



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

**Fakulta elektrotechnická
Katedra radioelektroniky**

Senzory plynů s nanostrukturními tenkými vrstvami

Gas sensors based on nanostructured thin layers

Diplomová práce

Studijní program: Komunikace, Multimédia a Elektronika

Studijní obor: Multimediální technika

Vedoucí práce: Ing. Alexandr Laposa

Bc. Martin Ládyš

Praha 2014

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem zadanou diplomovou prací zpracoval sám s přispěním vedoucího práce a používal jsem pouze literaturu v práci uvedenou. Dále prohlašuji, že nemám námitek proti půjčování nebo zveřejňování mé diplomové práce nebo její části se souhlasem katedry.

V Praze dne: 12.5.2014

.....

podpis studenta

Poděkování

Velmi rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce panu Ing. Alexandru Laposovi za jeho odborné, metodické, cíleně orientované vedení a cenné rady při zpracování této práce. Dále bych rád poděkoval i panu Ing. Jiřímu Kroutilovi za odbornou konzultaci a neocenitelné rady při přípravě nanostrukturních vrstev a také svým rodičům za podporu při zpracovávání mé diplomové práce.

Original zadání práce

- 1) Seznamte se s problematikou chemických senzorů, zaměřte se na vodivostní senzory a rezonanční piezoelektrické senzory.
- 2) Provedte rešerši vodivých organických materiálů pro sensorové aplikace a teoreticky popište mechanismus reakce.
- 3) Sestavte postup přípravy a depozice vybraných vodivých organických materiálů a realizujte pilotní vzorky sensorových struktur.
- 4) Vybrané soubory vzorků chemických senzorů posudte z hlediska citlivosti, opakovatelnosti, pracovní teploty, dynamiky, selektivity a stability.
- 5) Výsledky porovnejte s dostupnými experimentálními daty nebo daty publikovanými v literatuře.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá problematikou senzorů plynu pracujících s vybranými typy vodivých organických nanostrukturních vrstev. Těžištěm práce je příprava, resp. laboratorní výroba těchto senzorů a měření jejich detekčních vlastností.

V první části práce je provedeno na základě dostupné literatury a informací shrnutí základních známých vlastností a principů vodivostních a rezonančních typů senzorů plynu, vlastností vodivých organických materiálů a vybraných tenkých vrstev. Druhá část se již zabývá praktickou přípravou a laboratorní výrobou tenkých vrstev. Třetí realizační část obsahuje ukázkou měřicí aparatury a měřících přístrojů, souhrn provedených reálných laboratorních měření detekčních vlastností zkoumaných struktur senzorů a to formou grafických výstupů naměřených výsledků jednotlivých vzorků s tenkými vrstvami.

Klíčová slova

Senzory plynu, vodivostní senzor, rezonanční senzor, tenká vrstva, organické materiály, ftalocyanin, polyanilin, polypyrrol, aparatura

Annotation

This master's thesis deals with the problem of gas sensors which are working with chosen types of conductive organic nanostructured layers. The main focus is the preparation, the laboratory production of these sensors and monitoring their detection characteristics.

In the first part of this work is on the basis of the available literature processed the summary of basic known characteristics and conductive principles and resonant types of gas sensors, conductive organic materials and chosen thin layers. The second part deals with practical preparation and laboratory production of these layers. Third part contains of illustration of measuring equipment and devices and the summary of real laboratory measurements of detection characteristic of studied structures of sensors in a form of graphical outputs measured results of each samples with thin layers.

Key words

Gas sensor, conductivity sensor, resonance sensor, thin film, conductive organic materials, phthalocyanine, polyanilin, polypyrrole, apparatus

Obsah

1	ÚVOD	1
2	TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1	ZÁKLADNÍ POJMY.....	2
2.2	SENZORY PLYNU	2
2.2.1	<i>Parametry senzorů</i>	3
2.2.2	<i>Rezonanční senzory</i>	5
2.2.3	<i>Vodivostní senzory</i>	6
2.3	NÁVRH SENZORU S IDT STRUKTUROU	8
2.4	VODIVÉ ORGANICKÉ MATERIÁLY	10
2.4.1	<i>Struktura vodivých organických látek</i>	11
2.4.2	<i>Princip elektrické vodivosti organických látek</i>	12
2.4.3	<i>Mechanismus reakce vodivých materiálů</i>	14
2.4.4	<i>Phthalocyanines - Ftalocyaniny (PC)</i>	14
2.5	POLYMERNÍ LÁTKY	15
2.5.1	<i>Polyacetylen (PA)</i>	15
2.5.2	<i>Polythiofen (PT)</i>	16
2.5.3	<i>Poly-para-phenylen (PPP)</i>	17
2.5.4	<i>Poly-para-phenylen-vinylen (PPV)</i>	18
2.5.5	<i>Polyanilin (PANI)</i>	19
2.5.6	<i>Polypyrrol (PP)</i>	20
3	PŘÍPRAVA VZORKŮ	21
3.1.1	<i>Metody nanášení vzorků</i>	21
3.1.2	<i>Příprava ftalocyaninu</i>	24
3.1.3	<i>Příprava polyanilinu</i>	25
3.1.4	<i>Příprava polypyrrolu</i>	28
4	CHARAKTERIZACE VRSTVY	30
4.1.1	<i>Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)</i>	30
4.1.2	<i>Mikroskopie atomárních sil (AFM)</i>	31
5	POPIS TESTOVACÍHO POSTUPU	32
5.1	TESTOVACÍ APARATURA.....	32
5.2	URČENÍ VLASTNOSTÍ SENZORŮ.....	34
6	REAKCE SENZORŮ	35

6.1	REZONANČNÍ SENZORY	35
6.1.1	<i>QCM (quartz crystal microbalance)</i>	36
6.2	VODIVOSTNÍ SENZORY	43
6.2.1	<i>Tesla Blatná – KBI2</i>	44
6.3	SOUHRN VLASTNOSTI VZORKŮ	51
7	REAKCE NANESENÝCH VRSTEV NA CO₂ A NH₃	53
7.1	REAKCE VODIVOSTNÍCH SENZORŮ	53
7.2	SOUHRN VLASTNOSTÍ VZORKŮ	58
8	ZÁVĚR	59
9	POUŽITÁ LITERATURA	62
	PŘÍLOHA 1	65
	PŘÍLOHA 2	67

Seznam použitých symbolů a zkratek

CVD	Chemical Vapor Deposition
Ftal	Ftalocyaniny
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition
HPHT	High-Pressure, High-Temperature
NCD	Nanokrystalický diamant
PANI	Polyanilin
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PPy	Polypyrrole
Sm^{-1}	Jednotka elektrické vodivosti –Simens/metr.

Seznam tabulek

Tab. 1.	Měrný odpor materiálů	9
Tab. 2.	Přepočítaný měrný odpor materiálů pro jednotlivé tloušťky IDT	9
Tab. 3.	Posouzení vlastností rezonančních sensorů z hlediska relativní vlhkosti.....	51
Tab. 4.	Posouzení vlastností vodivostních sensorů z hlediska relativní vlhkosti	52
Tab. 5.	Posouzení reakcí sensorů na plyny z hlediska jejich vlastností.....	58

Seznam obrázků

Obr. 1.	Ilustrační obrázek kinetické křivky senzoru	4
Obr. 2.	Ilustrační obrázek QCM.....	5
Obr. 3.	Ilustrační obrázek senzoru Tesla Blatná –KBI2	7
Obr. 4.	Návrh senzoru s interdigitalní strukturou	8
Obr. 5.	Ukázka navrženého senzoru o velikosti 20 μm	8
Obr. 6.	Konjugovaný řetěze poly-trans-acetylenu	11
Obr. 7.	Pásové schéma, vlevo – anorganického polovodiče, vpravo – organického polovodiče [7],[8]	13
Obr. 8.	Logický konstrukční vzorec polyetylenu.....	13
Obr. 9.	Struktura ftalocyaninu s centrální niklovou buňkou	15
Obr. 10.	Různé formy polyacetylenů. Převzato z [6].....	16
Obr. 11.	Polythiofen převzato z [6].....	17
Obr. 12.	Poly-para-phenylen. Převzato z [6].....	17
Obr. 13.	Poly-para-phenylen-vinylen. Převzato z [6]	18
Obr. 14.	Polyanilin v různých formách [6]	20
Obr. 15.	Příklad polypyrrolu převzato z [6].....	21
Obr. 16.	Princip spin coatingu.....	22
Obr. 17.	Princip dip coatingu	23
Obr. 18.	Diagram výrobního postupu tenké organické vrstvy ftalocyaninu	24
Obr. 19.	Diagram postupu výroby granulované polyanilinové vrstvy.....	26
Obr. 20.	Diagram postupu výroby nanotrubičkové polyanilinové vrstvy.....	27
Obr. 21.	Diagram pro přípravu polypyrrolu.....	29
Obr. 22.	Granulovaný polyanilin	30
Obr. 23.	Nanostrukturní polyanilin	30
Obr. 24.	Granulovaný polyanilin	31
Obr. 25.	Nanostrukturní polyanilin	31
Obr. 26.	Ilustrativní ukázka celé aparatury	32
Obr. 27.	Foto měřicí aparatury	32
Obr. 28.	Hlavní ovládací obrazovka v programu LabVIEW	33
Obr. 29.	Polyanilin granulovaný	34

Obr. 30.	Graf: Stabilita QCM – bez nanesené vrstvy	36
Obr. 31.	Graf: Dynamika QCM – bez nanesené vrstvy	37
Obr. 32.	Graf: Stabilita: QCM s PPy.....	38
Obr. 33.	Graf: Dynamika: QCM s PPy	39
Obr. 34.	Graf Stabilita QCM s Ftal	40
Obr. 35.	Graf: dynamika QCM s Ftal	41
Obr. 36.	Graf: Stabilita QCM s NCD.....	42
Obr. 37.	Graf: Dynamika QCM s NCD	43
Obr. 38.	Graf: Stabilita KBI2 s nanotrubičkovým PANI – při teplotě 25°C	44
Obr. 39.	Graf: Dynamika KBI2 s nanotrubičkovým PANI – při teplotě 25°C.....	45
Obr. 40.	Graf: Stabilita KBI2 s granulovaným PANI – při teplotě 25°C	46
Obr. 41.	Graf: Dynamika KBI2 s granulovaným PANI – při teplotě 25°C	47
Obr. 42.	Graf: Stabilita KBI2 s nanotrubičkovým PANI – při teplotě 50°C	48
Obr. 43.	Graf: Dynamika KBI2 s nanotrubičkovým PANI – při teplotě 50°C.....	49
Obr. 44.	Graf: Stabilita KBI2 s granulovaným PANI – při teplotě 50°C	50
Obr. 45.	Graf: Dynamika KBI2 s granulovaným PANI – při teplotě 50°C.....	50
Obr. 46.	Závislost frekvence na relativní vlhkosti	51
Obr. 47.	Závislost impedance na relativní vlhkosti.....	52
Obr. 48.	Graf: Reakce KBI2 s nanotrubičkovým PANI na NH ₃ – při teplotě 25°C ..	53
Obr. 49.	Graf: Reakce KBI2 s nanotrubičkovým PANI na NH ₃ – při teplotě 50°C ..	54
Obr. 50.	Graf: Reakce KBI2 s granulovaným PANI na NH ₃ – při teplotě 25°C.....	55
Obr. 51.	Graf: Reakce KBI2 s granulovaným PANI na NH ₃ – při teplotě 50°C.....	56
Obr. 52.	Graf: Reakce KBI2 s nanotrubičkovým PANI na CO ₂ – při teplotě 25°C ..	57
Obr. 53.	Graf: Reakce KBI2 s granulovaným PANI na CO ₂ – při teplotě 25°C.....	58

1 Úvod

Senzory plynů jsou nedílnou součástí kontrolních a měřicích systémů dnešní doby. Využívají se hlavně v průmyslu, domácnostech a ve vědeckých oblastech. V posledních desetiletích se poptávka po senzorech na detekci plynu významně navýšila. To vše je způsobeno díky novým technickým možnostem a poptávce na trhu. Průmyslová odvětví se stále víc zabývají možnostmi využití těchto senzorů.

Zvýšení požadavků po detektorech plynů mělo za následek další vývoj jednotlivých senzorů plynu a možnosti rozšíření jejich funkce za pomoci implementace tenkých vrstev.

Pro chemické senzory se začaly vytvářet tenké vrstvy nejdříve z anorganických vodivých materiálů zejména oxidů kovů. Teprve v sedmdesátých letech minulého století se vědci začali důkladně zabývat i možnostmi využití také organických materiálů. Jedním z důvodů zájmu o tyto senzory byly jejich minimální nároky na výhřev a tedy malou energetickou náročnost. Do té doby byly organické materiály považovány pouze za izolanty, a to díky jejich malé vodivosti.

Objev elektrických vodivých vlastností organických materiálů vedl v posledních desetiletích k podrobnějšímu zkoumání organických vodivých materiálů.

Diplomová práce se zabývá chemickými senzory provedenými na bázi vodivostních organických materiálů. V teoretické části práce je proveden podrobnější popis vodivostních organických materiálů, mezi které patří zástupci polymerů, jako jsou například polypyrol (PP), polyanilin (PANI) a další, jako např. i ftalocyaniny (PC). Podrobnější popis jednotlivých materiálů je proveden v kapitole 2.4. V experimentální části práce je pak popsána příprava senzorů s nanostrukturní organickou vrstvou a vyhodnocení jejich skutečných vlastností pomocí měření připravených a vyrobených vzorků.

Cílem této práce je:

- seznámit s vodivostními typy senzorů plynu, rezonančními piezoelektrickými senzory a vodivými organickými materiály;
- sestavit postup přípravy vybraných vzorků a realizovat je;
- na vybraných vzorcích následně proměřit jejich vlastnosti, jako je například citlivost, dynamika a jiné vlastnosti a samozřejmě také reakci těchto senzorů na plyny.

2 Teoretická část

2.1 Základní pojmy

Pro lepší srozumitelnost je uveden v příloze diplomové práce krátký výkladový slovníček základních pojmů

2.2 Senzory plynu

Senzory plynu jsou zařízení, která reagují s plynem a převádí chemické veličiny na elektrický signál v analogové, resp. digitální podobě pro další zpracování. K nejdůležitějším parametrům, podle kterých se senzory vybírají, patří doba odezvy senzoru, další jsou třeba citlivost a teplotní závislost. Měření pomocí senzorů plynů může dávat informace např. o procentuální objemové koncentraci úniku plynu, spotřebě, či složení měřeného plynu, apod. Výstup takového senzoru bývá ve formě elektrického napětí, elektrického proudu nebo určitého elektrického pulzního signálu. V dnešní době je na trhu velké množství senzorů pro detekci nebo analyzování plynů, které k měření využívají tyto základní metody:

- **Chemická metoda**

Prosávání plynu pomocí čerpadla přes detekční trubičku, v níž je látka, která za přítomnosti detekovaného plynu změní barvu.

- **Fyzikálně-chemická metoda**

Využívají ji infraanalyzátory. Principem jsou dvě samostatné komory, kdy referenční /uzavřená/ komora je naplněna plynem N_2 a druhá komora je otevřená do měřeného prostředí. Měření je založeno na pohltivosti prostupu infračerveného vlnění. Jedná se o velmi přesnou metodu.

- **Fyzikální metoda**

Při této metodě např. dochází ke spalování plynu na Whestonově můstku, kde se tak zvyšuje teplota, která vyvolá změnu elektrického odporu. Tyto změny jsou vyhodnoceny na displeji měřicího zařízení.

- **Optické metody**

Pracují buď na principu změny el. vodivosti, resp. elektrického odporu při porovnání optického prostředí měřené látky s prostředím, které neobsahuje

měřenou složku. Této metody využívají přístroje – tzv. interferometry. Nebo je využíváno adsorpce záření /ultrafialového, ultračerveného a viditelného/ a je snímán úbytek tohoto záření.

- **Elektroanalytická metoda**

Je založena na principu polarografie

- **Separační metoda**

Je založena na chromatografických postupech [1]

2.2.1 Parametry senzorů

Základními sledované parametry senzorů plynů jsou:

- **Citlivost**

Tento parametr udává změnu vstupního signálu na jednotkovou změnu analytu [2].

- **Selektivita**

Určuje, jak citlivě bude senzor reagovat na fyzikální nebo chemickou veličinu z více působících analytů, což znamená schopnost výběru námi požadované veličiny. Selektivita je určována různými způsoby. Jelikož jednotlivé sensory mají odlišné vlastnosti. Velikost koeficientu selektivity má být co nejnižší [2].

- **Mez detekce**

Je to hranice nejmenší koncentrace analytu, která se dá detekovat v daném prostředí danou metodou.

- **Rozsah senzoru**

Udává rozmezí koncentrací, ve kterém je možno stanovit koncentraci analytu. Taktéž se mu může říkat koncentrační rozsah senzoru. Pokud se koncentrace analytu pohybuje v dolním detekčním limitu, lze určit pouze přítomnost analytu. Stejná situace nastane u horní meze koncentračního rozsahu [2],[3].

- **Časová konstanta**

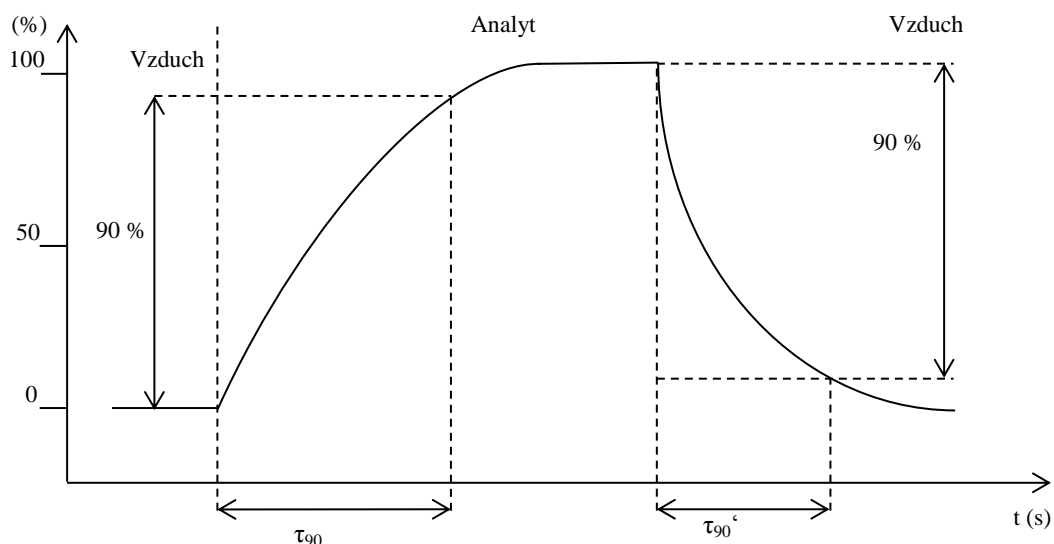
Patří mezi základní dynamické vlastnosti senzorů. Udává změnu citlivosti v určitém časovém rozmezí. Je udávána v procentech za jednotku času. S tímto parametrem je spojena i teplotní stabilita senzoru, která udává změnu citlivosti senzoru v závislosti na teplotě senzoru [2],[3].

- **Doba odezvy**

Je to čas, za který daný sensor dosáhne 90% změny reakce při přivedení detekovaného analytu. Značí se τ_{90} . Sensor v tomto případě reaguje na změnu okolní atmosféry po přivedení definovaného množství analytu. Příklad viz obr.1

- **Doba zotavení**

Je to opačný proces než v předchozím případě, při kterém dochází ke zpětnému zotavení senzoru o 90% zpět. Značí se τ_{90}^c . Rychlost odezvy na změnu atmosféry lze popsat jako závislost odporu (vodivosti) na čase. Příklad viz obr.1



Obr. 1. Ilustrační obrázek kinetické křivky senzoru

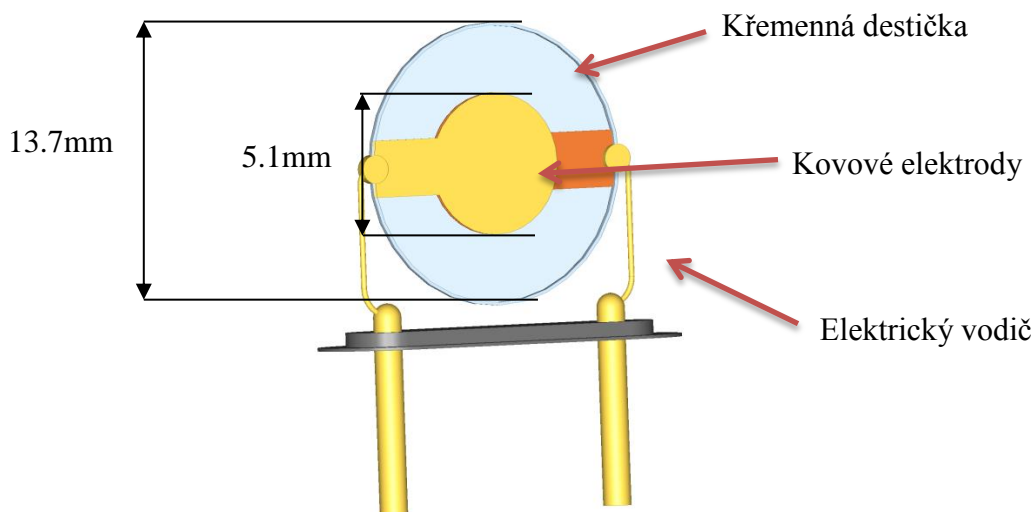
2.2.2 Rezonanční senzory

Rezonanční senzory, zmiňované v této kapitole jsou založeny na mechanické rezonanci a piezoelektrickém jevu. Mechanická rezonance nastává při shodě frekvence vlastních kmitů celé soustavy snímače. Piezoelektrický jev je děj, kdy při mechanické deformaci krystalu v elektrickém poli dochází ke generování elektrického napětí.

V této diplomové práci byl pro testování jednotlivých organických vrstev popisovaných v dalších kapitolách použit jako zástupce rezonančního principu senzor QCM (quartz crystal microbalance).

- **QCM (quartz crystal microbalance)**

Piezoelektrický krystalový rezonátor je pasivní elektrická součástka používaná v elektronických obvodech jako rezonátor. Pokud je střídavé napětí (AC) připojeno na piezoelektrický člen (křemen), materiál osciluje na jeho rezonanční frekvenci. Obvykle se rezonanční frekvence u těchto krystalů pohybují mezi jednotkami kHz až desítkami MHz. Na Obr. 2. je znázorněn principiální náčrt QCM senzoru bez pouzdra. Čidlo se skládá ze zlatých elektrod, které jsou uloženy na povrchu tenkého výbrusu piezoelektrického krystalu (převážně SiO_2 – quartz). Když se krystal dostane do kontaktu s parami, nanosená absorpční vrstva absorbuje plyn, čímž dojde ke zvýšení jeho hmotnosti i změně rezonanční frekvence. Proto se tento senzor používá právě k detekci par a plynů. Pokrytí absorpční vrstvou je mezi 10 nm a 1 μm [1].



Obr. 2. Ilustrační obrázek QCM

2.2.3 Vodivostní senzory

Pro vodivostní plynové senzory je charakteristická změna vodivosti citlivé, neboli aktivní vrstvy v důsledku chemických vlivů – přítomnosti redukční nebo oxidační složky v atmosféře. Polovodič musí být chemicky stálý, tj. nesmí chemicky reagovat s žádnou složkou v měřeném plynu. Proto je nevhodný pro konstrukci těchto senzorů např. křemík, který se na vzduchu pokrývá vrstvou nevodivého oxidu. Pro správné ovlivnění vodivosti polovodiče v senzoru musí docházet ke kontaktu polovodiče a plynné fáze. K interakci mezi pevnou a plynnou látkou dochází obecně na základě dějů: adsorpce, absorpce nebo chemisorpce. Pro správnou funkci musí senzor obsahovat kromě polovodiče ještě i topný element. Vyhřívání usnadňuje aktivační překonání energie chemických reakcí, které na povrchu polovodivé části senzoru probíhají. Výhodou těchto senzorů je vysoká citlivost, jednoduchá konstrukce, nízká cena, možnost miniaturizace. Hlavním nedostatkem je však jejich špatná dlouhodobá stabilita.

