

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

Fakulta elektrotechnická

Katedra mikroelektroniky

**Rezonanční a vodivostní senzory plynů s uhlíkovými
citlivými vrstvami**

březen 2015

Vypracoval: Bc. Lukáš Bokůvka

Vedoucí práce: Ing. Pavel Kulha, Ph.D.

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří mi poskytli podklady pro vypracování této diplomové práce. Zejména děkuji Ing. Pavlu Kulhovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultování a rady, které mi poskytoval při zpracování této práce. Dále pak panu Ing. Jiřímu Kroutilovi za odborné rady, přípravu vodivostních senzorů (platform) a pomoc v průběhu měření. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat svým rodičům, příbuzným a blízkým za materiální a morální podporu, která mi byla poskytována v průběhu celého studia.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité zdroje a literaturu. Dále prohlašuji, že nemám námitek proti půjčování nebo zveřejňování mé práce nebo její části se souhlasem katedry.

V Praze dne 1.5.2015


.....

podpis studenta

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. BOKŮVKA Lukáš**

Studijní program: Komunikace, multimédia a elektronika
Obor: Elektronika

Název tématu: **Rezonanční a vodivostní senzory plynů s uhlíkovými citlivým vrstvami**

Pokyny pro vypracování:

1. Seznamte se s principy detekce různých typů plynů (oxidační, redukční, nebezpečné, výbušné) a zaměřte se na rezonanční (QCM) a vodivostní mikrosenzory.
2. Provedte rešerši dostupné literatury týkající se využití uhlíkových vrstev (uhlíkové nanotrubky, nanokrystalický diamant, grafen) jako citlivé vrstvy pro senzory plynů a chemických látek.
3. Seznamte se s funkcí aparatury pro charakterizaci senzorů plynů, podle potřeby proveďte úpravy hardwaru (zejména tvaru měřicí komory) a ovládacího virtuálního přístroje v LabView.
4. Charakterizujte realizované vzorky rezonančních senzorů na substrátu SiO₂ (quartz) a vodivostních senzorů na platformě s interdigitálními elektrodami s různými citlivým i vrstvami. Proveďte měření s testovacími plyny (N₂, CO₂, NH₃, a dalšími dostupnými) a proměřte závislost na teplotě a vlhkosti.
5. Analyzujte a diskutujte naměřená data a srovnajte výsledky s dostupnou literaturou.

Seznam odborné literatury:

- [1] Korotcenkov, G.: Chemical Sensors: Vol. 4 Comprehensive Sensor Technologies, Solid State Sensors, ISBN 1606502336, Momentum Press 2011.
- [2] Steinem C., Janshoff A.: Piezoelectric Sensors (Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors), ISBN 3642071678, Springer 2007.
- [3] Ren, F.: Semiconductor Device-Based Sensors for Gas, Chemical, and Biomedical Applications, ISBN 1439813874, CRC Press 2011.
- [4] Campanella H.: Acoustic Wave and Electromechanical Resonators, ISBN 1607839776, Artech House Publishers 2010.

Vedoucí: **Ing. Pavel Kulha, Ph.D.**

Platnost zadání: 31. 8. 2016

prof. Ing. Miroslav Husák, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.
děkan

V Praze dne 6. 2. 2015

Anotace:

Diplomová práce pojednává o rezonančních QCM a vodivostních senzorech chemických látek a plynů (O₂, H₂, CO₂, NH₃, vlhkost, aceton, benzen, cyklohexan, isopropylalkohol a toluen). V úvodu je zpracována rešerše dostupné literatury a odborných článků na téma využití uhlíkových a jiných struktur (ZnO nanodráty, polyanilinová nanovlákna) pro citlivé vrstvy těchto senzorů. Rešerše je blíže zaměřena na podobné materiály (grafen, nanokrystalický diamant a uhlíkové nanotrubky) a detekované plyny (NH₃, H₂, vlhkost), které byly měřeny v praktické části této diplomové práce. V další kapitole je popsána měřicí aparatura, použité přístroje a ovládání přes virtuální prostředí pomocí LabView. Práce charakterizuje vybrané senzory.

Klíčová slova: QCM senzory, vodivostní senzory, senzory plynů, LabView, uhlíkové vrstvy, diamant, nanotrubky, grafen, polyanilin

Abstract:

Diploma thesis deals with resonant QCM and conductive sensors of chemical substances and gases (O₂, H₂, CO₂, NH₃, humidity, acetone, benzene, cyclohexane, isopropyl alcohol and toluene). There is a literature and scientific article retrieval research about usage of carbon and other structures (ZnO nanowires and polyaniline nanofibers) in sensitive films of sensors made in a first part of thesis. Research was focused at similar materials (graphene, nanocrystalic diamonds and carbon nanotubes) and detected gases (NH₃, H₂, humidity) that are measured in experimental part of this thesis. Test bench, used instruments and control through virtual environment of LabView are described afterwards. Thesis then characterizes chosen sensors.

Keywords: QCM sensors, conductive sensors, gas sensors, LabView, carbon film, diamond, nanotubes, graphene, polyaniline

OBSAH

1 Úvod	5
2 Senzory plynů.....	6
2.1 Vodivostní senzory	6
2.1.1 Obecné složení a uspořádání senzoru.....	6
2.1.2 Princip funkce senzoru	7
2.1.3 Používané materiály pro aktivní vrstvu.....	9
2.1.4 Využití nanokrystalického diamantu ve vodivostních senzorech.....	10
2.1.5 Využití grafenu ve vodivostních senzorech.....	13
2.1.6 Využití uhlíkových nanotrubek ve vodivostních senzorech.....	16
2.2 Rezonanční senzory	18
2.2.1 Křemíkové mikrováhy (QCM senzory)	19
2.2.1.1 Obecné složení a uspořádání senzoru.....	19
2.2.1.2 Princip funkce senzoru	19
2.2.1.3 Ekvivalentní elektrický obvod	20
2.2.1.4 Využití kompozitů uhlíkových nanotrubek na detekci vlhkosti	21
2.2.1.5 Využití grafenu (oxidu grafenu) v rezonančních senzorech.....	22
2.2.1.6 Využití ZnO nanodrátů v rezonančních senzorech	25
2.2.2 Senzory s povrchovou akustickou vlnou	27
2.2.2.1 Využití polyanilinových nanovláken na detekci vodíku (H ₂).....	28
2.2.2.2 Využití uhlíkových nanotrubek na detekci těkavých látek.....	29
3 Měřicí aparatura a použité přístroje.....	32
3.1 Měřicí aparatura.....	32
3.1.1 Hmotnostní průtokoměry a čtyřportový dvoucestný ventil VICI	33
3.1.2 Měřicí komory a probublávačka	34
3.2 Ovládací program měřicí aparatury - LabView	35
3.3 Měřicí přístroje	37
4 Metodika měření	42
4.1 Postup měření rezonančních QCM senzorů	42
4.1.1 Měření spurious módů.....	42
4.1.2 Měření základní rezonanční charakteristiky	42
4.2 Postup měření vodivostních senzorů	44
5 Naměřené výsledky	46

5.1	QCM rezonanční senzory	46
5.1.1	Technologie výroby měřených senzorů	46
5.1.2	Senzor #106 s citlivou vrstvou nanokrystalického diamantu	48
5.1.3	Senzor #110 s citlivou vrstvou nanokrystalického diamantu	49
5.1.4	Senzor #112 s citlivou vrstvou jemného diamantového prášku	50
5.1.5	Senzor #114 s citlivou vrstvou diamantového prášku.....	51
5.1.6	Senzor #111 s citlivou vrstvou uhlíkových nanotrubek	53
5.1.7	Senzor #701 s citlivou vrstvou grafenu	54
5.1.8	Senzor #117 s citlivou vrstvou ZnO.....	55
5.1.9	Senzor #115 s citlivou vrstvou SnO ₂	56
5.1.10	Senzor #302 s citlivou vrstvou polyanilinu	57
5.1.11	Senzor #116 s citlivou vrstvou ftalocyaninu	58
5.1.12	Měření vlhkosti	59
5.2	Vodivostní senzory	60
5.2.1	Technologie výroby měřených senzorů	60
5.2.2	Vodivostní platforma #2.....	62
5.2.3	Vodivostní platforma #3.....	63
5.2.4	Vodivostní platforma #4.....	65
6	Závěr	67
7	Seznam literatury.....	69
8	Seznam obrázků.....	75
9	Seznam tabulek	77
10	Seznam příloh	78
11	Přílohy	79

Seznam zkratk

BNC - Bayonet Neill Concelman

CMOS - Complementary Metal-Oxide Semiconductor

CNT - Carbon Nanotube

CVD - Chemical Vapor Deposition

GPIB - General Purpose Interface Bus

HFCVD - Hot Filament Chemical Vapor Deposition

LAN - Local Area Network

LBL - Layer-By-Layer

MEMS - Micro-Electro-Mechanical Systems

MFC – Mass Flow Controller

MWNT - Multi Wall Nanotube

NCD - NanoCrystalline Diamond

PANI - Polyaniline

PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

PPy - Polypyrrole

QCM - Quartz Crystal Microbalance

RF-PECVD - Radio Frequency - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

RIE - Reactive-Ion Etching

SAW - Surface Acoustic Wave

SCPI - Standard Commands for Programmable Instruments

SMD - Surface-Mount Technology

SWNT - Single Wall Nanotube

TGS - Taguchi Gas Sensor

USB - Universal Serial Bus

UV - Ultraviolet

1 Úvod

S příchodem novějších technologií narůstá potřeba kontroly přípustných koncentrací různých chemických látek a jejich výparů. Tato potřeba není již jen v průmyslu, ale také například v domácnostech a v zemědělství.

Největší zastoupení senzorů plynů najdeme v průmyslu, ať už v těžkém, středním nebo lehkém. Při výrobních procesech je potřeba kontrola odpadních látek (plynů), aby nebyly překročeny povolené limity, normy či bezpečné koncentrace vzhledem k ohrožení lidského života, ať už přímého nebo nepřímého. V průmyslu nevznikají tyto plyny jen jako vedlejší produkty, ale také jako přídavné látky výroby, anebo jsou výsledným produktem. Všechny tyto látky je potřeba kontrolovat, aby se omezilo znečištění prostředí a ohrožení živých organismů včetně člověka.

V dnešní době je široké zastoupení chemických senzorů už i v automobilech. Dnešní automobily jsou plně elektroniky, senzorů a dalších elektronických součástek, a tak nás nepřekvapí, že tu najdeme i zastoupení těchto senzorů například po řízení spalování. Důležitou roli mají také ve zdravotnictví, kde se používají například pro měření vydechování CO_2 z dechu pacienta. Velké množství různých senzorů najdeme taktéž v domácnostech, v inteligentních budovách nebo v rodinných domech. Typickým příkladem může být senzor CO_2 v místnosti s kotlem pro ohřev teplé vody, či senzor kouře v kuchyni pro bezpečnost před možností vzniku požáru.

Cíle práce:

- Seznámit se s principy detekce plynů pomocí rezonančních a vodivostních senzorů;
- Provést rešerši dostupné literatury (využití uhlíkových vrstev pro senzory plynů);
- Seznámit se s měřicí aparaturou a ovládáním ve virtuální prostředí LabView;
- Charakterizovat a proměřit vybrané senzory (rezonanční a vodivostní).

2 Senzory plynů

S postupujícím pokrokem technologií je nezbytná rychlá a přesná detekce plynných směsí (hořlavé, toxické, výbušné, koncentrace škodlivin a další). Analýzu lze rozčlenit na dva základní požadavky: na detekci konkrétního plynu, kde je kladen důraz na vysokou selektivitu právě daného plynu, nebo na detekování přesné koncentrace plynu, zde je nárok nejen na selektivitu, ale také na citlivost. Ve většině aplikací se tyto dvě analýzy spojují do jedné [1]. Tato kapitola nastíní principy, struktury používané pro různé druhy senzorů plynů a podrobněji se zaměří na vodivostní a rezonanční QCM (*Quartz Crystal Microbalance*).

2.1 Vodivostní senzory

Základem planárního provedení vodivostního senzoru je substrát, na kterém jsou umístěné elektrody, vyhřívání a chemicky neměnná aktivní vrstva detekující plyn. Výhodou těchto senzorů je jednoduchost, nízké výrobní náklady, kompaktnost, mechanická a chemická odolnost.

2.1.1 Obecné složení a uspořádání senzoru

Substrát je tvořen například SiO_2 pro integrované senzory a Al_2O_3 v běžném provedení. Důležitou vlastností pro tuto vrstvu je chemická i elektrická stálost za měnících se podmínek okolní atmosféry vyznačující se vysokou mechanickou pevností, a při vysokých teplotách zůstává izolantem.

Platinové nebo zlaté elektrody se na substrát většinou napašují nebo napařují. Chemická stabilita je důležitá pro přesné snímání měřené veličiny nejčastěji elektrického odporu.

Pro správnou funkci vodivostních senzorů je důležitá pracovní teplota, která se pohybuje obvykle v rozmezí 300 až 600 °C [1]. K vyhřívání se používají materiály s vynikajícími tepelnými a elektrickými vlastnostmi (vysoká tepelná a elektrická vodivost, nízký elektrický odpor). Standardně se využívá platinová nebo wolframová spirálka, případně meandr umístěn na jedné ze stran substrátu. Pracovní teplotu lze snadno kontrolovat přímým převodem na elektrický odpor.

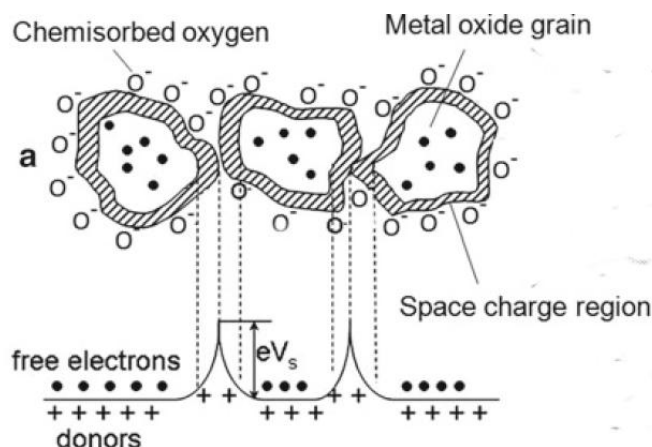
Nejdůležitější funkcí z hlediska měření plynné směsi má aktivní vrstva. Jedná se o polykrytalický materiál s velkou pórovitostí, který může být tvořen například oxidem kovu (oxid cínu pro redukující plyny a oxid india pro detekci oxidujících plynů) [1]. Aktivní vrstva detekuje měřený plyn, aniž by změnila svoje chemické vlastnosti. Mění se pouze elektrický odpor v závislosti na plynu a jeho koncentraci (elektrické chování jako polovodič typu n).

2.1.2 Princip funkce senzoru

Detekce plynné směsi probíhá aktivní vrstvou, přesněji na rozhraní zrn polovodiče při pracovní teplotě. Vlivem krystalových poruch dochází ke vzniku energetických hladin v zakázaném pásmu. Aktivní vrstva po vytvoření (ve vakuu) vykazuje malý odpor, protože obsahuje mnoho volných nosičů náboje (elektronů). Při první interakci s atmosférou respektive s kyslíkem dochází k odsátí volných elektronů z aktivní vrstvy, a na povrchu vzniknou pevné vazby O_2^- (aniont kyslíku). Vlivem této reakce se rozšíří zakázané pásmo, vzroste rozdíl energetických hladin sousedních zrn (zvětšení energetické bariéry) a zvýší se elektrický odpor (tj. základní hodnota) [1] [2]. Výsledek procesu je zobrazen na Obr. 1.

Při tomto stavu aktivní vrstvy lze detekovat první dvě ze tří skupin plynů:

- **Redukující** - např. H_2 , CO , CH_4 , H_2S , NH_3 ;
- **Oxidující** - např. O_2 , O_3 , NO_2 , SO_2 , CO_2 ;
- **Plyny bez oxidačně-redukčních vlastností** - např. N_2 , Ar .



Obr. 1: Proces chemisorpce kyslíku [2]

Působením oxidujícího plynu dojde vlivem dotace molekuly kyslíku k dalšímu vázání volných elektronů (stejný proces jako při první interakci s atmosférou) a vzroste

tak elektrický odpor. Naopak interakcí s redukcujícím plynem dochází k reakci plynu s chemisorbovaným kyslíkem na povrchu aktivní vrstvy a volné elektrony se uvolňují zpět do vrstvy. Následkem toho se zmenšuje rozdíl energetických hladin a elektrický odpor se zmenšuje. Toto platí pro aktivní vrstvu polovodiče typu n, pro polovodič typu p by proces byl přesně opačný. Plyny, které nemají oxidačně-redukční vlastnosti nelze výše zmíněným postupem detekovat (nedochází k výměně elektronů) [1][2].

Jednou z nejdůležitějších charakteristik těchto senzorů je závislost citlivosti a elektrického odporu na teplotě. Citlivost lze definovat poměrem odporu aktivní vrstvy v atmosféře syntetického vzduchu k odporu v atmosféře detekovaného plynu (vztah 1).

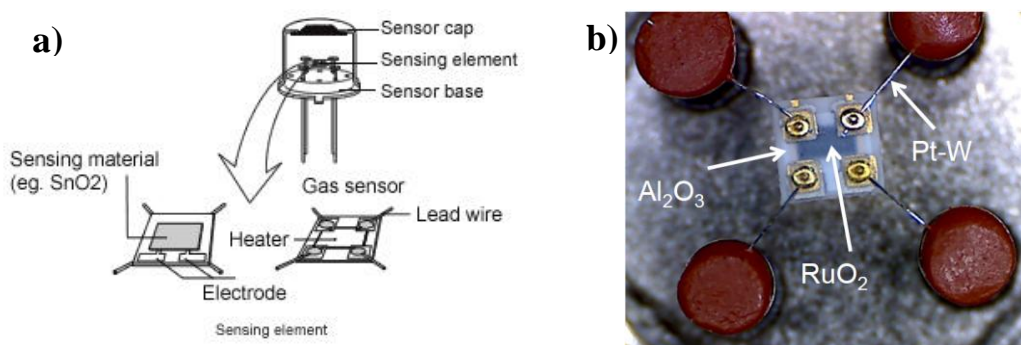
$$S(t) = \frac{R_{vzd}(t)}{R_{plyn}(t)} \quad (-; \Omega, \Omega) \quad (1)$$

R_{vzd} odpor aktivní vrstvy v atmosféře syntetického vzduchu (Ω)

R_{plyn} odpor aktivní vrstvy v atmosféře detekovaného plynu (Ω)

Mezi jedny z nejvýznamnějších senzorů plynů patří výrobní série TGS (*Taguchi Gas Sensor*) od japonské firmy Figaro, fungující na výše zmíněném principu. Jedná se o chemorezistory, tedy o senzory, které mění svůj elektrický odpor při působení různých plynů, či chemických látkách. Na Obr. 2a je zobrazena struktura vybraného senzoru z řady TGS 2, 3 a 8. Aktivní vrstvu zde tvoří nejpoužívanější materiál SnO_2 , který je umístěn na substrátu. Z druhé strany je umístěno topení tak, aby přesně vytápělo celou plochu aktivní vrstvy. Dále jsou na krajích umístěny dvě elektrody, které jsou z obou stran propojeny a vyvedeny na přívodní dráty z pouzdra. Celý tento systém je upevněn a zalit v pouzdře senzoru.

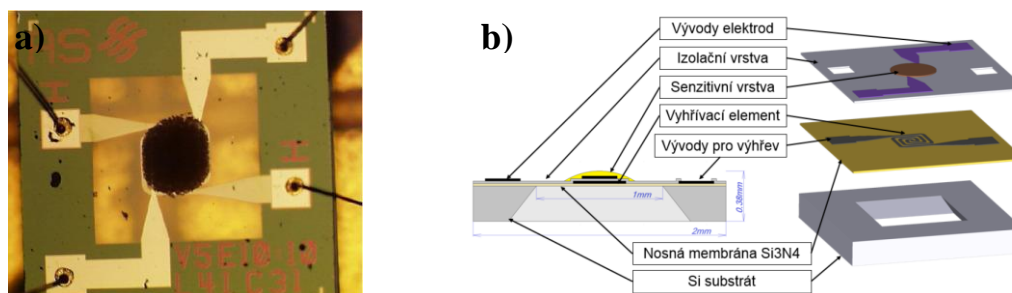
Další důležitou součástí tohoto typu senzoru jsou uhlíkové (případně z jiného materiálu) filtry. Některé senzory nemají dobrou selektivitou. K dosažení selektivity na určitý plyn (plyny) se právě dosáhne tímto filtrem, který se většinou připevňuje na vrchní část senzoru, kudy detekovaný plyn vstupuje na senzor. Na Obr. 2a se filtr nachází v části "Sensor cap". Snímek reálného provedení z optického mikroskopu je uveden na Obr. 2b.



Obr. 2: a) Uspořádání TGS senzoru řady TGS8 [3], b) Snímek reálného provedení TGS senzoru

TGS senzory se vyznačují vysokou spotřebou (až jednotky wattů), proto je snaha o její snížení vzhledem ke zmenšování rozměrů (MEMS struktury). Obrovskou výhodou těchto senzorů je použití citlivých materiálů, které pracují při pokojové teplotě, a široké použití od snímání spalitelných plynů, jako jsou metan, propan, butan a vodík, přes toxické látky (amoniak, xylen), až po použití v domácnosti na kontrolu pachů, kouře a vlhkosti.

