

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

Plzeň 2019

Ing. Václav Smítka

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

K získání akademického titulu doktor v oboru
Elektronik

Ing. Václav Smítka

Analýza senzorů plynů ve frekvenční oblasti

Školitel: Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.

Datum státní doktorské zkoušky: 21. 3. 2017

Datum odevzdání práce: 15. 6. 2019

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě disertační práci zpracovanou na závěr doktorského studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze literatury a dalších informačních zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu literatury.

V Plzni dne.....

.....

Podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval svému školiteli doc. Ing. Aleši Hamáčkovi, Ph.D. za jeho odborné rady a vedení v průběhu doktorského studia. Také bych rád poděkoval kolegům z katedry technologií a měření za jejich pomoc a optimismus. Poděkování patří také celé rodině a všem, kteří mne podporovali na cestě ke vzdělání.

Anotace

Tato disertační práce se zabývá senzory plynů a možnostmi rozšíření měřitelných parametrů o imaginární složku impedance. Širokopásmová spektroskopie je účinným nástrojem pro vyjádření změn komplexní permitivity v závislosti na změně složení sledované směsi plynů.

Úvodní část je zaměřena na obecné parametry senzorů plynů, teoretický aparát dielektrické polarizace a její projevy, možnosti sledování v časové a frekvenční oblasti. V experimentální části je hodnocen současný stav používaného sensorového elementu, možnosti materiálového a konstrukčního řešení.

Druhá část této práce je věnována návrhu topologie a materiálového složení sensorového elementu. Samostatnou oblastí návrhu je konstrukce měřicí cely.

Závěrečná část této práce je experimentálním ověřením hypotézy specifických reakcí na změnu složení směsi plynů v oblasti spektrální odezvy. Důraz je kladen na stanovení optimálních postupů při vyhodnocení výsledků experimentů.

Klíčová slova

Senzory plynů, dielektrická spektroskopie, dielektrická polarizace

Abstract

This dissertation deals with gas sensors and the possibilities of parameters measurement with respect to the imaginary part of complex impedance. The broadband impedance spectroscopy is a powerful tool to express complex permittivity changes in response to a change in the composition of the monitored gas mixture.

Individual chapters are focused on the general parameters of gas sensors, the theoretical apparatus of dielectric polarization and its effects, and measurement possibilities in terms of time and frequency.

The second part of this work is devoted to the proposed topology and material composition of the sensor element. A separate area is the construction design of the measuring cell.

The final part of this thesis is the experimental verification of the hypothesis regarding specific reactions in the spectral response to the change of the gas mixture composition. Special emphasis is placed on determining optimal procedures for the evaluation of experimental results.

Keywords

Gas sensor, dielectric spectroscopy, dielectric polarization

Obsah

Úvod	13
Cíle disertační práce.....	15
1. Senzory plynů	16
1.1 Senzory plynů s chemickou vazbou	17
1.2 Senzory plynů s přímým převodem fyzikálních veličin	18
1.3 Senzory plynů s interakcí s elektromagnetickým polem.....	18
1.4 Parametry pro hodnocení senzorů plynu.....	19
1.5 Měřitelné parametry	20
2. Dielektrická polarizace.....	23
2.1 Deformační polarizace.....	30
2.1.1 Polarizace elektronová.....	30
2.1.2 Polarizace iontová.....	30
2.1.3 Polarizace pružně vázaných dipólových momentů.....	31
2.2 Relaxační polarizace.....	31
2.3 Migrační polarizace	31
2.4 Frekvenční závislost permitivity	32
2.5 Vliv vlhkosti.....	33
2.6 Polarizace v plynech.....	33
2.7 Elektrický modul M^*	35
3. Širokopásmová dielektrická měření	38
3.1 Měření ve frekvenční oblasti (10^6 – 10^{11} Hz).....	38
3.2 Měření v časové oblasti	39
3.3 Dvojbran, S parametry.....	40
4. Příprava sensorového elementu	44
4.1 Sensorový element, materiály, metody přípravy.....	45
4.1.1 Sensorový element na korundové keramice.....	48
4.1.2 Sensorový element na polymerní folii	49
4.2 Topologie sensorového elementu.....	50
4.3 Stabilizace teploty sensorového elementu	52
4.4 Návrh ID elektrodového motivu.....	54
4.5 Citlivé vrstvy senzoru	56
4.6 Nanášení citlivých vrstev.....	58
5. Měřicí řetězec	60
5.1 Měřicí cela	60

5.2	Schéma zapojení experimentu.....	61
5.3	Struktura senzoru plynu, vliv materiálů na měřitelné parametry	62
5.4	Kontext podmínek a vyhodnocení spektrálních měření.....	67
6	Experimentální část.....	69
6.1	Parametry S matice, postup vyhodnocení	70
6.2	I. fáze, experimenty s korundovou nosnou podložkou	72
6.3	II. fáze, experimenty s podložkou z polymerních materiálů	77
6.4	Vyhodnocení výsledků II. Fáze experimentů.....	83
6.5	Vliv vlhkosti na odezvu senzoru	86
7	Závěr	95
8	Citovaná literatura.....	97
9	Seznam publikací autora.....	100

Seznam obrázků

Obr. 1 Frekvenční závislost komplexní permitivity (ϵ' , ϵ''), [4]	22
Obr. 2 Komplexní zobrazení a závislost D , E , ϵ^*	25
Obr. 3 Elektrický modul M^* a) M' b) M'' a komplexní permitivita ϵ^* a) ϵ' b) ϵ'' , srovnání zobrazení [3] Dielektrická odezva epoxidové pryskyřice při různých teplotách, grafy jsou ilustrací rozdílné interpretace stejných dat v elektrickém modulu a permitivitě	36
Obr. 4 S matice, grafické vyjádření s parametrů dvojbranu	41
Obr. 5 Dvojbran s vyznačením zdrojových (a_i) a odražených (b_i) vln	42
Obr. 6 S matice sensorová platforma BI2 100 μm bez citlivé vrstvy, syntetický vzduch 0 % RH	42
Obr. 7 Zobecněné blokové schéma síťového analyzátoru [3]	43
Obr. 8 IDE substrát, 96 % Al_2O_3 , elektrody Ni, Ni-Cr, Au, (BI2 200 μm Tesla Blatná)	46
Obr. 9 Korundový substrát v detailu, zvětšení a) 7900 x b) 22000 x	47
Obr. 10 Hloubka vniku v závislosti na geometrickém uspořádání elektrod v kolmém řezu [6]	50
Obr. 11 Geometrie IDE [28]	51
Obr. 12 Graf kapacitní hustoty (pF/cm^2) funkce parametrů η a r , $\lambda=400 \mu\text{m}$, $\epsilon_s=3.15$ and $\epsilon_1=5$ [28]	52
Obr. 13 Jmenovitá kapacita senzoru a relativní změny kapacity senzoru v závislosti na tloušťce citlivé vrstvy s parametry: $\epsilon_s=3.15$; $\epsilon_1=5$; $A=2 \text{ cm}^2$; $\lambda=400 \mu\text{m}$; $\eta=0.5$; $\Delta h/h=\Delta r/r=5\%$ [28]	52
Obr. 14 Sensorový element KBI2C s topným meandrem (červeně), verze s oboustranným a jednostranným motivem [6]	53
Obr. 15 Typické třírozměrné zobrazení závislosti komplexní permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě. Příklad relaxačních dějů molekul vody v adsorpční vrstvě porézního materiálu [6]	53
Obr. 16 Návrh sensorových interdigitálních elektrod pro polymerní nosné podložky (šířka mezery - šířka elektrody)	55
Obr. 17 Měřicí cela v rozložení dílů	61
Obr. 18 Zapojení experimentu se spektrálním vektorovým analyzátozem LeCroy SPARQ 4002	62
Obr. 19 Řez sensorovou platformou v kolmém směru k elektrodám, zobrazení prvků náhradního schématu	63
Obr. 20 Snímek rozhraní sensorového elementu BI2 25 μm v řezu kolmo na ID elektrodu, zvětšeno 2850x: nosná podložka (96 % Korund, Elceram a.s.) a Pt elektroda (světlá část), na snímku je viditelná nehomogenita vrstvy elektrody a její nestejná tloušťka	63
Obr. 21 Zvětšená uhlíková elektroda nanosená sítotiskem, PET podložka se zbytky uhlíkové pasty	65
Obr. 22 Profil uhlíkové elektrody, profil v kolmém řezu. Podložka PET s uhlíkovou pastou, sítotisk	65
Obr. 23 Náhradní schéma měřicího řetězce	66
Obr. 24 Kontextové zobrazení experimentu	68
Obr. 25 S matice sensorová platforma BI2 100 μm bez citlivé vrstvy, syntetický vzduch 0 % RH	70
Obr. 26 Srovnání rozdílových spekter sensorové platformy s roztečí elektrod 100, 200 a 500 μm	72
Obr. 27 Rozdílová spektra s_{21} sensorové platformy BI2 100 μm . Srovnání použitých citlivých vrstev BS CNT a MWCNT funkcionalizovaných skupinou COOH	73
Obr. 28 Smithův diagram, sensorový element BI2, následek impedančního nepřizpůsobení a vliv permitivity korundové podložky	74
Obr. 29 Rozdílové spektrum s_{21} třetích mocnin změny útlumu, platforma BI2 100 μm , časová řada se syntetickým vzduchem / 50 ppm NH_3 , rozptyl hodnot v časové řadě žlutě	75
Obr. 30 Detail expozice syntetický vzduch / 50 ppm NH_3 , doplnění o rozptyly při dané frekvenci	76

Obr. 31 Detail spektrální odezvy BS CNT na NO ₂ a NH ₃ , lokální maximum odezvy na NO ₂	77
Obr. 32 Vliv IDE na S11 parametry, 2017_11_30_Měření cela vliv ID II;	78
Obr. 33 Vliv IDE na S21 parametr, 2017_11_30_Měření cela vliv ID II	78
Obr. 34 Spektrální rozdílové odezvy, časová řada měření PEDOT PSS, IDE 200 μm, RH 0 % a 80 %	79
Obr. 35 Spektrální odezva sensorové platformy PET, PEDOT PSS, IDE 200 μm, parametr s ₁₁	80
Obr. 36 Časová řada reakce sensorové platformy PET, PEDOT PSS, IDE 200 μm, parametr s ₁₁	81
Obr. 37 Změna fázového úhlu parametru s ₂₁ v závislosti na změně vlhkosti	82
Obr. 38 Posun frekvence a amplitudy v reakci na složení testované směsi plynu (SV – 2 x NO ₂ - SV) ..	83
Obr. 39 Časová řada odezvy na NO ₂ , NH ₃ , 12,00 GHz	84
Obr. 40 Přehledový graf odezvy sledovaných plynů pro amplitudu útlumu parametr s ₁₁	85
Obr. 41 Přehledový graf sledovaných plynů pro amplitudu útlumu parametru s ₂₁	85
Obr. 42 Přehledový graf sledovaných plynů pro parametr s ₂₁ , změnu fázového úhlu	86
Obr. 43 Časová řada, amplituda útlumu, RH 5 min 0 % RH, 5 min 80 % RH, uhlíková IDE 200	87
Obr. 44 Časová řada, fázový úhel, 5 min 80 % RH, 5 min 0 % RH, uhlíkové IDE 200 μm	88
Obr. 45 Časová řada, amplituda útlumu (s ₂₁), RH 1 min 0 % RH, 1 min 80 % RH, uhlíková IDE 200 μm ..	88
Obr. 46 Časová řada, fázový úhel, RH 1 min 0 % RH, 1 min 80 % RH, uhlíková IDE 200 μm	89
Obr. 47 Frekvenční spektrum, amplituda útlumu, 1 min 0%RH, 1 min 80%RH, uhlíková IDE 200 μm ..	89
Obr. 48 Skupiny H ₂ O molekul, vodíkové můstky	91
Obr. 49 Dielektrická permitivita a dielektrické ztráty vody 0 °C - 100 °C [21. 22]	91
Obr. 50 Cole - Cole diagram vody, teplotní závislost permitivity a dielektrických ztrát [21, 22]	92
Obr. 51 Závislost dielektrických ztrát vody na teplotě [21]	92

Seznam symbolů a zkratek

AJP	Aerosol Jet Printing, selektivní metoda depozice materiálů
C [F]	kapacita
c [m.s ⁻¹]	rychlost světla ve vakuu ($2,9979 \cdot 10^8$ m.s ⁻¹)
C ₀ [F]	geometrická výpočtová kapacita
C _s [F]	kapacita na rozhraní materiálů - sériová
D [C.m ⁻²]	elektrická indukce
E [J]	energie
E [V.m ⁻¹]	intenzita elektrického pole
f [-]	počet elektronů atomu
f [Hz]	frekvence
F [N]	síla
G [S]	vodivost
h [J.s]	Planckova konstanta ($h= 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s)
IDE	interdigitální elektrody
Im	imaginární složka komplexní veličiny
IR	infračervené elektromagnetické záření (infrared) $\lambda=700$ nm až 1 mm
IS	impedanční spektroskopie
J* [A.m ⁻²]	proudová hustota, komplexní
k [J.K ⁻¹]	Boltzmannova konstanta $k = (1,380\ 648\ 52 \pm 0,000\ 000\ 79) \times 10^{-23}$ J.K ⁻¹
l [m]	délka (vzdálenost elektrod)
M* [-]	komplexní elektrický modul, inverze komplexní permitivity ϵ^*
M' [-]	reálná složka elektrického modulu
M'' [-]	imaginární, ztrátová složka elektrického modulu
MWCNT	vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (multiwall carbon nanotubes)
n [-]	počet molekul
N [-]	nukleonové číslo
P [C.m ⁻²]	elektrická polarizace
p _o [C.m ⁻²]	permanentní moment, střední hodnota
q [C]	elementární náboj
r [-]	poměr mezi tloušťkou vrstvy a dvojnásobkem rozteče elektrod
R [Ω]	odpor
Re	reálná složka komplexní veličiny
S [m ²]	plocha
T [K]	termodynamická teplota
t [s]	čas
tgδ [-]	ztrátový činitel
U* _{inc} [V]	napětí budící (incidence)
U* _{refl} [V]	napětí odražené
U _{pol} [V]	polarizační napětí
UV	ultrafialové elektromagnetické záření (ultraviolet) $\lambda = 10$ až 380 nm
V [m ³]	objem látky

VIS	viditelné elektromagnetické záření (visible) $\lambda = 390 \text{ nm}$ až 700 nm
W [J]	práce
w [m]	osová vzdálenost elektrod (IDE)
X [Ω]	reaktance
Z [Ω]	impedance
Z ₀ [Ω]	impedance kalibrovaného měřicího vedení bez dielektrika
α [-]	koeficient asymetrie
β [-]	koeficient šířky spektra
γ [-]	tlumicí konstanta
Γ^* []	koeficient odrazu
δ [°]	ztrátový úhel
ϵ^* [-]	komplexní permitivita
ϵ' [-]	reálná složka permitivity
ϵ'' [-]	imaginární (ztrátová) složka permitivity
ϵ_0 [F.m ⁻¹], [A.s.V ⁻¹ .m ⁻¹]	permitivita vakua $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$, fixována definicí ampéru (μ_0)
ϵ_∞ [-]	teoretická hodnota relativní permitivity při nekonečně frekvenci
ϵ_r [-]	relativní permitivita
ϵ_s [-]	statická relativní permitivita
κ [-]	dielektrická susceptibilita
λ [m]	vlnová délka
μ_0 [H.m ⁻¹], [V.s.A ⁻¹ .m ⁻¹]	permeabilita vakua $4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$
ρ [$\Omega \cdot \text{m}$]	rezistivita
σ [S.m ⁻¹]	konduktivita
τ [s]	relaxační doba
$\tilde{\nu}$ [m ⁻¹]	vlnčet
φ [V]	elektrický potenciál
ω [rad.s ⁻¹]	úhlová rychlost
ω_j [rad.s ⁻¹]	úhlová frekvence elektronu

Úvod

Senzory plynů se stále častěji stávají běžnou součástí našeho života. Komunikační technologie umožňují sdílení informací o sledovaných druzích plynu a hodnotách jejich koncentrace. Umožňují jejich zpracování a řízení následných technologických akcí. Rozvoj výroby a aplikací senzorů plynů lze zatím jen očekávat. Hnací silou vývoje a výzkumu je především ochrana lidského zdraví. Množství vyrobených a aplikovaných senzorů je závislé nejen na ceně, ale především na technických parametrech jako je životnost senzoru, rozsah citlivosti a kalibrační interval. S ohledem na nejčastěji použitý princip senzoru, jímž je chemická vazba analytu na citlivé vrstvě, lze obecně očekávat schopnost vázat nejen sledovaný plyn. Senzory jsou citlivé na interferenční složky ze zkoumané směsi plynů, obvykle na širší skupiny plynů, často s odezvou na molekuly vody.

Jak bylo uvedeno v předchozím odstavci, největší tlak na vývoj senzorů přichází z oborů zabývajících se ochranou lidského zdraví a životního prostředí. Nejčastěji sledovanými plyny jsou produkty spalování fosilních paliv a to nejen z pohledu škodlivé koncentrace v okolní atmosféře, ale také z pohledu senzorů řídících celý technologický proces spalování. Tento příklad naznačuje rozdílnost požadovaných parametrů senzorů podle druhu aplikace. Jedním typem senzoru není možné pokrýt celou škálu aplikací pro různé koncentrace sledovaného plynu a klimatické podmínky aplikace senzoru. Plyny, jimž je věnována největší pozornost, jsou běžné oxidy dusíku souhrnně označované NO_x , (oxid dusnatý NO , oxid dusičitý NO_2 , oxid dusitý N_2O_3 , tetraoxid dusíku N_2O_4 a oxid dusičný N_2O_5), oxidy uhlíku (oxid uhelnatý CO , oxid uhličitý CO_2) a oxidy síry (oxid siřičitý SO_2). Mezi sledované plyny můžeme zařadit technologické plyny s významným dopadem na lidské zdraví (např. čpavek NH_3), hořlavé a výbušné plyny (např. metan CH_4) a výpary těkavých uhlovodíků (paliva, rozpouštědla). Častým senzorem používaným v praxi je senzor kyslíku, jenž je z tohoto pohledu nutnou podmínkou při řízení spalování. Ve výčtu bychom mohli pokračovat dlouhou řadou dalších zdraví ohrožujících látek a oblastí jejich výskytu, to však není předmětem této práce.

Senzor plynu je obvykle tvořen citlivou vrstvou deponovanou na nosném substrátu se systémem elektrod. Principem detekce je chemická vazba plynné látky na citlivé vrstvě. Jak je patrné z tohoto modelu, jedním ze základních parametrů je velikost styčné plochy citlivé vrstvy s okolní směsí plynů. Proto je kladen důraz na strukturu citlivé vrstvy, především na poměr mezi stavební plochou senzoru a skutečným povrchem citlivé vrstvy. Tento požadavek naplňují

například aplikace různých modifikací nanouhlíku (trubice, fulereny, grafen). Další parametry, kterým je věnována pozornost, jsou schopnost přenosu náboje a variabilita potenciálních chemických vazeb.

Předmětem práce je výzkum materiálových struktur v oblasti sensorových elementů a výzkum nových metod vyhodnocení, běžně dosud nepoužívaných. Práce má dva základní cíle. Prvním cílem je výzkum topologie a materiálového složení sensorových elementů založených především na citlivých vrstvách na bázi modifikovaných organických sloučenin nebo uhlíkových nanočástic (nanotrubice, grafen). Druhým cílem je vývoj metody vyhodnocení signálů ze sensorových elementů na bázi širokopásmové impedanční spektroskopie. Výsledkem práce má být nalezení vhodného materiálového složení a topologie sensorového elementu, které na základě rozdílového frekvenčního spektra umožní identifikovat změnu parciálních tlaků plynů ve směsi (koncentraci) nebo druh adsorbovaného plynu.

Trend rozvoje senzorů plynů sleduje myšlenku multisenzorových systémů. Vývoj „umělých nosů“ pro průmyslová řešení a ochranu zdraví je z celospolečenského hlediska vysoce aktuální problém. Nejčastěji zmiňovaným principem je multisenzorové pole využívající citlivost jednotlivých senzorů ke konkrétnímu plynu. Na základě specifické křížové citlivosti napříč polem senzorů zvyšuje rozsah detekovatelných látek v plynném stavu. Právě rozlišitelnost signálů v poli senzorů je důvodem ke hledání vzorů signálů pro různé látky. Dalším přístupem ke stejnému cíli je identifikace typické odezvy v časové či frekvenční oblasti a identifikace látky nebo jejich skupin na základě známého vzoru signálu.

Cíle disertační práce

Cílem práce je ověření využití specifického chování citlivé látky ve spektrální oblasti v interakci s detekovaným plynem.

K tomu je nutné navrhnout postup získání a identifikace rozlišitelné odezvy v co nejširším spektru frekvencí a dále zkoumat materiálové struktury sensorových elementů používaných pro senzory plynů s vodivostním principem detekce. Práce je zaměřena na přípravu a vyhodnocení širokopásmových impedančních spektroskopických měření v rámci dosud používaných technologií a materiálů.

Jednotlivé dílčí kroky směřují k naplnění hlavního cíle:

1. Návrh postupu vyhodnocení změn imaginární složky permitivity z měřitelné odezvy senzoru v reakci na změnu parciálních tlaků složek plynné směsi. Součástí řešeného cíle bude návrh postupu vyhodnocení spektrální závislosti imaginární složky impedance testovaného sensorového elementu.

2. Návrh topologie sensorového elementu pro frekvenční oblasti nad 10^7 MHz. Při návrhu musí být zohledněna zejména topologie jednotlivých prvků sensorového elementu a jejich materiálové složení z pohledu rezistivity a dielektrických vlastností. Změny v topologii a materiálovém složení budou hodnoceny po jednotlivých krocích.

3. Návrh a konstrukce měřicí aparatury. Měřicí aparatura bude základním prvkem měřicího řetězce, který musí splňovat požadavky na impedanční přizpůsobení v očekávaném frekvenčním pásmu. Dále musí zajistit oddělení podpůrných konstrukcí od testované směsi plynů, odolávat korozivním účinkům složek plynné směsi a zajistit stínění před rušivými elektromagnetickými poli.

1. Senzory plynů

Metody detekce plynů jsou v mnoha ohledech odlišné v porovnání s metodami detekce kapalných a pevných látek. V plynném skupenství je soudržnost mezi částicemi zanedbatelná, pohybují se nezávisle po celém prostoru, narážejí na stěny uzavřeného prostoru. Koncentrace částic v plynu je v porovnání s kapalinami a pevnými látkami nízká. Plyny jsou stlačitelné. Zvyšováním teploty plynu dochází k přechodu molekulárního plynu na atomární, dalším zvyšováním teploty jsou atomy plynu disociovány na ionty a volné elektrony. Z naznačených základních vlastností látek v plynném skupenství je zřejmý rozdíl mezi kapalinami a pevnými látkami. Nejdůležitějším faktorem ve vztahu k plynným látkám je nemožnost jejich separace jinak než v uzavřených nádobách, díky jejich přirozené mísitelnosti v otevřené atmosféře. Na rozdíl od plynů na kapaliny působí přímo nejen gravitační síla, ale svou podstatou zprostředkovaně tlak okolní atmosféry. Je to základní princip v praxi automaticky využívaný k separaci kapalin. V porovnání s kapalinami plyny zcela vyplňují daný prostor. Částice plynu se chaoticky pohybují v daném prostoru, střední rychlost pohybu je funkcí teploty a koncentrace (tlaku) plynu.

Na rozdíl od kapalin a pevných látek je izolace jednodruhového plynu v běžných atmosférických podmínkách bez dalších technických prostředků nemožná. Z toho plyne zcela zásadní podmínka pro senzory plynů, selektivita. Sensorům plynů nedostačuje jen jejich citlivost k danému analytu, ale v ideálním případě by měly být inertní k ostatním složkám měřené atmosféry. Tento stav navíc komplikuje potřeba stanovení koncentrace analytu ve směsi. Naměřená odezva senzoru je součtem vlivů zájmového analytu a ostatních plynných látek, ke kterým je senzor citlivý. Křížová citlivost senzoru, jak je tato vlastnost nazývána, omezuje možnosti vyhodnocení koncentrace sledované látky. Důvodem je příspěvek jednotlivých interakcí složek měřené směsi plynů. Složitou situaci detekce plynů navíc komplikují limity pro látky ohrožující zdraví, obvykle s limitní koncentrací řádově v jednotkách ppm.

Hlavní interakcí analytu se senzorem zůstává pro tuto práci chemická vazba. Využití chemické vazby přináší výhody v podobě široké škály použitelných reaktantů se specifickými vazebnými schopnostmi. Chemická vazba je proto obvykle prostředkem zajištění selektivity senzoru. Odezva senzoru na přítomnost analytu je úměrná jeho koncentraci v měřené atmosféře, rozsah měřitelných koncentrací je omezený. Určujícím faktorem je rovnovážný stav systému

(termodynamická rovnováha). Z makroskopického hlediska je tento stav vnímaný jako neměnný, ustálený. Z pohledu mikroskopického je charakterizován rovnováhou vzniku a rozpadu produktů reakce. Za rovnovážného stavu jsou si rychlosti vzniku sloučenin a jejich rozpadu rovny. Z makroskopického hlediska se jeví měřená veličina v čase ustálená, z mikroskopického pohledu je zřejmá možnost měřitelnosti reakcí na úrovni šumu [1]. Nutnou podmínkou pro opakovatelnost měření je konstantní tlak a teplota v analyzované atmosféře, které jsou určující z pohledu střední rychlosti pohybu částic plynu. Tyto veličiny podmiňují rovnovážný stav chemické reakce a vyplývají ze stavové rovnice ideálního plynu.

Principy a metody analýzy plynů můžeme rozdělit podle mnoha hledisek. Základem rozlišení jsou rozdílné chemické a fyzikální vlastnosti jednotlivých plynů, ať již se jedná o prosté atomární plyny nebo o složité chemické sloučeniny. Předmětem této práce jsou snímače, převodníky (senzory), fyzikálních a chemických vlastností plynů na měřitelný elektrický signál.

Senzor je část měřicího řetězce, která je v přímém styku s měřeným plynem. Úkolem je rozpoznání druhu plynu a určení koncentrace měřeného plynu ve sledované atmosféře. Pro rozdělení senzorů plynů neexistuje univerzální metoda kategorizace. Následující rozdělení senzorů zohledňuje využití principů detekce:

1. chemické vazby plynů na povrchu nebo v objemu citlivé části senzoru
2. fyzikální vlastnosti plynů bez uplatnění chemických vazeb
3. interakce plynů v elektromagnetickém poli bez uplatnění chemických vazeb

1.1 Senzory plynů s chemickou vazbou

Využití chemické vazby je pro obor senzorů plynů v současnosti nejčastěji používanou metodou. Důvodem je relativní jednoduchost a cena senzoru. Tento druh senzorů využívá obvykle známé interakce pevných nebo kapalných látek se sledovaným plynem, zajišťuje selektivitu a je převodníkem neelektrické veličiny na elektrickou. Sledovanou veličinou je nejčastěji změna vodivosti, změna hmotnosti citlivé vrstvy nebo množství uvolněného tepla. Zvýšení selektivity může být zajištěno permeabilní membránou. Chemický senzor transformuje informaci o přítomnosti analytu, kvantitativní nebo kvalitativní, na analyticky užitečný signál. Obecně můžeme senzor chemických látek rozdělit na dvě části, receptorovou a převodníkovou (transdukční) část. Receptorová část je převodníkem chemického děje, který je transformován

fyzikálními pochody v transdukční části na analyticky užitečný signál. Pouze některé převodníky slouží k přímému převodu fyzikálních veličin (teplo, tepelná vodivost, termomagnetické a další) na elektrické bez využití chemických vazeb. Selektivitu chemických převodníků určuje receptorová část nebo rozdílnosti fyzikálních vlastností látek (vodivost, teplota, kapacita, proud, napětí, atd.). Cílem procesu detekce sledované molekuly plynu musí být rozpoznatelný elektrický signál.

Chemická reakce je v případě těchto senzorů určujícím parametrem pro citlivost a opakovatelnost měření, dobu ustálení a návratu senzoru do původního stavu. Jedná se o fyzický přesun hmotných částic s pravděpodobností vzniku vazby mezi částicemi za daných podmínek měření. Z toho plyne odpovídající zpoždění reakce senzoru na změnu koncentrace analytu. Ne všechny látky reagující na analyt jsou vhodným materiálem pro výrobu citlivé části. Podmínkou je nutná vratnost probíhající reakce. Omezením je potřeba energie pro regeneraci citlivé vrstvy. Pro uvolnění analyzované látky ze vzniklé chemické vazby, případně pro její urychlení, je obvykle dodána energie z vnějšího zdroje v podobě vhodného elektromagnetického vlnění s požadovanou energií (IR, VIS, UV záření).

1.2 Senzory plynů s přímým převodem fyzikálních veličin

Tento typ senzorů využívá přímé měření změn fyzikálních veličin, jakými jsou např. tepelná vodivost, hustota a hmotnost. Ze samotné podstaty těchto metod je zřejmá nemožnost zajištění jakékoliv selektivity k měřenému plynu ve směsi, pokud nejsou ostatní složky směsi jasně definované nebo jejich vlastnosti alespoň v měřené veličině podstatně rozdílné.

1.3 Senzory plynů s interakcí s elektromagnetickým polem

Metody, které využívají interakci elektromagnetického vlnění s analyzovaným plynem, jsou v současnosti nejselektivnější a poskytují potenciál k analytickému měření. Podstatou je interakce elektromagnetického vlnění s částicovou strukturou látky (18). Elektromagnetické záření je nositelem energie. Ta zajišťuje interakci s částicemi sledované látky a měřitelnou odezvu. Příkladem může být přechod elektronu na vyšší energetickou hladinu a následný přechod zpět se specifickým vlnovým projevem. Podrobněji se interakcí elektromagnetického vlnění s látkou na částicové úrovni zabývá druhá kapitola, fyzikální podstatu vysvětluje rovnice (18) v základním stavu pro jednoduchý atom vodíku. Obvyklou formou je opět vyzáření energie

elektromagnetickým vlněním, nejčastěji na vlnových délkách infračerveného záření. Tyto metody jsou obvykle doménou analýz v laboratorních podmínkách, pro senzorovou techniku jsou, až na výjimky, dosud vzhledem k náročnosti na techniku a cenu nepoužitelné. Energie vlnění je přímo úměrná frekvenci, tuto skutečnost popsal Planck vztahem:

$$E = hf = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (1)$$

E [J] - energie

h [J.s] – Planckova konstanta ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s)

f [Hz] – frekvence

c [m.s⁻¹] – rychlost světla ve vakuu ($2,9979 \cdot 10^8$ m.s⁻¹)

λ [m] – vlnová délka

$\tilde{\nu}$ [m⁻¹] - vlnčet

1.4 Parametry pro hodnocení senzorů plynu

Selektivita - Určuje poměr měřitelné odezvy senzoru mezi plynem měřeným a plynem interferujícím. Hodnota se určuje pro stejnou koncentraci srovnávaných plynů

Citlivost - Je definována přírůstkem měřeného signálu v závislosti na stanoveném zvýšení koncentrace měřeného analytu

Stabilita - Je výsledkem opakovatelnosti měření v časovém úseku, vyhodnocuje stálost měřené veličiny při opakovaných měřeních za konstantních podmínek. Přípustné změně citlivosti odpovídá doba mezi jednotlivými kalibracemi senzoru

Meze detekce - Limity horního a dolního prahu detekce. Určuje nejnižší a nejvyšší koncentraci měřeného plynu ve směsi, kdy měřená hodnota překračuje nejistoty měření.

Dynamické vlastnosti senzorů - jsou dány omezeními při přenosu náboje nebo hmoty v měřicím řetězci. Stanovením konstanty τ charakterizující přechodový děj vyjadřujeme čas potřebný pro ustálení přechodového děje

Rozlišitelnost – nejmenší změna v koncentraci analytu zaznamenaná senzorem formou měřené odezvy

Doba zotavení – čas návratu senzoru na původní hodnotu po ukončení expozice senzoru v analyzované směsi plynů

Křížová citlivost – citlivost senzoru k jiným než detekovaným plynům s nerozlišitelnou odezvou

1.5 Měřitelné parametry

Trh se senzory plyných látek je převažující měrou soustředěn na vodivostní princip. Využití nachází především elektrochemické senzory, svůj podíl mají také senzory vodivostní na bázi polovodivých vrstev. Senzory plynů nejčastěji využívají principy oxidačně redukčních reakcí. Složení atmosféry je možné vyjádřit parciálními tlaky jednotlivých složek. Porušení poměru parciálních tlaků oxidačních nebo redukčních plynů vyvolá změnu na citlivé vrstvě. Následkem toho dojde k porušení ustáleného rovnovážného stavu chemických vazeb a tím k dodání nebo odebrání volných nosičů náboje z citlivé vrstvy. Změna parciálních tlaků složek měřené směsi plynů vyvolá měřitelnou změnu vodivosti citlivé vrstvy.

Vyhodnocení změn na citlivé vrstvě je obrazem změny parciálních tlaků plynů s následným ustálením rovnovážného stavu chemické reakce. Rychlost změn je závislá na hybnosti reaktantů a reakčním potenciálu jednotlivých složek. Nejčastěji měřenou veličinou je vodivost. Potenciometrická a amperometrická měření využívají stejnosměrné měřicí obvody. Pro vodivostní senzory je výhodnější zapojení se střídavým měřicím obvodem. Toto řešení odstraňuje vliv dlouhých časů ustálení migrační polarizace. Důležitá je volba vhodné frekvence měřicího řetězce. Na polární molekuly citlivé vrstvy při stejnosměrném měření působí svou intenzitou elektrické pole. Posouvá volné nosiče v rámci citlivé vrstvy ve směru orientace elektrického pole. Posun může být v extrémním případě završen migrací citlivého materiálu ve směru přiloženého elektrického pole na elektrodách senzoru. Použití střídavého elektrického pole omezuje migraci polárních molekul a iontů (1). Zásadním způsobem odstraňuje vliv pomalých polarizací a umožňuje sledování dielektrických polarizací s kratší relaxační konstantou. Střídavá měření (s harmonickým průběhem napájecího napětí) nahrazují stejnosměrná měření, odpor vrstvy nahrazuje komplexní impedance. Doposud používané nízké frekvence (řádově jednotky až desítky kHz) umožňují měření pouze čistě reálné složky komplexní impedance. Imaginární složka komplexní impedance je na těchto frekvencích prakticky neměřitelná.

Bez ohledu na vyjádření výsledků měřených veličin obvyklými metodami matematického aparátu můžeme pro střídavé měřicí obvody konstatovat zisk dvou složek. Vyjádřením v elektrických obvodech je vodivost (odpor) a susceptance (reaktance). Imaginární složka není u současných senzorů primárním cílem měření, stává se obvykle jen nehodnocenou součástí komplexní impedance měřeného senzoru. V současnosti používané nízké frekvence znamenají minimální uplatnění permitivity a permeability. Řádově převažující reálná složka neumožňuje vyhodnocení změn imaginární složky. Proto není zcela možné vyhodnotit změny, které při chemických reakcích probíhají na povrchu a v objemu citlivé vrstvy. Právě změna permitivity a permeability může být zdrojem dalších informací o interakci citlivé vrstvy s analyzovaným plynem.