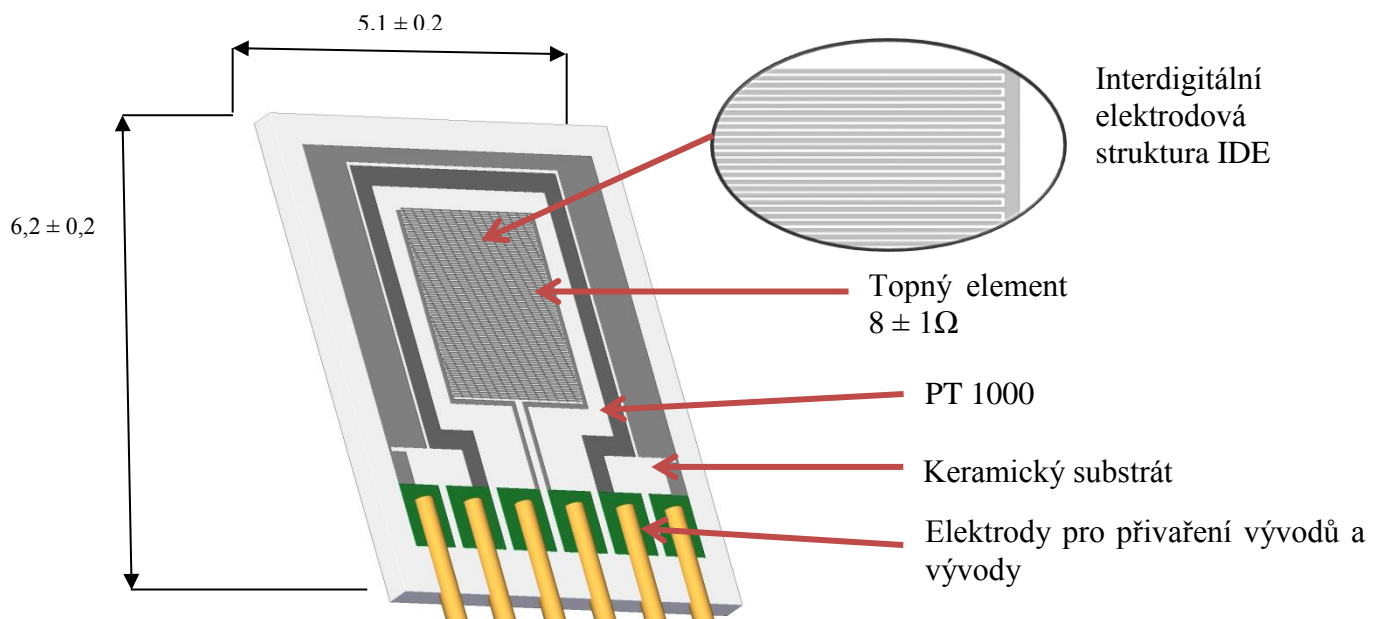
Jako první s těmito chemickými senzory přišla v 70. letech společnost Figaro Engineering Inc. v Japonsku. Senzory této firmy byly vyvinuty na základě sintrovaného SnO₂. Tyto senzory plynu byly známé pod označením TGS. Prvních osm nejlepších senzorů bylo vyrobeno na principu keramické trubice pokryté sintrovanou vrstvou tenkého oxidu. Uvnitř trubice byla vyhřívací spirála s elektrickým příkonem 1W [1].

Jako zástupce vodivostního senzoru pro nanášení jednotlivých organických a anorganických testovacích nanostrukturních vrstev byl zvolen senzor KBI2 – výrobce Tesla Blatná, který je vyobrazen v následujícím obrázku.

- **Senzorová platforma KBI2- Tesla Blatná**

Jedná se o platformu s interdigitální elektrodovou strukturou a zároveň integrovaným výhřevem s teplotním senzorem. Tato konstrukce je vhodná pro nanášení senzitivní vrstvy organických nebo anorganických materiálů, a to buď sítotiskem, nebo namočením, případně i jinou technikou (napaření, naprášení, apod.). Kombinovaný senzor KBI2 je složen z interdigitální struktury (IDE), topného elementu a teplotního senzoru Pt1000. Všechny tyto části jsou v tenkých vrstvách naprášeny na keramickém 96% Al₂O₃ substrátu. Topný element Pt1000 je krytý ochrannou vrstvou. Díky těmto

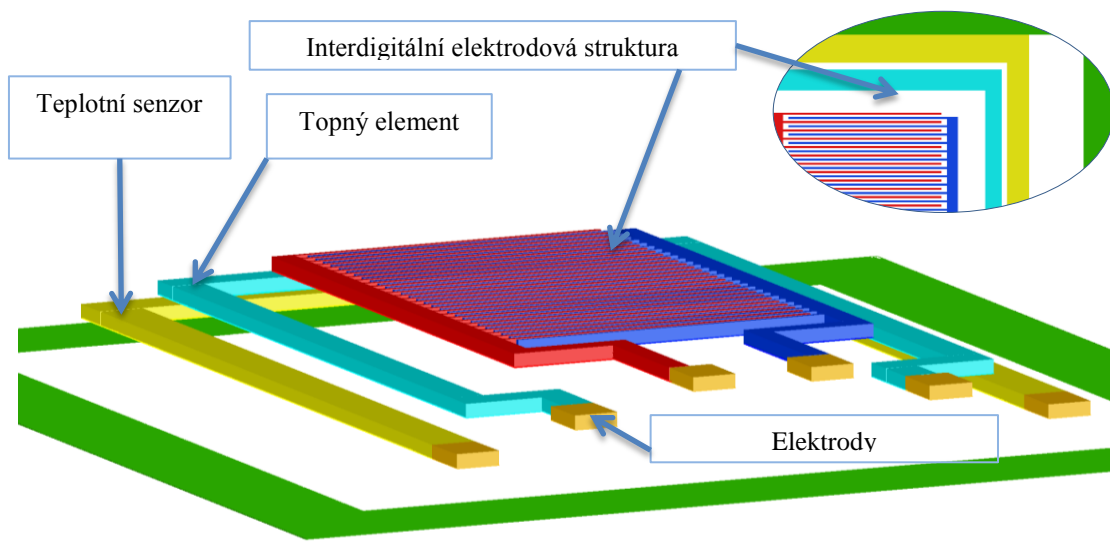
možnostem je sensorová platforma KBI2 právě vhodná pro vývoj a testování nových senzitivních vrstev pro vodivostní senzory.



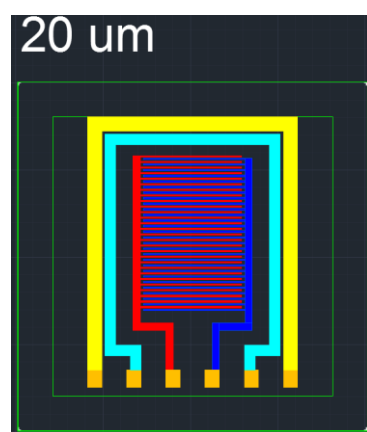
Obr. 3. Ilustrační obrázek senzoru Tesla Blatná –KBI2

2.3 Návrh senzoru s IDT strukturou

V rámci realizace této diplomové práce jsem rovněž připravil a zpracoval podklady pro výrobu interdigitální struktury senzoru s výhřevem a teplotním senzorem. Navržený senzor je vidět na Obr. 4 (kde jsou pro názornost jednotlivé části vytaženy do samostatných rovin) a 5. Byly vytvořeny čtyři varianty a to o šířce elektrod 5 μm , 10 μm , 15 μm a 20 μm viz příloha 2. Tyto podklady byly použity pro výrobu fotalitografické masky. V této kapitole se tedy jen zmíním o přípravě tohoto senzoru.



Obr. 4. Návrh senzoru s interdigitalní strukturou



20 μm interdigitální
elektrodová struktura

Obr. 5. Ukázka navrženého senzoru o velikosti 20 μm

V tabulce (Tab. 1) jsou vypsány materiály, které se nejlépe hodí na přípravu senzoru s interdigitální strukturou a také jsou zde uvedeny měrné odpory jednotlivých materiálů.

Platina	10,9	[$\mu\Omega$ /cm]
Hliník	2,828	[$\mu\Omega$ /cm]
Zlato	2,35	[$\mu\Omega$ /cm]

Tab. 1. Měrný odpor materiálů

V tabulce (Tab. 2) už jsou uvedeny vypočtené měrné odpory pro jednotlivé materiály uvedené v tabulce (Tab. 1) a také pro jednotlivé tloušťky návrhů interdigitálních elektrod.

	Platina [Ω]	Hliník [Ω]	Zlato [Ω]
5 μm	7,03	1,82	1,51
10 μm	7,03	1,82	1,51
15 μm	7,05	1,83	1,51
20 μm	7,03	1,82	1,51

Tab. 2. Přepočítaný měrný odpor materiálů pro jednotlivé tloušťky IDT

Pro výpočet měrného odporu jednotlivých vrstev, jsem použil vzorec (1)

$$R = \rho \times \frac{l}{S} \quad (1)$$

- **Legenda:**

R – rezistivita vodiče

ρ – rezistivita látky

l – celková délka

S - průřez

2.4 Vodivé organické materiály

Organické materiály jsou v elektronice používány již několik desítek let. V počátcích byly známy pouze organické materiály, které nevodily elektrický proud. Díky výborným elektroizolačním a mechanickým vlastnostem, byly používány například pro zvukovou, elektrickou a tepelnou izolaci. Organické látky, které umožňují přenášet elektrický náboj, se do centra zájmu dostaly až v sedmdesátých letech minulého století [4].

Organické vodivé materiály lze rozdělit na dvě skupiny z hlediska jejich elektrických vlastností, a to na:

- kompozitní organické vodivé látky (látky s nevlastní vodivostí)
- látky s vlastní vodivostí.

- **Kompozitní organické vodivé látky**

Vodivost těchto látek je zajištěna pomocí mikroskopických částic anorganického vodivého materiálu. Tyto látky jsou zakomponovány do organického nevodivého materiálu, nejčastěji do polymeru. Elektrické vlastnosti jsou závislé na množství, homogenitě, tvaru a druhu vodivého implementovaného materiálu. Velmi často jsou použity jako plnivo uhlík, popřípadě kov. Při překročení koncentrace vodivých částic, dojde k nelineárnímu zvýšení vodivosti o několik řádů. V tomto případě částice vytvoří spojitou vodivou strukturu. Kromě koncentrace částic, také záleží na jejich tvaru a velikosti. Tyto částice mohou být namlety na velmi jemný prášek. Pro odhad skutečného průběhu elektrické vodivosti polymeru, lze využít statistický model:

$$\sigma = \sigma_c (V - V_{krit})^x \quad (2)$$

Tato rovnice platí, pokud je $V > V_{krit}$

σ – měrná vodivost kompozitu

σ_c – měrná elektrická vodivost

V – objem částic

V_{krit} - objem částic na mezi perkolace

x – exponenta rovnice závislá na struktuře materiálu částic

Mechanické vlastnosti takovéto kompozitní organické látky nejsou většinou závislé na vlastnostech pojiva tedy organické látky [5].

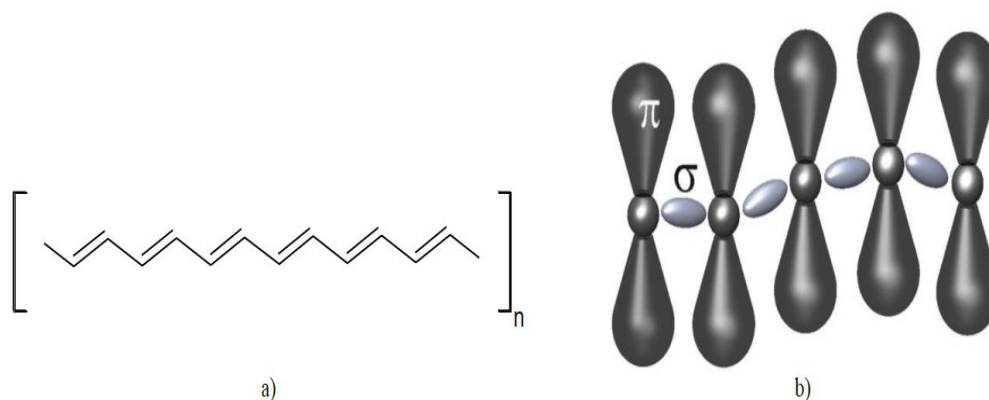
- **Organické látky s vlastní vodivostí**

Pro vodivost těchto organických látek není potřeba vodivých příměsí. Vlastní vodivost takovéto látky je dána specifickým spořádáním vzájemných vazeb molekul v organickém materiálu. Díky těmto strukturám se takovéto organické látky staly centrem pozornosti předních vědeckých týmů, které se zabývají využitím jejich unikátních vlastností v elektronice [6].

2.4.1 Struktura vodivých organických látek

Podmínkou vodivosti organických materiálů je přítomnost konjugované vazby v jejich molekulové struktuře. V molekulovém řetězci dochází k pravidelnému střídání jednoduché a vícenásobné kvantové vazby.

Demonstrace konjugovaných vazeb je na Obr.6a , kde je znázorněn řetězec poly-trans-acetyleny. Zkoumání mechanismu možného transportu náboje v organických látkách je prováděno od počátku objevu tohoto přenosu náboje. Pro transport náboje v organických materiálech se jako nejvhodnější jeví amorfnní polovodič. U σ vazeb je největší hustota vazebného elektronového oblaku na spojnici jader vázaných atomů, zatímco u π vazeb je největší hustota vazebného elektronového oblaku symetricky rozložena nad a pod spojnici jader obou vázaných atomů viz. Obr.6b [5].



Obr. 6. Konjugovaný řetězec poly-trans-acetyleny

a) Konstituční vzorec, b) model uspořádání orbitů v konjugovaném řetězci [5]

2.4.2 Princip elektrické vodivosti organických látek

Pro organické látky je použito stejné dělení, jako je u anorganických látek z hlediska elektrické vodivosti. Organické vodivé látky lze tedy dělit na vodiče, polovodiče a izolanty. Abychom mohli určit typ vodivosti látky, je proto toto určení rozhodující kritická velikost energie zakázaného pásu. Viz. Obr 7.

Pásové schéma pevné látky je rozděleno na tři energetické pásy, a to na vodivostní pás s nejnižší energií (E_c), valenční pás s nevyšší energií (E_v) a zakázaný pás, který je mezi předchozími zmíněnými pásy. Dochází v něm k rozdílu energií (E_g). Elektrony ve vodivostním pásu jsou uvolněny z vazeb a vytvářejí elektrickou vodivost látky, zatím co elektrony ve valenčním pásu vytvářejí chemické reakci.

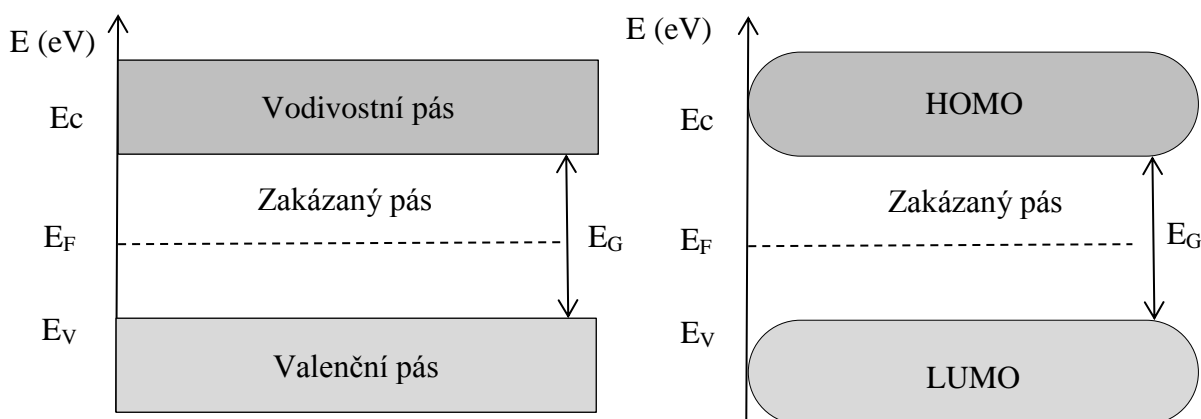
Rozdíl energií:

$$E_g = E_c - E_v \quad (3)$$

Energie elektronů v pásech není spojitá, ale je kvantována. Látka se chová jako izolant, pokud je velikost energie zakázaného pásu (E_g) řádově několik elektronvoltů. Pokud se velikost energie zakázaného pásu pohybuje přibližně od 0 - 2 eV, jedná se o polovodičovou látku. Při přetečení energie z valenčního do vodivostního pásu se jedná o kov.

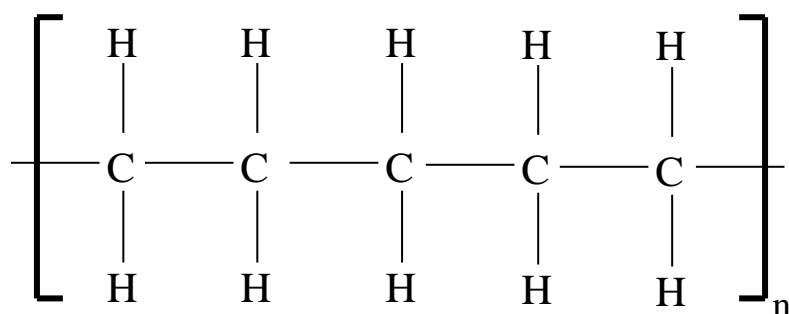
U organických látek se využívá podobných fyzikálních modelů, jako u anorganických látek. Energie zakázaného pásu je u organických materiálů dána rozdílem, LUMO (nejnižší obsazenou molekulární orbital) a HOMO (nevyšší obsazenou molekulární orbital) – viz. Obr.7. Tuto pozici lze zjistit za pomoci ultrafialové fotoelektronové spektroskopie. Pozice jednotlivých hladin ovlivňuje přítomnost ostatních atomů v látce.

Volný elektron může rozbořit zakázané pásy energií v blízkosti tohoto místa, protože organické látky nemají natolik přesně definované uspořádání, jako anorganika[7],[8].



Obr. 7. Pásové schéma, vlevo – anorganického polovodiče, vpravo – organického polovodiče [7],[8]

U organických materiálů jsou molekuly vázány pomocí slabších Van der Waalsových sil, popřípadě pomocí vzájemného působení vodíkových vazeb. Organické látky mají velmi značné molekulární vzdálenosti oproti anorganickým. Z toho vyplývá, že i překryv molekulárních orbitů, které jsou u organických látek velice blízko, je slabý a výměna elektronů mezi molekulami je nízká. Tyto látky byly původně považovány za izolanty s elektrickou vodivostí řádu 10^{-13} Sm^{-1} a nižší, jelikož v nich nebyl konjugovaný řetězec. Za představitele této skupiny můžeme považovat např. polyetylen[7].



Obr. 8. Logický konstrukční vzorec polyetylenu

V následující části bude ještě popsán princip reakce vodivých materiálů s různými plyny.

2.4.3 Mechanismus reakce vodivých materiálů

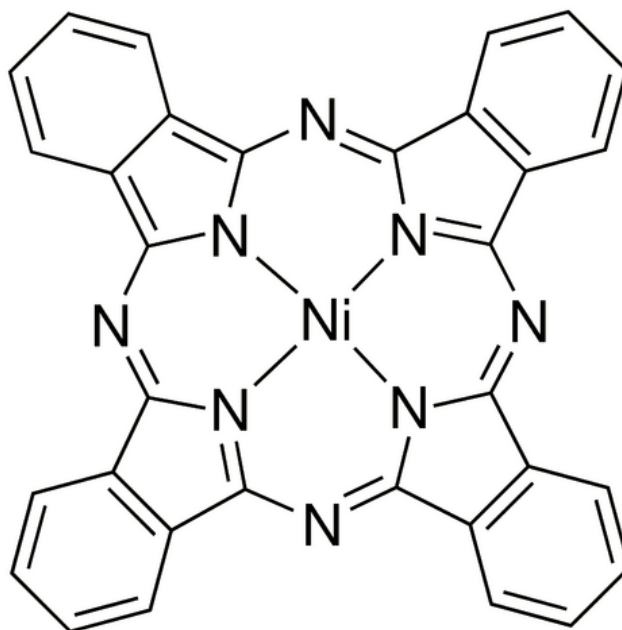
Fyzikální vlastnosti vodivých polymerů jsou silně závislé na dopování elektrony. Tento mechanismus reakce probíhá za pokojové teploty na polovodičích typu – p. Pokud se v oblasti senzoru nachází kyslík nebo vzduch, naváže se na senzitivní vrstvu polovodiče. Každá molekula kyslíku na sebe váže elektrony z vodivostního pásu materiálu senzitivní vrstvy. Při této reakci dochází ke zmenšení počtu volných elektronů a v tom případě se začne zvedat, vodivost a rezistivita senzoru. Při přivedení redukčních plynů, jako jsou například vodík, oxid uhličitý, amoniak a uhlovodíky, se tyto plyny váží na kyslík a uvolňují molekuly kyslíku z povrchu vrstvy, tím dochází ke snižování rezistivity.

Jedním z prvních organických vodivých materiálů, který bude podrobněji rozebrán, jsou ftalocyaniny (PC). Jeho použitím a nanesením na vodivostní a rezonanční senzor se zabývá experimentální část této práce[25].

2.4.4 Phthalocyanines - Ftalocyaniny (PC)

Braunem a Tcherniacem v roce 1907 objevili tmavě modrý pigment ftalocyaninu jako vedlejší produkt z ftalimidu a acetnhydridu. Až však v roce 1933 pan Linstead jako první určil a nazval modrý pigment ftalocyaninem. Byl odvozen od molekuly tetraazaporphyrinu rozšířeného o čtyři benzenová jádra [9]. Tato jádra se vyznačují vysokou stabilitou jak chemicky, tak i teplotně.

Molekuly ftalocyaninu jsou složeny z centrálního atomu kovu, z kterého se mohou uvolňovat elektrony do okolních atomů, iontů nebo molekul. Uprostřed makromolekuly ftalocyaninu jsou vázány kovové ionty, např. nikl, zinek, křemík, hliník, galium, germanium. V praxi je nazýváme jako tzv. kovové ftalocyaniny. Tato látka se uplatňuje v průmyslu od barviva až po organické fotovoltaické články, protože má obdobnou funkci jako polovodič. Centrální atom je k organickému ligandu vázán pomocí elektrostatických a kovalentních vazeb, které ho obklopují. Ftalocyaniny mají výhodu v jejich modifikovatelnosti [10],[11],[12],[13].



Obr. 9. **Struktura ftalocianinu s centrální niklovou buňkou.**

Mezi další zajímavé organické vodivé materiály patří také polymerní látky, které podrobněji budou rozebrány v následující kapitole.

2.5 Polymerní látky

Polymery se skládají z opakujících se konstrukčních jednotek, jejichž struktura je složena z pravidelně se opakující jednoduché a dvojně vazby. V následujících kapitolách bude zaměřena pozornost na vybrané vodivé polymery. Pro experimentální část byly použity pouze látky Polypyrol a Polyanilin, které byly dostupné v laboratoři katedry mikroelektroniky.

2.5.1 Polyacetylen (PA)

Tento polymer byl v šedesátých letech minulého století považován za izolant. To však vyvrátil vědecký tým v čele s Shirikawou a Ikedeou v roce 1978. Tento vědecký tým uskutečnil experiment, při kterém dokázal, že tenký film polyacetylenu je vodivý. Polyacetylen má dvě formy prostorového uspořádání atomů v molekule, a to cis a trans formu. Zajímavá z hlediska vodivosti je pouze trans forma [15].

- **Cis forma**

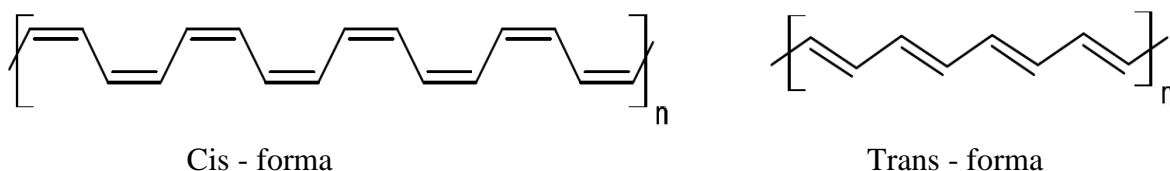
Cis formy mají prvek nahrazující původní prvek umístěný ve stejné polorovině vzhledem k násobné vazbě nebo uzavřenému cyklu

- **Trans forma**

Trans formy bývají z pravidla stabilnější, jelikož mají prvek nahrazující původní prvek umístěný v opačných polorovinách vzhledem k násobné vazbě nebo k uzavřenému cyklu.

U polyacetylenů se šířka zakázaného pásma pohybuje kolem 1,6 eV. Díky tomu je jejich elektrická vodivost cca 10^{-4} S.cm⁻¹. Uvedená hodnota je srovnatelná s elektrickými parametry polovodičů.

Pokud bychom dopovali polyacetylenovou vrstvu párami jódu, vzroste měrná elektrická vodivost na přibližné hodnoty 10^3 až 10^5 S.cm⁻¹ [15],[16],[7]. Tento typ pyrolů má ovšem nestálou stabilitu na vzduchu, a proto se od jejich využití upustilo a používají se stabilnější polymery.



Obr. 10. Různé formy polyacetylenů. Převzato z [6]

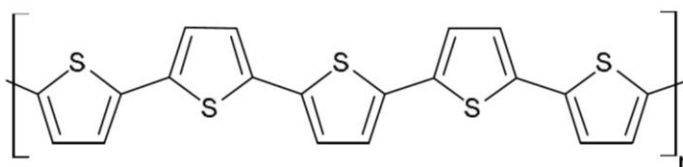
2.5.2 Polythiofen (PT)

Polythiofeny jsou velmi ceněnou skupinou vodivých polymerů, jelikož je lze velice snadno modifikovat pro různé typy využití. Lze měnit jejich vlastnosti, například rozpustnost, pohyblivost elektrických vodičů, elektrickou vodivost a jiné.