Příklad uspořádání MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*) vodivostního senzoru od firmy AMS je znázorněno na Obr. 3b a snímek reálného provedení z optického mikroskopu je uveden na Obr. 3a. Tyto senzory se vyznačují nízkou spotřebou (max. desítky až stovky miliwattů).



Obr. 3: Vodivostní MEMS senzor plynu od firmy AMS - AS-MLx a) Snímek reálného provedení, b) Struktura AS-MLx [4]

2.1.3 Používané materiály pro aktivní vrstvu

Nejpoužívanějším oxidem kovu pro aktivní vrstvu těchto senzorů se používá oxid cínu (SnO_2) a zinku (ZnO). SnO_2 se vyznačuje nejširším použitím v komerční sféře. Citlivost a selektivitu na konkrétní plyn lze zvýšit změnou pracovní teploty, vhodnou dotací citlivě vodivé vrstvy dopanty, nanesením katalyzátoru na aktivní vrstvu, čímž se zlepší i doba zotavení. Další možností, jak ovlivnit vlastnosti senzoru je zvýšení

porézności vrstvy. Pro sloučeniny dusíku se vyznačují vysokou citlivostí materiály na bázi oxidu wolframu (WO_3). Stručné shrnutí nejpoužívanějších oxidu kovů pro vodivostní senzory plynů je uvedeno v Tab. 1. Z druhé skupiny materiálu tj. organické (polymerové) se nejvíce využívají polyanilin - PANI (*Polyaniline*) a polypyrrol - PPy (*Polypyrrole*) [2].

Tab. 1: Výhody a nevýhody nejpoužívanějších materiálů pro vodivostní senzory [2]

Materiál	Výhody	Nevýhody
SnO_2	Vysoká citlivost Dobrá stabilita na redukční plyny	Nízká selektivita Závislost na vlhkosti vzduchu
ZnO	Vyhovující stabilita Vysoká stabilita na redukční plyny Dobrá citlivost na oxidační plyny	Závislost na vlhkosti vzduchu
WO_3	Dobrá citlivost na oxidační plyny Teplotní stabilita	Nízká selektivita Nízká citlivost na redukční plyny Závislost na vlhkosti vzduchu Dlouhá doba zotavení
Ga_2O_3	Vysoká stabilita Pracuje při vysokých teplotách	Nízká selektivita Průměrná citlivost
In_2O_3	Vysoká citlivost na oxidační plyny Rychlá reakce a doba zotavení Nízká citlivost na vlhkost vzduchu	Nízká selektivita Nízká stabilita při malém parciálním tlaku kyslíku
CTO	Vysoká stabilita Nízká citlivost na vlhkost vzduchu	Nízká selektivita Průměrná citlivost
Polyanilin	Vysoká citlivost na NH_3 , CO, alkoholy a těkavé organické látky	Závislost na vlhkosti vzduchu Nízká selektivita
Polypyrrol	Vysoká citlivost na NH_3 , CO, alkoholy a těkavé organické látky	Nízká selektivita Vysoká doba zotavení

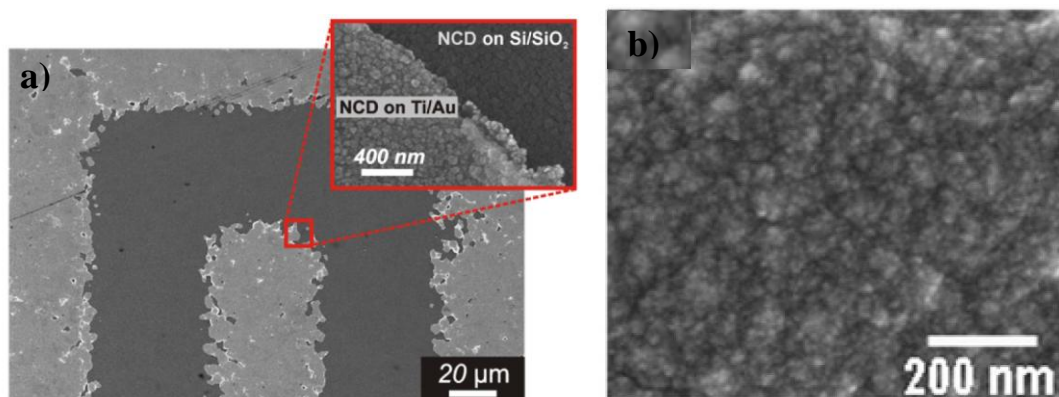
2.1.4 Využití nanokrystalického diamantu ve vodivostních senzorech

Využití nanokrystalického diamantu, jako citlivé vrstvy pro bioelektronické a mikromechanické struktury, rf switche, senzory plynu a další je poměrně novou technologií, na kterou se zaměřuje mnoho výzkumných týmů po celém světě. Tento materiál se jeví jako slibným pro budoucnost a jeho aplikaci.

A) Detekce amoniaku (NH_3)

V první studii podle M. Davydova byly vyrobeny dva typy testovaných senzorů oba metodou PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). V jednom případně se jednalo o chemickou depozici horkou plasmou a v druhém případě pomocí studené plasmy [5]. V druhém případně podle Ch. Lu byla testována diamantová vrstva nanosená metodou HFCVD (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) a struktura

diamantových jehel vytvořena pomocí reaktivního iontového leptání - RIE (*Reactive-Ion Etching*) [6]. Vybrané výsledné morfologie aktivních vrstev jsou uvedeny na Obr. 4.



Obr. 4: a) Struktura M. Davydova (horká plasma) [5], b) Struktura Ch. Lu (diamantová vrstva) [6]

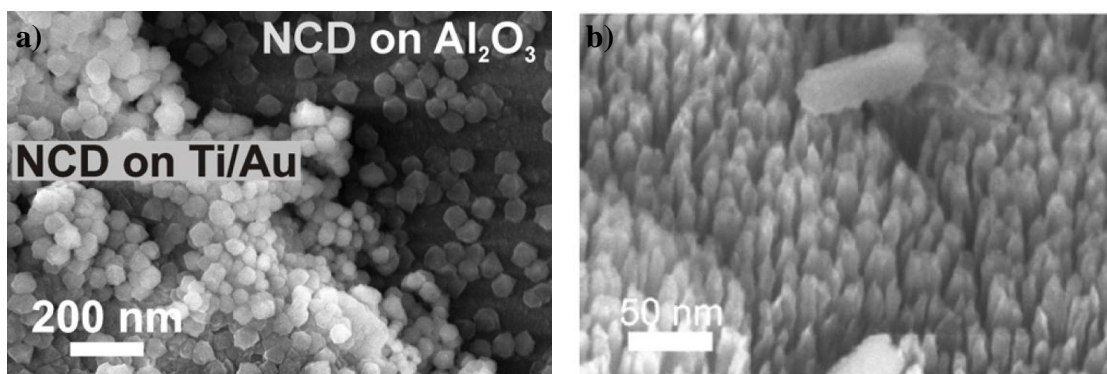
Oba tyto experimenty byly měřeny za pokojové teploty tedy cca 25 °C. Z první studie dle M. Davydova nelze vyjádřit absolutní ani relativní citlivost na detekovaný plyn. Měření bylo prováděno v krátkých cyklech (s plynem/bez plynu), ale nebyla dosažena maximální hodnota elektrického odporu pro měřenou koncentraci NH_3 (100 ppm). Tato studie, potvrdila reprodukovatelnost senzoru s mnohem lepší citlivostí pro vyrobenou strukturu pomocí chemické depozice horkou plasmou s hustším rozložením oproti řidšímu rozložení elektrod (200 μm vs. 50 μm) [5].

Druhý experiment Ch. Lu se zaměřoval na testování jehličkové struktury diamantu oproti klasické (nanokrystalický diamant) vzniklé CVD (*Chemical Vapor Deposition*), metodou. Měření proběhlo na redukčním plynu NH_3 , ale také na oxidačním NO_2 . Z výsledků je patrná mnohem lepší citlivost právě pro jehličkovou vrstvu. Relativní změna se zvýšila o 24,5 % (NO_2) respektive o 11 % (NH_3). Tento jev je dán poměrem hustoty použité vrstvy a její rovnoměrnosti po celém povrchu [6].

B) Detekce fosgenu (COCl_2)

Fosgen patří mezi vysoce toxické (jedovaté) látky, které jsou při vyšší koncentraci nebezpečné lidskému zdraví. Současné senzory tohoto plynu jsou těžké a velkých rozměrů. Rešerše detekce fosgenu pomocí diamantových vrstev vodivostního senzoru je zaměřena pouze na jednu výzkumnou skupinu a to M. Davydova, A. Komka a spol.

Pro všechny studie využila tato skupina stejnou výrobní technologii senzorů. Prvním krokem výroby bylo použití fotolitografie, popřípadě UV (*Ultraviolet*) litografie pro výrobu základní struktury senzoru, a následně na to pomocí metody CVD, respektive PECVD byla nanášena porézní diamantová vrstva v případě [7]-[9], anebo metodou RIE - diamantové nanopruty [10]. Morfologie nanášených vrstev jsou zobrazeny na Obr. 5.



Obr. 5: a) Struktura porézní diamantové vrstvy [7], b) Struktura diamantových nanoprutů [10]

Pro tento senzor je důležitá selektivita při detekci fosgenu vůči vlhkému vzduchu. Studie byla zaměřena primárně na testování koncentrace 20 ppm (fosgenu) a 23 respektive 43 %RH vlhkého vzduchu při pokojové teplotě (25 °C) a 140 °C, protože při této teplotě byla zjištěna o 2 až 3 řády vyšší selektivita. V jednom z výzkumu [8] byl proveden také test na detekci redukčních plynů - amoniak (NH₃) s koncentrací 196 ppm a oxid uhličitý (CO₂) 9,5 % při teplotě 140 °C [7]-[10]. Reakce na tyto látky byla téměř nulová, proto se dále studie zaměřovala pouze na fosgen a vlhký vzduch.

Ve studii [7] bylo také testováno chování senzoru při zvyšování a snižování okolní teploty. Z výsledků vyplynulo jednoznačné hysterezní chování, kde největší hystereze byla pro nižší teploty tedy okolo 70 °C, a naopak při zvyšující teplotě se rozdíl výsledné vodivosti povrchu senzoru snižoval a hystereze klesala. Z tohoto výsledku bylo zjištěno, že pracovní teplota a nejvyšší citlivost fosgenu je v okolí 75 °C a vlhkého vzduchu 91 °C. Vodivost u fosgenu zde dosáhla největší hodnoty, ale zároveň hysterezní rozdíl mezi ochlazováním a zahříváním byl jeden řád [7].

Další možností jak zvyšovat citlivost senzoru u struktury nanoprutů bylo podle studie [10] dosaženo různou dobou leptání metodou RIE. Změna citlivosti senzoru s touto vrstvou byla dosažena poměrem mezi objemem a povrchem nanoprutů.

2.1.5 Využití grafenu ve vodivostních senzorech

Následující kapitola hodnotí možnosti grafenu jako materiálu aktivní vrstvy u vodivostních senzorů pro detekci vodíku a amoniaku. Hodnocení je na základě rešerše několika studií a měření z externích zdrojů a článků.

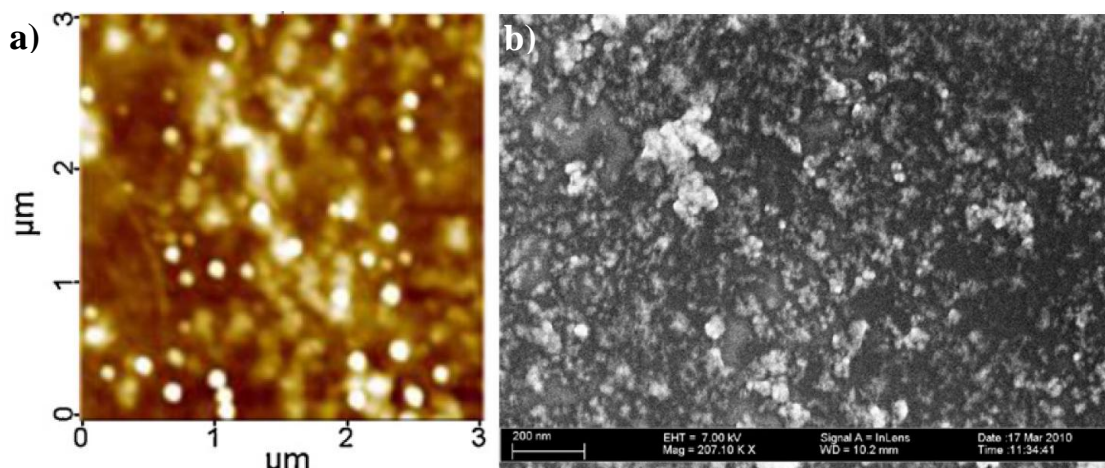
A) Detekce vodíku (H_2)

V rámci následující rešerše bude provedeno srovnání dosažených výsledků a jejich zhodnocení. Pro toto vyhodnocení byly vybrány následující studie M. G. Chung [11], W. Wu [12], U. Lange [13], B. H. Chu [14] a M. Shafiei [15].

Ze všech zkoumaných experimentů vychází jednoznačný závěr, samotný grafen bez dalších příměsí není schopný detekovat vodík i ve velké koncentraci, a bylo tak nutné vytvořit kompozit s jiným materiálem, nebo na vytvořenou vrstvu grafenu nanést další z jiného materiálu. Základní výrobní technologie testovaných senzorů byla podobná ve všech 5 experimentech. Grafen byl nanášen metodou CVD oxid grafenu byl před nanesením modifikován pomocí Hummersovi metody a kompozit byl deponován LBL (*Layer-By-Layer*) metodou. V následující Tab. 2 je přehled použitých materiálů a použitých technologií pro výrobu senzorů, jejichž výsledné morfologie aktivních vrstev jsou zobrazeny na Obr. 6. Podobnější informace o procesu výroby jsou uvedeny v jednotlivých referencích [11]-[15].

Tab. 2: Přehled materiálů a výrobních technologií v jednotlivých experimentech

-	Materiál	Výrobní technologie
M. G. Chung [11]	Grafen s různou tloušťkou Pd	CVD + Depozice Pd
M. Wu [12]	Grafen s 1 nm Pd	CVD
U. Lange [13]	Kompozit - oxid grafenu s Pd	Hummers oxidu grafenu + LBL depozice Pd
B. H. Chu [14]	Grafen s Pt	CVD
M. Shafiei [15]	Oxid grafenu s Pt	Hummers oxidu grafenu



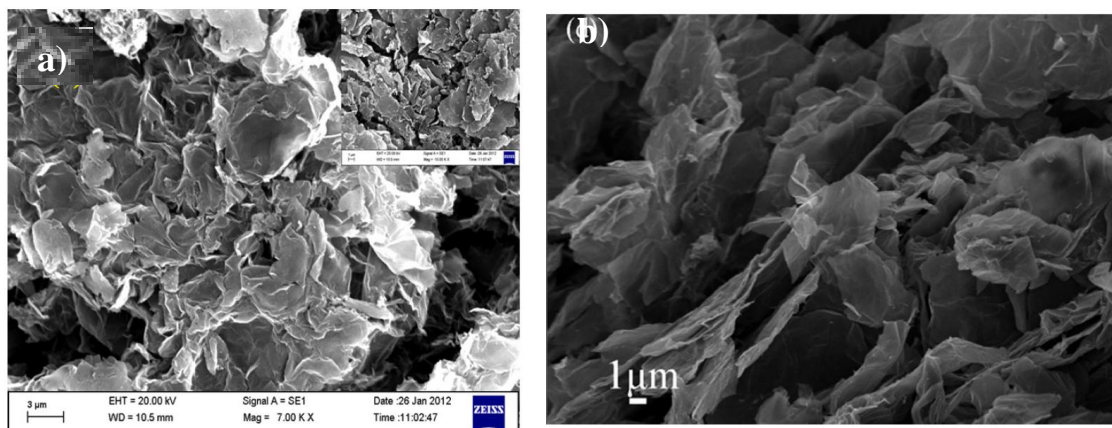
Obr. 6: a) Struktura grafenu s Pd [11], b) Struktura kompozitu oxidu grafenu s Pd [13]

Hodnocené experimenty lze rozdělit do 2 skupin podle koncentrace měřeného plynu (vodíku). Experimenty 2 až 5 byly měřeny pro velmi malé množství, tzn. od 0,0025 do 1 %; experiment 1 naopak pro velké koncentrace tzn. od desítek do 1 000 ppm. Z celkového hlediska se grafenové senzory nejeví jako nejlepší, ale také ani jako špatné senzory pro tento plyn v malých koncentracích. Relativní změny odporu dosahovaly maximálně jednotek procent až na senzor z experimentu 1, který dosáhl zhruba 33 %. Úměrně k této změně se zvýšila doba zotavení a odezvy. V těchto dynamických parametrech dopadl nejlépe senzor z experimentu 3, kde tyto časy byly rovny 40 až 60 vteřin. Naopak u senzoru s největší relativní změnou elektrického odporu se tato doba vyšplhala na 10 až 25 minut. Lze tedy říci, že měřené senzory nejsou vhodné pro rychle se měnící koncentrace, nebo vícenásobné měření v krátkých intervalech [11]-[16].

B) Detekce amoniaku (NH_3)

Pro kapitolu zabývající se detekcí amoniaku pomocí grafenových vodivostních senzorů byla vybrána následující měření. Experiment podle R. Ghosh [17], experiment dle X. Huang [18] a poslední třetí experiment M. Guatham [19].

Senzory podle prvních dvou zmíněných studií jsou tvořeny z redukováného oxidu grafenu, kde v experimentu podle X. Huang je navíc dotován polyanilinem do tzv. podoby chemicky redukováného oxidu grafenu [17]. U experimentu dle R. Ghosh byl zvolen zajímavý substrát pro nanosení aktivní vrstvy, a to konkrétně kvůli flexibilitě (ohybatelnosti), biologicky odbouratelný filtrační papír [18]. V poslední zmíněné studii byl senzor vyroben z grafenu pomocí CVD metody [19]. Vzniklé morfologie aktivních vrstev z experimentu 1 a 2 jsou zobrazeny na Obr. 7.



Obr. 7: a) Struktura redukovaného grafenu [17], b) Struktura chemicky redukovaného grafenu [18]

První zmíněný experiment podle R. Ghosh byl jako jediný testován pro velkou koncentraci amoniaku, kde dosáhl také nejvyšší citlivosti vzhledem k lineárnímu vztahu mezi koncentrací NH_3 a relativní změnou odporu. Maximální hodnoty citlivosti senzor dosáhl při 4 000 ppm, a to konkrétně 55 % (při 400 ppm 5 %). Velkou nevýhodou u tohoto senzoru je špatná reprodukovatelnost, protože vykazuje dlouhou dobu ustálení, kdy se při vysokých hodnotách koncentrace amoniaku vrátí do původní hodnoty až za několik hodin [17].

Z hlediska dynamických parametrů se mnohem lépe jeví studie 3 (M. Guatham). Zde vyrobený senzor vykazoval dobu zotavení pouze okolo 10 minut, ale na úkor relativní změny odporu, která je pouze 4,5 % při 75 ppm. Při přihlédnutí k dynamickým parametrům a citlivosti zároveň "vítězí" vzorek z experimentu X. Huang (senzor na bázi chemicky redukovaného grafenu pomocí polyanilinu) nejlépe. Doba odezvy se zde pohyboval okolo 18 minut. Přidáním askorbové kyseliny se dosáhlo zvýšení relativní změny odporu asi o 16 % při 50 ppm NH_3 . Senzor se nevracel do původního stavu a při každém měření klesala citlivost, a proto tento materiál je pro snímání nevhodný. Čistý materiál vykazoval menší změnu odporu konkrétně 31,7 % (při 20 ppm 18,1 %), ale s dobou zotavení pouze 2 minuty [18]-[19].

Všechny tři materiály byly testovány taktéž na selektivitu vůči různým látkám. V prvním experimentu bylo měřeno několik organických látek včetně vody a prokázalo se tak, že tento materiál neovlivňuje vlhkost, a vykazuje se velkou selektivitou právě vůči organickým látkám [17]. Ve druhém měření byla prokázána selektivita proti těkavým látkám, jako je chloroform, metanol či cyklohexan. Citlivost na NH_3 byla

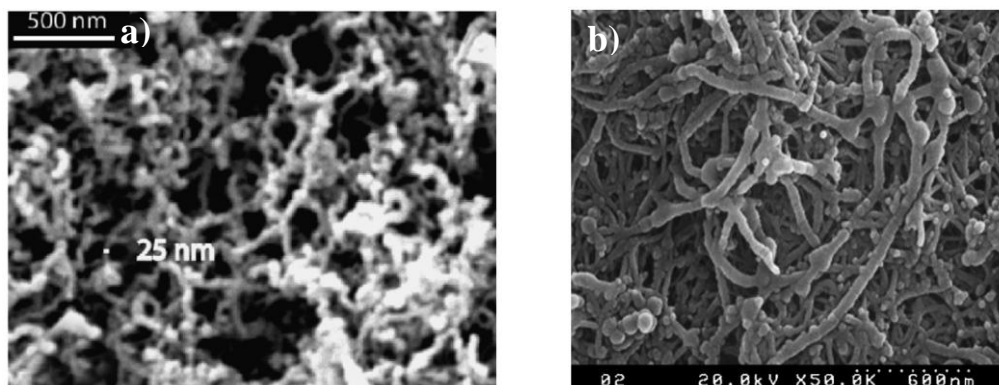
minimálně dvakrát větší při mnohem menší koncentraci NH_3 [18]. V posledním experimentu se testovala vzájemná selektivita mezi plyny, jako jsou metan (CH_4) a H_2 . Citlivost na výše uvedené látky se pohybovala do 5 % při stejné koncentraci jako NH_3 , to značí špatnou selektivitu mezi redukčními plyny (výsledky citlivosti vodíku nevykázaly žádné zajímavé závěry a proto toto měření nebylo zmiňováno v předcházející podkapitole A). Zároveň se v této studii zjistila zajímavá vlastnost grafenu. Při pracovní teplotě nad $200\text{ }^\circ\text{C}$ a následném poklesu zpět do pracovního pásma $150\text{ až }200\text{ }^\circ\text{C}$ ($150\text{ }^\circ\text{C}$ ideální pracovní teplota) grafen zaznamenal nevratné změny struktury, a nadále se vykazoval vlastnostmi (citlivost, dynamické parametry), jako při teplotě, kdy došlo k této změně [19].