Střídavá měření přináší další výhodu ve formě veličiny, na níž jsou změny pole závislé. Touto veličinou je čas. Z pohledu současného stavu vědy je jednou z nejpřesněji měřitelných veličin. Do měřicích obvodů vstupuje ve tvaru frekvence, která vyjadřuje počet opakování periodického děje. Z našeho pohledu se jedná o počet periodických změn polarity měřicího napětí. Zvýšená přesnost měřitelné veličiny přináší zvýšenou rozlišitelnost změn v analyzovaném senzoru. Čas je s úspěchem využíván hmotnostními senzory s chemickou vazbou, ať již u rezonančních senzorů (QCM), tak i u senzorů využívajících změnu rychlosti šíření povrchové akustické vlny (SAW). V tomto případě je změna hmotnosti analyzované látky vyhodnocena přímo na fyzikálním principu.

Pro měření ve střídavém elektrickém obvodu můžeme změny imaginární složky z fyzikálního pohledu rozložit na změny permitivity a permeability. Obě tyto složky jsou závislé na frekvenci, tj. na čase.

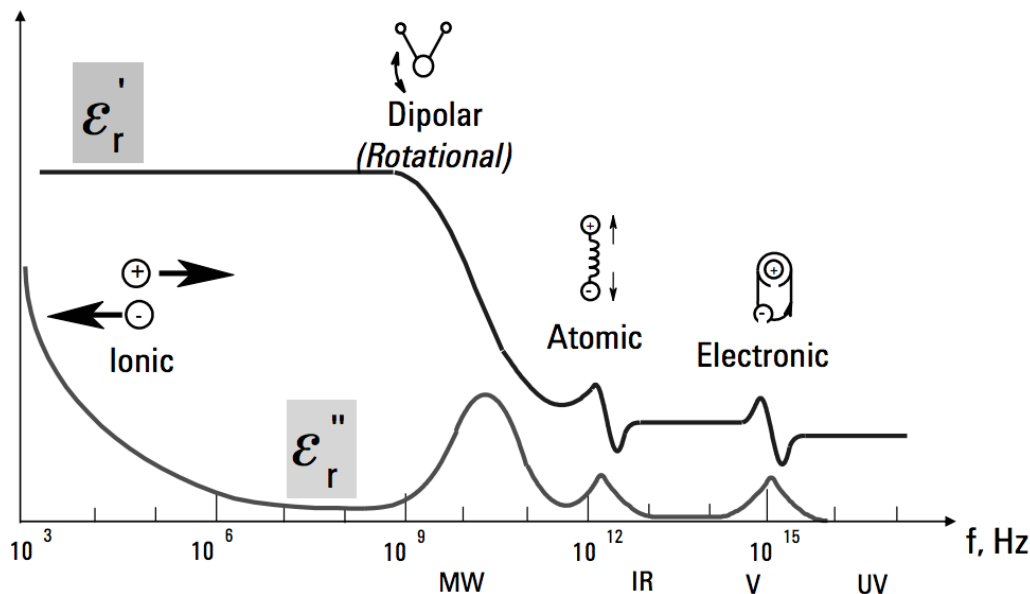
$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} \quad (2)$$

c [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] rychlost světla ve vakuu

μ_0 [$\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$], [$\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$] permeabilita vakua $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H}\cdot\text{m}^{-1}$

ε_0 [$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$], [$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$] permitivita vakua $8,854\cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$, fixována definicí ampéru (μ_0)

Původní stejnosměrné měření tím rozšiřujeme o imaginární střídavou složku, která je frekvenčně závislá [3]. Získaný příspěvek vyjádřený impedancí, včetně fázového posuvu, má typický frekvenčně závislý průběh, $\varepsilon^* = f(\omega)$.



Obr. 1 Frekvenční závislost komplexní permitivity (ϵ' , ϵ''), [4]

Impedanční spektroskopie je metoda identifikace zkoumané látky na základě frekvenční závislosti impedance (Obr. 1). Výsledkem spektrální analýzy je frekvenčně závislá komplexní permitivita. Podmínkou opakovatelného měření je definovaná teplota a tlak okolní atmosféry. Stabilita měřené atmosféry a střední doba trvání vazby sledovaných plynných látek omezuje spektrum zkoumaných frekvencí zdola v rozsahu jednotek Hz, shora pak dostupnou měřicí aparaturou. Základní měřenou veličinou je impedance a fázový úhel. Z materiálového hlediska se projevy reálné a imaginární složky překrývají. Pro $\text{Re} \ll \text{Im}$ označujeme látky jako vodiče, pro $\text{Re} \gg \text{Im}$ jako dielektrika. Ideální dielektrika jsou látky z fyzikálního hlediska charakterizované bezztrátovou dielektrickou polarizací.

2 Dielektrická polarizace

Dielektrická polarizace je reakcí látky na přítomnost elektrického pole. Je-li látka polarizována, působí orientací dipólů, pohybem iontů, nebo deformací drah částic proti působení elektrického pole. Odezva dielektrika na změnu orientace nebo změnu intenzity elektrického pole je časově zpožděná. Pro tuto vlastnost dielektrika používáme název relaxační doba τ [s]. Relaxační doba je čas ustálení rovnováhy v dielektriku jako reakce na změnu elektrického pole. Doba ustálení je úměrná hybnosti částic, jejich dipólovému momentu a silám působícím v mikroskopickém měřítku na danou částici. Na základě měřitelných relaxačních časů je možné stanovit typ polarizace, ze známých vzorů relaxačních polarizací je možné identifikovat sledovanou látku. V případě uvažovaných měření se jedná o heterostrukturální dielektrika. Reakce na změnu budícího elektromagnetického pole je komplexní odpovědí několika dielektrik zároveň (nosná podložka, vrstva citlivá k plynům, adsorbované plyny, nečistoty...). Předmětem práce je nalézt vhodné materiálové složení senzoru tak, aby na základě rozdílového spektra bylo možné identifikovat změnu parciálních tlaků plynů ve směsi (koncentraci) nebo druh adsorbovaného plynu. Práce vychází z dosud známých principů a materiálů používaných pro vodivostní senzory plynů.

Dielektrická polarizace je vektorovým vyjádřením hustoty dipólového momentu v dielektrickém materiálu. Působením vnějšího i vnitřního elektrického pole se posouvají elektricky vázané náboje ze svých rovnovážných poloh do poloh nových na malé omezené vzdálenosti. Tento jev je provázen vznikem indukovaného elektrického dipólu u nepolárních dielektrik, v případě polárních molekul se navíc orientují jejich elektricky vázané náboje do směru elektrického pole. Vložení dielektrika do vnějšího elektrického pole jsou částice orientovány nebo získají dipólový moment, dielektrikum je polarizováno. Z pohledu dielektrika je polarizace \mathbf{P} reakcí na vnější elektrické pole [5].

$$\mathbf{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{M}}{\Delta V} \quad (3)$$

\mathbf{P} [$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$] - elektrická polarizace, úměra účinku elektrického pole na dielektrikum

\mathbf{M} [$\text{C} \cdot \text{m}$] - dipólový moment

V [m^3] - objem

Dipólový moment $\Delta \mathbf{M}$ objemového elementu látky ΔV je definován s ohledem na strukturu dielektrika a vektor intenzity elektrického pole \mathbf{E} [5].

Dielektrikum ve statickém elektrickém poli

Pro odvození základních vztahů polarizace dielektrika ve statickém elektrickém poli použijeme vztah (4):

$$\mathbf{P} = \kappa \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (4)$$

\mathbf{P} [$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$] - elektrická polarizace, úměra účinku elektrického pole na dielektrikum

κ [-] dielektrická susceptibilita, koeficient polarizace, pro vakuum rovno nule

\mathbf{E} [$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$] – intenzita elektrického pole

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ permitivita vakua, hodnota vychází z definice metru a ampéru

Vektor elektrické indukce:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (5)$$

\mathbf{D} [$\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$] elektrická indukce

Dosazením (4) dostáváme:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \kappa \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (6)$$

Po úpravě získáme vztah pro relativní permitivitu:

$$\varepsilon_r = 1 + \kappa \quad (7)$$

ε_r [-] relativní permitivita

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (8)$$

Podíl permitivity dielektrika a permitivity vakua vyjadřuje relativní permitivitu sledované látky.

Složky komplexní permitivity vyjádříme z hodnot odporu a kapacity. Výsledný vztah zcela popisuje základní charakteristiku složek komplexní permitivity a přibližuje ve zjednodušení materiálovou podstatu, v případě stacionárního elektromagnetického pole jen reálnou část.

$$\varepsilon' = \frac{Cl}{\varepsilon_0 S} \quad \varepsilon'' = \frac{l}{R\omega \varepsilon_0} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \frac{1}{\rho \omega \varepsilon_0} \quad (9)$$

S [m²] plocha elektrod

l [m] vzdálenost elektrod

C [F] kapacita

ρ [$\Omega \cdot m$] rezistivita

ω [rad.s⁻¹] úhlová rychlost

R [Ω] odpor

Dielektrikum ve střídavém elektrickém poli

Aplikace střídavého harmonického elektrického pole na vztahy pro statické vyjádření polarizace dielektrika přináší do použitého výpočtu časovou proměnnost harmonického střídavého elektrického pole $\mathbf{E}^*(\omega) = \mathbf{E}_m^{-j\omega t}$. Následkem je působení sil elektrického pole na částice (molekuly, atomy, elektrony...). Změna orientace a velikosti vektoru intenzity elektrického pole je následována změnou elektrické indukce, jejich vzájemná časová souslednost je vyjádřena fázovým zpožděním o úhel δ .

$$\mathbf{D}_m e^{-i\delta} = (\epsilon_0 \epsilon'(\omega) - i\epsilon_0 \epsilon''(\omega)) \mathbf{E}_m \quad (10)$$

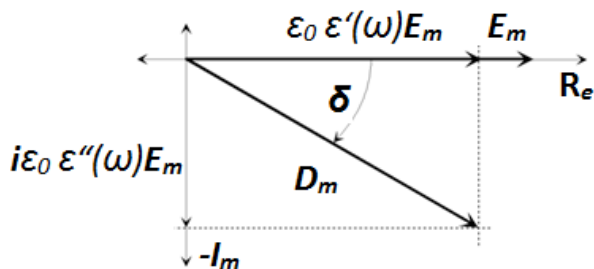
ϵ' [-] reálná složka elektrického permitivity

ϵ'' [-] imaginární, ztrátová složka permitivity

ω [rad.s⁻¹] úhlová rychlost

δ [°] ztrátový úhel

Elektrická indukce \mathbf{D} a intenzita elektrického pole \mathbf{E} jsou vektory, komplexní permitivita $\epsilon^*(\omega)$ je proto tenzor. Na tenzorickém charakteru můžeme demonstrovat anizotropii látky (krystalických materiálů). Z důvodu zanedbatelného vlivu anizotropie na dielektrické materiály použité pro tuto práci nebude brán v úvahu tenzorický charakter permitivity.



Obr. 2 Komplexní zobrazení a závislost \mathbf{D} , \mathbf{E} , ϵ^*

Pro polární dielektrikum je reálná i imaginární část permitivity frekvenčně závislá. Pro nepolární dielektrikum je imaginární část nulová a reálná část je frekvenčně nezávislá.

Z grafu (Obr. 2) je zřejmé zpoždění elektrické indukce za elektrickým polem o úhel δ a spojitosti mezi jednotlivými složkami. Pro zjednodušené vyjádření složek komplexní permitivity můžeme použít nejčastěji citovaný vztah Debyeovu rovnici (11). Debye odvodil tuto rovnici pro slabě polární kapalná dielektrika. Pro silně polární kapaliny nebo pevné látky jsou vztahy obtížně vyjádřitelné obecným vztahem. Do vztahu vstupuje vliv dipólového momentu a prostorová orientace dipólů. V pevných látkách nemůžeme zanedbat vliv mechanického napětí. Debyeova rovnice je platná jen v úzkém frekvenčním pásmu a vždy jen pro jeden relaxační mechanismus. Obecně lze tento postup aplikovat v objemu ideálního homogenního dielektrika s nekonečnou rezistivitou a velmi nízkou permitivitou. Nejbližší jsou těmto podmínkám vysoce rezistivní polymerní dielektrika.

$$\varepsilon^*(i\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (11)$$

ε^* [-] komplexní permitivita

τ [s] relaxační doba

ω [rad.s⁻¹] úhlová rychlost

ε_s [-] statická relativní permitivita

ε_∞ [-] teoretická hodnota relativní permitivity při nekonečně velké frekvenci (optická)

Člen v čitateli je často v literatuře uváděn jako $\Delta\varepsilon$. Vyjadřuje rozdíl permitivity v ustáleném stavu statického elektrického pole a tzv. optické permitivity, tj. permitivity na frekvencích viditelného spektra záření. Z rovnice (11) po úpravě je možné vyjádřit reálnou ε' (12) a imaginární ztrátovou ε'' (13) složku permitivity.

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (12)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (13)$$

Další formou je rozšíření definice z pohledu geometrických rozměrů. Vztah pro statické elektrické pole (14) je doplněn o imaginární složku:

$$\varepsilon' = \frac{Cl}{\varepsilon_0 S} \quad \varepsilon'' = \frac{l}{RS\omega\varepsilon_0} = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} = \frac{1}{\rho\omega\varepsilon_0} \quad (14)$$

C [F] kapacita

l [m] vzdálenost elektrod

S [m²] plocha elektrod

R [Ω] odpor

ρ [Ω.m] rezistivita

ε' [-] reálná složka permitivity

ε'' [-] imaginární, ztrátová složka permitivity

ω [rad.s⁻¹] úhlová rychlost

Poměr mezi imaginární a reálnou částí je ztrátový činitel tg δ (14):

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot \omega \cdot \tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty \cdot \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (15)$$

tgδ [-] ztrátový činitel

ε_s [-] statická relativní permitivita s limitními body: ε'(ω→0) = ε_s ε'(ω→∞) = ε_∞

ε_∞ [-] teoretická hodnota relativní permitivity při nekonečně velké frekvenci s limitními body:

$$\varepsilon''(\omega \rightarrow 0) = 0 \quad \varepsilon''(\omega \rightarrow \infty) = 0$$

Uvedený vztah je vhodný pouze pro ideální dielektrika a konkrétní druh polarizace. U reálných dielektrik je předpoklad vzájemných interakcí mezi nosiči dipólů a disperze relaxačních časů jednoho druhu nosičů dipólů. Stejně tak můžeme očekávat nehomogenitu elektrického pole uvnitř dielektrika. Zároveň je nutné, aby limitní frekvence tepelných kmitů byla řádově vyšší než frekvence přiloženého elektrického pole. Všechny tyto podmínky limitují projevy relaxačních polarizací a vysvětlují jejich rozptyl.

Davison a Cole (16) zpřesnili vztah pro komplexní permitivitu o koeficient šířky spektra β [6]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (16)$$

β [-] koeficient šířky spektra

Havriliak a Negami rozšiřují rovnici o koeficient asymetrie α (16) [2] :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\{(1 + i\omega\tau)^{1-\alpha}\}^\beta} \quad (17)$$

α [-] koeficient asymetrie

Ve vyjádření komplexní permitivity by bylo možné pokračovat řadou dalších úprav spojených se jmény dalších autorů. Původní Debyeho rovnice v Cole – Cole diagramu je půlkružnicí vyjadřující vztah mezi reálnou a imaginární částí permitivity. V úpravách dalších autorů je zohledněno přiblížení se skutečným měřením. Grafickým vyjádřením v Cole – Cole diagramu je deformace idealizované kružnice a posun jejího středu z reálné osy. Účelem této práce však není experimentální klasifikace dielektrických relaxačních mechanismů a jejich grafické vyjádření pomocí Cole – Cole diagramu.

Pro popis chování dielektrika v pevné formě látky platí v určitém ohledu princip neurčitosti [7]. Vložení náboje dovnitř do dielektrika pevné látky vznikají tlaky a napětí. Na rozdíl od dielektrika v pevném skupenství jsou tlaky a napětí kapalného dielektrika kompenzovány pohybem kapaliny bez makroskopických změn jejich vlastností. Pokud použijeme princip virtuální práce, je každá složka síly její derivací, v tomto případě mezi nabitými vodiči (18).

$$F_x = \sum -\frac{\partial W}{\partial x} \quad (18)$$

F [N] síla

W [J] práce

Bez dalšího rozvoje rovnice (18) a rozkladu na jednotlivé složky je patrný rozdíl proti kapalnému dielektriku a tvrzení o kompenzaci tlaků a napětí v kapalině. Pro pevnolátková dielektrika by bylo nutné definovat a zahrnout mechanickou energii působící na objem zkoumané látky. Tento zmíněný princip neurčitosti ve spojení s nekonstantní velikostí relativní permitivity nedovoluje na rozdíl od teorie kapalných a plyných dielektrik vyjádření vztahu k výpočtu polarizace a permitivity pevných dielektrik rovnicí. Praktickým řešením je experimentální stanovení těchto veličin z přímého měření. Velikost relativní permitivity uváděná pro jednotlivá dielektrika je hodnotou přibližnou, nedílnou součástí je frekvence (šířka pásma), pro kterou je hodnota naměřena.

Fyzikální pohledy na problematiku permitivity a polarizace můžeme dále rozšířit zjednodušeným rozkladem sil působících na elementární částice (19). Jako nejjednodušší příklad můžeme použít atom vodíku s jedním elektronem. Vystavením atomu vodíku silám působícím v elektrickém poli s harmonickým průběhem dochází k interakci mezi vaznou silou elektronu k jádru atomu. Výsledná síla vychyluje dráhu elektronu z rovnovážné polohy ve směru působení elektrického pole a dává vzniknout dipólovému momentu. V okamžiku ukončení působení elektrického pole se elektron vrací do rovnovážné polohy. Tento tlumící děj je spojen s vyzářením přebytečné energie nebo je utlumen interakcí s jinými poli v materiálu do energeticky nejvýhodnější polohy [7,8].

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 + \frac{Nq^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j)} \quad (19)$$

f [-] počet elektronů atomu

q [C] elementární náboj

N [-] nukleonové číslo

m [kg] hmotnost atomu

ε^* [-] komplexní permitivita

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ permitivita vakua

ω_j [rad.s⁻¹] úhlová frekvence elektronu

γ [-] tlumící konstanta

Vztah zahrnuje působení harmonického elektrického pole s úhlovou frekvencí ω na elektron s přirozenou úhlovou frekvencí elektronu ω_j . Interakce je doplněna o tlumící složku $i\omega\gamma_j$. Komplexní permitivita je v tomto tvaru součtem permitivity vakua a příspěvku atomu vodíku. Příspěvek atomu vodíku je složen z neproměnné části Nq^2m^{-1} a vlivu harmonického elektromagnetického pole ve jmenovateli zlomku. Jedná se o rozdíl vlastní úhlové frekvence elektronu vodíku a úhlové frekvence budícího pole s příspěvkem tlumení. Suma jednotlivých příspěvků elektronů popisuje stav u prvků s více než jedním elektronem. Vztah je zjednodušením skutečného stavu s přijatelnou aproximací pro atom vodíku v atomárním stavu, jedná se o nejjednodušší příklad přiblížení elektronové polarizace. Ve skutečnosti atomy vodíku vytvářejí dvouatomové molekuly H₂. Opět je nutné zdůraznit, že se jedná o vyjádření pro elektronovou relaxační polarizaci, která nezahrnuje vliv dipólových momentů na úrovni

molekul, vliv vazebných sil, poruchy a nehomogenity v objemu zkoumané látky. Vztah (19) je pouze přiblížením ke skutečnému stavu.

Z teorie dielektrické polarizace můžeme odvozovat řadu jevů charakteristických pro skupiny částic, počínaje nejrychlejší elektronovou polarizací následovanou rostoucí komplexností dějů pro molekuly a jejich skupiny. Interakce s vnějším elektrickým polem je zdrojem informací o stavbě látky na molekulární a atomární úrovni. Účelem této práce je na základě odezvy senzoru na změnu složení testované atmosféry identifikovat změny v odraženém a průchozím frekvenčním spektru. Tyto změny analyzovat a nalézt charakteristické projevy spojené se změnou přítomnosti nebo koncentrace sledovaného plynu.

Komplexní dielektrická permitivita ϵ^* je funkcí frekvence. Rezonanční jevy na úrovni atomových nebo elektronových vibrací jsou analyzovány v oblasti IR, viditelného nebo UV spektra [6]. Tyto jevy a jejich vyhodnocení jsou mimo frekvenční rozsah dostupný pro tuto práci.

K odezvě dielektrické polarizace zkoumaných materiálů přispívá především rotace a posuv na úrovni molekulárních dipólů, případně pohyb volných nosičů náboje. Všechny děje jsou následkem změn orientace a intenzity budícího elektrického pole. Jednotlivé děje charakteristické pro dielektrickou polarizaci jsou předmětem druhé kapitoly.

2.1 Deformační polarizace

2.1.1 Polarizace elektronová

Působením vnějšího elektrického pole na elektrony a jádro jinak neutrálního atomu dochází k vychýlení těžiště dráhy elektronů od těžiště jádra atomu. Vychýlení závisí na vazební síle elektronu, je úměrné působícímu poli. Posunutím získává atom indukovaný dipólový moment. Změny dráhy a nízká hmotnost elektronu umožňují rychlé ustálení (10^{-16} až 10^{-13} s). Z pohledu aplikovatelných frekvencí pro dielektrickou spektroskopii je elektronová polarizace frekvenčně nezávislá. Děj probíhá uvnitř atomu, je nezávislý na tepelných kmitech.

2.1.2 Polarizace iontová

Iontová vazba přináší dipólový moment i bez vlivu vnějšího elektrického pole. Vazby iontů v uzlech krystalové mříže jsou silné, posuvy vlivem vnějšího elektrického pole jsou pružné. Orientace a posuvy jsou ve směru působení vnějšího pole. Polarizace je bezeztrátová,

doba ustálení 10^{-13} až 10^{-12} s. Principiálně se iontové polarizaci blíží atomová polarizace s přechodnou vazbou mezi kovalentní a iontovou vazbou.

2.1.3 Polarizace pružně vázaných dipólových momentů

Pružné polarizace můžeme sledovat v pevných látkách u molekul s pružnými vazbami. Vnější elektrické pole orientuje a posouvá polární částice v rámci jejich pružných vazeb. Polarizace je bezetrátová, doba ustálení 10^{-13} až 10^{-12} s. Za bezetrátovou ji považujeme vzhledem k vazebné energii mezi částicemi, je nezávislá na tepelných kmitoch za běžných podmínek.

2.2 Relaxační polarizace

Iontová a dipólová relaxační polarizace jsou od deformačních polarizací odlišeny zásadním vlivem tepelných kmitů částic. Tepelné kmity jsou vlivem srovnatelné s vazebnou energií. Díky tepelným kmitům a přiloženému elektrickému poli mohou částice překonat potenciálové bariéry. Následkem je vznik nerovnoměrně rozloženého náboje. Tato asymetrie dává vzniknout dielektrickému momentu v makroskopickém měřítku. Děj je nazýván relaxační polarizací. Relaxační polarizace je závislá na přesunu částic v látce s výsledným rozptylem pravděpodobnosti. Energetické poměry jsou popisovány modelem dvojité potenciálové jámy. Předpokladem je počáteční energeticky rovnoměrné rozmístění nosičů elektrického náboje. Vlivem vnějšího elektrického pole se stávají některé stavy výhodnějšími. Čas potřebný k ustálení přesunu částic je blízký rozpoznatelným časům v radiofrekvenčním spektru. Ustálení přechodového děje je v časové oblasti popsáno exponenciálou s asymptotickým přiblížením k ustálenému stavu. Po odstranění vnějšího elektrického pole se částice vrací do původních ustálených poloh. Dodáním tepelné energie mohou částice překonat působení vnějšího elektrického pole a jeho vliv na uspořádání částic. S rostoucí teplotou nejprve stoupá schopnost polarizace látky vlivem snížení energetické bariéry tepelných kmitů. Po dosažení maxima klesá relaxační schopnost polarizace látky a vliv tepelných kmitů překonává působení vnějšího elektrického pole, látka ztrácí vnější dielektrický moment.

2.3 Migrační polarizace

Původci migrační polarizace jsou migrující nosiče náboje nebo polarizace způsobená prostorovým nábojem. Vznik migrační polarizace spojujeme především s nehomogenitami

v materiálu. Další příčinou může být rozhraní materiálů s rozdílnými rychlostmi šíření nabitých částic. Migrační polarizace je z uvedených mechanismů nejpomalejší, ztrátová. Pro migrační polarizaci je typická nízká rychlost šíření nosičů náboje. Typickým představitelem jsou polymerní materiály. Zdrojem nosičů náboje je vstřikování elektronů (děr) z elektrod do dielektrika. Elektrony při vstřikování do kontaktovaného dielektrika překonávají energetickou bariéru, jejíž hladina závisí na výstupní práci kovu elektrody. Na základě nerovnováhy mezi rychlostí vstřikování náboje a rychlostí pohybu nosičů v dielektriku vznikají nasycené a vyprázdněné oblasti.

2.4 Frekvenční závislost permitivity

Projevy jednotlivých druhů polarizací jsou frekvenčně a teplotně omezené. Reálná část ϵ' je součtem příspěvků jednotlivých polarizací. Relaxační proces je charakterizován maximy na průběhu ϵ'' (imaginární část ϵ^*) a skokovými poklesy reálné části ϵ' komplexní permitivity. V obou případech je relaxační proces frekvenčně závislý. Významný je také průběh vodivostní složky měřené odezvy. Za podmínky $f \rightarrow \infty$ zůstává již jen příspěvek tzv. optické polarizace. Imaginární část komplexní permitivity ϵ'' představuje ztráty v dielektriku. Ve frekvenční oblasti je charakteristický inflexní bod v reálné části polarizace ϵ' . Je doprovázen maximem ztrát ϵ'' na stejné frekvenci (Obr. 1). Tyto projevy jsou charakteristické pro vnitřní stavbu látky na atomární a molekulární úrovni v souvislosti s dipólovým momentem. V případě senzorů plynů jsou měřitelné změny informací o dějích probíhajících na povrchu a uvnitř sledovaného dielektrika.

Komplexní dielektrická funkce $\epsilon^*(\omega)$, je závislá na frekvenci vnějšího elektrického pole a teplotě sledované látky. Je důsledkem rozdílných procesů, např. orientace dipólů molekul, pohyb nosičů náboje (elektrony, díry, ionty) a separace nábojů na rozhraních. K naměřené hodnotě může navíc významnou měrou přispívat náboj na rozhraní, vliv přechodu mezi zkoumanou látkou a kontaktem měřících elektrod na povrchu dielektrika. Jejich příspěvek k dielektrickým ztrátám může být větší než samotná polarizace. Významnou měrou k polarizačním procesům přispívají molekuly vody, především svou schopností přechodu do plynné fáze za běžných teplot, viz kapitola 2.5.

Jestliže aplikovaná frekvence elektrického pole překročí reorientační konstantu τ , pak reálná část ϵ' klesá skokově, imaginární část ϵ'' dosahuje lokálního maxima. Tyto vzorové

průběhy poskytují většinu potřebných informací k charakterizaci dielektrického relaxačního procesu. Z maxima relaxačních ztrát můžeme určit relaxační konstantu $\tau_P = 1/\omega_P$. Tvar průběhu relaxačního vrcholu odpovídá distribuci relaxačních časů [6].

Druhou složkou informace o změnách způsobených přítomností sledovaného plynu je ztrátový úhel δ . Pro vyhodnocení ztrátového úhlu je vhodné použít maxima z měřeného spektra pro $\epsilon''(\omega)$. Tato maxima odpovídají překročení rezonančního maxima relaxačního děje. Dipól ztrácí schopnost reagovat na zrychlující se změnu polarizace vnějšího elektrického pole.

2.5 Vliv vlhkosti

Zásadní vliv na chemické a fyzikální děje probíhající na rozhraní a uvnitř citlivého materiálu má voda. Molekuly vody jsou ve formě vodní páry základní součástí běžné atmosféry. Množství vody ve formě vodních par je značně proměnlivé v poměru absolutního množství molekul vody k ostatním molekulám plynů. Koncentrace je závislá na teplotě. Běžná atmosféra obsahuje většinu plynů ve formě homonukleárních molekul (kyslík, dusík, vodík). Jejich vazebné elektrony jsou sdíleny rovnoměrně oběma atomy, výsledný dipólový moment molekuly je nulový. Tyto prakticky nepolární plyny tvoří rozhodující podíl objemu atmosféry. Relativní permitivita v atmosféře zastoupených látek v plynném skupenství je za atmosférického tlaku blízká permitivitě vakua [8]. Na rozdíl od homonukleárních molekul jsou heteronukleární molekuly tvořeny rozdílnými atomy (protonové číslo, elektronová konfigurace). Jeden atom přitahuje vazebné elektrony více než druhý. Výsledkem je vnější projev nerovnoměrného rozložení náboje, vznikají polární molekuly. Molekula vody má dipólový moment, je silně polární. Relativní permitivita vody je 81 a je jednou z nejvyšších u běžných sloučenin. Z předchozí teorie polarizací v dielektriku vyplývá zásadní vliv molekul vody na měřitelné změny v citlivé vrstvě senzoru. V úvahu je nutné brát skutečnosti bránící odstranění molekul vody z měřicího řetězce mimo laboratorní podmínky.

2.6 Polarizace v plynech

Polární molekuly plynů s vnitřním dipólovým momentem jsou bez přítomnosti elektrického pole náhodně orientovány, celkový makroskopický dipólový moment je v objemu roven nule. Na částice plynu působí elektrické pole silou, dochází k deformaci elektronových drah (elektronová polarizace). Elektrické pole působí také na dipólové momenty polárních

molekul, snaží se je orientovat. Vlivem běžných teplot, nedostatečné intenzity elektrického pole a vzájemných srážek molekul plynu při tepelném pohybu je výsledná orientace dipólů na objemu plynu velmi nízká. Tomu odpovídá relativní permitivita plynů [7]. Z uvedených hodnot jsou zřejmé těžkosti při stanovení permitivity plynů v atmosféře (směsi plynů) pomocí změny permitivity. Pro množství v řádech ppm a méně, je nutné plyny separovat, selektivně je rozpouštět v kapalinách nebo adsorbovat na pevné látce tak, aby byla provedena molekulární selekce, byl snížen vliv tepelných kmitů a nastalo ustálení orientace dipólů molekul. Mezi částicemi plynu a látkou v pevném nebo kapalném skupenství vznikají vazby. Toto tvrzení můžeme jednoduše ověřit porovnáním relativní permitivity v závislosti na počtu polarizovatelných dipólů (počtu molekul). Například pro plynný O₂ je relativní permitivita pro 0° C 1,000523 a výpočtově (Clausius - Mossottiho rovnice) pro kapalný O₂ je relativní permitivita 1,509. Výpočtová hodnota dobře odpovídá experimentálním měřením [7].

Pro přiblížení vlivu veličin na polarizovatelnost plynu můžeme vycházet z definice energie dipólu (20). Energie je definovaná rozdílem kladného a záporného náboje.

$$W = q\varphi(+) - q\varphi(-) = -p_0 * E \quad (20)$$

E [V.m⁻¹] intenzita elektrického pole

p₀ [C.m⁻²] permanentní moment, střední hodnota

W [J] energie

q [C] elementární náboj

φ [V] elektrický potenciál

Počet molekul s potenciální energií za definice polohy W (x,y,z) je ve stavu tepelné rovnováhy přímo úměrný veličině e^{-W/(kT)}. Pak můžeme rovnicí (20) počet molekul *n* osově svírající úhel *v* s vektorem intenzity elektrického pole E připadajících na jednotkový prostorový úhel zapsat:

$$n(v) = n_0 * e^{+p_0 E \cos v/kT} \quad (21)$$

n₀ [-] celkový počet molekul

n (v) [-] počet molekul svírající úhel v s vektorem intenzity elektrického pole

k [J.K⁻¹] Boltzmannova konstanta (1,380 648 52 ± 0,000 000 79)×10⁻²³ J·K⁻¹
 = (8,617 3303 ± 0,000 0050)×10⁻⁵ eV.K⁻¹

T [K] termodynamická teplota

p₀ [C.m⁻²] – permanentní moment, střední hodnota

Z uvedeného vztahu je patrná vyšší orientace dipólu ve směru působícího elektrického pole ($\cos \nu = 1$) než v opačném směru ($\cos \nu = -1$). Po dalších úpravách bude výsledná polarizace odpovídat vztahu (22):

$$P = \frac{Np_0^2 E}{3kT} \quad (22)$$

Polarizace je úměrná počtu dipólů N , intenzitě pole E a druhé mocnině permanentního momentu p_0 (polarizační síla působící na dipól v poli a střední moment způsobený uspořádáním dipólů závisí na p_0). Zásadní je vliv teploty, v tomto případě je nepřímo úměrný, důvodem je rostoucí intenzita srážek molekul rostoucí s teplotou. Polarizovatelnost dipólů je frekvenčně ohraničena. Se zvyšující frekvencí se uplatní moment setrvačnosti molekul. Schopnost rotace molekul se s jejich hmotností snižuje. Elektronová polarizace zůstává stejná až do optických frekvencí, odpovídá hybnosti elektronů [7].

2.7 Elektrický modul M^*

K vyhodnocení polarizačních pochodů v dielektriku je možné použít komplexní elektrický modul M^* , který je inverzní funkcí komplexní permitivity ϵ^* . S respektem ke komplexnosti funkce je elektrický modul definovaný vztahem (23):

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{1}{\epsilon_r' - i\epsilon_r''} = \frac{\epsilon_r'}{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} + \frac{i\epsilon_r''}{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} \quad (23)$$

M^* [-] komplexní elektrický modul, inverze komplexní permitivity ϵ^*

ϵ' [-] reálná složka permitivity

ϵ'' [-] imaginární, ztrátová složka permitivity

ϵ^* [-] komplexní permitivita

Elektrický modul je analogií k elastickému modulu používanému v mechanice. Elektrická obdoba je využívána k popisu polarizačních jevů v dielektriku, především v polymerních dielektrických materiálech. Budící je skoková změna elektrické indukce $D(t)$, sledované je napětí na dielektriku $U(t) \sim M(t)$ [9].

