.2.1 Nosná LTCC podložka.....	19
4.2.2 Vytvorenie elektród senzoru.....	20
4.2.3 Vytvorenie aktívnej vrstvy.....	22
4.3 Charakterizácia senzorov.....	24
4.3.1 Použitie vzťahy pri výpočtoch.....	25
4.4 Charakterizácia citlivosti senzorov na metán (CH ₄).....	26
4.5 Charakterizácia citlivosti senzorov na izobután (iC ₄ H ₁₀).....	30
4.6 Charakterizácia citlivosti senzorov na amoniak (NH ₃).....	34
4.7 Zhrnutie pozorovaných vlastností aktívnych vrstiev.....	38
4.7.1 Vlastnosti vrstvy SnO ₂	38
4.7.2 Vlastnosti vrstvy ZnO.....	38
4.7.3 Vlastnosti vrstvy WO ₃	38
4.7.4 Vlastnosti vrstvy TiO ₂	38
4.8 Senzor TGS 822.....	39
4.8.1 Prehľad vlastností senzoru TGS 822.....	39
4.8.2 Charakterizácia vlastností TGS 822.....	40
4.8.3 Vyhodnotenie meraní senzoru TGS 822 (zmazať).....	43
Záver.....	44
Zoznam obrázkov.....	46
Zoznam tabuliek.....	47
Zoznam rovníc.....	48
Zoznam skratiek.....	49
Zoznam literatúry.....	50

Úvod

Látky v plynnom skupenstve sa v súčasnosti používajú k najrôznejším účelom, a to ako v priemyselnom tak i v domácom prostredí. Organické plyny tvoria obzvlášť využívanú skupinu, ktorej spoločnými vlastnosťami sú horľavosť, reaktivnosť a aktivita v biologických systémoch. Svoje uplatnenie tak nachádzajú v oblasti energetiky (vykurovanie, elektrárne), medicíny a farmaceutického priemyslu, v kozmetike a v chemickom priemysle (laky, farbivá, čistiace prostriedky, polyméry a iné).

Vzduch spolu so zemným plynom môže v určitých koncentráciách vytvoriť výbušnú zmes. Ako spodná hranica sa pre väčšinu horľavých plynov uvádza 5% objemová koncentrácia. Pri používaní zemného plynu ako vykurovacieho paliva je preto potrebné detekovať úniky tohto plynu i v malých koncentráciách, aby tak bolo možné predísť hrozbe explózií. [1]

Pri spaľovaní fosílnych palív a pri používaní látok s prchavými zložkami vo výrobe, dochádza ku kontaminácii ovzdušia. To môže mať z dlhodobého hľadiska vážny dopad na životné prostredie a zdravie človeka. Preto je potrebné monitorovať kvalitu ovzdušia. K sledovaniu kvality ovzdušia, či už vo výrobných priestoroch, v domácnosti alebo na otvorenom priestranstve, je tak potrebné použiť taký senzor, ktorý má vysokú citlivosť pre veľký rozsah koncentrácií, spoľahlivosť a dlhú životnosť. Tieto požiadavky spĺňajú napríklad polovodičové senzory, u ktorých je pomocou súčasných technológií taktiež možné dosiahnuť malé rozmery a nízke náklady na ich výrobu. [2]

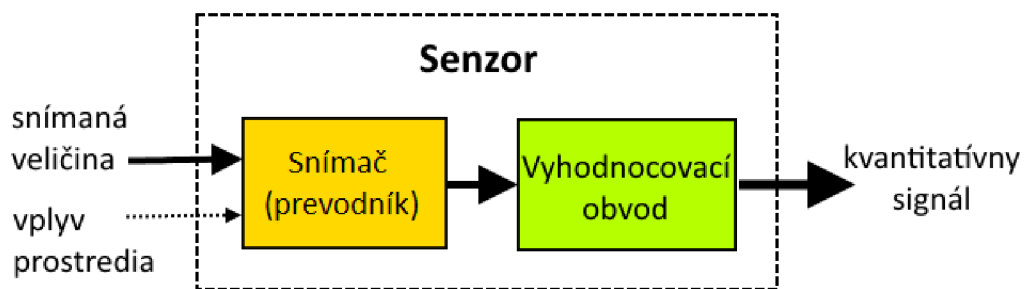
Polovodičové senzory plynov využívajú fyzikálno-chemické javy, najmä chemické reakcie aktívnej vrstvy s detekovaným plynom. K dosiahnutiu vysokého počtu chemických reakcií s jednotlivými molekulami plynu je potrebné aktívnu vrstvu vyhriať na vysokú teplotu (približne 100 až 400 °C), čo zvyšuje nároky na tepelnú odolnosť použitých materiálov. K zlepšeniu citlivosti senzora už pri nižších teplotách sa používajú chemické katalyzátory (napr. Pd). K dosiahnutiu vyššej selektivity sa na senzory umiestňuje membrána, priepustná len pre niektoré plyny. [3]

Cieľom tejto bakalárskej práce je vytvoriť senzory s rôznymi aktívnymi vrstvami, a pozorovať rozdiely v ich reakciách na organické plyny. Na základe zistených skutočností bude v závere diskutovaná možnosť vytvorenia senzora s rôznymi vrstvami na jednom substráte, vytvorených rovnakou technológiou, ktorého účelom by bolo určiť druh plynu i jeho koncentráciu.

1 Senzory

1.1 Obecná charakteristika senzora

Senzor je funkčný prvok tvoriaci vstupný blok meracieho reťazca, ktorý je v priamom styku s meraným prostredím. Funkčným princípom senzora je zmena jeho výstupného signálu vplyvom pôsobenia určitej veličiny na senzor. Citlivá časť senzora sa označuje ako snímač. Ten reaguje na snímanú veličinu zmenou svojich vlastností (napríklad zmenou rezistivity). Táto zmena sa prevádza a spracúva vyhodnocovacím obvodom, ktorého výstupom je spravidla elektrický signál (napr. napätie). Bloková schéma senzora je na Obr. 1.1. [4][5]



Obr. 1.1: Bloková schéma senzora [5]

V literatúre sa uvádza všeobecné členenie senzorov podľa:

- **druhu meranej veličiny:** fyzikálne, chemické a biologické,
- **fyzikálneho princípu:** odporové, kapacitné, indukčné, fotoelektrické, piezoelektrické,
- **styku s prostredím:** dotykové – sú v priamom styku s prostredím, kde pôsobí snímaná veličina; bezdotykové – umožňujú snímať na diaľku,
- **transformácie signálu:** aktívne – pôsobením snímanej veličiny sa správajú ako zdroj signálu; pasívne – pôsobením snímanej veličiny menia niektorý zo svojich parametrov,
- **technológie:** mechanické, elektrické, elektromechanické, elektrochemické, pneumatické, mikroelektronické, optoelektronické. [4][6]

Senzory z určitej skupiny sa vyznačujú svojimi typickými vlastnosťami ako šum, odolnosť voči rušeniu, odolnosť voči vonkajším vplyvom, životnosť, spotreba a reakčná doba. Pre návrh a konštrukciu meracieho systému zohráva kľúčovú úlohu znalosť týchto vlastností, ktoré sú predpokladom pre voľbu vhodného typu senzora. [6]

1.2 Technológie výroby senzorov

Pri výrobe súčasných senzorov sa využívajú mnohé inovatívne, ale i osvedčené a dobre známe technológie. Prvé senzory mali pomerne jednoduchú konštrukciu a využívali mechanické, termomechanické a elektromechanické princípy. K ich výrobe stačili klasické strojné a elektrotechnické technológie. S vyššími nárokmi na kvalitu senzorov, ich miniaturizáciu, cenu a rozmanitosť snímaných veličín, vznikla požiadavka tieto technológie inovovať. [4][5]

- **Hrubovrstvé:** využívajú prvky (vodiče, rezistory, kondenzátory) vytvorené natlačením pasty na substrát. Integrácia senzorov umožňuje zmenšenie ich rozmerov, parazitných impedancií, šumu, doby odozvy a výrobných nákladov. [4]
- **Tenkovrstvé:** sú založené na vytvorení kovovej, polovodičovej alebo dielektrickej vrstvy obvykle o hrúbke menšej než 1 μm na nosnej podložke. Fotolitografickým procesom sa ďalej vytvárajú prvky pasívnej siete obvodu senzora. Sensory vytvorené touto technológiou majú veľkú presnosť, stabilitu, malé rozmery a nízku hmotnosť. [4]
- **Monolitické:** sú zhotovené rovnakými postupmi ako integrované obvody. Využívajú sa procesy ako epitaxia, elektrónová litografia, LIGA, mikroobrábanie, anizotropné leptanie, iónová implantácia a nanotechnológie. Tie umožňujú vytvárať trojrozmerné a pohyblivé štruktúry (MEMS). [4]

1.3 Vlastnosti a chyby senzorov

Z hľadiska posúdenia akosti senzora je potrebné poznať jeho základné vlastnosti a ich význam. Tie možno podľa ich charakteru rozdeliť na statické (citlivosť, rozsah, linearita, offset, atď.) a dynamické (časová konštanta, frekvenčná odozva, rýchlosť AD prevodu, a pod.). [4][6]

1.3.1 Statické parametre senzorov

Statické parametre určujú charakter senzora za predpokladu, že sa veľkosť snímanej veličiny nemení v čase, tzn. že má ustálenú hodnotu.

Prevodná charakteristika (kalibračná krivka): je ideálna vtedy, ak jej priebeh je lineárny v závislosti na snímanej veličine. To znamená, že ju možno popísať funkciou: [4]

$$y = y_0 + K \cdot x \quad (1)$$

,kde K je strmota funkcie (spravidla chápaná ako citlivosť senzora), a y_0 vyjadruje offset.

Väčšinou však majú senzory túto charakteristiku nelineárnu, popísanú polynómom: [4]

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

Citlivosť: udáva mieru zmeny výstupnej veličiny, pri zmene vstupnej veličiny. Matematicky je možné ju popísať rovnicou č. 3: [3]

$$K = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{df(x)}{dx} \quad (3)$$

Prah citlivosti: je najmenšia hodnota snímanej veličiny, pri ktorej výstupný signál dosahuje úroveň strednej kvadratickej odchýlky vlastného šumu. Ak je výstupný signál číslicový, za prah citlivosti sa považuje úroveň pripadajúca na 1 LSB. [4][5]

Selektivita: je schopnosť potlačiť vplyv iných faktorov pôsobiacich na snímač, okrem požadovanej veličiny, na výstupný signál. [5]

Dynamický rozsah: je rozmedzie hodnôt snímanej veličiny, v ktorých senzor pracuje s prípustnou chybou. Často býva limitovaný, napr. prahom citlivosti alebo saturáciou. [6]

1.3.2 Dynamické vlastnosti senzorov

Keďže v reálnych podmienkach nie je veľkosť snímanej veličiny konštantná, ale mení sa v priebehu času, je potrebné poznať, ako sa senzor pri tejto zmene správa. Pre analýzu a syntézu presných meracích a regulačných systémov je preto potrebné zahrnúť vplyv dynamických vlastností senzora. Z tohto pohľadu sú dôležité najmä prechodové a frekvenčné charakteristiky senzorov. [4]

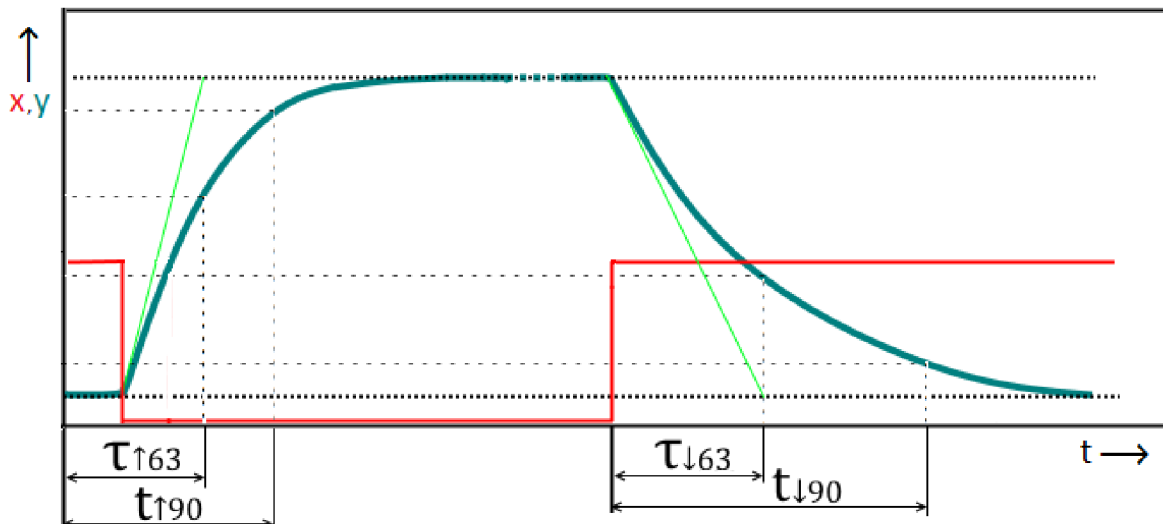
Dynamické správanie senzorov je väčšinou možné popísať lineárnou diferenciálnou rovnicou s konštantnými koeficientmi. V technickej praxi sa dynamické správanie vyjadruje prenosovou funkciou, pre ktorú v Laplaceovej transformácii platí:

$$F(p) = \frac{Y(p)}{X(p)} = K \frac{(1 + pT_1)(1 + pT_2) \dots (1 + pT_m)}{(1 + pt_1)(1 + pt_2) \dots (1 + pt_n)} \quad (4)$$

,kde X(p) je meraná veličina a Y(p) je výstupná veličina v Laplaceho transformácii. [4][5]

Prechodová charakteristika: je odozva senzora na skokovú zmenu snímanej veličiny. Spravidla má exponenciálny priebeh, ktorý sa po určitej dobe ustáli na hodnote odpovedajúcej veľkosti snímanej veličiny. Dôležitým údajom, ktorý možno vyčítať z prechodovej charakteristiky je časová konštanta (τ), ktorú možno určiť ako dobu, za ktorú dosiahne výstupný signál 63,2 % z hodnoty absolútnej zmeny medzi ustálenými stavmi pred a po skokovej zmene (viď. Obr. 1.2). [6]

Frekvenčná charakteristika: udáva závislosť amplitúdy a fázy výstupného signálu na frekvencii, s ktorou sa mení snímaná veličina. Pre túto charakteristiku sú najdôležitejšími parametrami medzný a rezonančný kmitočet. [5]



Obr. 1.2: Odozva výstupnej veličiny senzora y na jednotkový skok

1.3.3 Chyby senzorov

Absolútna chyba: zodpovedá rozdielu medzi nameranou hodnotou podľa kalibračnej krivky senzora a skutočnou hodnotou meranej veličiny. Zo zmeraných hodnôt absolútnej chyby možno vytvoriť korekčnú krivku, ktorú možno neskôr použiť ku korekcii výsledkov merania. [5]

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

Relatívna chyba: je mierou presnosti snímača. Vypočíta sa ako pomer absolútnej chyby a skutočnej (referenčnej) hodnoty meranej veličiny. Udáva sa v percentách. [3][5]

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

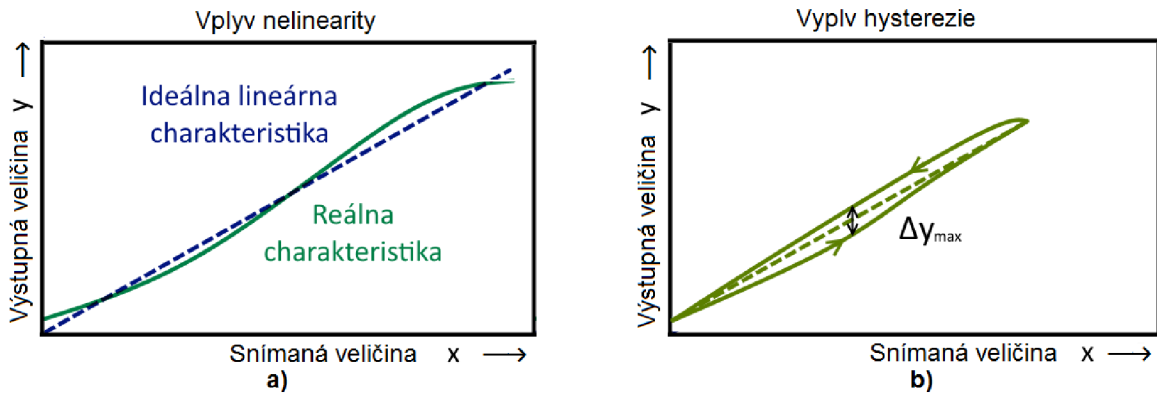
Chyba linearity: je daná maximálnou odchýlkou akéhokoľvek kalibračného bodu od odpovedajúceho bodu na ideálnej statickej prenosovej charakteristike. Jej príčinou môže byť nepresná montáž a nelinearita materiálov a súčiastok. Možno ju určiť vzťahom:

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

,kde y_L je hodnota definovaná ideálnou prenosovou funkciou. [4][5][7]

Hysterézia: je maximálny rozdiel vo výstupe v akomkoľvek bode dynamického rozsahu, kedy je hodnota meraná najskôr pri zvyšovaní a potom pri znižovaní meranej veličiny. (viď. Obr. 1.3) [5]

$$\delta_h = \left(\frac{y_{\uparrow} - y_{\downarrow}}{y_{max} - y_{min}} \right)_{max} \quad (8)$$

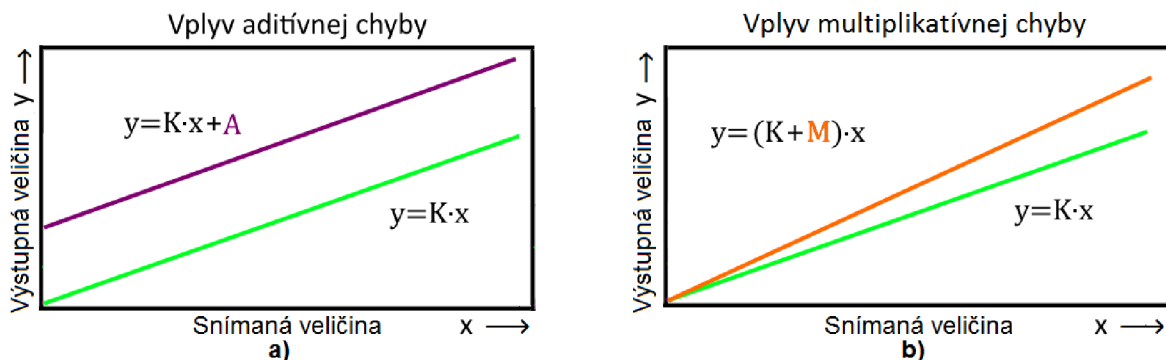


Obr. 1.3: a) Nelineárna charakteristika, b) Charakteristika s hysteréziou

Posun nuly (offset): je hodnota výstupného signálu senzora v prípade, keď hodnota snímanej veličiny je nulová. Ovplyvňuje ho i drift teploty, napájania, indukcie elektrického alebo magnetického poľa a iné. I keď pri meraní má charakter aditívnej chyby, možno ho využiť pre kontrolu napájania senzora. [4][5]

Aditívna chyba: jej príčinou je posun prevodovej charakteristiky (offsetom) v celom pracovnom rozsahu senzora. (viď. Obr. 1.4) Jej absolútna hodnota nezávisí na veľkosti snímanej veličiny. [3][7]

Multiplikatívna chyba: je spôsobená rozdielom citlivosti reálneho senzora, od jeho menovitej charakteristiky. Prejavuje sa ako odklon nameraných hodnôt od prenosovej charakteristiky. Jej absolútna hodnota je úmerná veľkosti snímanej veličiny. [3][7]



Obr. 1.4: a) Aditívna chyba, b) Multiplikatívna chyba

Dynamická chyba: je daná rozdielom dynamického správania sa ideálneho a reálneho senzora. Matematicky je jej absolútna hodnota definovaná ako:

$$\Delta_D(p) = F(p)X(p) - KX(p) = X(p)[F(p) - K] \quad (9)$$

Pre relatívnu dynamickú chybu potom platí: [4][6]

$$\delta_D(p) = \frac{\Delta_D(p)}{KX(p)} = \frac{F(p)}{K} - 1 \quad (10)$$

2 Senzory plynov

2.1 Kapacitné

Ich základom je dvoj alebo viacelektrodový systém, v ktorom vplyvom snímanej veličiny dochádza k zmene kapacity. Rôzne plyny majú rôznu hodnotu relatívnej permitivity. Výskytom určitého plynu v nejakej koncentrácii medzi dvomi konštantne vzdialenými elektrodami tak dochádza k zmene kapacity snímača. Pre každý plyn je tak možné priradiť k zmene permitivity prostredia určitú hodnotu koncentrácie daného plynu. [6]

Rovnica (11) vyjadruje zmenu kapacity snímača pôsobením plynu (zmesi plynov) vzťahnutú ku kapacite vákua.