2.1.6 Využití uhlíkových nanotrubeček ve vodivostních senzorech

Tato kapitola vyhodnocuje možnosti využití uhlíkových nanotrubeček ve vodivostních senzorech pro detekování amoniaku a dalších plynů. V závěru této práce budou výsledky porovnány s naměřenými hodnotami.

A) Detekce amoniaku (NH_3)

Nanotrubečky mohou být jedностěnné SWNT (*Single Wall Nanotube*) nebo víceštěnné MWNT (*Multi Wall Nanotube*). Pro komplexnější vyhodnocení vlastností z celkového pohledu na nanotrubečky se každý vybraný experiment zabývá jednou z těchto variant. Experiment dle L. H. Nguyen [20] využívá MWNT, které byly syntetizovány pomocí CVD metody, naopak H. G. Nguyen [21] využil SWNT. Nanotrubečky byly vyrobeny metodou síťotisku [21]. Na Obr. 8 jsou uvedeny vzniklé morfologie aktivních vrstev senzoru.



Obr. 8: a) Struktura MWNT dle L. H. Nguyen [20], b) Struktura SWNT dle H. G. Nguyen [21]

Zvolené experimenty probíhaly při pokojové teplotě 25 °C. Při měření závislosti elektrického odporu na teplotě byla zjištěna zajímavá vlastnost nanotrubeček. Při teplotě do 300 °C se chovají jako polovodič (naš předpoklad), ale po překročení této teploty (měřeno do 500 °C) začne enormně narůstat elektrický odpor a SWNT se chovají jako kov [21].

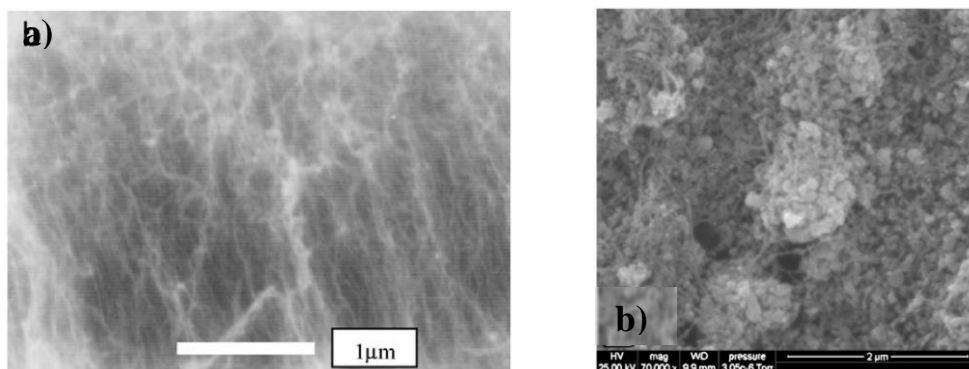
Měření, které provedl L. H. Nguyen bylo měřeno pro vysoké koncentrace NH₃ a to 2 500 až 7 500 ppm. V celém tomto rozsahu relativní změna odporu dosahovala vysoké hodnoty 75 až 85 %, což při porovnání s dříve zmíněným měřením na různých materiálech (předchozí podkapitoly), je vynikající citlivost na detekovaný plyn. K zvýraznění této vlastnosti ještě přispívá doba odezvy, která pro koncentraci amoniaku 2500 ppm je v řádech jednotek vteřin. Při takto velké koncentraci by se předpokládala delší doba zotavení, minimálně desítky minut, přičemž měření tento předpoklad vyvrátilo, a změřená doba je okolo 90 sekund [20], což při takto vysoké koncentraci NH₃ je poměrně krátký čas.

Ve druhém experimentu podle H. G. Nguyen byly dynamické parametry mnohem horší. Doba odezvy se pohybovala okolo 10 minut při aplikované koncentraci amoniaku 40 ppm. Následné zotavení probíhalo velmi pomalu a senzor se nevrátil na původní hodnotu (za pokojové teploty). Pro zotavení senzoru ho bylo nutné zahřát na teplotu minimálně 80 až 100 °C. Dalším omezením u této struktury bylo přesycení NH₃. Pro koncentrace větší než 40 ppm se citlivost již dále nezvyšovala [21].

B) Detekce plynů ze spalování fosilních paliv

Při spalování fosilních paliv vzniká velké množství plynů. Tato kapitola se zaměří na NO a NO₂. Ve vybraných třech studiích zhodnotí a porovná vlastnosti (citlivost, selektivitu a další) měřených senzorů (T. Ueda [22], R. Leghrib [23] a M. Mittal [24]).

Senzor použitý v T. Ueda [22] typu MWNT byl vyroben tepelnou CVD metodou. U zbylých dvou experimentů nebyla výrobní technologie specifikovaná. Vzniklé morfologie aktivních vrstev jsou zobrazeny na Obr. 9.



Obr. 9: a) Struktura MWNT podle T. Ueda [22] b) Kompozit nanotrubeček s SnO₂ dle R. Leghrib [23]

Autor T. Ueda dosáhl citlivosti senzorů maximálně jednotek procent, přičemž na NO₂ dosahovaly lepších hodnot. Změřené hodnoty vzhledem k testované koncentraci (2 až 50 ppm) byly dobré, ale senzor vykazoval špatné dynamické parametry (senzor se nevracel na původní hodnoty při pokojové teplotě) a nad 10 ppm se zhoršovala linearita. Pracovní teplota byla experimentálně změřena na 150 °C (nejlepší dynamické parametry) [22]. R. Leghrib ve svém měření prokázal výborné vlastnosti kompozitu s různou dotací SnO₂ oproti samostatným materiálům obsažené v kompozitu. Vhodnou dotací SnO₂ dosáhl výborné selektivity vůči NO a vysoké citlivosti (0,1 až 1 %) na nízké koncentraci (0,1 až 1 ppm) NO₂ při pokojové teplotě 25 °C [23].

V posledním uvedeném měření byla snaha o vytvoření komplexního senzoru pro všechny plyny, které vznikají při spalování různých fosilních paliv kromě NO a NO₂, také CO, CO₂ a SO₂. Dosažená citlivost na oxid uhlíku byla setiny procent, a na oxid siřičitý desetiny. Oproti tomu plyny (NO a NO₂) vykazovaly relativní změnu odporu okolo 5 % (při koncentraci stovky až 3 000 ppm). M. Mittal myšlenku tohoto komplexního senzoru publikoval v květnu roku 2014, a tak je zde prostor pro výzkum na zlepšení dynamických parametrů, vhodné selektivity, reprodukovatelnosti a zvýšení citlivosti na potřebné plyny [24].

2.2 Rezonanční senzory

Chemické rezonanční mikrosenzory lze rozdělit na senzory využívající povrchovou akustickou vlnu (SAW - *Surface Acoustic Wave*) a křemíkové mikrováhy (QCM). Základním principem u této skupiny senzorů je využití základní rezonanční frekvence a vyhodnocení následného frekvenčního či fázového posunu, případně změny

amplitudy. Kapitola je zaměřena zejména na QCM senzory, které byly spolu s vodivostními senzory praktickou náplní této diplomové práce.

2.2.1 Křemíkové mikrováhy (QCM senzory)

QCM mikrosenzory využívají dva základní principy. Tyto principy jsou známy desítky až stovky let. Základním prvkem je piezoelektrický element, který využívá opačného piezoelektrického principu. Tento jev byl objeven již v roce 1881 bratry Pierra a Jacquese Curie. Jedná se o deformaci piezoelektrického elementu vyvolanou vnějším elektrickým polem. Samotná metoda QCM je známa od roku 1959, kdy G. Sauerbrey rovnicí (vztah 2 v kapitole 2.2.1.2) popsal závislost frekvence piezoelektrického elementu na mikrováhách (hmotnosti) přídavných látek, které jsou na něm uchyceny [25].

2.2.1.1 Obecné složení a uspořádání senzoru

Nejdůležitějším prvkem QCM senzoru je křemenný AT výbrus krystalu. Na tento výbrus je dále různými metodami (napařováním, naprašováním a jiné) aplikována aktivní vrstva, která reaguje na aplikované látky (plyny) změnou rezonanční frekvence krystalu. Zlaté elektrody (případně elektrody z jiného materiálu) se na tento krystal nejčastěji napařují.

2.2.1.2 Princip funkce senzoru

Po přivedení střídavého napětí na AT výbrus krystalu přes zlaté elektrody dojde ke vzniku mechanického kmitání krystalu (tloušťkově střižný mód kmitání). Základní rezonanční frekvence je ovlivněna několika vlastnostmi a parametry - tvarem, velikostí, tloušťkou, geometrií a hmotností výbrusu, teplotou, velikostí aplikovaného elektrického napětí atd. Tato frekvence je velmi stabilní a samotný krystal je citlivý na velmi malé hmotnosti (ng), které se zachytávají na povrchu krystalu [25][26].

Při absorpci dalších molekul (detekovaného plynu) dojde ke změně hmotnosti (zvýšení) a následkem se sníží rezonanční kmitočet krystalu. Ze Sauerbreyho rovnice (2) můžeme následně dopočítat citlivost. Pro čistý krystal (SiO_2) s aktivní plochou 1 cm^2 je uváděná minimální detekovatelná hmotnost při změně frekvence (Δf) o 1 Hz 10 ng, lze ovšem dosáhnout hodnoty 1 ng pro základní rezonanční kmitočet 10-15 MHz [25][26].

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2 \Delta m}{A\sqrt{\mu\rho}} = -2,26 \cdot 10^{-6} \left(\frac{f_0^2 \Delta m}{A} \right) \quad (2)$$

Δf	změna frekvence krystalu vůči základní rezonanční	(Hz)
f_0	základní rezonanční frekvence krystalu	(MHz)
Δm	změna hmotnosti (hmotnost nasorbované látky)	(g)
μ	modul pružnosti ve smyku křemene	(= $2,95 \cdot 10^{10}$ Pa)
ρ	hustota křemenného krystalu	(= $2,684$ g/cm ³)
A	účinná plocha křemenného krystalu (plocha elektrody)	(cm ²)

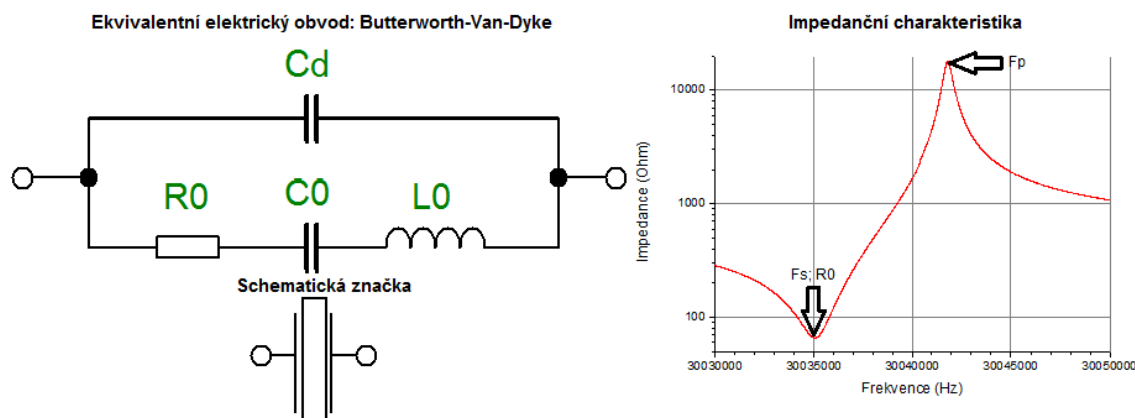
2.2.1.3 Ekvivalentní elektrický obvod

Pro snadnější představu funkce QCM senzoru a jeho elektrických vlastností lze krystal nahradit ekvivalentním elektrickým obvodem. Na Obr. 10 je uveden nejjednodušší náhradní obvod, který popisuje funkci pro první rezonanční kmitočet (1. harmonická). Pro další rezonanční kmitočty na vyšších harmonických by se pro přesný popis musely přidat další paralelní větve popisující elektrické vlastnosti krystalu.

Na Obr. 10 je zobrazen ekvivalentní elektrický obvod, který je rozdělen na dvě paralelní větve. Horní obsahující pouze prvek C_d , který znázorňuje elektrické vlastnosti rezonátoru. Tento kapacitor odpovídá parazitní kapacitě elektrických přívodů respektive elektrodám. Typická hodnota se pohybuje mezi 1 až 40 pF.

Druhá paralelní větev popisuje mechanické vlastnosti rezonátoru tzv. dynamickou větev oscilátoru. V této části obvodu je zastoupení sériového zapojení RLC. Indukčnost L_0 odpovídá oscilační hmotnosti krystalu (typicky 3 až 500 mH). Elektrický odpor R_0 popisuje ztráty v krystalu vlivem mechaniky a to akustickým tlumením a třením, hodnota je v rozmezí 2 až 200 Ω . Posledním prvkem v tomto obvodu je kapacita C_0 , která znázorňuje pružnost (elasticitu) krystalu s typickou hodnotou 0,003 až 0,3 pF. V této větvi by mohla být obsažena ještě impedance Z , která by odpovídala impedanci zátěže a parametr A z Sauerbreyho rovnice (2) rovnající se účinné ploše krystalu (překrývající plocha elektrod).

Na Obr. 10 je k náhradnímu obvodu krystalu uvedena taktéž schematická značka této součástky a impedanční charakteristika na první harmonické v tomto případě cca 10 MHz [26][27].



Obr. 10: Ekvivalentní elektrický obvod a příklad impedanční charakteristiky

Hodnota impedance při sériové rezonanci F_s dosahuje svého minima, což odpovídá nulové komplexní složce a je tedy rovna hodnotě R_0 z náhradního obvodu na Obr. 10. Elektrická část obvodu se na této frekvenci nepodílí, pouze dynamická větev a lze ji spočítat podle vztahu (3).

$$F_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 C_0}} \quad (\text{Hz}; \text{H}, \text{F}) \quad (3)$$

Naopak hodnota paralelní frekvence F_p je silně ovlivněna parazitní kapacitou elektrické větve náhradního obvodu (Obr. 10) a dalšími parazitními kapacitami v obvodu (zátěže). Tato rezonance má také větší nestabilitu než rezonance sériová. Proud a napětí je opět ve fázi, ale impedance zde dosahuje naopak svého maxima. Výpočet paralelní rezonanční frekvence je uveden jako (4) [26][27].

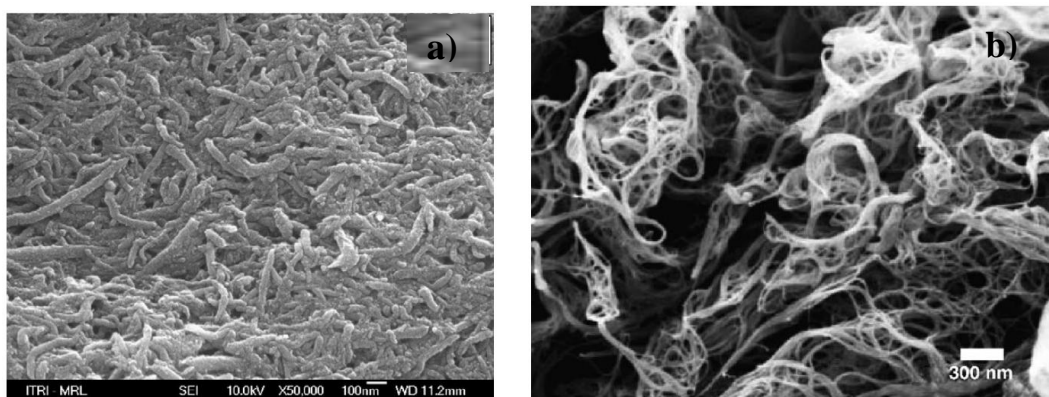
$$F_p = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_0 C_d}{L_0 C_0 C_d}} \quad (\text{Hz}; \text{H}, \text{F}) \quad (4)$$

2.2.1.4 Využití kompozitů uhlíkových nanotrubek na detekci vlhkosti

V následující části budou zhodnoceny možnosti materiálů s uhlíkovými nanotrubkami. Vybrané studie popisují vlastnosti těchto struktur. Pro rešerši byly zvoleny tři experimenty autorů H-W. Chen [28], P-G.- Su [29] a Ch-Ch. Lin [30].

CNT (*Carbon Nanotube*), jako samotný materiál bez dalších příměsí jsou pro detekci vlhkosti nevhodné vzhledem k jejich hydrofobitě a autoři, tak využili různých kompozitů. Ve studiích autoři H-W. Chen a Ch-Ch. Lin využili nafionu (teflonového polymeru), který byl na QCM senzor nanesen odstředivým potahováním. První zmíněné

měření se zaměřilo na SWNT/nafion, druhé naopak na MWNT/nafion [28][30]. Experiment podle P-G. Su popisuje využití karboxylové kyseliny jakož to složky kompozitu s MWNT. Tato struktura se vytvořila pomocí metody CVD [29]. Ukázka morfologií vzniklých vrstev je zobrazena na Obr. 11.



Obr. 11: a) Struktura MWNT/COOH (karboxylová kyselina) [29], b) Struktura SWNT [30]

Jednotlivé studie se zaměřují na porovnávání citlivosti kompozitů vzhledem k čisté přídavné látce (nafion nebo karboxylová kyselina). V prvním měření podle H-W. Chen autor dosáhl citlivosti 4,86 Hz/%RH, což je o 3 Hz/%RH větší než pro samostatný nafion při zachování linearity, kterou se vykazují čisté uhlíkové nanotrúbky [28]. O něco horší citlivosti se vyazuje u studie Ch-Ch. Lin (3,56 a čistý nafion 0,92 Hz/%RH), opět s lineárním průběhem [30]. V posledním experimentu byla citlivost nejmenší a to pod 1 Hz/%RH, ale autor dokázal, že příměsí Pd jí lze zvětšit (na úkor linearity pro vyšší vlhkosti) [29].

Posledním hodnoceným parametrem byly dynamické parametry a zejména pak doba odezvy. Vyrobené senzory reagovaly velmi rychle a to s časem odezvy 4 až 5 vteřin pro SWNT a 23 vteřin pro MWNT s průměrnou dobou zotavení pro oba typy uhlíkových nanotrúbek necelých 2 minut [28][30].

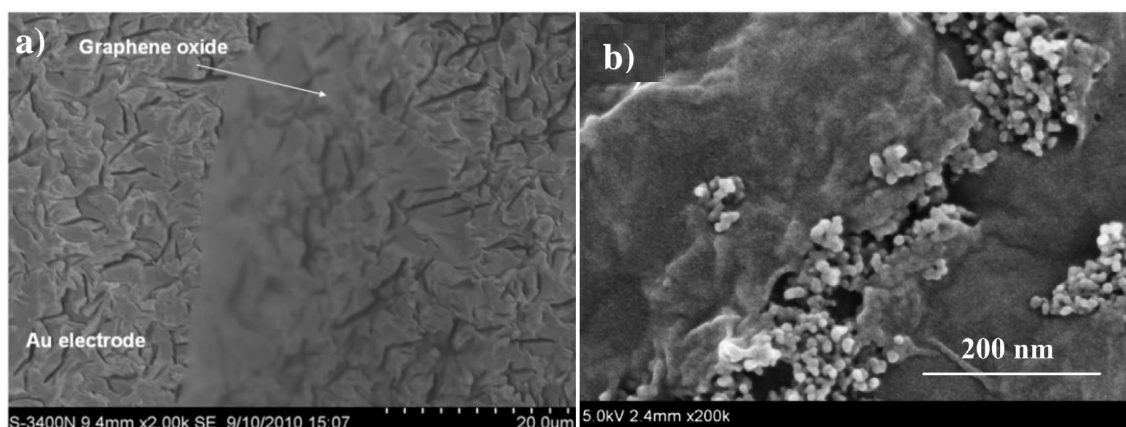
2.2.1.5 Využití grafenu (oxidu grafenu) v rezonančních senzorech

Grafen patří mezi jednu z nejatraktivnějších (nanouhlíkových) struktur pro snímání plynů a chemických látek. Tento materiál se vyazuje vysokou mechanickou pevností, ale také hydrofobicitou, na rozdíl od oxidu grafenu, který si zachovává vlastnosti grafenu, ale naopak se jeví velmi hydrofilně [31]. Následující podkapitoly se

zaměřují na detekci vlhkosti a amoniaku strukturami založenými právě na oxidu grafenu.