Elektrický modul můžeme s výhodou použít pro analýzu relaxačních procesů zatížených zvýšenou dodatečnou kapacitní složkou, tvořenou kapacitou na hranicích zrn nebo polarizací

na elektrodách [10]. Přínosem elektrického modulu je potlačení vlivu sériových kapacit C_s . V sérii s měřenou impedancí $Z^*(\omega)$ přispívá sériová kapacita konstantou k reálné složce M' (ω), ale neovlivní imaginární složku M'' (ω), (23) [3].

$$M^*(\omega) = \omega C_0 \left[Z^*(\omega) + \frac{1}{i\omega C_s} \right] = i\omega C_0 Z^*(\omega) + \frac{C_0}{C_s} = \left[M'(\omega) + \frac{C_0}{C_s} \right] + iM''(\omega) \quad (24)$$

C_0 [F] geometrická výpočtová kapacita

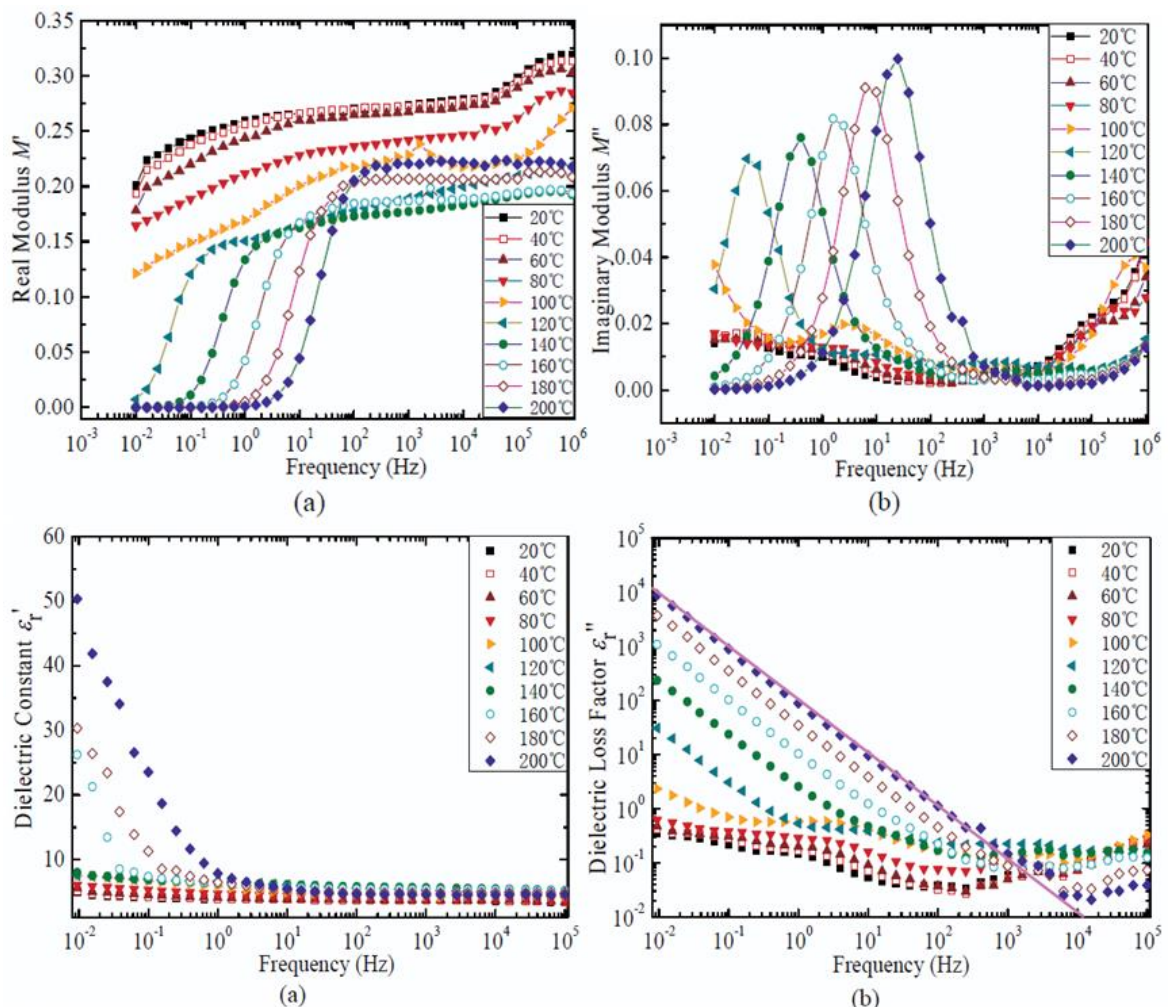
C_s [F] kapacita na rozhraní materiálů - sériová

Z [Ω] impedance

M^* [-] komplexní elektrický modul, inverze komplexní permitivity ϵ^*

M'' [-] imaginární, ztrátová složka elektrického modulu

M' [-] reálná složka elektrického modulu



Obr. 3 Elektrický modul M^* a) M' b) M'' a komplexní permitivita ϵ^* a) ϵ' b) ϵ'' , srovnání zobrazení [3] Dielektrická odezva epoxidové pryskyřice při různých teplotách, grafy jsou ilustrací rozdílné interpretace stejných dat v elektrickém modulu a permitivitě

Elektrický modul M^* je vhodnější pro znázornění výsledků v grafech. Na (Obr. 3) je viditelný rozdíl pro obě varianty grafů [3]. Snazší interpretace výsledků grafického zobrazení elektrického modulu a odolnost ztrátové složky M'' vůči sériovým kapacitám zjednodušuje vyhodnocení výsledků měření. Komplexní elektrický modul vytváří vhodnější podmínky pro rychlou orientaci v odezvách senzoru.

Bez ohledu na způsob vyjádření elektrochemických dějů pomocí dielektrické spektroskopie, jsou metody vyjádření vztahu mezi reálnou a imaginární složkou relaxačních dějů pouze vyjádřením dějů v dielektriku. Naměřená data jsou nezávislá na výběru metody jejich prezentace.

3 Širokopásmová dielektrická měření

Komplexní dielektrická funkce $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$ může být měřena na širokém frekvenčním rozsahu od 10^{-6} Hz do 10^{12} Hz. Šířka měřitelného pásma vyžaduje v závislosti na rozsahu měření různé techniky. Pro frekvence do 10^7 Hz se pro měření dielektrikum používá náhradní obvod paralelně nebo sériově zapojeného odporu a kapacity, rozměr měřeného dielektrika nemá na měření zásadní vliv. Pro frekvence od 10^7 do 10^{10} Hz se projevuje vliv prostorové rozložení elektrického pole formou parazitických impedancí součástí měřicího obvodu. S rostoucí frekvencí má návrh a konstrukce měřicího obvodu stále větší vliv na výsledek měření. Pro frekvence v rozsahu 10^{11} až 10^{12} Hz se používá IR spektroskopie.

3.1 Měření ve frekvenční oblasti (10^{-6} – 10^{11} Hz)

Pro definovaný elektrodový systém na povrchu měřeného dielektrika je komplexní dielektrická permitivita vyjádřena vztahem (24):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} \quad (25)$$

Komplexní permitivita je vyjádřena poměrem frekvenčně závislé komplexní kapacity C^* ke kapacitě stejného elektrodového systému s mezielektrodovým vakuem C_0 . Obvykle se nepoužívá přímé měření kapacity, ale komplexní impedance. Komplexní permitivitu $\varepsilon^*(\omega)$ můžeme pro účel této práce považovat za srovnávací kritérium, jež je z pohledu konstrukce senzoru základní proměnnou (25):

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{J^*(\omega)}{i\omega\varepsilon_0 E^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0} \quad (26)$$

C_0 [F] geometrická výpočtová kapacita

E [V.m⁻¹] intenzita elektrického pole

J^* [A.m⁻²] proudová hustota, komplexní

Z [Ω] impedance

Rovnice popisuje komplexní permitivitu interakcí intenzity elektrického pole E^* a výslednou komplexní proudovou hustotou J^* a po úpravě je jejich podíl nahrazen komplexní impedancí.

Přístroje používané k měření komplexní permitivity ve frekvenční doméně jsou obvykle založeny na Fourierově korelační analýze (10^{-6} až 10^7 Hz), impedanční analýze (10^1 až 10^7 Hz) nebo měření s dielektrickým převodníkem (10^{-6} až 10^7 Hz). Tyto metody jsou shora frekvenčně omezené, obvyklá f_{\max} je 10^7 Hz. Pro frekvenční pásmo 10^6 až 10^9 Hz je používán RF reflektometr, do definované cely (terminátor) na zakončení precizního koaxiálního vedení je vkládán měřený vzorek dielektrika. Výsledkem změn na dielektriku na zakončení vedení je změna koeficientu odrazu Γ^* (27).

$$\Gamma^* = \frac{U_{refl}^*}{U_{inc}^*}$$

U^*_{refl} [V] napětí odražené

U^*_{inc} [V] napětí budící (incidence) (27)

$\Gamma^*[-]$ koeficient odrazu

Komplexní impedance měřeného vzorku dielektrika je rovnicí (27) vyjádřena z měřitelné změny koeficientu odrazu Γ^* (27).

$$Z_S^* = Z_0^* \frac{1 + \Gamma^*}{1 - \Gamma^*}$$

Z_0 [Ω] impedance kalibrovaného měřicího vedení bez dielektrika

$\Gamma^*[-]$ koeficient odrazu

Další možností měření komplexní permitivity dielektrika jsou síťové vektorové analyzátoři. K měřeným parametrům (amplituda a fáze odraženého signálu) na rozdíl od reflektometru získáváme průchozí část incidenční vlny. Dosažené frekvenční rozsahy jsou řádově 10^6 až 10^{11} Hz. Měření probíhá v obou branách dvojbranu, výsledkem je kompletní S matice.

3.2 Měření v časové oblasti

Časová doména je alternativou pro frekvenční měření, přináší výhodu v oblasti nízkých frekvencí. Principem měření je časová závislost stejnosměrného nabíjecího proudu zkoumaného dielektrika. Doba potřebná pro měření v časové doméně je v porovnání s frekvenční doménou časově méně náročná, především pro nízké frekvence. Tato výhoda je ovšem kompenzována nižší přesností. Dynamický rozsah je od 10^{-6} do 10^{10} Hz.

$$\varepsilon(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad \frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{I(t)}{C_0 U_{pol}} \quad (29)$$

C_0 [F] geometrická výpočtová kapacita

t [s] čas

U_{pol} [V] polarizační napětí

Z rovnice je patrné vyjádření časové závislosti dielektrické funkce s konverzí na vybíjecí proud. Variantou k polarizaci nabíjecím proudem je depolarizace, výhodou je odstraněním příspěvku stejnosměrné vodivostní složky (vnější elektrické pole je nulové).

Pro vyšší frekvence (10^5 až 10^{11} Hz) je použitelná odezva na skokovou změnu napětí formou odraženého pulzu. Rozlišení je i v tomto případě v časové doméně nižší než ve frekvenční.

3.3 Dvojbran, S parametry

Na rozdíl od metod řešení dvojbranů se stejnosměrným nebo nízkofrekvenčním napájením nejsou při aplikaci vyšších frekvencí použitelné impedanční (admitanční, hybridní) maticové parametry dvojbranu. Důvodem je podmínka rozpojení nebo zkratování brány pro stanovení parametrů. Tyto podmínky není možné pro vyšší frekvence uspokojivě splnit. Pokud není měřicí řetězec dostatečně impedančně přizpůsobený, dochází k odrazům na nehomogenitách a přenosu na otevřené bráně [3, 4].

Řešením je aplikace S parametrů. Poměry mezi zdrojovou vlnou, její odraženou a průchozí částí umožňují charakterizovat testovaný dvojbran. Na obrázku (Obr. 5) je schematicky zobrazené zapojení dvojbranu s vyznačením zdrojových a odražených vln. Obrázek (Obr. 4) přibližuje souvislosti S parametrů v rámci dvojbranu. Zobecněné rovnice pro nezávislé parametry a_i a závislé b_i vztažené k impedanci Z_0 můžeme zapsat:

$$a_1 = (u_1 + i_1 \cdot Z_c) / 2 \sqrt{Z_0} \quad (33) \quad a_1 = (u_1 + i_1 \cdot Z_c) / 2 \sqrt{Z_0} 1 \quad (34)$$

$$a_2 = (u_2 + i_2 \cdot Z_c) / 2 \sqrt{Z_0} \quad (35) \quad a_2 = (u_2 + i_2 \cdot Z_c) / 2 \sqrt{Z_0} \quad (36)$$

Vztah mezi dopadající vlnou a_i a odraženou vlnou b_i zjednodušuje zápis:

$$b_1 = s_{11} \cdot a_1 + s_{12} a_2 \quad (37) \quad b_2 = s_{21} \cdot a_1 + s_{22} a_2 \quad (38)$$

S-parametry je možné na základě předchozích rovnic definovat:

$$s_{11} = b_1/a_1 \quad | \quad a_2 = 0 \quad Z_{LOAD} = Z_0 \quad (39)$$

$$s_{12} = b_1/a_2 \quad | \quad a_1 = 0 \quad Z_g = Z_0 \quad (40)$$

$$s_{21} = b_2/a_1 \quad | \quad a_2 = 0 \quad Z_{LOAD} = Z_0 \quad (41)$$

$$s_{22} = b_2/a_2 \quad | \quad a_1 = 0 \quad Z_g = Z_0 \quad (42)$$

Z rovnic (39) až (42) je patrná nutnost použít pro výstup zkoumaného zařízení impedančně přizpůsobenou zátěž Z_0 tak, aby byla platná podmínka pro $a_i = 0$. Praktické provedení podmínky znamená střídavé připojení zdroje U_g a zátěže Z_0 k oběma branám a následné vyhodnocení odrazu a průchodu zdrojové vlny dvojbranem.

s_{11} vstupní napěťový činitel odrazu

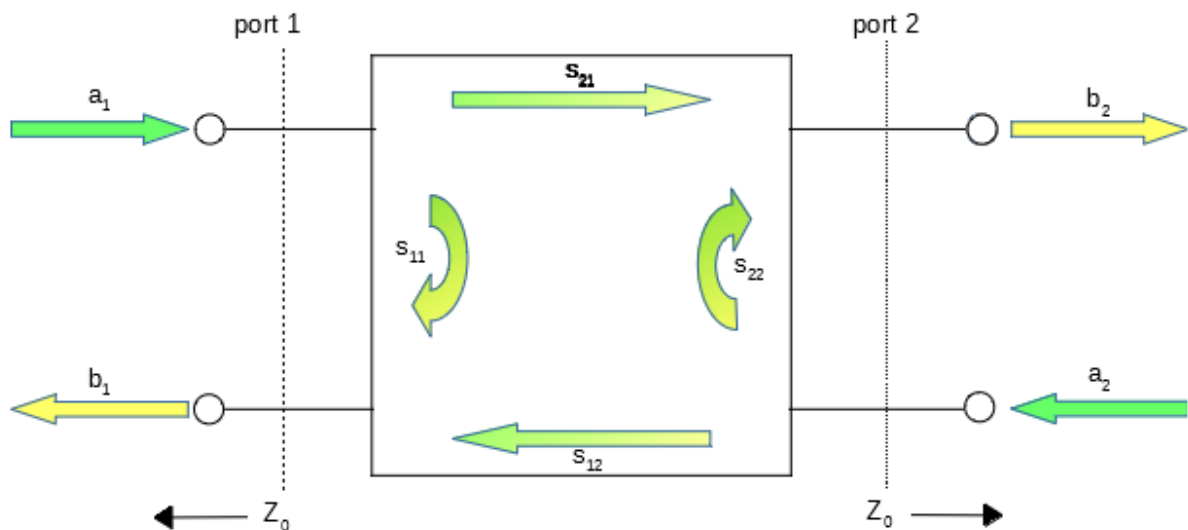
s_{12} vložný napěťový přenos ve zpětném směru

s_{21} vložný napěťový přenos v předním směru

s_{22} výstupní napěťový činitel odrazu

Maticový zápis S parametrů pro dvojbran:

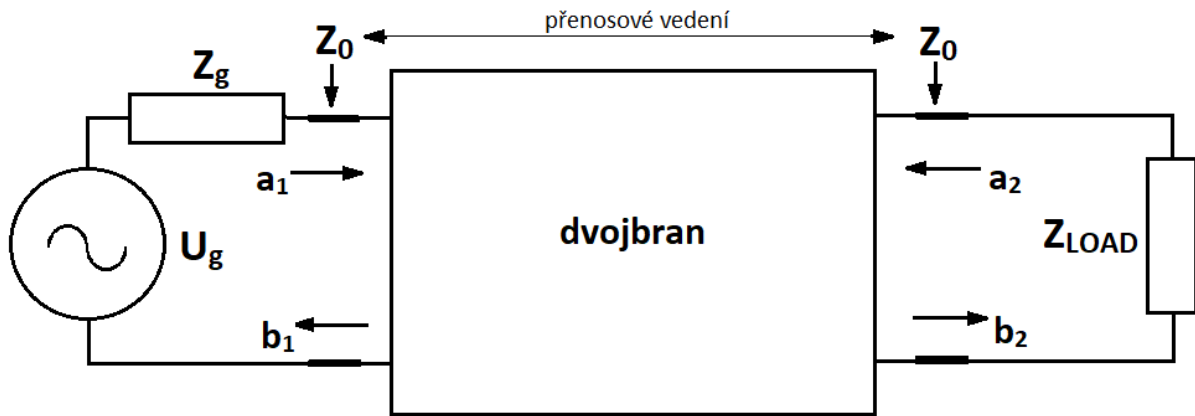
$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (43)$$



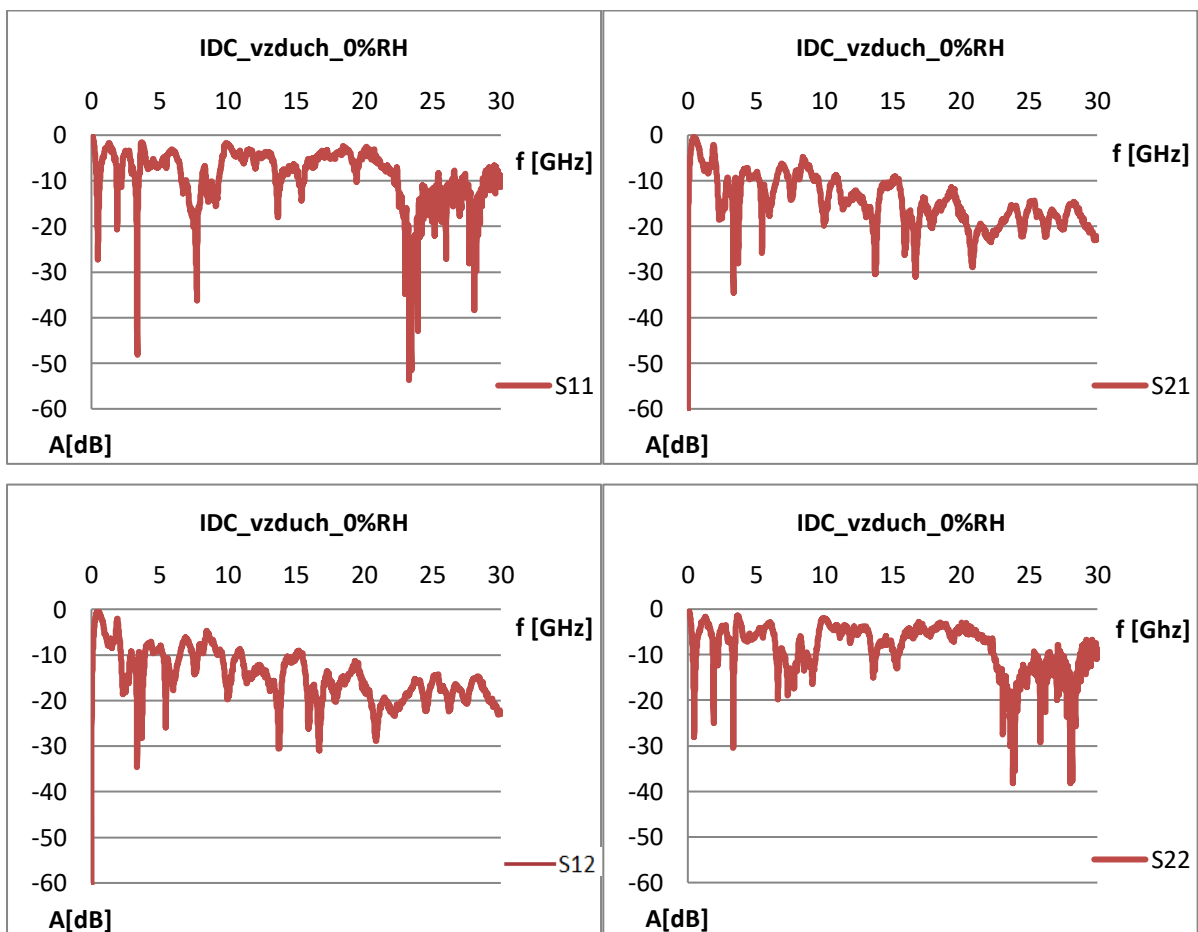
Obr. 4 S matice, grafické vyjádření s parametrů dvojbranu

Příkladem zapojení dvojbranu je (Obr. 6). Zobrazuje amplitudy útlumu pro jednotlivé složky S matice dvojbranu. V experimentech se senzory plynu je očekávaná symetrie a reciprocita v odezvě senzoru. Ty jsou významnými podmínkami pro opakovatelnost měření. Vyhodnocení těchto parametrů

probíhá za použití matematického aparátu. Zobrazená matice S parametrů je pouze ilustrační, parametr S_{11} a S_{22} je ve viditelném nesouladu. Příčina může být v kontaktování senzové platformy v měřicí cele nebo nehomogenity v nanášených vrstvách citlivého materiálu a elektrod.



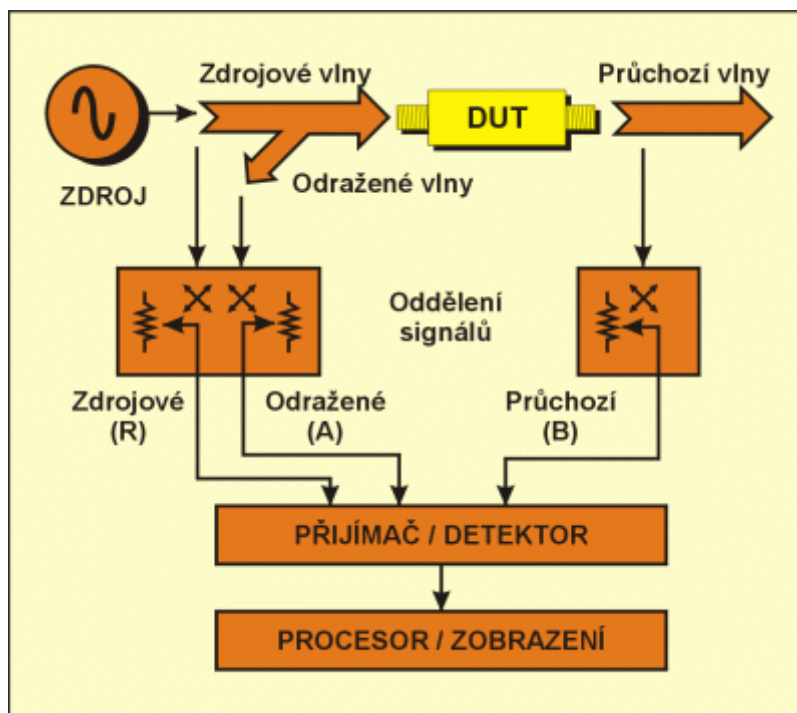
Obr. 5 Dvojbran s vyznačením zdrojových (a_i) a odražených (b_i) vln



Obr. 6 S matice senzorová platforma BI2 100 μ m bez citlivé vrstvy, syntetický vzduch 0 % RH

Schématické zapojení na (Obr. 7) je principiálním schématem funkce vektorového síťového analyzátoru. Skutečné provedení síťového vektorového analyzátoru zahrnuje, kromě popsaných částí, rozsáhlý aparát obvodů souvisejících s deklarovanou šířkou pásma. Určující je frekvence a šířka pásma, kterou má přístroj pokrývat na straně zdroje normované vlny a impedančně přizpůsobené zátěže. Na obrázku (Obr. 7) je zobecněné blokové schéma síťového analyzátoru. Síťové analyzátor dělíme na skalární a vektorové. Z názvu je patrné, že vektorový analyzátor kromě amplitudy poskytuje údaj také o fázi. Výstupem vektorového síťového analyzátoru jsou komplexní veličiny S parametrů.

Základním úkolem spektrálního vektorového analyzátoru je poskytnout data pro vyhodnocení frekvenčních oblastí, ve kterých dochází ke změně měřitelných parametrů senzoru v reakci na změnu koncentrace nebo přítomnost sledovaného plynu.



Obr. 7 Zobecněné blokové schéma síťového analyzátoru [3]

4 Příprava senzorového elementu

Budeme-li vycházet z obecného předpokladu podmínek šíření elektromagnetického vlnění, je nutné konstatovat závislost linearity šíření na homogenitě přenosové cesty.

Odezva na budící signál je pro homogenní vedení v objemu materiálu s konstantními rozměry vedení závislá jen časově, měřitelným výstupem je frekvenční spektrum. S rostoucí frekvencí roste vliv imaginární složky. Jak bylo uvedeno v kapitole 1.5, permitivita a permeabilita jsou určujícími částmi imaginární složky a jsou frekvenčně závislé. Závislost permitivity na frekvenci elektromagnetického vlnění je na obrázku (Obr. 1). Sledovaný signál je možné definovat jako Fourierovu řadu harmonických složek. Z těchto tvrzení vyplývá rozdílnost podmínek šíření jednotlivých harmonických složek sledovaného signálu měřeným prostředím.

Tyto obecné podmínky jsou základem pro následující spektrální měření. Budící signál postupuje impedančně přizpůsobeným přenosovým vedením. V rámci senzorové platformy je částečně odražený na nehomogenitách a vrací se zpět do zdroje. Odražená složka je poměrnou částí budícího signálu. Parametr s_{11} je poměrnou hodnotou mezi odraženou a budící vlnou (39).

$$s_{11} = b_1/a_1 \quad | \quad a_2 = 0 \quad Z_{LOAD} = Z_0 \quad (39)$$

Druhým hodnoceným parametrem je poměr mezi průchozí a budící vlnou, vložný napět'ový přenos v předním směru s_{21} .

$$s_{21} = b_2/a_1 \quad | \quad a_2 = 0 \quad Z_{LOAD} = Z_0 \quad (40)$$

Tato obecná tvrzení jsou prakticky realizována síťovým vektorovým analyzátozem. Výstupem je S matice dvojbranu. Parametry s_{xy} přibližují na měřeném spektru odezvu testovaného senzoru na budící vlnu. Jsou tedy obrazem interakce měřeného materiálového komplexu s elektromagnetickým vlněním. Odezva v parametrech odrazu a přenosu je komplexního charakteru. Je tedy možné sledovat pro každou výpočtovou frekvenci míru útlumu a fázový posuv.

V následujících experimentech je sledována změna parametrů s_{11} a s_{21} v odezvě na změnu parciálních tlaků ve směsi plynů. Změna přenosu s_{21} (s_{12}) reflektuje ve své imaginární části komplexní odezvy senzoru změnu permitivity senzoru. V reálné části pak změnu vodivosti. Jak z dalších výsledků vyplývá, změna měřitelných parametrů je odezvou na změny nejen v citlivé vrstvě. Senzor je nutné pro spektrální měření považovat za komplex materiálů a jejich kombinací nastavit míru příspěvku jednotlivých součástí senzoru a využít mechanismy změn.

Spektrální měření prováděná spektrálním síťovým analyzátozem jsou cestou jak hodnotit komplexní odezvu senzoru na celém pásmu frekvencí a na základě analýzy parametrů S matice nalézt partikulární řešení pro maximální měřitelnou odezvu senzoru na sledovaný plyn.

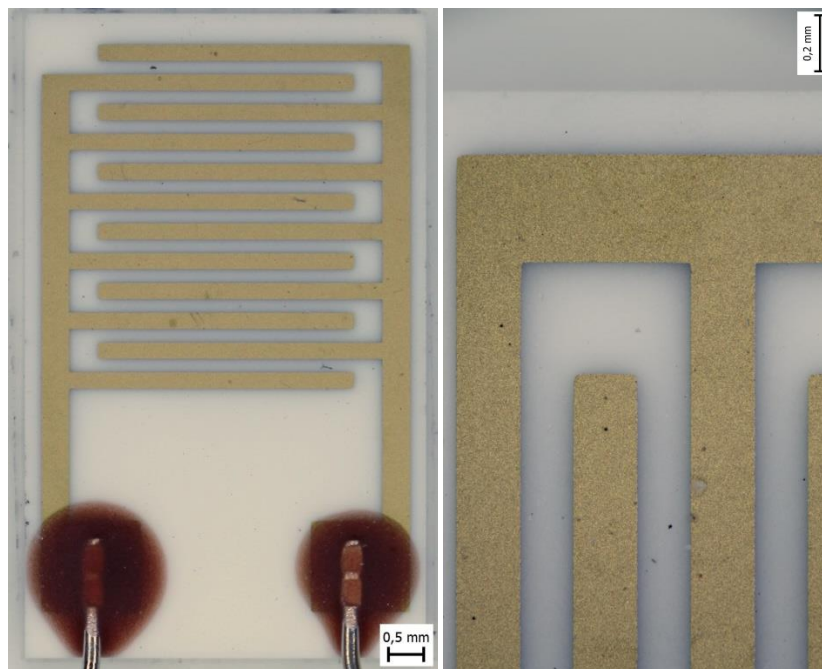
4.1 Senzorový element, materiály, metody přípravy

Základní materiálovou konstantou srovnávanou u dielektrik je relativní permitivita. Permitivitu obvykle stanovujeme z naměřené kapacity dielektrika mezi prostorově definovanými elektrodami. Změna relativní permitivity vyjadřuje změnu složení dielektrika v prostoru mezi elektrodami. Změnu permitivity dielektrika mezi elektrodami můžeme zaznamenat při reakci molekul plynu s materiálem citlivé vrstvy. Pokud při reakci molekul plynu s citlivou vrstvou dojde ke změně velikosti nebo orientaci dipólových momentů, dojde k měřitelné změně permitivity. Sledování vlivu změn parciálních tlaků plynů v plynné směsi na dielektrické vlastnosti citlivé vrstvy senzoru vyžaduje rozsáhlejší plochu styku plynu s citlivou vrstvou, neboť pravděpodobnost interakce molekul plynu s povrchem elektrod je nízká. Materiály vodivých elektrod jsou téměř výhradně kovy. Difúzi částic plynu kovovou elektrodou lze s ohledem na množství potřebných částic a dynamiku děje zcela vyloučit. Model dvou protilehlých plošných elektrod s vloženým dielektrikem proto není použitelný, plocha styku citlivé látky s plynem by byla malá. Změna permitivity citlivé vrstvy by neodpovídala dynamice změny koncentrace sledovaného plynu. Pro tato měření je vhodnější použití interdigitální elektrodové struktury. Její rovinné uspořádání umožňuje styk s citlivým materiálem na ploše odpovídající ploše elektrodového systému. Toto uspořádání elektrod neomezuje interakci sledovaných molekul s citlivou vrstvou. Citlivý materiál může pokrývat celou plochu sensorové platformy. Nevýhodou zůstává potřeba podpůrné podložky. Ta zajišťuje prostorovou stabilitu elektrod. Nosným materiálem je opět dielektrikum. Výsledná odezva odpovídá vlivu jak citlivého materiálu, tak nosného dielektrika.

Interdigitální sensorový element je efektivním řešením pro zvýšení délky elektrod na omezené ploše. Vzor interdigitálních elektrod byl patentován Nikolou Teslou již v roce 1891 (4). Periodicky střídající se ploché elektrody vytvářejí vzor protilehlých hřebenů. Rozložení elektrod maximálně využívá plochu citlivého materiálu při dvourozměrném uspořádání.

Z rovinného uspořádání elektrod, jejich počtu, šířky, osové vzdálenosti a délky je možné stanovit výpočtem kapacitu C_0 před nanesením citlivé vrstvy. Pro použití s vrstvou citlivou k plynům je komplikované výpočtem stanovit výslednou kapacitu nebo vodivost. Důvodem je

obvykle nedefinovatelná tloušťka, případně nesouvislost citlivé vrstvy, její závislost na technologii nanášení. Prvotní pokusy byly prováděny s ID (interdigitální) senzorovou platformou BI2, která byla doposud základem pro senzory s vodivostním principem detekce plynů. Nosnou podložkou senzorové platformy BI2 je korund (Al_2O_3) odolný zvýšeným teplotám a chemikáliím.



Obr. 8 IDE substrát, 96 % Al_2O_3 , elektrody Ni, Ni-Cr, Au, (BI2 200 μm Tesla Blatná)

Elektrody jsou nanášeny napařováním ve stanovené tloušťce 400 nm. Tloušťka citlivé vrstvy se pohybuje v závislosti na metodě nanesení a opakovatelnosti v rozmezí 10 až 50 nm. K nehomogenitě nanesené vrstvy výrazně přispívá hrubost povrchu použité nosné podložky výrobce Elceram a.s. ($R_a = 0,25$ až $0,7 \mu\text{m}$) [5]. Hrubost nosné podložky v několika řádech překračuje tloušťku nanesené vrstvy citlivého materiálu. Běžně používanými metodami nanášení jsou například odstředivé lití (spin coating) a nástřík (air brush). Výsledná tloušťka vrstvy je závislá na mnoha parametrech, mimo jiné na druhu látky, použitém rozpouštědle, tenzi par rozpouštědla nad volným povrchem a teplotě při nanášení. Pro impedanční měření jsou určujícími parametry kapacita a vodivost. Jak bylo uvedeno v úvodu, současné metody vyhodnocení senzorové odezvy obvykle pracují pouze se změnou vodivosti. Vliv kapacity a vodivosti je z pohledu topologie senzoru protichůdným faktorem. Snížení vzdálenosti ID elektrod přináší na stejné ploše senzoru větší plochu elektrod. Důsledkem menší vzdálenosti je

vyšší kapacita a zároveň vyšší vodivost (30). Zvýšená vodivost protichůdně potlačuje měřitelnost odezvy relaxačních dějů.

$$C = \varepsilon \frac{S}{l} \quad G = \sigma \frac{S}{l} \quad (30)$$

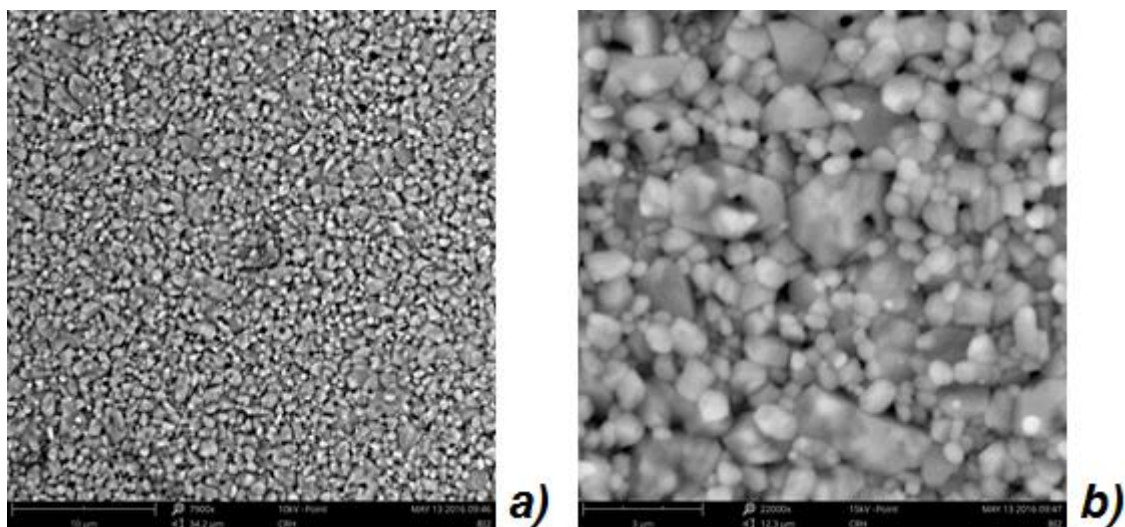
S [m^2] plocha

l [m] délka (vzdálenost elektrod)

G [S] vodivost

σ [$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$] konduktivita

Senzorová struktura je tvořena několika stavebními prvky. Základem pro tvorbu senzoru je nosná podložka. Zajišťuje mechanickou stabilitu senzoru, odolnost chemikáliím, dobrou adhezi pro elektrodové motivy, dostatečnou elektrickou pevnost, minimální vodivost a permitivitu. Nejčastěji používaným materiálem pro sensorové podložky jsou keramiky a polymerní folie.