Polythiofeny se uměle vyrábějí většinou chemicko-oxidační nebo elektrochemickou přeměnou jednoduchých molekul na makromolekuly thiofenů. Polythiofeny nedosahují takové vodivosti kovového typu dokonce ani v případě, kdy

jsou dopovány. Hodně polythiofenů má řadu užitečných optoelektronických vlastností, také unikátní luminiscenční či nelineární optické vlastnosti.

Bohužel polythiofen má jen úzké využití, jelikož i jeho nejjednodušší složku nelze rozpustit nebo roztavit. Dá se použít v substituované formě, kdy se polythiofeny využívají jako transportní, světlo absorbující nebo emitující vrstvy pro většinu organických součástek jako jsou například fotovoltaické články, OLED a jiné [15],[17].

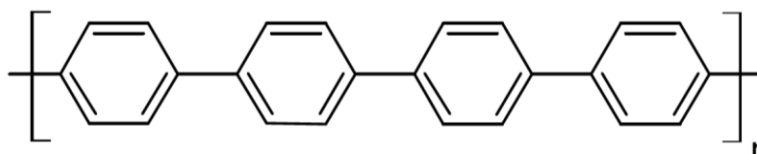


Obr. 11. Polythiofen převzato z [6]

2.5.3 Poly-para-phenylen (PPP)

Výhoda poly-para-phenylenu je jeho stabilita a odolnost proti okolním vlivům. To je jedna z vlastností, kterými se odlišuje od ostatních polymerů. Příprava poly-para-phenylenu se skládá z redukčně vazebné reakce vhodně nahrazených halogenových benzenů, popřípadě ze syntézy nearomatických prekurzorů poly-para-phenylenu a následné aromatizace.

Nejjednodušší poly-para-phenylen je však velmi málo využíván, především z důvodu jeho nepoddajnosti a nerozpustnosti. Většího uplatnění se dočkaly až jeho alkyl-substituované deriváty a také úprava pomocí alkylových halogenidů. Poly-para-phenylen vyniká díky svému vysokému izolačnímu potenciálu, velmi dobrou tepelnou stabilitou, odolností proti okolním vlivům a vynikající vlastnosti při utváření tenkých vrstev. Bohužel nevykazuje žádnou vodivost srovnatelnou s kovovými vodiči ani v dopovaném stavu. Některé z poly-para-phenylenů dokáží vyzařovat světlo v modrém spektru [6].

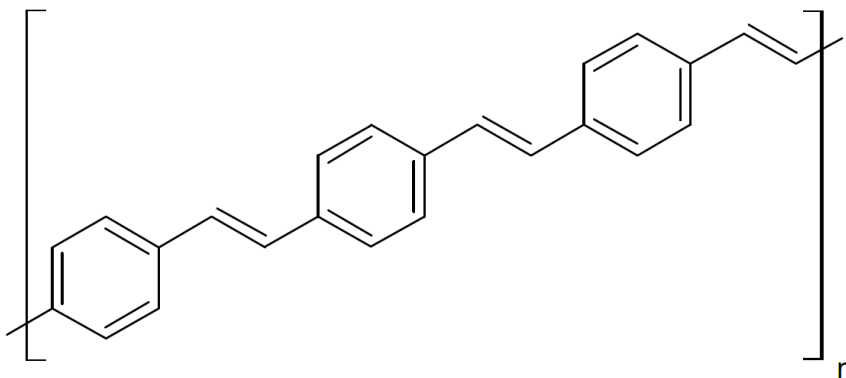


Obr. 12. Poly-para-phenylen. Převzato z [6]

2.5.4 Poly-para-phenylen-vinylen(PPV)

Poly-para-phenylen-vinylen se velmi dobře rozpouští a díky tomu patří v organických polovodičích mezi ideální polymery pro vytváření vrstev. Poly-para-phenylen-vinylen se vytváří podobně jako poly-para-phenyleny dvěma metodami přímou nebo metodou využívající prekurzorů. Obě metody používají polykondenzační reakci, tedy využívají mezimolekulární kondenzace vhodně funkčních benzenů. První metodou - přímou vznikne rovnou Poly-para-phenylen-vinylen, naopak u druhé metody pomocí prekurzorů vznikají polymery se saturovanými vazbami místo dvojných vazeb mezi phenylenovými jádry. Saturované vazby se mnohem snáze rozpouštějí a tím můžeme dosáhnout mnohem vyšších molekulových hmotností, než u první metody, tedy přímé cesty. Prekurzorové polymery jsou následně změněny na Poly-para-phenylen-vinylen prostřednictvím chemické reakce vedoucí ke vzniku dvojných vazeb.

Výsledný produkt má vyšší molekulovou hmotnost, pevné uspořádání vazeb a v tom případě i vyšší kvalitu, než produkt vzniklý přímou metodou [15].



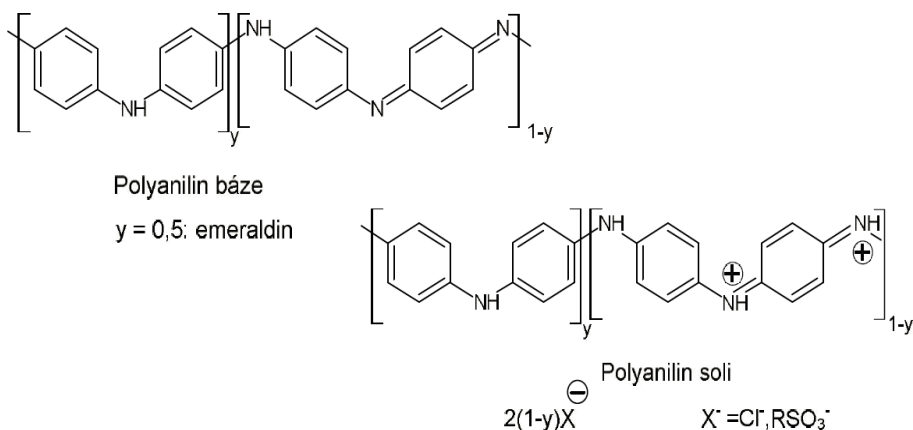
Obr. 13. Poly-para-phenylen-vinylen. Převzato z [6]

2.5.5 Polyanilin (PANI)

Německý chemik Unverdorben v roce 1826 získal tento polyanilin destilací indiga. Tento objev vznikl při pokusu o syntézu přírodního barviva a objasnění struktury indiga. Již v roce 1840 byly popsány zelené oxidační vlastnosti, které bychom dnes mohli nazvat polyanilinem. Je to asi nejstarší polymer, který kdy člověk vyrobil. V roce 1862 britský profesor chemie Letheby provedl elektrochemickou oxidaci, která vedla k modrému zbarvení typickou pro polyanilinovou bázi. V roce 1910 britští chemici Green a Woodhead pojmenovali jednotlivé oxidační fáze polyanilinu, pernigranilin, emeraldin a leukomeraldin. Název emeraldin (z angl. „Emerald“ = smaragd) byl inspirován zbarvením nejběžnější formy polyanilinu. Oxidační vlastnosti anilinu byly prokázány o mnoho let později. Řetězce polyanilinu jsou složeny ze stovek anilinových jednotek. V Československu byl také velký zájem o polyanilin, syntetické postupy popsal v roce 1968 Hanzl a spol. Největší zájem, ale byl projeven o polymery v sedmdesátých letech dvacátého století, když laureáti Nobelovy ceny publikovali práci o polyacetyleny [7].

Polyanilin se připravuje oxidací anilinu. Pro laboratorní účely se většinou používá peroxydvojsíran amonný, což je jedna z běžných a levných chemikálií. Reakce probíhá při laboratorní teplotě v otevřené nádobě, v kyselém vodnatém prostředí bez nutnosti zahřívání a míchání se stoprocentním výsledkem. Exotermní reakce je ukončena během pár minut a výsledný produkt se oddělí pomocí filtrace. Produkt je stálý a díky jednoduchosti přípravy roste zájem o tento polymer [18],[19],[20],[21],[22].

Polyanilinové báze jsou izolanty rozpustné v řadě organických rozpouštědel. Naopak polyanilinové soli se řadí mezi vodiče s kovovým typem vodivosti, jsou tedy netavitelné a nerozpustné. Zmíněné soli se velmi často používají v kopírkách, laserových tiskárnách, antikoročních prostředcích a apod. [15],[20].

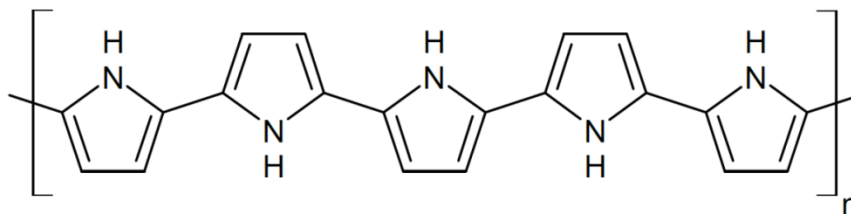


Obr. 14. Polyanilin v různých formách [6]

2.5.6 Polypyrrol (PP)

První zmínka o oxidaci pyrrolu byla popsána již v roce 1887. Další publikovaná studie byla v roce 1916, kdy byl popsán nejstarší způsob přípravy polypyrrolů. Byla to polymerace pyrrolu v kyselém prostředí při oxidaci hydroperoxidu za vzniku nerozpustné amorfni látky, tak zvané pyrrolové černi. Další možností přípravy tohoto materiálu je elektrochemická cesta, kdy se na platinové elektrodě za působení elektrického napětí vytváří tenká vrstva. Měrná vodivost této vrstvy dosahuje až $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. V dotovaném stavu mohou polypyrroly vykazovat elektrickou vodivost a vyšší stabilitu parametrů.

Od roku 1982 jsou známé publikace, které popisují elektrochemickou metodu úpravy polypyrrolu ve vodních roztocích. Prozatím však není znám mechanismus elektrochemické polymerizace pyrrolu. Vědci předpokládají, že *nejprve vzniká kation radikál pyrrolu, který dále reaguje s dalším kation radikálem za vzniku dimeru při současné eliminaci dvou protonů* [24]. Každý překrývající se řetězec obsahuje vždy jeden kladný náboj a průměrně 3 pyrrolové jednotky. Náboj je kompenzován záporně nabitým iontem (aniontem) dotujícím soli. Elektrochemická polymerizace je méně výhodná, oproti chemické polymerizaci. Zejména u výroby většího množství polypyrrolu je totiž možné použít velký rozsah oxidačních činidel. Nejčastěji používaný je chlorid železitý, díky vyšší měrné vodivosti výsledného polypyrrolu [24].



Polypyrrol

Obr. 15. Příklad polypyrrolu převzato z [6]

V předchozí části práce byly teoreticky rozvedeny základní organické materiály, které se používají pro senzory plynů a z nichž některé jsou použity v experimentální části této diplomové práce. Pro doplnění popisné části byly zařazeny i některé anorganické materiály, které mají trochu jiné materiálové vlastnosti než organické materiály při využití v sensorových aplikacích.

3 Příprava vzorků

Tato kapitola se zabývá přípravou a měřením již vybraných vzorků ve formě ftalocianinu (PC), polyanilinu (PANI) a polypyrrolu (PP). Pro nanesení vybraných vzorků, byly použity metody „spin-coating“ a „dip-coating“. Na úvod jsou stručně popsány metody nanášení a následně je pokračováno samotnými použitými vzorky.

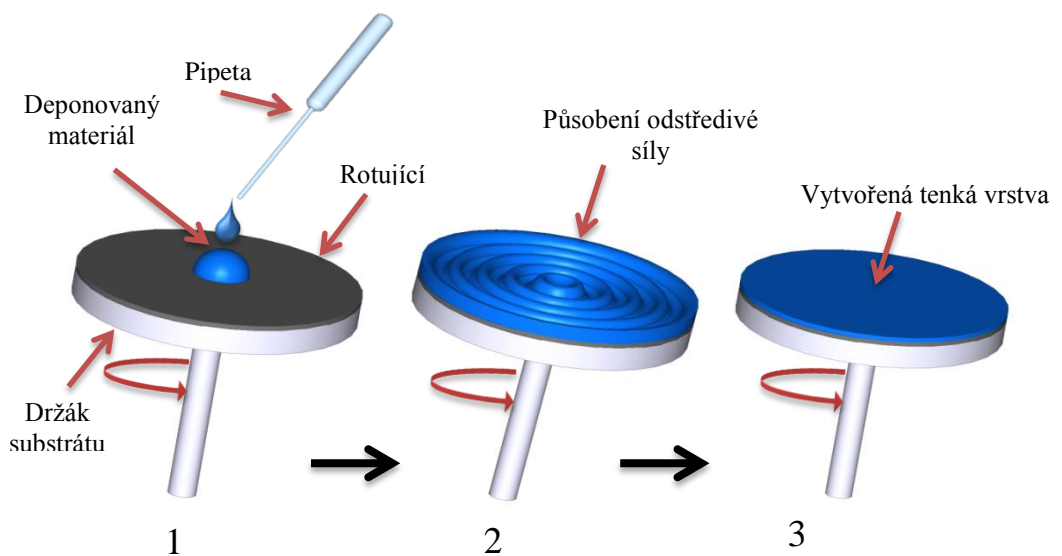
3.1.1 Metody nanášení vzorků

Pro nanášení vzorků bylo použito dvou metod, a to za pomoci odstředivé síly, což je tzv „spin-coating“ a polymerizace.

- **Spin – coating**

Spin coating je velmi rozšířená metoda nanášení tenkých vrstev anorganických, organických i směsných materiálů na ploché substráty o rozměrech v průměru od jednotek až po desítky centimetrů. Patří mezi technologie, které jsou velmi rozšířené pro nanášení tenkých vrstev z materiálů předem rozpuštěných ve vhodném rozpouštědle. Vlastní princip

spin coatingu je velmi jednoduchý, jak je zobrazeno na Obr. 16. Spočívá v nanesení malého objemu materiálu v řádů jednotek mililitrů deponovaného na střed horizontálně upevněného substrátu viz. Obr. 1/16. Působením odstředivé síly, která vznikne rotací substrátu v řádu tisíce otáček za minutu, jak je patrné z Obr. 2/16, pak dojde k tomu, že se tekutý materiál rovnoměrně rozprostře po povrchu substrátu a tím vznikne tenká vrstva. Viz Obr. 3/16. V závislosti na různých parametrech jako jsou například, akcelerace rychlosti otáčení, rychlost otáčení, viskozita nanosené látky, koncentrace roztoku, můžeme připravit vrstvy o tloušťce pod 10 nm.



Obr. 16. Princip spin coatingu

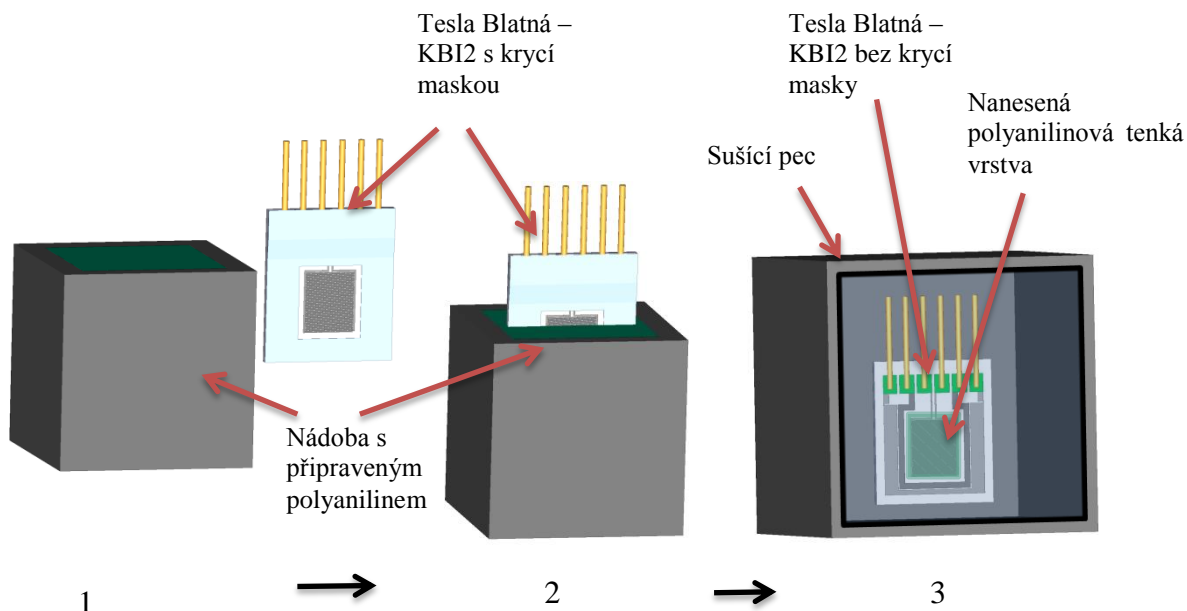
- **Dip – coating**

Dip coating je druhá nejrozšířenější metoda pro nanášení tenkých vrstev, a to především díky své jednoduchosti, jak je patrné na ilustrativním Obr. 17.

Postup Dip-coatingu se dá rozdělit do pěti fází:

1. Ponoření
2. Vyzdvižení
3. Depozice
4. Odtékání
5. Sušení

První tři kroky jsou sekvenční, třetí a čtvrtý krok probíhají současně. V průběhu celého procesu dochází k odpařování a na konci procesu necháme pro urychlení materiál ještě dosušit při teplotě 80°C.



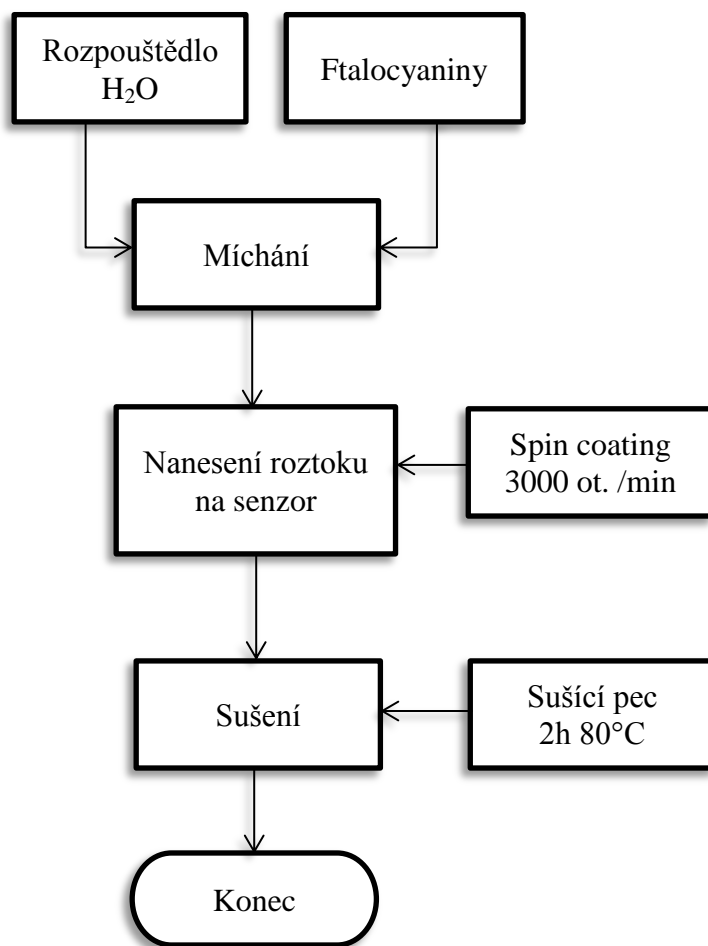
Obr. 17. Princip dip coatingu

Obr. 17/1 ukazuje nádobu s reakční směsí a vedle připravený senzor Tesla Blatná – KBI2 s krycí maskou, která zabezpečí, aby se reakční roztok dostal pouze na interdigitální strukturu senzoru a ne na teplotní senzor a na PT1000. (Popis senzoru KBI2 je uveden v kapitole 2.2.3). Na druhém Obr. 17/2 je vidět již částečné ponoření před úplným ponořením senzoru do nádoby s polyanilinem. Doba ponoření se pohybuje kolem 10 minut, aby se reakční roztok rovnoměrně zachytil v oblasti interdigitální struktury. Na posledním Obr. 17/3 je již senzor Tesla Blatná – KBI2 bez krycí masky s nanesenou reakční vrstvou.

V této kapitole byly popsány principiálně dva způsoby nanášení reakčního materiálu na jednotlivé senzory, které byly použity. V následující kapitole je popsána příprava jednotlivých vrstev, které byly následně proměřovány a testovány.

3.1.2 Příprava ftalocyaninu

Ftalocyaniny se běžně vyskytují v pevném skupenství a ve formě prášku. Bylo tedy nutně zjistit vhodné rozpouštědlo pro námi zakoupený ftalocyanin s niklovým centrálním jádrem. Jako nejvhodnější rozpouštědlo se osvědčila destilovaná voda. Mezi další problémy, které bylo třeba řešit, byla vhodná metoda pro nanášení rozpuštěného ftalocyaninu na senzory Tesla Blatná KBI2 a QCM. Jako nejvhodnější byla vybrána metoda spin coatingu, která je popsána v kapitole 3.1.1. Postup přípravy niklového ftalocyaninu je vyobrazen ve vývojovém diagramu na Obr. 18. Tato metoda výroby je vhodná spíše pro laboratorní účely, ne avšak pro sériovou výrobu chemických senzorů. Zde bych doporučil využití rozšířenějších metod, jako jsou síťotiskové techniky a inkoustový tisk. Přehlednější postup přípravy je vidět na Obr. 18 [6].



Obr. 18. Diagram výrobního postupu tenké organické vrstvy ftalocyaninu

3.1.3 Příprava polyanilinu

Polyanilin se připravuje oxidací anilinu peroxydvojsíranem amonným v kyselém vodném prostředí. Tato reakce probíhá na vzduchu při laboratorní teplotě přibližně s 92% výtěžkem. Příprava byla provedena tak, že byly vytvořeny dva roztoky. První roztok byl připraven rozpuštěním 2,59g (20 mmol) anilin hydrochloridu v 50ml vody celkem (0,2 mol). Druhý roztok byl připraven odděleně rozpuštěním 5,71g (25 mmol) peroxydvojsíranu amonného taktéž v 50 ml vody, celkem (0,25 mol). Oba tyto roztoky byly smíseny, a tím došlo ke vzniku polyanilinu o tloušťce cca 100 nm. Reakční směs po chvíli zmodrala a po skončení polymerace přešla v tmavě zelenou barvu. Polymerace probíhala při laboratorní teplotě asi 10 minut. Při této době vzrostla teplota roztoku z 20° C na teplotu kolem 40°C. Vzniklé sraženiny byly odfiltrovány a promyty zředěnou (0,2 mol) kyselinou chlorovodíkovou (HCl) a následně byly přelity acetonem nebo etanolem. V našem případě se jednalo o promývací roztok s koncentrací 0,64 ml HCl na 100ml vody (H₂O). Názorněji je postup vyobrazen v diagramu výroby, viz. Obr. 19. Takto je prováděn postup na výrobu polyanilinu v granulové formě. Výroba polyanilinu v nanotrubičkové formě se provádí tak, že se přidá 0,4 mol kyseliny octové (koncentrace kyseliny octové 1,13 ml na 100ml vody) k výše zmíněnému peroxydvojsíranu amonnému, viz Obr. 20 [24].