A) Detekce vlhkosti

Senzory použité ve vybraných měření zabývající se detekcí vlhkosti jsou vyrobeny z oxidu grafenu, který byl následně syntetizován pomocí modifikované metody Hummers. V prvním experimentu byl výsledný roztok nanosen na senzor pomocí lakování, ve druhém pomocí metody lití, a ve třetí zmíněné studii byl použit jak oxid grafenu, tak kompozit s nanodiamantem [31][33]. Výsledné morfologie vzniklých aktivních vrstev senzorů skupiny okolo Y. Yao a X. Chen jsou na Obr. 12.



Obr. 12: a) Au elektroda s oxidem grafenu [32], b) Kompozit oxid grafenu s nanodiamantem [33]

Všechna měření jsou měřena při pokojové teplotě 25 °C. Citlivost byla sledována ve všech třech studiích v absolutní hodnotě jako změna frekvence vůči referenční hodnotě (v tomto případě 11,3 %RH). V první studii byla sledována závislost této změny v závislosti na tloušťce oxidu grafenu. Absolutní změna frekvence se pohybovala od 775 do 2 610 Hz při 97,3 %RH. Z výsledků je patrné, že s rostoucím objemem (tloušťkou vrstvy) nanoseného materiálu roste citlivost senzoru, ale zároveň se zvyšuje doba odezvy a zotavení. Tyto dva parametry se pohybovaly v rozmezí 18 až 45 vteřin respektive 12 až 24 vteřin. Nejcitlivějším senzorem bylo dosaženo citlivosti 22,1 Hz/ppm s lineární závislostí mezi 6,4 až 93,5 %RH [32].

Druhá studie od tohoto autora byla zaměřena zejména na stabilitu senzoru a jeho selektivitu. Testovaný vzorek se vykazoval absolutním posunem sériové frekvence o 3,5 kHz (z 11,3 na 97,3 %RH). Z hlediska stability se senzor jeví jako vysoce stabilní

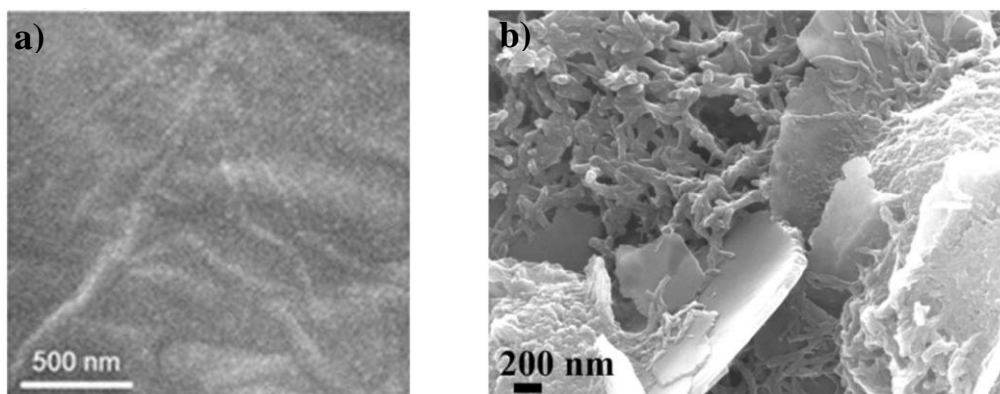
a to jak dlouhodobě, tak krátkodobě (reprodukovatelnost). Selektivita senzoru vůči koncentraci 500 ppm NH_3 , etanolu, metanolu, CO_2 a formaldehydu byla velmi dobrá (citlivost na vlhkost více jak 3x větší než na vyjmenované plyny) [31].

Poslední studie se zaměřila na porovnání oxidu grafenu a kompozitu s nanodiamantem. Toto měření prokázalo zlepšení parametrů větší dotací nanodiamantu. Citlivost kompozitu se zvýšila 2x až 3x oproti čistému oxidu grafenu. Totéž lze říci o dynamických parametrech, kde doba odezvy se zkrátila dvojnásobně a zotavení až pětinasobně. Zároveň byla otestována selektivita vůči těkavým látkám, jako jsou benzen, aceton, etanol a formaldehyd při koncentraci 500 ppm. Výsledky vykazují dobrou selektivitu zhruba od 32,8 %RH [33].

Posledním důležitým sledovaným parametrem pro vlhkostní senzory je hystereze při stoupající a klesající vlhkosti. Z první studie Y. Yao byla zjištěna stoupající hystereze s rostoucí tloušťkou oxidu grafenu [32]. Kompozit s nanodiamantem, který má mnohem poréznější strukturu než samostatný oxid, výrazně zlepšuje (zmenšuje) hysterezi, vlivem lepší desorpce vody molekul vlivem většího poměru objemu k aktivní ploše [33].

B) Detekce amoniaku (NH_3)

V první studii podle X. Li je struktura vytvořena pomocí polyanilinu, který je nanosen na oxid grafenu. Oxid, který byl syntetizován pomocí metody Hummers, zde zároveň tvoří izolační vrstvu elektrody QCM senzoru [34]. Autor Z. Wu [35] ve své studii využil pro výrobu kompozitu čistého grafenu s polyanilinem. Morfologie vzniklých vrstev jsou zobrazeny na Obr. 13. Detailnější informace o technologickém procesu výroby lze dohledat v referencích literatury [34] a [35].



Obr. 13: a) Struktura potahovaného oxidu grafenu [34], b) Kompozit grafenu s polyanilinem [35]

Obě zmíněné studie byly provedeny při pokojové teplotě (25°C). Experiment autora Z. Wu byl z velké většiny zaměřena na vodivostní senzory využívající kompozit grafenu s polyanilinem. Měřením QCM se autor zabýval pouze okrajově, a to konkrétně na porovnání této struktury s čistým polyanilinem a jejich citlivosti na detekci amoniaku (měřená koncentrace 100 až 800 ppm). Z této krátké studie byla zjištěna dvojnásobně až trojnásobně větší změna frekvence této struktury oproti polyanilinu s mírně nelineární závislostí [35].

Studie X. Li se zaměřila na sledování vlivu tloušťky vrstvy polyanilinu na citlivost senzoru a taktéž porovnání této struktury proti struktuře bez izolační vrstvy oxidu grafenu. Z měření vyplynula významná závislost citlivosti na váze nanoseného citlivého materiálu. Do 5 µg citlivé vrstvy se tato kombinovaná struktura vyznačuje mnohem lepší citlivostí na amoniak než čistý polyanilin. Dále se lépe jeví čistý polymer. Zároveň se stoupající hmotností klesá stabilita celkového senzoru. Senzor založený na struktuře polyanilinu s oxidem grafenu se vyznačuje velmi krátkým časem zotavení (3 sekundy) a přijatelnou dobou odezvy 79 vteřin [34].

2.2.1.6 Využití ZnO nanodráťů v rezonančních senzorech

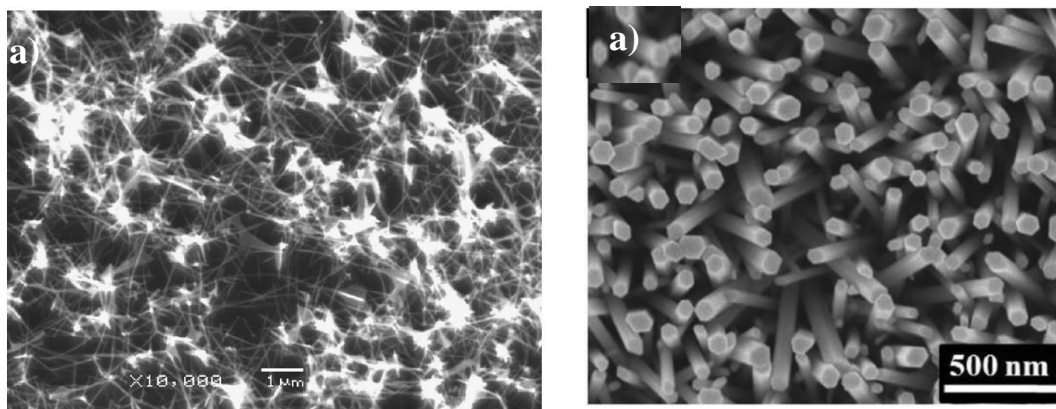
Oxid zinečnatý (ZnO) se vyznačuje zajímavými vlastnostmi jako je chemická a tepelná stabilita. Při kombinaci s velkým poměrem stran k aplikované ploše jedno-rozměrných nanostruktur to z tohoto materiálu dělá nadějný materiál k detekci chemických látek a plynů [36]. Tato kapitola je zaměřena na využití nanodráťů a hlavně nanoprutů ZnO pro detekci amoniaku a vlhkosti.

A) Detekce amoniaku (NH₃)

První studie od X. Wang využívala jako jediná pro měření ZnO nanodráťů, které byly na senzor nanoseny potahovací technikou [37]. Ve zbylých dvou experimentech bylo využito nanodráťů, které byly vypěstovány přímo na QCM senzoru vlhkou chemickou cestou [36][38]. Na Obr. 14 jsou zobrazeny morfologie vzniklých vrstev.

Nejlepších výsledků dosahují ZnO nanodráťy podle studie X. Wang. V tomto experimentu bylo dosaženo nejlepších dynamických parametrů i citlivosti, která byla měřena pro koncentraci NH₃ od 40 do 1000 ppm. Absolutní změna frekvence v závislosti na koncentraci detekovaného plynu se vykazovala logaritmickou závislostí

se snahou nasycení (maximální možná detekovatelná koncentrace). Tato změna se pohybovala od 40 do 160 Hz s konstantní dobou odezvy 5 vteřin, což naznačuje, že je možné detekovat i mnohem menší koncentrace amoniaku. Měřením byla taktéž zjištěna lineární závislost mezi citlivostí a tloušťkou aktivní vrstvy [37].



Obr. 14: a) Struktura ZnO nanodrátů X. Wang [37], b) Struktura ZnO nanodrátů V. A. Minh [36]

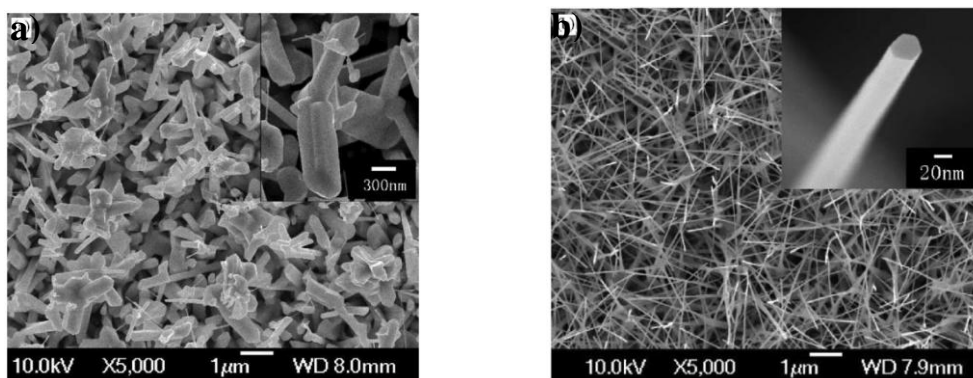
O něco horších výsledků co do citlivosti bylo dosaženo v experimentu dle V. A. Minh, kde se absolutní změna frekvence pohybovala od 10 Hz pro 40 ppm až po 90 Hz pro 800 ppm NH_3 . Doba odezvy respektive zotavení se pohybovala ve stovkách vteřin (300 až 1 800) [36].

Nejhorší citlivost vykazovalo měření N. V. Quy (9,1 až 24 Hz pro koncentrace 50 až 200 ppm), ale senzory testované v této studii jako jediné dosahovaly lineární závislosti. Jediné měření na selektivitu bylo provedeno právě tímto autorem a to na plyny jako jsou LPG, N_2O , CO, NO_2 a CO_2 . Absolutní změna frekvence na tyto látky byla menší než 1 Hz na koncentrace několikrát větší, než byla testována při amoniaku (200 ppm) [38].

B) Detekce vlhkosti

Po vyhodnocení vlastností, parametrů a vzájemného porovnání struktur ZnO (nanodráty a nanopruty) byly vybrány následující dvě studie (A. Erol [39] a Y. Zhang [40]).

Studie podle Y. Zhang obsahuje měření ZnO nanodrátů i nanoprutů, které byly zhotoveny metodou tepelného odpařování [39]. Experiment A. Erol se zaměřoval pouze na strukturu nanodrátů [40]. Struktury jsou zobrazeny na Obr. 15.



Obr. 15: a) Struktura ZnO nanodrátů [40], b) Struktura ZnO nanoprutů [40]

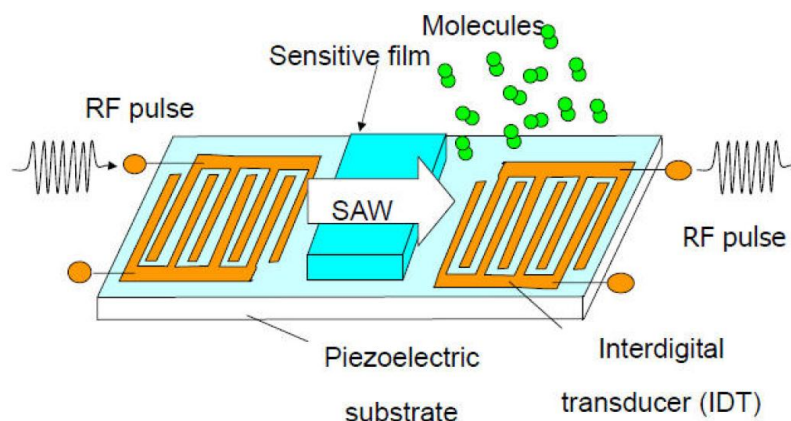
Vyrobené struktury z obou studií byly testovány pouze na citlivost, dynamické parametry a stabilitu senzoru. V první studii od A. Erol bylo dosaženo citlivosti 3 Hz/%RH pro rozmezí 48 až 88 %RH (při vlhkosti 88 %RH absolutní změna frekvence 90 Hz) s odezvou 105 vteřin a dobou zotavení 2 minuty. Tyto parametry odpovídaly komerčnímu senzoru vlhkosti, se kterým autor měření srovnával [39].

V experimentu podle Y. Zhang autor dosáhl absolutní změny citlivosti 10 kHz pro ZnO nanodráty a 7,5 kHz pro nanopruty z 5 na 97 %RH s lineární závislostí pro obě struktury. Studie dále prokázala velmi dobrou reprodukovatelnost a dlouhodobou stabilitu senzoru, kde během měřených 30 dnů nebyl rozdíl frekvence větší než 3 %. Dynamické parametry jsou srovnatelné se studií dle A. Erol (doba odezvy 1,5 minuty a zotavení 2 minuty) [40].

2.2.2 Senzory s povrchovou akustickou vlnou

Princip funkce těchto sensorů vychází z chování akustické povrchové vlny v různých materiálech. Zmíněná vlna v závislosti na prostředí, ve kterém se šíří, mění svojí amplitudu a rychlost šíření. Změřením těchto dvou vlastností (mimo jiné) lze zjistit v jakém materiálu se SAW šířila [27].

Na Obr. 16 je zobrazena základní principiální struktura SAW senzoru plynů. Základním prvkem senzoru je substrát, který je vytvořen z piezoelektrického materiálu. Další částí těchto sensorů jsou hřebenové elektrody vstupní (vysílač) a výstupní (přijímač). Elektrody převádějí akustickou vlnu na elektrickou nebo naopak, proto se jim jinak říká Interdigitální převodníky (měniče). Posledním prvkem je citlivá vrstva, která je chemicky reaktivní na různé plyny, a mění tak dle působícího plynu své vlastnosti [27].



Obr. 16: Principiální struktura SAW senzoru plynů [41]

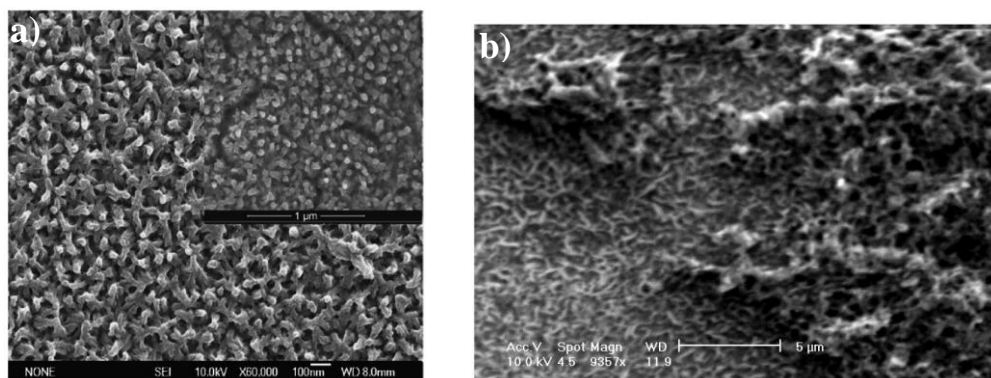
Pokud bude přivedena vysokofrekvenční vlna na vstupní elektrodu (vysílač) začne docházet k deformaci substrátu a začne se projevovat nepřímý piezoelektrický jev tzv. elektrostriktce. Následkem těchto jevů se začne povrchem šířit akustická vlna (SAW) směrem k přijímači (výstupní elektroda). Jak lze vidět z Obr. 16 vlna prochází přes aktivní materiál, který reaguje na působící chemickou látku (plyn). Průchodem vlny tímto materiálem dochází ke změně amplitudy a fáze vyslané vlny v závislosti na působící látce. Zároveň vlna dorazí na výstupní elektrodu v jiný časový okamžik než by tomu bylo v případě, že by na senzor nepůsobila žádná chemická látka. Výstupní elektroda přemění akustickou vlnu zpět na elektrický signál a ten je dalšími vhodnými obvody vyhodnocen a zpracován (vyhodnocuje se změna amplitudy a změna fáze vlny případně čas od vyslání vlny), a tak jsme schopni určit množství a typ působící látky na senzor [27].

2.2.2.1 Využití polyanilinových nanovláken na detekci vodíku (H_2)

Kapitola se zaměřuje na dvě studie, které se zabývaly možností detekce nízkých koncentrací vodíku (H_2) při pokojové teplotě tedy $25\text{ }^\circ\text{C}$. Autoři (R. Arsat [42] a A. Z. Sadek [43]) se snažili o vytvoření polyanilinových nanovláken přidáním anilínu do již vytvořených nanostruktur.

V prvním měření podle R. Arsat [42] byla pro výrobu struktury použita fotolitografie a následnou elektronovou polymerizací anilínu. Ve druhém případě (A. Z. Sadek [43]) technologie nanosení základní struktury ZnO nanovláken nebyla specifikována, ale polymerizace byla provedena pomocí chemicko-oxidační metody. Morfologie vzniklých aktivních vrstev jsou vyobrazeny na Obr. 17. Detailnější

informace o výrobních technologiích, výsledných strukturách a senzorech lze dohledat v příložených referencích na literaturu [42] a [43].



Obr. 17: Vyrobená struktura polymerovaných nanovláken dle a) R. Arsat [42], b) A. Z. Sadek [43]

Autoři experimentů pro své studie využili senzorů, které kmitaly na podobné centrální frekvenci a to 102 respektive 108,2 MHz. R. Arsat dosáhl lepších výsledků než A. Z. Sadek (ve všech zveřejněných parametrech). V obou experimentech bylo dosaženo největší citlivosti při koncentraci vodíku 1 %. Absolutní posun od centrální frekvence byl u prvního měření 9,2 kHz, a ve druhém zhruba 3x menší (3 kHz). Obě hodnocené studie vykazují, že se jedná o velmi rychlé senzory, co se týče reakce (doba odezvy 12 respektive 8 sekund) i možnosti mnohonásobného opakovaného měření díky dobré době zotavení 44 až 60 vteřin. Z těchto dvou parametrů, lze vypožorovat, že se jedná o velmi stabilní senzory (prokázáno měřením) [42]-[43].

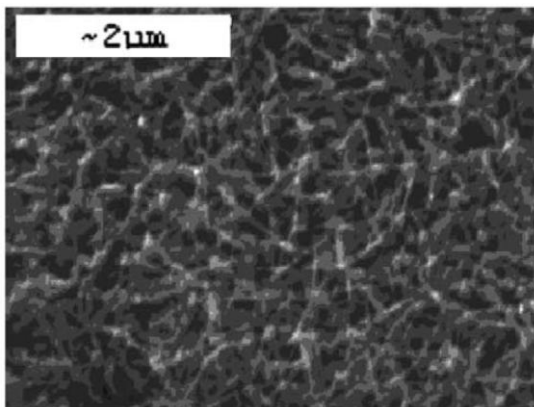
K odlišným výsledkům naopak autoři došli při měření linearitu senzorů. Zatímco studie R. Arsat dosahovala dobré linearitu v celém měřeném rozsahu koncentrace vodíku (0,06 až 1 %) pro všechny měřené tloušťky nanosené vrstvy, a zároveň se s větší tloušťkou aktivního materiálu zvyšovala citlivost (posun od základní frekvence). A. Z. Sadek pro stejný měřený rozsah koncentrace H_2 naopak dosáhl velmi nelineárního průběhu s postupnou linearizací pro vyšší hodnoty koncentrace vodíku. Z průběhu byla, ale patrná tendence k nasycení vrstvy [42]-[43].