Obr. 9 Korundový substrát v detailu, zvětšení a) 7900 x b) 22000 x

Experimenty byly prováděny v počáteční fázi za použití standardních sensorových platform BI2 (Tesla Blatná). Tyto sensorové platformy jsou používány k experimentům s citlivými materiály s vodivostním principem detekce zájmového plynu. Interdigitální elektrody jsou nanášeny na spékaný korundový substrát. Při vyhodnocení naměřených dat a vlivu měřicího řetězce byl zjištěn nepříznivý vliv korundové podložky. Vysoká relativní permitivita $\varepsilon_r = 9,5$ (při 1 MHz) nepříznivě ovlivňuje dielektrickou odezvu budícího signálu. Nevýhodou je i povrchová drsnost R_a v rozmezí 0,25 až 0,7 μm (Obr. 8). Při porovnání tloušťky

deponovaných citlivých vrstev (10 až 50 nm), je zrnitost o několik řádů vyšší. Vrstva naneseného citlivého materiálu je nesouvislá, s rozdílnou tloušťkou vrstvy v ploše senzoru. Výhodou materiálu je odolnost vysokým teplotám, vysoká tepelná a nízká elektrická vodivost, vysoká elektrická pevnost, rozměrová stabilita a mechanická odolnost. Popsané nedostatky nosné podložky byly důvodem ke změně materiálu. Vhodnými se pro tyto účely jeví materiály na bázi polymerních folií. Vykazují nižší relativní permitivitu, významně vyšší rovinnost povrchu.

4.1.1 Senzorový element na korundové keramice

Senzorová platforma BI2 (Obr. 8) vznikla na základě spolupráce TESLA Blatná a.s. [5,6] a Fakulty elektrotechnické ZČU v Plzni. Korundová nosná podložka byla vybrána z důvodu odolnosti chemikáliím a zvýšeným teplotám, dobré tepelné vodivosti a mechanické stability. Aktivní materiálem pro interdigitální elektrody byly kovy (Au nebo Pt). Jedná se o jemnozrný 96 % korundový (Al_2O_3) substrát tloušťky 0,64 mm s rozměry 9 x 6 mm. Na substrátu je pomocí metody lift-off naprášena dvojice interdigitálních elektrod (Au nebo Pt). Jako adhezní mezivrstva je použit NiCr (80:20) a Ni. Šířka elektrod je vyráběna ve škále 25, 100, 200 a 500 μm , šířka mezery odpovídá šířce elektrody. Tloušťka elektrod je 0,4 μm . Aktivní plocha interdigitálních elektrod je 4,1 x 4,1 mm. Geometrie elektrod byla optimalizována na základě předchozích experimentů s vodivostními senzory plynů. S označením KBI2C je dodávaná kombinovaná sensorová platforma doplněná o topný element a platinový adjustovatelný teplotní senzor (Pt) pasivovaný skelnou vrstvou.

Senzorová platforma BI2 (KBI2C) (Obr. 14) je základem pro vodivostní senzory plynů. Experimenty na obou platformách probíhají ve stejnosměrném zapojení nebo při frekvencích do 10^4 Hz. Z pohledu impedance měřených senzorů pro tyto frekvence můžeme považovat senzor na prvek měřicího obvodu se soustředěnými parametry. Dielektrické děje na povrchu a v objemu senzoru zahrnují pro stejnosměrná nebo střídavá měření (do 10^4 Hz) projevy migrační polarizace v objemu citlivé látky. Pokud chceme odstranit vliv migrační polarizace, volíme střídavé napájení s vhodnou vyšší frekvencí. Při stejnosměrném napájení může docházet díky dlouhotrvající migraci polárních částic k úplné degradaci v objemu celé vrstvy citlivého materiálu [1].

4.1.2 Senzorový element na polymerní folii

Alternativou ke korundové podložce jsou senzorové elementy vyráběné na podložce z polyethyltereftalátu (PET), polyethylenu (PE) nebo polyimidu (KaptonTM, DuPont). Výhodou je mechanická flexibilita, stabilita v širokém rozsahu teplot (-269 °C až 400 °C), odolnost mechanickému namáhání. Nevýhodou je citlivost na změny vlhkosti, ovlivňující dielektrické vlastnosti nosné podložky. Polyimid s $\epsilon_r = 3,4$ v suchém stavu je schopný absorbovat až 3 hmotnostní procenta vody. Relativní permitivita se s absorbovanými třemi procenty vlhkosti blíží desetinásobku oproti suchému stavu [5, 6]. K zamezení vnikání vlhkosti do objemu polyimidu se používá navalovaná tenká vrstva jiného polymeru. Tato dodatečná úprava je tenkou dielektrickou vrstvou, která tvoří rozhraní mezi materiály a vytváří dodatečnou bariéru přenosu náboje v senzorové podložce. Z tohoto důvodu je nutné ověřit vliv navalované mezivrstvy polymeru na výsledky spektrálních měření.

Dalším vhodným materiálem, především z důvodu nízké relativní permitivity $\epsilon_r = 2,3$, je polyethylen. Vhodná je forma HDPE, která se na rozdíl od prosté formy PE vyznačuje silnějšími mezimolekulárními silami a nízkým větvením řetězce, obecně označovaná jako vysokohustotní. S rostoucí hustotou polyethylenu se ale jeho relativní permitivita blíží 3. Z výběru vhodných materiálů byl dočasně vyřazen pro nedostatečnou tepelnou odolnost. Teplota technologické stabilizace uhlíkové pasty použité pro tvorbu interdigitálních elektrod je 130 °C a překračuje teplotu tání polyethylenu. V případě změny technologie stabilizace elektrodové vrstvy by byl polyethylen nejvhodnějším materiálem pro další experimenty. Pro prostý polyethylen (PE) je teplota tání 115 až 135 °C, pro vysokohustotní polyethylen (HDPE) je teplota tání 120 až 180 °C.

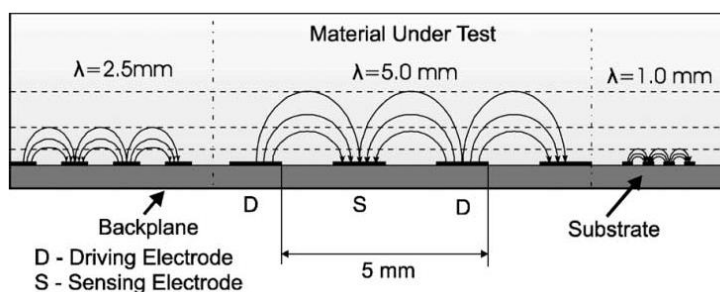
Pro experimenty byl kromě standardního korundového senzorového elementu BI2 použit senzorový element s nosnou podložkou z polyethyltereftalátu (PET) s $\epsilon_r = 3,6$ a teplotou tání 250 – 260 °C [5] a polyimidu (KaptonTM). Obě varianty polymerních podložek byly použity s elektrodovým motivem naneseným sítotiskovou technikou. Pro tvorbu elektrod byla použita uhlíková, případně stříbrná pasta. Po nanesení sítotiskovou metodou byl elektrodový motiv tepelně stabilizován. Technika sítotisku byla společná pro všechny polymerní podložky.

Vybrané polymery lze kombinovat s uhlíkovou elektrodovou vrstvou. Výhodou uhlíkové elektrody je odstranění přechodu kov - citlivá vrstva a potlačení katalytických příspěvků elektrody (např. Pt). Uhlíková elektroda zajišťuje pro dielektrická měření dostatečně vysokou

vodivost ve srovnání s očekávanou vodivostí citlivých materiálů. Polymerní materiály mají v porovnání s keramickými nižší odolnost chemikáliím a menší rozsah pracovních teplot.

4.2 Topologie sensorového elementu

Geometrické uspořádání senzoru má zásadní vliv na elektrické vlastnosti. Projevy dielektrických vlastností senzoru závisí nejen na celkové ploše interdigitálních elektrod a tloušťce citlivé vrstvy, ale také na tloušťce nosné podložky a elektrod. Vrstvení materiálů je doprovázeno jevy na rozhraní materiálů. Dochází k hromadění náboje na rozhraní mezi různými materiály. Vliv těchto (6) jevů lze částečně odstranit zvolením vhodné nosné podložky a vhodné rozteče elektrod. Hloubka vniku elektrického pole je úměrná rozteči elektrod [5]. Dosavadní aplikace citlivých vrstev vzhledem k požadované rychlosti odezvy nepřekračují tloušťku v řádu desetin mikrometru. Rozložení elektrického pole je deformováno vrstvami s rozdílnou schopností přenosu náboje a různou permitivitou použitých materiálů. Mimo nosné podložky a citlivé vrstvy se na výsledném rozložení elektrického pole podílí i vodivé elektrody a okolní atmosféra.



Obr. 10 Hloubka vniku v závislosti na geometrickém uspořádání elektrod v kolmém řezu [6]

Výsledné rozložení elektrického pole v rovině příčného řezu elektrodami je znázorněno na obrázku (Obr. 10). Skutečné rozložení elektrického pole může být deformováno rozhraními dielektrických vrstev. Relativní permitivita nosné podložky je typicky v rozmezí $2 < \epsilon_r < 10$, konduktivita $\sigma < 10^{-11} \text{ Sm}^{-1}$. Elektrické vlastnosti citlivé vrstvy jsou kompromisem mezi materiálem s požadovanou citlivostí k zájmovému plynu a technologickými možnostmi nanášení.

Hloubka vniku pro používané elektrodové motivy odpovídá rozteči, je v rozsahu desítek až stovek mikrometrů. Tloušťky vrstev citlivého materiálu odpovídají použité metodě nanášení, dosahují tloušťky v řádu desítek nanometrů. To znamená, že elektrické pole prostupuje celou citlivou vrstvou do atmosféry obklopující senzor. Výsledná interakce elektrického pole zahrnuje nejen objem citlivého materiálu, ale i děje probíhající na jeho povrchu.

Řešením pro zvýšení citlivosti na poli imaginární složky impedance je korekce geometrických rozměrů interdigitálních elektrod ve vztahu k parametrům nanášené citlivé vrstvy. K optimalizaci parametrů a dosažení maximální citlivosti senzoru jsou používány poměrné veličiny popisující geometrické rozměry interdigitálních elektrod [6,7]. Bezrozměrný metalizační poměr η určuje podíl dvojnásobné šířky elektrody w a osové vzdálenosti nejbližších elektrod stejné polaritě λ (31). Obrázek (Obr. 11) přináší jeho interpretaci s ohledem na další bezrozměrný parametr r (32), který je poměrem mezi tloušťkou nanesené vrstvy a osovou vzdáleností nejbližších elektrod stejné polaritě λ . Výsledkem je předpokládaná kapacita na plochu IDE [pF.cm⁻²].

$$\eta = \frac{2w}{\lambda} \quad (31)$$

$$r = \frac{h}{\lambda} \quad (32)$$

η [-] metalizační poměr

λ [m] osová vzdálenost elektrod stejného pólu

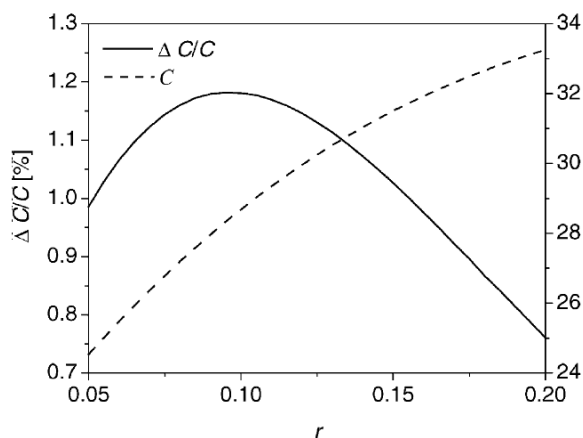
r [-] poměr mezi tloušťkou vrstvy a dvojnásobkem rozteče elektrod λ

w [m] šířka aktivní části elektrody (IDE)

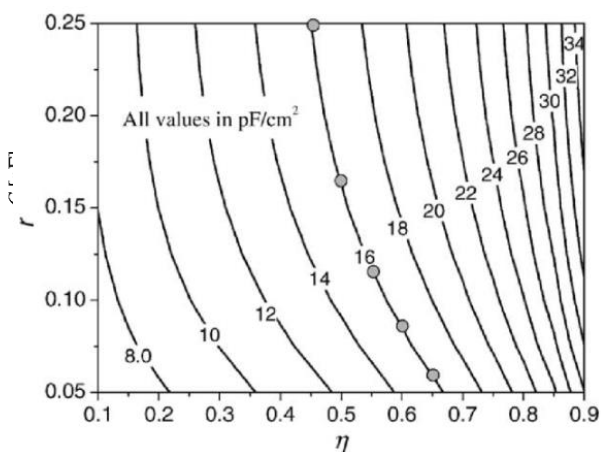


Obr. 11 Geometrie IDE [28]

V grafu (Obr. 12) s izoliniemi kapacity na jednotku plochy je interpretován vztah (32) pro parametry η a r . Součástí výpočtu jsou relativní permitivity nosné podložky, citlivé vrstvy a dvojnásobek rozteče elektrod.



Obr. 13 Jmenovitá kapacita senzoru a relativní změna kapacity senzoru v závislosti na tloušťce citlivé vrstvy s parametry: $\epsilon_s=3.15$; $\epsilon_l=5$; $A=2 \text{ cm}^2$; $\lambda=400 \text{ }\mu\text{m}$; $\eta=0.5$; $\Delta h/h=\Delta r/r=5\%$ [28]



Obr. 12 Graf kapacitní hustoty (pF/cm^2) funkce parametrů η a r , $\lambda=400 \text{ }\mu\text{m}$, $\epsilon_s=3.15$ and $\epsilon_l=5$ [28]

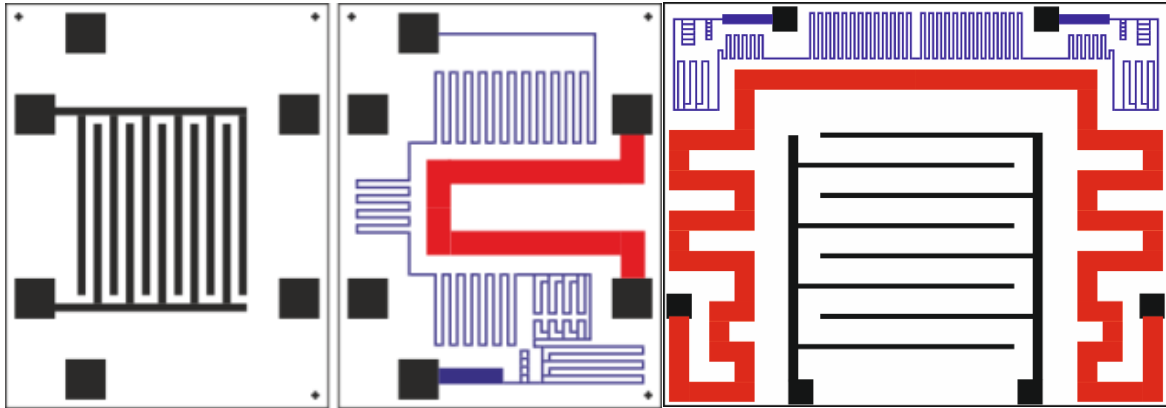
V grafu je viditelná souvislost mezi celkovou kapacitou a citlivostí senzoru (změna kapacity). Podmínkou výpočtu je zanedbání vlivu krajních prvků IDE, tj. dostatečně vysoký počet prvků. Optimalizace interdigitální struktury je dostupná v mnoha matematických softwarových aplikacích [6].

Z parametrů IDE elementu a teorie elektrických obvodů je možné předpokládat vlastnosti senzoru. Tyto předpokládané veličiny jsou důležité pro stavbu měřicího obvodu, především pro impedanční přizpůsobení prvků měřicího řetězce. Odezvu senzoru na zájmový analyt však hodnotíme jako změnu elektrických parametrů citlivé vrstvy. Změnu parciálního tlaku sledovaného plynu nebo jeho přítomnost ve sledované směsi plynů vyhodnocujeme jako poměrnou změnu měřené veličiny vzhledem k předchozímu ustálenému stavu. Hlavním zájmem při konstrukci interdigitálního sensorového elementu je jeho optimalizace po stránce impedančního přizpůsobení.

4.3 Stabilizace teploty sensorového elementu

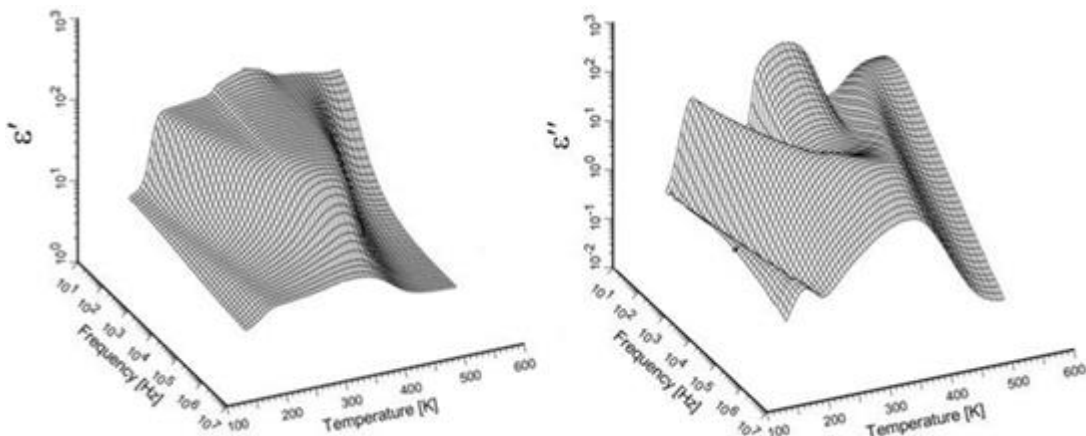
Desorpční rychlost je v další generaci sensorové platformy KBI2C (Tesla Blatná a. s.) s interdigitální elektrodovou strukturou urychlována dodávkou tepla. Jednostranný elektrodový motiv je doplněn na rubové straně korundového substrátu topným elementem s měřicím meandrem pro kontrolu dosažené teploty. Principiálně stejný sensorový element je na obrázku (Obr. 14). Motiv IDE je v tomto případě stejný. Topný a měřicí motiv je na stejné straně

podložky. Jednostranný element umožňuje montáž fixací rubovou stranou bez funkční vrstvy, oboustranný pak umožňuje snazší depozici citlivé vrstvy bez potřebného maskování topného elementu.



Obr. 14 Sensorový element KBI2C s topným meandrem (červeně), verze s oboustranným a jednostranným motivem [6]

Topný element je možné použít k řízenému vyhřívání nosné podložky nejen za účelem urychlené desorpce, ale také pro řízení teploty k dosažení optimálních podmínek pro měření. Jak bylo uvedeno v kapitole 1.5, podmínkami pro opakovatelnost měření jsou konstantní teplota a tlak ve sledované směsi plynů.



Obr. 15 Typické třírozměrné zobrazení závislosti komplexní permitivity v závislosti na frekvenci a teplotě. Příklad relaxačních dějů molekul vody v adsorpční vrstvě porézního materiálu [6]

Jiným přístupem je použití řízené změny teploty jako další nezávislé proměnné. Výstupem takového měření mohou být trojrozměrné grafy (Obr. 15) s proměnnými f , ϵ' (ϵ''), T . Tato grafická interpretace závislosti dielektrických vlastností na teplotě zobrazuje děje ve

zkoumané látce. K použitým grafům je nutné poznamenat, že v tomto případě jde o děje v pevné látce samotné, grafy jsou pouze ilustrací interpretace závislosti dielektrických dějů na teplotě (tepelných kmitech částic).

Závislost dějů v citlivé vrstvě senzorů plynů na teplotě je také předmětem patentu US4567475 A [6]. Autor na základě tvaru topné křivky ($V_H \approx T$) sleduje změnu citlivosti v závislosti na teplotě. Zlepšení citlivosti senzoru je spojováno s dynamikou změny teploty. Odezva senzoru není lineárně závislá na průběhu teploty, pro různé plyny dosahuje odezva maximum při různých teplotách. Průběh odezvy je závislý na průběhu topného napětí (pulz, pila, sinus apod.). Metoda je vhodná pro nalezení maximální odezvy senzoru v závislosti na teplotě, případně dynamice změny teploty při měření.

Z předchozích informací vyplývá zásadní vliv teploty pro dielektrickou spektroskopii. Podobně závisí změna odezvy na parciálním tlaku zájmového plynu v měřeném prostředí. Teplotu a tlak je nutné pro opakovatelnost měření udržovat konstantní nebo kontrolovaně řídit.

4.4 Návrh ID elektrodového motivu

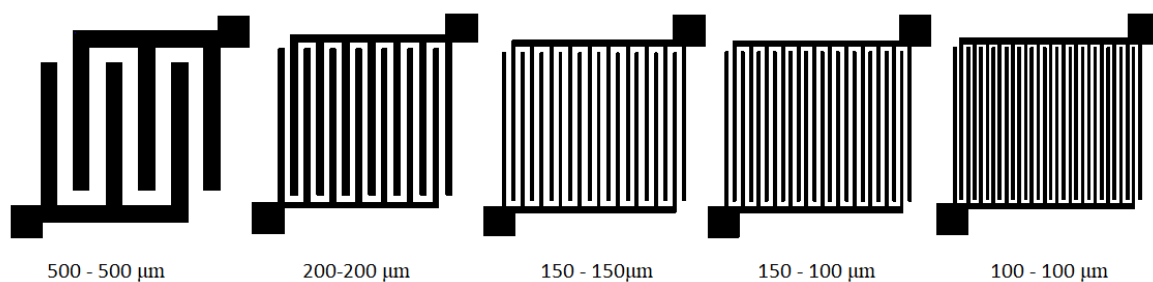
Pro další experimenty byla provedena změna topologie sensorové platformy. Původní řešení využívalo standartní sensorovou platformu BI2. Korundová nosná podložka byla vybrána na základě řady požadavků na materiálové vlastnosti, mezi nimi ale nebyl požadavek na vysokofrekvenční měření. V průběhu prvotních spektrálních měření s frekvencemi nad 100 MHz se projeví nedostatky korundové keramiky pro tato měření. Z důvodu vysoké permitivity, hrubosti povrchu a nevyhovujícího motivu interdigitálních elektrod, byly další experimenty s platformou BI2 ukončeny. Bylo použito řešení s nosnou podložkou z polyethylentereftalátu (PET) a polyimidu (KaptonTM) se systémem interdigitálních elektrod nanášených sítotiskem.

Navržený motiv interdigitálních elektrod zohledňuje požadavek na zvýšenou symetrii sensorové platformy. Sběrné elektrody a kontaktní plošky byly přemístěny uhlopříčně do protilehlých vrcholů elektrodového motivu. Tato úprava zohledňuje omezení vlivu fázového posuvu mezi jednotlivými prvky. Všechny signálové cesty mají geometricky stejně dlouhou vodivou dráhu. Změna elektrodového motivu omezuje vliv délky signálové cesty, která se stává srovnatelnou s vlnovou délkou budícího signálu pro frekvence nad 10^{10} Hz. Kontaktní plošky byly v souvislosti s návrhem měřicí cely a způsobem připojení sensorové platformy navrženy

v rozšířené ploše. Kontaktní plošky sensorové platformy byly přizpůsobeny použitým SMA koaxiálním konektorům (RADIALL, R125.414.000, [13]). Všechny spoje a kontakty použité u předchozí měřicí cely pro nízkofrekvenční měření byly odstraněny ze signálové cesty. Jediným kontaktem v měřicím řetězci je přechod z koaxiálního konektoru na kontaktní plošku sensorové platformy. Na (Obr. 16) je přepracovaný návrh interdigitálních elektrod.

Důvodem ke změně topologie sensorové platformy bylo omezení fázového posuvu při průchodu incidenční vlny interdigitálními elektrodami. Původní rozložení sběrných elektrod nebylo koncipováno pro požadované vyšší frekvence. Původní platforma BI2 je na (Obr. 8). Sběrné elektrody byly ukončeny kontaktními ploškami umístěnými na jedné straně sensorového elementu. Signálová cesta jednotlivými prvky hřebene nebyla stejné délky. Z tohoto důvodu dochází k fázovému posunu signálu mezi jednotlivými prvky interdigitálních elektrod.

Původní technologie výroby sensorové platformy BI2 metodou lift-off s naprášenou dvojicí interdigitálních elektrod (Au nebo Pt) a adhezni mezivrstvou NiCr (80:20) a Ni byla nahrazena levnější a dostupnější sítotiskovou metodou. Motiv interdigitálních elektrod je tisknut na polyethylentereftalátovou folii. Rozteč prvků interdigitálních elektrod byla navržena v řadě 100, 150, 200, 500 μm . Rozteč 100 μm je nejmenší možnou pro použití sítotiskové metody. Pro rozteče menší než 100 μm není možné použít metodu sítotisku.



Obr. 16 Návrh sensorových interdigitálních elektrod pro polymerní nosné podložky (šířka mezery - šířka elektrody)

Pro výrobu sensorových elementů byla použita uhlíková pasta (Graphene Ink, C2131121D3, GWENT Group) a pasta na bázi stříbra (silver paste DuPontTM, PE873). Následně byla prováděna stabilizace nanesené pasty při teplotě 130 °C. Výsledné interdigitální elektrody vykazují odpor 32 až 40 Ω v celé délce dráhy. Při ověřovacích spektrálních měřeních

bez citlivé vrstvy nebyla sledována změna vodivosti elektrodových cest ani po vystavení testovaným plynům (NH_3 , NO_2).

Změna topologie nemusí znamenat úplné řešení impedančního přizpůsobení a fázových posuvů sensorové platformy. Pro frekvence používané pro tato spektrální měření v řádu desítek GHz musíme senzor považovat za obvod s rozloženými parametry. Na hřebenové elektrodě dochází ke změně vodivých cest a jejich rozvětvení. Do podmínek návrhu interdigitálních elektrod vstupuje kromě definovatelných parametrů známých materiálů elektrod, nosné podložky a materiálů měřicí cely také citlivá vrstva. Široká paleta materiálů s rozličnými parametry (vodivost, permitivita) a jejich technologie nanášení, nedovoluje sensorovou platformu definovat jako univerzální. Pro obvody s rozměry blízcími se vlnové délce budícího signálu nelze použít běžnou klasifikaci parametry kapacity, indukčnosti a odporu. V obvodech tohoto typu je nutné uvažovat s rozložením těchto parametrů v objemu celého obvodu. Signálová cesta je ovlivněna nejen měřítkem času, ale i prostorovými souřadnicemi. Objemová nehomogenita ovlivňuje šíření signálu. Odezva změn v objemu zkoumaného obvodu může být prokazatelná ze spektrálních odezev testovaných sensorových elementů. Návrh sensorového elementu je proto jen částečným řešením celého testovacího obvodu.

Úkolem spektrálních měření je nalézt kombinaci citlivých materiálů a sensorových platforem s jednoznačnou odezvou na konkrétní analyzovanou směs plynů. Výsledky spektrálních měření jsou jen prostředkem k nalezení nových možností řešení detekce plynů. Spektrální měření jsou prostředkem k rychlému vytvoření přehledu o celé šířce měřeného spektra. Z výsledků zjištěných touto metodou, je možné vycházet při vývoji senzoru určeného pro konkrétní plyn a následně přizpůsobit parametry a materiály menší šířce frekvenčního pásma nebo konkrétní frekvenci. Jinými slovy, spektrální měření je jen prostředkem pro předběžnou analýzu celé šířky frekvenčního pásma, jenž je po technické stránce dostupné.

4.5 Citlivé vrstvy senzoru

Požadavky na vlastnosti citlivé vrstvy:

1. Selektivita k analyzovanému plynu s měřitelnou odezvou
2. Měřitelné odezvy na změnu koncentrace analytu
3. Vysoká rychlost odezvy na změnu koncentrace analytu
4. Stabilita parametrů citlivé vrstvy v čase

5. Technologická opakovatelnost nanášení citlivé vrstvy

Z krátké rekapitulace požadavků je patrné, že výběr vhodného materiálu citlivé vrstvy je pro výrobu senzorů plynů zásadní. Základním požadavkem je měřitelná změna parametrů, reflektující změnu koncentrace analytu. Vhodná je frekvenčně nebo časově závislá změna vodivosti anebo kapacity. Z pohledu struktury citlivé vrstvy se jedná o vazby molekul nebo atomů plynů na volná vazebná místa. Následkem vznikajících vazeb jsou uvolněné nebo navázané nosiče náboje nebo dochází ke změně velikosti nebo orientace dipólového momentu. S relativně širokou škálou možných scénářů interakce analytu s citlivou vrstvou přichází řada možných návrhů řešení při hledání vhodné látky pro citlivou vrstvu senzoru.

Rychlost reakce - odezvy senzoru na analyt a ustálení rovnováhy závisí mimo jiné na aktivační energii reakce. Energie vazby následně limituje reverzní proces (desorpce) při poklesu koncentrace analytu ve sledované atmosféře. Pro překonání energetické bariéry a urychlení reverzní reakce je nutno dodat produktům původní reakce energii vhodnou formou. Obvyklou variantou je dodání energie formou tepla nebo elektromagnetickým zářením s požadovanou vlnovou délkou. Desorpci je také možné urychlit snížením tlaku směsi plynů v prostoru senzoru. Odezvu senzoru je možné zvýšit zvětšením povrchu citlivé vrstvy při zachování objemu citlivého materiálu. Efektivnější je v tomto případě použití porézních materiálů typu celulózy [14] nebo alotropických nanoforem uhlíku (nanotrubky, grafen), případně materiálů s otevřenými póry.

Nanášení citlivých vrstev bylo doposud prováděno cestou depozice roztoků. Citlivá látka byla dispergována ve vhodných rozpouštědlech. Nanášena byla metodou nakapávání (drop coating), ponořováním (dip cating), odstředováním (spin coating), nástřikem (airbrush spray coating), metodou přímého tisku vrstev (aerosol jet printing). Poslední uvedená metoda je spojena se sofistikovaným zařízením. V současnosti probíhá intenzivní implementace metody do výroby citlivých vrstev. Všechny metody spojuje nanášení v kapalném stavu. Parametry citlivé vrstvy jsou definované nejen vlastnostmi interdigitálních elektrod, ale také požadovanou vodivostí a tloušťkou vrstvy. Výsledné vlastnosti jsou experimentálně stanoveny. Vliv na výslednou strukturu vrstvy má použité rozpouštědlo (rychlost odpaření), koncentrace nanášené látky v rozpouštědle (výsledná tloušťka vrstvy) a samotná metoda nanášení (mechanické vlivy). Podmínky nanášení a použité materiály mají zásadní vliv na výslednou kapacitu ale i vodivost sensorového elementu.

4.6 Nanášení citlivých vrstev

Hodnoty fyzikálních parametrů citlivých vrstev je možné v omezeném rozsahu přizpůsobit požadavkům měřicího obvodu. Plocha nanášené vrstvy citlivého materiálu ovlivňuje úroveň odezvy sledovaného plynu, tloušťka může výrazně ovlivnit dynamiku odezvy senzoru. Pro spektrální měření na senzorech plynů vstupuje do komplexu ovlivnitelných vlastností kromě vodivosti také změna dielektrických parametrů citlivé vrstvy. Při depozici citlivého materiálu bylo využito ověřených postupů pro nanášení citlivých vrstev senzorů s vodivostním principem [15]. Spolu s návrhem topologie elektrod vytváří citlivá vrstva technologický rámec pro přizpůsobení vlastností senzoru požadavkům měřicího řetězce.

Depozice citlivého materiálu na sensorovou platformu je klíčovou operací při přípravě sensorového elementu. Důležitou vlastností je tloušťka vrstvy. Ta ovlivňuje nejen základní měřitelné parametry, ale především rychlost odezvy na změnu parciálních tlaků ve směsi plynů. Z hlediska vodivostního principu tloušťka vrstvy úzce souvisí s rychlostí přenosu náboje mezi povrchem senzoru a elektrodovým systémem. Z hlediska imaginární složky impedance je to především vliv adsorbované vrstvy na povrchu citlivé vrstvy. Žádoucí vlastností citlivé vrstvy je její homogenita. Nanášený roztok je disperzí citlivého materiálu a rozpouštědla, které se po depozici odpařuje. Pomalé odpařování rozpouštědla spolu se smáčivostí povrchu může zapříčinit unášení dispergovaného materiálu a vytváření aglomerátů dispergovaného materiálu do míst s nižší rychlostí odpařování. Aglomeráty pak vytváří místní nehomogenity s rozdílnými parametry, přemost'ují zbytek sensorové plochy vyšší vodivostí a nižší dielektrickou odezvou. Smáčivost povrchu je dána rozdílem povrchové energie nosné podložky senzoru a rozpouštědla v disperzi. Nízkou povrchovou energii můžeme zvýšit očištěním povrchu sensorové podložky rozpouštědly nebo povrchem ošetřit plasmatickým výbojem. Tloušťku výsledné vrstvy je možné řídit rychlostí odpaření rozpouštědla nebo metodou nanášení. Vhodnou metodou je odstředivé nanášení (spin coating). Sensorová platforma řízeně rotuje v přípravku, disperze je nanášena nakápnutím. Přebytečný materiál je odstředivou silou odstraněn z povrchu sensorové platformy. Tloušťka výsledné vrstvy se pohybuje v rozmezí jednotek až desítek nanometrů, v závislosti na vlastnostech disperze a velikosti odstředivé síly. Pro nanášení citlivé vrstvy je uváděné množství dalších technik. Při přípravě sensorových platforem pro spektrální měření byla pro tuto práci použita pouze ověřená metoda odstředivého lití.

Pro ověření vlivu uhlíkových elektrod na změnu vlhkosti ve sledované směsi plynů byla použita depoziční technika Aerosol JET. Depoziční zařízení Aerosol JET firmy OPTOMECH

bylo využito pro selektivní pokrytí uhlíkových elektrod vytvářených z uhlíkové pasty sítotiskovou metodou funkcionalizovanými uhlíkovými nanotrúbkami. Zařízení využívá tvorby jemného aerosolu v pneumatickém nebo ultrazvukovém atomizéru. Aerosol JET umožňuje použít nízkoviskózní inkousty na bázi kovů, uhlíkových nanočástic a řadu dalších materiálů. Pro přenos a zaostření proudu unášeného aerosolu je používán dusík. Ten zároveň působí jako inertní médium. Vysoce homogenní aerosol je touto metodou selektivně nanášen v tenké vrstvě na sensorovou platformu. Umožňuje pokrýt vytvořené elektrody tenkou vrstvou, ale také přímo nanášet samotné elektrody z vodivých disperzí na standardní sensorové podložky použité pro tuto práci.