- **výpočet koncentrace látky uvedené v molární koncentraci počet molů na jeden litr vzorku**

$$m_A = M_A \times C_A \times V \quad (4)$$

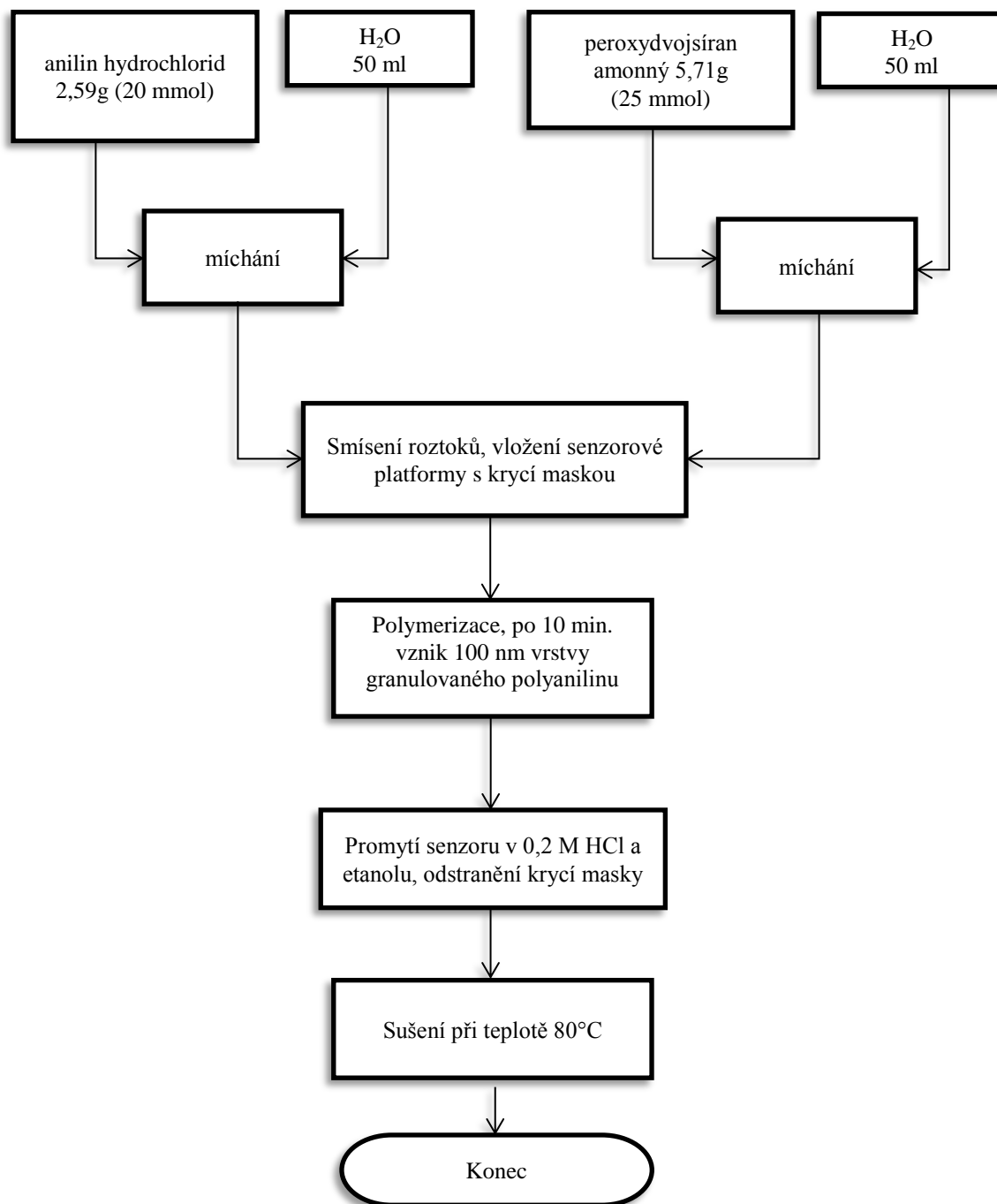
m_A - navážená hmotnost rozpuštěné látky A (g)

M_A - molární hmotnost (relativní molekulová hmotnost) rozpuštěné látky
(g/mol)

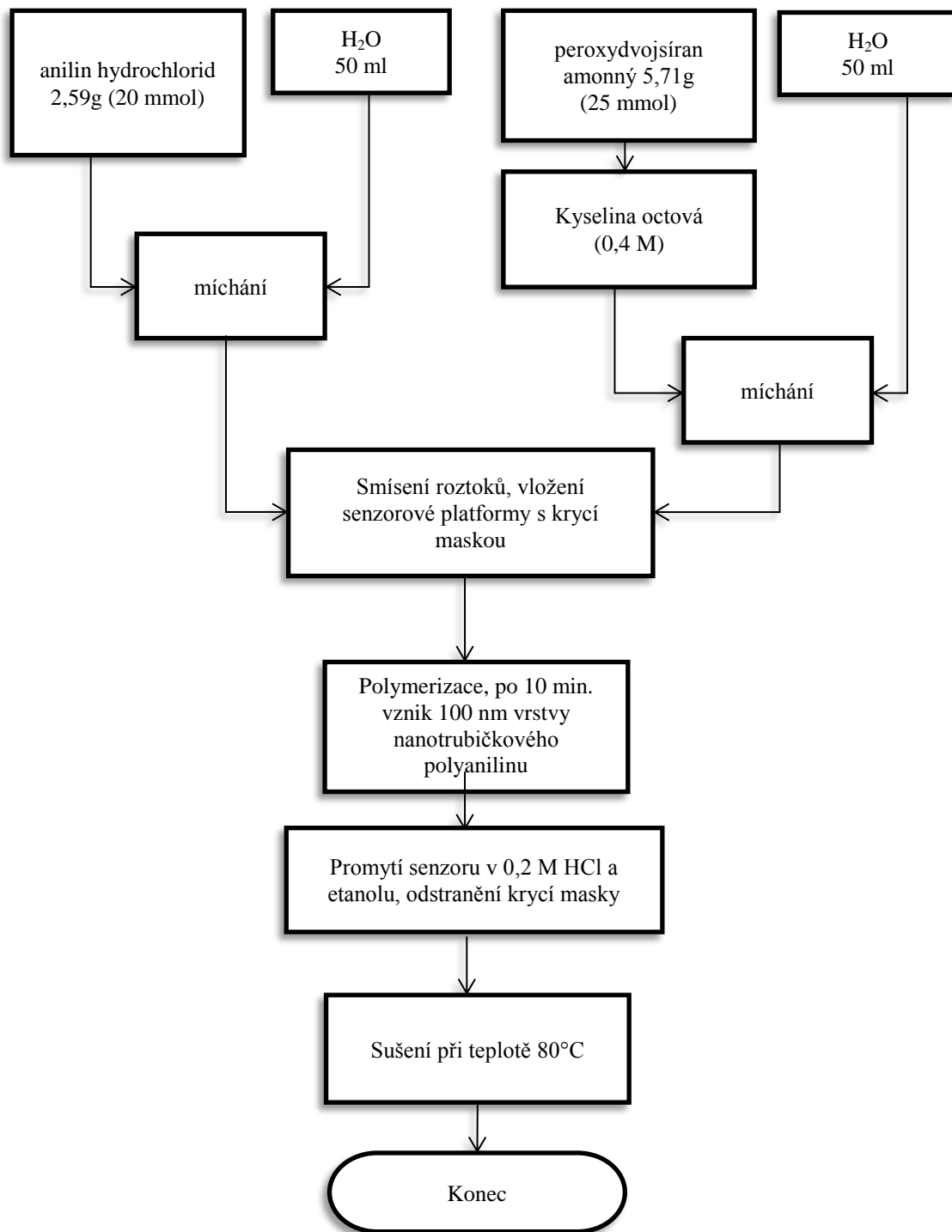
C_A – koncentrace rozpuštěné látky A (mol/l)

V – objem roztoku (l)

Takto připravený polyanilin hydrochlorid má konduktivitu $5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Do takto připravené reakční směsi při oxidaci anilinu ponoříme rezonanční senzor QCM nebo vodivostní senzor Tesla Blatná – KBI2. U vodivostního senzoru byla použita krycí maska, aby nedošlo k poškození topného elementu a teplotního senzoru PT1000. Stejně tak byla krycí maska použita u rezonančního senzoru, aby došlo k nanesení polyanilinové vrstvy na kovové elektrody.



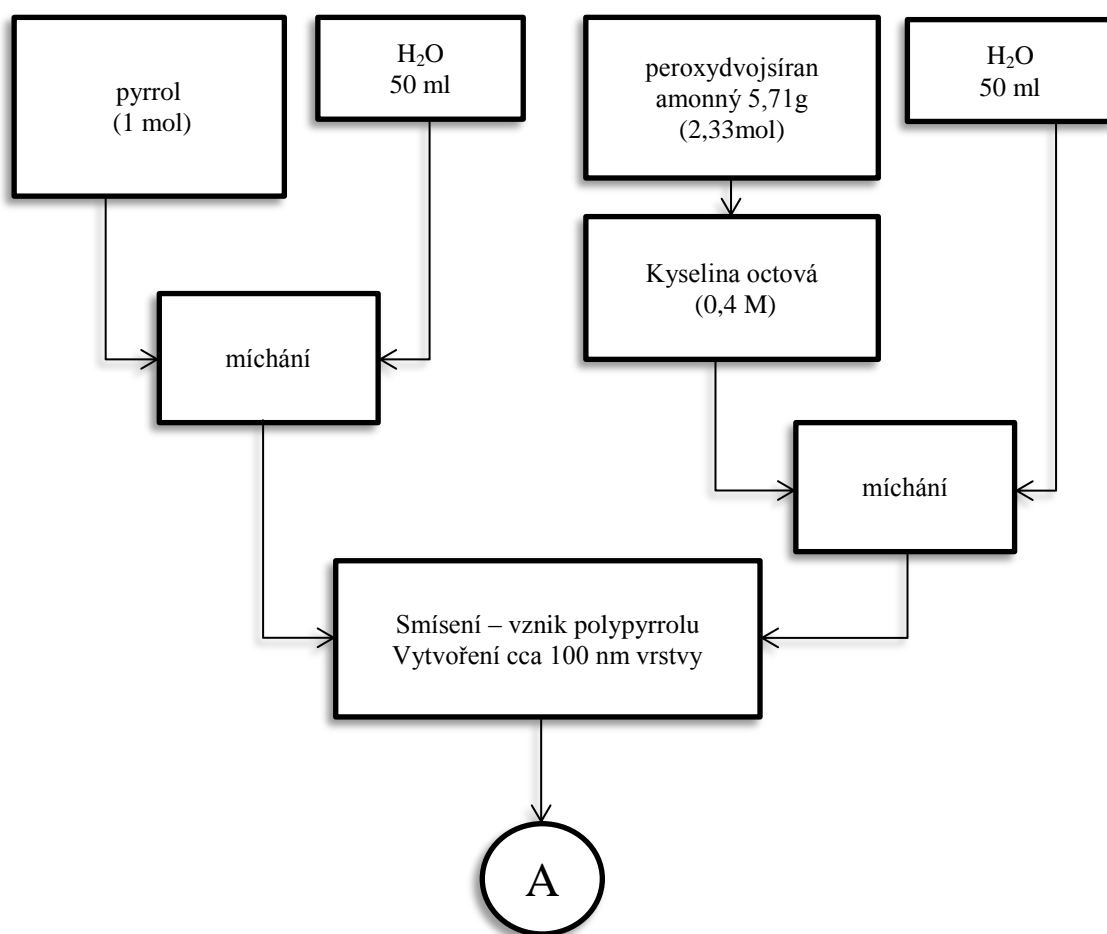
Obr. 19. Diagram postupu výroby granulované polyanilinové vrstvy
Diplomová práce 2014

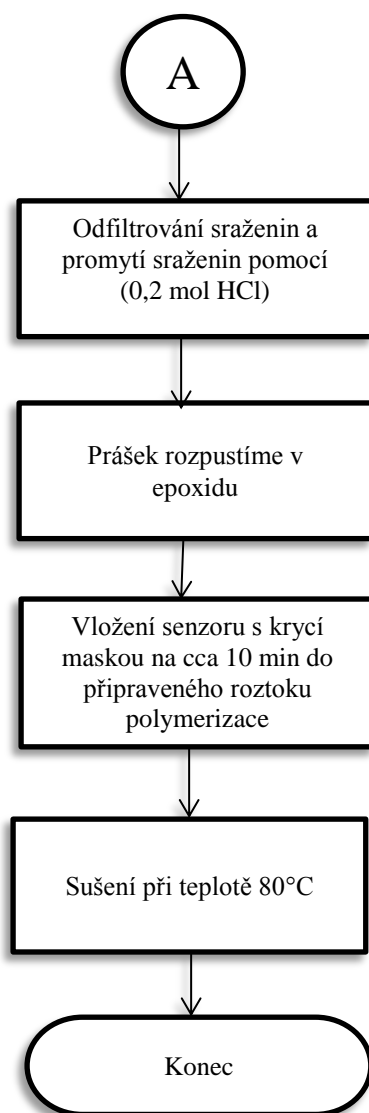


Obr. 20. Diagram postupu výroby nanotubičkové polyanilinové vrstvy

3.1.4 Příprava polypyrrolu

Polypyrrol se připravuje podobným způsobem jako polyanilin. K oxidaci 1 molu pyrrolu je zapotřebí 2,33 molu železité soli. Produktem této reakce je černý a nerozpustný polypyrrolový film nebo prášek. Potřebná vrstva pro nanosení se většinou řeší použitím epoxidové vrstvy. Do rozpuštěného epoxidu se přimíchá polypyrrolový prášek a tím se změní vodivost epoxidové vrstvy, která se pak nanese u vodivostního senzoru na interdigitální strukturu a u vodivostních senzorů na kovové elektrody. Přehledněji je tento proces vyobrazen v diagramu, viz Obr. 21 [24].





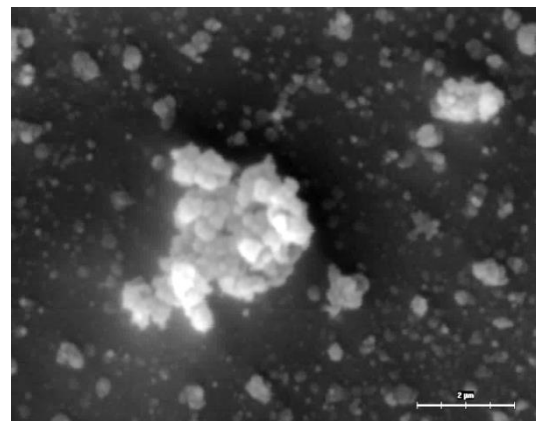
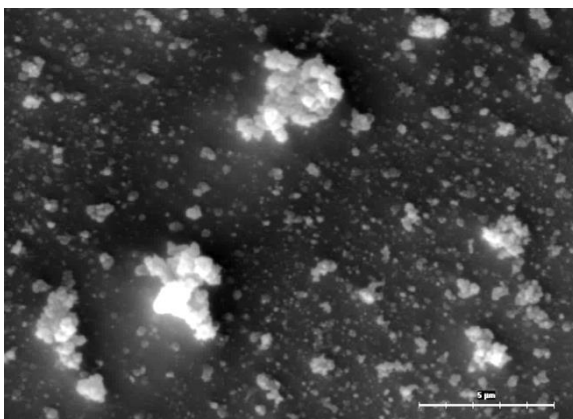
Obr. 21. Diagram pro přípravu polypyrrolu

4 Charakterizace vrstvy

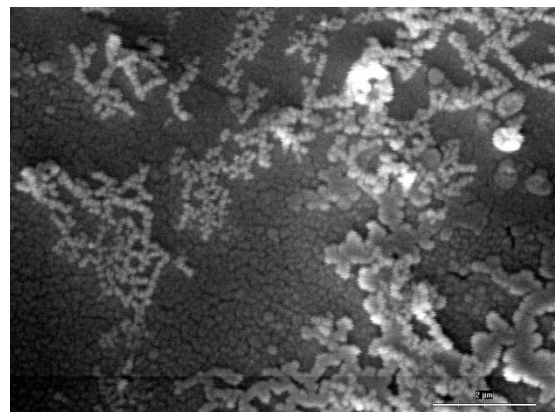
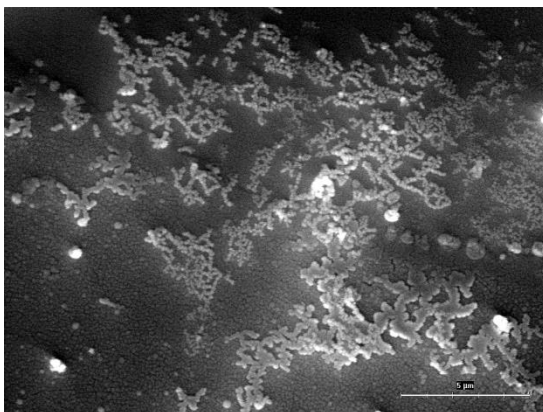
V této kapitole jsou popsány metody charakterizace tenkých vrstev, což je vlastně kontrola vytvořené tenké vrstvy. Pro ukázkou byl zvolen polyanilin, na kterém je možné ukázat některé viditelné rozdíly jednotlivých metod charakterizace.

4.1.1 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

Pozorování rastrovacím elektronovým mikroskopem je jednou ze základních metod charakterizace tenkých vrstev. S ohledem na nedostupnost tohoto zařízení na FEL ČVUT byly pozorovány pouze 2 vzorky a to granulovaný a nanotrubičkový PANI, které byly nanášeny na křemíkový substrát. Toto pozorování bylo provedeno na rastrovacím elektronovém mikroskopu TESLA BS340 na Ústavu inženýrství pevných látek VŠCHT. Na Obr. 22 a 23 lze vidět strukturu dvou typů polyanilinu z nichž je patrná rozdílná morfologie vrstvy.



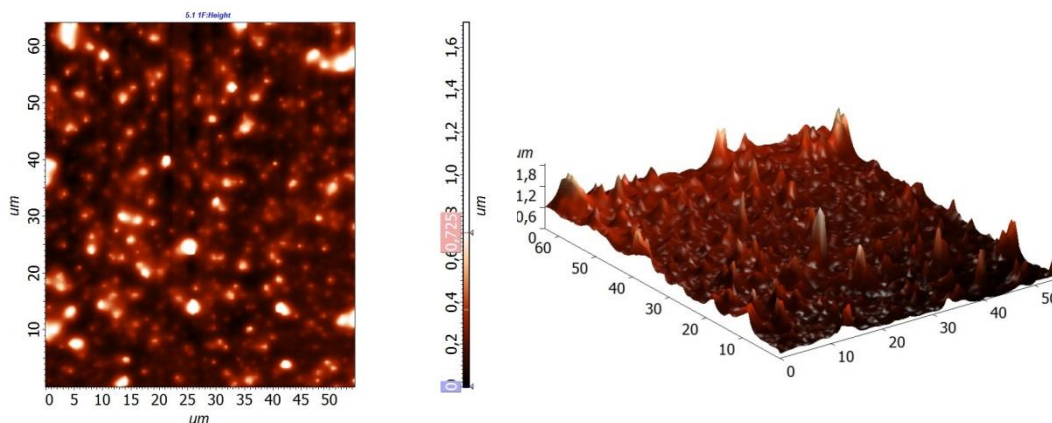
Obr. 22. Granulovaný polyanilin



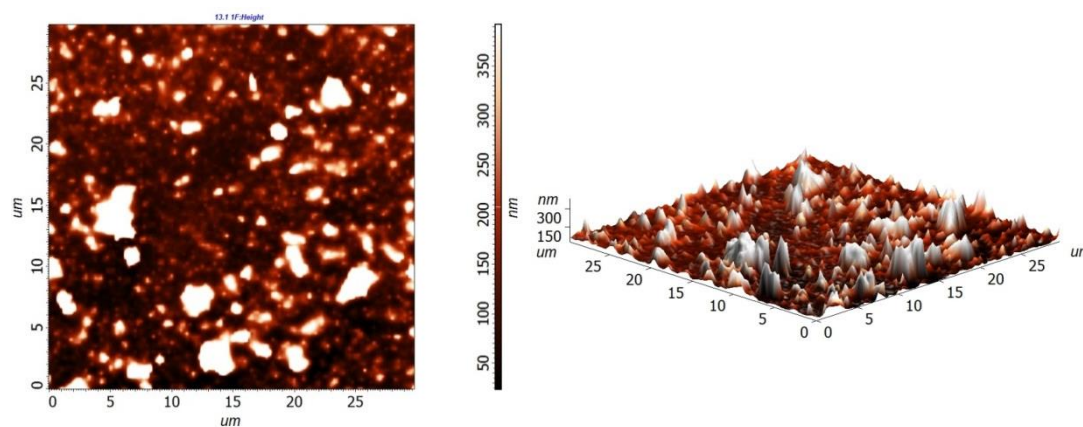
Obr. 23. Nanostrukturní polyanilin

4.1.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscope – AFM) je další možnou metodou pro pozorování vytvořených povrchových struktur a zobrazení morfologie povrchu. Metoda AFM využívá odpudivých či přitažlivých meziatomárních sil, které působí na atomy hrotu na vzorku. Pozorování byla provedena na mikroskopu Ntegra NT-MDT na katedře mikroelektroniky FEL ČVUT. Výstupy jsou na Obr. 24 a 25.



Obr. 24. Granulovaný polyanilin

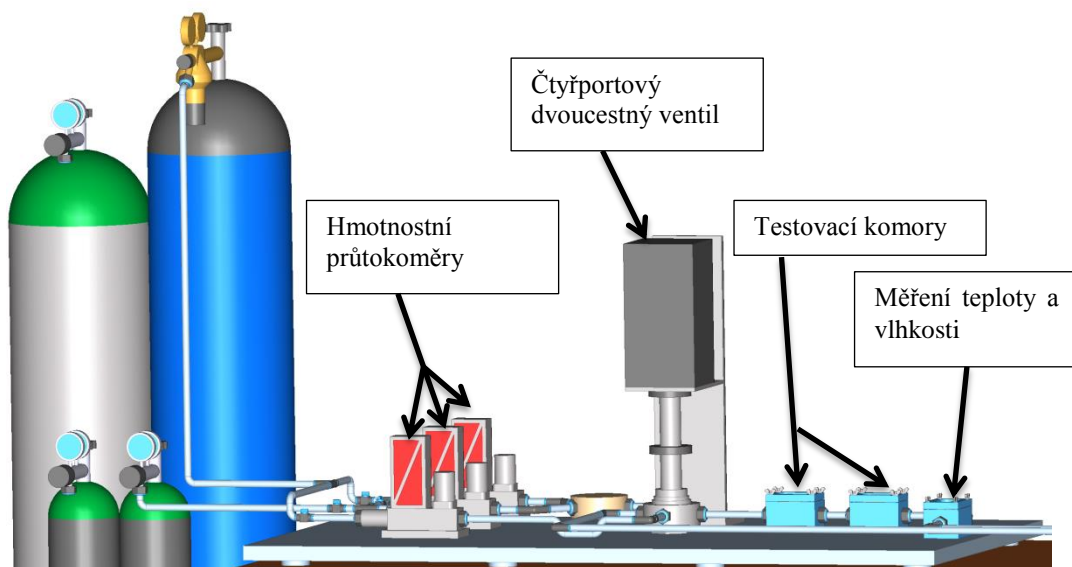


Obr. 25. Nanostrukturní polyanilin

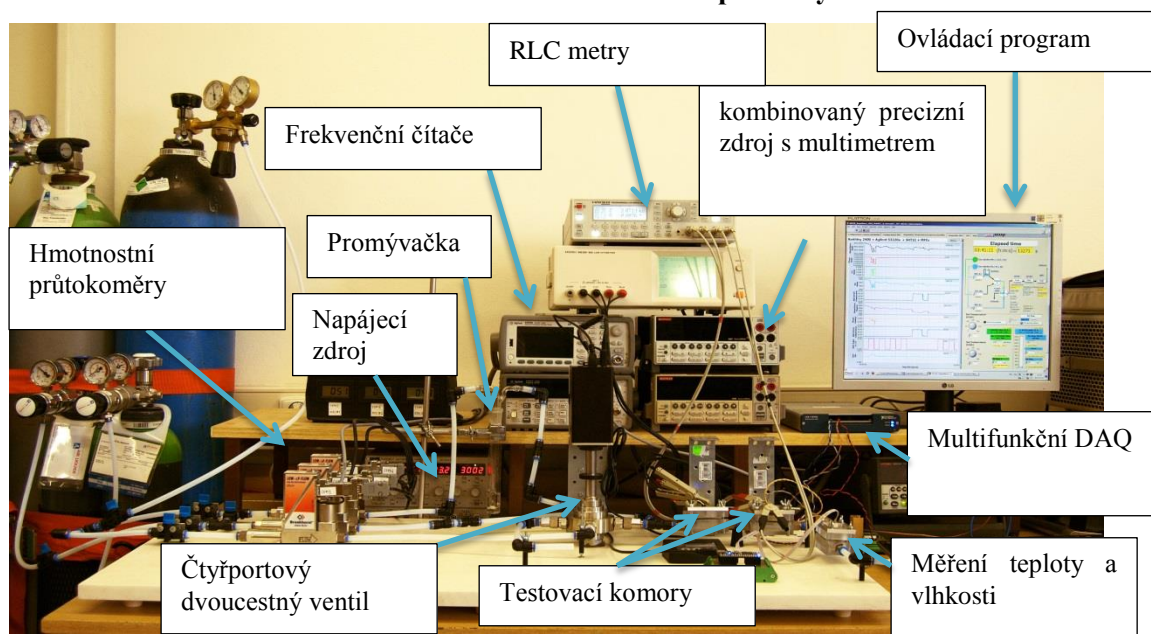
5 Popis testovacího postupu

5.1 Testovací aparatura

Pro měření senzorů s vytvořenými a nanosenými chemickými vrstvami byla použita aparatura, která je umístěna v laboratoři na katedře mikroelektroniky. Podrobnější popis je patrný na ilustrativním Obr. 26 nebo fotografii, viz. Obr. 27. K ovládání této aparatury je používán program vytvořený v grafickém prostředí LabVIEW ukázka komunikačního prostředí programu je uvedena na Obr. 28.