2.2.2.2 Využití uhlíkových nanotrubelek na detekci těkavých látek

Využívání nanotrubelek pro detekci plynů je jeden ze současných trendů v tomto oboru. Zatímco například pro detekci NH_3 není možná desorpce bez vysoké teploty

[20][21]. V následujících studiích (M. Penza [44] a R. Rosii [45]) bylo prokázáno, že pro měření organických těkavých látek pomocí SAW senzorů tento problém není.

Autor M. Penza ve své studii pro výrobu SWNT a MWNT využil naprašování oxidu uhličitého pod vysokým tlakem (morfologie vzniklé vrstvy je na Obr. 18) [44]. R. Rosii naopak zhotovil pouze MWNT a to pomocí technologie RF-PECVD (*Radio Frequency - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) [45].



Obr. 18: Struktura MWNT [44]

Oba zvolené experimenty byly provedeny při pokojové teplotě tedy zhruba 25 °C. V prvně zmíněné studii byly testovány SAW senzory na jedné centrální frekvenci a to 433,92 MHz, oproti tomu R. Rosii proměřil vliv základní frekvence senzoru na dosažené výsledky pomocí dvou kmitočtů (433,92 a 915 MHz). Z hlediska citlivosti dosáhl několikanásobně lepších výsledků M. Penza ve své studii. Dosažená citlivost se pohybovala pro etanol okolo 6,5 kHz/ppm pro SWNT a 1,25 kHz/ppm pro MWNT při době odezvy 2 až 4 minut s limitem minimální detekce 1 ppm. Naproti tomu v měření podle R. Rosii bylo dosaženo pouze jednotek maximálně desítek Hz/ppm s výraznou nelinearitou senzoru [44]-[45].

Experiment, který provedl R. Rosii, byl taktéž zaměřen na selektivitu vůči dalším organickým těkavým látkám, jako metanol, aceton, toluen či m-xylen. Nejlepšího výsledku dosáhl metanol a to 4 Hz/ppm, což je zhruba 3x až 20x menší citlivost než na etanol, a měřená struktura se tak vykazovala vysokou selektivitou [45]. Naopak struktura navržená a měřená ve studii podle M. Penza selektivní příliš nebyla. Poměr citlivosti na etanol vůči toluenu byl roven maximálně 2 (senzory na etanol) respektive 0,5 (senzory na toluen) [44].

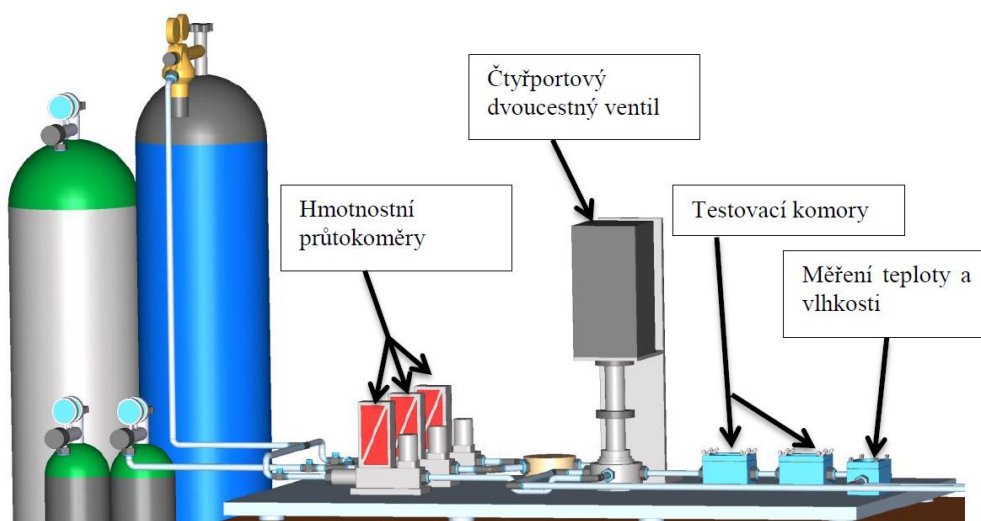
Krátkým zhodnocením lze říci, že bylo dosaženo dvou rozdílných výsledků. Navržené struktury buď byly selektivní na jiné organické těkavé látky, ale málo citlivé na detekovanou látku, nebo naopak velice citlivé, ale málo selektivní. Zajímavou vlastnost testovaných struktur ve svém měření objevil M. Penza. Citlivost na danou organickou látku lze zvýšit použitím stejné látky jako rozpouštědla při výrobním procesu struktur, proto je zde určitě prostor pro další studie těchto materiálů.

3 Měřicí aparatura a použité přístroje

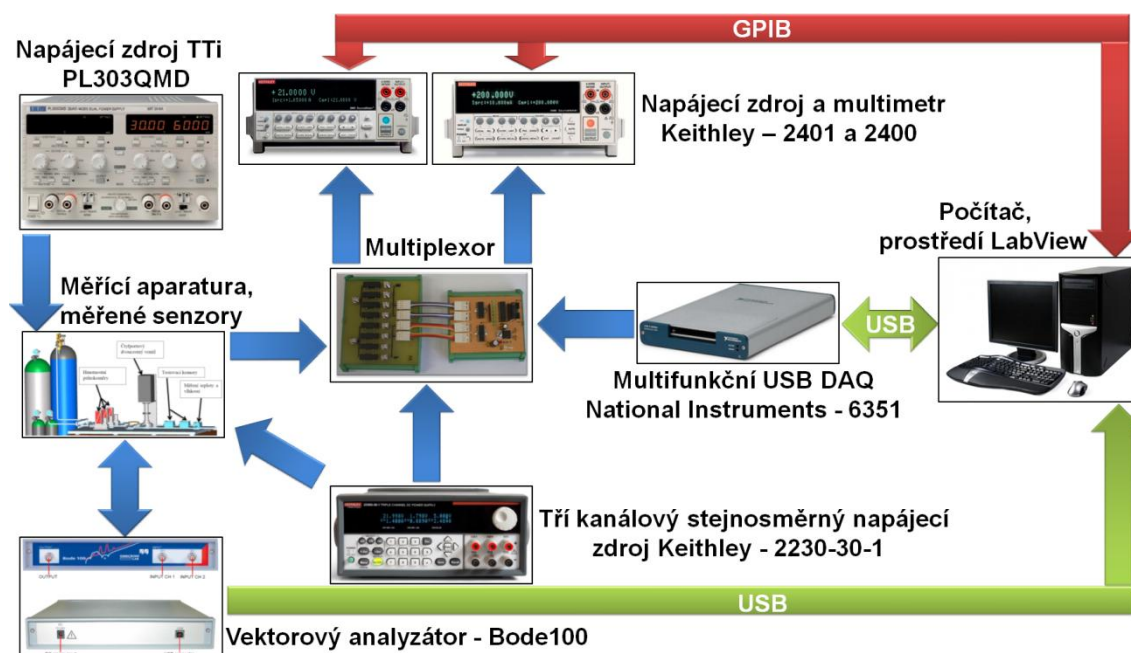
Tato kapitola se zaměří na popis měřících přístrojů a aparatury, které byly použity při měření senzorů plynů. V první části textu bude rozebrán měřicí systém, jako celek bez detailnějšího popisu modulů aparatury (v rámci blokového schématu). V následujících podkapitolách bude popsáno ovládací rozhraní v prostředí LabView, jednotlivé části, měřicí přístroje, parametry a jejich funkce při měření rezonančních nebo vodivostních senzorů

3.1 Měřicí aparatura

Pro měření rezonančních QCM i vodivostních senzorů byla použita měřicí aparatura, která je k dispozici v halových laboratořích na katedře mikroelektroniky. Mezi základní prvky této aparatury patří vysokotlaké láhve s používanými plyny (N_2 , O_2 , H_2 , CO_2 , a NH_3). Další důležitou částí jsou hmotnostní průtokoměry, které regulují průtok do dvou hlavních větví. Do dolní větve, která se primárně využívá v čistící fázi, vstupuje pouze dusík (N_2). Druhá horní větev slouží k promíchávání dusíku (N_2) s dalším plynem (O_2 , H_2 , CO_2 , a NH_3), nebo při využití probublávačky pro měření reakce na těkavé látky či vlhkost. Obě uvedené větve aparatury jsou vstupem do čtyřportového dvoucestného ventilu, který pracuje v poloze A - čistící fáze nebo B - detekční fáze. Na konci celé měřicí aparatury jsou umístěny měřicí komory, kde jsou umístěné měřené senzory a SHT11 (kapitola 3.3C)) pro měření teploty a vlhkosti. Ilustrativní obrázek aparatury je uveden na Obr. 19. Blokové schéma měřicího systému je zobrazeno na Obr. 20.



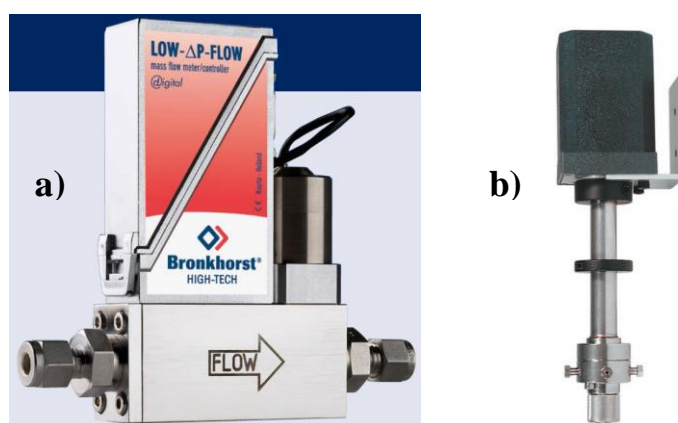
Obr. 19: Ilustrativní obrázek měřicí aparatury [46]



Obr. 20: Blokové schéma měřicího systému (měřicí aparatura a měřicí přístroje)

3.1.1 Hmotnostní průtokoměry a čtyřportový dvoucestný ventil VICI

U měřicí aparatury bylo využito dvou MFC (*Mass Flow Controller*) regulátorů průtoků řady F-201DV a jednoho F-201EV (Obr. 21a). Tyto dvě série se od sebe liší pouze maximálním dovoleným průtokem. Zatímco u řady F-201DV je maximální povolený průtok 500 mln/min, tak u F-201EV je možné dostat hmotnostní průtok až 2 000 mln/min [47]. Regulátor pro vyšší průtoky, byl využit pro průtok čistého dusíku (N_2) v čistící fázi, kvůli urychlení této fáze během měření.



Obr. 21: a) Hmotnostní průtokoměr F-201EV [47], b) Čtyřportový dvoucestný ventil VICI [48]

Mezi hlavní výhody těchto hmotnostních průtokoměrů patří velmi nízká tlaková ztráta, regulace průtoků s přesností $\pm 1\%$, delší životnost i při použití korozivních plynů, snadné čištění, maximální odběr 440 mA. Komunikace je možná přes standardní sériové

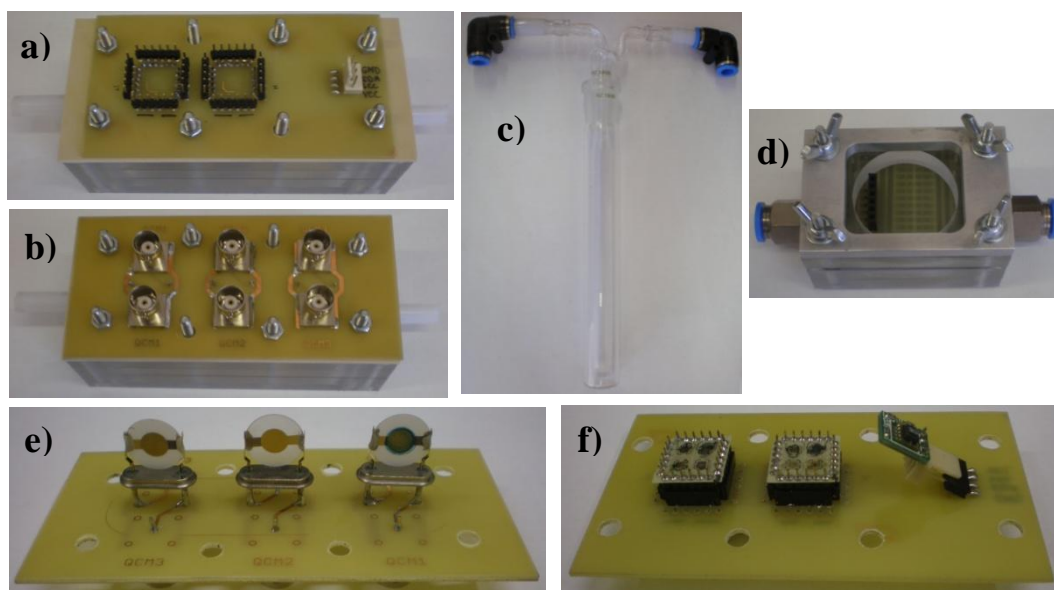
rozhraní RS232, analogové rozhraní nebo přes sběrnice navržené výrobcem (Bronkhorst) tj. Profibus DP, DeviceNet, ModBus/Flow-Bus nebo EtherCAT [47].

Pro přepínání jednotlivých fází měření (A - čistící fáze, B - detekční fáze) byl využit čtyřportový dvoucestný ventil (přepínač). Tento prvek aparatury, který je zobrazen na Obr. 21b, je automaticky ovládán přes ovládací program v LabView dle potřeby konkrétního měření.

3.1.2 Měřicí komory a probublávačka

Na konci měřicí aparatury byly umístěné dvě měřicí komory. Velká byla určena pro měřené QCM senzory (Obr. 22b,e) nebo vodivostní platformy (Obr. 22a,f). Senzory byly umístěny uvnitř komory a příslušné plyny do komory byly vháněny vstupním a výstupním otvorem. Menší měřicí komora, která je uvedena na Obr. 22d, byla určena pro měření teploty a vlhkosti pomocí senzoru SHT11 při měření QCM senzorů.

Probublávačka (plynová promíchávačka) je určena pro měření těkavých látek a vlhkosti. Do probublávačky (Obr. 22c) byla nalita příslušná těkavá látka případně destilovaná voda (při měření vlhkosti). Vstupem do ní byl vháněn s příslušným průtokem dusík. Na výstupu vznikaly vlhké páry nebo páry dané látky, které se dále šířily aparaturou až do měřicí komory se senzory.

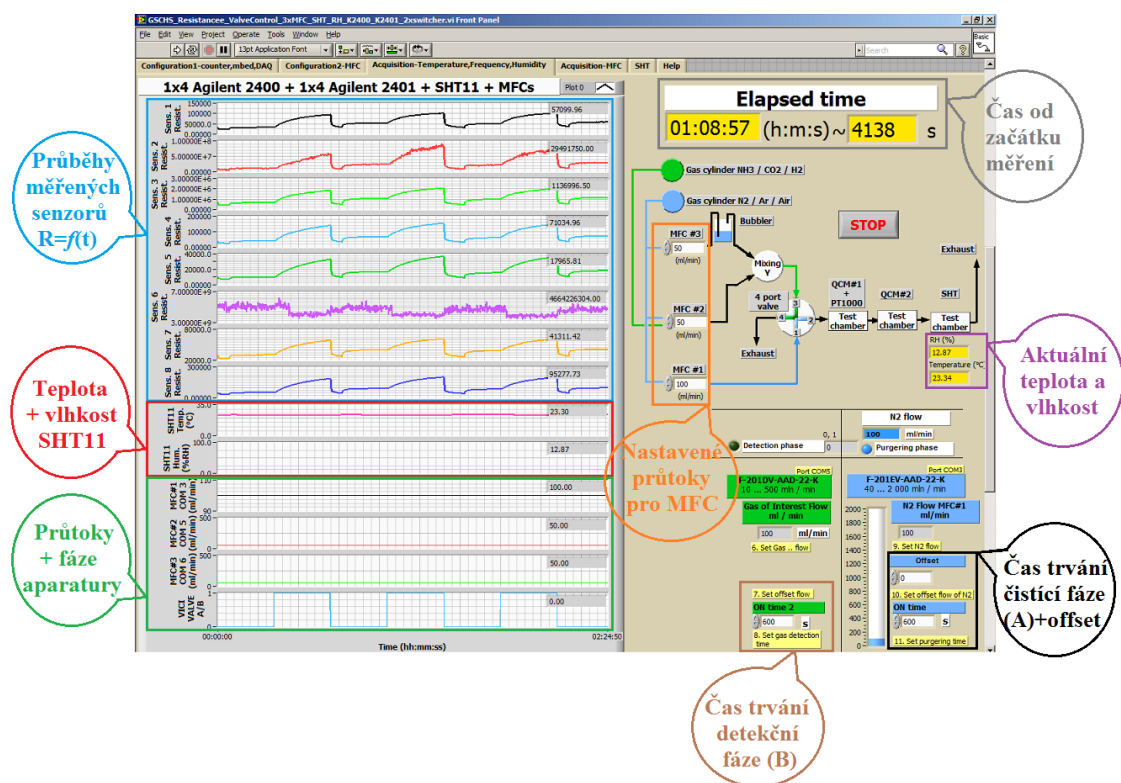


Obr. 22: a) Velká měřicí komora pro vodivostní senzory, b) Velká měřicí komora pro rezonanční QCM senzory, c) Probublávačka, d) Malá měřicí komora pro SHT11, e) Pohled ze strany rezonančních QCM senzorů, f) Pohled ze strany vodivostních senzorů

3.2 Ovládací program měřící aparatury - LabView

LabView se řadí mezi tzv. virtuální prostředí, které je v dnešní době hojně využíváno k integraci kontrolních, ovládacích a měřících systému do jednoho velkého celku. Jedná se o vysoce produktivní a moderní nástroj s primárně grafickým programováním, lze ale také využít jazyka C respektive C⁺⁺. Toto virtuálně grafické prostředí podporuje všechny známé komunikace a sběrnice, jako jsou USB (*Universal Serial Bus*), sériové rozhraní, GPIB (*General Purpose Interface Bus*), LAN (*Local Area Network*) a další.

Ovládací program, který je zobrazen na Obr. 23, lze rozdělit na dvě poloviny. Na pravé straně jsou umístěny ovládací prvky pro nastavení měřící aparatury. Tato část je vytvořena ze schematického rozložení celé aparatury se 3 MFC (regulátory průtoku), které jsou rozděleny do dvou hlavních větví, stejně jak bylo popsáno v kapitole 3.1. Nad tímto ovládáním je umístěno časování pro kontrolu aktuálního času běhu programu. Pro nastavení doby trvání jednotlivých fází měření (čistící a detekční) slouží poslední část ovládacích elementů. Mimo možnosti nastavení časů pro fáze měření je zde i kontrola aktuálních průtoků horní či dolní větve aparatury.

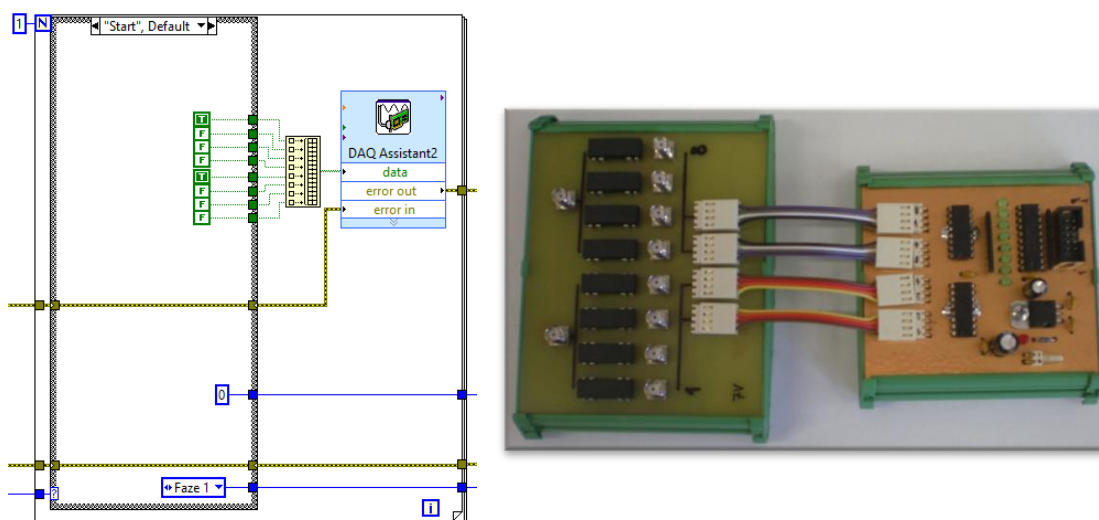


Obr. 23: Náhled ovládacího programu aparatury - LabView

"Kontrolní část" programu (Obr. 23) tvoří zejména grafy průběhů součástí nebo veličin měřící aparatury, jako jsou logické hodnoty fází (čistící a detekční), průtoky jednotlivých MFC, průběhy teploty s vlhkostí ze senzoru SHT11 a vodivosti (odporů) měřených vodivostních senzorů. Pro lepší kontrolu aktuální vlhkosti (%RH) a teploty (°C) jsou vyneseny v pravé části programu ještě právě tyto dvě veličiny s aktuálními hodnotami.

V rámci měření vodivostních senzorů bylo potřeba doprogramovat program pro řízení multiplexoru (Obr. 24b), který přepíná paralelně dva čtyřpolohové přepínače (8 relátek). Tento obvod byl připojen na digitální výstupy multifunkčního USB DAQu. Ukázka LabView kódu pro tento přepínač je uveden na Obr. 24a.