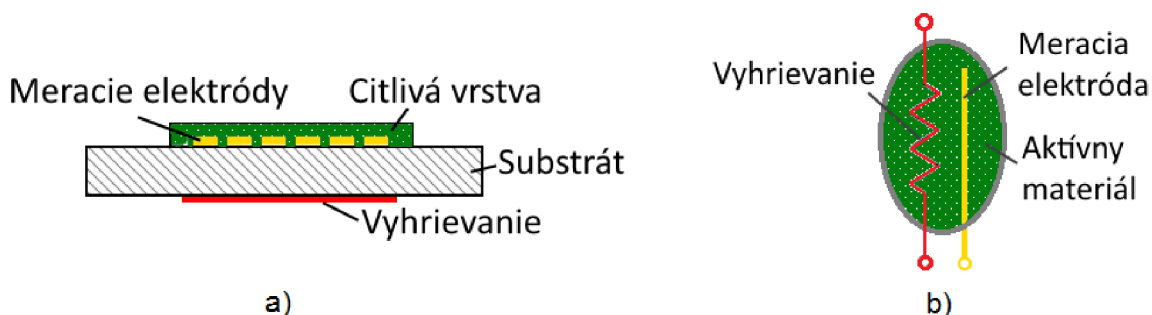
$$\Delta C = C_p - C_0 = \frac{S \cdot \epsilon_0}{d} (\epsilon_{rp} - 1) = G \cdot \epsilon_0 \cdot \Delta \epsilon_r \quad (11)$$

,kde: C_p – kapacita snímača, C_0 – kapacita vákua, ϵ_{rp} - relatívna permitivita snímača, ϵ_0 - permitivita vákua, G – geometrická konštanta elektrod.

2.2 Odporové - vodivostné

Odporové senzory plynov využívajú zmenu odporu citlivej vrstvy pri pôsobení plynu. Citlivá vrstva býva často tvorená polymérom alebo oxidom kovu a pokrýva meracie elektródy (viď. Obr. 2.1). Odpor citlivej vrstvy sa mení procesom zvaným chemisorpcia plynu, ku ktorej dochádza na jej povrchu (chemisorpcia je opísaná v kapitole 3.2). K dosiahnutiu vyššej citlivosti a selektivity sa používajú chemické katalyzátory alebo sa aktívna vrstva vyhrieva na určitú teplotu (spravidla nad 100°C). [1][2]

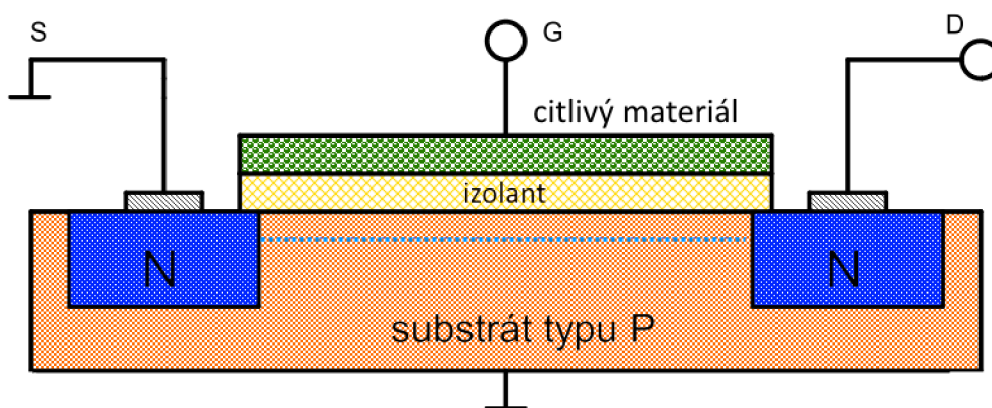
Prednosťou odporových senzorov je ich veľmi dlhá životnosť, pretože materiál aktívnej vrstvy sa časom neopotrebuje. Ďalšou výhodou je ich veľký dynamický rozsah a pomerne dobrá citlivosť aj pri nízkych koncentráciách plynov. Ich slabú selektivitu možno niekedy chápať ako nevýhodu, ale aj ako výhodu v prípade, ak je potrebné sledovať plyny s podobnými vlastnosťami (napr. základné uhlíkovodíky) jedným sensorom. Pre zlepšenie selektivity sa používajú rôzne filtre, ktoré zachytávajú ostatné plyny než je požadované snímať. [2][3]



Obr. 2.1: Príklady konštrukcie odporových senzorov.
a) Na nosnom substráte, b) So spoločnou elektrodou pre meranie odporu a vyhrievanie [2]

2.3 Tranzistorové

ChemFET senzory sú vďaka svojim malým rozmerom, nízkej spotrebe a kompatibilite s kremíkovou technológiou vhodné pre aplikácie v integrovaných systémoch. Ich veľkosť nebýva väčšia než 500 μ m a typická spotreba býva rádovo v miliwattoch. Sú založené na MOSFET tranzistoroch, ktorých veľkosť vodivého kanálu je úmerná elektrickému poľu na hradle. U ChemFETov je elektróda hradla nahradená chemicky citlivým materiálom, prípadne majú iba samotnú izolačnú vrstvu z citlivého materiálu. Často sa ako materiál hradla používajú i vodivé polyméry. Pre zvýšenie selektivity a dynamického rozsahu možno jednoducho vytvoriť pole ChemFETov s rôznymi aktívnymi vrstvami. Zjednodušená štruktúra ChemFETu je na Obr. 2.2. [8]

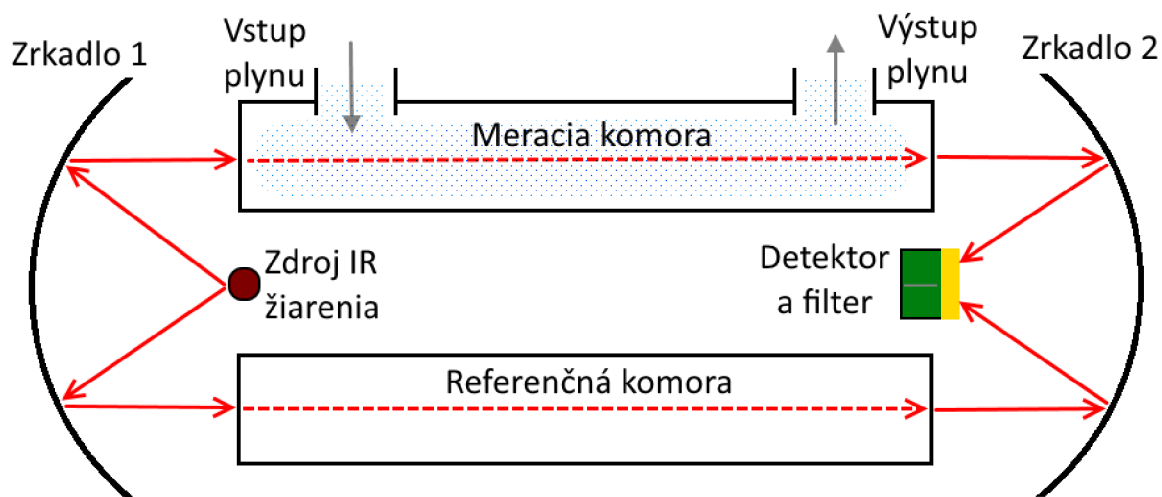


Obr. 2.2: Idealizovaná štruktúra ChemFETu [8]

2.4 Optické

Ukazujú sa byť perspektívne z hľadiska dosiahnutia vysokej selektivity, citlivosti, stability a životnosti. Majú rýchlu odozvu a možno ich tak použiť na merania v reálnom čase. Často sú založené na spektroskopických metódach (absorpčných alebo emisných) a komerčne dostupných je len niekoľko typov senzorov. Najčastejšie sa využíva absorpcia fotónov špecifických vlnových dĺžok plynom. Zdrojom žiarenia môže byť infračervený laser v blízkom alebo strednom spektre. [9]

Ďalším využívaným princípom je zmena indexu lomu, polarizovateľnosti či pohltivosti látky, ktorá reaguje na plyn. Zmenou týchto vlastností dochádza k rozdielnemu poklesu intenzity žiarenia dopadajúceho na fotodetektor. Zmenou indexu lomu dochádza ku zmene medzného uhla optického vlákna, čo sa využíva u svetlovodných senzoroch. Ak je uhol lúčov vstupujúcich do svetlovodu menší než medzný, nedochádza k úplnému odrazu, čo vedie k útlmu intenzity žiarenia. [3][5]



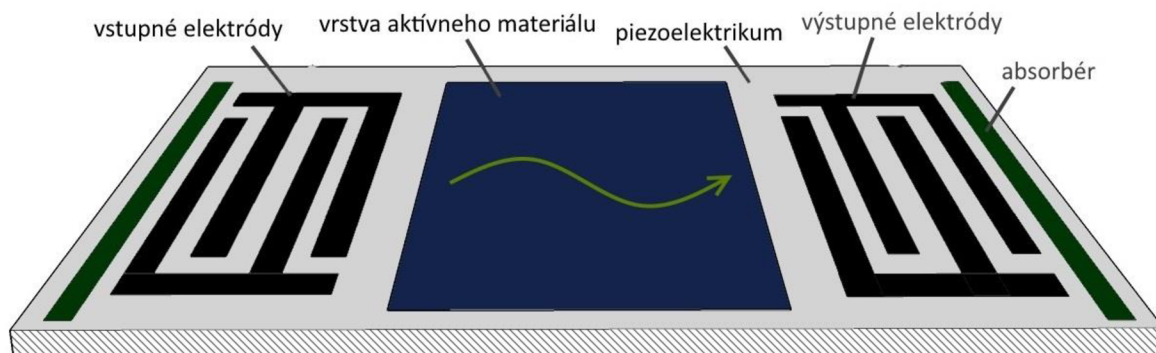
Obr. 2.3: Optický senzor založený na spektroskopickojej metóde [9]

Optické senzory využívajú dvojkomorové systémy, kde jedna komora je snímacia a druhá referenčná, obsahujúca čistý vzduch a je neprístupná pre snímaný plyn (viď. Obr. 2.3). Spektroskopické metódy navyše využívajú jediný zdroj žiarenia, ktoré pomocou zrkadiel privádzajú do oddelených komôr. [9]

2.5 QCM a SAW

QCM (quartz crystal microbalance) senzory využívajú zmenu oscilačnej frekvencie piezoelektrického kryštálu. Povrch kryštálu je pokrytý vrstvou, ktorá adsorbuje plyn. Pri adsorpcii plynu dochádza k nárastu hmotnosti, a tým k zmene vlastnej frekvencie kryštálu. [4]

SAW (surface acoustic wave) senzory využívajú akustickú vlnu šíriacu sa po povrchu piezoelektrického substrátu od vysielacích elektród ku prijímacím (viď. Obr. 2.4). Povrch substrátu je pokrytý vrstvou aktívnych materiálov, ktorá adsorbuje plyny a mení tak svoju hmotnosť. So zmenou hmotnosti dochádza k zmene tvaru povrchovej akustickej vlny. Zmena tvaru akustickej vlny sa prejaví zmenou elektrického signálu na výstupných elektródach. [5][8]



Obr. 2.4: Jednoduchý SAW senzor [8]

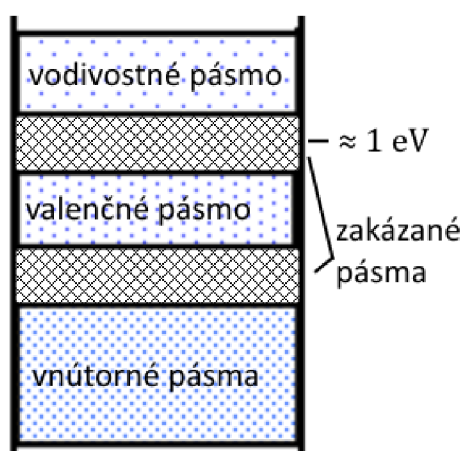
3 Polovodičové odporové senzory plynov

Od polovice 20. storočia sa s rozvojom polovodičov vyvinuli i senzory založené na polovodičovej technológii. V súčasnosti je možné pomocou polovodičových senzorov snímať veľa druhov rozličných fyzikálnych veličín, ako aj chemických látok. Medzi hlavné prednosti polovodičových senzorov patria: malé rozmery a hmotnosť, rýchla odozva, dlhá životnosť, dostatočná presnosť a nízka cena. [6]

Medzi polovodivé materiály, ktoré vplyvom chemického pôsobenia prostredia menia svoju vodivosť patria oxidy kovov. Fakt, že pri adsorpcii plynu na povrchovej vrstve oxidu kovu sa mení jej odpor je známy už dlhšiu dobu. K pochopeniu základných mechanizmov, ktoré spôsobujú zmenu vodivosti je potrebné spojiť znalosti z oblasti chémie a polovodičov. [10]

3.1 Vodivosť polovodičov

Elektrická vodivosť v pevných látkach je spôsobená pohybom voľných nosičov náboja. V prípade kovových vodičov sa valenčné pásmo elektrónov prekrýva s vodivostným a elektróny sa tak voľne pohybujú v elektrónových mrakoch. U polovodičových materiálov sú valenčné a vodivostné pásmo (podobne ako u izolantov) oddelené tzv. zakázaným pásmom. Šírka zakázaného pásma polovodičov je rádovo v jednotkách eV. Zjednodušený kvantový model energetických pásem polovodiča je na Obr. 3.1. [11]



Obr. 3.1: Zjednodušený kvantový model polovodiča

V prípade polovodičov sa za voľné nosiče náboja považujú elektróny a diery (prázdne pozície po odchode elektrónov). Vlastné polovodiče sú väčšinou 4-mocné prvky (Si, Ge) alebo zlúčeniny 3 a 5-mocných prvkov (GaAs). Vo vlastnom polovodiči platí, že koncentrácia elektrónov je rovná koncentrácií dier ($n=p$). Pre vodivosť polovodiča všeobecne platí :

$$\sigma = q \cdot (\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p) \quad (12)$$

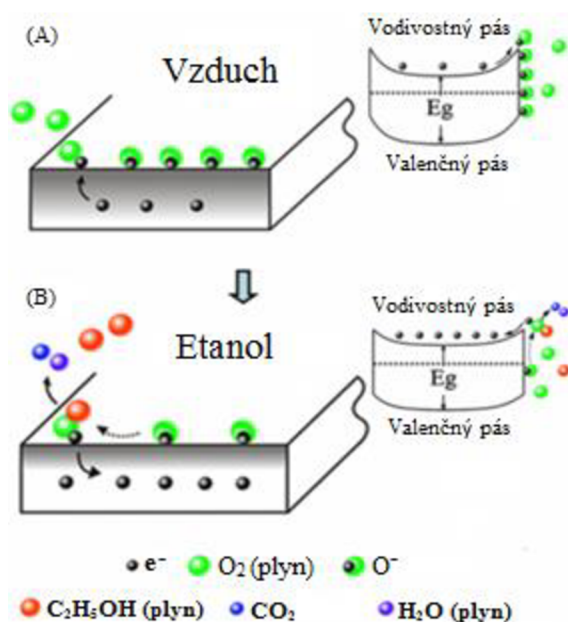
,kde: q - náboj elektrónu, μ - pohyblivosť nosičov, p - koncentrácia dier, n - koncentrácia elektrónov. [11]

Pre riadenie ich vlastností sa do nich vkladajú prímеси (dopanty). Používajú sa 5 a 6-mocné prvky nazývané donory (vzniká polovodič typu N), alebo 3 a 2-mocné prvky zvané akceptory (vzniká polovodič typu P). V prípade, že ide o polovodič typu N alebo P, v ktorom je koncentrácia majoritných nosičov o niekoľko rádov vyššia, možno vplyv minoritných nosičov na vodivosť polovodiča zanedbať. [11]

3.2 Princíp chemisorpcie

Zmenu vodivosti vrstvy oxidu kovu chemisorpciou plynu možno na príklade oxidu cínitého (SnO_2) vysvetliť nasledovne:

Materiál SnO_2 sa správa ako polovodič typu N. Samotný cín je dobre vodivý kov s malou elektronegativitou. Kyslík je na druhej strane izolant s výrazne vyššou elektronegativitou. V zlúčenine SnO_2 vzniká medzi týmito prvkami iónová väzba, pričom cín poskytne svoje valenčné elektróny kyslíku a stráca tak schopnosť viesť prúd. Vplyvom pôsobenia redukčného plynu na povrch materiálu dochádza k redoxnej reakcii, pri ktorej sa uvoľnia elektróny (viď. Obr. 3.2 B). Redukčný plyn sa tak správa ako donor, čím zvyšuje vodivosť vrstvy citlivého materiálu. V rovnici (9) je uvedený všeobecný zápis reakcie redukčného plynu s atómom kyslíka na povrchu oxidu kovu. Naopak oxidačný plyn (O_2 , NO_2) pôsobí na povrchovú vrstvu ako akceptor a elektróny z polovodiča odčerpáva (viď. Obr. 3.2 A). Znižuje tak počet voľných elektrónov, čím klesá vodivosť citlivého materiálu. [10]



Obr. 3.2: Princíp chemisorpcie na povrchu oxidu kovu [3]

4 Experimentálna časť

Cieľom experimentálnej časti bolo vyrobiť a meraním charakterizovať senzory, líšiace sa materiálovým zložením aktívnej vrstvy. Keďže rôzne polovodivé oxidy kovov majú rôznu kryštalovú mriežku, pevnosť chemických väzieb a šírku zakázaného pásma možno predpokladať, že ich reakcia na rovnaký plyn bude odlišná. Na záver budú vybrané senzory porovnané s komerčným sensorom TGS 822. [9]

Ako materiály aktívnych vrstiev boli použité: ZnO, SnO₂, WO₃ a TiO₂. Všetky tieto materiály reagujú na organické (redukčné) plyny znížením odporu, avšak kvôli ich rozdielom v chemickom zložení a štruktúre možno očakávať, že miera zmeny odporu sa bude v závislosti od typu plynu líšiť. Aktívne vrstvy boli žihané pri 450 °C po dobu 8 hodín, s teplotným gradientom 5 °C/min, vo vzduchovej atmosfére.

Okrem materiálového zloženia a hrúbky aktívnej vrstvy, vlastnosti senzora ovplyvňuje štruktúra povrchu, predovšetkým pórovitosť a veľkosť zrn. Tie sú závislé predovšetkým na spôsobe depozície vrstvy a teplotnom profile ich žihania.

4.1 Materiály aktívnej vrstvy

Pre realizáciu sensorov boli vybrané tri typy polovodivých oxidov, oxid ciničitý (SnO₂), oxid zinočnatý (ZnO) a oxid volfrámový (WO₃). Tie sa za bežných podmienok vyznačujú elektrónovou vodivosťou, ktorá je charakteristická pre polovodiče typu N. Elektrónová vodivosť sa u týchto látok zdôvodňuje predovšetkým prítomnosťou vakancií atómov kyslíka a intersticií vlastnými atómami cínu, v kryštalovej mriežke oxidu. Keďže pri vyšších teplotách spravidla rastie i počet bodových mriežkových porúch, dochádza tak i k zvyšovaniu elektrónovej vodivosti týchto oxidov kovov. Prehľad vlastností použitých materiálov pre aktívnu vrstvu je uvedený v Tab. 4.1. Ďalej na Obr. 4.1 sú štruktúry použitých oxidov.