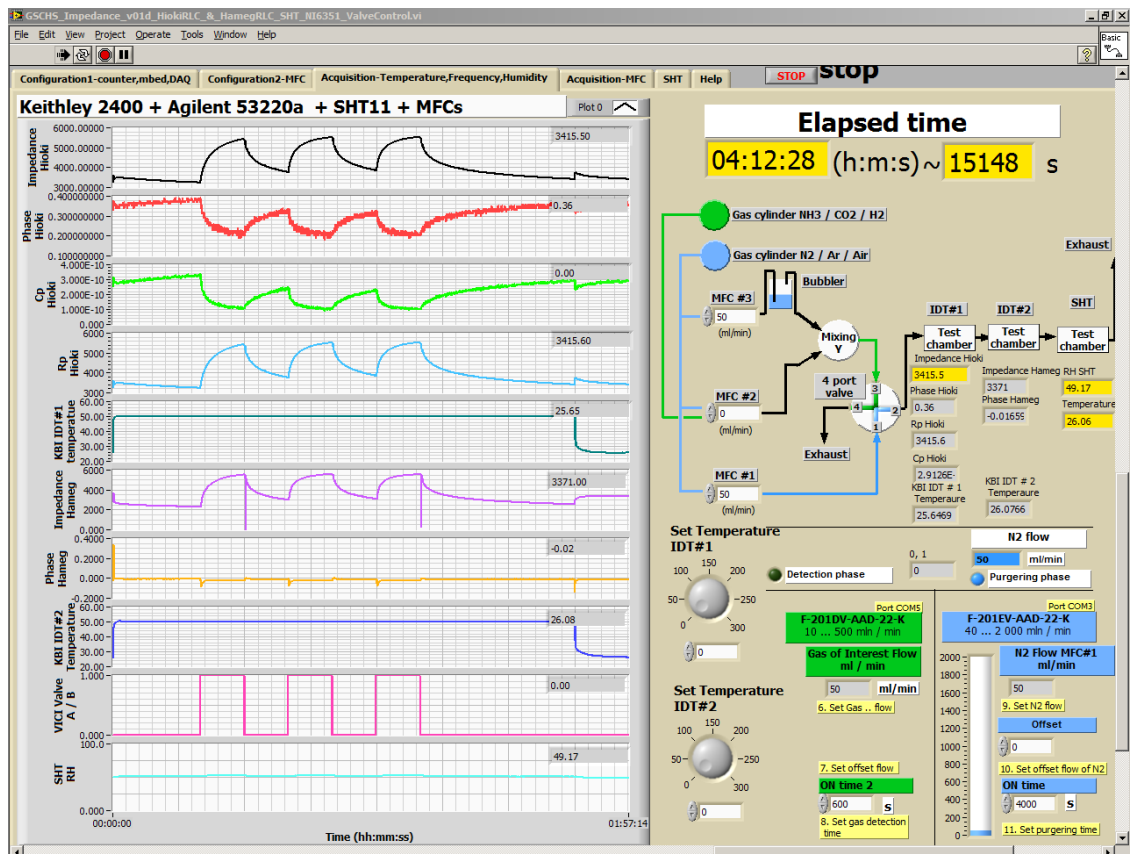
Obr. 26. Ilustrativní ukázka celé aparatury



Obr. 27. Foto měřicí aparatury

- **Měřicí soustava byla tvořena:**

láhvemi s měřenými plyny, hmotnostními průtokoměry Bronkhorst (Low - ΔP -Flop), napájecí zdroj TTI, promývačkou, čtyřportovým dvoucestným ventilem VICI, testovací komorou a komorou na měření teploty a vlhkosti z makrolonu, ovládacím programem na počítači Hewlett-Packard, multifunkčním DAQ National Instrument, kombinovaným precizním zdrojem s multimetrem KEITHLEY 2400 a 2400, univerzálním frekvenčním čítačem Agilent 53220A(350MHz,100ps), frekvenčním čítačem Agilent 53181A (225 MHz) a v horní části obrázku je patrný programovatelný LCR metr HAMEG MH8118 a pod ním LRC testr HIOKI 3532 – 50.

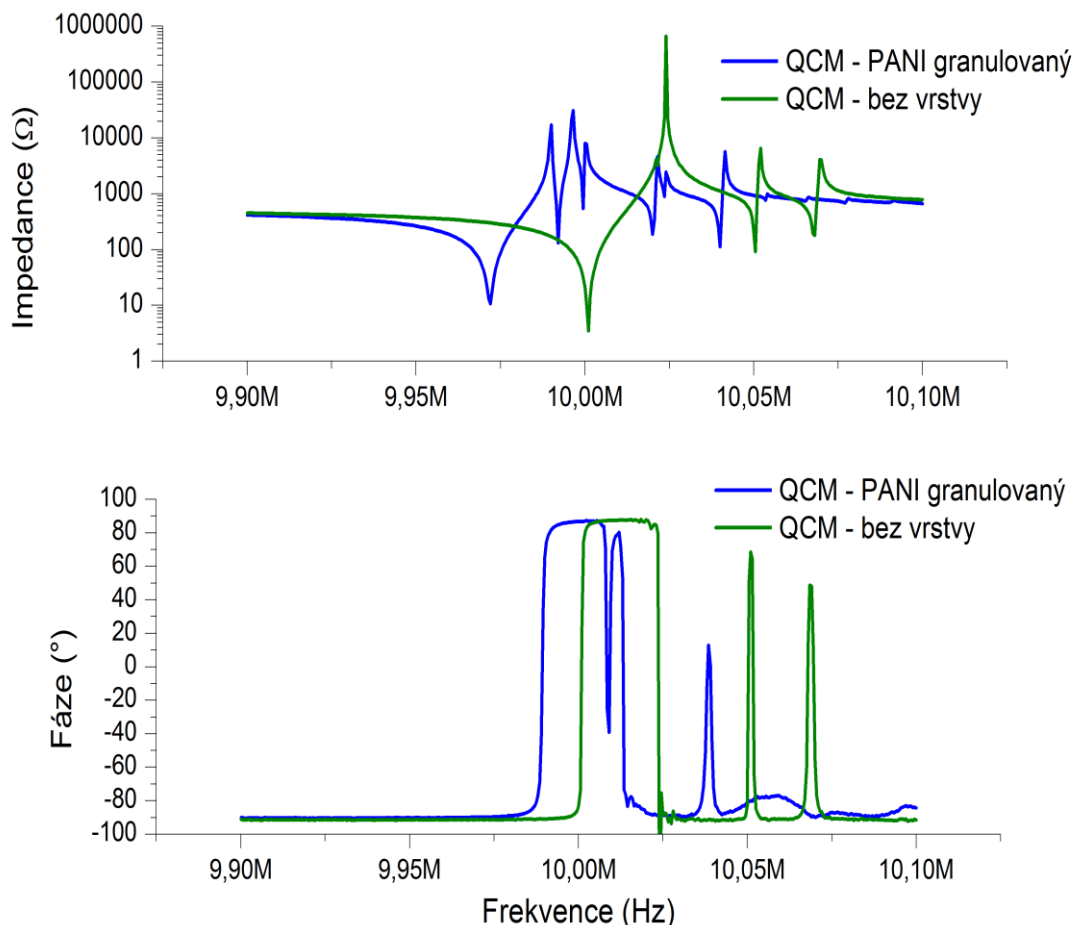


Obr. 28. Hlavní ovládací obrazovka v programu LabVIEW

5.2 Určení vlastností senzorů

V této části je stručně ukázána použitá metoda vektorové analýzy senzorů, kterou je možné pozorovat reakce senzorů s nanosenou vodivou organickou vrstvou. K tomuto měření byl použit vektorový analyzátor Hewlett Packard 4195A a Impedance Test Kit 41951A. Za použití této kombinace analyzátoru a impedančního kitu, bylo možné proměřit elektrické vlastnosti polyanilinové vrstvy jako je její impedance, fáze a frekvence.

Na Obr. 29 je ukázka zjištěné závislosti impedance a fáze QCM senzoru s granulovanou polyanilinovou vrstvou a QCM bez nanosené vrstvy na frekvenci. U polyanilinové vrstvy došlo k frekvenčnímu posunu přibližně o 25 kHz a výskytu několika parazitních módů oproti QCM bez nanosené tenké vrstvy.



Obr. 29. Polyanilin granulovaný

6 Reakce senzorů

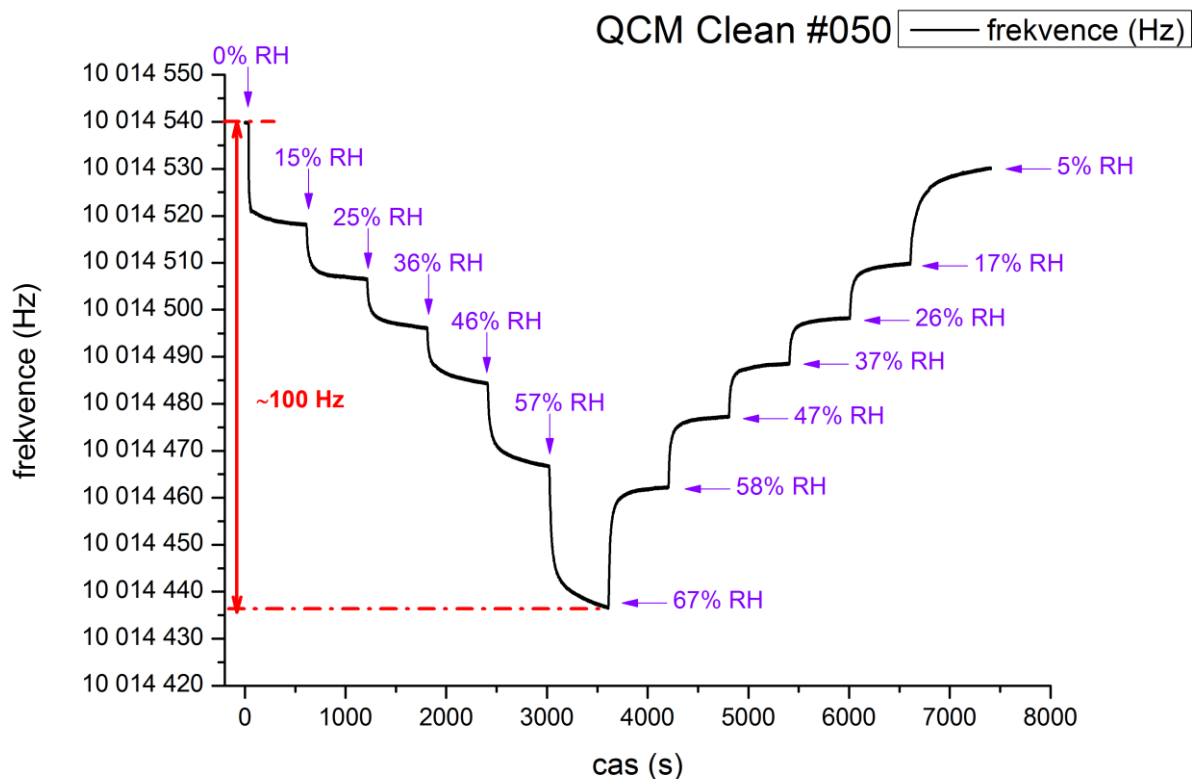
Tato kapitola se zabývá změnou frekvence a impedance jednotlivých měřených vzorků na řízenou vlhkost a teplotu. Měření reakce na relativní vlhkost, byla prováděna za použití promývačky a destilované vody, abychom co nejdříveji simulovali prostředí, ve kterých se senzory mohou v budoucnu vyskytovat. Toto prověření je pro senzory velmi důležité, a to z důvodu toho, zda reakce senzoru na vlhkost nebude výrazně narušovat skutečnou detekci plynů.

6.1 Rezonanční senzory

Při měření reakce nanosené tenké vrstvy na rezonančním senzoru byla sledována změna frekvence v závislosti na nastavené vlhkosti. Nominální frekvence byla nastavena na 10 MHz. Pro korektní a přesnější měření byl nejdříve senzor přibližně půl hodiny ustálen v laboratorní testovací komoře při konstantní teplotě 25°C a měřené relativní vlhkosti 0%. Po uplynutí této doby byla zahájena druhá fáze měření. V této části měření byla sledována reakce senzoru na zvyšování vlhkosti a následně obnovení a návratnost senzoru k výchozí frekvenci při postupném snižování vlhkosti. Tím byla ověřována stabilita senzorů s nanosenými organickými vrstvami. Tato měření probíhala při relativních vlhkostech 0%, 15%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% a při stejných hodnotách v opačném pořadí byly senzory stabilizovány. Další fáze tohoto měření byla zaměřena na dynamiku senzorů. Tato měření probíhala při vlhkostech třicet a sedmdesát procent. Všechna tato měření probíhala při laboratorní teplotě a změny byly prováděny po deseti minutách.

Prvním měřeným zástupcem rezonančních senzorů byl křemíkový rezonátor QCM, na který nebyla implementována žádná vrstva.

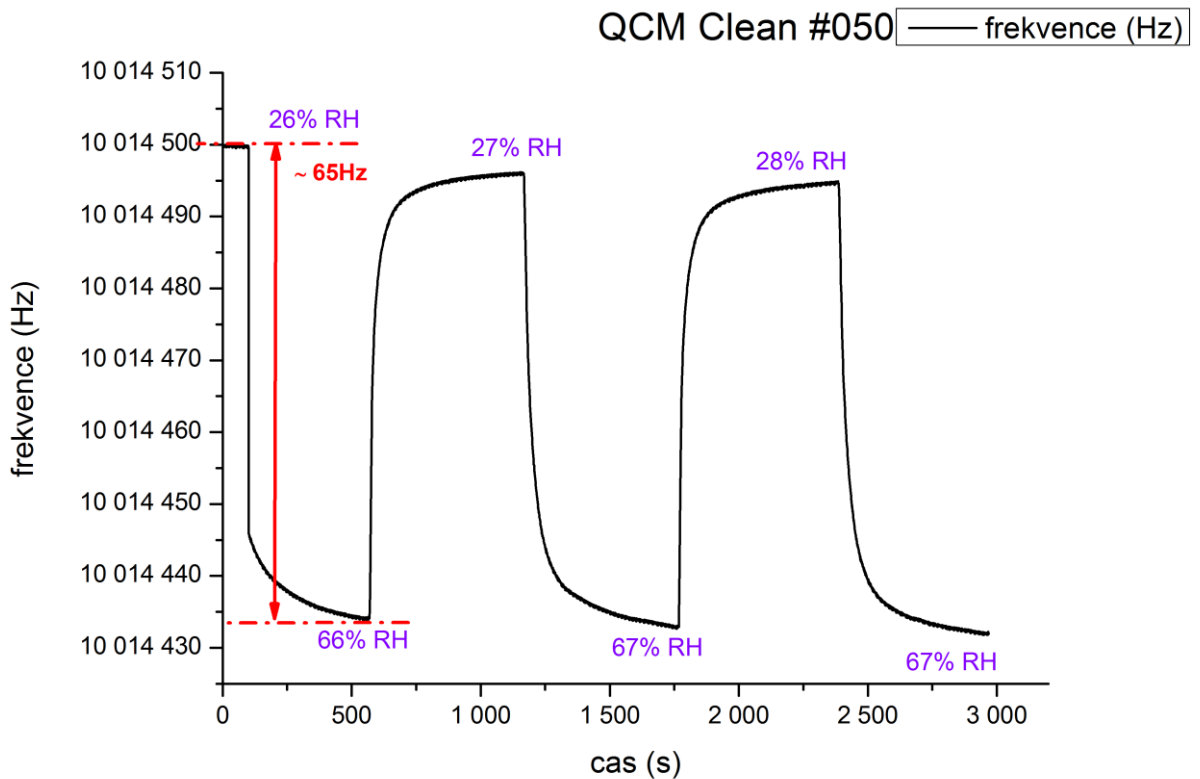
6.1.1 QCM (quartz crystal microbalance)



Obr. 30. Graf: Stabilita QCM – bez nanosené vrstvy

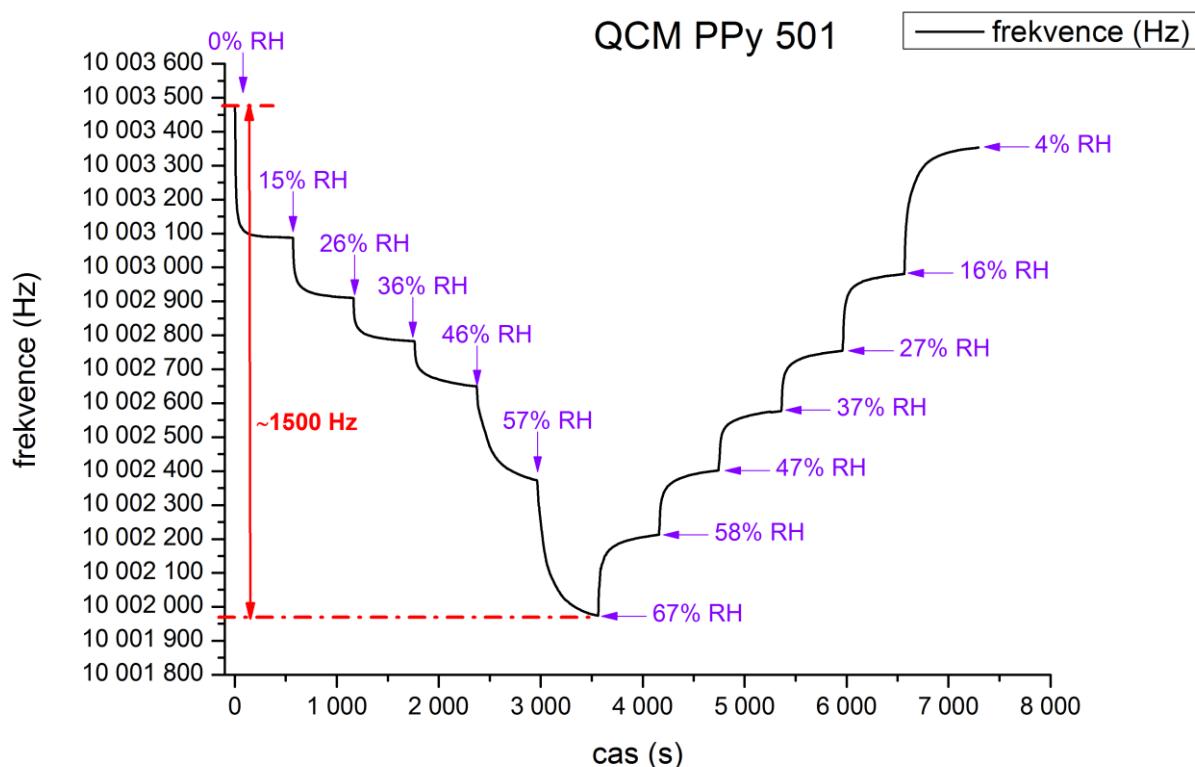
Toto měření bylo měřeno jako porovnávací, aby byla patrná reakce QCM bez nanosené reakční vrstvy na povrchu. Z průběhu kmitočtového rozsahu (Obr. 30) vyplývá, že mezi největší a nejmenší hodnotou je změna přibližně 100 Hz. Se zvyšující se relativní vlhkostí, klesá rezonanční frekvence snímače. Z levé strany grafu je vidět, že reakce na 15 % vlhkost byla poměrně rychlá a projevila se změnou přibližně o 20 Hz, následovaly vlhkosti 25 %, 36 %, 46 %, kde se hodnoty frekvence měnily relativně stejně cca po 15 Hz. Zajímavější reakce byla zaznamenána při změně ze 46 % na 57 % relativní vlhkosti, kde se pokles frekvence projevil přibližně o 25 Hz. Největší změna proběhla při nastavení 70 %, zde vznikla reakce téměř až o 40 Hz. Pravá strana grafu znázorňuje opětovnou stabilizaci senzoru při nastavování relativních vlhkostí od 70 % až po 0 %, jak je popsáno výše. Zde je patrné, že první reakce na změnu relativní vlhkosti ze 70 % na 60 % je o něco menší, přibližně 30 Hz. Následně další reakce změn frekvenční závislosti při snižování relativní vlhkosti od 60 % až po 15 % jsou přibližně stejné jako při jejím zvyšování. Větší frekvenční skok nastává až mezi 15 % a 0 %. Zde

je již vidět, že po celou dobu snižování relativní vlhkosti nedocházelo k úplnému návratu do výchozí frekvence a senzor se zastavil o 10 Hz níže od výchozí frekvence.



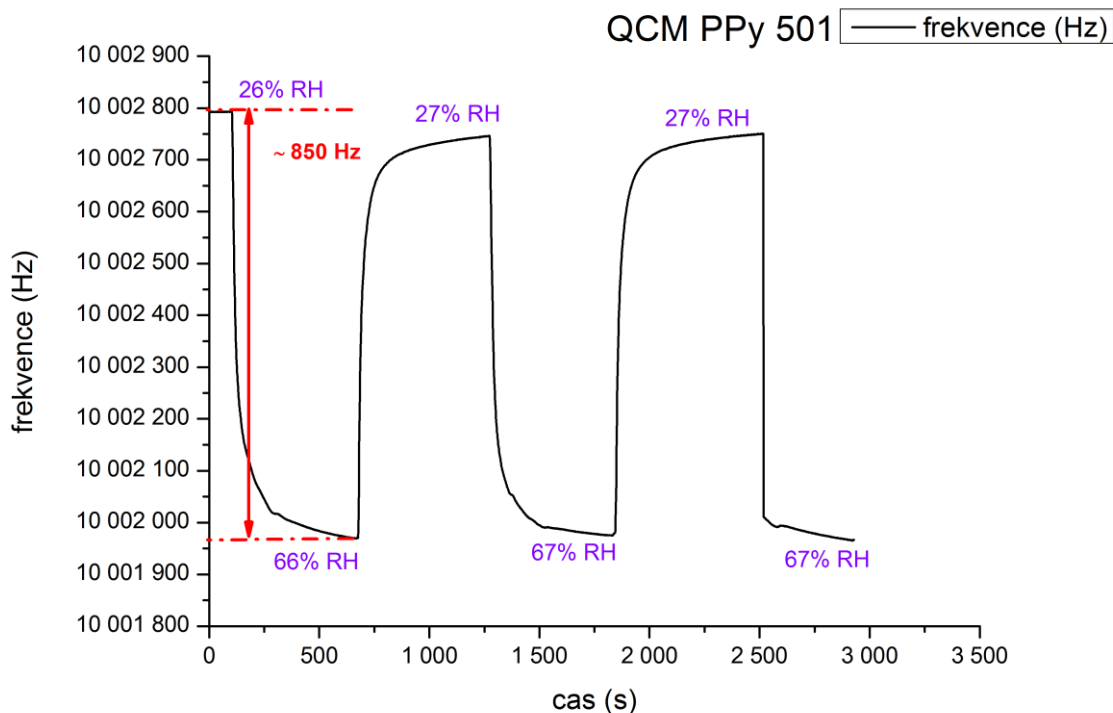
Obr. 31. Graf: Dynamika QCM – bez nanosené vrstvy

Na tomto grafu je zobrazena dynamika QCM senzoru bez nanosené vodivé organické vrstvy. Cykly se opakují pravidelně v 10 minutových intervalech, kdy relativní vlhkost byla nastavena na cca 30 % a 70 %. Jak je naznačeno v grafu, frekvenční rozsah se při prvním cyklu pohyboval okolo 65 Hz. Ovšem nastavená relativní vlhkost 30 % byla změřena na 26 % a u 70 % to bylo 66 %. Následné další dva cykly se přiblížily k nastavené hodnotě 30 %, ovšem u nastavené hodnoty 70 % se reálná hodnota relativní vlhkosti přiblížila nejbližší na 67 %, kde se ustálila.