Aplikace má spoustu dalších záložek a nastavení, které zde nebudou popsány, protože z pohledu diplomové práce nejsou zajímavé. Z celkového hlediska lze říci, že ovládací program pro splnění zadání této diplomové práce je naprosto dostačující a kromě přidání přepínače měřených výstupů (senzorů) nebyla nutná žádná výrazná změna, která by ovlivnila chod programu. I přesto je tu, ale prostor po vylepšení aplikace, ať už z hlediska lepší ovladatelnosti (např. přidání možnosti automatického zvyšování koncentrace plynu v detekční fázi v určitých intervalech), nebo z hlediska lepšího chodu programu a optimalizace pro náročnější měření (rychlejší odměry hodnot a jejich ukládání do souboru nebo možnost volby použitých přístrojů před zahájením měření).



Obr. 24: a) Ukázka LabView kódu multiplexoru, b) Multiplexor

3.3 Měřicí přístroje

Kapitola 3.2 popisuje přístroje, které se používaly během měření rezonančních QCM nebo vodivostních senzorů plynů a nebyly zmíněny v rámci kapitoly 3.1. V jednotlivých podkapitolách bude uvedena technická specifikace a charakteristika.

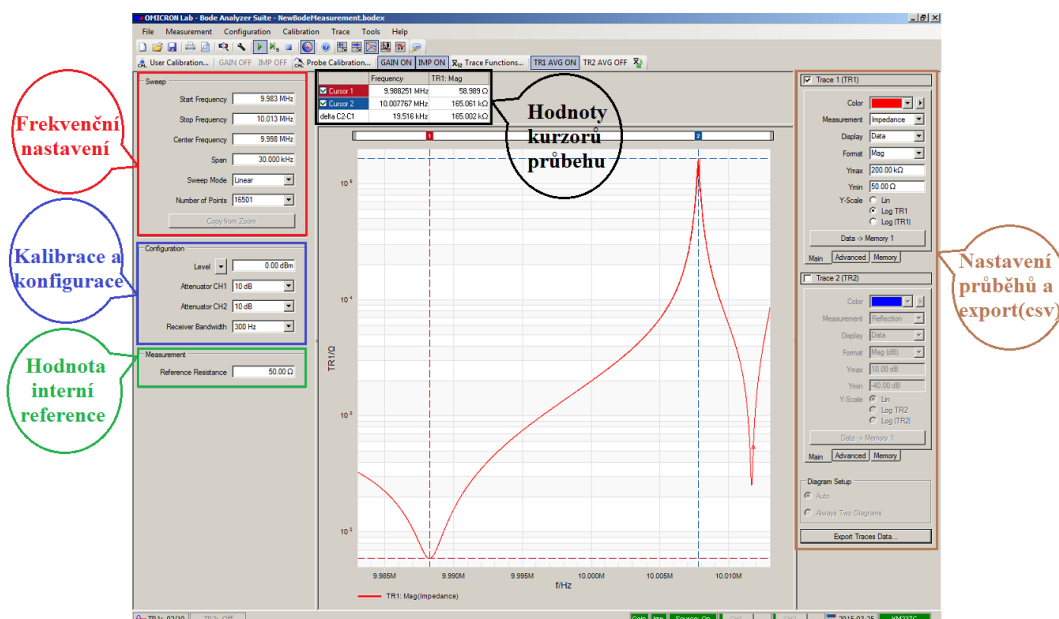
A) Vektorový analyzátor - Bode 100

Měření rezonančních charakteristik bylo prováděno na multifunkčním zařízení Bode 100 (Obr. 28a), pracující ve frekvenčním pásmu od 1 Hz do maximálně 40 MHz. Tento přístroj lze využít jako vektorový analyzátor, ale také pro měření impedance, fáze, zisku, frekvenční odezvy a také jako generátor sinusového průběhu [49].

Software pro práci s přístrojem Bode 100 obsahuje několik různých módů měření - Zisk/Fáze (interní nebo externí reference), Impedance/Odraz a 3x Frekvenční rozmitání s rozdílnými nastaveními [49]. Ovládací prostředí je vyobrazeno na Obr. 25, kde v levé horní části "Sweep" je možnost frekvenčního nastavení měření (počáteční a koncová frekvence, šířka frekvenčního okna, způsob rozložení a počet měřených bodů). Záložky "Configuration" a "Measurement" jsou spjaty s kalibrací přístroje. Většina (střed) ovládacího prostředí je vyhrazeno zobrazení právě měřeného průběhu signálu s možnostmi jako automatický zoom frekvenční i vertikální (y) osy, zobrazení až dvou kurzorů a jejich hodnot včetně delta (rozdílová hodnota) v obou osách. Pravá strana umožňuje nastavení os, jednotek, barvy průběhu a možnost volby vykreslované veličiny (zisk, impedance, odraz atd.) s tlačítkem pro export aktuálně zobrazeného průběhu do csv souboru.

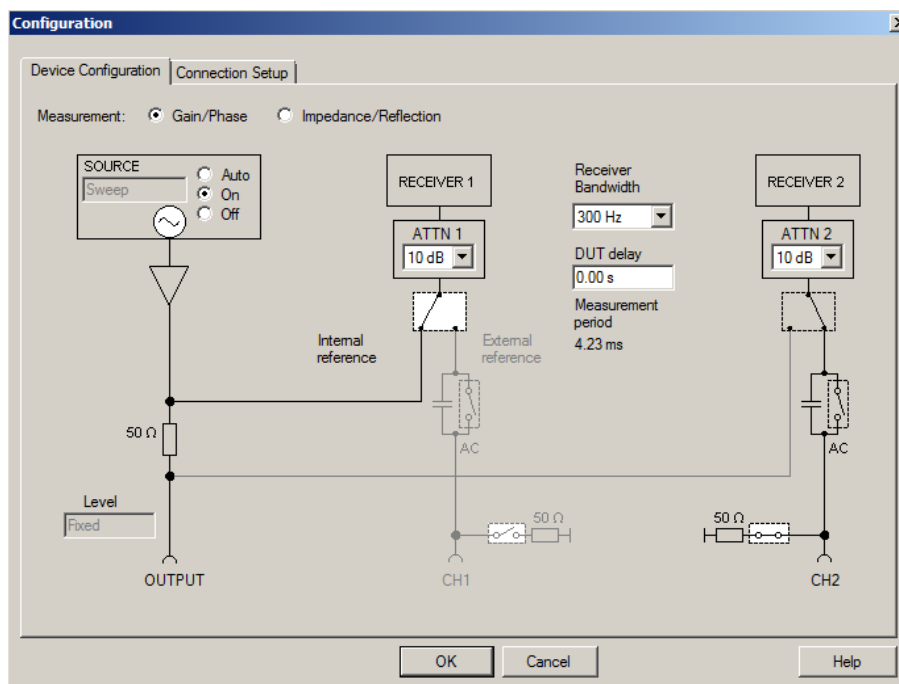
Software umožňuje samozřejmě spoustu dalšího různého nastavení a funkcí, například jednotlivé měření nebo kontinuální, průměrování až 10 posledních změřených průběhů, zobrazení předchozích průběhů pomocí paměti a mnoho dalších.

Zdroj signálu vysílá signál sinusového průběhu s nastavitelným rozsahem od 1 Hz do 40 MHz, s úrovní signálu od -27 dBm do 13 dBm, vstupní impedance je rovna 50Ω a ztráty odrazem jsou větší než 28 dB. Kapacita dvou vstupních kanálů se pohybuje v rozmezí 40 až 55 pF, s kalibrovatelnou impedancí na 50Ω nebo $1 M\Omega$. Pro nižší hodnotu impedance jsou definovány ztráty odrazem minimálně 25 dB a nastavitelná šířka pásma přijímače od 1 Hz do 3 kHz v předdefinovaných krocích [49].



Obr. 25: Prostředí ovládacího programu měřícího přístroje Bode 100

Před samotnou kalibrací je nutné provést vnitřní nastavení přístroje podle následujícího Obr. 25. V této konfiguraci je důležité připojit 2. kanál na interní referenci 50 Ω s nespojeným výstupem. Šířkou pásma přijímače lze ovlivnit velikost přijatého šumu (u mého měření zejména u paralelní rezonance), ale úměrně s tím se navýší doba měření pro jeden průběh. Hodnota útlumu přijímače ovlivňuje zatížení vstupu, jeho případné přetížení a hodnotu přijatého šumu. Experimentálním měřením v kombinaci s manuálem byla zjištěna optimální hodnota 10 db.



Obr. 26: Konfigurace vnitřního zapojení pro kalibraci vektorového analyzátoru Bode 100

Po interním nastavení zařízení se provede interní kalibrace, která skalibruje přístroj v celém svém měřicím rozsahu tzn. od 1 Hz do 40 MHz. Následuje kalibrace přírodních měřicích BNC (*Bayonet Neill Concelman*) kabelů pomocí standardní metody: "Open, Short, Load - 50 Ω " BNC konektory.

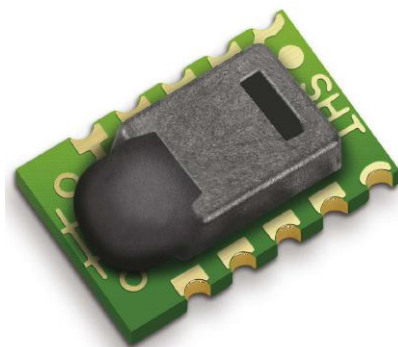
B) Napájecí zdroj a multimetr Keithley - 2400 (2401)

Napájecí zdroj a multimetr řady 2400/2401 (Obr. 28c) od firmy Keithley byl využit pro měření elektrického odporu s konstantním napájením pomocí proudu pro měření vodivostních senzorů plynů.

Toto kompaktní zařízení v sobě skrývá 5 přístrojů (zdroj proudu/napětí a přístroj k měření elektrického odporu, napětí i proudu). Měření všech veličin je se základní přesností 0,012 % na šesti a půl místném displeji. Možné metody měření jsou 2 nebo 4-svorkové, ale také i 6-svorkové díky výstupům na zadním panelu přístroje. V režimu zdroje proudu/napětí je přístroj 2401 schopen dodávat výkon do hodnoty 20 respektive 200 W pro 2400. Model 2401 disponuje rozsahem 1 μ V - 20 V, 10 pA - 1 A, model 2400 1 μ V - 200 V/10 pA - 10 A. Přístroje jsou vybaveny standardy, jako je sériové rozhraní RS232, GPIB a sada standardních příkazů pro programovatelné přístroje SCPI (*Standard Commands for Programmable Instruments*) [50][51].

C) Senzor vlhkosti a teploty SHT11

Jedná se o digitální senzor od firmy Sensirion, který v sobě ukrývá kapacitní senzor relativní vlhkosti a "band-gap" senzor pro měření teploty. SHT11 patří mezi "high end" verzi, která dosahuje přesnosti ± 3 % v rozsahu 20 až 80 %RH a $\pm 0,5$ % pro hodnoty v rozmezí pokojové teploty (20 až 30 $^{\circ}$ C). Analogový signál je převáděn pomocí 14-ti bitového A/D převodníků na digitální, který je dále přenášen po I2C sběrnici. V kombinaci s CMOS (*Complementary Metal-Oxide Semiconductor*) technologií je, tak dosaženo vysoké spolehlivosti a stability senzoru s kvalitním přenosem dat, malou náchylností na vnější rušení s poměrně rychlou odezvou [52]. Senzor relativní vlhkosti a teploty SHT11 je tak vhodný i pro náročnější aplikace, díky výše zmíněným vlastnostem, spolu s nízkou spotřebou (80 μ W) a malými rozměry (SHT2x SMD (*Surface-Mount Technology*) provedení).



Obr. 27: Senzor teploty a vlhkosti řady SHT1x [52]

K měřicí aparatuře byl tento senzor připojen pomocí mikroprocesorové platformy mbed ve funkci vlhkostního senzoru pro odečet relativní vlhkosti při měření závislosti na %RH.

D) Tříkanálový stejnosměrný napájecí zdroj Keithley - 2230-30-1

Tento tříkanálový stejnosměrný napájecí zdroj (Obr. 28b) od firmy Keithley byl použit k napájení multiplexoru (přepínače až 8 vstupů (senzorů na vodivostní platformě)). Pro tento účel bylo využito zdroje napětí (7 V) na kanálu 1, a kanál 2 byl použit na výhřev měřených vodivostních senzorů.

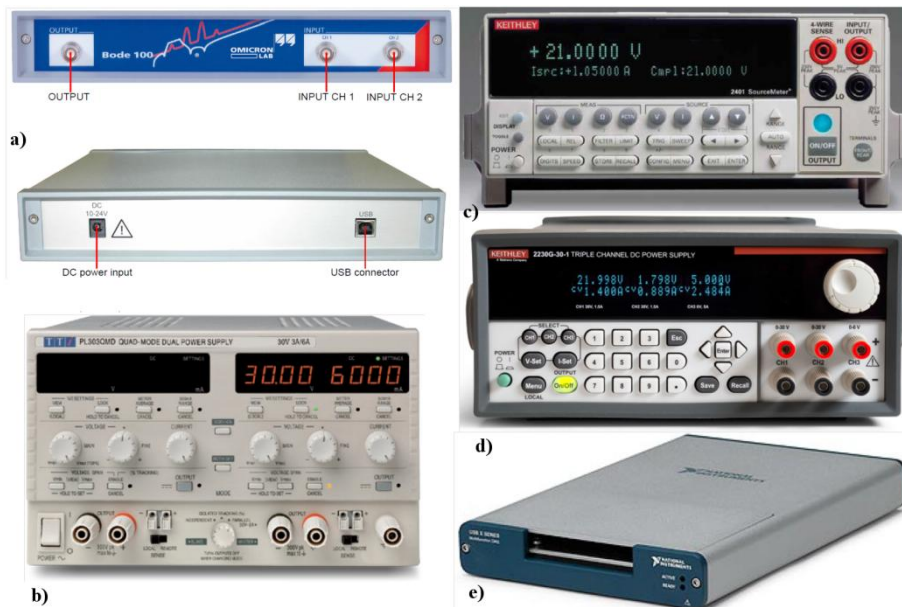
E) Napájecí zdroj TTI - PL303QMD (30V/3A/6A)

Napájecí zdroj od TTI, který je zobrazen na Obr. 28b, byl použit pro napájení regulátorů průtoku z kapitoly 3.1.1. Jedná se o novou sérii lineárních regulátorů (zdrojů) od této firmy, která vylepšuje některé z vlastností a parametrů oproti předchozí řadě. Tento přístroj je tzv. "Quad model", což znamená, spojení dvou jednoduchých zdrojů elektrického proudu a napětí do jednoho.

F) Multifunkční USB DAQ National Instruments - 6351

Multifunkční DAQ z řady USB X SERIES (Obr. 28e) od firmy National Instruments patří mezi nejpokročilejší zařízení pro ovládání a získávání měřených dat od jednoduchých aplikací až po nejsložitější měřicí systémy. Toto zařízení, které je optimalizováno pro více jádrové počítače v sobě slučuje analogové i digitální vstupy/výstupy spolu s čítači a časovači. Tento přístroj byl využit pro řízení multiplexoru pro přepínání reléových vstupů, na které byly připojeny jednotlivé měřené vodivostní senzory.

Zařízení je vybavenou 2 analogovými výstupy a 16 jednotlivými nebo 8 diferenčními vstupy, které lze používat při napětovém rozsahu -10 až 10 V a maximální vzorkovací frekvencí 1,25 MS/s (analogový vstup) a 2,86 MS/s (analogový výstupy). Multifunkční DAQ dále obsahuje tři obousměrné porty (P0, P1 a P2), které lze využít jako digitální vstup i výstup bez nutnosti inicializace jednotlivých bitů na vstup či výstup. Logické úrovně jsou řízeny logikou TTL v napětovém rozsahu 0 až 5 V. Jednotlivé digitální výstupy jsou omezeny maximálním proudem 24 mA a celkový odběr digitálních portů je staven hodnotou 576 mA. Maximální vzorkovací frekvence je 10 MHz. Časování, lze řídit softwarově nebo hardwarově s maximální frekvencí hodin 1 MHz. Poslední důležitou součástí tohoto zařízení jsou čtyři 32 bitové čítače/časovače, které taktéž využívají TTL logických úrovní s maximální frekvencí časovacích hodin 100 MHz [53].



Obr. 28: a) Vektorový analyzátor - Bode100 [49], b) Napájecí zdroj TTi - PL303QMD (30V/3A/6A) [54], c) Napájecí zdroj a multimetr Keithley - 2401 [50] d) Tři kanálový stejnosměrný napájecí zdroj Keithley - 2230-30-1 [55], e) Multifunkční USB DAQ National Instruments - 6351 [55]

4 Metodika měření

V následující kapitole bude podrobněji rozebrána metodika měření obou typů senzorů plynů (rezonanční QCM a vodivostní). Popis bude zaměřen zejména na postupy měření jednotlivých skupin měřených látek (plynů).

4.1 Postup měření rezonančních QCM senzorů

V následujícím textu bude popsán postup měření, který byl využit při charakterizaci rezonančních QCM senzorů s různými aktivními vrstvami. Metodická část je pro tuto diplomovou práci velmi důležitá z hlediska zachování stejných nebo alespoň podobných měřících podmínek při následné charakterizaci a porovnávání dosažených výsledků jednotlivých senzorů pro komplexní zhodnocení.

4.1.1 Měření spurious módů

Toto měření bylo prováděno pouze pro "stabilizovaný" stav (průtok dusíku 100 ml/min) měřeného senzoru v jeho nejčistším stavu tzn. po vyčištění pomocí dusíku (N_2) před zahájením jakéhokoliv dalšího měření. Spurious módy se měřily v módu frekvenčního rozmitání kanálem 2 s interní referencí 50 Ω , na rozsahu 100 kHz, šířkou pásma přijímače 300 Hz a 16501 měřených bodů ve zvoleném rozsahu. Pro snížení šumu a vyhlazení průběhu byla zvolena funkce průměrování ze tří naměřených průběhů.

4.1.2 Měření základní rezonanční charakteristiky

Po změření spurious módů následovalo měření rezonančních charakteristik. Pro toto měření se oproti základnímu nastavení z kapitoly 4.1.1 snížil pouze rozsah ze 100 kHz na 30 kHz a za stejných podmínek ("stabilizovaný" stav a nejčistší stav) byla odečtena základní (referenční pro další měření) rezonanční charakteristika.

Měření rezonančních charakteristik bylo rozděleno do 4 ucelených částí a to na měření průtoku N_2 , vlhkosti, plynů (CO_2 , H_2 , O_2 a NH_3) a těkavých látek (toluen, cyklohexan, aceton, benzen a isopropylalkohol). Těkavé látky a vlhkost byly vháněny do měřicí komory přes probublávačku, ve které byla destilovaná voda pro vlhkost nebo daná těkavá látka. Průtok těkavé látky odpovídá průtoku N_2 přes probublávačku. Před každým ze zmíněných měření proběhla čistící fáze, při které měřicí komorou protékal pouze čistý dusík s průtokem 500 ml/min po dobu 30 až 60 minut.

a) Měření průtoku N₂

Aparatura v celém měření byla přepnuta do polohy A - čistící fáze, a po každém níže zmíněném bodu následoval odměr rezonančních charakteristik měřených senzorů:

- Průtok N₂ 500 ml/min N₂ s 5 minutovým ustálením;
- Průtok N₂ 200 ml/min N₂ s 5 minutovým ustálením;
- Průtok N₂ 100 ml/min N₂ s 5 minutovým ustálením;
- Průtok N₂ 50 ml/min N₂ s 5 minutovým ustálením;
- Průtok N₂ 0 ml/min N₂ s 5 minutovým ustálením.

b) Měření vlhkosti

Aparatura v celém měření byla přepnuta do polohy B - detekční fáze, a po každém níže uvedeném bodu, ve kterém se setrvalo do ustálení relativní vlhkosti na konstantní hodnotu, následoval odměr rezonančních charakteristik měřených senzorů:

- Průtok 0 ml/min probublávané destilované vody a 100 ml/min N₂ (≈ 0 %RH);
- Průtok 20 ml/min probublávané destilované vody a 80 ml/min N₂ (≈ 27 %RH);
- Průtok 50 ml/min probublávané destilované vody a 50 ml/min N₂ (≈ 50 %RH);
- Průtok 80 ml/min probublávané destilované vody a 20 ml/min N₂ (≈ 71 %RH).

c) Měření plynů (CO₂, H₂, O₂, NH₃)

Aparatura během níže zmíněných bodů měření byla přepnuta do polohy B - detekční fáze, po každém z těchto bodů bylo provedeno odměření rezonančních charakteristik měřených senzorů. Poté se aparatura přepnula do polohy A - čistící fáze, a po dobu 15 minut byla měřící komora spolu se senzory proplachována čistým dusíkem (N₂). Po vyčištění od předešlého plynu byla aparatura vrácena zpět do polohy B - detekční fáze, a následoval další z níže zmíněných bodů měření:

- Průtok po dobu 10 minut - 50 ml/min N₂ a 50 ml/min CO₂;
- Průtok po dobu 10 minut - 50 ml/min N₂ a 50 ml/min H₂;
- Průtok po dobu 10 minut - 50 ml/min N₂ a 50 ml/min O₂;
- Průtok po dobu 10 minut - 50 ml/min N₂ a 50 ml/min NH₃.

d) Měření těkavých látek

Aparatura během níže zmíněných bodů měření byla přepnuta do polohy B - detekční fáze, po každém z těchto bodů bylo provedeno odměření rezonančních charakteristik měřených senzorů. Poté se aparatura přepnula do polohy A - čistící fáze, a po dobu 15 až 30 minut byla měřicí komora čištěna čistým dusíkem (N_2). Po vyčištění od předešlé těkavé látky byla aparatura vrácena zpět do polohy B - detekční fáze, a následoval další z níže zmíněných bodů měření:

- Průtok po dobu 10 minut - 80 ml/min N_2 a 20 ml/min acetonu;
- Průtok po dobu 10 minut - 80 ml/min N_2 a 20 ml/min benzenu;
- Průtok po dobu 10 minut - 80 ml/min N_2 a 20 ml/min cyklohexanu;
- Průtok po dobu 10 minut - 80 ml/min N_2 a 20 ml/min isopropylalkoholu;
- Průtok po dobu 10 minut - 80 ml/min N_2 a 20 ml/min toluenu.