ZnO sa prirodzene vyskytuje ako biely prášok nerozpustný vo vode, ale rozpustný v alkánoch a kyselinách. Kalcinuje s ostatnými oxidmi ako SiO₂ a MgO₂. Pri bežnom atmosférickom tlaku sublimuje nad teplotami 1200 °C. ZnO má dve hlavné kryštalické formy, hexagonálnu (wuerzitnú) a kubickú, pričom hexagonálna je stabilnejšia a v prírode častejšia. Šírka zakázaného pásma je 3,2 eV, čo zodpovedá energii žiarenia s vlnovou dĺžkou 365 nm. Je priepustný pre viditeľné svetlo, ale silne pohlcuje UV žiarenie. Tenké vrstvy ZnO prejavujú piezoelektrické vlastnosti. Využíva sa v LED, solárnych článkoch, varistoroch, spintronike, ale i v stavebníctve, gumárenskom priemysle a farbivách. [12][13][14]

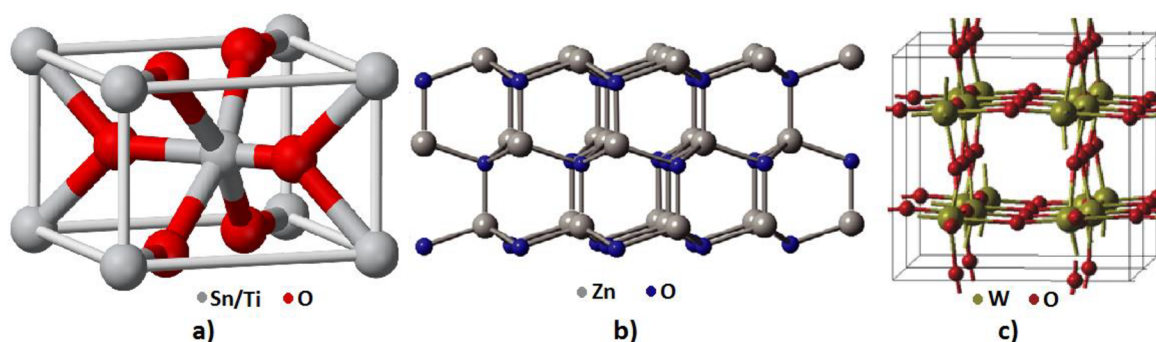
TiO₂ môže mať niekoľko kryštalických foriem. V prírode sa vyskytuje ako minerály rutil, anatas a brookit. Je nerozpustný vo vode. Získava sa z rúd bohatých na titán. Vďaka svojim elektrickým vlastnostiam sa používa v keramických kondenzátoroch, sensorike a v memristoroch. Ďalej nachádza uplatnenie kvôli jeho optickým vlastnostiam ako pigment, fotokatalyzátor a UV absorbér vo farbivách, kozmetike a chemickom priemysle. [15][16]

SnO₂ v súčasnosti patrí medzi základné materiály používané v plynných senzoroch. Je amfoteritný (schopný reagovať s kyselinami i hydroxidmi), diamagnetický, nerozpustný vo vode, ale rozpustný v alkánoch a kyselinách. Má širokú oblasť zakázaného pásma (3,6 eV), a pre viditeľné spektrum je priehľadný, preto sa často využíva i v optoelektronických zariadeniach. Kvôli veľkému zakázanému pásmu sa v stechiometrickej (rovnovážnej, monokryštalickej) forme správa ako izolant. Avšak, pri množstve vakancií atómov kyslíku (SnO_{2-x}), vykazuje vysokú vodivosť. [17][18]

WO₃ možno v prírode nájsť vo forme hydrátových minerálov ako sú tungstit (WO₃·H₂O) a meymacit (WO₃·2H₂O). Pri teplotách 330–740°C má ortorombickú štruktúru. Nad 740°C sa mení na tetragonálnu štruktúru. Je nerozpustný vo vode. Nachádza uplatnenie ako chemický katalyzátor, elektro-chromický materiál v inteligentných oknách, ale i pri výrobe ohňovzdorných látok a senzorov plynov. Šírka jeho zakázaného pásma sa pohybuje v rozmedzí 2,5–3,2 eV v závislosti na teplote a jeho štruktúre. Používa sa najmä k detekcii NO₂, ale možno ním detekovať aj plyny NO, H₂S, C₂H₆O, O₃, CO, CH₄ a NH₃. [19][20][21][22][23]

Tab. 4.1: Prehľad vlastností použitých materiálov aktívnej vrstvy

Chemická skratka	SnO ₂	ZnO	WO ₃	TiO ₂
Merná hmotnosť [g/cm ³]	6,9	5,606	7,16	4,26
Bod tavenia [°C]	1630	1975	1473	1855
Polovodivý charakter	N	N	N	N
Šírka zakázaného pásma [eV]	3.57	3.2	2,6-3,2	3,2-3,35
Index lomu	2,006	2,004	2,2	2,9
Kryštalická štruktúra	Tetragon.	Hexagon.	Monoklin.	Tetragon.
Relatívna permitivita	9,86	8,5	12,1 – 90	86



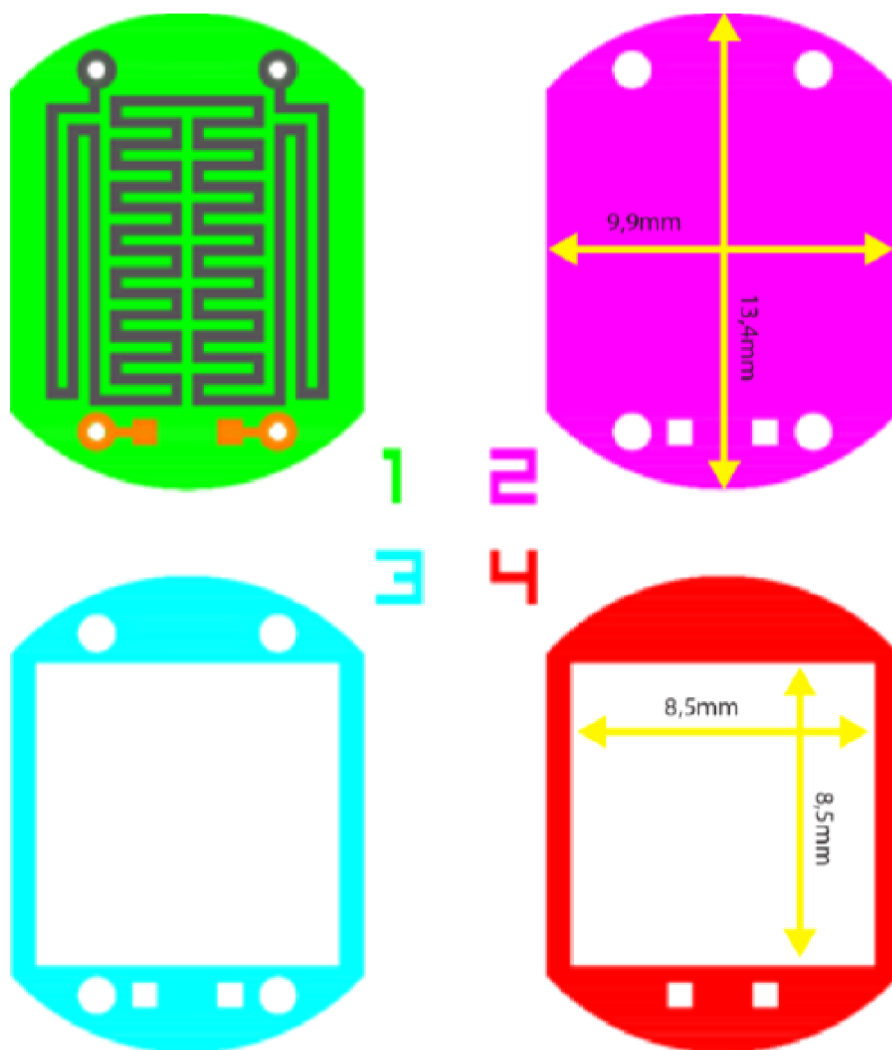
Obr. 4.1: Kryštalické štruktúry a) SnO₂ a TiO₂ b) ZnO c) WO₃ [18][12][21]

4.2 Konštrukcia senzora

Senzor sa skladá z troch častí: puzdra, vyhrievacej podložky a snímača. Ako vyhrievacia podložka bol použitý LTCC substrát, na ktorého spodnej strane bol sieťotlačou hrubovrstvej pasty vytvorený vyhrievací element. Samotný snímač bol realizovaný na Si waferi s rozmermi 8 x 8 mm, na ktorom boli foto-litografickým procesom vytvorené interdigitálne elektródy (IDE) a nasprejovaná aktívna vrstva.

4.2.1 Nosná LTCC podložka

Snímač bol umiestnený na vyhrievaciu podložku, ktorá bola vytvorená použitím LTCC a hrubovrstvej technológie. Podložka bola laminovaná zo štyroch LTCC plátov narezaných do požadovaného tvaru. Tvary jednotlivých plátov sú na Obr. 1.1. Vnútny rám má rozmery 8,5 x 8,5 mm. Na spodnej strane prvého plátu bol vytvorený vyhrievací element sieťotlačou a sintrovaním platínovej hrubovrstvej pasty ESL 5545-G. Na vrchnej strane boli vytvorené kontaktné pady zlatou LTCC pastou TC8101. Druhý plát má za úlohu zvýšiť mechanickú pevnosť a pláty tri a štyri tvoria rámik pre umiestnenie Si substrátu. [24]

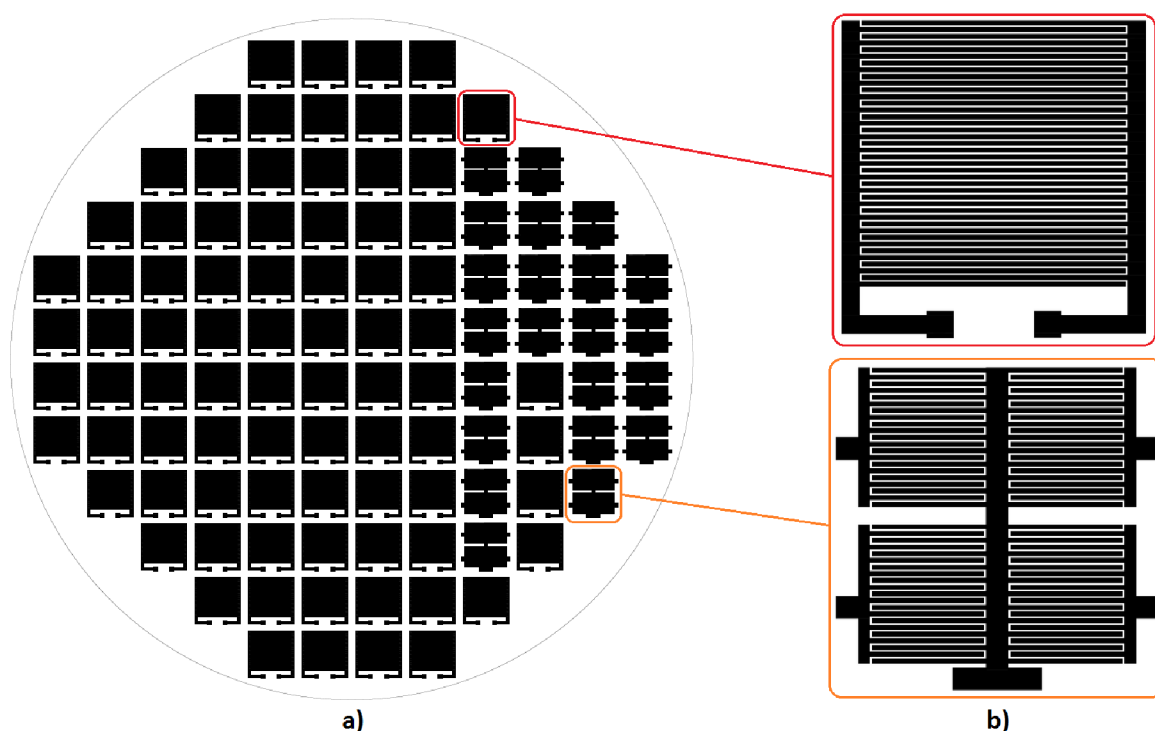


Obr. 4.2: Návrh LTCC nosnej podložky s vyhrievacím elementom [24]

4.2.2 Vytvorenie elektród senzora

Meracie elektródy senzora boli vytvorené foto-litografickým procesom na 4-palcovom kremíkovom waferi s 997 nm vrstvou SiO₂ na jeho povrchu. Pomocou naprašovačky využívajúcu Kaufmanov iónový zdroj bola naň nadeponovaná 400 nm tenká vrstva titánu pri napätí 600:600 V (energia iónov : extrakčné napätie) a 600 nm vrstva zlata pri napätí 500:500 V. Tlak v komore pri procese bol 0,025 Pa.

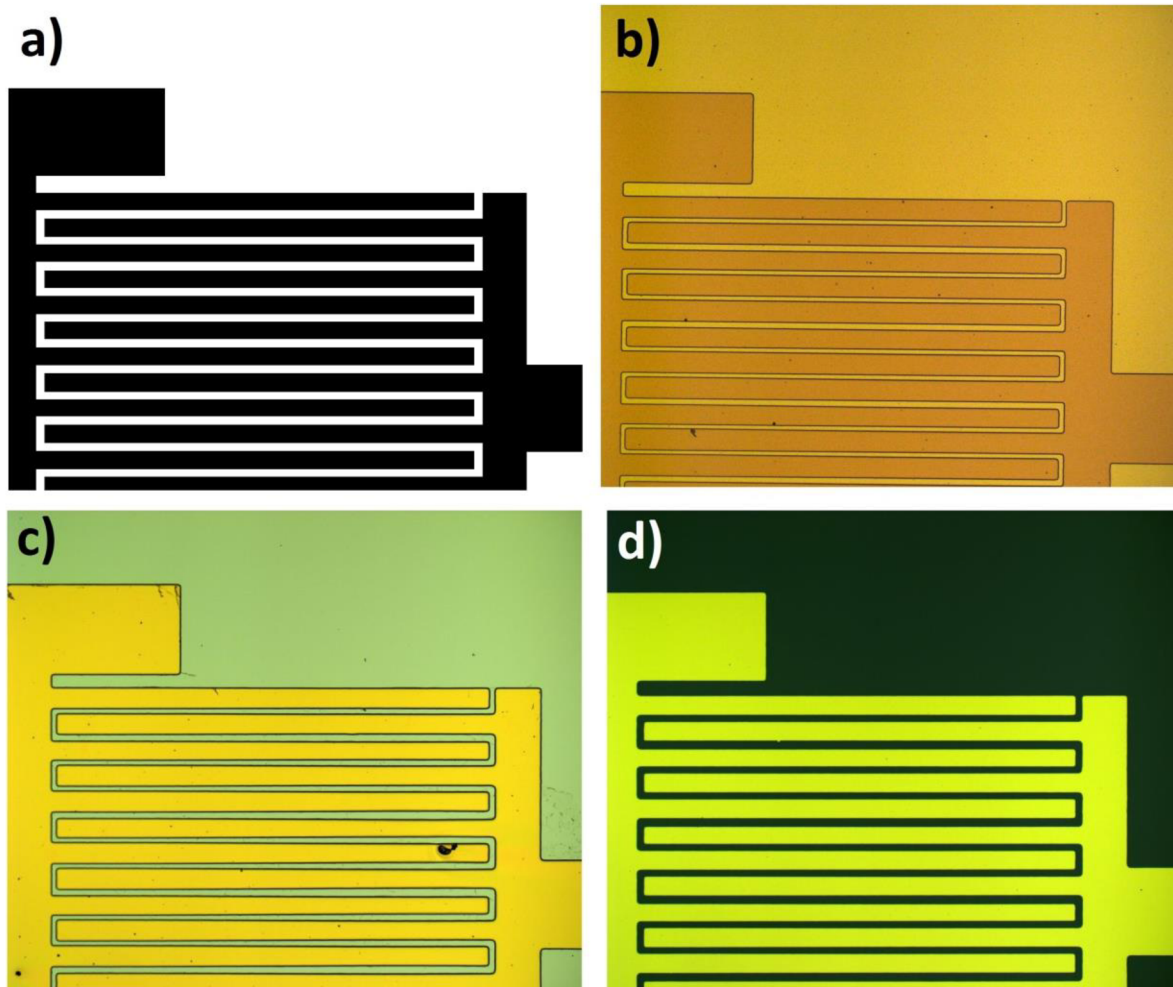
Na takto pripravenom waferi bola pomocou spin-coateru SPIN 150 nanosená vrstva pozitívneho fotorezistu S1813 a predpečená po dobu 1 minúty pri teplote 110 °C na výhrevnej doske STUART SD 160. Následne bola v UV komore MEGA AZ 210 naexponovaná pozitívna maska žiarením s vlnovou dĺžkou 365 nm po dobu 100 sekúnd. Návrh masky pre osvit i s detailom použitých interdigitálnych štruktúr je na Obr. 4.3.



Obr. 4.3: Maska pre fotolitografiu IDE a) rozmiestnenie na waferi, b) detail návrhu

Po expozícii bol wafer vložený do kadičky s koncentrovanou vývojkou MF-322 po dobu 2 minút a 40 sekúnd. Následne bol wafer vložený do kadičky s vodou zriedeným roztokom vývojky (1:1), kde bol ponechaný 30 sekúnd. Nakoniec bol wafer opláchnutý v destilovanej vode a ofúknutý stlačeným dusíkom. Ďalším krokom bolo zapečenie rezistu natvrdo na výhrevnej doske s teplotou 110 °C po dobu 5 minút.

Po ochlazení waferu bol pomocou mikroskopu Axio Imager 2 vyhotovený snímok, ktorý je na Obr. 4.4-b. Je vidno kontrast medzi obnaženou zlatou vrstvou a zlatou vrstvou zakrytou fotorezistom. Taktiež vidno, že v reziste sa nachádzajú prachové nečistoty. Ďalším krokom bolo leptanie zlatej vrstvy pomocou selektívneho roztoku Gold Etchant od firmy Sigma-Aldrich. Po tomto kroku bol wafer opláchnutý destilovanou vodou, osušený a opäť vložený pod mikroskop. Vytvorený snímok je na Obr. 4.4-c. Nakoniec sa pre odleptanie vrstvy titánu s výhodou použil roztok kyseliny sírovej a peroxidu vodíka ($H_2SO_4 : H_2O_2, 3:1$), ktorý súčasne odleptal rezist i prachové nečistoty z povrchu, pričom titánová vrstva elektród bola chránená vrstvou zlata. Po neutralizácii v destilovanej vode a ofúknutí stlačeným vzduchom, bol opäť vyhotovený snímok pod mikroskopom. Na Obr. 4.4-d je interdigitálna štruktúra zlatých elektród, zbavená rezistu i prachových nečistôt.

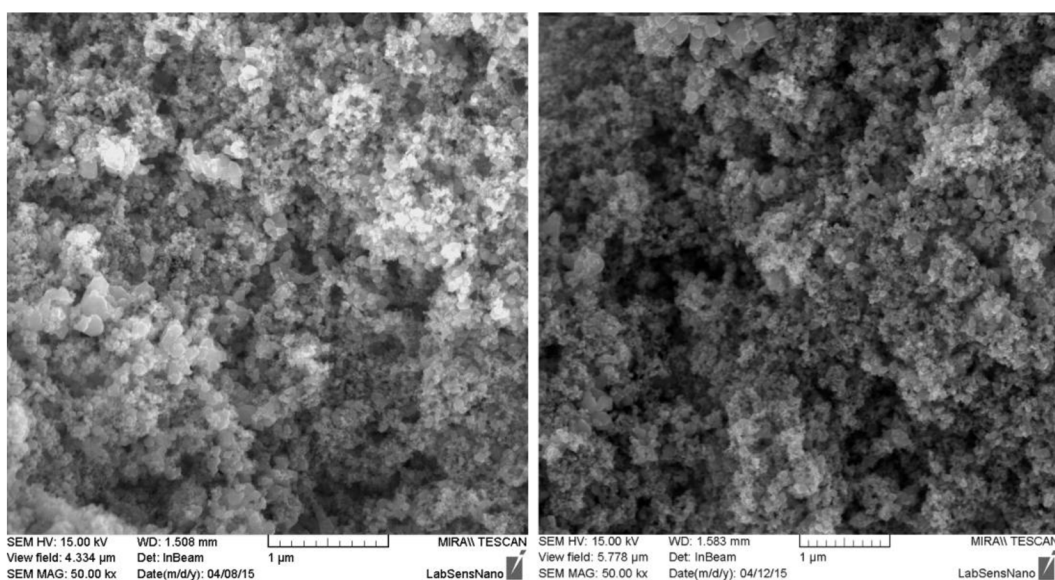


Obr. 4.4: Detail IDE v procese výroby.
a) návrh masky b) po expozícii fotorezistu
c) po odleptaní zlata d) po odleptaní rezistu a vrstvy Ti

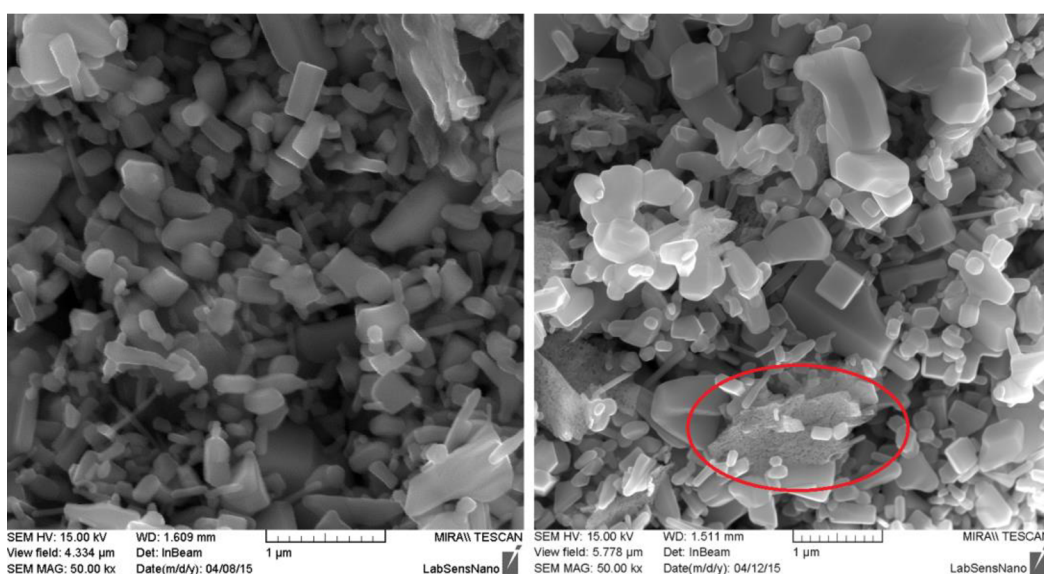
4.2.3 Vytvorenie aktívnej vrstvy

Použití materiály (SnO_2 , ZnO , WO_3 , TiO_2) boli zakúpené vo forme nanopráškov od firmy Sigma-Aldrich. Suspenzia bola pripravená v pomere 1 g nanoprášku na 10 ml dimethylformamidu (DMF). Takto pripravená suspenzia bola cez šablónu s otvorom 6 x 6 mm nastriekaná pomocou striekacej pištole Fengda BD 208 na Si substráty s IDE, vyhriaté na 170 °C. Cílená hrúbka aktívnych vrstiev bola stanovená na 10 μm . Za týmto účelom bola počas striekania priebežne meraná profilometrom DektakXT.