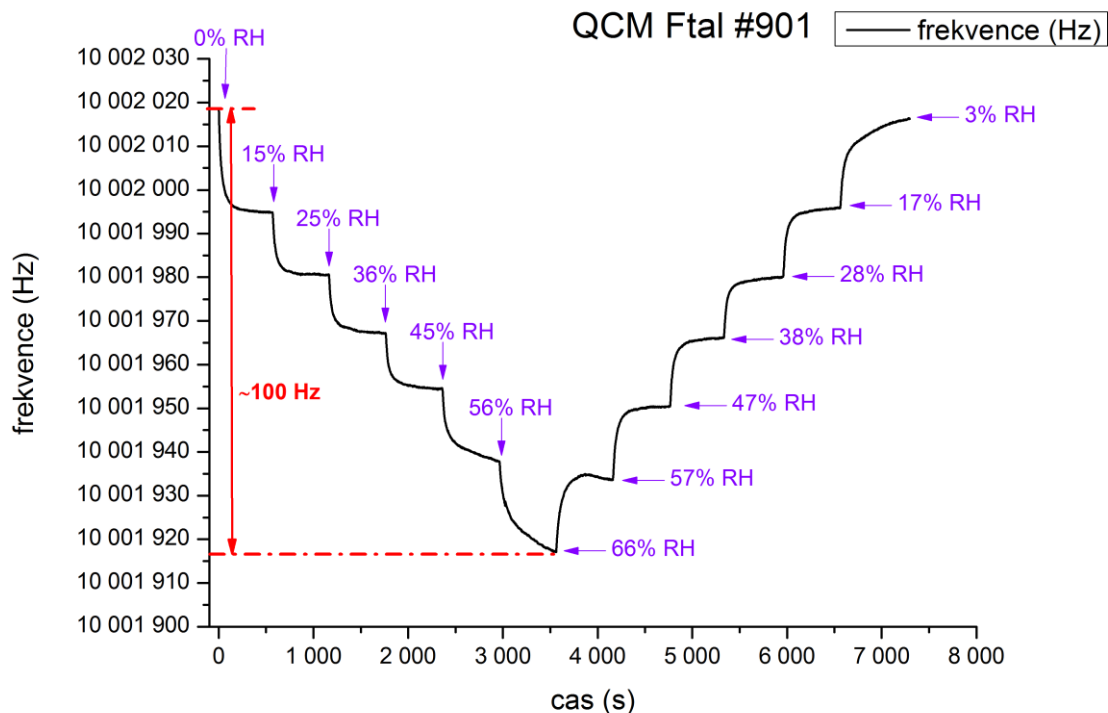
Obr. 32. Graf: Stabilita: QCM s PPy

Na tomto grafu je vyobrazena stabilita QCM senzoru s nanosenou polypyrrolovou vrstvou. Na první pohled je patrné, že frekvenční rozdíl mezi 0 % a 70% relativní vlhkostí je 1500 Hz, což je 15x větší reakce, než u čistého QCM. Také je patrné, že se jednotlivé fáze měření už nepohybují v rozsahu desítek Hz, ale v rozsahu stovek Hz. Velký skok je možné pozorovat při nastavení relativní vlhkosti na 0 % a první hodnotu 15 %. Tento skok je přibližně o 400 Hz. Následné hodnoty se snižují pravidelně o cca 200 Hz až do nastavení 60 % vlhkosti. Při této hodnotě nenastane skok a ustálení jako u předchozích hodnot. Zde dochází k prudkému poklesu o 300 Hz. Následuje další mnohem výraznější změna při přechodu z 60 % na 70 % relativní vlhkosti. Tato změna je až o 450 Hz. Při zpětné stabilizaci tohoto senzoru je patrné, že při vyšších hodnotách vlhkosti se hodnoty přibližují hodnotám zadávaným. To se týká pouze vlhkosti, ovšem při návratu již frekvenční změna není až tak dostatečná, aby se senzor vrátil na výchozí frekvenci. Při měření jsme se dostali maximálně na úroveň cca o 100 Hz nižší.



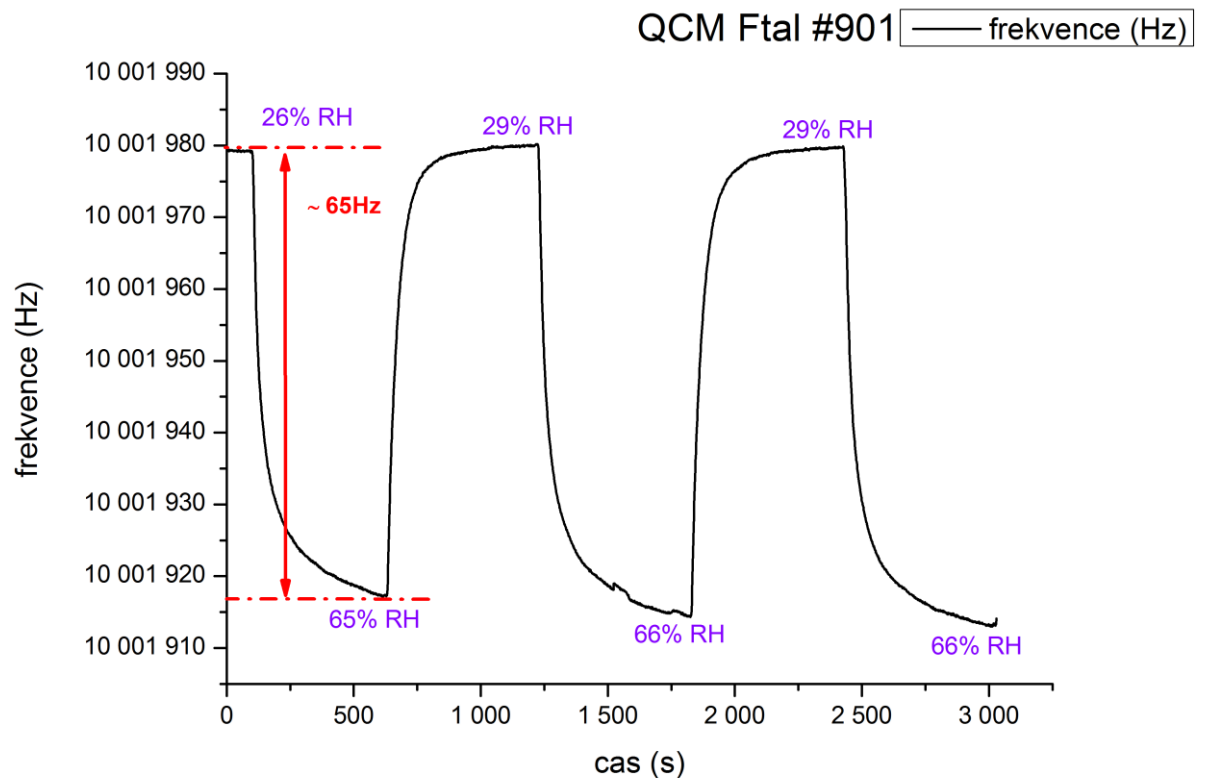
Obr. 33. Graf: Dynamika: QCM s PPy

Na grafu (Obr. 33) je vyobrazena dynamika QCM senzoru s nanesenou polypyrrolovou vrstvou. Zajímavý rozdíl mezi tímto senzorem a vzorkem bez nanesené vrstvy je v jejich kmitočtovém rozsahu. Jak je vidět na vyobrazeném grafu, hodnoty se pohybují v řádech stovek Hz, takže frekvenční rozdíl mezi 30 % a 70 % relativní vlhkostí je téměř 850 Hz. Dalo by se čekat, že s vyšší frekvencí budou reálné hodnoty vlhkosti více odpovídat nastavovaným hodnotám, ale i zde se pohybovali ve stejné rovině a to minimálně o 3 % níž než byla nastavená hodnota 30 % a 70 %.



Obr. 34. Graf Stabilita QCM s Ftal

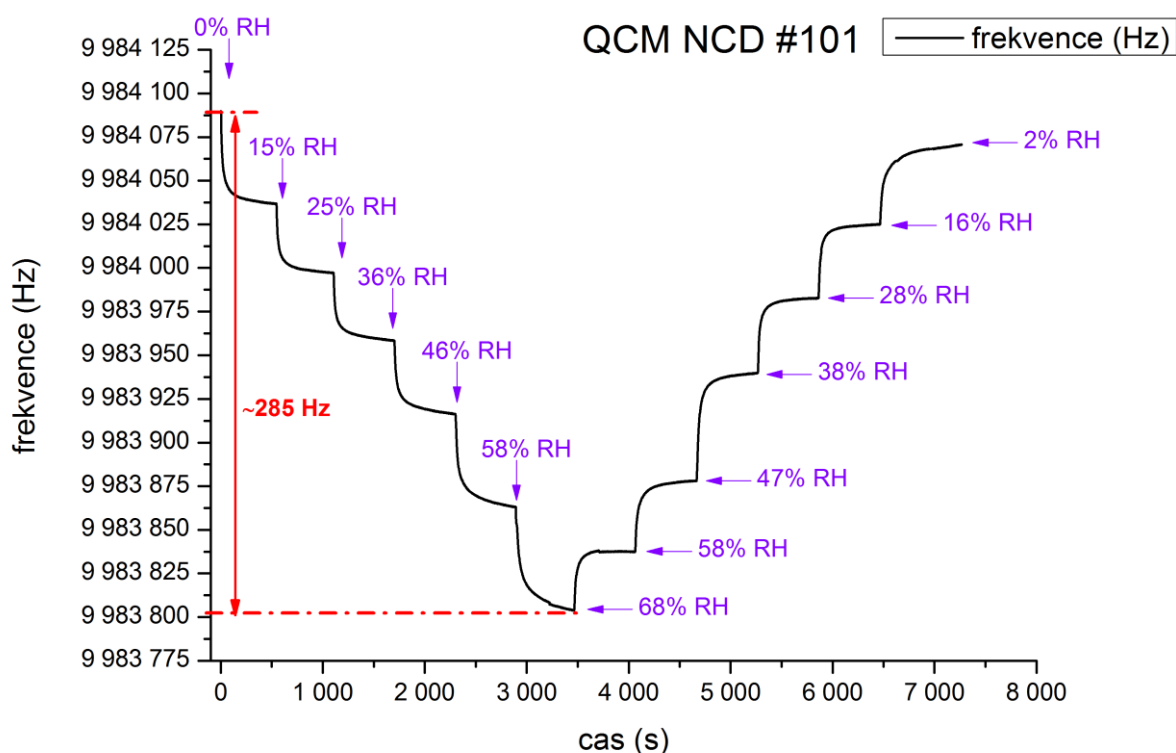
Na Obr. 34 je průběh frekvenční závislosti na relativní vlhkosti u posledního testovaného zástupce organických vodivých materiálů, který byl měřen na rezonančních senzorech. Zde je patrné, že tento senzor se z naměřených vzorků nejvíce přiblížil svým frekvenčním rozsahem přibližně 100 Hz k hodnotám QCM senzoru bez tenké vrstvy. Jedním z rozdílů, na který by bylo vhodné poukázat je, že při relativní vlhkosti mezi 15 % až 60 % je sestup frekvence asi nejstabilnější ze všech měřených rezonančních senzorů s nanosenou organickou vodivou vrstvou. Sice se rozdíl mezi zadanou hodnotou a naměřenou relativní vlhkostí docela liší, a to téměř o 5 %, ale z pravé poloviny grafu je vidět, že hodnoty jsou téměř stejné. Při některých vlhkostech se dokonce stabilizuje ještě rychleji než ostatní vzorky. Tento senzor se také jako jediný dostal nejbliž k výchozí frekvenci a to na 3 % relativní vlhkosti. Dle předkládaných výsledků se jedná o nejstabilnější organickou vodivou látku, kterou byla možnost měřit na rezonančních senzorech.



Obr. 35. Graf: dynamika QCM s Ftal

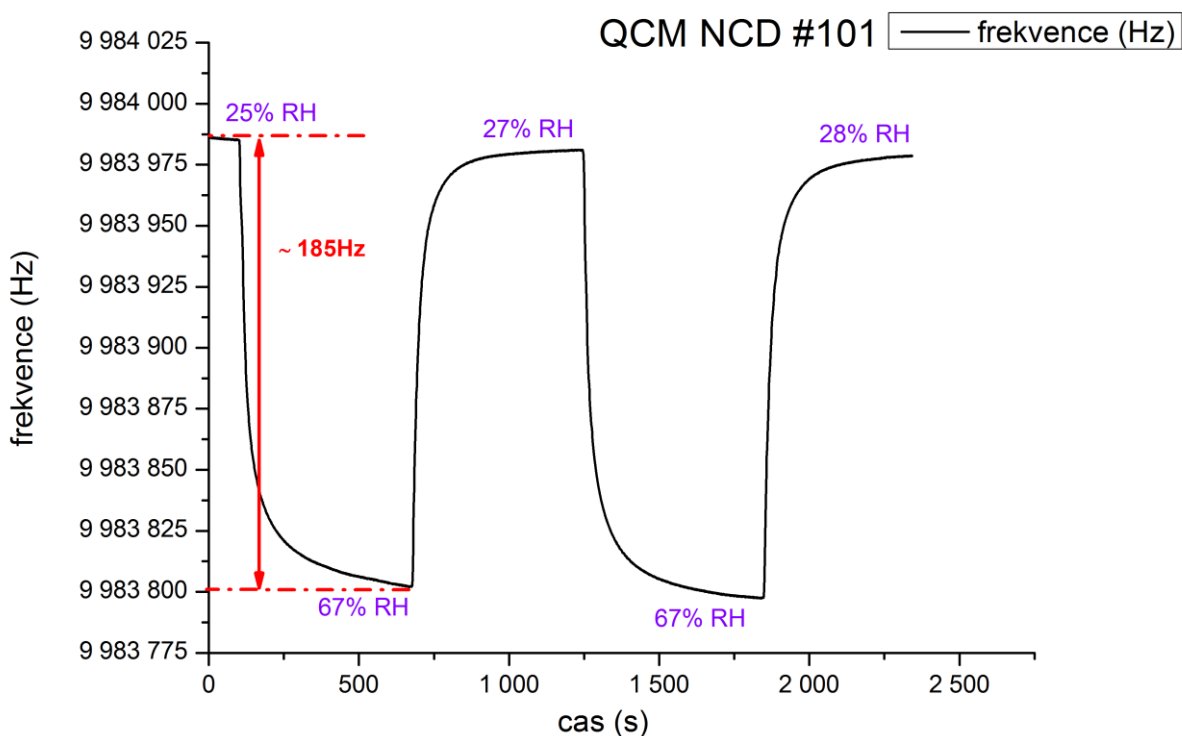
Z hlediska dynamických vlastností (viz. Obr. 35) se jeví QCM senzor s ftalocyaninovou vrstvou asi nejlepší. Z grafu je patrný frekvenční rozsah mezi 30 % a 70 % relativní vlhkosti a to cca 65 Hz. Velice zajímavé při srovnání s ostatními testovanými vrstvami organických materiálů je, že se senzor bez problému vrací na výchozí frekvenční hodnotu. Tento jev byl prokázán při všech testovaných cyklech, které proběhly třikrát. Při nastavení relativní vlhkosti na 70 % dosáhl stálé hodnoty na 66 %, ale při nastavení na 30 % se jako jediný nejvíce přiblížil této hodnotě a to na 29 %.

Pro srovnání byl na vlhkost otestován i zástupce anorganických materiálů, a to nanokrystalický diamant (NCD). Měření probíhalo za stejných podmínek, jako při testování organických vodivých materiálů.



Obr. 36. Graf: Stabilita QCM s NCD

Již na první pohled je patrné, že se pohybujeme v hodnotách pod referenční hodnotou 10 MHz. Toto zjištění je velice zajímavé na rozdíl od organických materiálů, kde se pohybujeme nad referenční hodnotou 10 MHz. Jak je patrné z grafu nanokrystalické diamanty mají na postupné zvyšování vlhkosti rovnoměrnou reakci, ale při snižování vlhkosti ze začátku nebyla stabilita moc dobrá. Teprve až při snížení relativní vlhkosti z 50 % na 40 % došlo k velkému skoku, což mělo za následek vyrovnání frekvence téměř na stejnou hodnotu, jako byla počáteční frekvence a dokonce i relativní vlhkost se vrátila na původní hodnotu.



Obr. 37. Graf: Dynamika QCM s NCD

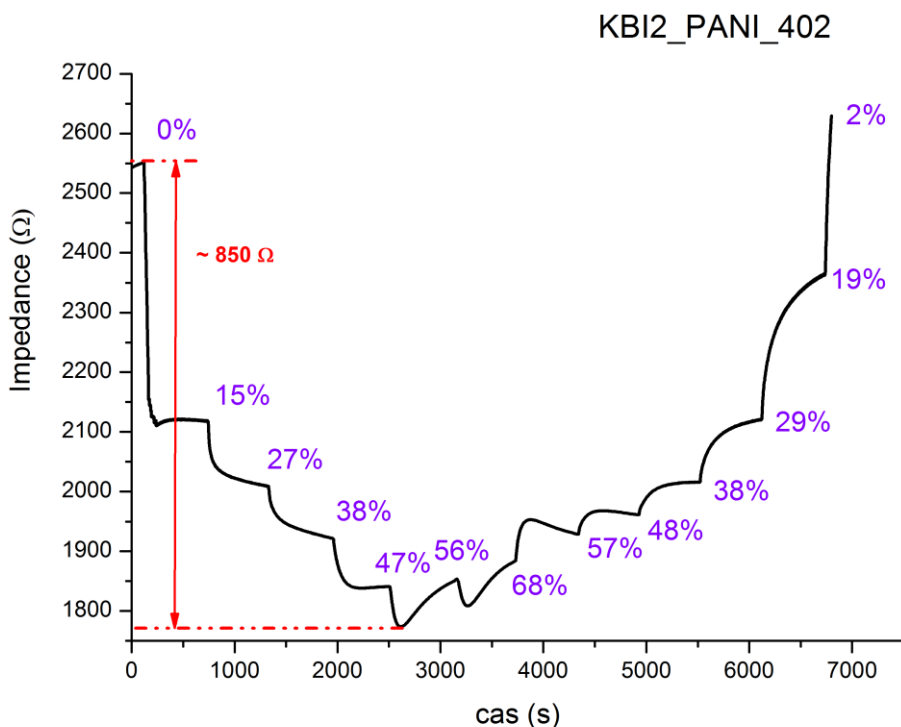
Na tomto průběhu je však patrné, že dynamické vlastnosti jsou o něco horší než například u ftalocyaninové vrstvy, i když rozsah mezi relativní vlhkostí 30 % a 70 % je víc jak o 100 Hz větší.

6.2 Vodivostní senzory

Při měření vodivostních senzorů byla možnost měřit buď impedanci, nebo jen rezistivitu. Pro testování těchto senzorů byla vybrána impedance, jelikož z rezistivity senzoru nejdou zjistit další veličiny, jako je to možné u impedance. Při měření impedance je možné z měřených dat zjistit i fázi při různých frekvencích. Z těchto výsledků lze posléze upravit - zvýšit citlivost nebo selektivitu senzorů. Impedanční charakteristika je závislá například na stavbě senzorů, velikosti zrn chemické vrstvy a dalších. Pro měření závislosti impedance vodivostních senzorů na relativní vlhkosti byl zvolen stejný postup jako u senzorů rezonančních, tedy postupné nastavování relativní vlhkosti na hodnoty 15 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, a 70 % a stejné hodnoty byly zadávány i v sestupném pořadí, jen byl zvolen jiný rozdíl teplot. Zatímco u rezonančních senzorů bylo vše měřeno při teplotě 25°C, tyto senzory byly zahřáty i na

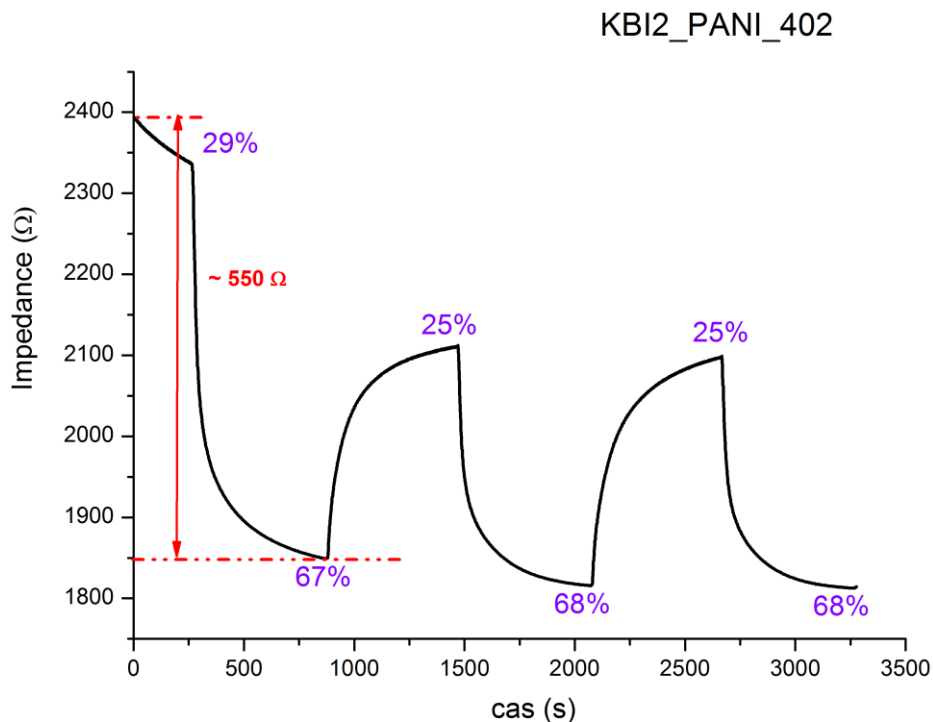
teplotu 50°C. Zástupcem tohoto měření se stal senzor Tesla Blatná – KBI2 s nanesenou tenkou polyanilinovou vrstvou.

6.2.1 Tesla Blatná – KBI2



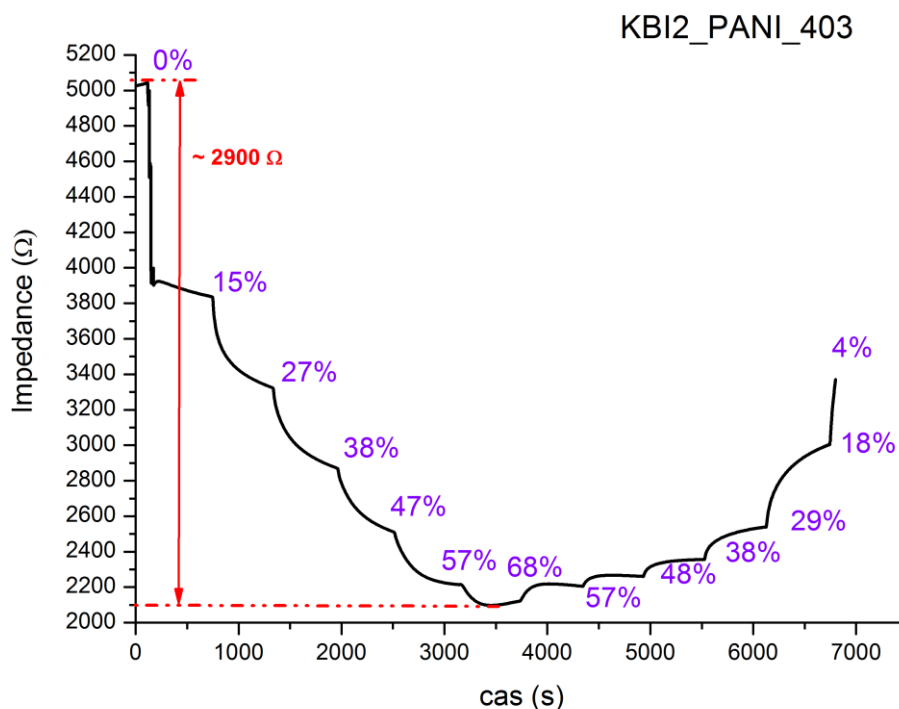
Obr. 38. Graf: Stabilita KBI2 s nanotrubičkovým PANI – při teplotě 25°C

Na grafu (Obr. 38) je vidět průběh měření impedance vodivostního senzoru Tesla Blatná – KBI2, na kterém je nanesena polyanilinová vrstva. Rozsah impedance při změně relativní vlhkosti mezi 0 % a 70 %, byl přibližně 850 Ω při pokojové teplotě 25°C. Jak je patrné z grafu, byla první reakce na změnu relativní vlhkosti na 15 % velmi příkrá. Od 15 % do 50 % relativní vlhkosti byla stabilita podobná jako u rezonančních senzorů. Velmi špatně tento senzor reagoval na vysokou hodnotu vlhkosti, což mělo velký vliv na zpětnou stabilitu senzoru. Ta se ustálil až u nižších hodnot relativní vlhkosti. Ale jak je patrné z pravé strany grafu, při nastavení nastavení relativní vlhkosti 15 % byla naměřena hodnota 19 %. Z toho vyplývá, že senzor nebyl schopen po jeho vystavení vysoké relativní vlhkosti se při zpětném procesu ustálit na původních hodnotách, neboť se nestačila tato vlhkost z jeho povrchu odpařit, zůstávala a hromadila se na jeho povrchu.