Hodnoty koncentrací v ppm pro jednotlivé průtoky použitých chemických látek (H_2 , O_2 , CO_2 , NH_3 , aceton, benzen, cyklohexan, isopropylalkohol a toluen) jsou uvedeny v Tab. 3 a Tab. 4.

4.2 Postup měření vodivostních senzorů

Měření vodivosti senzorů lze rozdělit do 2 ucelených částí a to na měření vlhkosti, plynů (CO_2 , O_2 a NH_3) a těkavých látek (aceton, benzen, toluen a isopropylalkohol). Těkavé látky a vlhkost byly vháněny do měřicí komory přes probublávačku, ve které byla destilovaná voda pro vlhkost nebo daná těkavá látka. Průtok těkavé látky odpovídá průtoku N_2 přes probublávačku. Před každým ze zmíněných měření proběhla čistící fáze, při které měřicí komorou protékal pouze čistý dusík s průtokem 500 ml/min po dobu 10 až 45 minut.

Měření vodivosti je zautomatizované pomocí LabView a zapisováním naměřených hodnot do textového souboru k dalšímu zpracování. Senzory byly měřeny dle následujících postupů za pokojové teploty.

a) Měření vlhkosti

Aparatura v celém měření byla přepnuta do polohy B - detekční fáze. Změna vlhkosti probíhala ve schodovité funkci s dobou trvání 3 až 10 minut v každé hodnotě průtoku dle následujících bodů:

- Průtok 20 ml/min probublávané destilované vody a 80 ml/min N₂ (≈ 27 %RH);
- Průtok 35 ml/min probublávané destilované vody a 65 ml/min N₂ (≈ 39 %RH);
- Průtok 50 ml/min probublávané destilované vody a 50 ml/min N₂ (≈ 50 %RH);
- Průtok 65 ml/min probublávané destilované vody a 35 ml/min N₂ (≈ 61 %RH);
- Průtok 80 ml/min probublávané destilované vody a 20 ml/min N₂ (≈ 71 %RH).

b) Měření plynů (O₂, CO₂, NH₃) a těkavých látek (aceton, toluen, benzen atd.)

Následující sada měření probíhala vždy ve třech opakujících se cyklech, kde jeden cyklus odpovídá 10 minutám v každé poloze (A - čistící fáze / B - detekční fáze). Při měření platform #3 a #4 byl do prvních 2 minut každé čistící fáze přidán výhřev na cca. 75 °C pro lepší desorpci detekovaného plynu z předchozího detekční fáze. Jedno měření trvalo 1 hodinu (3x 20 minut). Měření pro každou látku bylo provedeno pro následující průtoky:

Plyny - O₂, CO₂, NH₃ - platforma #2

- Průtok 25 ml/min detekovaného plynu a 75 ml/min N₂;
- Průtok 50 ml/min detekovaného plynu a 50 ml/min N₂;
- Průtok 75 ml/min detekovaného plynu a 25 ml/min N₂;

Plyny - O₂, CO₂, NH₃ - platforma #3 a #4

- Průtok 50 ml/min detekované látky (plynu) a 50 ml/min N₂;

Těkavé látky - aceton a toluen - platforma #2, #3 i #4

- Průtok 20 ml/min detekované látky (plynu) a 80 ml/min N₂.

Tab. 3: Přehled koncentrací plynů v závislosti na poměru průtoků měřící aparaturou

Průtok N ₂ :plyn (ml/min)	Koncentrace O ₂ (ppm)	Koncentrace H ₂ (ppm)	Koncentrace CO ₂ (ppm)	Koncentrace NH ₃ (ppm)
25:75	150 000	15 000	3 750	75
50:50	100 000	10 000	2 500	50
75:25	50 000	5 000	1 250	25

Tab. 4: Přehled koncentrací těkavých látek v závislosti na poměru průtoků měřící aparaturou

Průtok N ₂ :látka (ml/min)	Aceton (ppm)	Benzen (ppm)	Cyklohexan (ppm)	Isopropylalkohol (ppm)	Toluen (ppm)
80:20	79 808	27 834	28 634	12 491	7 716

5 Naměřené výsledky

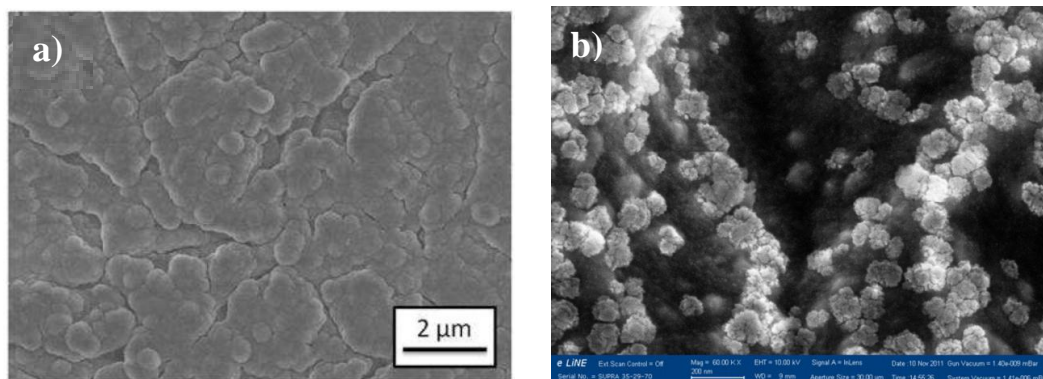
Text se zaměří na zhodnocení naměřených senzorů a materiálů s následným porovnáním. Kapitola je rozčleněna na podkapitoly podle typu senzorů a následně dle použitých materiálů pro aktivní vrstvy.

5.1 QCM rezonanční senzory

Vyhodnocení měřených výsledků je rozděleno na dvě velké skupiny, a to na NCD (*NanoCrystalline Diamond*) a na zbývající materiály. Každý senzor bude vyhodnocen z komplexního hlediska v rámci uskutečněných měření (těkavé látky, plyny, průtok) na rezonanční frekvenci okolo 10 MHz a 30 MHz. Měření vlhkosti bude vyhodnoceno v samostatné kapitole 5.1.12, protože z výsledku vyplývá, že každý měřený senzor je závislý na relativní vlhkosti.

5.1.1 Technologie výroby měřených senzorů

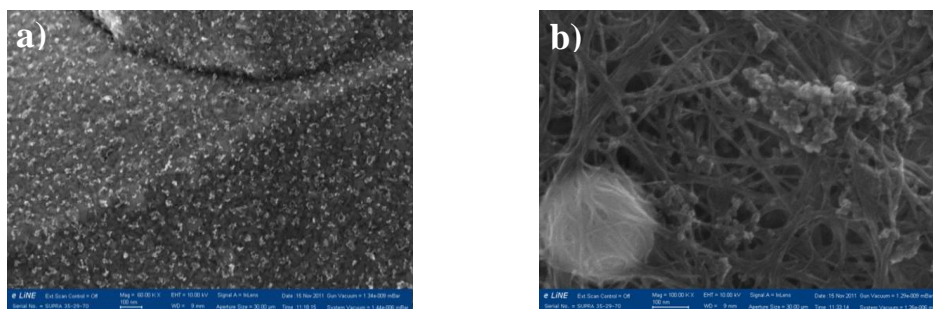
Citlivé vrstvy pro senzory s NCD strukturou #106 a #110 byly nanášeny stejnou metodou, ale s jinými parametry (čas, teplota, výkon "Roth and Rau" systému). První fází byla metoda ultrazvukového míchání v deionizované vodě s diamantovým hrubým práškem (cca 500 nm) po dobu 5 minut pro #106 a 40 minut pro #110. Druhá fáze byla samotná depozice CVD metodou v "Roth and Rau" systému. Pro oba uvedené senzory byly využity stejné plyny a jejich poměr $H_2:CO_2:CH_4 = 200:20:5$ sccm a stejný celkový tlak plynu (0,1 bar = 10 Pa). Pro senzor #106 tato fáze probíhala po dobu 24 hodin při teplotě cca 250 °C a pulzním mikrovlnným výkonem 1 200 W. Pro senzor #110 depozice trvala 36 hodin s teplotou pod 400 °C a s výkonem systému 1 700 W. Morfologie vzniklé aktivní vrstvy senzoru #106 a #110 je uvedena na Obr. 29a a na Obr. 29b.



Obr. 29: Struktura citlivých vrstev NCD senzoru a) #106, b) #110

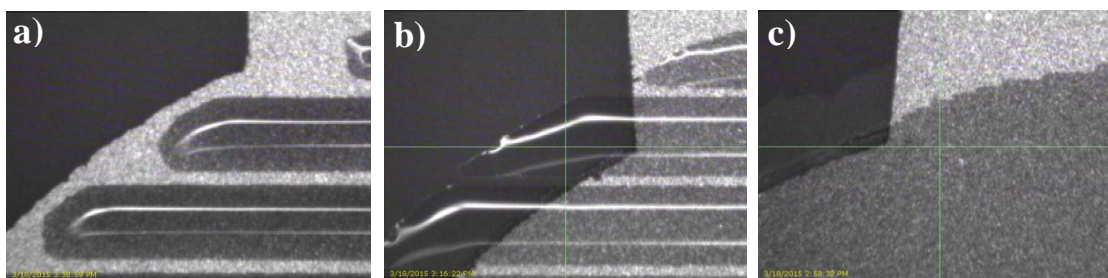
Vrstva (jemný diamantový prášek) senzoru #112 (Obr. 30a) byla nanášena metodou ultrazvukového míchání v deionizované vodě s diamantovou práškovou suspenzí.

Citlivá vrstva CNT senzoru #111 (Obr. 30b) byla vyrobena metodou laserové ablace, která se následně nakápla na senzor. Tato metoda využívá laserový paprsek, který odpařuje grafitový materiál ve vysokoteplotní peci (1 200 °C). V peci je udržován konstantní tlak 500 torrů (mmHg) pomocí argonu nebo hélia. Procesem se z povrchu odpařují velmi horké páry, které vlivem ochlazení kondenzují a vytváří uhlíková uskupení. Na tyto struktury se váží pomaleji kondenzující katalyzátory, které brání uhlíkovým strukturám uzavírání se do klecí. Z takto vzniklých struktur se dále vyrábějí jedностěnné CNT [56]-[57].



Obr. 30: Struktura citlivé vrstvy senzoru a) #112 (diamantový prášek), b) #111 (CNT)

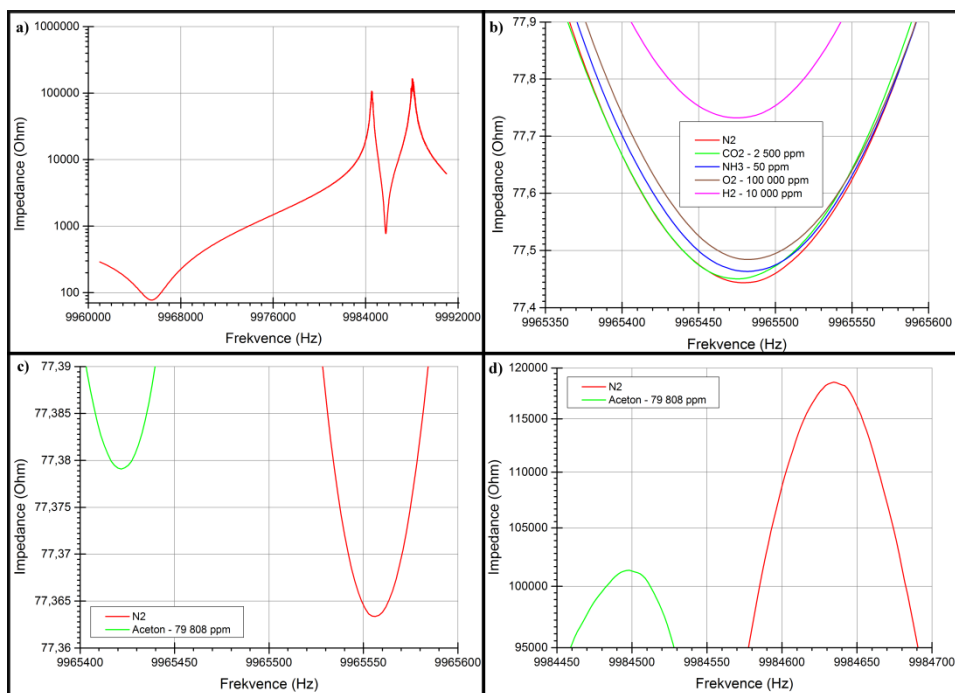
Citlivé vrstvy pro senzory #114 diamantový prášek (Obr. 31c), #115 SnO₂, #116 Ftalocyanin (Obr. 31a) a #117 ZnO (Obr. 31b) byly natisknuty pomocí materiálové tiskárny Dimatix DPM-2831. Disperze jednotlivých prášků v etylenglykolu (poměr - 12/1 mg) byla využita jako inkoust do piezoelektrické tiskové hlavy. Citlivá vrstva byla natisknuta na obě strany krystalu (materiály ZnO a ftalocyanin byly tisknuty ve 2 vrstvách kvůli velké hydrofobitě povrchu), který byl nalepen do pouzdra HC-51/U vodivým stříbrným lepidlem vytvrzeným po dobu 2 hodin při teplotě 120 °C.



Obr. 31: Struktura citlivé vrstvy senzoru a) #116 (ftalocyanin) po tisku první vrstvy, b) #112 (ZnO) po tisku první vrstvy před odpařením etylenglykolu, c) #114 (diamantový prášek)

5.1.2 Senzor #106 s citlivou vrstvou nanokrystalického diamantu

Rezonanční charakteristika s prvním sériovým a paralelním "spurious" módem je uvedena na Obr. 32a. Malá citlivost tedy maximální posun cca 5 Hz s měřeními plyny (H_2 , O_2 , CO_2 a NH_3) je zobrazena na Obr. 32b. Na posledních dvou grafech (Obr. 32c,d) jsou uvedeny rezonanční charakteristiky (sériová a paralelní) z měření reakce na aceton.

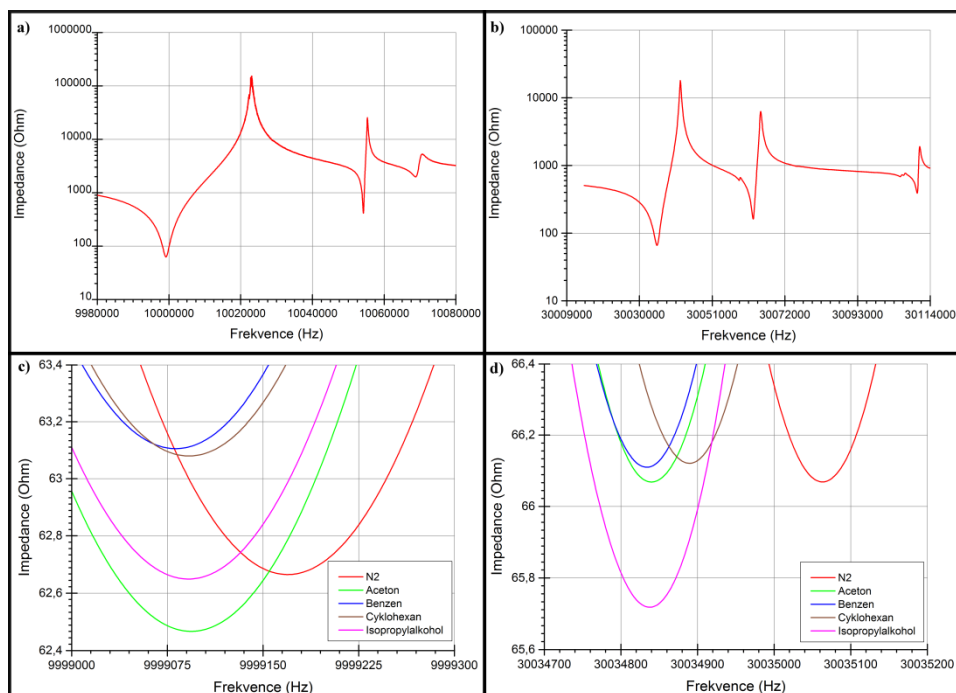


Obr. 32: #106 NCD - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Sériová rezonance - plyny, c) Sériová rezonance - aceton, d) Paralelní rezonance - aceton

Senzor s nanokrystalickou diamantovou vrstvou #106 byl měřený na základní rezonanční frekvenci 10 MHz. Z měření průtoku byl zjištěn velmi nízký vliv průtoku N_2 v rozsahu 50 až 500 ml/min na posun sériové i paralelní rezonanční frekvence. Změna rezonanční frekvence se pohybovala zhruba v rozmezí ± 10 Hz od referenční hodnoty (průtok 100 ml/min). Největší citlivost senzor vykazoval na páry acetonu. Absolutní posun sériové i paralelní rezonanční frekvence vůči referenci se pohyboval přibližně o 135 Hz. Senzor zároveň vykazoval i velkou selektivitu v rámci měřených a dostupných látek (plynů), protože změna rezonanční frekvence na O_2 , H_2 , CO_2 a NH_3 dosáhla maximální hodnoty pro 5 Hz (NH_3 - 1 Hz) pro sériovou rezonanci a 11 Hz pro paralelní rezonanci.

5.1.3 Senzor #110 s citlivou vrstvou nanokrystalického diamantu

Na Obr. 33a,b jsou zobrazeny rezonanční charakteristiky na 10 MHz respektive na 30 MHz včetně několika "spurious" módů. Na dalších dvou obrázcích jsou uvedeny sériové rezonance z měření těkavých látek (Obr. 33c na 10 MHz, Obr. 33d na 30 MHz).

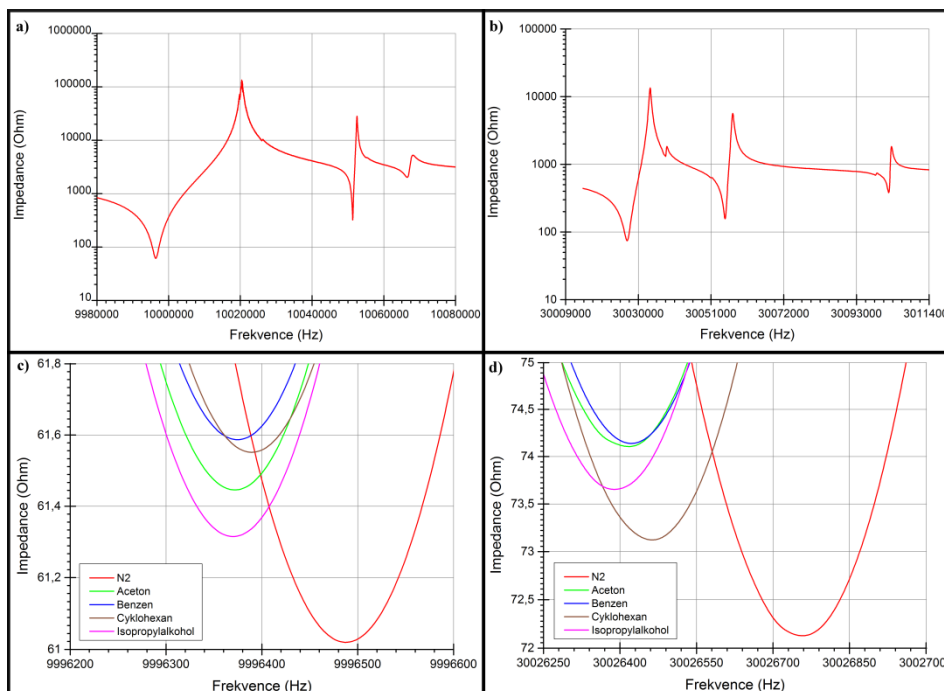


Obr. 33: #110 NCD - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - těkavé látky, d) Sériová rezonance - těkavé látky

Impedanční charakteristika byla změřena, jak pro základní rezonanční frekvenci 10 MHz, tak pro následující 30 MHz. V prvním měření se ověřila jeho závislost na průtoku N_2 , jehož výsledkem byla minimální závislost pro sériovou rezonanci na 10 MHz v rozsahu 0 až 500 ml/min, a na 30 MHz pro sériovou i paralelní rezonanci v rozmezí 50 až 500 ml/min. Senzor byl změřen na NH_3 na 10 i 30 MHz (Příloha A.2c,d). Pro obě sériové rezonanční frekvence byla zjištěna minimální absolutní změna rezonanční frekvence (největší hodnota 13 Hz). Tato malá citlivost byla potvrzena i posunem paralelní rezonanční frekvence na 30 MHz (11 Hz), zároveň na 10 MHz byla proměřena citlivost i na zbývající dostupné plyny (O_2 , H_2 , CO_2) s podobnými výsledky jako NH_3 . Posledním provedeným měřením bylo měření citlivosti na těkavé látky (aceton, benzen, cyklohexan a isopropylalkohol). Toto měření prokázalo citlivost na zmíněné látky, ale bez vzájemné selektivity. Změna rezonanční frekvence na 10 MHz se pohybovala okolo 80 Hz a na 30 MHz okolo 200 Hz pro sériovou a 250 Hz pro paralelní rezonanci.