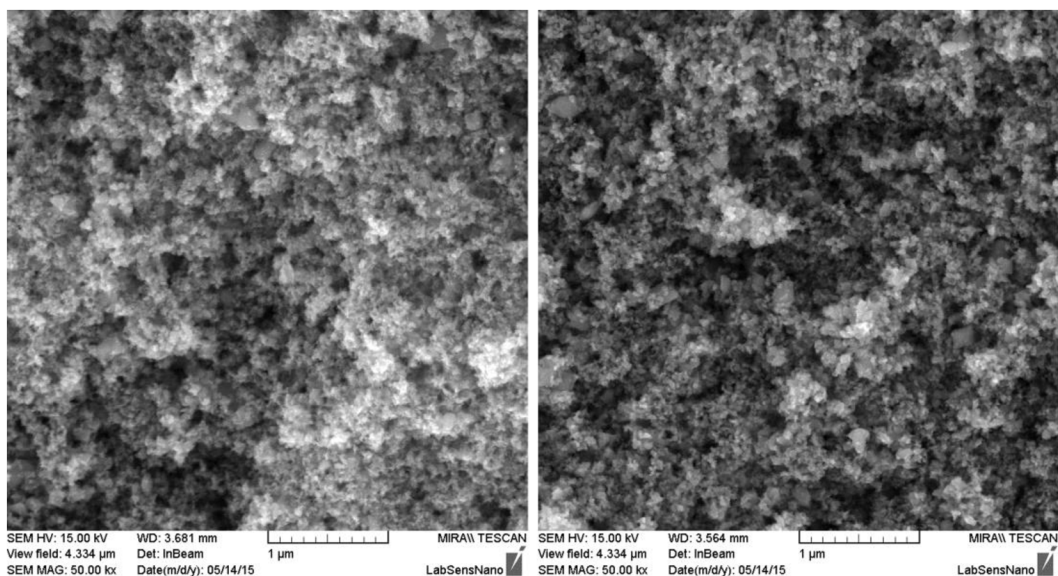
Nastriekané substráty boli vložené do vsádzkovej pece LMH od firmy LAC. V nej boli žiahané vo vzduchovej atmosfére. Nábeh na vrcholovú teplotu 450 °C trval 1,5 hodiny a žihanie prebiehalo pri tejto teplote ďalších 8 hodín. Rastrovacím elektrónovým mikroskopom FE MIRA II LMU od firmy Tescan, boli pri 50 000 násobnom zväčšení vyhotovené snímky povrchov aktívnych vrstiev pred a po žihaní.



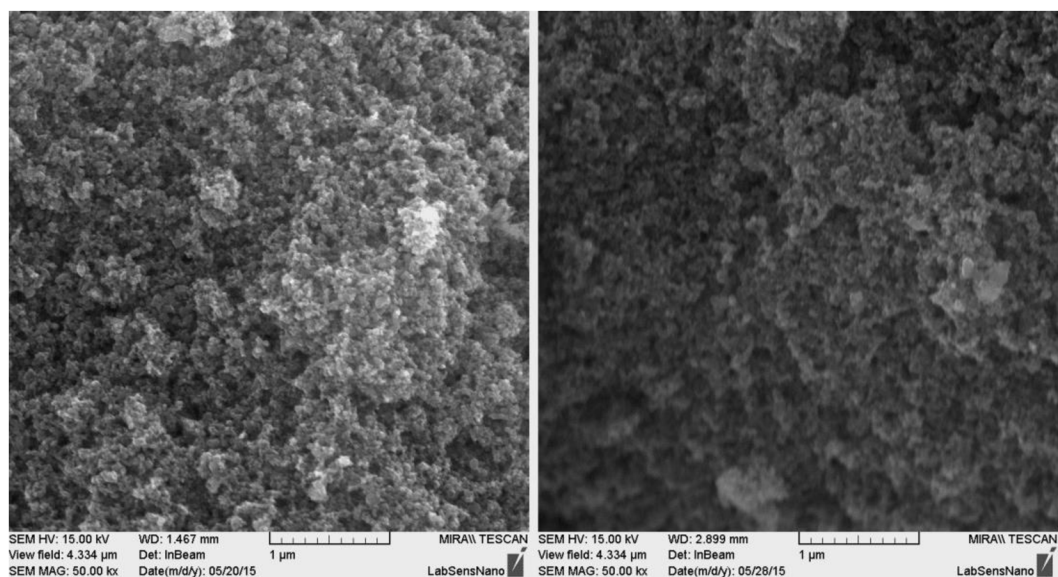
Obr. 4.5: SEM snímok vrstvy SnO_2 pred (vľavo) a po žihaní (vpravo)



Obr. 4.6: SEM snímok vrstvy ZnO pred (vľavo) a po žihaní (vpravo)



Obr. 4.7: SEM snímok vrstvy WO₃ pred (vľavo) a po žíhaní (vpravo)



Obr. 4.8: SEM snímok vrstvy TiO₂ pred (vľavo) a po žíhaní (vpravo)

Na snímkach z elektrónového mikroskopu je vidno, že rozdiely vo vrstvách pred a po žíhaní boli u SnO₂, WO₃ a TiO₂ minimálne (viď. Obr. 4.5, Obr. 4.7 a Obr. 4.8). Ich povrch bol oproti vrstve ZnO (viď. Obr. 4.6) výrazne jemnozrnnejší. Po žíhaní sa vo vrstve ZnO lokálne vyskytovali oblasti s jemnozrnnou štruktúrou prechádzajúce až v amorfnú fázu. Nemožno preto vylúčiť, že počas merania keď bol senzor s touto vrstvou vyhriaty na 350 °C, nedochádzalo vo vrstve k zmenám.

4.3 Charakterizácia senzorov

Senzory boli charakterizované pomocou zmiešavacej plynovej stanice (viď. Obr. 4.9) s celkovým prietokom plynu 500 ml/min, pri konštantnom tlaku 1000 kPa. Ako nosný plyn bol použitý syntetický vzduch $N_2:O_2$ v pomere 80:20. Perióda vzorkovania odporu senzora bola zvolená podľa rýchlosti reakcie senzora. Pre vyrobené senzory bola 0,5 až 1 sekunda a až 2 sekundy pre senzor TGS-822. Pracovná teplota senzorov bola nastavená na 350 °C. Stabilizácia senzorov pred meraním bola 1,5 až 3 hodiny. Napätie na meracích elektródach bolo 3 V. Celé meranie bolo riadené pomocou počítača cez rozhranie LabView.

Keďže v niektorých prípadoch sa po zastavení prívodu organického plynu odpor senzora nenavracal k predchádzajúcej ustálenej hodnote R_0 , pre výpočet citlivosti na jednotlivé koncentrácie boli použité ustálené hodnoty odporu pred každým vpustením plynu do komory. Za ustálené boli považované také hodnoty, ktoré sa v priebehu aspoň štvrt minúty nezmenili o viac ako 1 %. Za hodnotu odporu senzora pri pôsobení plynu, bola považovaná najnižšia dosiahnutá (špičková) hodnota.

Meranie veľmi nízkych koncentrácií bolo zaťažené chybou spôsobenou odchýlkami v regulácii prietokových ventilov, preto pri zhotovovaní grafických charakteristík citlivosti neboli hodnoty pre koncentráciu menšiu ako 100 ppm použité. Ďalej sa pri meraní citlivosti na vyššie koncentrácie objavili odchýlky, ktoré mohli byť spôsobené prudkým otvorením ventilu a oneskorením v spätnej väzbe regulácie prietokových ventilov.



Obr. 4.9: Zmiešavacia plynová stanica [3]

4.3.1 Použité vzťahy pri výpočtoch

Pre výpočet potrebného prúdenia organického plynu na dosiahnutie požadovanej koncentrácie v meracej komore bol použitý nasledovný vzťah,

$$f_G = \frac{\varphi_A \cdot f_T}{\varphi_G} \text{ [ml/min]} \quad (14)$$

,kde φ_A – požadovaná objemová koncentrácia organického plynu v prietokovej komôrke, φ_G – objemová koncentrácia organického plynu vo fľaši, f_T - celkové prúdenie plynu nosného i organického, f_G – prúdenie organického plynu.

Citlivosť bola počítaná ako pomer zmeny odporu senzora pri danej koncentrácii plynu, voči odporu senzora pri nulovej koncentrácii organického plynu,

$$S = \frac{R_0 - R_S}{R_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (15)$$

,kde S je citlivosť, R_0 je ustálená hodnota odporu na syntetickom vzduchu a R_S je najmenšia hodnota odporu pri danej koncentrácii organického plynu v komore. [3]

Časová konštanta bola pri jednotlivých koncentráciách vyhodnotená ako doba, za ktorú sa odpor zmení o 63,2%.

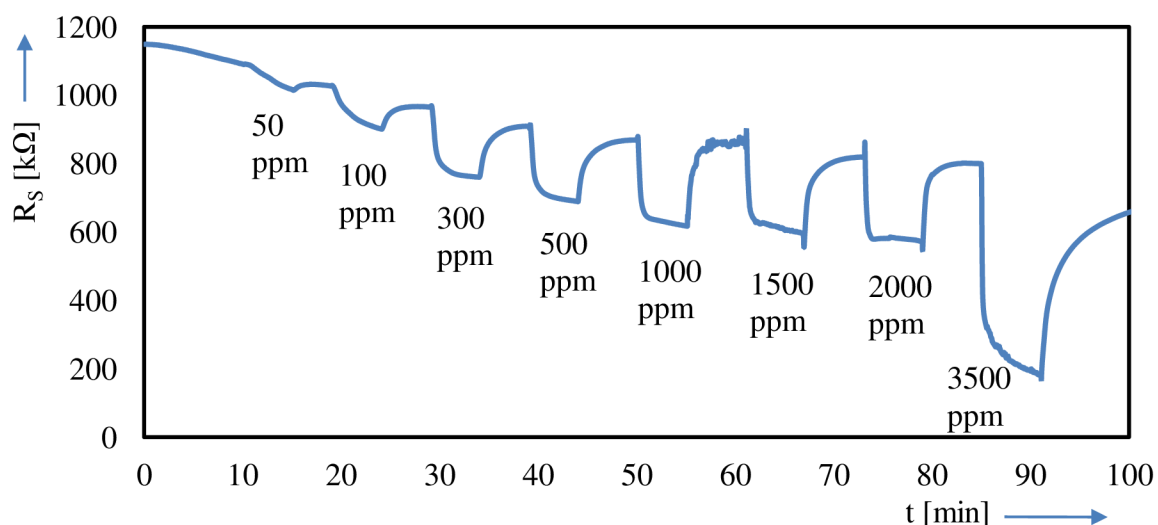
$$\tau = t_{(\Delta R \rightarrow 63,2\%)} \text{ [s]} \quad (16)$$

(Pre rozlíšenie časových konštánt reakcie a regenerácie, bol použitý symbol šípky. Pre reakciu to bola šípka nadol, a pre regeneráciu šípka nahor.)

4.4 Charakterizácia citlivosti senzorov na metán (CH₄)

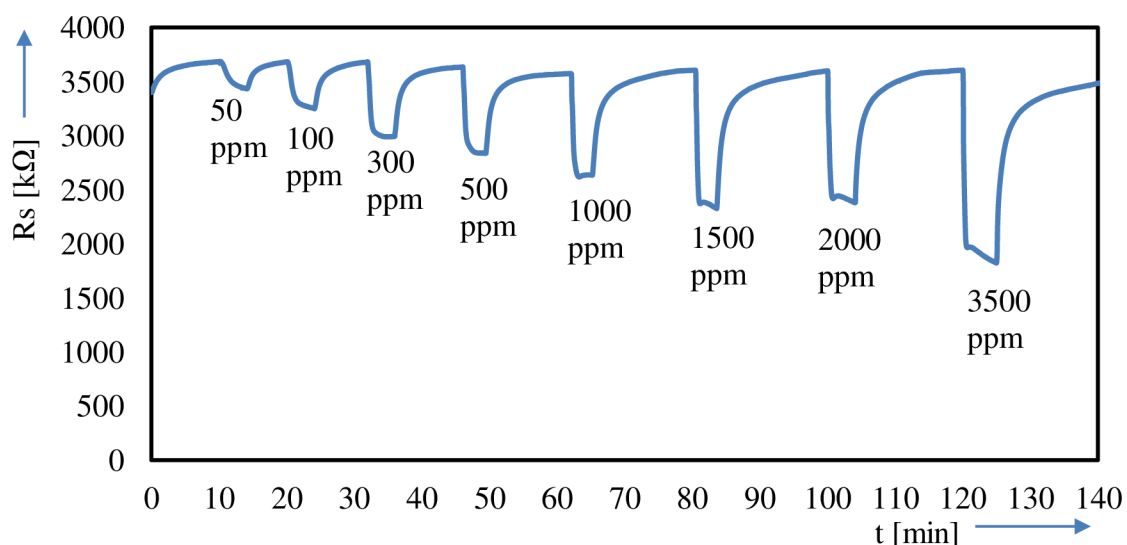
Keďže metán je podstatnou časťou zemného plynu, patrí medzi najčastejšie používaný plyn v domácnostiach. Je to najjednoduchší uhľovodík a je ľahší než vzduch. Čistý metán je bez zápachu. Jeho mez výbušnosti na vzduchu je 5–15 %. [25]

U senzora s aktívnou vrstvou ZnO sa počas merania prejavila nestabilita vrstvy výrazným poklesom hodnoty R_0 (viď. Obr. 4.10) z 1028 na 800 k Ω . Svojou citlivosťou sa podobala vrstve SnO₂. Pri 500ppm CH₄ bola jej citlivosť 24,2 %. Rýchlosť reakcie bola pri vyšších koncentráciách vyššia, celková regenerácia sa pri vyšších koncentráciách výrazne nepredlžovala a trvala približne 6 minút.



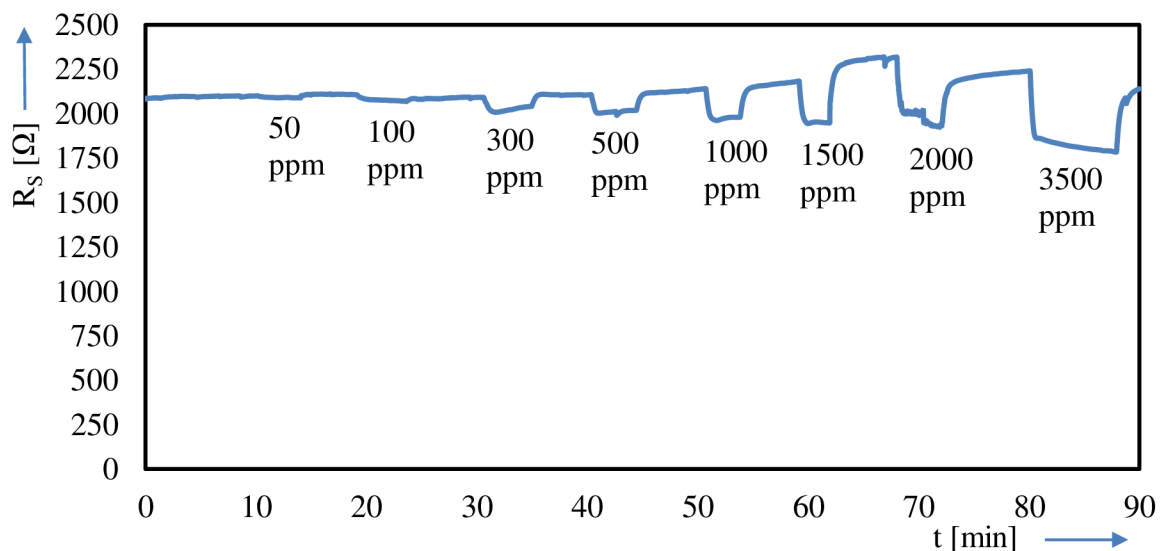
Obr. 4.10: Záznam z merania reakcie ZnO senzora na CH₄

Reakcia senzora s aktívnou vrstvou SnO₂ bola pomerne rýchla, pri koncentrácií 500 ppm sa ustálila do 3,5 min. Pri tejto koncentrácií bola zistená citlivosť 21,86 %. Doba regenerácie pri vyšších koncentráciách výrazne narastala (viď. Obr. 4.11). Senzor po uzavretí prívodu CH₄ regeneroval v priemere asi 15 minút.



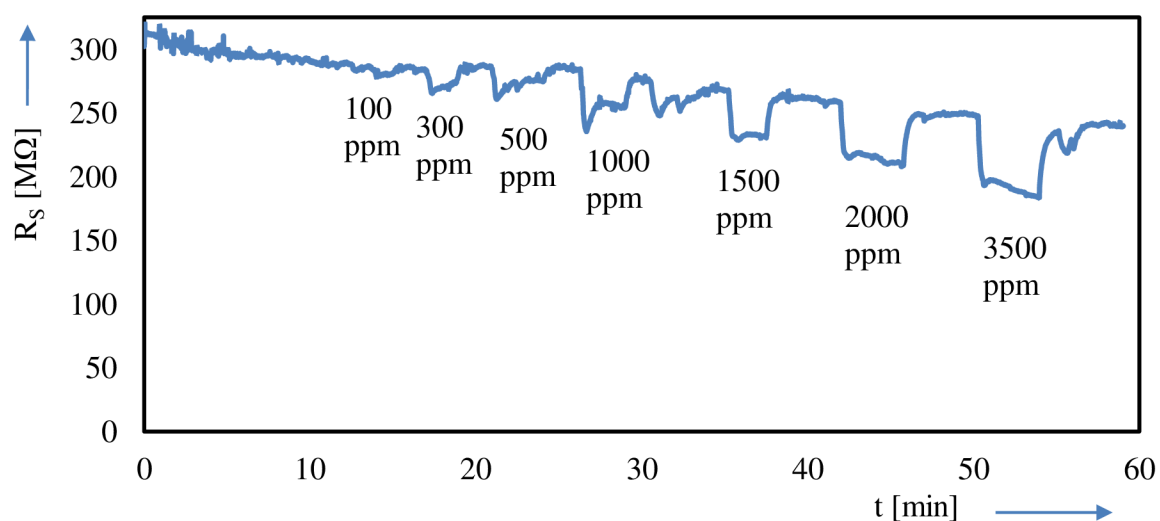
Obr. 4.11: Záznam z merania reakcie SnO₂ senzora na CH₄

Senzor s WO_3 bol na CH_4 slabo citlivý. Po koncentrácii 500 ppm bola jeho citlivosť menšia než 5%. Pri najnižších koncentráciách sa odpor senzora výrazne nezmenil voči hodnote R_0 (viď Obr. 4.12). Zo všetkých vyrobených senzorov tak bola uňho pozorovaná najnižšia citlivosť na CH_4 . Celková regenerácia senzora prebehla približne po 5 minútach. Počas merania dochádzalo k miernemu nárastu hodnoty R_0 z 2,1 až na 2,3 k Ω .



Obr. 4.12: Záznam z merania reakcie WO_3 senzora na CH_4

Citlivosť senzora s vrstvou TiO_2 bola iba mierne väčšia ako u senzora z WO_3 . Pri koncentrácii 500ppm CH_4 bola pre špičkovú hodnotu odporu spočítaná citlivosť 8,84%. Na grafickom zázname z merania (Obr. 4.13) vidno, že pri nízkych koncentráciách bola zmena odporu senzora blízka šumu senzora. Okrem toho bol sensor citlivý i na rušenie z okolia. Taktiež je z grafu zjavné, že ustálená hodnota odporu R_0 počas merania mierne klesala, a to konkrétne z 287 M Ω na 248 M Ω .