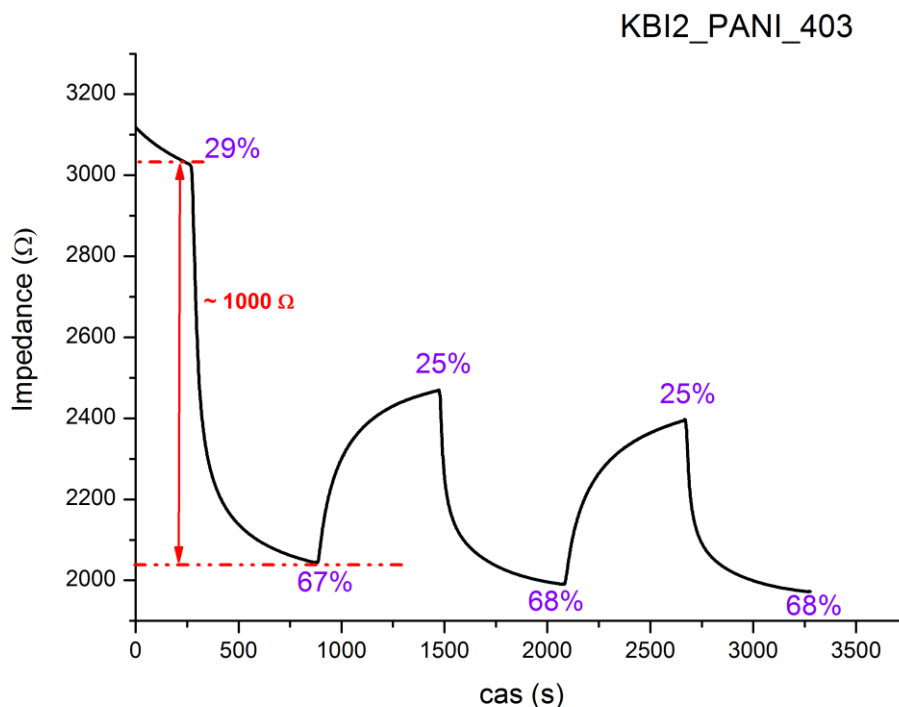
Obr. 39. Graf: Dynamika KBI2 s nanotrubičkovým PANI – při teplotě 25°C

Na grafu (Obr. 39) je vyobrazena dynamika senzoru Tesla Blatná – KBI2 měřeného při teplotě 25°C. Rozdíl zjištěné impedance mezi nastavovanými vlhkostmi byla v prvním cyklu měření přibližně 550 Ω. Dynamika tohoto testovaného vzorku se ustálila hned při druhém cyklu na na hodnotě 2100 Ω při nastavené 30 % vlhkosti, ovšem reálná - měřená byla 25 %. U druhé nastavené hodnoty vlhkosti 70 % byla hned od prvního cyklu zaznamenána stabilní hodnota přibližně kolem 1800 Ω a reálná naměřená hodnota vlhkosti byla 67% a 68%.



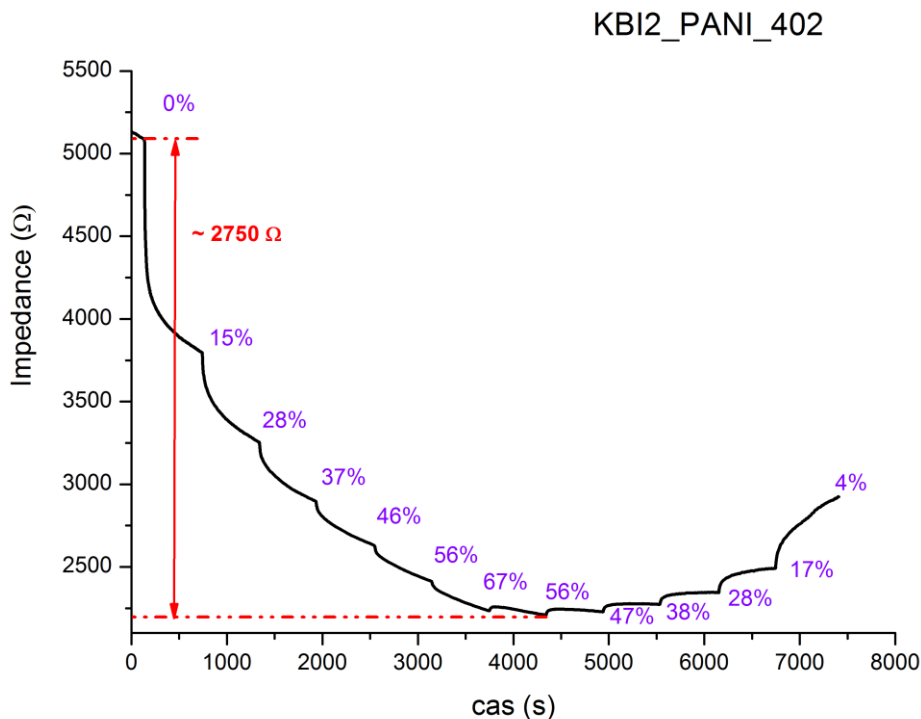
Obr. 40. Graf: Stabilita KBI2 s granulovaným PANI – při teplotě 25°C

Na Obr. 40 je vyobrazen graf druhého vzorku vodivostního senzoru Tesla Blatná –KBI2 s rozdílnou polyanilinovou vrstvou. Tento vzorek byl také měřen při teplotě 25°C. Na první pohled je patrný rozdíl oproti předchozímu vzorku a to v impedančním rozsahu mezi 0 % a 70 % relativní vlhkosti, kde se změna pohybovala v přibližném rozsahu 2 900 Ω. Je zde patrná také velká stabilita senzoru při nárůstu relativní vlhkosti, kde nedochází k radikálním skokům v impedanci. To ovšem neplatí při stabilitě návratu, kdy dochází k postupnému zmenšování relativní vlhkosti. Zde se senzor vrátil pouze na 4 % hodnoty při nastavení 0 % relativní vlhkosti a nevrátil se na výchozí impedanční hodnotu.



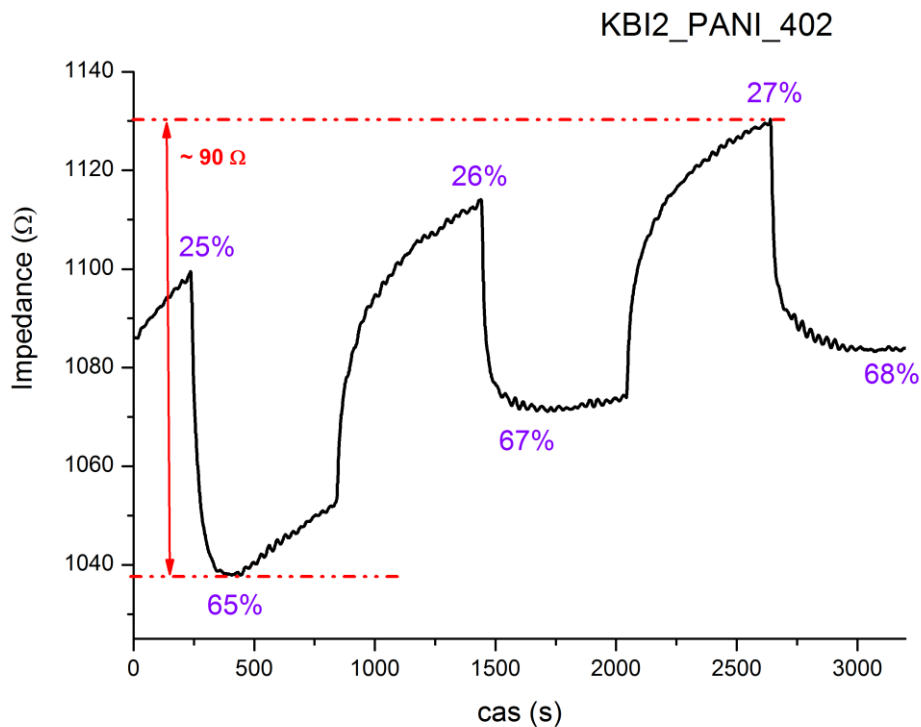
Obr. 41. Graf: Dynamika KBI2 s granulovaným PANI – při teplotě 25°C

Dynamika tohoto senzoru se může na první pohled zdát totožná s předchozím vzorkem číslo 402. Ale impedanční rozdíl mezi nastavenými hodnotami relativní vlhkosti 30 % a 70 % je přibližně 1000 Ω. I když u prvního cyklu došlo téměř k dvojnásobnému zvětšení u druhého a třetího cyklu jsou hodnoty o 100 Ω nižší, dosahují pouze hodnoty přibližně 200 Ω.



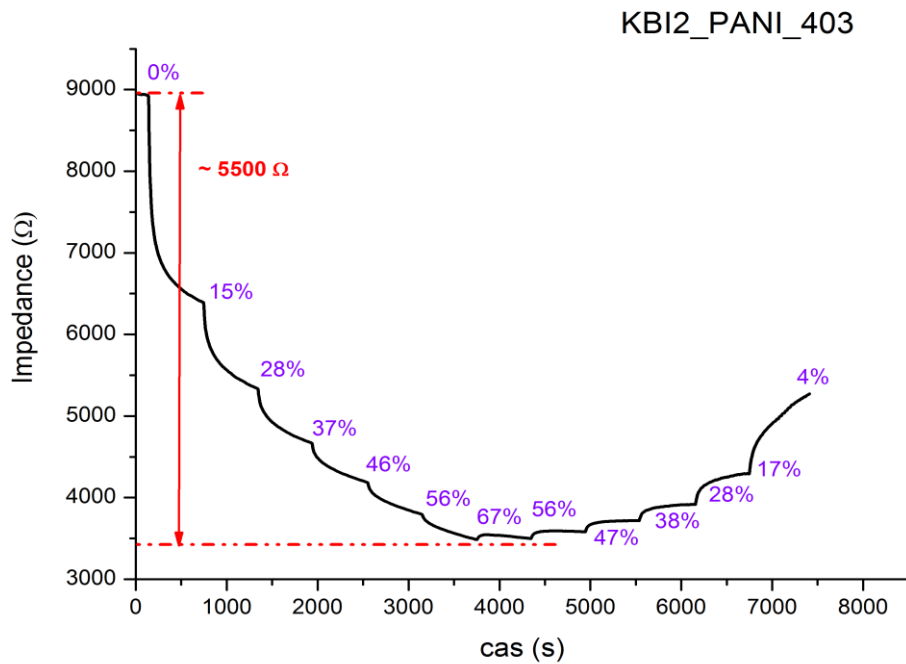
Obr. 42. Graf: Stabilita KBI2 s nanotrubičkovým PANI – při teplotě 50°C

Na Obr. 42 je zobrazen průběh stability vzorku číslo 402 Tesla Blatná – KBI2 avšak při jeho výhřevu na teplotu 50 °C a postupném přidávání relativní vlhkosti. Zde je hned na první pohled patrné větší impedanční rozpětí téměř 3000 Ω a i velká stabilita při zvyšování vlhkosti. Zde docházelo k velkým impedančním změnám. Ovšem při snižování relativní vlhkosti se senzor velice špatně vracel na výchozí hodnotu naměřené impedance.



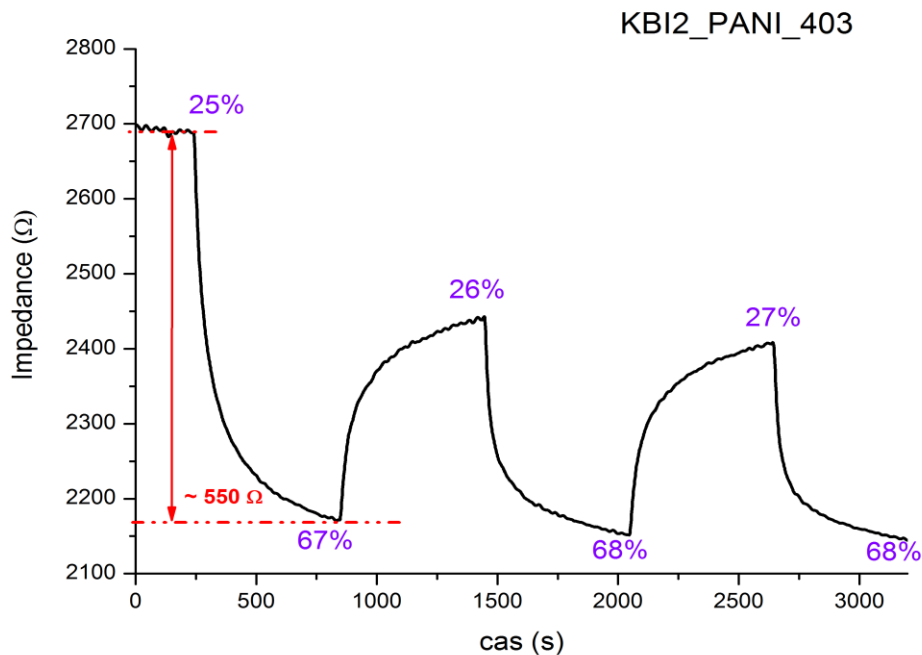
Obr. 43. Graf: Dynamika KBI2 s nanotrubičkovým PANI – při teplotě 50°C

Při proměřování vzorku číslo 402, viz. Obr. 43, došlo k zajímavé a opačné změně, než bylo očekáváno. Zde došlo ke změně, kdy impedance začala v každém cyklu stoupat a to s přibližnou změnou 60 Ω a i rostoucí naměřenou hodnotou relativní vlhkosti. Změna mezi jednotlivými cykly byla přibližně 30 Ω, což ve výsledku byla změna mezi nejnižší hodnotou a nejvyšší hodnotou zjištěné impedance přibližně při opakovaných změnách 90 Ω.



Obr. 44. Graf: Stabilita KBI2 s granulovaným PANI – při teplotě 50°C

Na vzorku číslo 403 je při výhřevu 50 °C patrná velká změna impedance, a to přibližně 5500 Ω mezi 0 % a 70 % nastavou relativní vlhkostí. Kromě takovéto velké změny je stabilita tohoto senzoru velmi podobná vzorku číslo 402.



Obr. 45. Graf: Dynamika KBI2 s granulovaným PANI – při teplotě 50°C

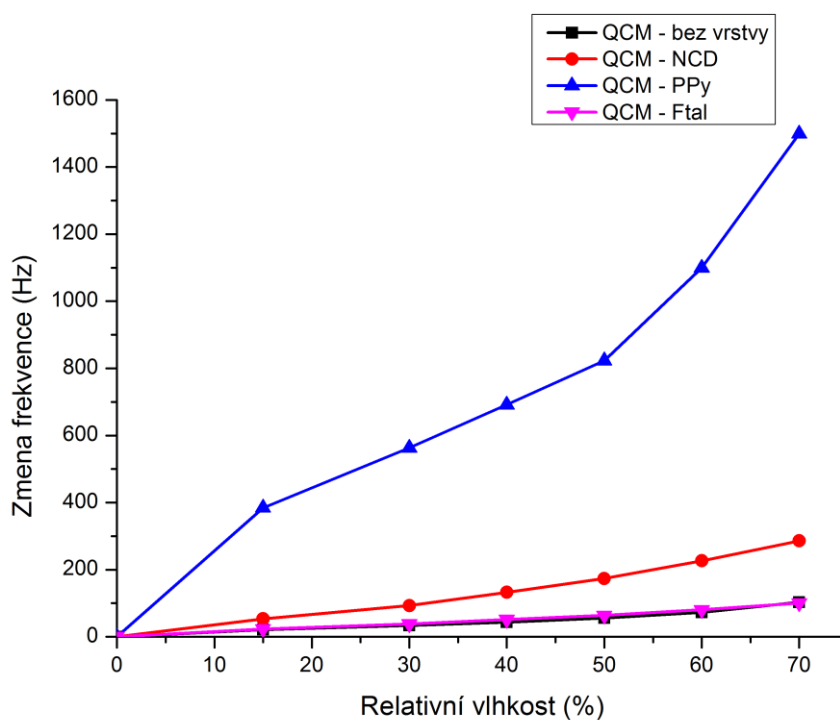
Dynamika vzorku číslo 403 při výhřevu na teplotu 50°C je velmi podobná vzorku číslo 402 při výhřevu na 25°C. Zde byl průběh velmi podobný. Impedance mezi největší a nejnižší měřenou hodnotou je přibližně 550 Ω

6.3 Souhrn vlastností vzorků

Vzorek	Dynamika/Stabilita	Citlivost	Opakovatelnost	Selektivita
QCM	3/2	2	1	3
QCM – PPy	1/3	3	1	2
QCM – Ftal	3/1	1	1	2
QCM – NCD	2/2	2	1	2

Tab. 3. Posouzení vlastností rezonančních senzorů z hlediska relativní vlhkosti

- **Legenda:** 1: vynikající, 2: kvalitní, 3: průměrný, 4: špatný



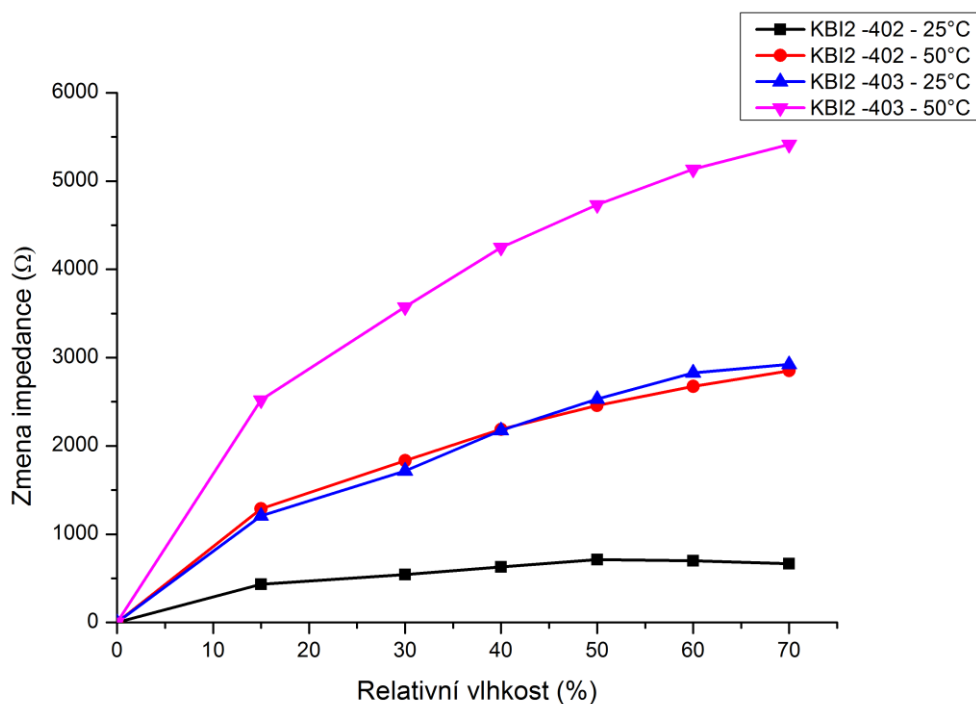
Obr. 46. Závislost frekvence na relativní vlhkosti

Na Obr. 46 je souhrn závislosti frekvence na relativní vlhkosti, kde nejvíce na vlhkost reagovala polypyrrolová vrstva oproti senzoru QCM bez nanosené vrstvy.

Vzorek	Dynamika/Stabilita	Citlivost	Opakovatelnost	Selektivita
KBI2-PANI-402-Teplota 25°C	3/2	1	1	1
KBI2-PANI-403-Teplota 25°C	2/3	2	2	3
KBI2-PANI-402- Teplota 50°C	2/4	2	4	3
KBI2-PANI-403- Teplota 50°C	1/3	2	2	3

Tab. 4. Posouzení vlastností vodivostních senzorů z hlediska relativní vlhkosti

- **Legenda:** 1: vynikající, 2: kvalitní, 3: průměrný, 4: špatný



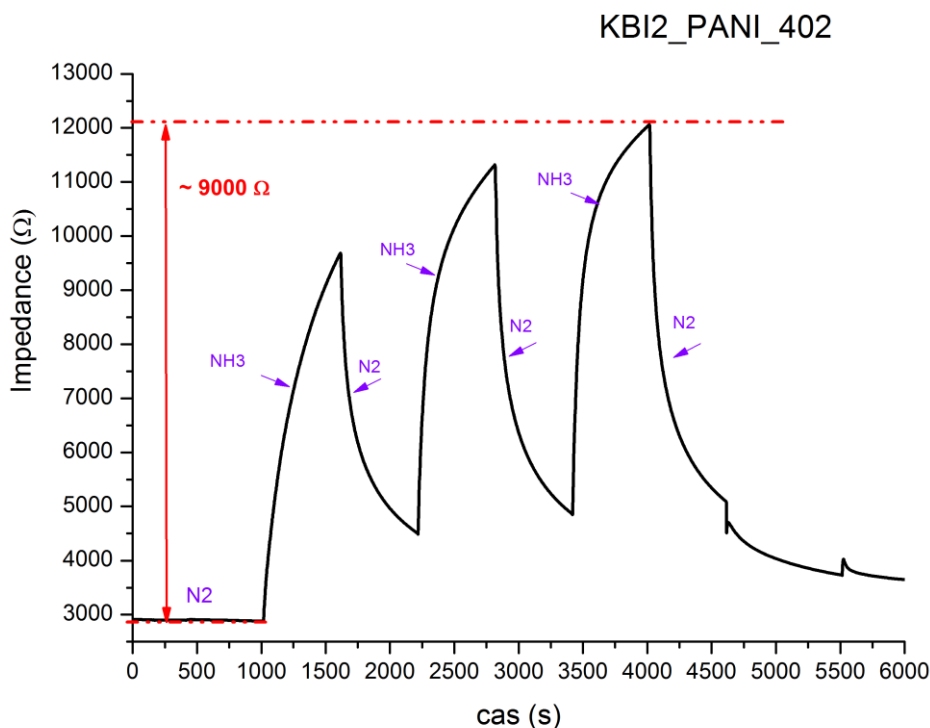
Obr. 47. Závislost impedance na relativní vlhkosti

Na Obr. 47 je souhrnný graf závislosti impedance tenkých vrstev na relativní vlhkosti. Největší změna byla zaznamenána u granulovaného PANI při teplotě 50°C.

7 Reakce nanosených vrstev na CO₂ a NH₃

V této části práce je představena reakce vybraných senzorů s nanosenými vrstvami na oxid uhličitý (CO₂) a amoniak (NH₃ – „čpavek“). Koncentrace těchto plynů byla 500 ppm. Měření probíhalo v intervalech 10 minut. V jednom cyklu se na senzor pouštěl dusík – N₂, jako inertní plyn, aby došlo k očištění senzoru a v druhém se pouštěl jeden z výše zmíněných plynů. Vzorčky byly proměřovány při teplotě 25 °C nebo 50 °C. Aby byly co nejlépe simulovány podmínky v běžné místnosti, byly tyto testy prováděny při konstantní relativní vlhkosti 45 %. V této kapitole jsou uvedeny pouze výsledky testování vzorků nanosených na vodivostních senzorech, protože rezonanční senzory s tenkými vrstvami na tyto dva plyny téměř nereagovaly.

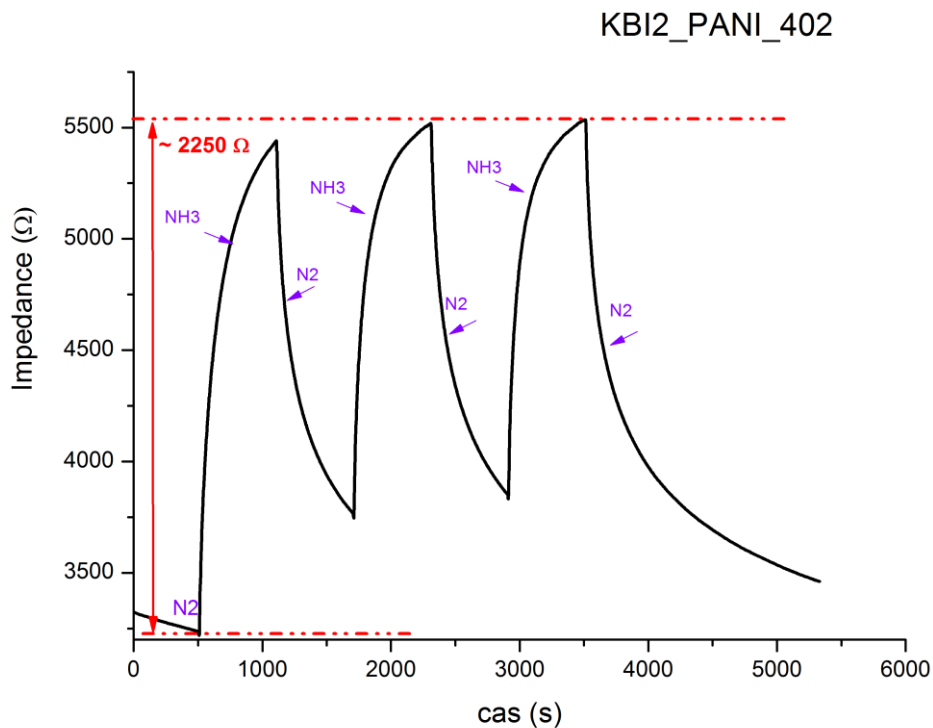
7.1 Reakce vodivostních senzorů



Obr. 48. Graf: Reakce KBI2 s nanotrubičkovým PANI na NH₃ – při teplotě 25°C

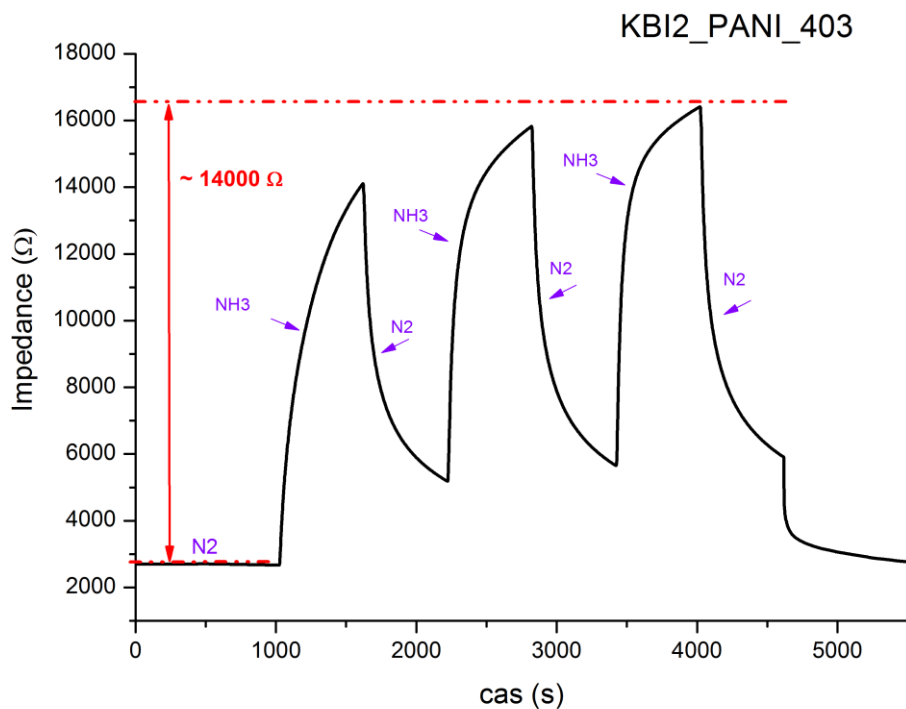
Při tomto měření byla testována reakce vodivostního senzoru Tesla Blatná – KBI2 na plyn Amoniak – NH₃ (čpavek). Měření byla prováděna při teplotě 25 °C. Na základě předchozích testování na relativní vlhkost byla předpokládána reakce senzoru

přibližně v řádech 100 Ω impedance. Avšak testovaný senzor na NH_3 reagoval v řádech 1000 Ω . Impedanční hodnoty se pohybovaly v rozmezí přibližně 9000 Ω .