5 Měřicí řetězec

5.1 Měřicí cela

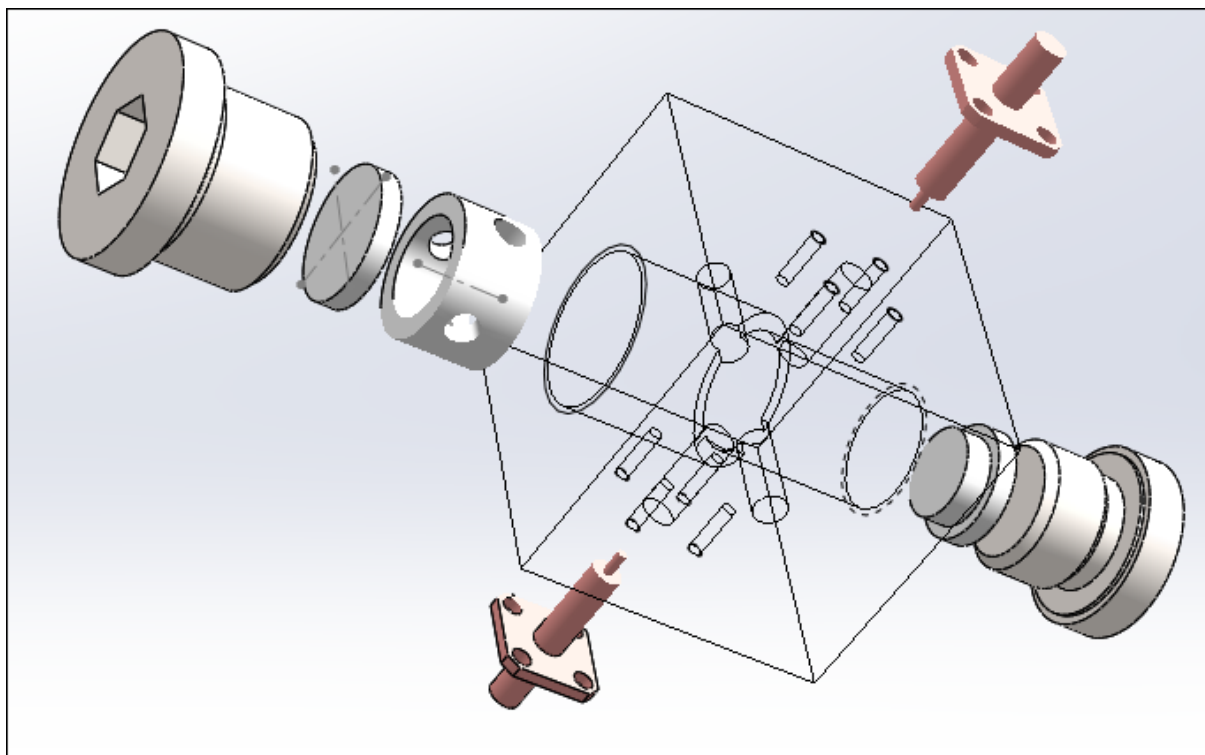
Nedílnou součástí měřicího řetězce je měřicí cela. Měřicí cela je zařízením pro oddělení měřené směsi plynů od okolní atmosféry. Zajišťuje fixaci sensorového elementu. Umožňuje vhodným způsobem kontaktovat sensorový element.

Hlavními požadavky na konstrukci byly:

1. mechanická podpora sensorové platformy a SMA konektorů.
2. odstínění rušivých vnějších elektromagnetických polí
3. plynotěsný uzavřený prostor cely sensorové platformy
4. odolnost materiálů vůči použité směsi plynů
5. snadné vkládání vzorků

Díly cely jsou v rozložení na obrázku níže (Obr. 17). Vnější obal cely (drátový model zobrazení) je vyroben z nerezové oceli DIN 1.4305 - AISI 303. Vnější obal cely zajišťuje mechanickou podporu všech použitých dílů, má zvýšenou odolnost korozivním plynům a zajišťuje stínění vloženého vzorku proti vnějším elektromagnetickým polím. Uzávěry se závity M20 a M16 jsou standardními uzávěry hydraulických systémů s těsnícím kroužkem v hlavě uzávěru z chemicky odolného materiálu Viton™ (Chemours Company). Vnitřní vložená cela je tvořena ze třech dílů polytetrafluorethylenu (PTFE) a zabraňuje styku ocelového těla cely s testovanou směsí plynů. Vnitřní PTFE cela je přímo vystavena styku s aplikovanou směsí plynů. Střední díl z polytetrafluorethylenu je opatřen kruhovými prostupy pro SMA konektory a pro přívod testované směsi plynů. SMA konektory (RADIALL, R125.414.000) s PTFE dielektrikem prostupují z vnějšího prostředí ocelovým obalem cely a vnitřním PTFE obalem do měřicího prostoru. Konektory SMA jsou v jedné ose umístěny na protilehlých stranách měřicí cely. Přívod měřené směsi plynů a její odvod je zajištěn prostřednictvím flexibilních PTFE trubek. Kontakt sensorové platformy s konektory SMA je zajištěn přímým dotykem s kontaktními ploškami sensorové platformy. Přítlak zajišťuje spodní uzávěr. Výměna vzorku probíhá uvolněním spodního uzávěru včetně PTFE podložky vzorku a vložením nové sensorové platformy. Následně je dolní uzávěr zašroubován do těla cely a měřený vzorek kontrolovaně ustaven. Horní uzávěr slouží k vizuální kontrole správnosti umístění měřeného vzorku. Oddělení kovových částí od měřených plynů je zajištěno PTFE ($\epsilon_r = 2,1$) vložkou

tvořenou třemi díly. Zároveň tato vložka zajišťuje oddělení elektrodového motivu od vodivých částí měřicí cely a snížení parazitní příčné kapacity.

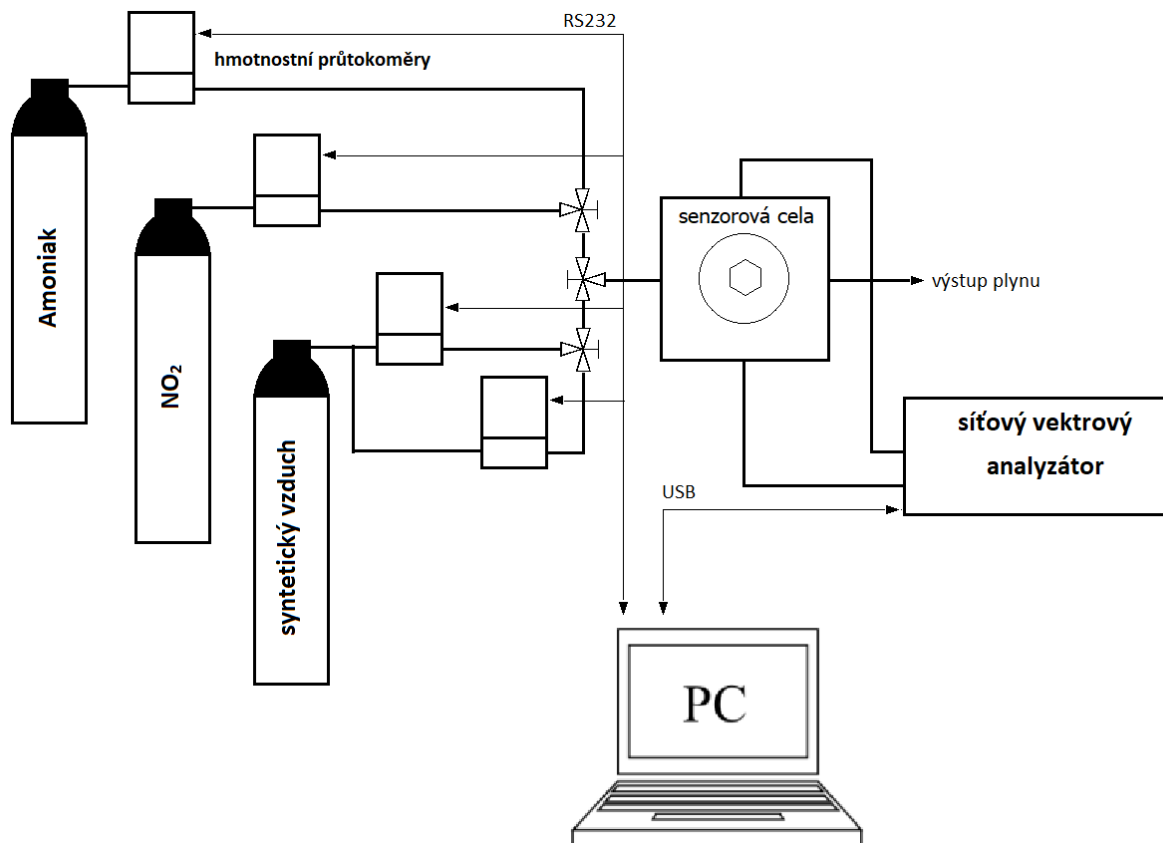


Obr. 17 Měřicí cely v rozložení dílů

Po kompletaci cely byla provedena série ověřovacích testů s posouzením vlivu jednotlivých dílů na celkovou odezvu měřicí cely. Výsledná spektra neodhalila zásadní vliv postupně vkládaných jednotlivých dílů měřicí cely. Přepracováno bylo stínění SMA konektorů v místě průchodu vnitřním obalem z PFTE, jež vykazovalo nedostatky v oblasti připojení na senzorovou platformu. Další testy se týkaly senzorových platforem bez nanesené citlivé vrstvy.

5.2 Schéma zapojení experimentu

Měřicí řetězec sestává z plynové části a obvodu spektrálního vektorového analyzátoru. Plynová část je tvořena sestavou tlakových lahví se syntetickým vzduchem, kalibrační směsí 100 ppm NO₂ se syntetickým vzduchem a kalibrační směsí 1000 ppm NH₃ se syntetickým vzduchem. Dodávka testovací směsi z tlakových lahví je řízena hmotnostními průtokoměry (Smart Track 100 Series). Testovací směs prochází měřicí celou při zachování konstantního průtoku.



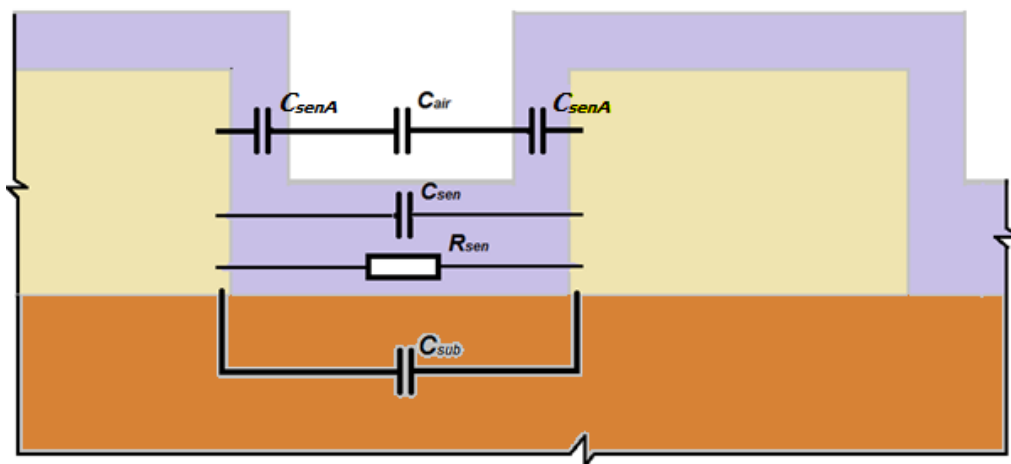
Obr. 18 Zapojení experimentu se spektrálním vektorovým analyzátozem LeCroy SPARQ 4002

Síťový vektorový analyzátor ROHDE&SCHWARZ ZVB8 (300 kHz - 8GHz) LeCroy SPARQ 4002 (DC – 40 GHz) je v zapojení s dvěma bránami připojen k sensorové cele impedančně přizpůsobeným kalibrovaným vedením.

Hlavní součástí měřicího řetězce je samotný sensorový element. Na rozdíl od zbytku měřicího řetězce, od sensorového elementu očekáváme závislost sledovaných vlastností na parametrech atmosféry obklopující sensorový element.

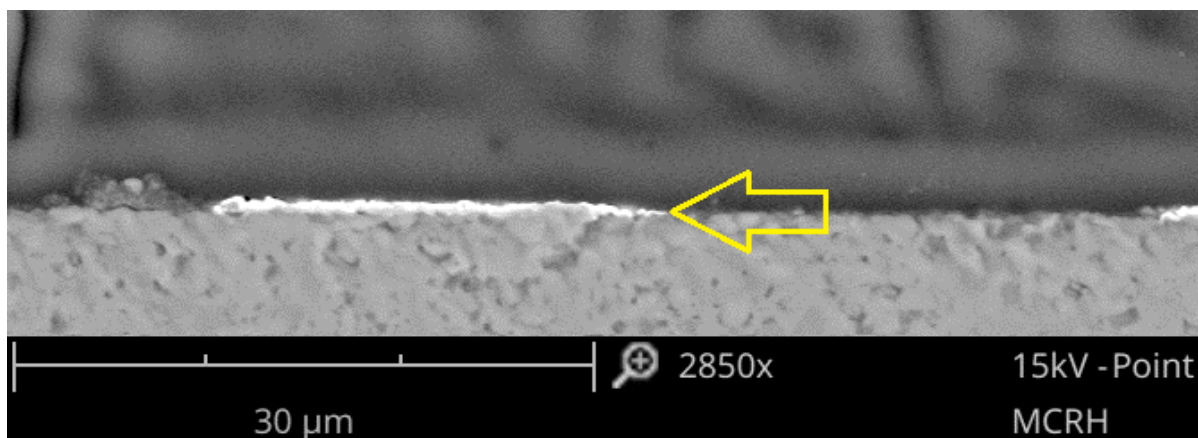
5.3 Struktura senzoru plynu, vliv materiálů na měřitelné parametry

Pro podrobnější rozbor teoretických vlastností sensorové IDE struktury a vlivu jednotlivých materiálů je použito zjednodušující náhradní schéma vložené do idealizovaného zobrazení řezu senzorem (Obr. 19).



Obr. 19 Řez sensorovou platformou v kolmém směru k elektrodám, zobrazení prvků náhradního schématu

Ze zjednodušeného náhradního schématu je možné posuzovat vliv jednotlivých prvků sensorové platformy na výslednou odezvu na budící signál. S rostoucí frekvencí však nelze zjednodušené schéma se soustřednými parametry použít. Pro vlnové délky blížíící se rozměru senzoru je nutné uvažovat s rozloženými parametry v objemu senzoru. Tuto skutečnost však není možné promítnout do náhradního schématu.



Obr. 20 Snímek rozhraní sensorového elementu BI2 25 μm v řezu kolmo na ID elektrodu, zvětšeno 2850x: nosná podložka (96 % Korund, Elceram a.s.) a Pt elektroda (světlá část), na snímku je viditelná nehomogenita vrstvy elektrody a její nestejná tloušťka

Na obrázku (Obr. 19) je zobrazený řez substrátem v idealizovaném poměru. Zobrazený řez substrátem neodpovídá skutečným poměrům rozměrů elektrod, ani citlivé vrstvy a nosné podložky. Pro ilustraci skutečných poměrů je možné porovnat idealizovaný stav (Obr. 19) s fotografií řezu sensorovou platformou BI2 (Obr. 20).

Popsané metody nanášení elektrod, v tomto případě naprašování, neumožňují vytvářet elektrody idealizovaného tvaru (Obr. 21). Elektrody použitých rozměrů kopírují nerovnosti nosné podložky, hrany nejsou kolmé na podložku, hrana elektrody není ideálně ostrá, rezidua elektrodového materiálu kontaminují prostor mezi prvky elektrod. Idealizované pasivní prvky představují převažující vlastnosti senzoru. Reálné vlastnosti senzoru jsou souborem mnoha jevů, jejichž komplexní odezva na budící signál je deformována především nedefinovatelným rozptylem na nehomogenitách sensorové platformy. Zájmovými prvky jsou změny kapacitních projevů (C_{sen}) a změny odporu citlivé vrstvy (R_{sen}) v závislosti na změně parciálních tlaků měřené směsi plynů.

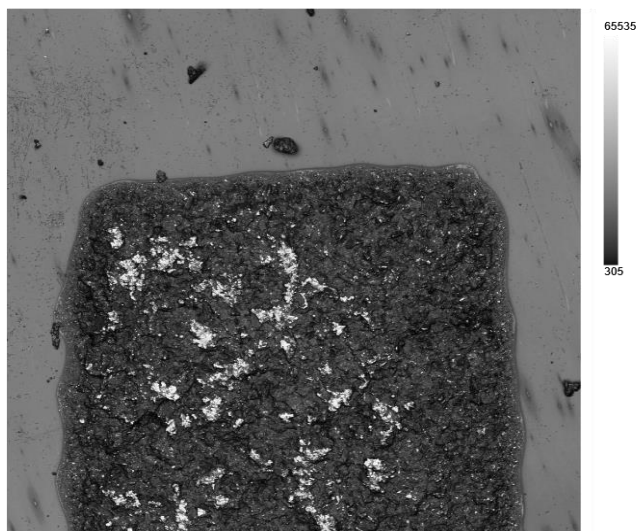
Paralelně řazená kapacita C_{sub} nahrazuje kapacitu substrátu. Tato kapacita je nejvýznamnějším příspěvkem ke sledované kapacitě citlivé vrstvy. V konkrétních frekvenčních pásmech lze předpokládat překryv odezvy substrátu v kolizi s odezvou citlivé vrstvy. Korundový substrát tvoří ze 4 % objemu nespecifikované přísady pro zlepšení zpracovatelnosti keramické suspenze [16]. Tyto přísady znamenají další nehomogenitu v použité keramice a lze předpokládat její dopad do frekvenčního spektra. Pro podložky senzoru můžeme vyloučit vliv objemového odporu, rezistivita materiálů vykazuje vysoké hodnoty ve srovnání s ostatními materiály (Tab. 1).

Tab. 1 Vlastnosti materiálů pro sensorové podložky [16,17,18,19]

Vybrané vlastnosti materiálů sensorových podložek	relativní permitivita [-] (1MHz)	ztrátový činitel [-](1 kHz)	elektrická pevnost [kV.mm ⁻¹]	povrchová rezistivita [Ω.m ⁻²]	objemová rezistivita [Ω.cm]
AL ₂ O ₃ (Korund)	9,5	< 150 x 10 ⁻⁴	14	x	1 x 10 ¹¹
polyimid (Kapton)	3,4	18 x 10 ⁻⁴	22	1 x 10 ¹⁶	1 x 10 ¹⁸
polyethylentereftalát (PET)	3,0	20 x 10 ⁻⁴	17	1 x 10 ¹³	1x 10 ¹⁴
polyethylen (PE)	2,3	1-10 x 10 ⁻⁴	28	1 x 10 ¹³	1 x 10 ¹⁸

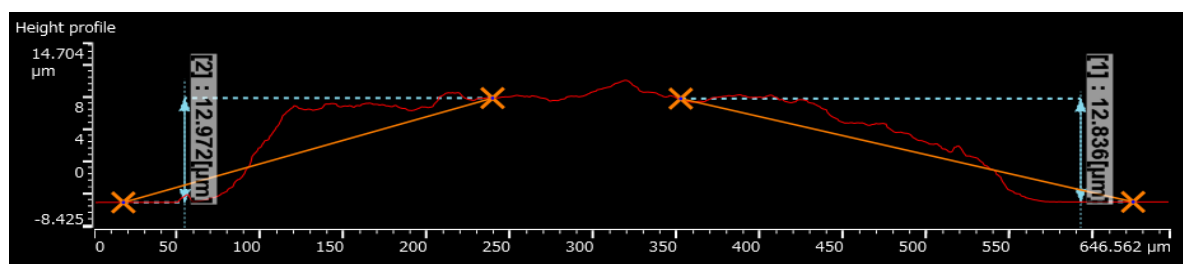
Dalšími prvky jsou sériově řazená kapacity C_{sen} a C_{air} nahrazující geometrický vliv uspořádání elektrod a vliv tloušťky citlivé vrstvy. S rostoucí vzduchovou mezerou mezi prvky elektrod klesá vliv sériové kombinace kapacit (30). Z principu použitých metod nanášení materiálu citlivé vrstvy, můžeme předpokládat způsob rozložení citlivého materiálu na elektrodách a v mezerách mezi nimi. Rovnoměrně rozloženou vrstvu v mezerách mezi elektrodami a na vodorovných a kolmých stranách elektrod můžeme pro většinu metod

nanášení vyloučit. Rovnoměrné vyplnění mezer mezi prvky elektrod můžeme předpokládat pouze u metody odstředivého lití.



Obr. 21 Zvětšená uhlíková elektroda nanesená sítotiskem, PET podložka se zbytky uhlíkové pasty

Dalším faktorem ovlivňující vlastnosti senzoru je použitý poměr pevné složky a ředidla při přípravě roztoku kapalné fáze citlivého materiálu před aplikací a její výsledné rozložení po odpaření rozpouštědla v profilu IDE elementu.

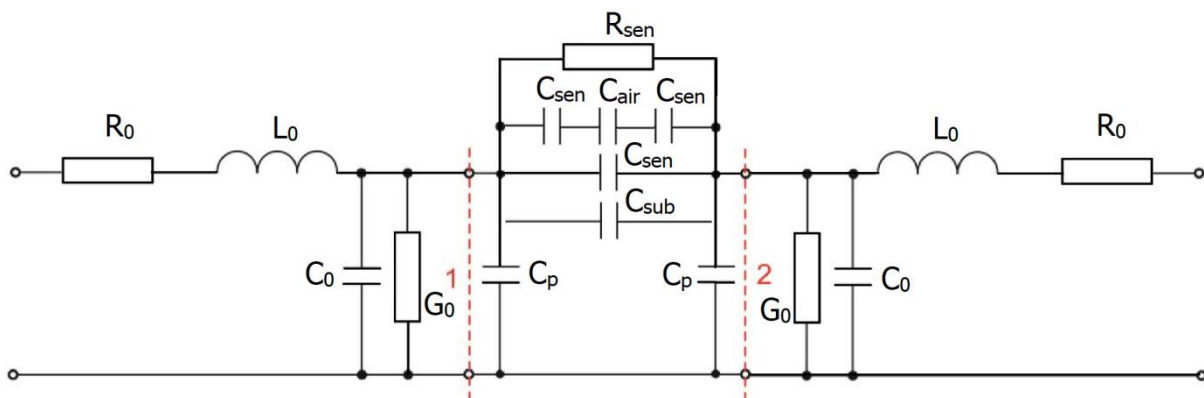


Obr. 22 Profil uhlíkové elektrody, profil v kolmém řezu. Podložka PET s uhlíkovou pastou, sítotisk

Pro tenkovrstvé aplikace citlivých materiálů vstupuje do náhradního obvodu senzoru vliv povrchové drsnosti korundové keramiky R_a v rozmezí 0,25 až 0,7 µm [16]. Vliv drsnosti folií PET, PE a polyimidu můžeme v porovnání s keramickými podložkami vyloučit (Obr. 21).

Citlivý materiál s tloušťkou nanesené vrstvy řádově nižší než je hrubost povrchu zaplňuje porézní povrch nerovnoměrně. To předurčuje nerovnoměrnou distribuci dipólového momentu.

Tvorba motivu interdigitálních elektrod pomocí sítotisku přináší další nejistoty do měřicího řetězce. Na obrázku (Obr. 21) je viditelné množství drobných částic nanášené pasty. Tyto částice tvoří potenciální nehomogenity na povrchu sensorového elementu. Jedná se o náhodný jev s nejistou distribucí v ploše sensorové podložky. Je tedy možné očekávat podobně jako v případě nerovností hran elektrod (Obr. 22) disperzi parametrů sensorových platform v průřezu celé produkce. Na obrázku (Obr. 22) je příčný řez elektrodou z uhlíkové pasty. Z profilu je patrné nerovnoměrné rozložení tepelně stabilizované pasty. S klesající šířkou prvku elektrody (zobrazená je 500 μm) bude vliv nerovností narůstat v kontextu s šířkou elektrody. Důvodem je stejná metoda a technické parametry nanášení, všechny IDE motivy jsou součástí jedné tiskové masky.



Obr. 23 Náhradní schéma měřicího řetězce

Na obrázku (Obr. 23) je zjednodušené náhradní zapojení měřicího řetězce s prvky se soustředěnými parametry. Část mezi naznačenými bránami 1 a 2 představuje sensorovou platformu připojenou k impedančně přizpůsobenému vedení. Odezva dielektrické polarizace měřeného senzoru je složená z několika vzájemně souvisejících složek. Pevnou součástí je odezva substrátu znázorněná kapacitou C_{sub} . Změna polarizace citlivé vrstvy je hlavní složkou změn ve frekvenční nebo časové doméně. Tato by měla být nejsilnější odezvou na změny parciálních tlaků plynů v měřené směsi. Odezva je složená z příspěvků dějů probíhajících v objemu, na povrchu, na rozhraních elektrod a sensorové podložky. V objemu citlivé vrstvy a podložky lze předpokládat migraci nábojových nosičů, orientaci permanentních dipólů a vznik

indukovaných dipólu. Projevy všech složek polarizace jsou frekvenčně závislé. Vliv pomalejších dějů s rostoucí frekvencí klesá, přestávají ovlivňovat polarizaci. S rostoucí frekvencí klesá reálná složka permitivity. Imaginární ztrátová část permitivity se projevuje maximy v charakteristických frekvenčních pásmech. Druhou nejsilnější odezvou reflektující změny při měření je styk citlivého materiálu s okolní atmosférou. Sériově řazené kapacity C_{sen} a C_{sub} jsou schématickým vyjádřením změn na povrchu citlivé vrstvy. Samozřejmou součástí náhradního schématu musí být vyjádření objemové, případně povrchové rezistivity citlivé vrstvy. Pro nízké frekvence zanedbatelné příspěvky parazitních kapacit a svodů získávají s rostoucí frekvencí na významu.

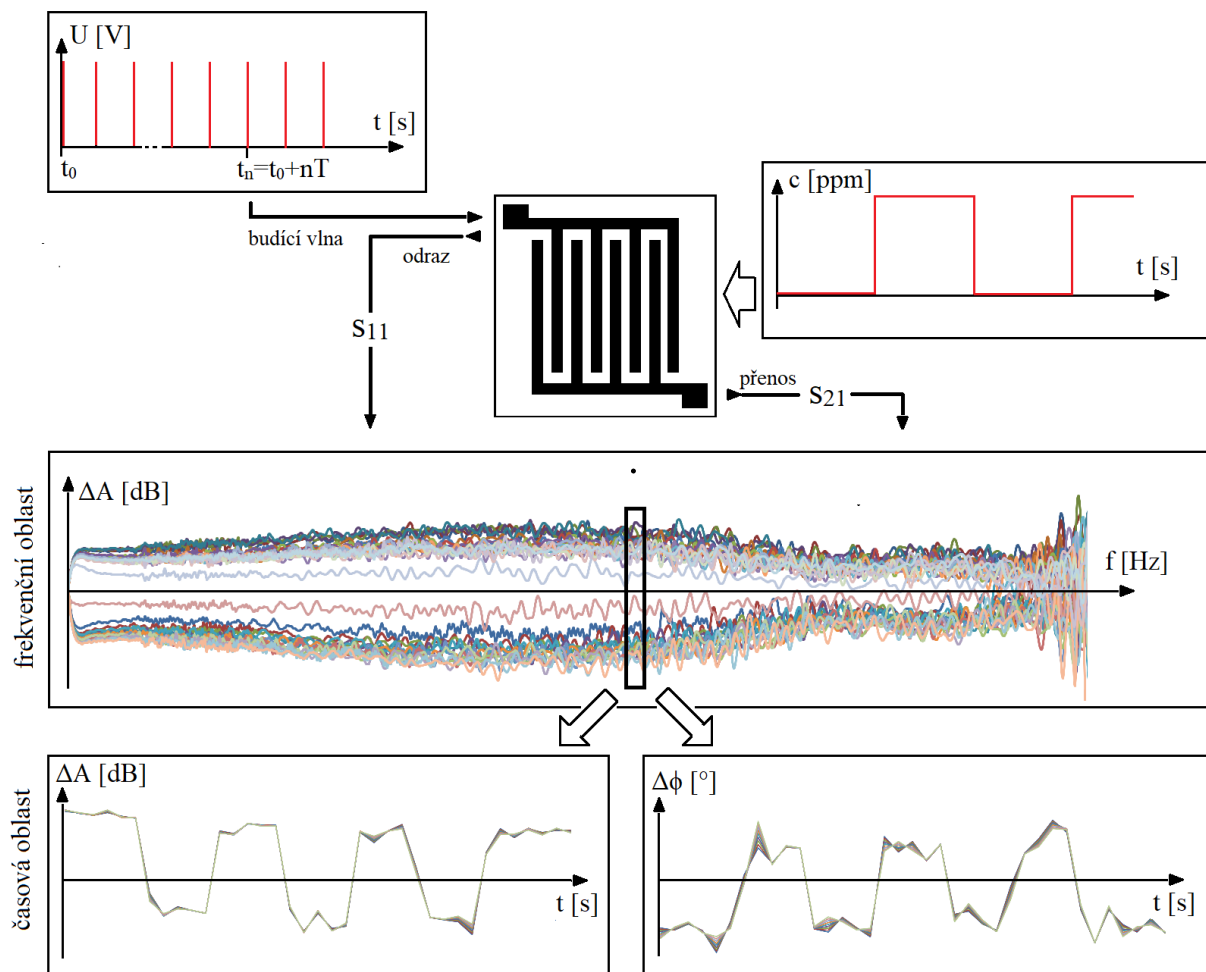
Senzorový element je souborem materiálových přechodů. Se změnou frekvence se uplatňují vlivy rozhraní různých materiálů. Dielektrická spektroskopie může být prostředkem pro vysvětlení jednotlivých experimentálních výsledků. Kromě příspěvku sledované citlivé vrstvy se uplatňují polarizace součástí měřicího řetězce, které nelze z konstrukčního hlediska dosud vyloučit:

1. přechod citlivá vrstva/elektroda ve formě akumulace náboje na rozhraní s kovem
2. vliv dielektrických vlastností nosné podložky elektrod
3. náboj na rozhraní heterogenních systémů

Na heterogenním rozhraní citlivé vrstvy (polymer, oxid kovu apod.), nosné podložky (keramika, sklo, polymer apod.) a elektrody vznikají vlivem rozdílné koncentrace a pohyblivosti nosičů oblasti s nahromaděným nábojem a vyčerpané oblasti. Zdrojem volných nosičů je jejich vstříkování z elektrod v místě styku s citlivými materiály nebo nosnou podložkou. Děj popisujeme jako vstříkování elektronů z katody a extrakci na anodě (tu je také možné interpretovat jako vstříkování děr z anody). Následkem je nerovnoměrné rozložení intenzity elektrického pole v rovině kolmé k materiálovému rozhraní.

5.4 Kontext podmínek a vyhodnocení spektrálních měření

Vstupními podmínkami experimentu (Obr. 24) jsou vzorkovací pulzy budícího generátoru (levý horní graf) a časová řada změn koncentrace testovacího plynu (c [ppm]), (pravý horní graf). V centrální části je schematicky zobrazená senzorová platforma se vstupem budící vlny a měřenými odezvami s_{11} a s_{21} . Výsledná spektrální odezva ve frekvenční oblasti (graf uprostřed) pokrývá celé měřené spektrum.



Obr. 24 Kontextové zobrazení experimentu

Závěrečná interpretace ve složkách komplexního útlumu zobrazuje odezvu ze zvoleného frekvenčního pásma v časové řadě (změna amplitudy útlumu vlevo dole a změna fázového úhlu vpravo dole). Odpovídající časový rámeček složek změny komplexního útlumu prokazuje závislost odezvy senzoru na změně koncentrace sledovaného plynu.

6 Experimentální část

První fáze spektrálních měření probíhala na standardní sensorové platformě BI2. Ověřovací měření byla započata na samotné platformě bez nanesených citlivých vrstev. Měření probíhala jako referenční, za použití referenčních plynů (NO_2 a NH_3) ve směsi se syntetickým vzduchem nebo suchý vzduch s řízenou změnou relativní vlhkosti. Ověřena byla opakovatelnost výsledků měření ve vztahu k parametrům sensorových platforem BI2. Vyhodnocen byl vliv rozteče interdigitálních elektrod (Obr. 26) a vliv materiálu nanesené citlivé vrstvy (Obr. 27) na spektrální odezvu. Sledován byl rozptyl měřených parametrů v závislosti na frekvenčním spektru. Měřicí řetězec sestával ze síťového vektorového analyzátoru, propojovacího vedení, měřicí cely a senzoru (Obr. 18).

Měřicí cela umožňuje vložení, kontaktování a expozici senzoru skokovými změnami koncentrace použité plyné směsi. Průtok plyné směsi je regulován na požadovanou koncentraci pomocí řízených hmotnostních průtokoměrů. Testovací směs vzniká řízeným mísením syntetického vzduchu a zájmového plynu nebo ve druhé variantě řízenou vlhkostí.

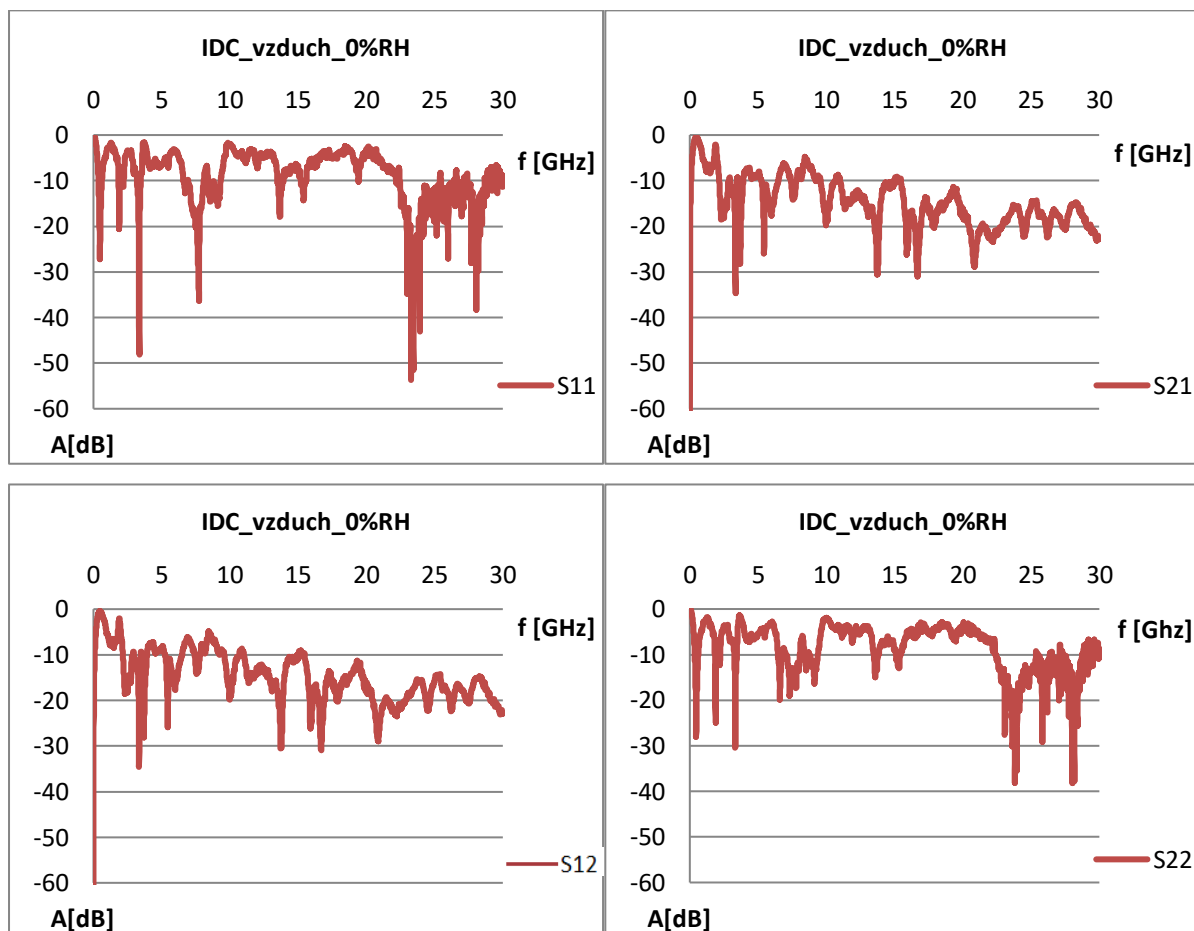
Účelem bylo ověření:

1. vlivu geometrie elektrod a nosné korundové keramiky
2. opakovatelnosti s více senzory z jedné výrobní série
3. analýzy frekvenční odezvy bez citlivé vrstvy

Výsledky jednotlivých měření vektorovým síťovým analyzátozem byly ukládány ve formátu úplné S matice. Bylo použito zapojení sensorové platformy s dvěma bránami. Pro každou složku S matice je zaznamenán útlum a fázový úhel pro frekvence ze zvolené řady. Frekvenční spektrum je ohraničeno zdola nulovou hodnotou a shora zvolenou nejvyšší frekvencí. Pro účel této práce byla zvolena horní frekvence 30 GHz. Tato hodnota je maximem technických parametrů měřicí cely a použitých SMA konektorů testovaného obvodu. Jednotlivé frekvence ve spektru výsledků měření jsou lineárně rozloženy na zvoleném rozsahu 0 – 30 GHz. Celkem se pro zvolenou přesnost měření jedná o 16 000 bodů.