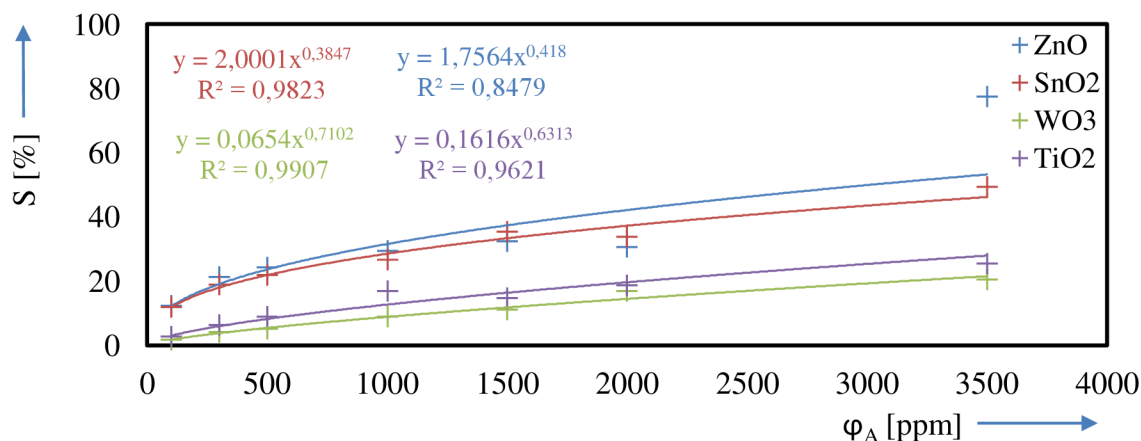
Obr. 4.13: Záznam z merania reakcie TiO_2 senzora na CH_4

Tab. 4.2: Citlivosti senzorov na CH₄

φ_A [ppm]	ZnO			SnO ₂		
	R ₀ [k Ω]	R _S [k Ω]	S [%]	R ₀ [k Ω]	R _S [k Ω]	S [%]
100	1028,0	901,9	12,27	3680	3249	11,71
300	966,6	761,1	21,26	3679	2991	18,70
500	909,9	689,7	24,20	3632	2838	21,86
1000	875,0	617,7	29,41	3573	2622	26,62
1500	881,6	595,7	32,43	3603	2328	35,39
2000	824,9	572,4	30,61	3598	2382	33,80
3500	800,4	180,2	77,49	3604	1825	49,36

φ_A [ppm]	WO ₃			TiO ₂		
	R ₀ [Ω]	R _S [Ω]	S [%]	R ₀ [M Ω]	R _S [M Ω]	S [%]
100	2106	2070	1,71	286,6	279,3	2,55
300	2091	2007	4,02	283,7	265,8	6,31
500	2106	2002	4,94	286,1	260,8	8,84
1000	2140	1950	8,88	283,8	236,1	16,81
1500	2183	1944	10,95	267,5	228,7	14,50
2000	2317	1929	16,75	258,3	210,5	18,51
3500	2240	1784	20,36	247,7	185,1	25,27

Zo záznamu z merania boli odčítané ustálené hodnoty R₀ a najnižšie špičkové hodnoty R_S, a vložené do Tab. 4.2. Z vybratých hodnôt R₀ a R_S boli podľa rovnice (15) spočítané citlivosti každého senzora na CH₄ pre koncentrácie 100 až 3500 ppm. Zistené závislosti citlivosti boli aproximované mocninnými funkciami (viď. Obr. 4.14). Najcitlivejšími vrstvami na CH₄ boli ZnO a SnO₂. Boli niekoľkonásobne citlivejšie ako vrstvy WO₃ a TiO₂. Napríklad, senzor z SnO₂ mal pri koncentracii 1000 ppm CH₄ citlivosť 26,62 % a senzor z TiO₂ len 16,81 %. Najmenej citlivou bola vrstva WO₃, ktorej senzor mal citlivosť iba 8,88 % pri koncentracii 1000ppm CH₄. Jej charakter však bol najlineárnejší.



Obr. 4.14: Citlivosť senzorov na CH₄

Tab. 4.3: Časové konštanty a doby stabilizácie senzorov pre CH₄

φ_A [ppm]	ZnO				SnO ₂			
	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]
100	5,0	4,8	110	44	4,3	7,8	50,5	69,5
300	5,2	5,0	31	49	3,8	9,9	26,0	59,5
500	5,0	6,1	24	52	3,6	12,2	22,5	58,5
1000	5,0	6,1	17	36	3,6	14,9	16,5	72,5
1500	5,6	6,2	15	43	3,3	16,8	12,5	73,5
2000	6,1	5,7	9	22	3,7	15,5	14,0	74,0
3500	6,3	-	7	-	5,6	-	10,5	-

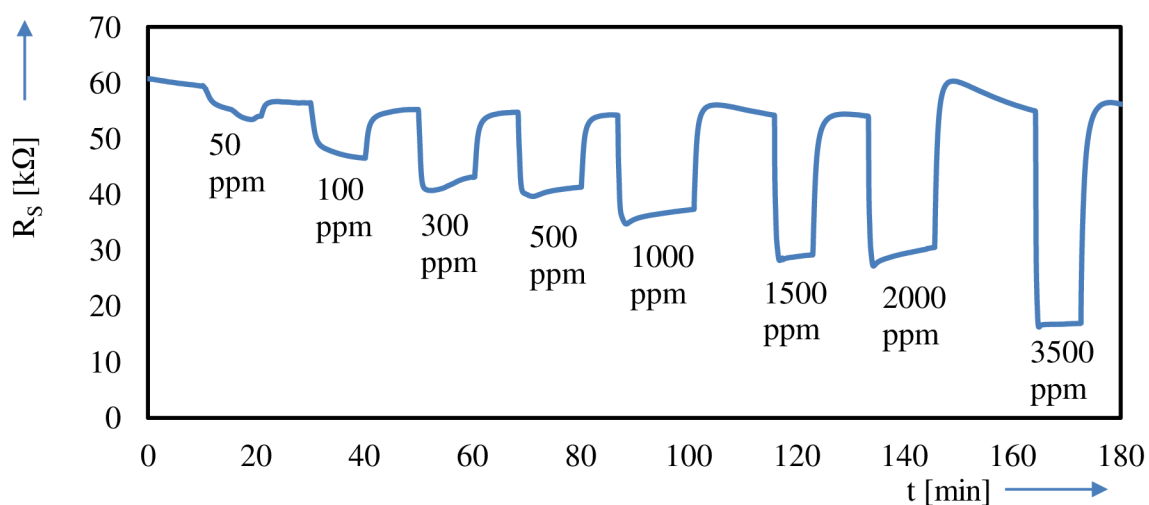
φ_A [ppm]	WO ₃				TiO ₂			
	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]
100	4,1	7,1	35,5	102	1,4	2,1	23,0	9,5
300	4,2	5,1	21,5	15,0	1,8	2,2	11,5	8,0
500	4,2	6,1	14,0	24,5	3,1	2,2	8,5	7,0
1000	4,3	5,3	14,0	23,0	2,7	6,2	10,5	3,5
1500	2,8	6,0	12,5	13,5	2,5	4,5	8,0	6,0
2000	4,1	7,9	15,0	29,0	3,8	4,1	7,5	11,0
3500	7,9	-	14,0	-	3,8	-	6,5	-

V Tab. 4.3 sú zaznamenané doby počas ktorých CH₄ pôsobil na jednotlivé senzory, i časy keď sa senzory regenerovali na syntetickom vzduchu a ich odpor sa ustálil na R₀. Podľa vzťahu (16) boli následne určené časové konštanty reakcie a regenerácie jednotlivých senzorov. Časové konštanty reakcie senzorov klesali pri vyšších koncentráciách CH₄. Napríklad pre vrstvu SnO₂ bola časová konštanta reakcie pri 100 ppm 50,5 sekundy a pri 3500 ppm iba 10,5 sekundy. Najrýchlejšie reagujúcou i regenerujúcou vrstvu mal senzor z TiO₂ s časovými konštantami regenerácie do 11 sekúnd. Naopak najpomalšie regenerujúci bol SnO₂, ktorého časová konštanta regenerácie pri vyšších koncentráciách narastala a pri 3500 ppm dosahovala až 74 sekúnd.

4.5 Charakterizácia citlivosti senzorov na izobután (iC_4H_{10})

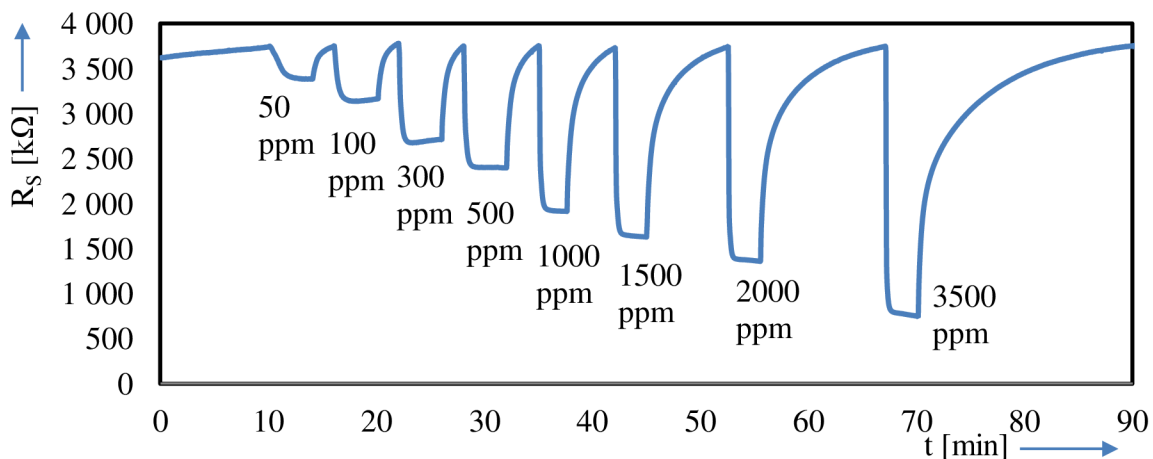
Izobután je asi 3,5 krát ťažší ako metán. Je horľavý a skvapalniteľný, preto sa používa napríklad v zapaľovačoch, prenosných varičoch, petrochemickom priemysle, ale aj ako chladivo v chladničkách. Je výbušný už od 1,8 do 8,4 %. [25]

Senzor ktorého vrstva bola zo ZnO mal vysokú citlivosť na iC_4H_{10} . Pri koncentrácií 500 ppm bola jeho citlivosť 24,48 %. Ak bol vystavený pôsobeniu vyšších koncentrácií než 500 ppm iC_4H_{10} po dlhšiu dobu, v priebehu regenerácie jeho odpor dočasne narástol nad ustálenú hodnotu R_0 (viď. Obr. 4.15). Predĺžila sa tak doba ustálenia odporu senzora na hodnotu R_0 .



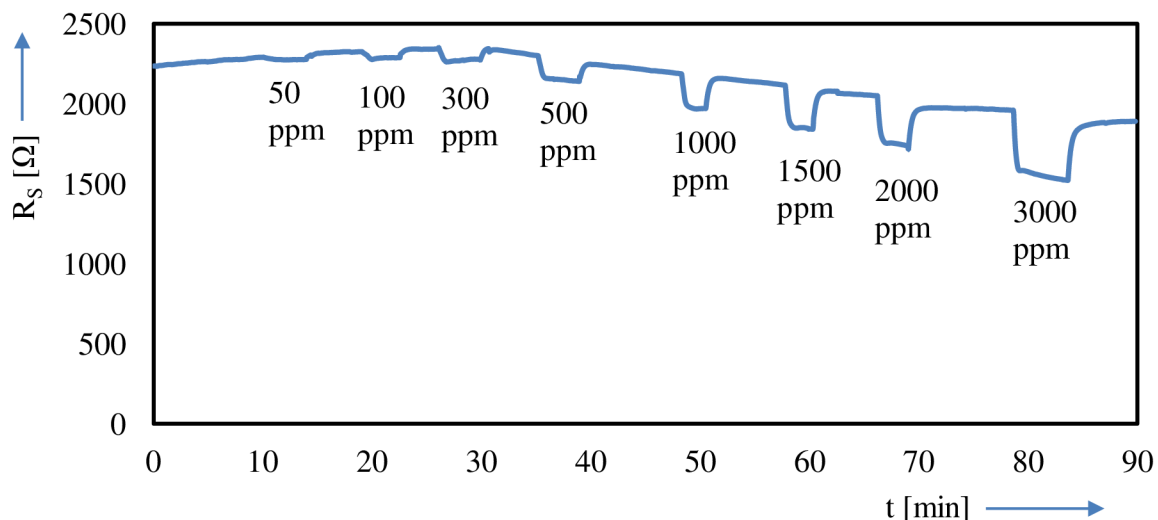
Obr. 4.15: Záznam z merania reakcie ZnO senzora na iC_4H_{10}

U senzora s aktívnou vrstvou SnO_2 bola v porovnaní s ostatnými vyrobenými senzormi zistená najvyššia citlivosť na iC_4H_{10} . Pri koncentrácií 500 ppm bola zistená citlivosť až 36,06 %. Zároveň tento senzor veľmi rýchlo reagoval a dokázal sa ustáliť do 4 minút po vpustení iC_4H_{10} do meracej komory. Doba regenerácie sa však pri vyšších koncentráciách rapídne zväčšovala a pri najvyšších koncentráciách trvala viac ako 10 minút. Ďalej je na zázname z merania (Obr. 4.16) vidno, že hodnota R_0 sa počas merania takmer nemenila a pohybovala sa okolo 3750 kΩ.



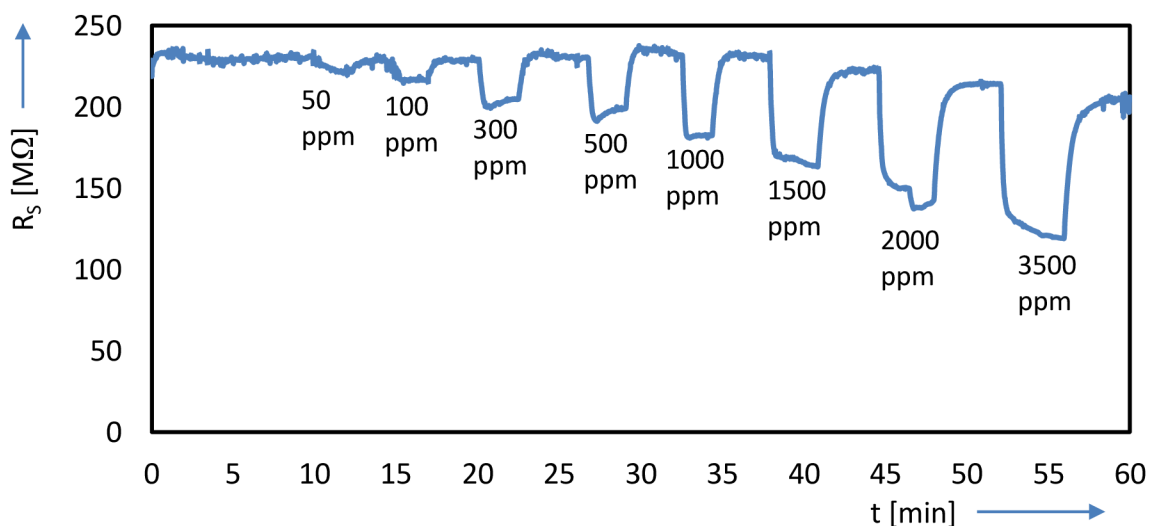
Obr. 4.16: Záznam z merania reakcie SnO_2 senzora na iC_4H_{10}

Zmena odporu senzora s aktívnou vrstvou WO_3 na iC_4H_{10} nevyvolal u senzore výraznú zmenu odporu. Citlivosť tak bola podobná ako v prípade CH_4 , a jej hodnota bola pri 500 ppm 6,59 %. Senzor na nižšie koncentrácie reagoval pomalšie než iné senzory, avšak dokázal sa ustáliť približne do 4 minút. Zároveň veľmi rýchlo regeneroval. Hodnota R_0 nebola počas merania konštantná, čo je možné vidieť i na Obr. 4.17. Na začiatku merania bola hodnota R_0 2328 Ω , a na konci 1962 Ω .



Obr. 4.17: Záznam z merania reakcie WO_3 senzora na iC_4H_{10}

U senzora s vrstvou TiO_2 bola zistená priemerná citlivosť na iC_4H_{10} . Pri 500 ppm jeho odpor poklesol o 16,89 %. Meranie bolo zaťažené chybou spôsobenou veľkou citlivosťou senzora na rušenie z okolia (viď. Obr. 4.18). Reakcia i regenerácia senzora boli pomerne rýchle, a to ako pri nízkych, tak i pri vysokých koncentráciách iC_4H_{10} . Senzor bol schopný sa zregenerovať na syntetickom vzduchu v časovom intervale 3 až 4,5 minúty.



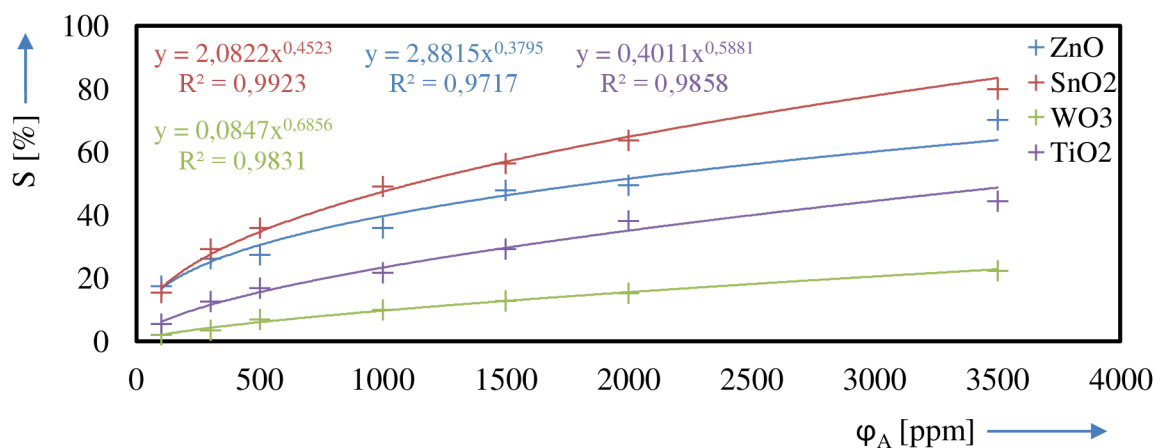
Obr. 4.18: Záznam z merania reakcie TiO_2 senzora na iC_4H_{10}

Tab. 4.4: Citlivosti senzorov na iC₄H₁₀

φ_A [ppm]	ZnO			SnO ₂		
	R ₀ [k Ω]	R _S [k Ω]	S [%]	R ₀ [k Ω]	R _S [k Ω]	S [%]
100	56,34	46,49	17,48	3740	3159	15,53
300	55,20	43,08	21,96	3775	2709	28,24
500	54,70	41,31	24,48	3744	2394	36,06
1000	54,18	37,34	31,08	3752	1910	49,09
1500	54,17	29,19	46,11	3727	1624	56,43
2000	53,99	30,52	43,47	3742	1355	63,79
3500	54,92	16,93	69,17	3743	743,6	80,13

φ_A [ppm]	WO ₃			TiO ₂		
	R ₀ [Ω]	R _S [Ω]	S [%]	R ₀ [M Ω]	R _S [M Ω]	S [%]
100	2328	2279	2,10	228,9	216,4	5,46
300	2344	2264	3,41	228,7	200,0	12,55
500	2303	2143	6,95	230,3	191,4	16,89
1000	2189	1970	10,00	231,8	181,1	21,87
1500	2118	1844	12,94	230,8	163,1	29,33
2000	2053	1740	15,25	222,8	137,6	38,24
3500	1962	1523	22,38	214,2	119,0	44,44

Ustálené hodnoty R₀ a najnižšie špičkové hodnoty R_S, boli spracované do Tab. 4.4. Z vybratých hodnôt R₀ a R_S boli podľa rovnice (15) spočítané citlivosti každého senzora na iC₄H₁₀ pre koncentrácie 100 až 3500 ppm. Zistené závislosti citlivosti boli aproximované mocninnými funkciami (viď. Obr. 4.19). Citlivostné charakteristiky vrstiev ZnO a WO₃ boli pritom lineárnejšie než pre SnO₂ a TiO₂. Najcitlivejšou vrstvou na iC₄H₁₀ bol SnO₂ s citlivosťou až 49,09 % pri koncentracii iC₄H₁₀ 1000 ppm. Taktiež dobrú citlivosť mal i ZnO ktorá dosahovala 31,08 % pri koncentracii iC₄H₁₀ 1000 ppm. Oproti vrstve SnO₂ bola vrstva TiO₂ viac než dvojnásobne menej citlivá, s citlivosťou 21,87 % pri koncentracii iC₄H₁₀ 1000 ppm. Najmenej citlivou bola vrstva WO₃, ktorej citlivosť bola takmer štyrikrát menšia než u vrstvy SnO₂, s citlivosťou 10% pri koncentracii 1000 ppm.