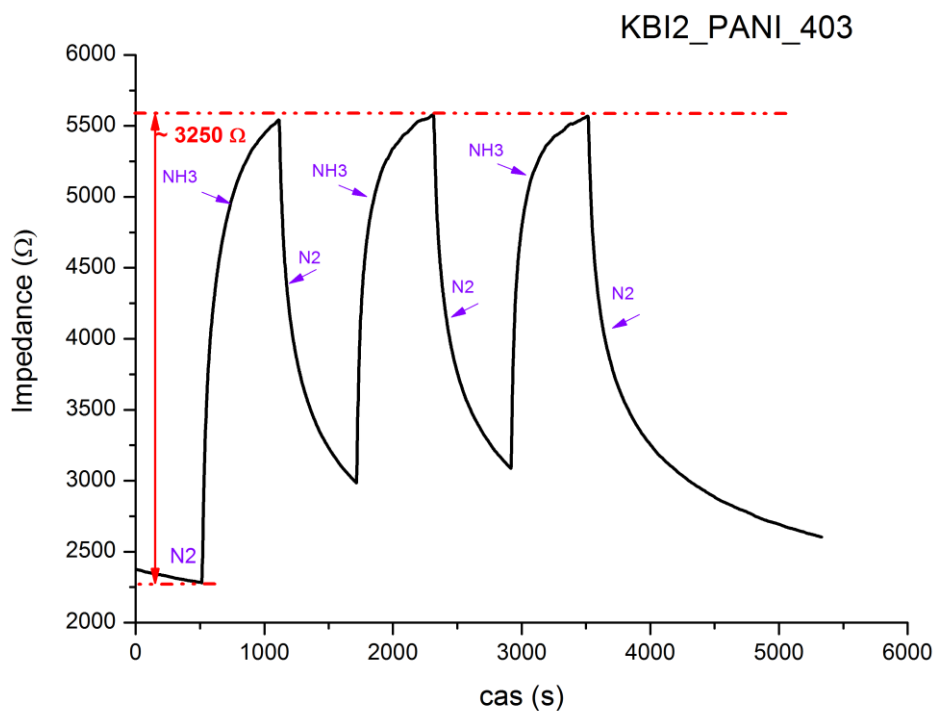
Obr. 49. Graf: Reakce KBI2 s nanotrubičkovým PANI na NH_3 – při teplotě 50°C

Na grafu na Obr. 49 je patrná reakce senzoru s polyanilinovou vrstvou na amoniak při teplotě 50°C. Zajímavé je, že při vyšší teplotě senzor už nedosahoval takové impedanční změny, jako tomu bylo u pokojové teploty. To je nejvíce patrné na maximální a minimální hodnotě, která se pohybovala v rozmezí přibližně 2250 Ω . Z průběhu je však patrná velmi dobrá dynamika senzoru.



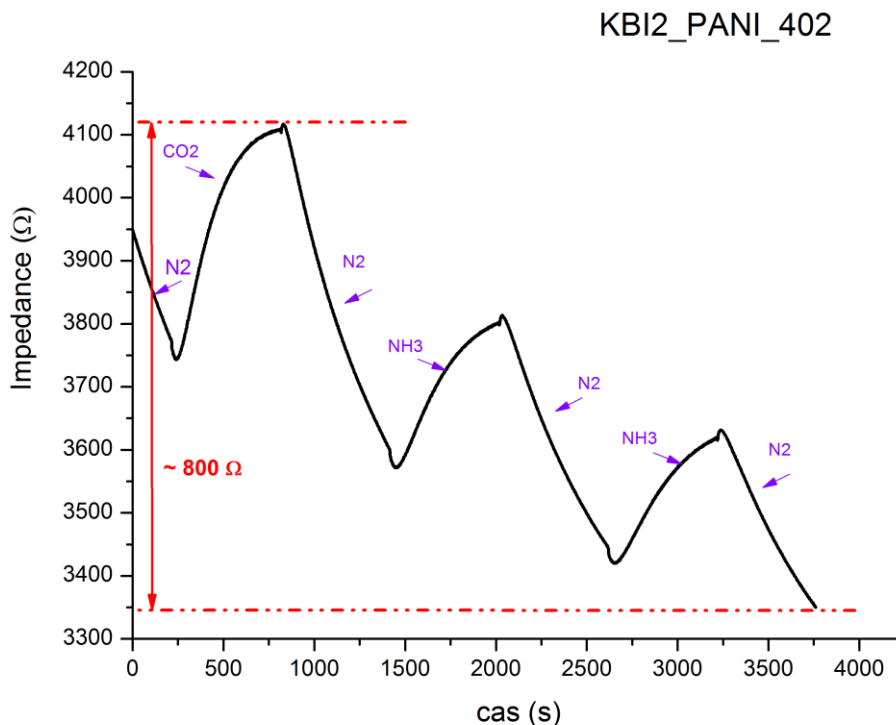
Obr. 50. Graf: Reakce KBI2 s granulovaným PANI na NH_3 – při teplotě 25°C

Test s amoniakem byl proveden i na vzorku číslo 403. Zde došlo ještě k větší reakci, a to dokonce až o 5000Ω více, než tomu bylo u senzoru popisovaného na Obr.50. To je způsobeno granulovaným typem polyanilinu. Z tohoto průběhu je patrná také stoupající dynamika senzoru. S každým cyklem se impedance zvýšila o 1000Ω oproti předchozímu cyklu. Po skončení měření se senzor ustálil velice rychle na výchozí hodnotě.



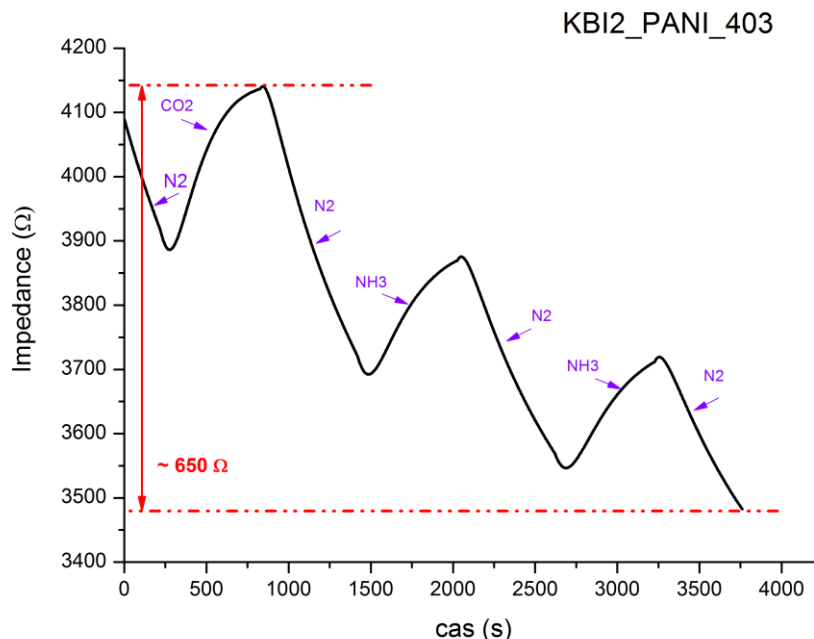
Obr. 51. Graf: Reakce KBI2 s granulovaným PANI na NH_3 – při teplotě 50°C

Vzorek č. 403 byl také měřen při teplotě 50°C , aby byly ověřeny jeho vlastnosti při této teplotě v kontaktu s čpavkem a při vlhkosti 45 %. Bylo zajímavé sledovat velmi ustálenou dynamiku, která se měnila v řádech 100 Ω , což ve výsledku nebyl téměř žádný rozdíl.



Obr. 52. Graf: Reakce KBI2 s nanotrubičkovým PANI na CO₂ – při teplotě 25°C

Po zkušenostech s reakcemi na amoniak byl senzor Tesla Blatná – KBI2 s tenkou polyanilinovou vrstvou otestován také na druhý plyn - oxid uhličitý (CO₂). Reakce na daný plyn při teplotě 25°C byla mnohem menší, než byl předpoklad. Rozdíl mezi nevyšší a nejnižší hodnotou byl přibližně 800 Ω. Z grafu na Obr. 52 lze také vyčíst postupné zmenšování reakce na oxid uhličitý. Tento postup byl opakován také při teplotě 50 °C, ale na senzor již reagoval na tento plyn minimálně.



Obr. 53. Graf: Reakce KBI2 s granulovaným PANI na CO₂ – při teplotě 25°C

Testování senzoru na oxid uhličitý bylo provedeno i na vzorku číslo 403, protože na amoniak reagoval mnohem více jak senzor s číslem 402. Ovšem zde byla reakce senzoru ještě mnohem menší než u předchozího vzorku č. 402. Také s dalšími cykly se reakce na oxid uhličitý postupně snižovala. Tento vzorek byl testován i při teplotě 50°C, ale reakce na CO₂ byla ještě nižší, než u senzoru s číslem 402.

7.2 Souhrn vlastností vzorků

Vzorek	Dynamika/Stabilita	Citlivost	Opakovatelnost	Selektivita (Reakce CO ₂ /NH ₃)
KBI2-PANI-402- Teplota 25°C	2/2	2	2	3/1
KBI2-PANI-403- Teplota 25°C	1/2	1	2	3/1
KBI2-PANI-402- Teplota 50°C	2/1	2	2	-/2
KBI2-PANI-403- Teplota 50°C	1/1	1	1	-/2

Tab. 5. Posouzení reakcí senzorů na plyny z hlediska jejich vlastností

- Legenda: 1: vynikající, 2: kvalitní, 3: průměrný, 4: špatný,

8 Závěr

V teoretické části této diplomové práce jsem se zaměřil na obecné vlastnosti vodivostních a rezonančních senzorů a jejich stručný popis.

Z hlediska vodivostních senzorů byla hlavní pozornost upřena konkrétně na senzor Tesla Blatná – KBI2 a z hlediska piezoelektrických rezonančních chemických senzorů to byl typ QCM. Na tyto senzory byly následně aplikovány jednotlivé zkoumané tenké organické vrstvy. Pro lepší přiblížení konstrukce těchto dvou senzorů byly vytvořeny jejich názorné obrázky v programu VariCAD. Tyto obrázky bude možno použít i mimo tuto práci, např. k výukovým a prezentačním účelům na katedře mikroelektroniky FEL ČVUT v předmětu senzory v elektrotechnice. V rámci přípravy senzorů byl i vytvořen návrh pro přípravu senzoru s interdigitální strukturou, který však nebyl v rámci této práce již realizován a ani experimentálně testován.

Po nastudování jednotlivých vodivých organických materiálů, byly sepsány postupy a vytvořeny vývojové diagramy pro výrobu jednotlivých tenkých vrstev. S tím bylo spojeno získání vědomostí o jednotlivých možných postupech nanášení těchto vrstev. Popis jednotlivých metod nanášení vzorků byl doplněn o vlastnoručně nakreslené obrázky v již zmíněném programu VariCAD. Na základě popsanych postupů byly tyto postupy ověřeny laboratorní experimentální výrobou jednotlivých senzorů, které byly následně podrobeny testování. Organické látky pro experimentální pilotní výrobu a testování senzorů plynů byly vybrány po konzultaci s vedoucím diplomové práce. Jednalo se o materiály, které byly současně zařazeny do projektu katedry mikroelektroniky, který se zabývá zkoumáním chemických senzorů. Na přístrojovém vybavení Ústavu inženýrství pevných látek VŠCHT byla provedena i charakterizace některých vytvořených vrstev. Fotografie vytvořených tenkých vrstev jsou uvedeny v kapitole 4., která se touto problematikou okrajově zabývá.

Pro vlastní testování navržených a vyrobených chemických senzorů byla použita experimentální sestava přístrojů a zařízení, která byla popsána a pro lepší názornost i graficky prezentována v kapitole 5.

Po experimentální výrobě jednotlivých senzorů - vodivostního a rezonančního typu byly tyto senzory podrobeny experimentálnímu testování při různých vlhkostech, teplotách a rekcích na dva zvolené plyny - amoniak a oxid uhličitý. Jelikož nedílnou součástí vzduchu okolo nás je jeho vlhkost, bylo nutné velmi podrobně otestovat

vlastnosti těchto senzorů především na vlhkost, aby bylo možné určit, zda nebude vlhkost ovlivňovat reakci těchto senzorů na různé plyny. Tímto testováním se simulovaly podmínky běžného prostředí. Při těchto testech byla sledována především citlivost, stabilita, dynamika a u některých senzorů i možnost opakovatelnosti jeho reakcí i při rozdílných teplotách, jak je uvedeno v tabulkách 3, 4 a 5 v kapitolách 6 a 7 této práce.

V rámci experimentů byly testovány dva typy snímačů a to vodivostní KBI2 s citlivou tenkou vrstvou PANI a rezonanční QCM senzor se třemi aplikovanými typy tenkých vrstev.

Z výsledku uvedených experimentálních měření rezonančních QCM senzorů vychází, že z hlediska reakce senzorů na relativní vlhkost má nejvyšší citlivost senzor s vrstvou PPy, u kterého došlo ke změně frekvence o 1500 Hz při změně RH z 0 % na 67 %. U vzorku QCM s vrstvou NCD byla pozorovaná změna frekvence o 285 Hz při změně RH z 0 % na 67 %. Vzorek QCM senzoru s vrstvou Ftal vykazoval přibližně stejné změny frekvence jako vzorek QCM bez přídavné vrstvy.

Z výsledku uvedených experimentálních měření vodivostních senzorů KBI2 vychází v reakci na relativní vlhkost jako nejcitlivější senzor s vrstvou granulovaného PANI, u které došlo ke změně impedance o 5500 Ω při změně RH 0 % až 67 % a teplotě 50 °C. Při teplotě 25 °C byla u tohoto vzorku pozorovaná změna již jen 2900 Ω při změně relativní vlhkosti z 0% na 68 %. Obdobnou reakci vykazoval nanotrubičkový PANI vzorek, a to při teplotě 25 °C. Jeho impedance byla 2750 Ω při změnách RH z 0% na 67%. Nejnižší impedanční reakci na změnu relativní vlhkosti z 0% až na 68% měl nanotrubičkový PANI při teplotě 50 °C a to 850 Ω .

Z experimentálního měření reakce senzoru KBI2 s granulovanou PANI vrstvou na testovací plyny při vzdušné relativní vlhkosti vychází ze zjištěných naměřených výsledků, že při koncentraci 100 ppm NH₃ byla zaznamenána největší impedanční změna 14000 Ω při teplotě 25°C. Při stejné teplotě i koncentraci amoniaku byla u nanotrubičkového PANI zaznamenána impedanční změna 9000 Ω . Toto experimentální měření bylo provedeno i pro teplotu 50 °C, kde impedance vzorků granulovaného PANI byla naměřena na hodnotě 3250 Ω a u nanotrubičkového PANI 2250 Ω . Experimentální měření bylo provedeno i pro 100 ppm plynu CO₂ při teplotě 25°C na stejných vzorcích vodivostních senzorů. Zde u granulovaného PANI byla naměřena impedance 650 Ω a u nanotrubičkového PANI byla naměřena impedance 800 Ω .

Veškeré naměřené výsledky na piezoelektrických rezonančních senzorech typu QCM a vodivostních senzorech typu Tesla Blatná – KBI2 a nanosených tenkých vrstvách byly vizuálně i datově porovnávány s dříve naměřenými výsledky uloženými na počítači v laboratořích katedry mikroelektroniky a výsledky navzájem velmi dobře korelovaly.

Měřené vzorky polypyrrolu (PPy) a ftalocianinu (Ftal) byly vytvořeny v Ústavu fyziky a měřící techniky VŠCHT a nanokrystalická diamantová vrstva (NCD) ve Fyzikálním ústavu Akademie věd ČR. Vzorky polyanilinu byly realizovány přímo na katedře mikroelektroniky FEL ČVUT v rámci zpracování této práce.

Do budoucna by bylo dobré se v tomto projektu dalo zaměřit i na další vodivé organické materiály, které byly stručně shrnuty v teoretické části a také na další možné zástupce aktivních vrstev senzorů, a to na anorganické vrstvy. Dále by bylo vhodné rozšířit měření i o další plyny a zaměřit se na další technologie nanášení tenkých vodivých vrstev.

9 Použitá literatura

- [1] LÁDYŠ, Martin. *Návrh aplikace pro testování senzorů plynů*. Praha, 2012. Bakalářská práce. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. Vedoucí práce Ing. Alexandr Laposa.
- [2] PRETL, S., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., DŽUGAN, T., ŘEBOUN, J., ČENGERY, J. Characterization of the organic field-effect transistor based on solution processed P3HT. In *ISSE 2010*. Warsaw : Warsaw University of Technology, 2010, s. 1-6.
- [3] Král, V.; Kronďák, M.; Šťastný M.; Volf, R.; Broncová, G.; Shishkanová, T.; Hlávka, K.; Kejík, Z.: *Senzory*, VŠCHT Praha, s. 145-157, ISBN 978-80-86238-20-3.
- [4] Organic Electronic Chemicals: Products, Services, and Information. Organic Electronic Chemicals, LLC, 2005-20011 [cit. 2011-09-09]. Dostupné z: < <http://www.oe-chemicals.com> >.
- [5] Winkler, M.: *Elektrický perkolační práh a dielektrické vlastnosti elastomerních nanokompozitů*, Zlín, 2008. 95 s. Diplomová práce na Fakultě technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí diplomové práce Jarmila Vilčáková.
- [6] DŽUGAN, Tomáš. *Senzory par a plynů na bázi ftalocyaninů*. Plzeň, 2012. Ing. Tomáš Džugan. Dostupné z: [https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/2658/pdf\(2\).Disertace_Dzugan.pdf?sequence=1](https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/2658/pdf(2).Disertace_Dzugan.pdf?sequence=1). Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce Doc. Ing. Aleš
- [7] Nešpůrek, S.; Matyáš, M.: *Elektroaktivní organické materiály*, *Pokroky matematiky, fyziky & astronomie*, Roč. 51, č. 1, str. 31-50, 2006.

- [8] Záhlava, V.; Vobecký, V.: *Elektronik Součástky a obvody, principy a příklady*, Grada Publishing, Praha, 2005, ISBN 80-247-1241-5.
- [9] Minnock A., Vernon D. I., Schofield J., Griffiths J., Parish J. H., Brown S. B.: *Antimicrob. Agents Chemother.* 44, 522 (2000).
- [10] Minnock A., Vernon D. I., Schofield J., Griffiths J., Parish J. H., Brown S. B.: *Antimicrob. Agents Chemother.* 44, 522 (2000).
- [11] Gábor F., Szocs K., Maillard P., Czik G.: *Radiat. Environ. Biophys.* 40, 145 (2001).
- [12] Merchat M., Bertolini G., Giacomino P., Villanueva A., Jori G.: *J. Photochem. Photobiol.*, B 32, 153 (1996).
- [13] Minnock A., Vernon D. I., Schofield J., Griffiths J., Parish J. H., Brown S. B.: *J. Photochem. Photobiol.*, B32, 159 (1996).
- [14] Korotcenkov G.: *Handbook of Gas Sensor Materials: Vol. 1 Conventional Approaches*, ISBN 9781461471646, Springer 2013
- [15] *Organic Electronic Chemicals: Products, Services, and Information*. Organic Electronic Chemicals, LLC, 2005-20011 [cit. 2011-09-09]. Dostupné z: <<http://www.oe-chemicals.com>>.
- [16] Džugan, T.: Vodivé polymery. *Elektrotechnika a informatika 2008. Část 2.*, Elektronika. Plzeň: Západočeská univerzita, 2008. s. 31-34. ISSN-ISBN: 978-80-7043-701-8.
- [17] Džugan, T.; Kroupa, M.; Hamáček, A.; Řeboun, J. *Elektrické vlastnosti PEDOTu*. In *Diagnostika '09*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2009, s. 144-147.

- [18] STEJSKAL, Jaroslav. Polyanilin: vodivý polymer. *Polyanilin: vodivý polymer*. s. 10. Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>
- [19] Prokeš, J., Nešpůrek, S., Stejskal, J.: Vodivé polymery. Inteligentní materiály pro nové století. *Vesmír* 80, 2001, s. 35–8.
- [20] Prokeš, J., Stejskal, J., Omastková, M.: Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů, *Chemické listy* 95, 2001, s. 484–92.
- [21] Omastková, M., Stejskal, J., Prokeš, J.: Vodivé polymery – materiály budoucnosti, *Plasty a kaučuk* 38, 2001, s. 136–40.
- [22] Stejskal, J., Gilert, R. G.: Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry* 74, 2002, s. 857–67.
- [23] Konyushenko, E. N., Stejskal, J., Šeděnková, I., Trchová, M., Sapurina, I., Cieslar, M., Prokeš, J.: *Polymer International* 55, 2006, s. 31–9.
- [24] Polyanilin a polypyrrol - dva představitelé vodivých polymerů. *Chemické listy* [online]. 2001, [cit.2012-03-28]. Dostupné z: <http://www.chemickelisty.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>
- [25] BAI, Hua a Gaoquan SHI. *Gas Sensors Based on Conducting Polymers*. Department of Chemistry and Key Lab of Bio-organic Phosphorus and Chemical Biology of Education Commission of China, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, 2007. ISSN 1424-8220. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3756721/>
- [26] Comini E., et al.: *Solid State Gas Sensing*, ISBN 9780387096643, Springer 2009
- [27] Janata J.: *Principles of Chemical sensors* 2nd edition, ISBN 9780387699301, Springer 2009

Příloha 1

Absorpce	Proniknutí molekul plynu do materiálu
Adhéze	Síla přilnavosti, mezimolekulární přitažlivé chemické a fyzikální síly na styčných plochách v nerovnostech a pórech materiálů
Adsorbce	Zachycování plynných molekul na povrchu pevné látky pomocí slabých fyzikálních sil. Molekuly jsou na povrchu vázány slabě, proto může dojít následně k jejich uvolnění.
Analyt	Konkrétní látka, prvek, iont, funkční skupina, nebo jejich kombinace ve vzorku, jehož přítomnost nebo množství je určováno metodami analytické chemie.
Analýza	Znamená rozbor, metodu zkoumání složitějších skutečností rozkladem na jednodušší
Angström	Jednotka délky 1 Angström = 0.1 nm = 10^{-10} m
Depolarizace	Snižování membránového potenciálu směrem k nulovým hodnotám
Detekce	Zjišťování jevů, či předmětů, které nejsou přímo pozorovatelné
Epitaxe	Proces, při kterém na povrchu substrátu

	roste tenká krystalová vrstva
Chemisorbce	Vázání molekul plynu na povrch pevné látky chemickou vazbou
Ligand	Je atom, iont, nebo molekula, která poskytuje jeden nebo více elektronových párů centrálnímu atomu. Takto vytvořená vazba se nazývá koordinačně kovalentní.
Perkolace	Protiproudová extrakce
Polarizace	Přeměna elektroneutrální molekuly na částice mající kladně a záporně nabitě póly
Prekurzor	Označuje chemickou sloučeninu, která se účastní chemické reakce, při které vzniká jiná sloučenina.
Sorbát	Látka přichycená k sorbentu
Sorbce	Proces vzniku vazby mezi sorbátem a sorbetem
Sorbent	Materiál, který na sebe váže jiné látky - sorbáty

Příloha 2