Testovaná sensorová platforma je v zapojení se dvěma bránami vektorového síťového analyzátoru (Obr. 5) Ověřována byla symetrie testované sensorové platformy v zapojení s dvěma bránami. Typický příklad průběhu útlumu budícího signálu a odražené části spektra

budícího signálu na platformě BI2 je zobrazen (Obr. 25) ve výsledné S matici. Parametr útlumu A [dB] je vyneseny v závislosti na frekvenci. Závislost fázového posuvu na frekvenci není zobrazena. Pro měření je vyžadována reciprocita a symetrie dvojbranu, v tomto případě je dvojbranem měřená sensorová platforma. Vyžadovaná symetrie a reciprocita je vyjádřením nejen stavu přechodu mezi kontakty sensorové platformy a koaxiálním konektorem SMA měřicího přípravku, ale také stavu samotné sensorové platformy. V duchu těchto parametrů je vyžadována technologická příprava sensorových platforem, mimo jiné zajištění homogenity materiálů v objemu sensorové platformy.



Obr. 25 S matice sensorová platforma BI2 100 μm bez citlivé vrstvy, syntetický vzduch 0 % RH

6.1 Parametry S matice, postup vyhodnocení

Příkladem výstupu vektorového analyzátoru je (Obr. 25). Zobrazuje amplitudy útlumu pro jednotlivé složky S matice dvojbranu. V experimentech se senzory plynu je očekávaná symetrie a reciprocita v odezvě senzoru. Ty jsou významnými podmínkami pro opakovatelnost měření. Vyhodnocení těchto parametrů probíhá za použití matematického aparátu. Zobrazená

matice S parametrů je pouze ilustrační, parametr s_{11} a s_{22} je ve viditelném nesouladu. Příčina může být v ve stavu kontaktů senzové platformy v měřicí cele nebo nehomogenity v nanášených vrstvách citlivého materiálu a elektrod.

Základní funkcí spektrálního vektorového analyzátoru je poskytnout data pro vyhodnocení frekvenčních oblastí, ve kterých dochází ke změně měřitelných parametrů senzoru v reakci na změnu koncentrace nebo přítomnost sledovaného plynu.

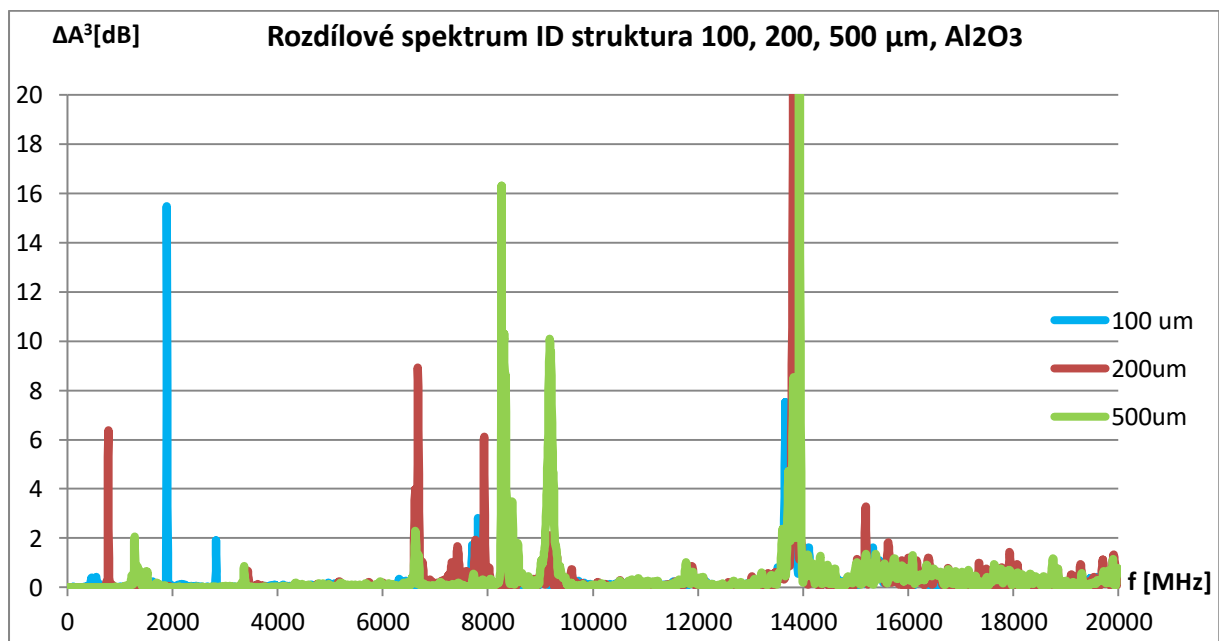
Z důvodu jednotnosti experimentů a možnosti srovnávacích zobrazení byl vytvořen jednotný rámec pro všechna následující měření. Parametry spektrálního vektorového analyzátoru LeCroy SPARQ 4002 (DC – 40 GHz) umožňují ve specifikovaném frekvenčním rozsahu provést jeden vzorek s délkou cyklu měření včetně výpočtu za 58 ± 2 sekundy. Při použití cyklického ukládání dat spektrální odezvy se časová opakovatelnost měření blíží 60 sekundám. Změny složení testovací směsi plynů probíhaly v pěti minutových cyklech. Pro každý cyklus bylo zaznamenáno pět úplných spektrálních měření. Testovací směs plynů sestávala ze syntetického vzduchu v první pětiminutové expozici a směsi syntetického vzduchu s NH_3 (50 ppm) nebo NO_2 (10 ppm) po dobu následujících pěti minut. Druhou variantou bylo střídání syntetického vzduchu s vlhkostí 0 a 80 % RH v pětiminutových cyklech. Jeden experiment pro jednu senzorovou platformu byl složen z časové řady 35 spektrálních průběhů. V této řadě proběhly 3 expozice testovacím plynem a 4 expozice syntetickým vzduchem.

Grafické vyhodnocení následujících experimentů probíhalo zobrazením odchylky od průměrné hodnoty útlumu v každé konkrétní frekvenci, v tomto případě pro řadu 16000 hodnot frekvencí. Průměrná hodnota je vytvořena z 35 hodnot útlumu z časové řady experimentu pro konkrétní frekvenci. Následující grafy zobrazují míru změny útlumu v časové řadě experimentu. Výhodou použití odchylky od průměrné hodnoty pro každou konkrétní senzorovou platformu je odstranění rozptylu hodnot mezi jednotlivými senzorovými platformami. Hodnocena je míra změny, ne hodnota měřené veličiny. Vyhodnocení probíhá na formátu časové řady změn složení testovacího plynu.

6.2 I. fáze, experimenty s korundovou nosnou podložkou

První fáze experimentů probíhala na platformě BI2 s podložkou z korundové keramiky. Hlavním úkolem bylo vyhodnocení vlivu základních parametrů sensorové platformy na celý měřicí řetězec. Sledován byl vliv rozteče ID na výskyt rezonančních vrcholů a vývoj útlumu a odrazu budící signálu v souvislosti s topologií sensorové platformy. Současně s těmito úkoly bylo prováděno měření za účelem vyhodnocení vlivu připojení sensorové platformy do měřicího řetězce. Získané informace o problémech s propojením impedančně přizpůsobeného vedení a konektorů se sensorovou platformou byly použity při návrhu a výrobě měřicí cely pro druhou fázi experimentů. Z původního propojení kontaktů sensorové platformy se SMA konektory byl odstraněn nestíněný a impedančně nepřizpůsobený úsek vedení. Konektory byly na základě vyhodnocení pokusů umístěny v jedné ose a jsou v celé délce opatřeny přizpůsobeným stíněním. Sensorová platforma byla na základě provedených experimentů hodnocena jako celek z pohledu použitých materiálů a interdigitálního motivu.

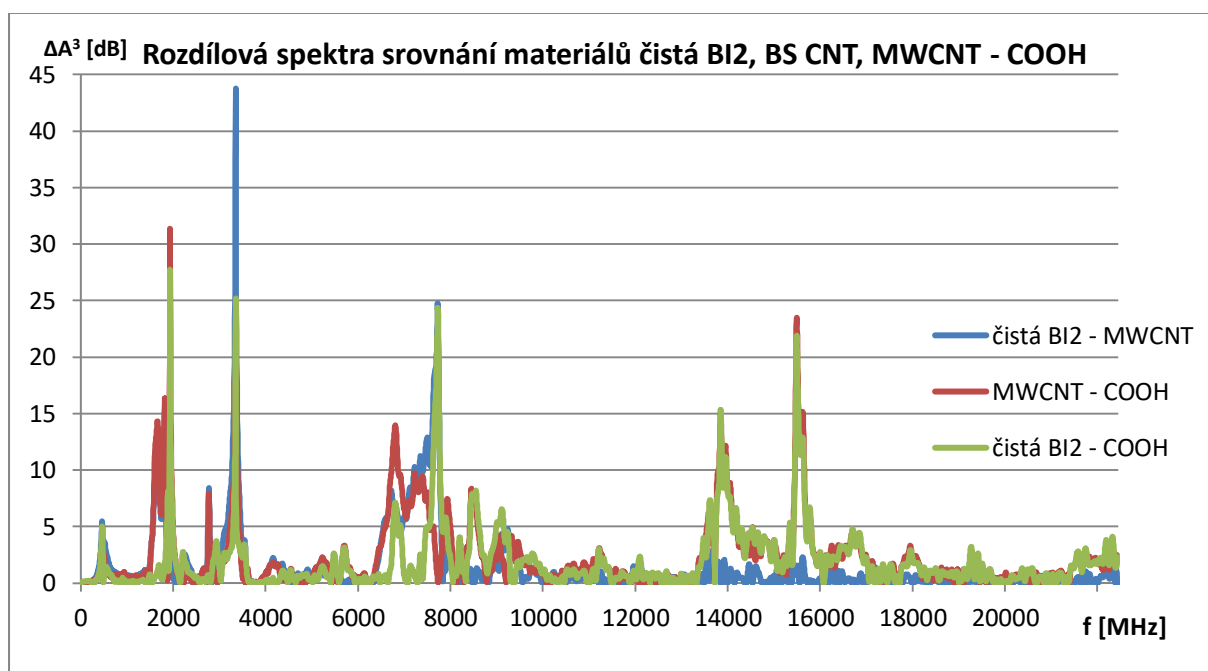
Počáteční spektrální měření zahrnovala především srovnávací vyhodnocení vlivu rozteče elektrod a vlivu nanesených vrstev citlivého materiálu. Graf (Obr. 26) zobrazuje rozdílová spektra pro jednotlivé rozteče interdigitálních elektrod použité sensorové platformy BI2. Z výsledků je zřejmý posun typických rezonančních oblastí pro jednotlivé rozteče IDE a vliv geometrického uspořádání elektrod na povrchu korundové nosné podložky.



Obr. 26 Srovnání rozdílových spekter sensorové platformy s roztečí elektrod 100, 200 a 500 μm

Graf (Obr. 27) srovnává rozdílová frekvenční spektra sensorových platforem BI2 s roztečí interdigitálních elektrod 100 μm . Srovnávány jsou frekvenční spektra pro použité citlivé materiály víceštěnných uhlíkových nanotrubic (Multiwall carbon nanotube – MWCNT) a MWCNT funkcionalizovaných skupinou COOH [20]. Ze zobrazených frekvenčních spekter je patrný dopad deponovaného materiálu citlivé vrstvy uhlíkových nanotrubic. Změny nastávají jak v reálné (12) tak imaginární (13) složce impedance měřených sensorů. Z výsledku rozdílových spekter je patrný vliv geometrického uspořádání IDE BI2. Výrazné píky v grafu (Obr. 27) korespondují s píky v grafu (Obr. 26) bez citlivé vrstvy.

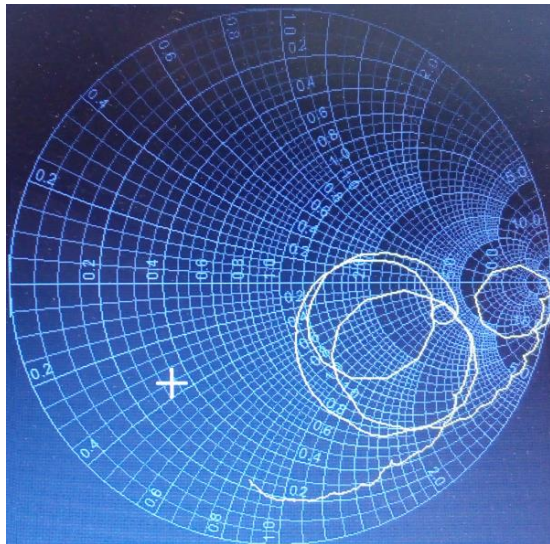
V dalších měřeních byly použity komerční uhlíkové nanotrubice od firmy Brewer Science (BS) s označením CNTRENE C 100 LM. Jedná se o kombinaci SWCNT (75 %) a DWCNT s MWCNT (25 %). Na povrchu nanotrubic je nekovalentně přes π - π vazby navázána molekula pyrenu funkcionalizovaná třemi SO_3H skupinami a jednou NH_2 aminoskupinou. Dle předchozích zjištění [20] je tato modifikace CNT vhodná pro detekci NH_3 a zaručuje velmi dlouhou stabilitu připravené vodní disperze. Ověřené byly aplikace připravené disperze více než jeden rok po dispergaci. Kombinace jednostěnných a víceštěnných nanotrubic vykazuje relativně dobrou citlivost vůči amoniaku a zároveň lepší dynamické vlastnosti oproti samotným SWCNT [15].



Obr. 27 Rozdílová spektra s_{21} sensorové platformy BI2 100 μm . Srovnání použitých citlivých vrstev BS CNT a MWCNT funkcionalizovaných skupinou COOH

Ze Smithova diagramu (Obr. 28) můžeme interpretovat nedostatky v impedančním přizpůsobení měřicího řetězce. Významné rezonanční vrcholy jsou patrné již při relativně nízkých frekvencích. Část nedostatků odpovídá vlivu sensorové platformy BI2. Rezonanční vrchol v nejnižších frekvencích je možné ztotožnit s impedančně nepřizpůsobeným připojením sensorové platformy k SMA konektorům.

Spektra v grafech (Obr. 26 a Obr. 27) jsou odezvou útlumu přenosu a odrazu měřeného signálu. Další proměnnou poskytující informaci o dějích na sensorové platformě je fázový úhel a frekvenční posun. Změny na sensorové platformě jsou vyjádřeny komplexní odezvou tří neoddelitelných proměnných. Děje probíhající na povrchu a v objemu citlivé vrstvy jsou z pohledu chemických reakcí popsány dynamikou vzniku a trvání vazby mezi částicemi, s výslednou rovnováhou mezi produkty a reaktanty (ustálený stav). Změna koncentrace neprobíhá skokově, stejně tak neprobíhá skokově ustálení reakcí citlivé vrstvy na sledovaný plyn. Skutečná měřitelná odezva na změnu koncentrace jednotlivých složek směsi plynů je časově závislá. Spektrální měření probíhá vzorkováním v čase $t_0 + T$. Perioda T potřebná pro jeden měřicí cyklus je pro použitý spektrální analyzátor (LeCroy SPARQ 4002) 58 ± 2 sekundy. Perioda měření je omezena požadovanou přesností měření a šířkou frekvenčního pásma.

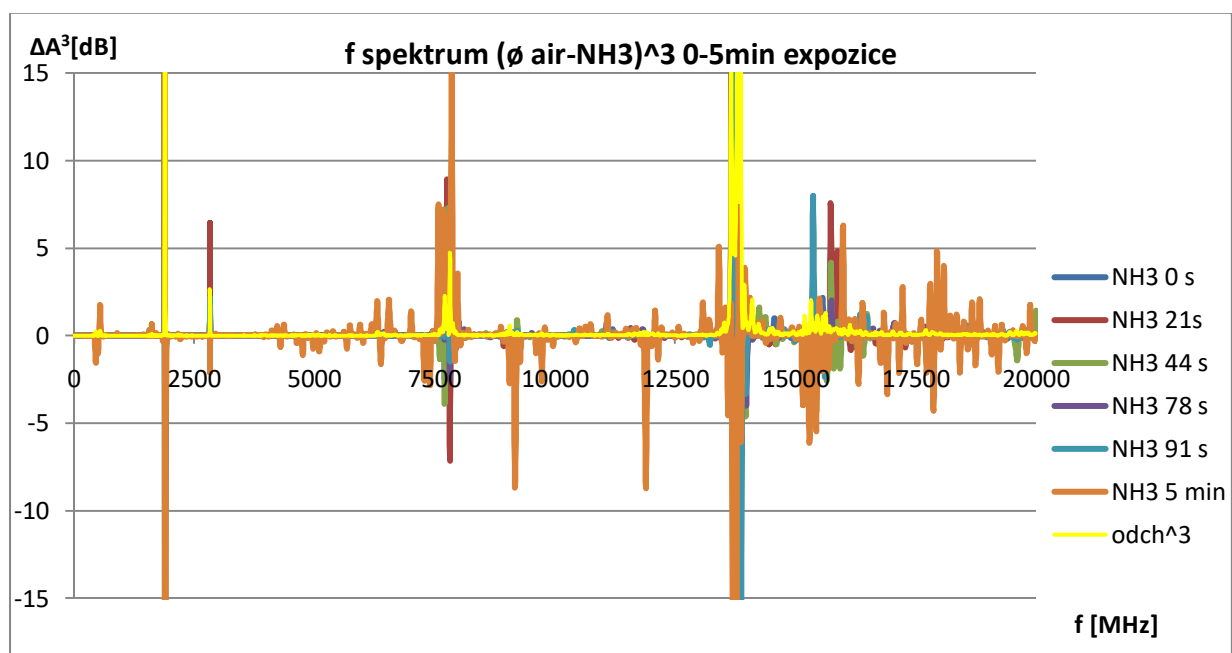


Obr. 28 Smithův diagram, sensorový element BI2, následek impedančního nepřizpůsobení a vliv permitivity korundové podložky

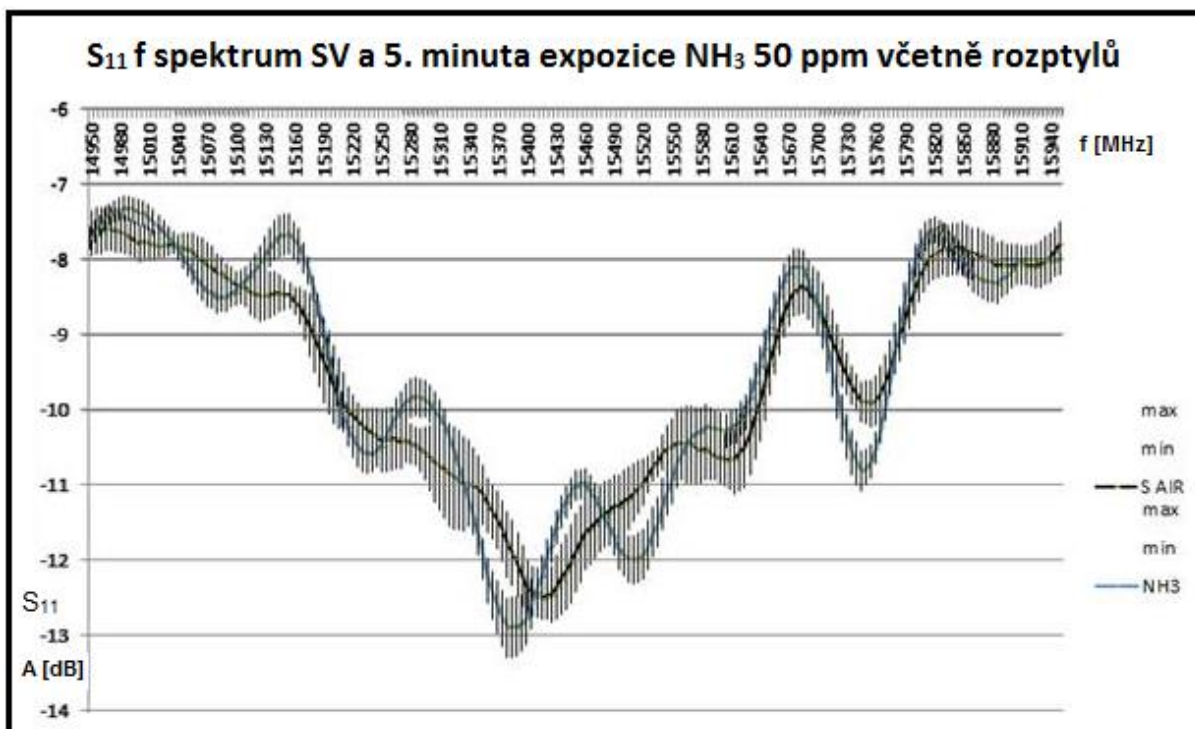
Časová řada naměřených výsledků byla shledána jako nedostačující pro detailní přehled reakce senzoru. Perioda měřicího cyklu umožňuje pouze hrubý monitoring dynamiky reakce citlivé vrstvy na změnu koncentrace sledovaného plynu. Příkladem reakce citlivé vrstvy na

sledovaný plyn je použita senzorová korundová platformu BI2 s roztečí IDE 100 μm . Sledovaným plynem bylo 50 ppm amoniaku ve směsi se syntetickým vzduchem. Interval měření je zdola omezen délkou měřicího cyklu síťového vektorového analyzátoru. V tomto případě byla přesnost měření snížena, důvodem byla zkrácená perioda a přesnost měření spektrálního analyzátoru.

Z výsledného grafu spektrální odezvy je patrný vývoj hodnoty amplitudy a posun frekvence v rámci doby expozice. V grafu je použita třetí mocnina pro zdůraznění extrémů, se zachováním přírůstku nebo úbytku útlumu v parametru s_{21} . Pro zpřehlednění je použita průměrná hodnota ze všech měření v tomto experimentu, zobrazen je pouze rozdíl v konkrétní frekvenci v závislosti na expozici sledovaným plynem. Graf je doplněný o zobrazení relativní odchylky (žlutě). Tato hodnota referuje o frekvencích, kde dochází k rozptylu hodnot bez ohledu na to, zda se jedná o expozici sledovaným plynem nebo jen syntetickým vzduchem. Tyto oblasti s výraznou odchylkou odpovídají úzkým maximům charakteristickým pro senzorovou platformu BI2 bez citlivé vrstvy v ustálených podmínkách.



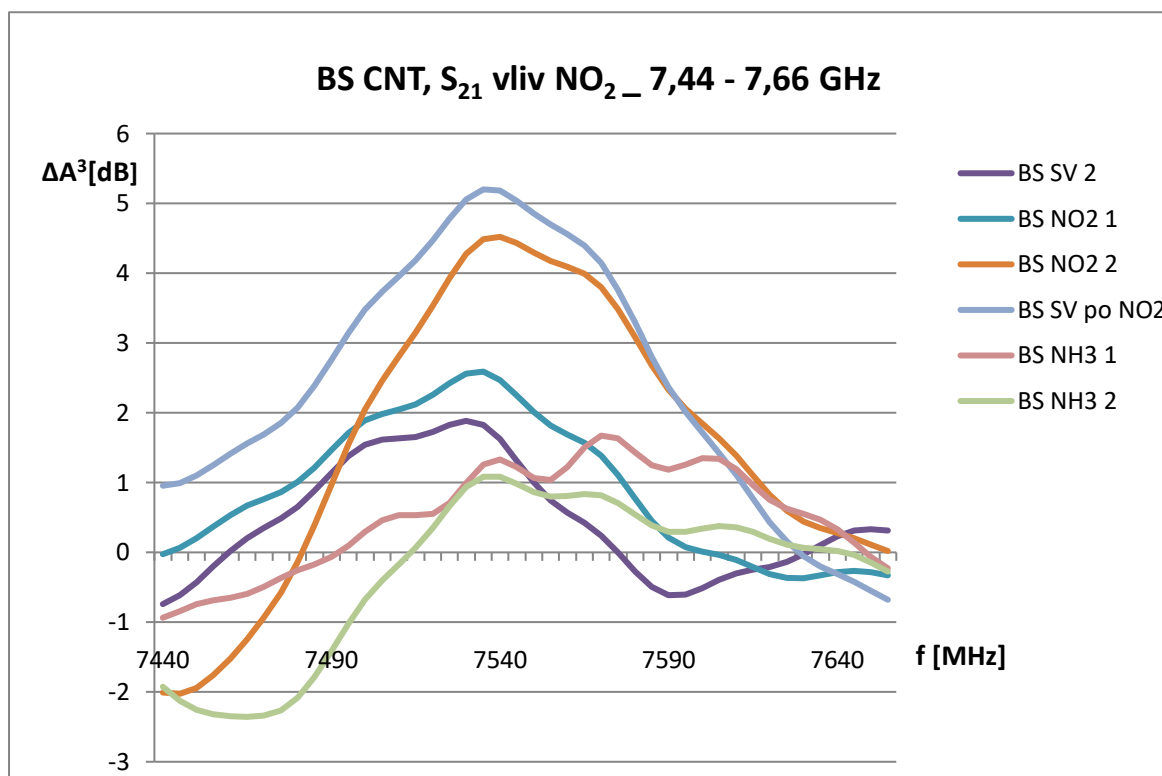
Obr. 29 Rozdílové spektrum s_{21} třetích mocnin změny útlumu, platforma BI2 100 μm , časová řada se syntetickým vzduchem / 50 ppm NH_3 , rozptyl hodnot v časové řadě žlutě



Obr. 30 Detail expozice syntetický vzduch / 50 ppm NH_3 , doplnění o rozptyly při dané frekvenci

Na obrázku (Obr. 30) je interpretace naměřených dat při standartní expozici směsí syntetického vzduchu s 50 ppm amoniaku a srovnávací expozici pouze syntetickým vzduchem bez amoniaku. Jedná se o frekvenční pásmo z grafu (Obr. 29). Interpretace dat z tohoto měření je zpracována s úmyslem poskytnout bližší pohled na změny probíhající při spektrálních měřeních. Měření probíhalo za cyklického střídání po dobu 55 minut. Křivky jsou zobrazením průměrných hodnot a jsou doplněny rozptylem ze všech expozic v daném experimentu pro danou směs plynů. Oblasti bez průniku rozptylů s nebo bez NH_3 představují frekvenční pásma, kde je možné identifikovat přítomnost NH_3 . Obrázek (Obr. 30) je zobrazením stejných dat jako na obrázku (Obr. 29), liší se jen rozdílnou grafickou interpretací naměřených dat.

Další příklad odezvy na změnu složení testovací směsi plynů je na obrázku (Obr. 31). Uhlíkové nanotrubičky vyráběné firmou Brewer Science (BS) reagují na expozici NO_2 snížením útlumu. Následná expozice 50 ppm amoniaku vrací spektrální odezvu do původního rozmezí. Řada těchto parciálních odezev odpovídá frekvenčním pásům s výskytem částečných rezonancí ve spektrálním průběhu útlumu, parametru S_{21} . Vysvětlením může být nestabilita těchto rezonancí zapříčiněná změnou vodivosti nebo dielektrických vlastností materiálů sensorové platformy. Tyto změny jsou interpretovány z pohledu zkoumaného náhradního schématu jako změna parametrů jednotlivých prvků náhradního zapojení.

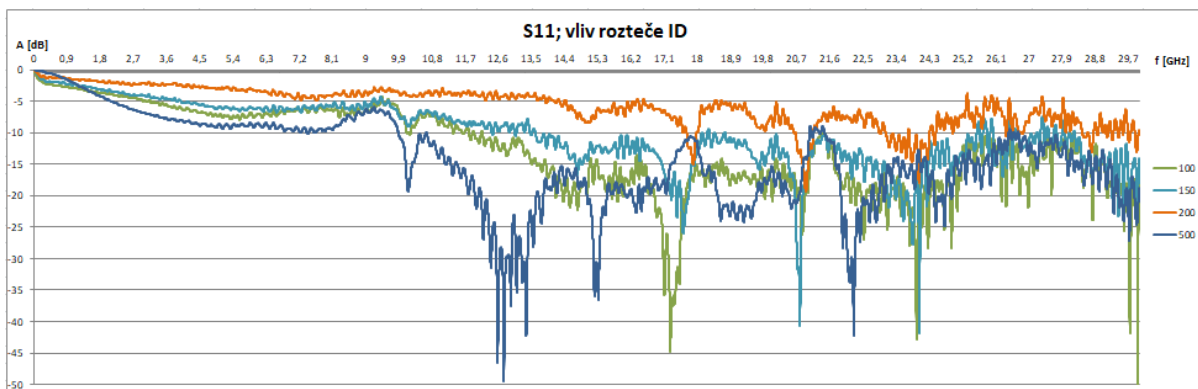


Obr. 31 Detail spektrální odezvy BS CNT na NO₂ a NH₃, lokální maximum odezvy na NO₂

Změny probíhající v časové řadě spektrálních měření v odezvě na změnu složení testovací směsi plynů můžeme charakterizovat jako změnu útlumu (růst i pokles) nebo změnu frekvence částečných rezonancí nebo, jak bude uvedeno dále, různou dobu ustálení fázového posuvu a ustálení útlumu.

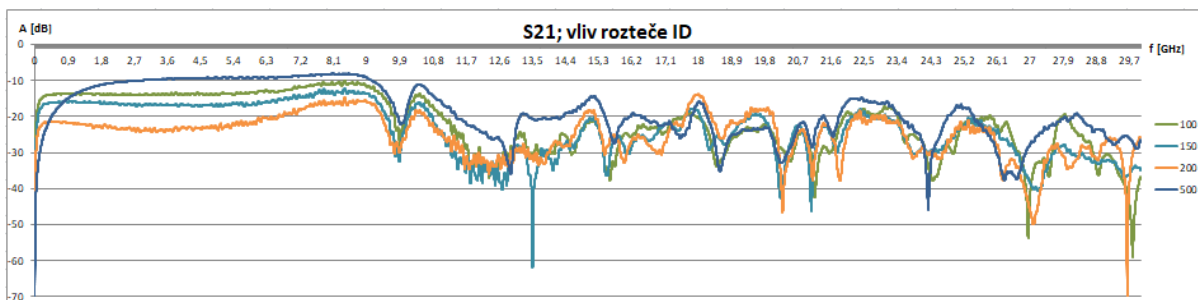
6.3 II. fáze, experimenty s podložkou z polymerních materiálů

Předchozí experimenty se staly základem pro přepracovaný návrh měřicí cely (4.7), sensorových platforem na polymerních foliích (4.4) a motivu IDE (4.5). Výroba sensorových platforem metodou sítotisku umožnila urychlení přípravy testovaných vzorků. Pro tisk IDE motivu dle přepracovaného návrhu je možné použít řadu vodivých past. Použita byla především uhlíková pasta, v menší míře proběhly experimenty s pastou na bázi stříbra.



Obr. 32 Vliv IDE na S11 parametry, 2017_11_30_Měření cela vliv ID II;

Ověřovací série spektrálních měření se týkala samotné konstrukce měřicí cely. Ověřen byl vliv jednotlivých dílů na změnu spektrální odezvy. Následně byla provedena spektrální měření na sensorových platformách s nosnou podložkou z polyethylentereftalátu. Pro rozteče IDE motivu 500 μm , 200 μm , 150/100 μm a 100 μm (4.5), (Obr. 16). Vyhodnocení spektrálních měření je na obrázcích (Obr. 32, Obr. 33) pro dopředný přenos s_{21} a parametr odrazu s_{11} .



Obr. 33 Vliv IDE na S21 parametr, 2017_11_30_Měření cela vliv ID II

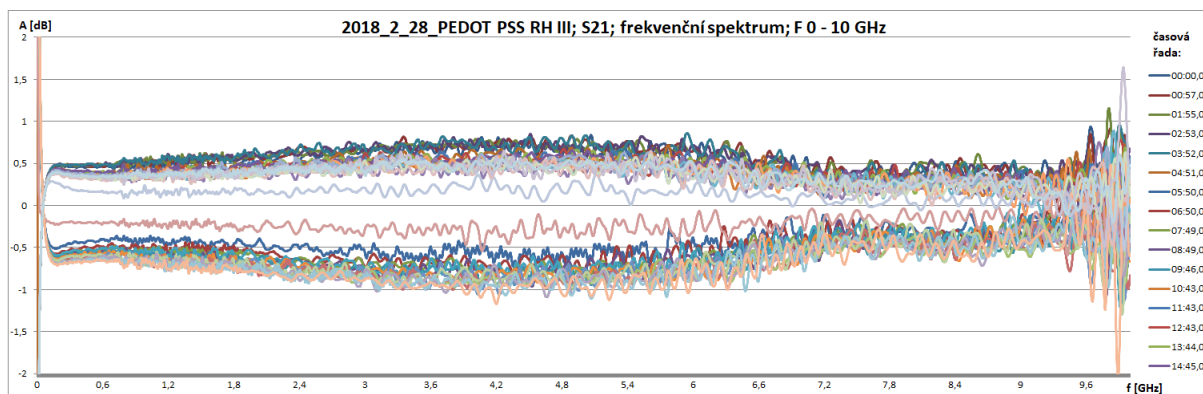
Spektrální odezvy (Obr. 32, Obr. 33) zobrazují komplexní závislost změny přenosu a odrazu budícího signálu sensorové platformy. Vliv na sledované veličiny má mimo jiné také měřicí cela svým uspořádáním a způsob kontaktování sensorové platformy k impedančně přizpůsobenému vedení. Vliv geometrických rozměrů sensorových platform je viditelný v obou zmíněných grafech. Nanesení citlivého materiálu dodatečně ovlivňuje průběhy spektrální odezvy pro jednotlivé rozteče sensorových platform. Citlivá vrstva mění průběh spektrální odezvy svou rezistivitou a permitivitou. Vlivem změny parciálních tlaků plynů ve směsi očekáváme dodatečnou změnu parametrů citlivé vrstvy. Spektrální měření v experimentech jsou proto komplexní odezvou popsanych vlivů. Prostředkem k vyhodnocení příspěvků jednotlivých částí měřicího řetězce je sledování měřitelných změn na řízené podněty.

Na obrázku (Obr. 24) je zjednodušeně zobrazená forma hodnocení sledovaných parametrů. Spektrální odezvy tvoří časovou řadu. Zobrazeny jsou jednotlivé průběhy ve frekvenční oblasti. Ve zvoleném scénáři experimentu tvoří časovou řadu detailně definovanou v kapitole 6.5. Výběrem zájmového pásma frekvencí definujeme rozsah frekvencí pro detailnější zobrazení v časové oblasti. V tomto zobrazení je možné sledovat změnu útlumu a změnu fázového úhlu.