Obr. 4.19: Citlivosť senzorov na iC₄H₁₀

Tab. 4.5: Časové konštanty a doby stabilizácie senzorov pre iC_4H_{10}

φ_A [ppm]	ZnO				SnO ₂			
	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]
100	10,0	9,3	63	45	3,9	2,0	19,0	25,0
300	10,8	8,1	21	35	4,0	2,0	9,5	25,0
500	11,7	6,9	18	31	3,6	3,5	6,5	31,0
1000	14,1	4,9	11	24	2,5	4,5	2,5	42,0
1500	7,1	10,2	7	34	2,9	7,4	2,5	59,5
2000	12,3	18,3	7	20	3,1	11,7	1,5	81,5
3500	8,6	-	4	-	3,0	-	2,0	-

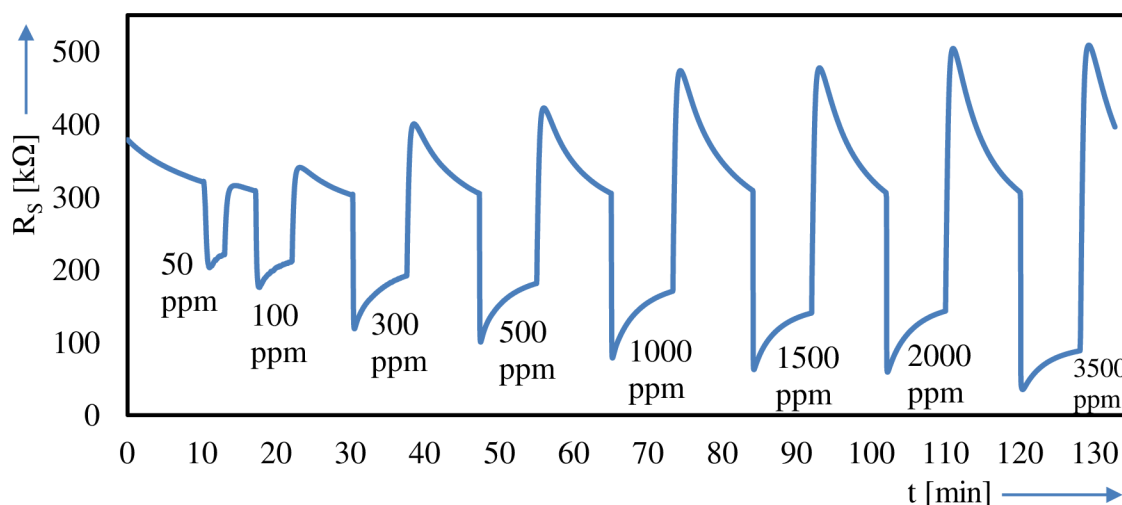
φ_A [ppm]	WO ₃				TiO ₂			
	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]
100	4,6	2,6	45,0	2,5	2,5	3,1	17,0	13,0
300	3,7	5,3	22,0	6,5	2,4	4,3	11,0	13,0
500	3,7	9,4	19,5	5,0	2,3	3,4	9,5	11,5
1000	2,2	7,2	15,0	10,0	1,9	3,5	8,0	16,5
1500	2,5	6,0	13,5	11,0	3,0	3,7	7,5	20,0
2000	2,9	9,2	12,5	16,5	3,4	4,1	10,0	19,5
3500	5,3	-	13,5	-	3,9	-	8,5	-

V Tab. 4.5 sú zaznamenané doby počas ktorých iC_4H_{10} pôsobil na jednotlivé senzory, a taktiež doby po ktoré boli ponechané na syntetickom vzduchu aby prebehla ich regenerácia a ich odpor sa ustálil na hodnote R_0 . Podľa vzťahu (16) boli zo záznamov meraní určené časové konštanty reakcie a regenerácie jednotlivých senzorov. Časové konštanty reakcie senzorov klesali pri vyšších koncentráciách iC_4H_{10} . Najrýchlejšie reagujúcu vrstvu mal senzor SnO₂, ktorého časová konštanta reakcie pri koncentrácii 3500 ppm iC_4H_{10} bola iba 2 sekundy. Najstrmší pokles časovej konštanty reakcie mal senzor s vrstvou ZnO, ktorej hodnota pri 100 ppm iC_4H_{10} bola až 63 sekúnd, a pri koncentrácii 3500 ppm len 4 sekundy. Najrýchlejšie regenerujúcu vrstvu mal senzor z WO₃ s časovými konštantami regenerácie do 16,5 sekundy. Naopak najpomalšie regenerujúci bol SnO₂, ktorého časové konštanty regenerácie výrazne rástli pre vyššie koncentrácie iC_4H_{10} . Pri koncentrácii 3500 ppm bola jeho časová konštanta regenerácie až 81,5 sekundy.

4.6 Charakterizácia citlivosti senzorov na amoniak (NH_3)

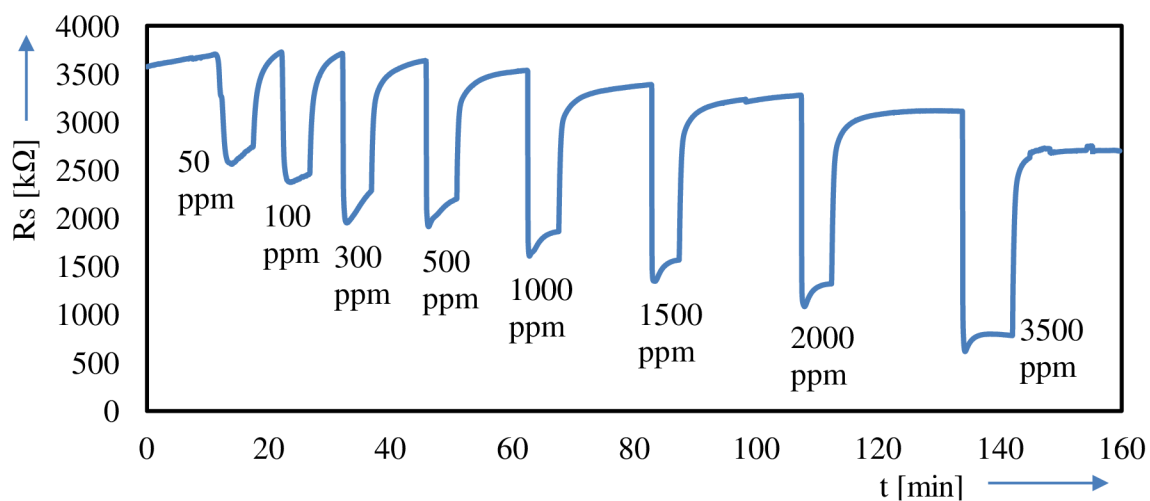
Hoci amoniak neobsahuje uhlík, je predmetom organickej chémie. V prírode vzniká rozkladom organických zvyškov a má silne štipľavý zápach. Je ľahký približne ako metán a je toxický. Rovnako ako metán a izobután sa NH_3 správa ako redukčné činidlo. Na vzduchu je pri normálnom atmosférickom tlaku výbušný od 15 do 30 %. [25]

Senzor s vrstvou ZnO mal najvyššiu citlivosť vzhľadom na najnižšiu špičkovú hodnotu odporu. Pri 500 ppm NH_3 bola preň vypočítaná 66,97 % citlivosť. Ako vidieť na Obr. 4.20, pri regenerácii senzora jeho odpor dočasne narástol nad ustálenú hodnotu R_0 , ktorá sa počas merania takmer nemenila a pohybovala sa okolo hodnoty 305 k Ω . Doba regenerácie nebola závislá na koncentrácii NH_3 a pohybovala sa okolo 10 minút.



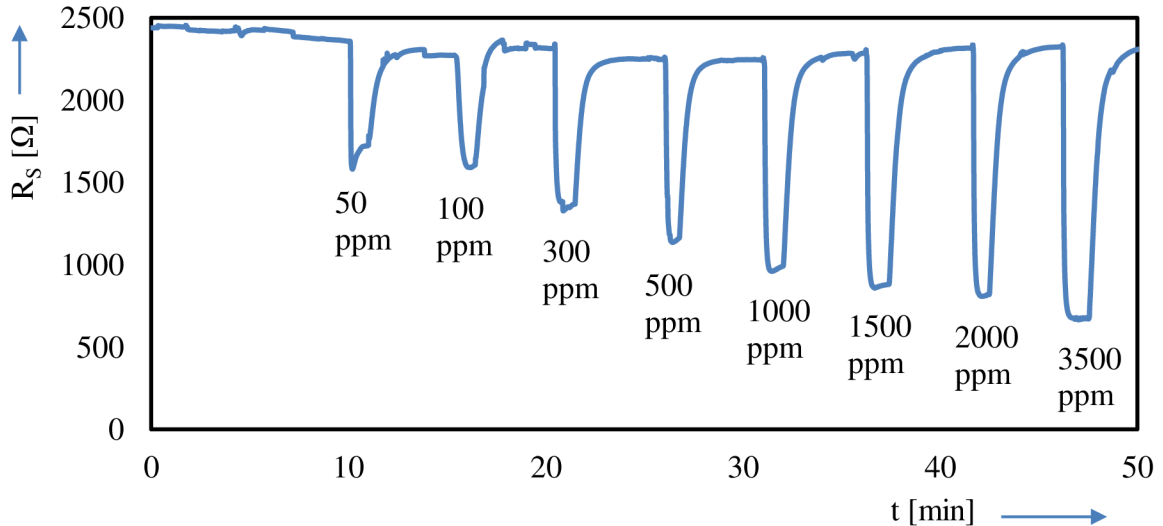
Obr. 4.20: Záznam z merania reakcie ZnO senzora na NH_3

Ustálená hodnota odporu senzora R_0 , počas merania výrazne klesala pri senzore s citlivou vrstvou z SnO_2 (viď. Obr. 4.21), a to z 3,7 na 3,1 M Ω . Tento senzor mal však dobrú citlivosť so strednou dobou ustálenia približne 5 minút. Pri 500 ppm bola jeho citlivosť 47,39 %. Pri vyšších koncentráciách doba ustálenia senzora na hodnotu R_0 narastala až nad 20 minút.



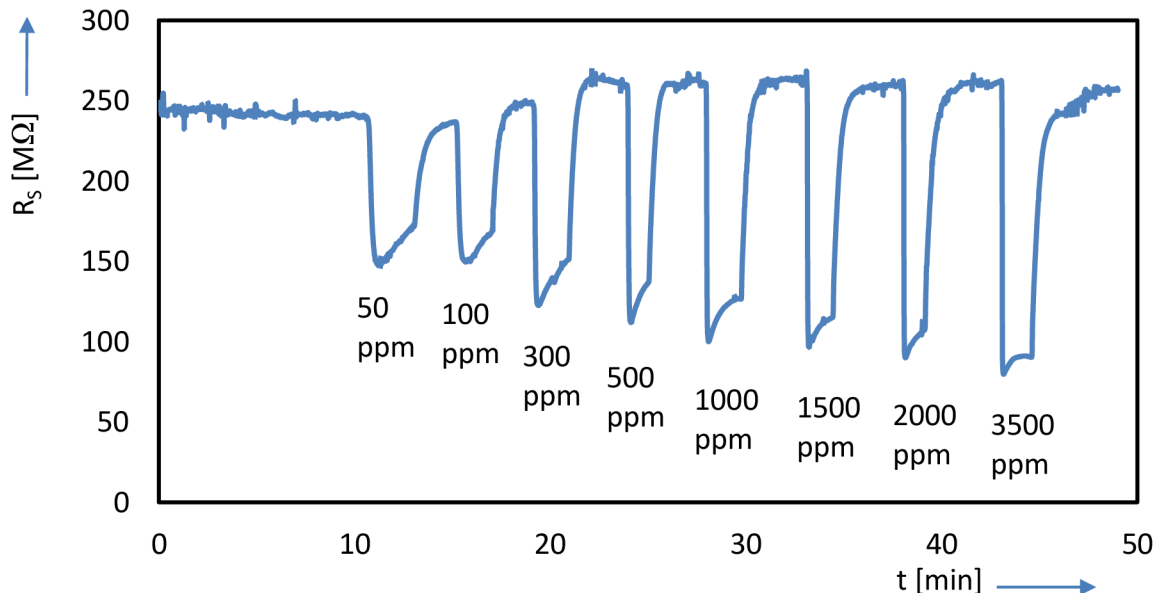
Obr. 4.21: Záznam z merania reakcie SnO_2 senzora na NH_3

Senzor s aktívnou vrstvou WO_3 síce nereagoval na skokovú zmenu koncentrácie NH_3 tak strmo ako iné senzory, avšak ako vidno na Obr. 4.22, jeho odpor sa dokázal rýchlo ustátiť. Taktiež celková doba regenerácie pri vyšších koncentráciách nenarastala. Odpor R_0 sa pohyboval v hodnotách od 2,25 do 2,32 k Ω . Jeho citlivosť na NH_3 bola podstatne vyššia než na ostatné použité plyny, veľkosťou sa blížila iným vrstvám a pri 500 ppm bola 49,53 %.



Obr. 4.22: Záznam z merania reakcie WO_3 senzora na NH_3

Na Obr. 4.23 vidno, že NH_3 spôsobil v priebehu merania u senzora s aktívnou vrstvou TiO_2 , mierny nárast ustálenej hodnoty odporu R_0 približne z 230 na 260 M Ω . Na nárast koncentrácie NH_3 v meracej komore reagoval rýchlo a dokázal sa ustátiť do 2 minút. Jeho citlivosť bola pri 500 ppm 56,56 %. S rastúcou koncentráciou mierne rástla i doba celkovej regenerácie senzora z 2 minút na 4 minúty.



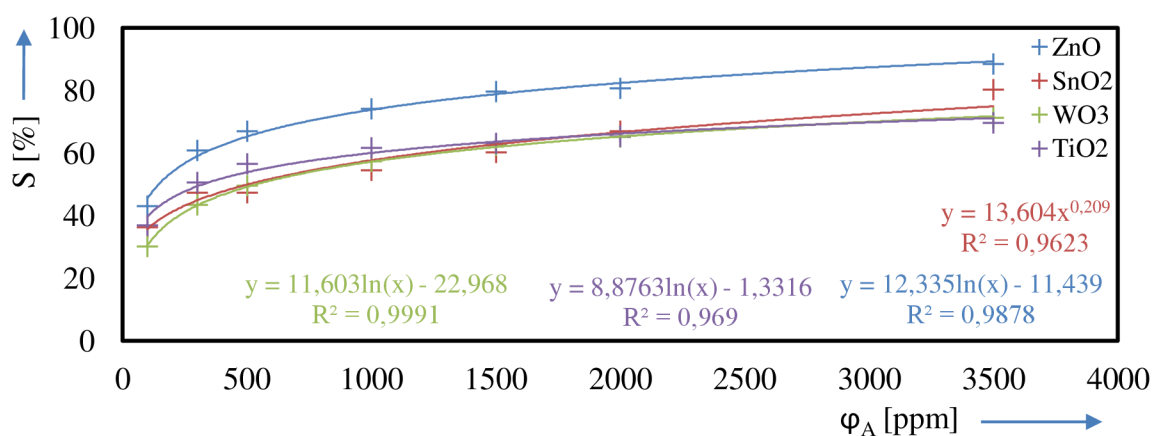
Obr. 4.23: Záznam z merania reakcie TiO_2 senzora na NH_3

Tab. 4.6: Citlivosti senzorov na NH₃

φ_A [ppm]	ZnO			SnO ₂		
	R ₀ [k Ω]	R _S [k Ω]	S [%]	R ₀ [k Ω]	R _S [k Ω]	S [%]
100	308,3	175,70	43,01	3724	2374	36,25
300	303,7	118,90	60,85	3711	1953	47,37
500	304,6	100,60	66,97	3638	1914	47,39
1000	304,8	78,79	74,15	3537	1608	54,54
1500	307,5	62,81	79,57	3389	1347	60,25
2000	305,9	59,38	80,59	3276	1084	66,91
3500	306,4	35,49	88,42	3114	617,3	80,18

φ_A [ppm]	WO ₃			TiO ₂		
	R ₀ [Ω]	R _S [Ω]	S [%]	R ₀ [M Ω]	R _S [M Ω]	S [%]
100	2271	1589,0	30,03	236,6	149,5	36,81
300	2313	1311,0	43,32	248,4	122,6	50,64
500	2247	1134,0	49,53	259,2	112,6	56,56
1000	2244	959,2	57,25	260,7	100,3	61,53
1500	2284	857,7	62,45	262,9	96,95	63,12
2000	2315	807,6	65,11	259,6	89,98	65,34
3500	2322	670,6	71,12	261,4	79,79	69,48

Ustálené hodnoty R₀ a najnižšie špičkové hodnoty R_S z merania sú uvedené v Tab. 4.6. Z vybraných hodnôt R₀ a R_S boli podľa rovnice (15) spočítané citlivosti pri jednotlivých koncentráciách NH₃ pre všetky štyri senzory. Zistené hodnoty boli vynesené do grafu ktorý je na Obr. 4.24. Citlivostné charakteristiky boli aproximované logaritmickými funkciami. Výnimkou bola charakteristika pre vrstvu SnO₂, ktorej viac odpovedala mocnná funkcia. Všetky senzory mali veľmi dobrú citlivosť. Najmenšiu citlivosť na NH₃ pri koncentracii 1000 ppm mal senzor s vrstvou SnO₂, ktorej hodnota bola 54,54 %. Naopak najcitlivejším bol senzor s vrstvou ZnO, ktorého citlivosť bola pri tej istej koncentracii až 74,15 %.



Obr. 4.24: Citlivosť senzorov na NH₃

Tab. 4.7: Časové konštanty a doby stabilizácie senzorov pre NH₃

φ_A [ppm]	ZnO				SnO ₂			
	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]
100	4,9	8,1	10,0	10,0	4,3	5,4	20,0	39,5
300	7,2	9,7	6,0	7,0	5,0	8,8	9,5	28,0
500	7,8	10,1	4,0	7,0	5,1	11,7	6,0	21,0
1000	8,3	10,9	2,0	7,0	5,1	15,3	3,0	22,0
1500	7,8	10,2	2,0	7,0	4,1	20,0	3,0	23,5
2000	7,5	10,3	2,0	6,5	4,9	20,9	2,5	22,0
3500	8,0	-	1,5	-	9,7	-	1,0	-

φ_A [ppm]	WO ₃				TiO ₂			
	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]
100	0,9	4,1	17,5	22,0	1,9	2,1	11,0	17,5
300	1,0	4,4	9,0	22,5	1,8	3,0	4,5	15,0
500	0,8	4,3	6,0	22,0	1,1	2,9	3,5	16,0
1000	1,1	4,1	4,5	23,0	1,8	3,4	2,5	16,5
1500	1,2	4,2	3,5	25,5	1,3	3,6	2,0	18,0
2000	0,9	3,7	2,5	25,0	1,1	3,9	2,0	20,0
3500	1,6	-	3,0	-	1,6	-	2,0	-

Senzory reagovali na NH₃ rýchlejšie než na iné plyny. Najkratšie zistené časové konštanty reakcie sa pohybovali na hranici rozlíšiteľnosti merania (viď. Tab. 4.1), takže ich hodnoty môžu byť zaťažené neistotou s veľkosťou do 1 sekundy. Najväčší pokles časovej konštanty reakcie smerom k vyšším koncentráciám bol pozorovaný u senzora s vrstvou SnO₂. Jeho časová konštanta reakcie bola pri koncentrácií NH₃ 100 ppm až 20 sekúnd a pre 3500 ppm iba 1 sekunda. Na nízke koncentrácie reagovali najrýchlejšie senzory ZnO a TiO₂, ktorých časové konštanty reakcie pri koncentrácií 100 ppm boli 10 a 11 sekúnd.

Senzory taktiež regenerovali pomerne rýchlo. Najmenšiu časovú konštantu regenerácie mal senzor s aktívnou vrstvou ZnO ktorej hodnota pri 500 ppm bola 7 sekúnd. Jeho celková regenerácia však pri tejto koncentrácií trvala približne 10 minút, čo je viac než pri senzoroch z WO₃ a TiO₂, u ktorých regenerácia prebehla spravidla do 4 minút. Pravdepodobnou príčinou bolo dlhšie pôsobenie NH₃ na vrstvu ZnO. Naopak najväčšiu časovú konštantu regenerácie mali senzory s vrstvami WO₃ a SnO₂ s hodnotami 22 a 21 sekúnd pri koncentrácií NH₃ 500 ppm.

4.7 Zhrnutie pozorovaných vlastností aktívnych vrstiev

4.7.1 Vlastnosti vrstvy SnO₂

Vrstva SnO₂ bola po 8 hodinách žihania pri teplote 450 °C stabilná. Jej odpor na syntetickom vzduchu R₀ sa medzi meraniami takmer nemenil. Bola vysoko citlivá na všetky 3 organické plyny. V porovnaní s inými vrstvami bola najviac citlivá na iC₄H₁₀. Najpomalšie reagovala vrstva na CH₄, a to s časovou konštantou reakcie pre 100 ppm až 50,5 sekundy. Pri koncentracii 3500 ppm však reagovala až päťnásobne rýchlejšie. Vrstva sa ďalej vyznačovala výrazným nárastom časovej konštanty regenerácie pri iC₄H₁₀. Tvar prechodovej charakteristiky pri NH₃ sa od iných plynov líšil tým, že ustálená hodnota R_S bola výrazne vyššia než minimálna špičková hodnota. Taktiež jej pod vplyvom NH₃ postupne mierne klesal odpor R₀. Citlivostná charakteristika mala spravidla mocninový priebeh, pri NH₃ by ju však bolo možné aproximovať aj lineárnou funkciou.

4.7.2 Vlastnosti vrstvy ZnO

Vrstva po žihaní ešte nebola celkom stabilná. To sa po niekoľkých meraniach prejavilo trvalým poklesom odporu senzora R₀ z rádovo stoviek kΩ až na 55 kΩ. K zmene odporu došlo pravdepodobne v dôsledku tepelného namáhania, keď bol senzor pri meraní vyhriaty na 350 °C a po ukončení merania chladol na izbovú teplotu. Taktiež bol pozorovaný potupný pokles ustálenej hodnoty R₀ počas merania citlivosti na CH₄. Podobne ako vrstva SnO₂ i vrstva ZnO bola citlivá na všetky tri organické plyny, pričom najcitlivejšia bola na NH₃. Jeho časová konštantá regenerácie sa pri vyšších koncentraciách klesala. Tvar priebehu odporu pri regenerácii z NH₃ sa od iných vrstiev líšil predovšetkým dočasným, ale výrazným zvýšením odporu nad hladinu R₀, ktorá sa však počas merania výrazne nemenila.

4.7.3 Vlastnosti vrstvy WO₃

Odpor vrstvy sa po žihaní menil len minimálne. Teplotná stabilizácia odporu pred meraním pri 350 °C trvala dlhšie ako u iných vrstiev, a to až 4 hodiny. CH₄ vyvolával počas merania mierny nárast hodnoty R₀. Pri meraní s iC₄H₁₀ naopak odpor senzora R₀ mierne klesal. Bola pozorovaná niekoľkokrát vyššia citlivosť na NH₃, oproti CH₄ a iC₄H₁₀ u ktorých boli citlivosti podobné. Na rozdiel od iných vrstiev, pri skokovom náraste koncentrácie NH₃ sa špičková hodnota odporu výrazne nelíšila od ustálenej hodnoty R_S a pri vyšších koncentraciách sa tento jav vytratil. Vrstva rýchlo regenerovala pri všetkých troch plynch, najmä pri NH₃. Odpor tejto vrstvy bol tak nízky, že sa pri meraniach prejavili dočasné odchýlky spôsobené zmenou prechodového odporu meracích elektród pri otrasoch.