Oba grafy (Obr. 24) v časové oblasti jsou zobrazením odezvy na změnu složení směsi plynů použitých v experimentu. Perioda změny útlumu nebo fázového úhlu odpovídá, v případě úspěšné odezvy, časovému rámci změny koncentrace testovaného plynu.

Hodnocení sledovaných parametrů probíhalo pro parametry S_{11} S_{21} . U obou parametrů byla sledována změna útlumu a změna fázového úhlu.

Spektrální měření není z důvodů použitých technických prostředků kontinuálním měřením. Časová řada pro spektrální vektorový analyzátor LeCroy SPARQ 4002 je tvořena vzorky s periodou 58 ± 2 sekundy, viz zdůvodnění kapitola 6.5. Křivky v grafech časových řad ze stejného důvodu neodpovídají průběhem fyzikální podstatě děje. Změny sledovaných parametrů ve skutečnosti neprobíhají skokově. Zobrazení v grafech časových řad vychází z nízkého počtu vzorků a není možné zobrazený průběh proložit křivkou aproximující naměřená data, jelikož není známý rozdíl v dynamice průběhu desorpce a absorpce.



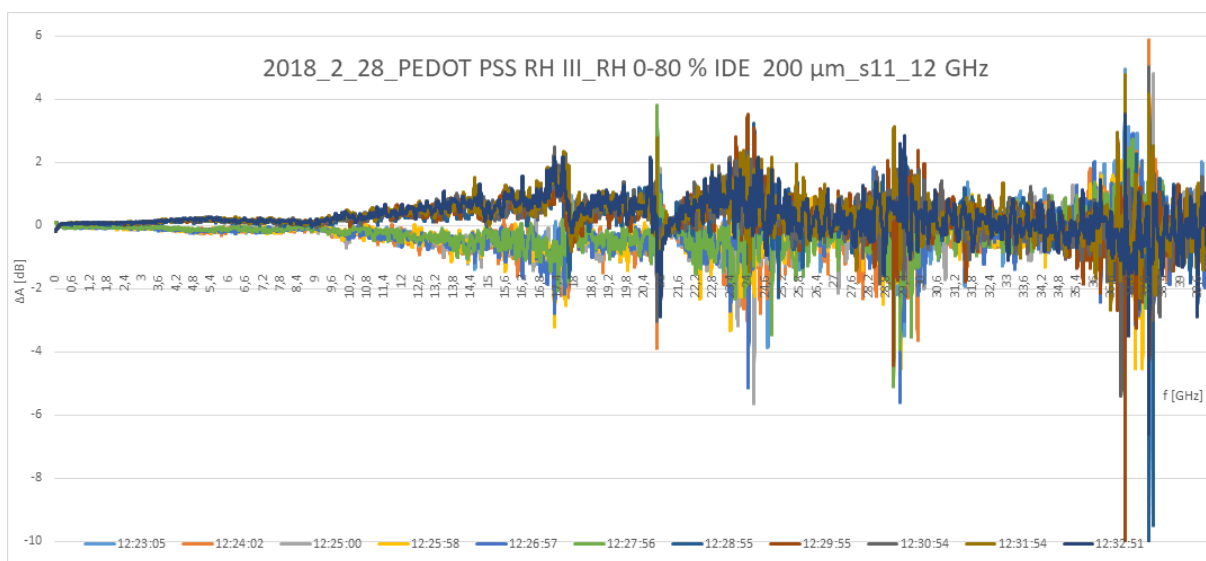
Obr. 34 Spektrální rozdílové odezvy, časová řada měření PEDOT PSS, IDE 200 μm , RH 0 % a 80 %

S ohledem na rámec výpočtu a uložení dat spektrálním analyzátozem (58 ± 2 sekundy) není možná přesná synchronizace práce spektrálního analyzátoru a aparatury na přípravu testované směsi plynů. Dopad tohoto nesynchronního běhu je možné nalézt například na obrázku (Obr. 34) ve spektrální odezvě. Měřené odezvy rámcově kopírují dva stavy s mírným rozptylem. Stavy odpovídají nulové koncentraci sledovaného plynu a ustálené testovací

hladině. Ostatní spektra mezi dvěma mezními stavy reflektují probíhající adsorpci či desorpci v průběhu děje. Měření probíhalo právě v okamžiku odezvy na změnu vlhkosti.

V následujících měřeních je sledována míra odezvy na změnu koncentrace sledovaného plynu. Pozornost byla soustředěna na experimenty s různými druhy citlivých látek. Volba citlivých materiálů vychází z výsledků předchozích výzkumů prováděných na poli senzorů plynů.

Na obrázku (Obr. 35) je výsledek odezvy na změnu koncentrace vlhkosti. Použita byla senzorová platforma s uhlíkovou IDE s roztečí 200 μm na polyethyltereftalátové podložce. Vzor geometrie elektrod je prezentován na obrázku (Obr. 16). Citlivá vrstva byla vytvořena metodou odstředivého lití. Dispergovaný PEDOT PSS poly(3,4-ethylenedioxythiopene) byl nakápnutý na rotující senzorovou platformu. Po stabilizaci vytvořené vrstvy byla provedena série spektrálních měření. Pro přehlednost jsou zobrazeny pouze dva mezní průběhy spektrální odezvy. Časová řada (Obr. 36) je zobrazením změny amplitudy útlumu (vložený napěťový přenos v předním směru, parametr s_{21}) v závislosti na čase pro řadu po sobě jdoucích měření.

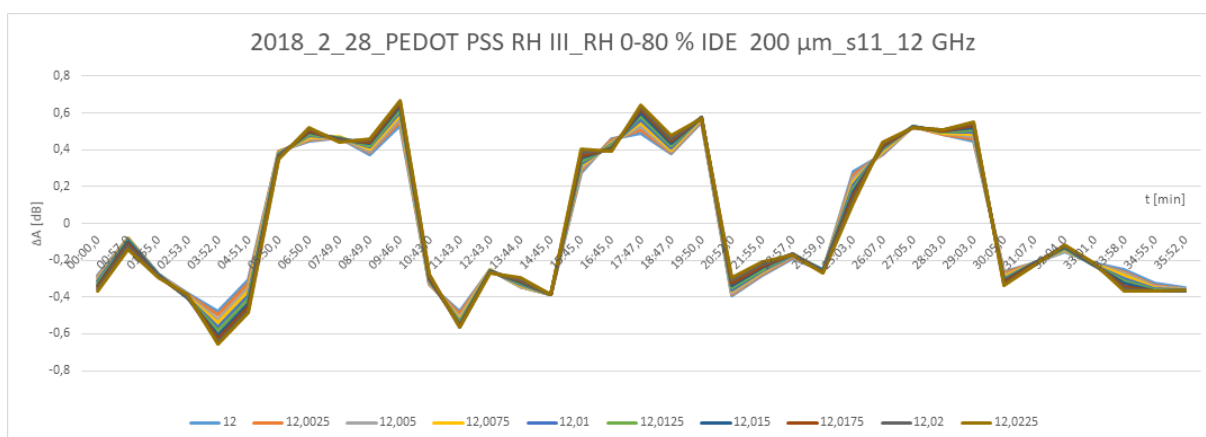


Obr. 35 Spektrální odezva senzorové platformy PET, PEDOT PSS, IDE 200 μm , parametr s_{11}

Z časové řady reakce senzorové platformy je možné sledovat ustálení změny amplitudy v řádu minut, nelze z ní ovšem definovat celý přechodový děj. Spektrální odezvy na vlhkost jsou rozloženy v celém měřeném spektru. S ohledem na nedostatečné impedanční přizpůsobení měřicího řetězce pro frekvence mezi 10 a 30 GHz mají tyto odezvy různou velikost, některé oblasti opačnou tendenci v závislosti na změnu vlhkosti. Tento nepříznivý stav je možné vyřešit

dalšími konstrukčními změnami měřicí cely a sensorové platformy. Současně stav dostatečně reflektuje závislost změny impedance na změně relativní vlhkosti ve frekvenčním pásmu 1 až 10 GHz. Vyšší frekvence z tohoto pohledu nepřinášejí dodatečné informace o vlivu změny relativní vlhkosti na sledované veličiny.

Na obrázku (Obr. 35) je zobrazený průběh pro měřený parametr s_{11} (vstupní napěťový činitel odrazu) včetně časové řady (Obr. 36). Odezva v této veličině je u všech provedených experimentů nižší než změny napěťového přenosu, odraz budícího signálu vektorového obvodového analyzátoru je pro většinu zaznamenaných spekter než parametr s_{21} .

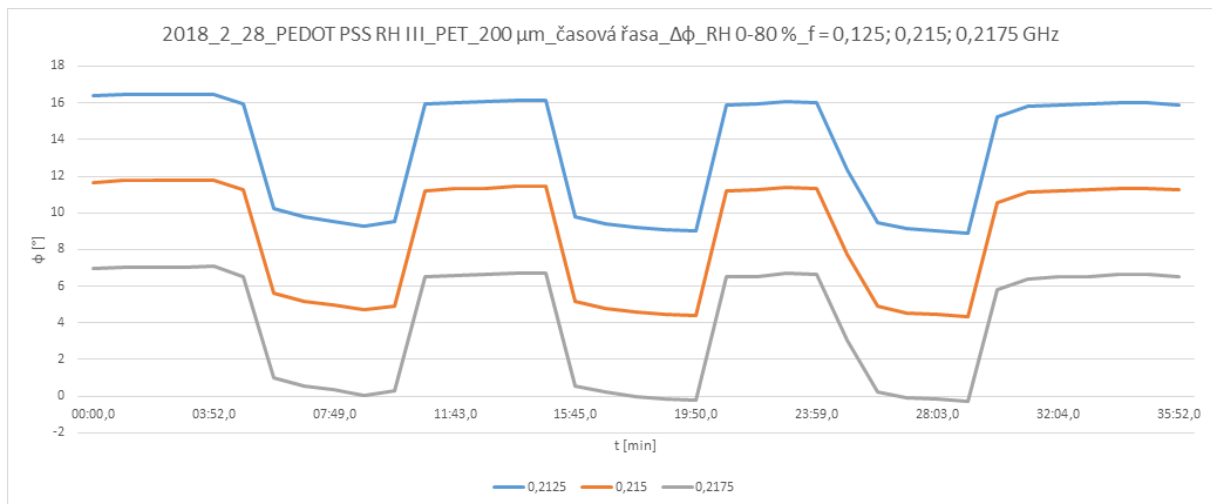


Obr. 36 Časová řada reakce sensorové platformy PET, PEDOT PSS, IDE 200 μm , parametr s_{11}

Grafy zobrazují pokus s citlivou vrstvou na bázi PEDOT PSS. Výsledný graf je spektrální odezvou na změnu koncentrace RH. Měření probíhalo za střídání pětiminutového cyklu směsi dusíkové atmosféry s 0 % a 80 % RH. Ve spektrálním zobrazení je viditelné střídání hodnot útlumu v pravidelném cyklu.

Podobné průběhy z provedených měření byly zaznamenány zároveň pro změnu fázového úhlu v reakci na změnu parciálních tlaků sledovaných plynů. Pro parametr s_{11} (vstupní napěťový činitel odrazu) je změna fázového úhlu je obvykle na hranici šumu. Změna fázového úhlu parametru s_{21} (napěťový přenos) je zobrazena v grafu (Obr. 37). Z důvodu časového rámce daného parametry síťového vektorového analyzátoru není možné z těchto měření provádět podrobnější srovnání rozdílů dynamiky dějů mezi odezvou v amplitudě a ve fázovém úhlu, čas ustálení je řádově rozdílný, vzorkování spektrálního vektorového analyzátoru není synchronní se změnou RH. Toto tvrzení je uváděné z důvodu následných ověřovacích experimentů

prováděných na měřicí aparatuře se síťovým vektorovým analyzátozem ROHDE&SCHWARZ ZVB8 (300 kHz – 8 GHz), tento přístroj umožňuje změnit periodu měření 5 sekund. Kapitola 6.5 je podrobnějším rozbohem příčin, mechanismů a následků sledovaných dějů interakce molekul vody se senzorovou platformou.

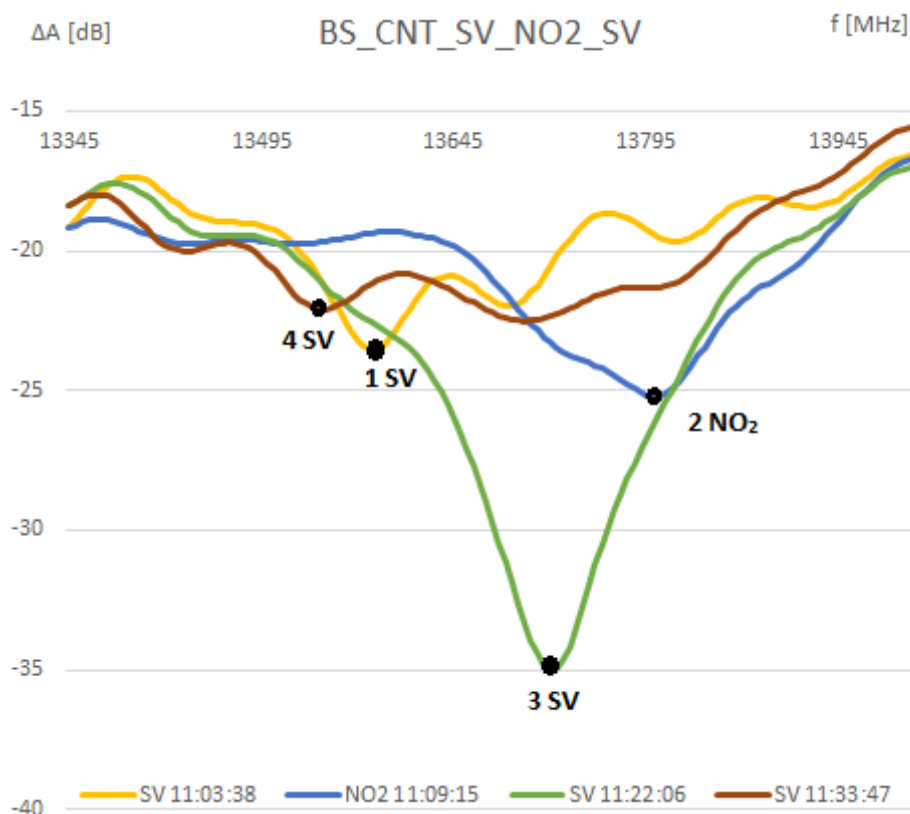


Obr. 37 Změna fázového úhlu parametru s_{21V} závislosti na změně vlhkosti

Graf (Obr. 36) zobrazuje časovou řadu sestavenou ze stejných dat jako graf spektrálního zobrazení (Obr. 35). Zobrazený průběh je výběrem úzkého pásma frekvencí s výraznou odezvou. Zobrazený průběh odpovídá časovému rámci střídání relativní vlhkosti v měřené atmosféře (0 % a 80 % RH). Z grafu je patrný přechod mezi oběma úrovněmi vlhkosti se strmým růstem (poklesem) ve fázi změny vlhkosti v měřené atmosféře. Křivka je vynášena z malého počtu vzorků skutečné odezvy senzoru. Důvodem je omezení v rychlosti opakování měření limitované spektrálním obvodovým analyzátozem viz podrobně kapitoly 6.5. Perioda vzorkování mezi jednotlivými měřeními spektrálního obvodového analyzátoru je pro danou šířku pásma a přesnost měření je v rozsahu 58 ± 2 sekundy. Následující vzorek tak obvykle odpovídá již částečně ustálenému stavu senzoru a není možné rekonstruovat konkrétní průběh měřitelného signálu. Při ověřování výsledku experimentu byl pozorovatelný v celém spektru frekvencí od 0,5 GHz do 9,5 GHz stejný nedostatek dat pro bližší rekonstrukci přechodu mezi oběma úrovněmi vlhkosti. Tento problém je možné řešit dvěma způsoby. První možností je delší časová řada s proložením opakovanými křivkami časové řady. Druhou variantou je hardwarové řešení, použití spektrálního obvodového analyzátoru s úzkým pásmem měřených frekvencí a kratší perioda opakování měření.

6.4 Vyhodnocení výsledků II. Fáze experimentů

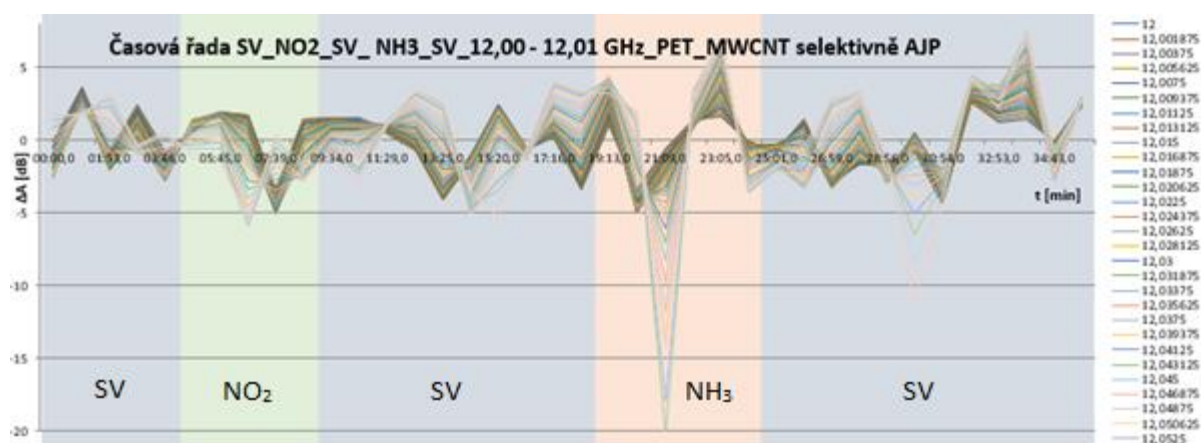
Z provedených experimentů s nosnou podložkou z polyethylentereftalátu jsou významné odezvy v impedančně přizpůsobeném pásmu do 10 GHz na změnu vlhkosti. Změny v pásmu 195 MHz až 10 GHz korespondují se střídáním dvou úrovní vlhkosti. Další použité plyny ve směsi se syntetickým vzduchem nebo ve směsi s dusíkem vykazují v pásmu do 10 GHz pouze odezvy na hranici měřitelnosti. Změna amplitudy útlumu při expozici zůstává na hranici šumu.



Obr. 38 Posun frekvence a amplitudy v reakci na složení testované směsi plynu (SV – 2 x NO₂ - SV)

Existence měřitelné reakce na přítomnost testovaného plynu je krátkého trvání. K frekvenčním posuvům dochází v rámci úzkých frekvenčních pásem, viz obrázek (Obr. 38). Reakce na 100 ppm NO₂ je rozlišitelná jak v posunu vrcholu útlumu v ose frekvence, tak ve změně velikostí amplitudy útlumu. Lze předpokládat, že fluktuace vrcholu útlumu je následek parciálních změn parametrů ve frekvenčním pásmu s částečnými rezoncemi. Toto pásmo odpovídá oblasti s impedančně nedostatečným přizpůsobením na frekvencích nad 10 GHz. Následkem reakce sledovaných plynů (NH₃, NO₂) s materiály sensorového elementu dochází k posuvům rezonančních frekvencí a ke změně amplitudy útlumu jak u spektrální odezvy odraženého budícího signálu (s_{11}), tak i v přenosu (s_{21}).

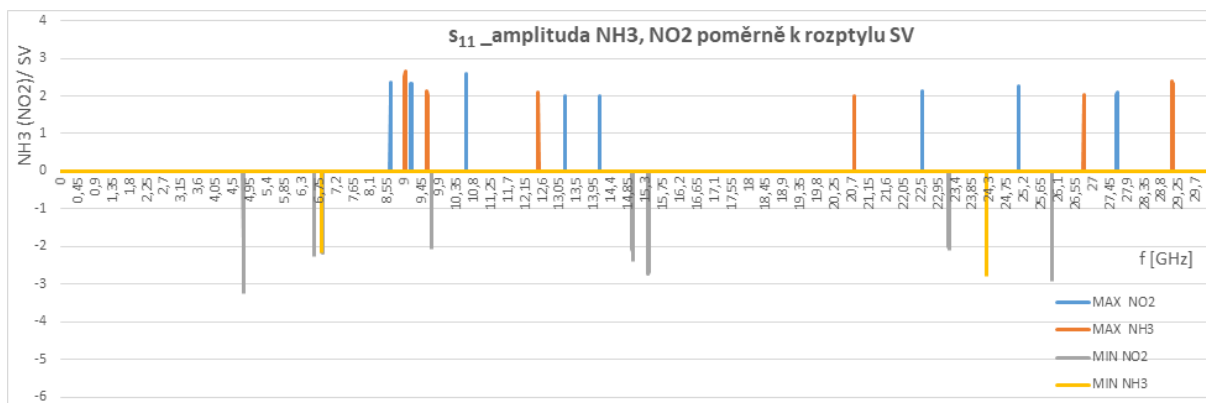
Vyhodnocení změn v měřených spektrálních odezvěch je reprezentováno rozdílovým spektrem z jednotlivých experimentů. Podobně jako v předchozích kapitolách je výsledné spektrum reprezentováno rozptylem hodnot amplitudy a rozptylem změny fázového úhlu od průměru hodnot pro konkrétní frekvenci. Rámec těchto měření je opět tvořen 16 000 hodnotami frekvencí s lineárním rozložením v pásmu 0 – 30 GHz. Každá konkrétní frekvence, na které proběhlo měření, je podrobena vyhodnocení v časové řadě (Obr. 39). Cyklus změny složení testované plynné směsi je obvykle složen z pětiminutových bloků. Každý blok obsahuje pět spektrálních měření. Pro jednodušší sledování měřitelných změn bylo použito přehledové vyhodnocení oblastí s poměrnou nejvyšší změnou útlumu ve vztahu ke spektrálním měřením se syntetickým vzduchem (případně N_2). Hodnocení bylo provedeno pro změnu amplitudy útlumu pro parametry s_{11} a s_{21} .



Obr. 39 Časová řada odezvy na NO_2 , NH_3 , 12,00 GHz.

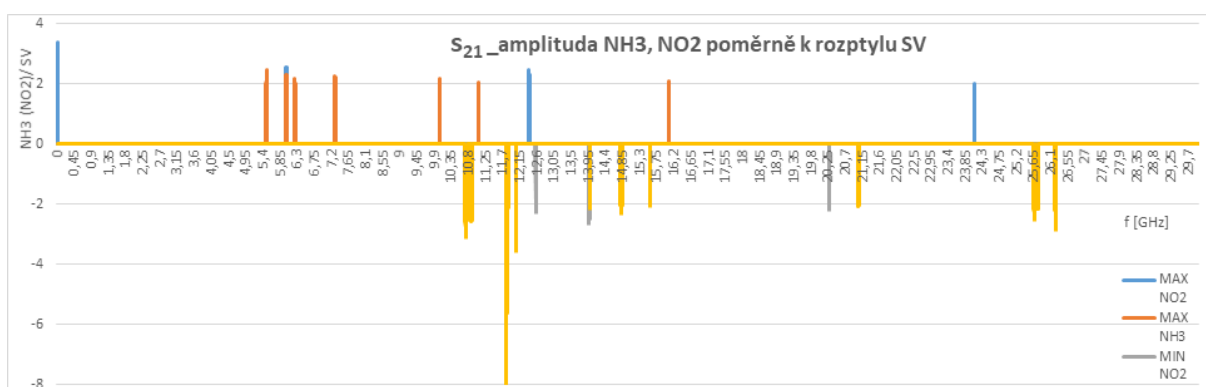
Výsledná spektra jsou zobrazena v časové řadě (Obr. 40) pro změnu útlumu v odražené části spektra s_{11} . Změna útlumu v parametru s_{21} je prezentována na obrázku (Obr. 41). Zobrazení v grafu reprezentuje charakteristické frekvence pro odezvy s nejvyšší amplitudou útlumu pro testované plyny (NO_2 a NH_3).

Složení testované platformy: nosná podložka PET, ID elektrody 200 μm , materiál elektrody uhlíková pasta, ID elektroda vytvořena sítotiskem, citlivý materiál MWCNT selektivně nanosený pomocí AJP na ID elektrody. Selektivní nanášení citlivého materiálu (MWCNT) na elektrody snižuje impedanci sensorového elementu v reálné části. Důvodem tohoto postupu je maximalizace odezvy v imaginární složce impedance s_{11} .



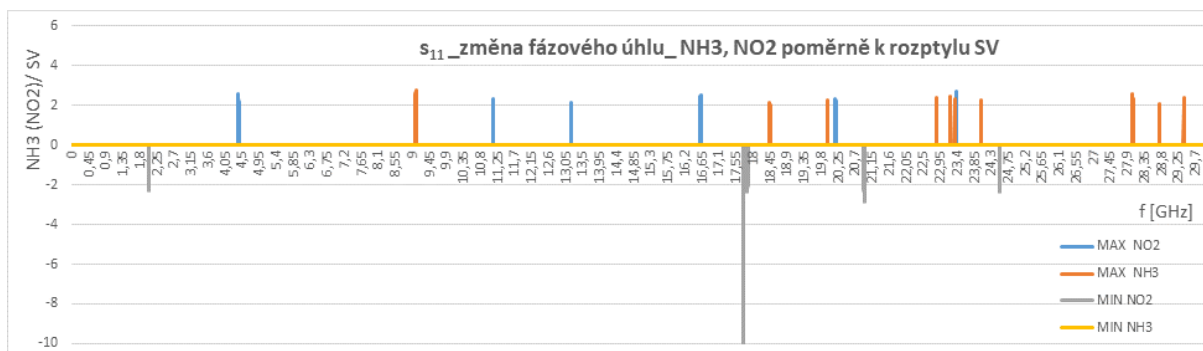
Obr. 40 Přehledový graf odezvy sledovaných plynů pro amplitudu útlumu parametr s_{11}

Další možnou interpretací těchto spektrálních měření může být stejný způsob vyhodnocení i pro změnu fázového úhlu v jednotlivých frekvencích měření. Na dalším obrázku (Obr. 42) je graf zobrazující poměrné nejvyšší změny fázového posuvu v časových řadách měření.



Obr. 41 Přehledový graf sledovaných plynů pro amplitudu útlumu parametru s_{21}

Výsledky změn amplitudy útlumu a fázového posuvu nejsou navzdory možným očekáváním identické. Vysvětlením pro interpretaci tohoto nesouladu může být výsledek detailních spektrálních měření pro změnu vlhkosti viz kapitola 6.5. Dynamika změny fázového posuvu a amplitudy útlumu je rozdílná, ustálení fázového posuvu je dosaženo v řádu sekund, ustálení amplitudy útlumu v řádu minut. Okamžik vzorkování nastává pro obě veličiny v rozdílné fázi přechodového děje. Pokud porovnáme vzorkovací frekvenci s rychlostí přechodu jednotlivých složek měřeného signálu do ustáleného stavu, pak se opakovaně setkáváme s omezeními použitého spektrálního analyzátoru v rychlosti vzorkování.



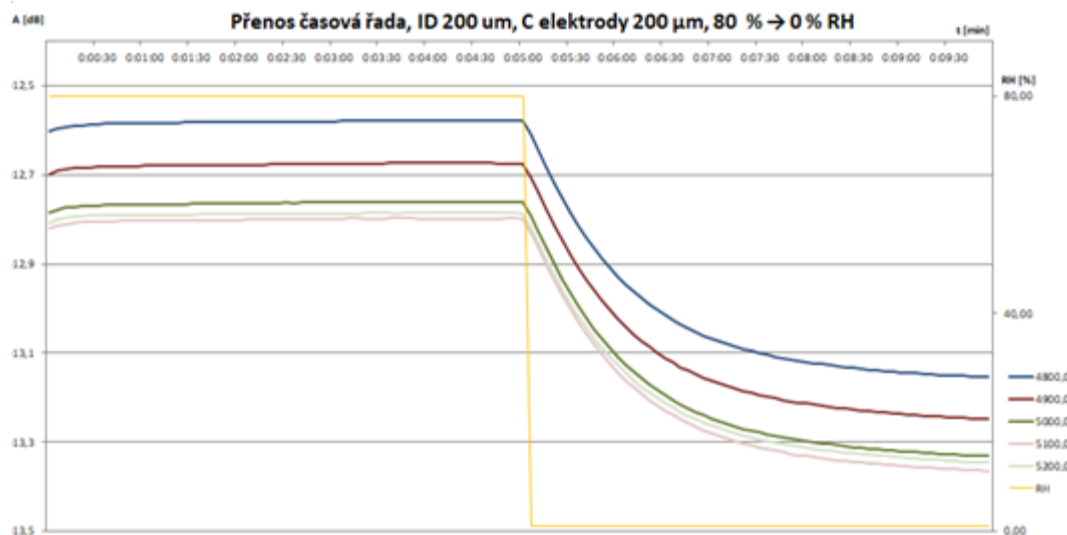
Obr. 42 Přehledový graf sledovaných plynů pro parametr s_{21} , změnu fázového úhlu

Zobrazená spektra v přehledových grafech jsou orientačním zobrazením nejvýznamnějších změn odezvy ve spektrálních měřeních na přítomnost testovaných plynů. Jedná se jen o zlomek informací o změnách probíhajících na exponovaném sensorovém elementu. S ohledem na použité metody a přístrojové vybavení je přehledové zobrazení pouze orientačním podkladem pro další experimenty a spektrální měření. Poskytuje prvotní informace o frekvenčních oblastech vhodných pro detailnější zkoumání. Ta jsou nutná provádět v užším pásmu frekvencí a s kratší periodou vzorkování.

6.5 Vliv vlhkosti na odezvu senzoru

Na základě analýzy naměřených dat v pásmu 0-30 GHz bylo navrženo vhodnější řešení pro detailní rozbor. Z přehledového spektrálního měření bylo vybráno úzké frekvenční spektrum s nejvyšší odezvou. Pro detailní vyhodnocení změn probíhajících na polyethylentereftalátové nosné podložce s rozdílnými citlivými materiály byla použita varianta s hardwarovým řešením. Výsledkem je kratší perioda opakování měření.

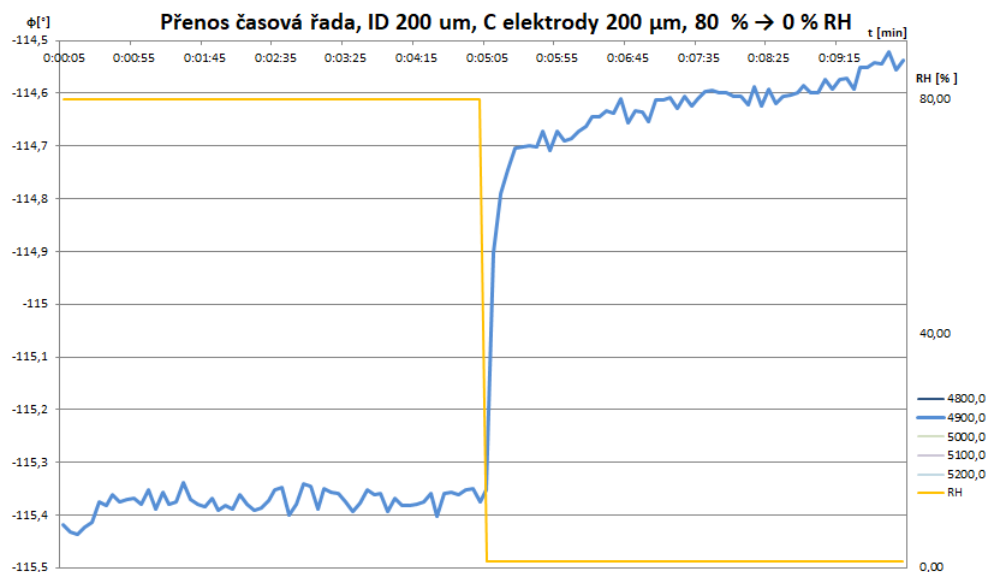
Pro měření na požadovaném frekvenčním pásmu je vhodnější síťový vektorový analyzátor ROHDE&SCHWARZ ZVB8 (300 kHz - 8GHz), momentálně dostupný v laboratořích FEL. Na rozdíl od původně použitého síťového vektorového analyzátoru má užší frekvenční rozsah. Maximální dosažitelná frekvence je 8 GHz.



Obr. 43 Časová řada, amplituda útlumu, RH 5 min 0 % RH, 5 min 80 % RH, uhlíková IDE 200

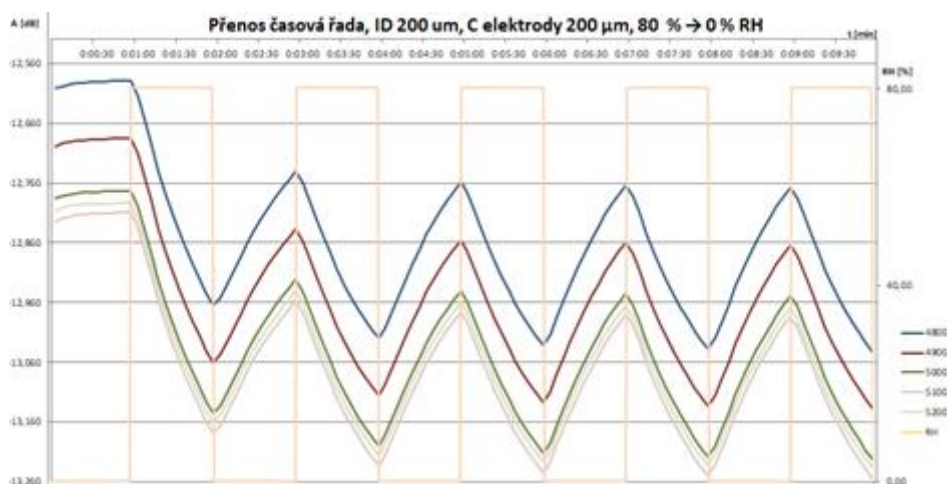
Z pohledu sledovaných spekter se jedná o frekvenci blízkou maximu v impedančně přizpůsobené oblasti sensorové platformy s podložkou z polyethylentereftalátu. Důvodem použití navzdory omezenému frekvenčnímu rozsahu je rychlost měření a četnost ukládání spektrálních měření. Při omezení šířky pásma na použitý rozsah 4,8 – 5,2 GHz (2,3 – 2,5 GHz) je možné použít periodu opakování měření až v řádu desetin sekundy. V předchozích experimentech byla sledovaná doba ustálení obvykle v řádu minut. Na základě těchto úvah byla nastavená perioda vzorku měření 5 sekund. Aby se vyloučil vliv sensorového elementu, byla provedena prvotní série experimentů s PET nosnou podložkou bez citlivé vrstvy s IDE o rozteči 200 μm . Testována byla střídavá expozice, v první periodě syntetickým vzduchem bez vlhkosti a v druhé periodě směsí syntetického vzduchu s 80 % RH. Perioda změn vlhkosti byla 2 x 5 minut (Obr. 43) a v druhém testu pět opakování s dvouminutovou periodou (Obr. 45). Z výsledků změny útlumu je patrný zásadní vliv vlhkosti na samotnou platformu.

Výsledek měření odpovídá časovým průběhům standardních senzorů vlhkosti. Doba ustálení je v řádu minut. Počáteční vzetup je projevem počáteční stabilizace na suchém vzduchu, sensorová platforma nebyla před měřením řízeně vysušována. Všechny křivky v následujících grafech (Obr. 43) a (Obr. 45) vykazují pro jednotlivé frekvence podobné průběhy pro expozici vlhkostí. Odstupy mezi křivkami útlumu, zůstávají v celé šířce měřeného frekvenčního pásma konstantní, blíže (Obr. 47).