4.7.4 Vlastnosti vrstvy TiO₂

Odpor tejto vrstvy bol po žihaní veľmi vysoký. Senzor mal pri 350 °C hodnotu odporu R₀ 230 až 260 MΩ. To bolo pravdepodobnou príčinou značného šumu senzora. Okrem toho bol senzor s touto vrstvou citlivý i na rušenie z okolitého prostredia. Na CH₄ bola vrstva slabo citlivá, na iC₄H₁₀ mala strednú citlivosť, a na NH₃ vysokú citlivosť. Táto vrstva sa ďalej vyznačovala pomerne rýchlou reakciou a súčasne krátkou dobou regenerácie u všetkých troch plynch a to ako pri nízkych, tak i pri vysokých koncentraciách. Po pôsobení CH₄ a iC₄H₁₀ mierne klesala hodnota R₀, zatiaľ čo u NH₃ naopak rástla. Tvar prechodovej charakteristiky sa často podobal vrstve SnO₂.

4.8 Senzor TGS 822

Výrobca uvádza, že jeho hlavnými prednosťami sú: vysoká citlivosť na organické pary ako CH₄. Nízka cena, vysoká stabilita, životnosť a spoľahlivosť. Jednoduché zapojenie do meracieho obvodu. Je použiteľný do zariadení: dychové alkoholtestre, detektory úniku plynov (alarmy), detektory výparov rozpúšťadiel vo výrobných priestoroch. Senzor TGS 822 je zobrazený na Obr. 4.25. [26]

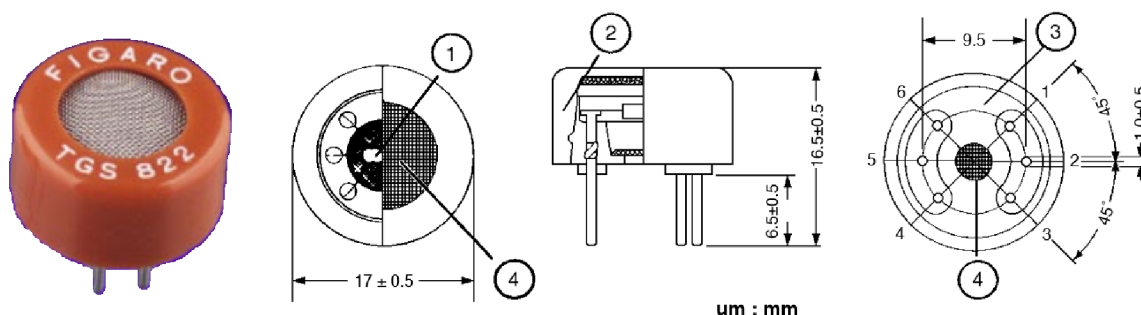
4.8.1 Prehľad vlastností senzora TGS 822

Citlivým materiálom je vrstva oxidu ciničitého (SnO₂) s vysokým odporom (MΩ) na čistom vzduchu. V prítomnosti detekovateľného plynu narastá jeho vodivosť v závislosti na jeho koncentrácii. Jednoduchým obvodom je tak možné previesť túto zmenu na signál odpovedajúci koncentrácii plynu. Má vysokú citlivosť na výpary organických rozpúšťadiel ako aj iných prchavých látok. Je taktiež citlivý na rôzne horľavé plyny a oxid uhoľnatý. V Tab. 4.8 sú uvedené jeho vybrané katalógové vlastnosti. [26]

Tab. 4.8: Vybrané katalógové vlastnosti senzora TGS 822 [26]

Vlastnosť	Poznámka	Značka	Hodnota
Odpor senzora	300 ppm etanolu/ vzduch	R _S	1-10 kΩ
Odporový podiel	300 ppm etanol/ 50 ppm etanol	R _S /R ₀	0,4 ± 0,1
Odpor vyhrievacieho vlákna	pri izbovej teplote	R _H	38 ± 3Ω
Napájanie vyhrievacieho vlákna	AC alebo DC	U _H	5 ± 0,2 V
Výkon vyhrievacieho vlákna	typická hodnota pri U _H =5V	P _H	660 mW

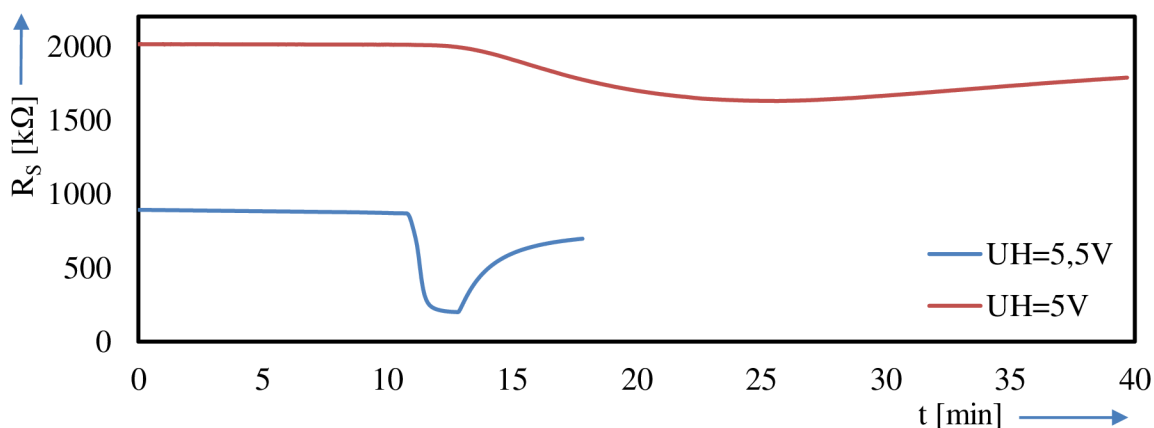
Konštrukcia senzora: Oxid ciničitý je sintrovaný ako hrubá vrstva na povrchu keramickej trubky, v ktorej je zabudovaná vyhrievacia špirála. Plášť a základňa puzdra sú z nylonu 66. Sieťka je z nerezovej ocele s hustotou ôk 100 mesh, a je umiestnená na hornej i spodnej strane senzora. Senzor a jeho konštrukčné časti sú zobrazené na Obr. 4.25. [26]



Obr. 4.25: Senzor TGS 822 a jeho konštrukčné časti [26]
1- Snímač, 2- Plášť, 3- Základňa, 4- Nerezová sieťka

4.8.2 Charakterizácia vlastností TGS 822

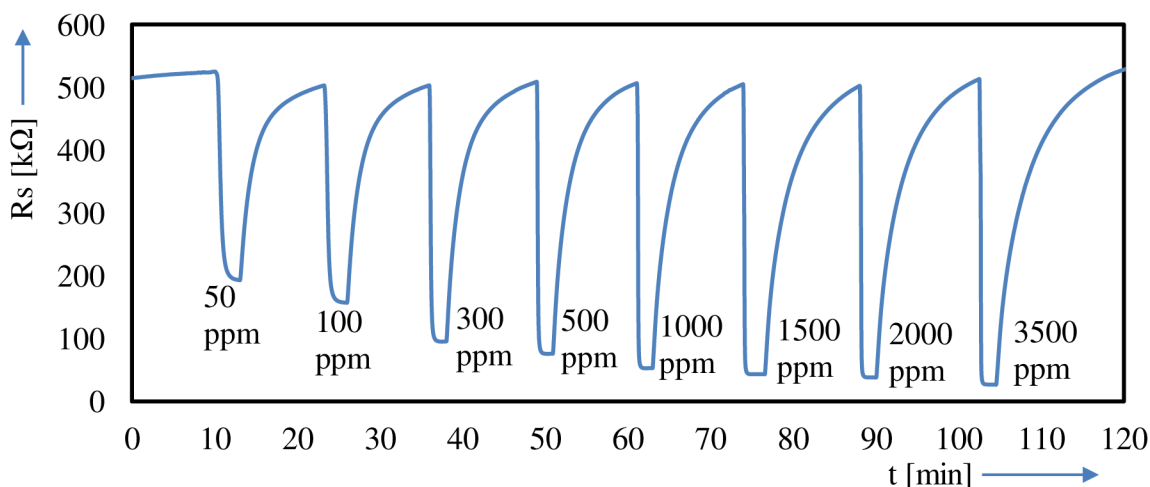
Najskôr bola otestovaná reakcia senzora na objemovú koncentráciu izobutanu 50 ppm. Toto meranie prebiehalo pri napätí 5 V na svorkách vyhrievacieho vlákna. Prúd vyhrievacieho vlákna bol počas celého merania približne 126,4 mA, vyhrievací výkon tak bol 632 mW. Pred samotným meraním sa senzor stabilizoval po dobu 250 minút. Ako je vidno na Obr. 4.26, reakcia senzora bola pomerne pomalá. Časová konštanta reakcie bola stanovená na 324 sekúnd. Citlivosť bola podľa rovnice (15) 18,9 %.



Obr. 4.26: Časový priebeh reakcie TGS 822 na koncentráciu 50ppm iC_4H_{10} , $U_H=5V$.

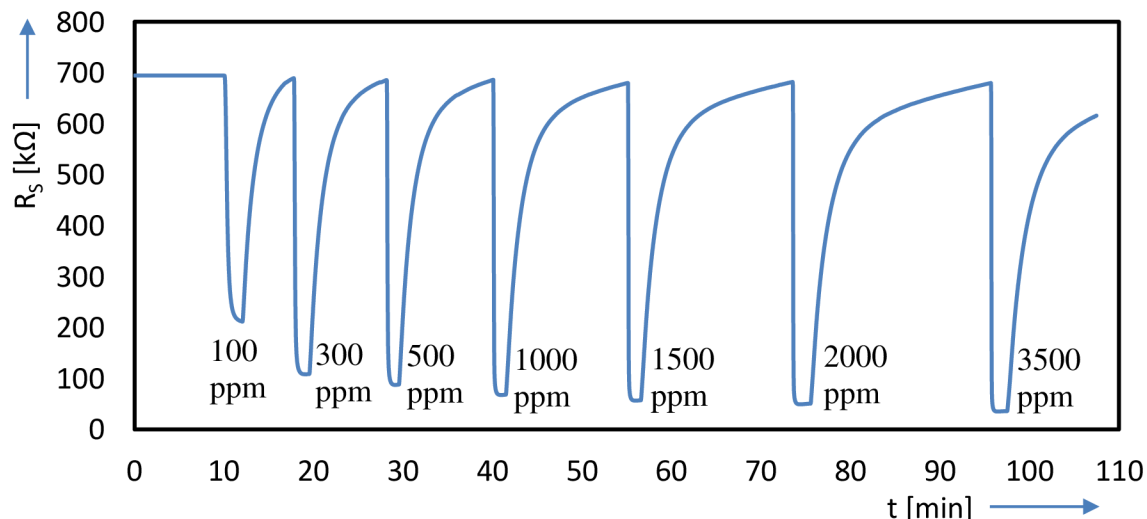
Pre zvýšenie citlivosti a skrátenie doby ďalších meraní, bolo zvýšené napätie na svorkách vyhrievacieho vlákna na 5,5 V. Pri napätí na vyhrievacom vlákne 5,5 V bola priemerná hodnota jeho prúdu 136,5 mA ($P_H=750$ mW). Po navýšení napätia a odznení prechodného javu poklesu odporu bol senzor ponechaný na syntetickom vzduchu 10 minút aby sa úplne stabilizoval. Na Obr. 4.26 vidieť, že zvýšením vyhrievacieho napätia o 0,5 V sa parametre senzora výrazne zlepšili. Jeho odpor R_0 klesol približne z 2 MΩ na 800 kΩ. Doba merania sa skrátila troj až štvornásobne. Senzoru taktiež vzrástla citlivosť.

Senzor TGS 822 si počas merania citlivosti na CH_4 zachoval hodnotu R_0 približne 505 kΩ. Reagoval s vysokou citlivosťou ktorá pri koncentrácií 500 ppm bola až 81,09 %. Senzor sa dokázal ustáliť po približne 2 až 3 minútach, a zregenerovať na R_0 do 12 minút.



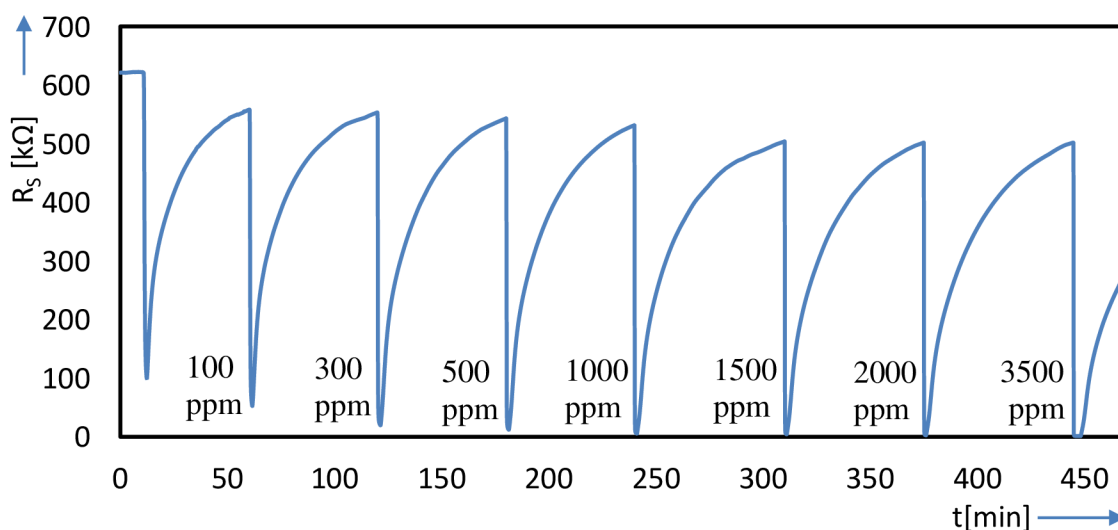
Obr. 4.27: Záznam z merania reakcie TGS822 na CH_4

Na Obr. 4.28 je zobrazený časový záznam z merania odporu senzora pri koncentráciách od 100 do 3500 ppm iC_4H_{10} . Doba ustálenia od spustenia prítoku iC_4H_{10} sa pohybovala od 1 do 2 minút, a po zastavení prítoku 5 až 20 minút. Doba regenerácie sa pri vyšších koncentráciách predlžovala podstatne viac než v prípade CH_4 . Hodnota R_0 sa pohybovala od 680 do 695 $k\Omega$.



Obr. 4.28: Záznam z merania reakcie TGS822 na iC_4H_{10}

NH_3 spôsobil senzoru TGS 822 výrazný pokles R_0 z približne 620 na 502 $k\Omega$. Jeho citlivosť na NH_3 bola vysoká už pri nízkych koncentráciách, a pri 500 ppm bola až 97,71 %. Pri vyšších koncentráciách sa jeho citlivosť výrazne nemenila a senzor bol v saturácii. Senzor dosiahol spodnú špičkovú hodnotu približne do 1,5 minúty od vpustení NH_3 do komory, po čom regeneroval na syntetickom vzduchu v priemere viac ako hodinu. Doba regenerácie stúpala so vzrastajúcou koncentráciou NH_3 .

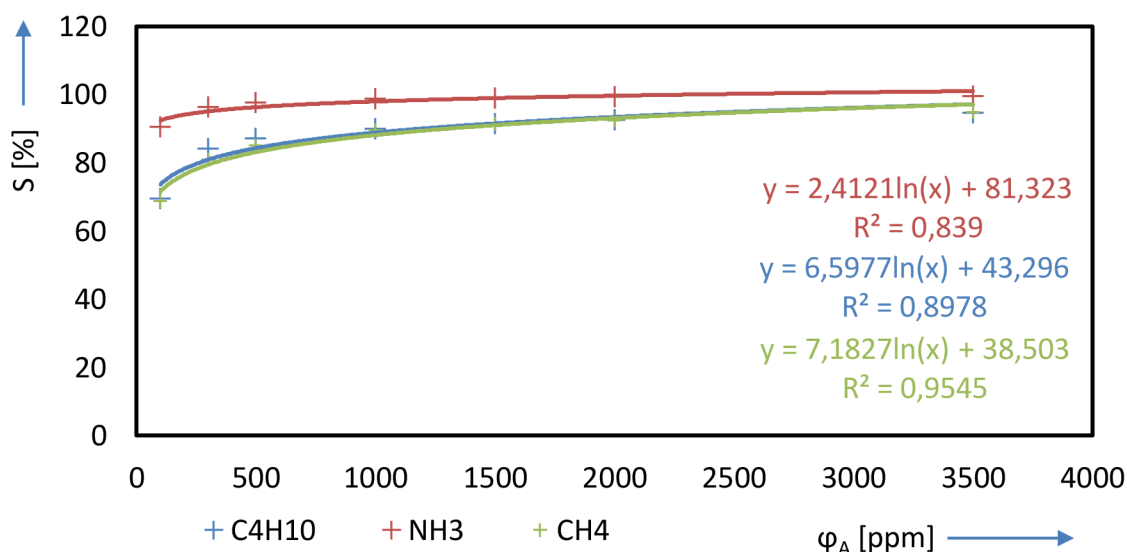


Obr. 4.29: Záznam z merania reakcie TGS822 senzora na NH_3

Tab. 4.9: Citlivosť senzora TGS 822

φ_A [ppm]	CH ₄			iC ₄ H ₁₀			NH ₃		
	R ₀ [kΩ]	R _S [kΩ]	S [%]	R ₀ [kΩ]	R _S [kΩ]	S [%]	R ₀ [kΩ]	R _S [kΩ]	S [%]
100	502,6	156,7	68,82	694,7	211,7	69,53	558,7	53	90,51
300	502,8	95,06	81,09	689,9	108,7	84,24	553,8	20,18	96,36
500	508,4	75,58	85,13	686,1	88,07	87,16	543,8	12,47	97,71
1000	506,1	52,59	89,61	684,7	68,16	90,05	532,1	6,11	98,85
1500	504,7	42,81	91,52	680,5	57,12	91,61	504,4	4,91	99,03
2000	502,1	37,65	92,50	682,4	50,56	92,59	502,5	3,22	99,36
3500	512,3	26,22	94,88	680,3	35,86	94,73	502,4	1,89	99,62

Z jednotlivých meraní boli vybrané ustálené hodnoty odporu R₀, a špičkové hodnoty R_S, ktoré sú uvedené v Tab. 4.9. Na základe týchto hodnôt boli spracované citlivosti podľa rovnice (15) ktorých grafické charakteristiky sú na Obr. 4.30. Bodom citlivostnej charakteristiky pre všetky 3 plyny najlepšie odpovedali logaritmické funkcie. Je vidieť, že citlivosti na CH₄ a iC₄H₁₀ mali takmer identický priebeh. Senzor TGS 822 mal na NH₃ najvyššiu citlivosť, ktorá bola pri koncentracii 1000 ppm 98,85 %. Na Obr. 4.30 vidno, že citlivosť senzora na NH₃ bola pri nízkych koncentraciách výrazne vyššia než na ostatné dva plyny. Pri vyšších koncentraciách tento rozdiel v citlivostiach klesal. Pri koncentraciách plynov nad 1000 ppm dochádzalo k saturácii senzora, kedy sa citlivosť pri zmene koncentrácie výrazne nemenila.



Obr. 4.30: Citlivosť senzora TGS 822 na CH₄ NH₃ a iC₄H₁₀

Tab. 4.10: Časové konštanty a doby stabilizácie senzora TGS 822

φ_A [ppm]	CH ₄		iC ₄ H ₁₀		NH ₃	
	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]	$t_{m\downarrow}$ [min]	$t_{m\uparrow}$ [min]
100	3,0	10,0	2,0	6,0	1,5	58
300	2,0	11,0	2,0	8,0	1,5	59
500	2,0	10,0	1,5	10,5	1,3	59
1000	2,0	11,0	1,5	13,5	1,2	69
1500	2,5	11,5	1,5	17,0	1,0	65
2000	2,0	12,5	2,0	20,0	1,0	69
3500	2,0	-	2,0	-	3,0	-

φ_A [ppm]	CH ₄		iC ₄ H ₁₀		NH ₃	
	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]	τ_{\downarrow} [s]	τ_{\uparrow} [s]
100	28	106	22,5	83,5	32	700
300	10	114	8,0	98,0	14	812
500	8	120	6,0	103,0	8	862
1000	6	140	3,5	116,5	6	936
1500	5	166	3,0	130,0	4	998
2000	4	174	3,0	147,0	3	1126
3500	2	-	2,5	-	2	-

Senzor TGS 822 reagoval na všetky 3 plyny značne rýchlo. Sensory dosiahli najnižšiu hodnotu odporu do 3 minút od otvorenia prítoku plynu do meracej komory. Časové konštanty jeho reakcie sa pohybovali od 2 do 32 sekúnd pričom pri vyšších koncentráciách výrazne klesli. Pri všetkých troch plynch bolo zistené, že časové konštanty regenerácie ako i doby regenerácie rástli so zvyšujúcou sa koncentráciou plynov. Najvýraznejší nárast celkovej doby regenerácie bol zistený pre iC₄H₁₀. Najväčšiu časovú konštantu regenerácie mal senzor pre NH₃. Jej hodnoty pre vybrané koncentrácie boli od 700 do 1126 sekúnd, čo je približne sedemnásobne viac ako u CH₄ a iC₄H₁₀.