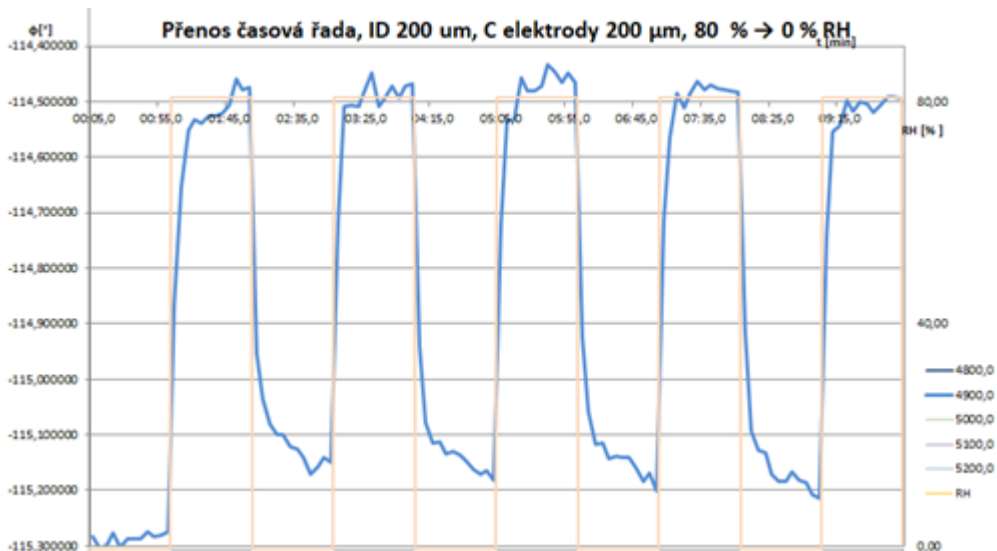


Obr. 44 Časová řada, fázový úhel, 5 min 80 % RH, 5 min 0 % RH, uhlíkové IDE 200 μm

Experiment přináší zcela jiný pohled v oblasti změny fázového úhlu. Rychlost reakce na změnu koncentrace vodních par je o řád rychlejší. Ustálení nastává v řádu sekund. Změna fázového úhlu neodpovídá rychlosti změny amplitudy útlumu. Pro ověření reakce změny fázového úhlu použité ID platformy bylo provedeno druhé měření. Zvolená perioda změny vlhkosti měřené atmosféry byla dostatečně krátká, aby nebylo možné v amplitudě útlumu pozorovat ani částečné ustálení, které by odpovídalo relativní vlhkosti. Periodická změna vlhkosti mezi hodnotami 0 % RH a 80 % RH po 60 sekundách potvrdila předchozí experiment.

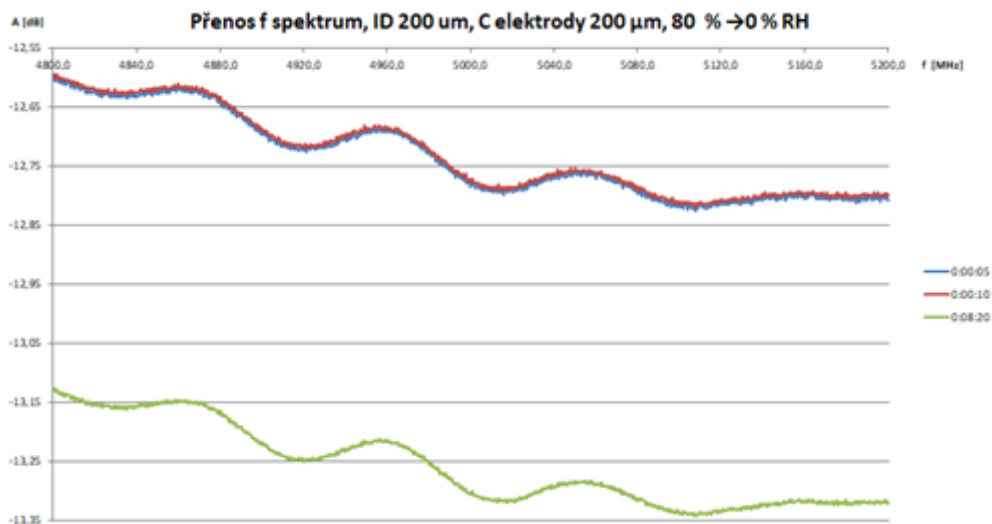


Obr. 45 Časová řada, amplituda útlumu (s_{21}), RH 1 min 0 % RH, 1 min 80 % RH, uhlíková IDE 200 μm



Obr. 46 Časová řada, fázový úhel, RH 1 min 0 % RH, 1 min 80 % RH, uhlíková IDE 200 μm

K ustálení amplitudy útlumu při této rychlosti změn nedošlo (Obr. 45). Z paralelního průběhu křivek je patrná nezávislost průběhu na frekvenci v celém pásmu 4,8 – 5,2 GHz. Pro fázový úhel (Obr. 46) je potvrzen předchozí předpoklad o rychlosti změny fázového úhlu v závislosti na změně vlhkosti.



Obr. 47 Frekvenční spektrum, amplituda útlumu, 1 min 0%RH, 1 min 80%RH, uhlíková IDE 200 μm

Graf (Obr. 46) je detailnějším zobrazením fázového posuvu pro 4,9 GHz. V zobrazeném opakovaném minutovém cyklu mezi 0 a 80 % RH je potvrzena rychlost reakce fázového posuvu na změny vlhkosti. Minutová perioda je dostatečná i pro opakované ustálení.

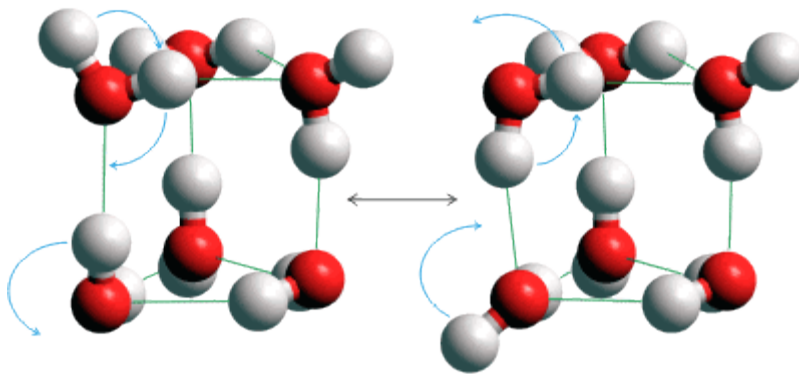
Přenosová charakteristika s_{21} (Obr. 47) je zobrazením frekvenčního spektra měření od 4,8 GHz do 5,2 GHz. Použité jsou tři časové průběhy, dva (0:05 a 0:10 min) pro expozici 80 % RH, třetí (4:20 min) průběh pro hodnotu 0% RH. Oba průběhy pro 80 % RH nevykazují rozptyl hodnot v celém spektru, křivky jsou v zákrytu, s průběhem pro 0 % RH mají paralelní průběh.

Další pokus byl proveden s amoniakem, výsledek odpovídal předpokladu. V pásmech 2,3 – 2,5 GHz a 4,8 – 5,0 GHz nebyla zjištěna žádná reakce v měřených parametrech na použitou směs suchého vzduchu s 50 ppm NH_3 .

V potenciálních experimentech s horní frekvencí překračující 12 GHz, lze očekávat zvýšení měřitelných změn parametrů přenosu (s_{21}) i pro další testované plyny. Bohužel v této době není dostupný v laboratořích ZČU síťový vektorový analyzátor s potřebnou mezní frekvencí nad 10 GHz a periodou vzorkování v řádu sekund. Z přehledových spektrálních měření, která předcházela zobrazeným výsledkům výše, je patrné, že na částečných rezonancích v pásmu 10,0 – 12,0 GHz je odezva na testované koncentrace plynů (NO_2 , NH_3) řádově vyšší oproti zobrazeným grafům (Obr. 43 až Obr. 46). Další nevýhodou je posun rezonančních vrcholů v úzkém pásmu frekvencí. Vyhodnocení spektrálních měření při současných změnách v obou osách (frekvence a útlum) je značně komplikované.

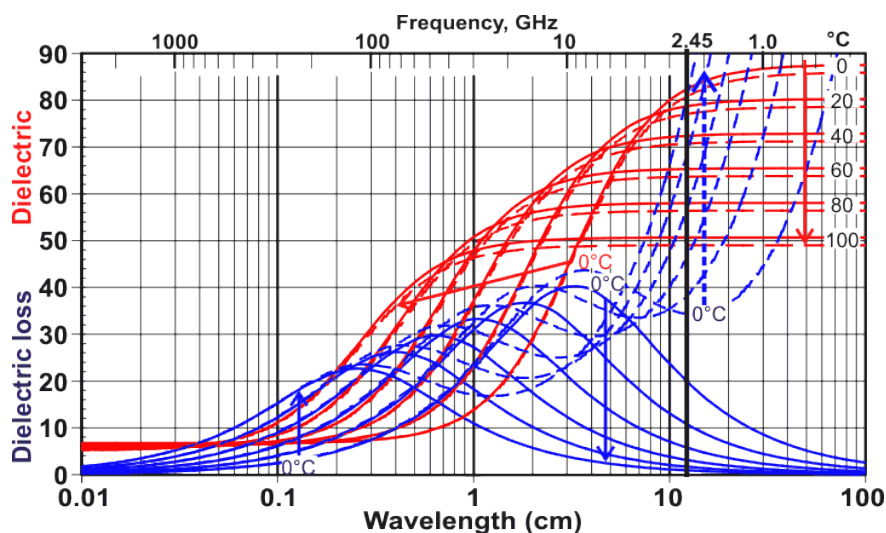
Z teoretických poznatků je možné kvalifikovat provedená zjištění interakce molekul vody se senzorovou platformou. Teoretické zdůvodnění interakce molekul vody v komplexu přináší řada publikací. Důvodem interakce molekul vody s elektrickým polem je jejich dipólový moment v kombinaci s vytvářením klastrů. Odezva na budící elektromagnetické pole tedy není odezvou molekuly H_2O samotné, ale odezvou na jejich vzájemné provázání vodíkovými můstky.

Dipólový moment molekul vody umožňuje interakci s elektromagnetickým polem na širokém spektru frekvencí. Zásadní je vliv vodíkových můstků mezi jednotlivými molekulami vody (Obr. 49). Dipól molekuly vody interaguje s vnějším elektromagnetickým polem. Následkem kmitů molekul dochází k ohýbáním a natahování vodíkových můstků (Obr. 48). Množství možných interakcí pokrývá široké spektrum vlnových délek. Vnější projevem interakce komplexu molekul vody s budícím elektromagnetickým polem a deformace vazeb vodíkových můstků je rostoucí teplota v důsledku dielektrických ztrát (Obr. 49). Praktickým příkladem využití dielektrických ztrát je mikrovlnné ohřívání [21, 22, 23].



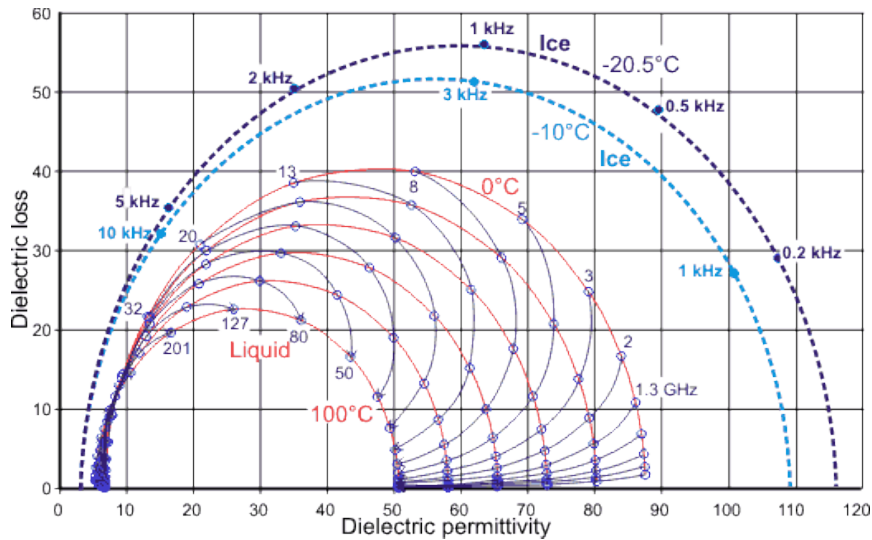
Obr. 48 Skupiny H₂O molekul, vodíkové můstky

Dopad projevů interakce elektromagnetického vlnění s molekulami vody je pro oblast senzorů plynů pro spektrální měření zcela zásadní. Změna relativní permitivity v oblastech nad 1 GHz je doprovázena maximem dielektrických ztrát molekul vody. Dielektrické ztráty jednoznačně popisují chování molekul vody v komplexu sensorové platformy. Výsledná závislost dielektrických odezev adsorbovaných molekul vody ovlivňuje spektrální odezvu senzorů. Vysoká polarita klastrů molekul vody zjevně převyšuje svou odezvou další interferující dipólové odezvy jiných složek sledované směsi plynů.



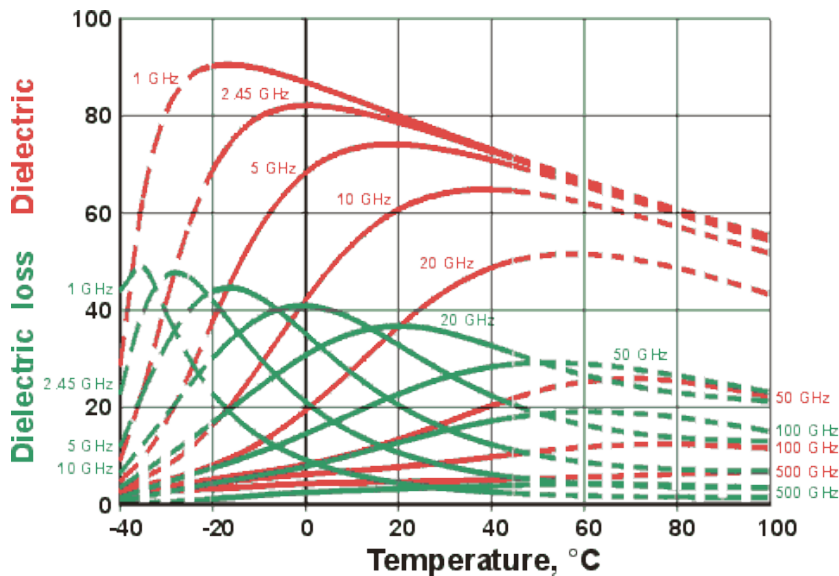
Obr. 49 Dielektrická permitivita a dielektrické ztráty vody 0 °C - 100 °C [21. 22]

Tento výsledek spektrálních měření koresponduje s kapitolou 2.5. Vliv vlhkosti na dielektrickou odezvu měřených sensorových platform diskvalifikuje řadu materiálů v případech, kdy není možné vzdušnou vlhkost z měřené směsi plynů odstranit. Rozsah spektrálního překryvu dielektrické odezvy molekul vody je v rozsahu od 1 do 1000 GHz.



Obr. 50 Cole - Cole diagram vody, teplotní závislost permitivity a dielektrických ztrát [21, 22]

Senzorové podložky na bázi polyethylentereftalátu a polyimidu je možné použít pro senzory plynů z důvodu nízké permitivity. Omezením je jejich interakce s molekulami vody. Naopak je možné tyto materiály s úspěchem použít pro senzory vlhkosti.



Obr. 51 Závislost dielektrických ztrát vody na teplotě [21]

Zobrazení dialektických parametrů je častěji interpretováno v Cole – Cole diagramu (Obr. 50), než v prosté frekvenční závislosti (Obr. 49). Patrný je vliv teploty a skupenství. V grafu (Obr. 51) jsou data pro vybrané frekvence interpretována v závislosti na teplotě. Pro

senzory plynů jsou molekuly vody ve všech skupenstvích častou příčinou interferencí s očekávanými odezvami sledovaných plynů.

Z vyhodnocení spektrálních měření je zřejmá odezva na sledovaný plyn. Odezva je měřitelná jak v amplitudě útlumu průchozí části budící vlny, tak i ve změně fázového úhlu. Další ovlivněnou složkou, která je následkem interakce sledovaného plynu se sensorovou platformou, je posuv rezonančního vrcholu v ose frekvence. Tyto posuvy v ose frekvence je možné zaznamenat na nehomogenitách sensorové platformy, případně na impedančních nepřizpůsobeních, v rámci měřicí cely a kontaktu SMA konektoru s kontaktní ploškou sensorové platformy. Posun rezonančních vrcholů v odezvě na změnu vnějších parametrů je principem mnoha měřicích obvodů. Využívají vysokou citlivost „naladění“ těchto obvodů na relativně nízké vnější podněty. V grafech spektrálních měření je možné sledovat řadu úzkých frekvenčních vrcholů na frekvencích nad 10 GHz. Analýza těchto oblastí je ale se současným přístrojovým vybavením použitým pro tuto práci nedostupná z několika důvodů. Síťový vektorový analyzátor LeCroy SPARQ 4002 (DC – 40 GHz) používá normalizovanou budící vlnu a následně probíhá výpočet Fourierovy transformace z časové do frekvenční oblasti. Čas výpočtu (58 s) je v tomto případě zároveň vzorkovací frekvencí. Děje v objemu a na povrchu sensorové platformy jsou řádově rychlejší. Malá vzorkovací frekvence je nepřekonatelným omezením k rekonstrukci změn probíhajících na sensorové platformě.

Částečným potvrzením této teorie jsou průběhy změn fázového úhlu z grafů (Obr. 44), (Obr. 46). Pro tato měření byl použit přístroj ROHDE&SCHWARZ ZVB8 (300 kHz - 8GHz). Principiálně tento přístroj dovoluje provádět opakovaná spektrální měření s periodou v řádu milisekund, předpokladem je omezená šířka pásma. Použitý časový rámec zohledňuje předpokládanou délku ustálení odezvy sensorové platformy na změnu parciálních tlaků v měřené směsi plynů. Z předchozích měření byl zachován rámec pěti minut na ustálení odezvy na změnu složení testovací atmosféry. Z grafu (Obr. 43) je zřejmé, že tento předpoklad byl správný. Z předchozích grafů časových řad je viditelný téměř skokový nárůst amplitudy útlumu v reakci na změnu testovací atmosféry. Tato skoková změna pramení z nízkého počtu vzorků v čase, je nedostatečná pro popis skutečného průběhu křivky útlumu. Obrázek (Obr. 43) zobrazuje stejnou křivku přechodu amplitudy útlumu do ustáleného stavu. Perioda vzorkování je v tomto případě 5 sekund. Druhý připojený graf (Obr. 44) z tohoto měření zobrazuje průběh změny fázového úhlu. Patrným se stává stejný nedostatek jako v předchozích měřeních, vzorkovací frekvence s periodou 5 sekund je příliš dlouhá pro úplný popis průběhu změny fázového úhlu.

Proložení křivek v grafech (Obr. 43, Obr. 44) polynomem n -tého stupně získáme idealizovanou průběh s odpovídající spolehlivostí. Derivace předpisu této funkce udává směrnicí tečny křivky procházející počátkem. Z teorie přechodových dějů můžeme určit hodnotu časové konstanty přechodového děje τ . Pro křivku amplitudy útlumu (Obr. 43) je hodnota $\tau = 13,4$ sekundy a pro křivku změny fázového úhlu (Obr. 44) je $\tau = 0,64$ sekundy. V tomto místě je ovšem nutné zdůraznit, že hodnota je pouze orientační pro přesnější určení časové konstanty změny fázového úhlu přechodového děje je nutné provést větší počet měření s použitím vyšší vzorkovací frekvence pro pořízení spektrálních měření v řádu desetin sekundy. Hodnota časové konstanty τ pro změnu fázového úhlu je blízká dvacetině stejné veličiny pro změnu amplitudy útlumu. Následující graf je výsledek pěti cyklů (Obr. 46) střídání testovací směsi plynů a syntetického vzduchu. Změna fázového úhlu cyklicky dosahuje ustálení a průběh odpovídá periodě střídání složení směsi plynů.

Z výsledků tohoto experimentu lze usuzovat na možnou podobu chování i dalších citlivých materiálů v reakci na změnu parciálních tlaků plynů ve směsi. Podobně jako v případě předchozích měření je nutné ověřit doposud používané citlivé látky pomocí spektrálních měření na poli změny fázového úhlu. Spektrální měření podobného typu jako v této práci rozšiřují škálu použitelných citlivých materiálů o nevodivé dielektrické materiály.

7 Závěr

Předmětem práce bylo ověření možností využití teoretických znalostí z oboru širokopásmové impedanční spektroskopie a přenos těchto poznatků do oblasti senzorů plynů.

V teoretické části práce je shrnutý základ dielektrického chování materiálů z pohledu především fyziky látek, mechanismů relaxačních dějů a jejich interpretace v komplexních elektrických veličinách. Imaginární složky komplexních veličin jsou v současnosti jen okrajově zapojeny do vyhodnocení interakce senzoru plynu s analyty. Primárním výsledkem měření je obvykle jen reálná složka komplexní impedance měřeného senzoru. Použité nízkofrekvenční nebo stejnosměrné obvody senzorů plynů nedovolují vyhodnocovat vliv dielektrického chování látek v plném rozsahu.

Stěžejní část experimentů byla věnována přípravě jednotlivých částí měřicího řetězce. Nalezení vhodného kompromisu mezi použitými technologiemi a materiály použitými pro výrobu měřicí cely. Optimalizaci složení a topologie byla podrobena také senzorová platforma. Byly provedeny základní ověřující měření vlivu jednotlivých prvků na spektrální odezvu v rozsahu 0 až 30 GHz. Citlivé vrstvy byly deponovány ověřenými postupy. Byl vyhodnocen jejich vliv na rozložení spektrální odezvy v celém sledovaném pásmu. Uhlíkové nanotrubic vyráběné firmou Brewer Science (BS) pod označením CNTRENE C 100 LM poskytují z použitých materiálů nejvyšší odezvu na testované plyny (NO_2 a NH_3).

Splnění cílů disertační práce:

Prvním dílčím cílem byl návrh postupu vyhodnocení vlivu imaginární složky permitivity z měřitelné odezvy senzorů plynů. Z teorie dielektrického chování látek vyplývá silná závislost jejich měřitelných vlastností na frekvenci budícího elektrického pole. Efektivním způsobem pro identifikaci změn zaznamenaných při spektrálních měřeních je navržený postup v kapitole 5.4. Rozdílová spektra umožňují vyhodnotit změny v celém měřeném pásmu frekvencí, doplňkem je zobrazení v časové řadě jednotlivých vzorků.

V rámci druhého cíle byly použity materiály pro nosnou podložku sensorového elementu na bázi keramiky a polymerních fólií. Byla navržena topologie ID elektrod s důrazem na optimalizaci signálové dráhy a tato byla následně realizována. Použitý návrh zohledňuje frekvenční rozsah pro spektrální měření a reflektuje potřebu symetrie a reciprocity, jak bylo

definováno v teoretickém úvodu. Původní sensorový elementu BI2 vykazoval první vlastní rezonanci spojenou s topologií již na frekvenci 1 GHz. Přepracovaný návrh s polymerní nosnou podložkou posouvá tuto rezonanci nad 10 GHz.

V rámci třetího dílčího cíle byla navržena a realizována měřicí cely, která je základním prvkem měřicí aparatury. Návrh je průnikem požadavků na parametry sensorového elementu pro práci se signály v řádu desítek GHz. Provedená srovnávací měření potvrdila pozitivní posun impedančního přizpůsobení přepracovaného návrhu sensorového elementu a měřicí cely na hranici 10 GHz.

Práce potvrdila vhodnost zvolené spektroskopické metody jako možnou cestou ke sledování změn složení plynné směsi. Detekovatelné změny jsou významné ve frekvenčních pásmech s dílčími rezonancemi na sledovaném sensorovém elementu. Ve spektrálních odezvách je možné identifikovat změny způsobené přítomností sledovaných plynů již při nízkých koncentracích. Z rozboru spektrálních měření je možné identifikovat vliv komplexů molekul vody od 200 MHz, v souladu s teoretickými předpoklady až do horní meze použitých frekvencí (30 GHz).

8 Citovaná literatura

1. **Džugan, T.** *Senzory par a plynů na bázi ftalocyaninů*. Plzeň : Západočeská universita v Plzni, 2012.
2. **Kremer, F., Schönhals A.** *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. ISBN3-540-43470-0.
3. **Procházka, T., Bartoň, Z.** S-parametry. *Elektrorevue*. [Online] 2002. [Citace: 8. 10 2017.] <http://www.elektrorevue.cz/clanky/02029/index.html>.
4. **Tesla, N.** *Electrical Condenser*. 464667 NEW YORK, the United States, 8. 12 1891.
5. **Van der Vegt, A. K., Govaert, L. E.** *Polymeren, van keten tot kunstof*. místo neznámé : Delft VSSD 2005, 2005. ISBN 9071301486.
6. **Manishev, A.V., a další.** Interdigital Sensors and Transducers. *PROCEEDINGS OF THE IEEE*. 2004, Sv. 92, NO 5.
7. **Kidner, N. J., Meier A., Homrighaus Z. J., Wessels B. W., Mason T. O., Garbocz E. J.** Complex electrical (impedance/dielectric) properties of electroceramic thin films by impedance spectroscopy with interdigital electrodes. *Thin Solid Films*. 2007.
8. **Igreja, R., Dias, C. J.** Dielectric response of interdigital chemocapacitors: The role of the sensitive layer thickness. *Sensors and Actuators B. Chemical*, 2006, Sv. 115, 1.
9. **Igreja, R., Dias, C. J.** Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2004, Sv. 112, 3.
10. **Smítka, V., Hamáček, A., Štulík, J., Blecha, T., Mergl, M.** Sensorový element pro detekci chemických látek na základě uhlíkových nanostruktur. 2014, Sv. 1.
11. Dielectric Spectroscopy Laboratory. *Department of Applied Physics*. [Online] The Hebrew University of Jerusalem. [Citace: 25. 5 2016.] <http://aph.huji.ac.il/people/Feldman/research.htm>.
12. **Bukowiecki, S., a další.** *Gas or vapor alarm system including scanning gas sensors*. US 4567475 A USA, 1. 4 1983.
13. Radiall. *Radiall.com*. [Online] 2019. [Citace: 25. 2 2017.] <https://radiall-files.s3.amazonaws.com/tds/coaxialconnectors/R125414000%20Z.pdf>.
14. **Zhou, R., Hierlemann, A., Schierbaum, K. D., Geckeler, K. E., Gopel, W.** . Detection of organic solvents with reliable chemical sensors based on cellulose derivatives. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995, Sv. 25, 1-3.
15. **Štulík, J.** *Senzory amoniaku a oxidu dusičitého na bázi modifikovaných uhlíkových nanotrubic*. Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, 2016.
16. **Elceram a.s.** Vlastnosti keramiky. *Elceram a.s.* [Online] Elceram a.s. [Citace: 25. 6 2016.] <http://www.elceram.cz/cs/>.

17. **Corporation, Goodfellow.** goodfellow.com. [Online] Goodfellow Corporation, 2008-2019. [Citace: 23. 9 2018.] <http://www.goodfellow.com>.
18. T-CERAM. *T-CERAM*. [Online] [Citace: 2018. 9 29.] <http://www.t-ceram.com>.
19. **Skácel, V., Fiedlerová, J., Nejezchleb, K.** Keramické materiály a jejich použití v elektrotechnice. *T-CERAM*. [Online] 2006. [Citace: 25. 3 2017.] <http://www.t-ceram.com>.
20. **Štulík, J., Kroupa, M., Blecha, T., Hamáček, A.** *Carbon nanotube dispersion preparation and deposition of thin layers for gas sensors. In Proceedings of the 2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2015)*. místo neznámé : Piscataway: IEEE, 2015. ISBN: 978-1-4799-8860-0 , ISSN: 2161-2528.
21. Water and Microwaves. *Water Structure and Science*. [Online] London South Bank University, 2018. [Citace: 12. 2 2019.] http://www1.lsbu.ac.uk/water/microwave_water.html#r683.
22. **Wang, J. a Nguyen, A V.** Historical perspective A review on data and predictions of water dielectric spectra for calculations of van der Waals surface forces. 2017, Sv. 250.
23. **Elton, D. Ch.** Understanding the dielectric. *Graduate Program in Physics and Astronomy*. [Online] 2016. [Citace: 25. 11 2018.] <http://graduate.physics.sunysb.edu>.
24. **Takei, I.** Dielectric relaxation of ice samples grown from vapor-phase or liquid-phase water. *Physics and Chemistry of Ice*. 2007.
25. **Lambert, B.** An illustration of the frequency response of various dielectric mechanisms in terms of the real and imaginary parts of the permittivity. *Dielectric spectroscopy page*. [Online] 26. 4 2008. [Citace: 25. 5 2016.] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a5/Dielectric_responses_pl.svg.
26. **Feynman, R. P., Leighton, R.B. a Sands, M.** *Feynmanovy přednášky z fyziky revidované vyrání - 2.díl*. Praha : Fragment, 2013. ISBN 978-80-253-1643-6.
27. **Lvovich, V. F.** *Impedance spectroscopy*. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons. Inc., 2012. 978-0-470-62778-5.
28. **Rowe, G.** Physics pages. *physicspages.com*. [Online] 2007. [Citace: 20. 6 2016.] <http://www.physicspages.com/2014/09/20/frequency-dependence-of-electric-permittivity/>.
29. **Hammound, A.N.** High Temperature Dielectric Properties os Apical, Kapton, Peek, Teflon AF and Upilex Polymers. *ntrs.nasa.gov*. [Online] 30. 8 2013. [Citace: 25. 5 2016.] <http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19920019432.pdf>.
30. **Sedlak, P., et al.** *Noise and Fluctuations (ICNF)*. 2015 International Conference on, Issue Date: 2-6 June 2015.
31. **Hodge, I. M., Ngai, K. L., Moynihan C. T.** Comments on the electric modulus function. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005, Vol. 351, 2.

32. **Korotcenkov, G.** *Handbook of Gas Sensor Materials*. New York : Springer Science+Business Media New York, 2014. DOI 10.1007/978-1-4614-7388-6_13.
33. **Schmidt, J. W. a Moldove, M. R.** Dielectric Permittivity of Eight Gases Measured with. *International Journal of Thermophysics*,. 2003, Sv. 24, 2.
34. **Blecha, T.** *Diagnostika nehomogenit propojovacích struktur na substrátech pro elektroniku*. Plzeň : Západočeská univerzita v Plzni, 2014.
35. **Tesla Blatná a.s.** Senzorová platforma BI2. [Online] Tesla Blatná a. s. [Citace: 4. 11 2018.] http://www.tesla-blatna.cz/_soubory/katalogovy_list_bi2.pdf.
36. **Mentlík, V.** *Dielektrické systémy a prvky, Praha* : Ben – technická literatura, 2006.
37. **Bellucci, F., Khamis, I., Senturia, S. D., Latanision, R. M.** Moisture Effects on the Electrical Conductivity of Kapton Polyimide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1990, Sv. 137, 6.
38. **Tiang, F., Ohki, Y.** Electric modulus porverful ltool for analyzing dielectric behavior. Jun 2014, Sv. Vol. 21, No. 3.

9 Seznam publikací autora

Vysokoškolské kvalifikační práce (písemná práce ke státní doktorské zkoušce)

- [1] SMÍTKA, V. *Analýza senzorů plynů ve frekvenční oblasti. 1. vyd. Plzeň:2016, 48 s.*

Stat' ve sborníku

- [1] SMÍTKA, V., HAMÁČEK, A., ŠTULÍK, J., BLECHA, T., MERGL, M. *Senzorový element pro detekci chemických látek na základě uhlíkových nanostruktur. Electroscopy, 2014, 1, s. 1-5, ISSN: 1802-4564*
- [2] BLECHA, T., ŠTULÍK, J., ČENGERY, J., SMÍTKA, V. *Measurement system for sensitive layers of carbon nanotubes. Proceedings of the 2015 38th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE 2015). Piscataway: IEEE, 2015. s. 447 - 451. ISBN: 978-1-4799-8860-0, ISSN: 2161-2528.*

Ostatní publikace

Stat' ve sborníku

- [1] TOMÁŠKOVÁ, T., SMÍTKA, V. *Šíření tepla v elektroizolačních systémech elektrických točivých strojů s použitím nano- a mikroplniv. Elektrotechnika a informatika 2014. Část 1., Elektrotechnika. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2014. s. 111 - 114. ISBN: 978-80-261-0367-7.*
- [2] PAVEC, M., NAVRÁTIL, J., SOUKUP, R., SMÍTKA, V., HAMÁČEK, A. *Fully Printed IoT Antenna for Drone-deployed Autonomous Sensor Unit. In Proceedings of the International Spring Seminar of Electronics Technology (ISSE 2019).*
- [3] NAVRÁTIL, J., ŘEŘIČKA, T., SMÍTKA, V., HAMÁČEK, A. *Double Sided Printed Pattern Interconnected by Aerosol Jet and NCA Technologies In Proceedings of the International Spring Seminar of Electronics Technology (ISSE 2019).*
- [4] BLECHA, T., PRETL, S., ČENGERY, J., SMÍTKA, V. *Planar Resonance Circuits for Identity Documents or Banknotes Authentication In Proceedings of the International Spring Seminar of Electronics Technology (ISSE 2019).*

Ověřená technologie

- [1] BAXA, M., BRAŠNA, V., ASCHENBRENNER, B., BOČAN, J., HAMÁČEK, A., SOUKUP, R., MORAVCOVÁ, D., ČENGERY, J., FRAISLEBEN, J., VIK, R., SMÍTKA, V., ŘEBOUN, J. *„Energy harvesting“ systém: PV – akumulátor. 2017*

- [2] BAXA, M., BRAŠNA, V., ASCHENBRENNER, B., BOČAN, J., HAMÁČEK, A., SOUKUP, R., MORAVCOVÁ, D., ČENGERY, J., FRAISLEBEN, J., VIK, R., SMÍTKA, V., ŘEBOUN, J. „Energy harvesting“ systém: indukční nabíjení – superkapacitor. 2017

Funkční vzorek

- [1] SOUKUP, R., ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., VIK, R., ČENGERY, J., PEKAŘ, T., KOŽELUH, J., BRAŠNA, V., SMÍTKA, V., ŘEŘIČHA, T. *Bezdrátový napájecí systém integrovaný v obleku. 2017*
- [2] SOUKUP, R., ŘEBOUN, J., BLECHA, T., KAŠPAR, P., HAMÁČEK, A., SMÍTKA, V., MRAČEK, L., ČENGERY, J., FRAISLEBEN, J., BAXA, M., BRAŠNA, V., LOUKOTA, P., KOŽELUH, J. *Chytrý ochranný oblek s integrovaným systémem pro monitorování tepelné kapacity. 2017*
- [3] SOUKUP, R., ŘEBOUN, J., KAŠPAR, P., HAMÁČEK, A., SMÍTKA, V., MRAČEK, L., FIALA, P., BAXA, M., BRAŠNA, V., LOUKOTA, P., KOŽELUH, J. *Chytrý ochranný oblek ADVANTEX s integrovaným mikrosystémem. 2017*

Software

- [1] PARTINGL, M., KAŠPAR, P., SMÍTKA, V. *Aplikace pro dýchací přístroje; 2019*

Užitný vzor

- [1] SOUKUP, R., ŘEBOUN, J., PRETL, S., KALAŠ, D., SMÍTKA, V., HAMÁČEK, A., PEKAŘ, T. *Zařízení pro testování ochranného žáruvzdorného oblečení. 2019*