4.8.3 Porovnanie senzora TGS 822 s vyrobenými senzormi

Senzor TGS 822 má ako aktívnu vrstvu sintrovaný SnO₂. Správanie senzora sa preto najviac podobalo senzoru, ktorý bol vyrobený nástrekom 10 μ m vrstvy SnO₂. Hlavné rozdiely medzi týmito senzormi boli citlivosť pri nízkych koncentráciách a doby regenerácie. Zatiaľ čo senzor TGS 822 regeneroval pomalšie po pôsobení iC₄H₁₀ a NH₃, vyrobený senzor s vrstvou SnO₂ regeneroval pomalšie po pôsobení CH₄. Žiaden z vyrobených senzorov nemal tak vysokú citlivosť na nízke koncentrácie použitých plynov ako senzor TGS 822. Mal taktiež kratšiu časovú konštantu reakcie na CH₄ a iC₄H₁₀ než senzory s vrstvami ZnO a WO₃. Vyrobené senzory však mali spravidla rýchlejšiu regeneráciu, najmä v prípade NH₃. Dôvodom dlhej reakčnej doby senzora TGS 822 je pravdepodobne rozdielna technológia výroby, väčšia hrúbka aktívnej vrstvy (desiatky μ m), jemnozrnnejšia štruktúra alebo vysoká pórovitosť povrchu. Na druhej strane je to súčasne pravdepodobnou príčinou vysokej citlivosti senzora. Ďalšou možnosťou je, že senzor TGS 822 obsahuje prímеси upravujúce jeho vlastnosti.

Záver

Prvým z cieľov tejto bakalárskej práce bolo zoznámiť sa s problematikou odporových polovodičových senzorov plynov, s možnosťami ich konštrukcie a princípom ich funkcie. Úvodné kapitoly tejto práce zhrňajú základy obecnej teórie senzorov, senzorov plynov a bližšie sa venujú problematike odporových senzorov plynov. Ďalším cieľom bolo naučiť sa obsluhovať zmiešavaciu plynovú stanicu cez vytvorené užívateľské rozhranie v LabView. Pomocou tejto stanice boli neskôr charakterizované odporové polovodičové senzory plynov.

Hlavným cieľom tejto práce bolo vytvorenie vzoriek senzorov, u ktorých sa sledovala ich citlivosť, doba regenerácie a selektivita na plyny CH_4 , iC_4H_{10} a NH_3 . Vzorky sa líšili materiálom aktívnej vrstvy. Ako materiály aktívnych vrstiev boli použité nanoprášky SnO_2 , ZnO , WO_3 a TiO_2 od firmy Sigma-Aldrich. Vrstvy boli vytvorené nástrekom na kremíkovú podložku s interdigitálnymi elektródami, a žihané po dobu 8 hodín pri teplote $450\text{ }^\circ\text{C}$ vo vzduchovej atmosfére. Takto pripravené snímače boli položené do meracej komôrky na pripravenú vyhrievaciu podložku. Meraním boli senzory charakterizované na plyny CH_4 , iC_4H_{10} a NH_3 pre koncentrácie 100 až 3500 ppm, pri pracovnej teplote $350\text{ }^\circ\text{C}$.

Vlastnosti vyrobených vzoriek senzorov boli porovnané s komerčným senzorom TGS 822. Výhodou tohto senzora bola niekoľkonásobne vyššia citlivosť už pri nízkych koncentráciách. Jeho nedostatkami oproti vyrobeným vzorkám boli spravidla slabá rozlíšiteľnosť koncentrácií nad 1000 ppm a pomalá regenerácia. Tie obmedzujú jeho použitie v presných a dynamických meracích systémoch s veľkým rozsahom koncentrácií. Jeho vysoká citlivosť ho predurčuje k detekcii únikov organických plynov a ich prítomnosti v ovzduší.

Výsledky meraní potvrdili predpoklad rôznorodnej reakcie jednotlivých vrstiev na organické plyny. Na CH_4 boli vrstvy ZnO a SnO_2 podobne citlivé, avšak vrstva SnO_2 bola citlivejšia na iC_4H_{10} . Vrstva WO_3 bola na NH_3 podobne citlivá ako ostatné vrstvy, ale bola výrazne menej citlivá na CH_4 a iC_4H_{10} . Dá sa preto konštatovať, že táto vrstva má dobrú selektivitu na NH_3 . Keďže vrstva TiO_2 mala približne dvojnásobnú citlivosť na iC_4H_{10} než na CH_4 , je možné ju použiť na rozlíšenie týchto dvoch plynov.

Okrem citlivosti sa vyrobené vzorky senzorov líšili i tvarom prechodovej charakteristiky a rýchlosťou regenerácie. Po pôsobení CH_4 regenerovala vrstva SnO_2 pomalšie než iné vrstvy. Najrýchlejšiu regeneráciu po pôsobení iC_4H_{10} mali vrstvy WO_3 a TiO_2 . Doba regenerácie vrstiev ZnO a WO_3 nebola závislá na koncentrácií NH_3 a nedochádzalo u nich k degradácii odporu R_0 . Tvarom prechodovej charakteristiky sa najviac na seba podobali senzory s aktívnymi vrstvami SnO_2 a TiO_2 . Najvýraznejší rozdiel v prechodových charakteristikách bol pozorovaný medzi vrstvami ZnO a WO_3 , keď na zmenu koncentrácie NH_3 reagovala vrstva ZnO prudkou zmenou odporu a na priebehu sa objavili prekmity cez hladinu ustálenej hodnoty odporu. Na druhej strane odpor vrstvy WO_3 sa menil pozvoľne a veľkosť prekmitov bola nepatrná až žiadna.

Pole senzorov s týmito štyrmi vrstvami integrované v jednom meracom systéme, by tak umožnilo určiť typ plynu i jeho koncentráciu. Vhodným vyhodnotením zmeny ich odporu možno rozlíšiť plyny CH_4 , iC_4H_{10} i NH_3 . Porovnaním zmeny odporu senzora s vrstvou WO_3 oproti senzoru s vrstvou SnO_2 sa dá spoľahlivo určiť či je snímaným plynom NH_3 alebo nie. Ak budú zmeny podobné, ide o NH_3 . V tom prípade je možné z prevodnej charakteristiky senzora s vrstvou WO_3 určiť koncentráciu NH_3 . V opačnom prípade sa porovná zmena odporov senzorov z WO_3 a TiO_2 . Za predpokladu, že tieto zmeny budú podobné, snímaným plynom je CH_4 . Ak rozdiel u senzora z TiO_2 bude približne dvojnásobne väčší, ide o iC_4H_{10} . V oboch prípadoch by sa pre zistenie výslednej koncentrácie použila hodnota odporu zo senzora s vrstvou SnO_2 , pretože má vysokú citlivosť na oba plyny. Keďže senzor s vrstvou ZnO má taktiež dobrú citlivosť na všetky tri plyny, je možné ním nahradiť senzor z SnO_2 , alebo ho použiť na verifikáciu merania.

Potenciálnym problémom takéhoto merania je veľký rozdiel v odporoch rôznych vrstiev. Napríklad odpor senzora s vrstvou WO_3 bol rádovo v jednotkách $\text{k}\Omega$ a u senzora s vrstvou TiO_2 až v stovkách $\text{M}\Omega$. Vzniká tak požiadavka na meranie odporu s dostatočnou presnosťou pre veľký rozsah hodnôt. Zlepšenie parametrov senzorov môže byť predmetom ďalšej práce. Rýchlosť teplotnej stabilizácie senzorov a zníženie príkonu vyhrievacieho elementu je možné jeho realizáciou priamo na kremíkovom waferi. Tenkovrstvou technológiou by boli na vrstve oxidu kremičitého vytvorené samostatné IDE s lokálnym heaterom. Selektívnym leptaním kremíku by sa medzi oblasťami s jednotlivými IDE vytvorili vzduchové medzery, ktoré by znížili odvod tepla.

Zoznam obrázkov

Obr. 1.1: Bloková schéma senzora [5].....	7
Obr. 1.2: Odozva výstupnej veličiny senzora y na jednotkový skok.....	10
Obr. 1.3: a) Nelineárna charakteristika, b) Charakteristika s hystereziou	11
Obr. 1.4: a) Aditívna chyba, b) Multiplikatívna chyba	11
Obr. 2.1: Príklady konštrukcie odporových senzorov. [2]	12
Obr. 2.2: Idealizovaná štruktúra ChemFETu [8].....	13
Obr. 2.3: Optický senzor založený na spektroskopickej metóde [9]	14
Obr. 2.4: Jednoduchý SAW senzor [8]	14
Obr. 3.1: Zjednodušený kvantový model polovodiča	15
Obr. 3.2: Princíp chemisorpcie na povrchu oxidu kovu [3].....	16
Obr. 4.1: Kryštalické štruktúry a) SnO ₂ a TiO ₂ b) ZnO c) WO ₃ [18][12][21]	18
Obr. 4.2: Návrh LTCC nosnej podložky s vyhrievacím elementom [24].....	19
Obr. 4.3: Maska pre fotolitografiu IDE a) rozmiestnenie na waferi, b) detail návrhu.....	20
Obr. 4.4: Detail IDE v procese výroby.	21
Obr. 4.5: SEM snímok vrstvy SnO ₂ pred a po žíhaní	22
Obr. 4.6: SEM snímok vrstvy ZnO pred a po žíhaní	22
Obr. 4.7: SEM snímok vrstvy WO ₃ pred a po žíhaní.....	23
Obr. 4.8: SEM snímok vrstvy TiO ₂ pred a po žíhaní.....	23
Obr. 4.9: Zmiešavacia plynová stanica [3].....	24
Obr. 4.10: Záznam z merania reakcie ZnO senzora na CH ₄	26
Obr. 4.11: Záznam z merania reakcie SnO ₂ senzora na CH ₄	26
Obr. 4.12: Záznam z merania reakcie WO ₃ senzora na CH ₄	27
Obr. 4.13: Záznam z merania reakcie TiO ₂ senzora na CH ₄	27
Obr. 4.14: Citlivosť senzorov na CH ₄	28
Obr. 4.15: Záznam z merania reakcie ZnO senzora na iC ₄ H ₁₀	30
Obr. 4.16: Záznam z merania reakcie SnO ₂ senzora na iC ₄ H ₁₀	30
Obr. 4.17: Záznam z merania reakcie WO ₃ senzora na iC ₄ H ₁₀	31
Obr. 4.18: Záznam z merania reakcie TiO ₂ senzora na iC ₄ H ₁₀	31
Obr. 4.19: Citlivosť senzorov na iC ₄ H ₁₀	32
Obr. 4.20: Záznam z merania reakcie ZnO senzora na NH ₃	34
Obr. 4.21: Záznam z merania reakcie SnO ₂ senzora na NH ₃	34
Obr. 4.22: Záznam z merania reakcie WO ₃ senzora na NH ₃	35
Obr. 4.23: Záznam z merania reakcie TiO ₂ senzora na NH ₃	35
Obr. 4.24: Citlivosť senzorov na NH ₃	36
Obr. 4.25: Senzor TGS 822 a jeho konštrukčné časti [26]	39
Obr. 4.26: Časový priebeh reakcie TGS 822 na koncentráciu 50ppm iC ₄ H ₁₀ , U _H =5V.....	40
Obr. 4.27: Záznam z merania reakcie TGS822 na CH ₄	40
Obr. 4.28: Záznam z merania reakcie TGS822 na iC ₄ H ₁₀	41
Obr. 4.30: Záznam z merania reakcie TGS822 senzora na NH ₃	41
Obr. 4.31: Citlivosť senzora TGS 822 na CH ₄ NH ₃ a iC ₄ H ₁₀	42

Zoznam tabuliek

Tab. 4.1: Prehľad vlastností použitých materiálov aktívnej vrstvy	18
Tab. 4.2: Citlivosti senzorov na CH ₄	28
Tab. 4.3: Časové konštanty a doby stabilizácie senzorov pre CH ₄	29
Tab. 4.4: Citlivosti senzorov na iC ₄ H ₁₀	32
Tab. 4.5: Časové konštanty a doby stabilizácie senzorov pre iC ₄ H ₁₀	33
Tab. 4.6: Citlivosti senzorov na NH ₃	36
Tab. 4.7: Časové konštanty a doby stabilizácie senzorov pre NH ₃	37
Tab. 4.8: Vybrané katalógové vlastnosti senzoru TGS 822 [26].....	39
Tab. 4.9: Citlivosť senzoru TGS 822.....	42
Tab. 4.10: Časové konštanty a doby stabilizácie senzoru TGS 822.....	43

Zoznam rovníc

Rovnica č. 1: Funkcia lineárnej prevodnej charakteristiky [1]	8
Rovnica č. 2: Funkcia nelineárnej prevodnej charakteristiky senzoru [1]	8
Rovnica č. 3: Obecná rovnica pre citlivosť senzoru [9]	9
Rovnica č. 4: Prenosová funkcia senzoru v Laplaceovej transformácii [1]	9
Rovnica č. 5: Absolútna chyba senzoru [5]	10
Rovnica č. 6: Relatívna chyba senzoru [5]	10
Rovnica č. 7: Chyba linearity senzoru [5]	10
Rovnica č. 8: Hysterézia senzoru [5]	10
Rovnica č. 9: Absolútna dynamická chyba [1]	11
Rovnica č. 10: Relatívna dynamická chyba [1]	11
Rovnica č. 11: Zmena kapacity kapacitného snímača	12
Rovnica č. 12: Vodivosť polovodiča [4]	15
Rovnica č. 13: Reakcia redukčného plynu s atómom kyslíka v oxide kovu [6].....	16
Rovnica č. 14: Prúdenie plynu pre dosiahnutie požadovanej koncentrácie	24
Rovnica č. 15: Citlivosť senzoru	24
Rovnica č. 16: Časová konštanta senzoru	24

Zoznam skratiek a symbolov

SnO₂ - Oxid ciničitý

ZnO - Oxid zinočnatý

WO₃ - Oxid volfrámový

TiO₂ - Oxid titaničitý

iC₄H₁₀ - Izobutan

CH₄ - Metán

NH₃ - Amoniak

LTCC - Keramika s nízkou teplotou výpalu

IDE - Interdigitálna elektróda

SEM - Skenovací elektrónový mikroskop

R₀ - Odpor senzoru pri nulovej koncentrácii organického plynu

R_S - Odpor senzoru pri danej koncentrácii organického plynu

φ_A - Daná koncentrácia organického plynu

Zoznam literatúry

- [1] CORDOS, Emil, Ludovic FERENCZI, Sergiu CADAR, Simona COSTIUG, Gabriela PITL, Adrian ACIU a Adrian GHITA. Methane and Carbon Monoxide Gas Detection system based on semiconductor sensor. In: 2006 IEEE International Conference on Automation, Quality and Testing, Robotics [online]. IEEE, 2006, s. 208-211 [cit. 2014-12-14]. ISBN 1-4244-0360-x. DOI: 0.1109/AQTR.2006.254633. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4022956>
- [2] VYSLOUŽIL, Filip. Vysoká škola chemickotechnologická v Praze. Fakulta chemicko-inženýrská. Ústav fyziky a měřicí techniky. Vodivostní senzory [online]. september 2010. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/09_vodivostni_senzory.pdf
- [3] GABLECH, I. Polovodičové senzory plynů na bázi oxidu cíničitého. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 49 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Prášek, Ph.D.
- [4] RIPKA, Pavel, Stanislav DAŽO, Marcel KREIDL a Jiří NOVÁK. Senzory a převodníky. 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2005, 136 s. ISBN 80-010-3123-3.
- [5] HUBÁLEK, J.; DRBOHLAVOVÁ, J.; PRÁŠEK, J.; BUŠINOVÁ, P.; BENDOVÁ, M. Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy. Brno: 2012.
- [6] HRUŠKA, František. Senzory: Fyzikální principy, úpravy signálů, praktické použití [online]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011 [cit. 2014-12-14]. ISBN 978-80-7454-096-7. Dostupné z: www.utb.cz/file/15534_1_1
- [7] BEJČEK, L., ČEJKA, M., REZ, J., GESCHEIDTOVÁ, E., STEINBAUER, M. Měření v elektrotechnice. VUT- FEKT, 2002. (CS)
- [8] POLK, B.J. ChemFET arrays for chemical sensing microsystems. In: *Proceedings of IEEE Sensors* [online]. IEEE, 2002, s. 732-735 [cit. 2014-12-16]. ISBN 0-7803-7454-1. DOI: 10.1109/ICSENS.2002.1037194. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=1037194>
- [9] LIU, Xiao, Sitian CHENG, Hong LIU, Sha HU, Daqiang ZHANG a Huansheng NING. A Survey on Gas Sensing Technology. *Sensors* [online]. 2012, vol. 12, issue 12, s. 9635-9665 [cit. 2014-12-08]. DOI: 10.3390/s120709635. Dostupné z: www.mdpi.com/1424-8220/12/7/9635/pdf
- [10] KENNEDY M. K.; Investigation of tin oxide (SnO_x) gas sensors based on monodisperse nanoparticle films; Duisburg, Essen, Univ., Diss, 2004. Dostupné z: <http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-5525/kennedydiss.pdf>
- [11] MUSIL V., BRZOBOHATÝ J., BOUŠEK J, PRCHALOVÁ I.: Elektronické součástky, BRNO, 1999 (CS)

- [12] JANOTTI, Anderson a Chris G Van de WALLE. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics* [online]. 2009, vol. 72, issue 12 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.1088/0034-4885/72/12/126501. Dostupné z: <http://iopscience.iop.org/0034-4885/72/12/126501/>
- [13] Zinc Oxide (ZnO) Semiconductors. In: *AZoM* [online]. 2013 [cit. 2015-04-03]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8417>
- [14] Zinc Oxide Properties. In: *International Zinc Association* [online]. 2011 [cit. 2015-04-03]. Dostupné z: http://www.zinc.org/info/zinc_oxide_properties
- [15] Oxid titaničitý. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2015 [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_titani%C4%8Dit%C3%BD
- [16] Titanium Dioxide: Titania (TiO₂). *AZoM: A to Z of Materials* [online]. 2002 [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1179>
- [17] Tin Dioxide (SnO₂) Semiconductors. In: *AZoM* [online]. 2013 [cit. 2015-04-03]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8456>
- [18] PATIL, G. E., D. D. KAJALE, V. B. GAIKWAD a G. H. JAIN. Spray Pyrolysis Deposition of Nanostructured Tin Oxide Thin Films. *ISRN Nanotechnology* [online]. 2012, vol. 2012, s. 1-5 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.5402/2012/275872. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/275872/>
- [19] Tungsten trioxide. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2014 [cit. 2015-04-03]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Tungsten_trioxide
- [20] HOEL, By Anders. *Electrical properties of nanocrystalline WO₃ for gas sensing applications* [online]. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2004 [cit. 2015-04-03]. ISBN 91-554-5894-7. Dizertačná práca. Uppsala universitet. Dostupné z: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:164180/FULLTEXT01.pdf>.
- [21] WANG, Fenggong, Cristiana Di VALENTIN a Gianfranco PACCHIONI. Electronic and Structural Properties of WO₃: A Systematic Hybrid DFT Study. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2011, vol. 115, issue 16, s. 8345-8353 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.1021/jp201057m. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp201057m>
- [22] TESHAMICHAEL, T. Electron Beam Evaporation of Tungsten Oxide Films for Gas Sensors. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2010, vol. 10, issue 11, s. 1796-1802 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.1109/jsen.2010.2048427. Dostupné z: http://www.researchgate.net/publication/224144351_Electron_Beam_Evaporation_of_Tungsten_Oxide_Films_for_Gas_Sensors

- [23] WONGCHOOSUK, Chatchawal, Anurat WISITSORAAT, Ditsayut PHOKHARATKUL, Adisorn TUANTRANONT a Teerakiat KERDCHAROEN. Multi-Walled Carbon Nanotube-Doped Tungsten Oxide Thin Films for Hydrogen Gas Sensing. *Sensors* [online]. 2010, vol. 10, issue 8, s. 7705-7715 [cit. 2015-04-03]. DOI: 10.3390/s100807705. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/10/8/7705>
- [24] GABLECH, I.; PRÁŠEK, J.; MAJZLÍKOVÁ, P.; HUBÁLEK, J. Gas Sensor Based on Tin Dioxide– Carbon Nanotubes Nanocomposite Film for Isobutane Detection. In *NANOCON 14, 6th NANOCON International Conference*. Ostrava: Tanger, Ltd., 2014. s. 441-446. ISBN: 978-80-87294-53- 6. [cit. 2015-04-13] Dostupné z: <http://konsys-t.tanger.cz/files/proceedings/20/reports/3354.pdfm>
- [25] Gas Encyclopedia. *Air Liquide* [online]. 2013 [cit. 2015-05-29]. Dostupné z: <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp>
- [26] TGS 822 - for the detection of Organic Solvent Vapors [online]. 2002 [cit. 2014-12-10]. Dostupné z: <http://www.figarosensor.com/products/822pdf.pdf>