5.1.4 Senzor #112 s citlivou vrstvou jemného diamantového prášku

Rezonanční charakteristika se "spurious" módy pro 10 MHz je uvedena na Obr. 34a a pro 30 MHz na Obr. 34b. Výsledky z měření těkavých látek (aceton, benzen, cyklohexan a isopropylalkohol) v sériové rezonanci pro obě rezonanční frekvence jsou zobrazeny na Obr. 34c,d.

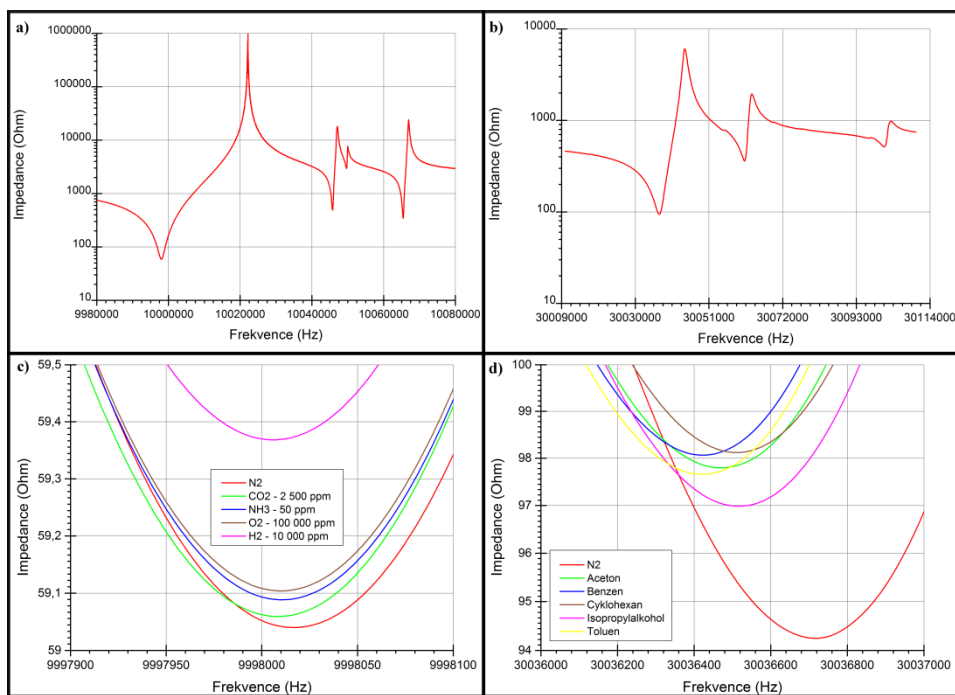


Obr. 34: #112 NCD - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - těkavé látky, d) Sériová rezonance - těkavé látky

Senzor #112 je více závislý na průtoku daného plynu oproti předcházejícím dvěma nanokrystalickým diamantovým vrstvám. Toto tvrzení potvrdilo měření průtoku N_2 pro rozsah 0 až 500 ml/min na rezonanční frekvenci 10 MHz. Senzor se projevovat malou až velmi malou citlivostí na měřené plyny. Citlivost na NH_3 byla změřena, jak pro základní rezonanční frekvenci 10 MHz, tak pro 30 MHz. Zde obě změny dosahovali 5 respektive 7 Hz (sériová rezonance). Pro ostatní plyny (H_2 , O_2 a CO_2) absolutní změna rezonanční frekvence dosáhla maximálně 11 Hz (pro H_2). Mnohem lepší citlivost má senzor na páry těkavých látek (aceton, benzen, cyklohexan a isopropylalkohol). Pro sériovou rezonanci na 10 MHz senzor dosáhl změny rezonanční frekvence pro všechny 4 látky okolo 115 Hz. Na vyšší rezonanční frekvenci (30 MHz) tyto změny byly přibližně 3x větší v sériové i v paralelní rezonanci (příloha A.3b). Senzor se tedy vykazuje velmi dobrou selektivitou mezi dvěma druhy látek (plyny a páry těkavých organických látek), ale nikoliv již selektivitou mezi látkami stejného druhu.

5.1.5 Senzor #114 s citlivou vrstvou diamantového prášku

Na Obr. 35a,b jsou uvedeny změřené rezonanční charakteristiky s několika "spurious" módy pro 10 a 30 MHz. Mála citlivost senzoru na měřené plyny (H_2 , O_2 , CO_2 a NH_3) pro rezonanční frekvenci 10 MHz je zobrazena na Obr. 35c. Na posledním obrázku (Obr. 35d) je naopak uvedena největší absolutní změna rezonanční frekvence (těkavé látky při 30 MHz).



Obr. 35: #114 NCD - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - plyny, d) Sériová rezonance - těkavé látky

Tento senzor je posledním ze čtveřice měřených QCM senzorů s vrstvou na bázi diamantu. Z prvního měření, které se zaměřovalo na průtok N_2 , byla zjištěna malá závislost pro sériovou rezonanci na 10 MHz (příloha A.4a). V celém rozsahu měření tedy od 0 do 500 ml/min byla maximální absolutní změna rezonanční frekvence 10 Hz. Největší citlivosti tento senzor dosáhl na páry organických těkavých látek (aceton, benzen, cyklohexan, isopropylalkohol a toluen). Z těchto látek navíc vynikal benzen ($\approx 28\,000$ ppm) a toluen ($\approx 8\,000$ ppm), který dosáhly největších změn sériové rezonanční frekvence. Na 10 MHz tato změna byla 104 Hz pro benzen a 91 Hz pro toluen, což je o 15 až 35 Hz více než zbývající látky (příloha A.4c). Citlivost i rozdíl dvou nejvýraznějších látek na 30 MHz byly ještě větší (změna frekvence 294 a 296 Hz, rozdíl od ostatních látek 45 až 95 Hz). Posuny sériových rezonančních frekvencí

na plyny (H_2 , O_2 , CO_2 a NH_3) byly naopak malé (5 až 10 Hz), kde největšího posunu dosáhl H_2 a nejmenšího NH_3 a O_2 .

Diskuse - souhrnné zhodnocení:

QCM rezonanční senzory s NCD vrstvou nebo s diamantovým práškem (#106, #110, #112 a #114) z celkového hlediska dosáhly lepších výsledků v sériové rezonanci a větší citlivosti na 30 MHz oproti citlivosti na 10 MHz. Senzory vykazovaly malou závislost na průtoku N_2 až na senzor #112. Změna rezonanční frekvence dosahovala maximálně 10 Hz pro #106 a #114, 15 Hz pro #110 a 30 Hz pro #112. Největší citlivosti na rezonanční frekvenci 10 MHz byla dosažena u všech senzorů až na #110 pro H_2 (Tab. 5). Citlivost na páry organických těkavých látek byla řádově větší. V Tab. 6 jsou konkrétní hodnoty změn rezonančních frekvencí v sestupném pořadí senzorů od největší citlivosti po nejmenší (mimo #106, byl měřený pouze na aceton na 10 MHz s frekvenčním posunem 135 Hz). Tato vrstva se vykazuje selektivitou pouze mezi skupinami látek (plyny, těkavé látky), ale nikoliv selektivitou mezi konkrétními látkami (plyny) v dané skupině.

Tab. 5: Přehled maximální absolutních změn sériových rezonančních frekvencí pro měřené plyny

Označení senzoru	Δ frekvence NH_3 (10 MHz)	Δ frekvence NH_3 (30 MHz)	Maximální Δ frekvence (10 MHz)
#106	1	-	5 pro H_2
#110	13	4	13 pro NH_3
#112	5	7	11 pro H_2
#114	5	-	10 pro H_2

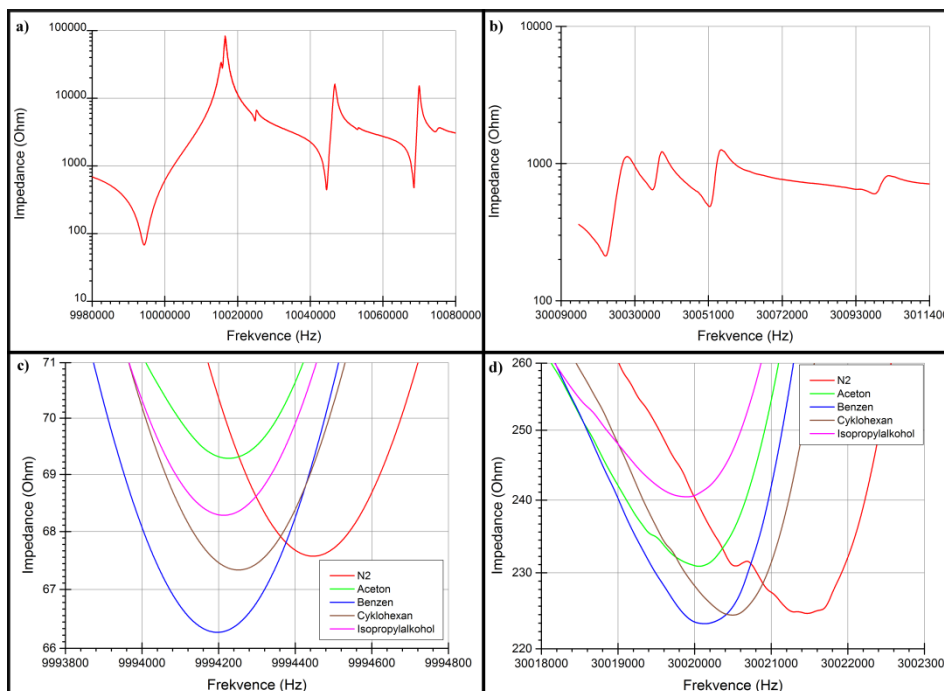
Legenda k Tab. 5: Všechny číselné hodnoty jsou uvedeny v Hz

Tab. 6: Přehled absolutních změn sériových rezonančních frekvencí pro páry těkavých látek

Označení senzoru	Δ frekvence pro 10 MHz (Hz)	Δ frekvence pro 30 MHz (Hz)
#112	112 - 118	294 - 369
#114	62 - 104	201 - 296
#110	76 - 87	175 - 229

5.1.6 Senzor #111 s citlivou vrstvou uhlíkových nanotrubek

Obr. 36a respektive Obr. 36b zobrazuje základní rezonanční charakteristiky s několika "spurious" módy na 10 a 30 MHz. Následující dva obrázky (Obr. 36c,d) zobrazují detail sériových rezonancí pro dané frekvence z měření par těkavých organických látek (aceton, benzen, cyklohexan a isopropylalkohol).

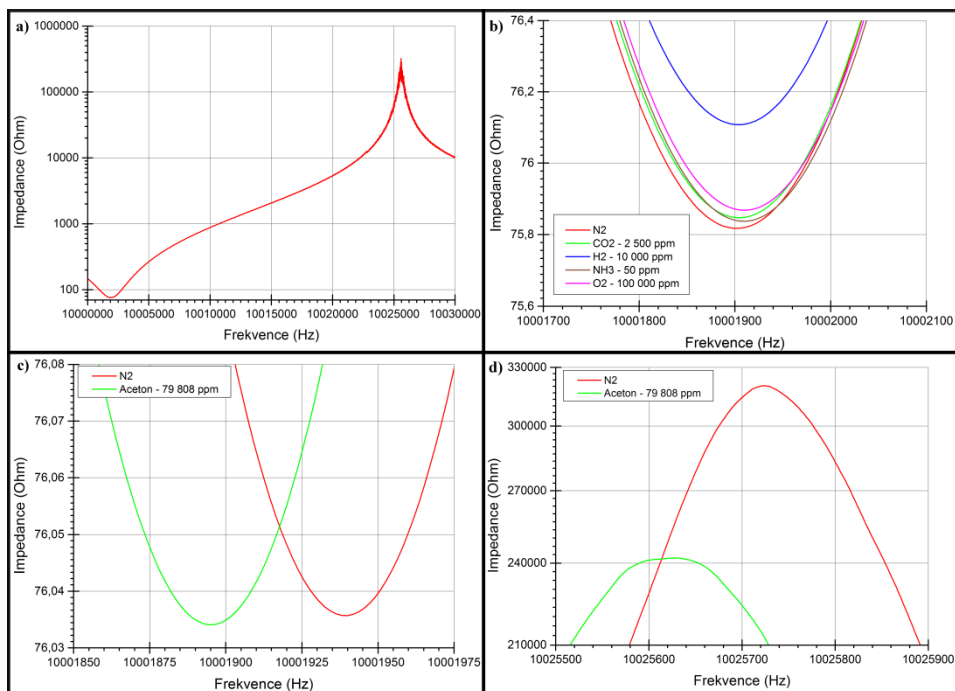


Obr. 36: #111 CNT - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - těkavé látky, d) Sériová rezonance - těkavé látky

Z prvního měření zabývající se měřením průtoku N_2 a jeho vlivu na posun základních rezonančních charakteristik na 10 a 30 MHz byla zjištěna silná nelineární závislost. Aktivní materiál (CNT) tohoto senzoru (#111) se vyznačoval silnou závislostí na průtok zejména v paralelní rezonanci a pro obě rezonance na 30 MHz byl zjištěn silný vliv senzoru na přítomný nebo nepřítomný průtok (bez průtoku posun 234 a 309 Hz). Citlivost NH_3 na rezonanční frekvenci 30 MHz byla větší pro paralelní rezonanci (příloha A.5a), zde byl absolutní posun frekvence 207 Hz, v sériové rezonanci pouze 20 Hz. Měření citlivosti na dostupné plyny (H_2 , O_2 , CO_2 a NH_3) pro 10 MHz není pro vyhodnocení relevantní (posun rezonančních frekvencí směrem doprava na vyšší frekvence). Velkou citlivost senzor vykazoval na 30 MHz pro páry těkavých organických látek (aceton, benzen, cyklohexan a isopropylalkohol). Posuny frekvence byly v rozmezí 973 až 1 573 Hz (pro 10 MHz 198 až 251 Hz), v sériové rezonanci a 967 až 1 454 v paralelní rezonanci (příloha A.5b) s nejmenším posunem na cyklohexan.

5.1.7 Senzor #701 s citlivou vrstvou grafenu

Základní rezonanční charakteristika na 10 MHz je uvedena na Obr. 37a. Na následujícím Obr. 37b jsou sériové rezonance pro měření dostupných plynů (H_2 , O_2 , CO_2 a NH_3). Na Obr. 37c,d je uvedena sériová a paralelní rezonance z měření frekvenčního posunu v reakci na aceton.

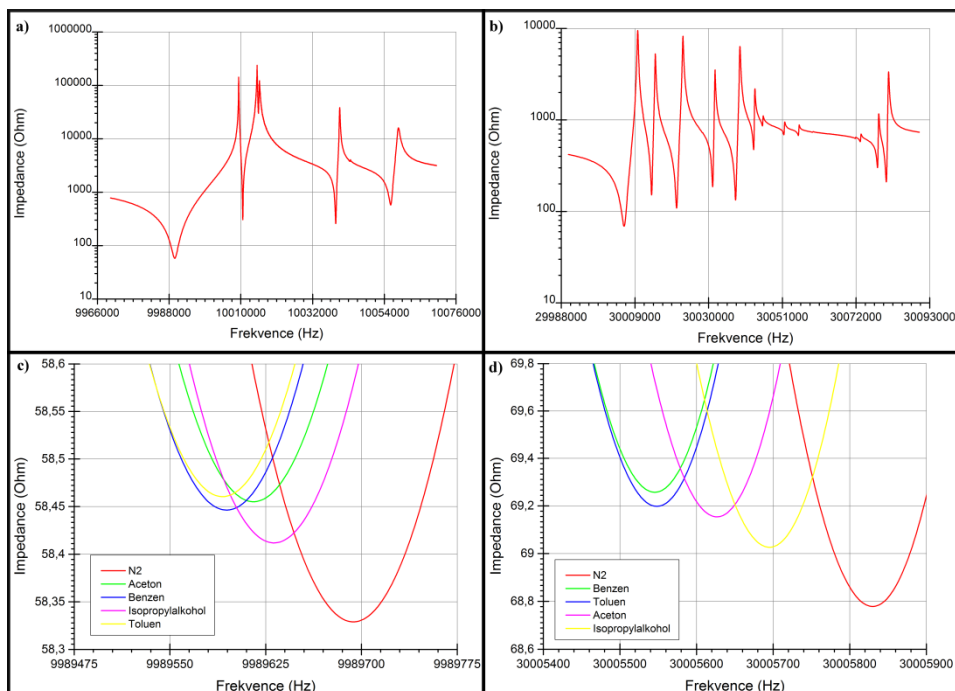


Obr. 37: #701 Grafen - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Sériová rezonance - plyny, c) Sériová rezonance - aceton, d) Sériová rezonance - aceton

Z měření závislosti průtoku N_2 bylo prokázáno minimální ovlivnění tohoto senzoru #701 průtokem. V našem měřicím rozsahu od 50 do 500 ml/min (50, 200 a 500) byla maximální absolutní změna sériové rezonanční frekvence 4 Hz a v měření bez průtoku 18 Hz. Velmi malou citlivost senzor vykazoval na měřené plyny (H_2 , O_2 , CO_2 a NH_3), kde absolutní změna sériové rezonanční frekvence byla 2 Hz pro H_2 , a CO_2 , a 7 Hz pro H_2 a NH_3 . V paralelní rezonanci tyto změny byly větší (v rozmezí 12 až 67 Hz). Největší citlivost zde byla na O_2 a nejmenší naopak na NH_3 . Posledním provedeným měřením bylo měření par těkavých organických látek (v tomto případě pouze aceton). Zde opět větší změny rezonanční frekvence bylo dosaženo v paralelní rezonanci a to 118 Hz oproti 45 Hz v sériové rezonanci. Lze tedy říci, že senzor vykazuje dobrou selektivitu mezi acetonem a zbylými měřenými plyny, jak v sériové, tak v paralelní rezonanci.

5.1.8 Senzor #117 s citlivou vrstvou ZnO

Změřená rezonanční charakteristika s několika dalšími "spurious" módy pro 10 MHz je uvedena na Obr. 38a a pro 30 MHz na Obr. 38b. Sériová rezonance měření par těkavých organických látek pro jednotlivé rezonanční frekvence 10 a 30 MHz jsou dále zobrazeny na Obr. 38c,d.



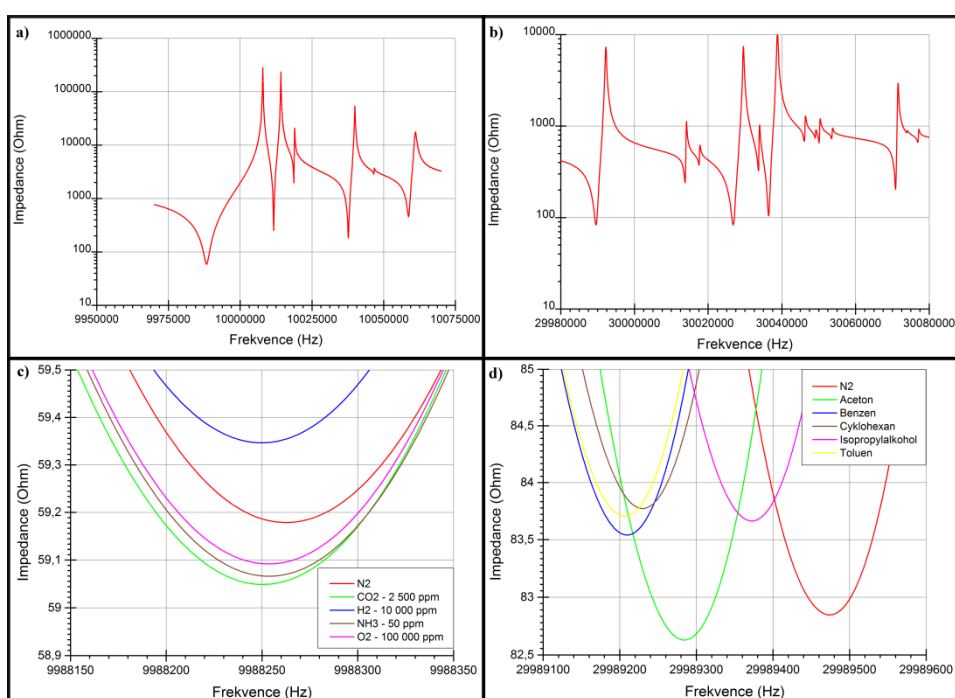
Obr. 38: #117 ZnO - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - těkavé látky, d) Sériová rezonance - těkavé látky

Použitý materiál ZnO, jako aktivní (citlivá) vrstva vykazuje velmi dobré vlastnosti v závislosti na průtoku detekovaným plynem. Maximální absolutní posun sériové rezonanční frekvence byl 3 Hz a v paralelní rezonanci 9 Hz pro 50 až 500 ml/min. V případě žádného průtoku tyto změny byly 9 Hz pro sériovou respektive 11 Hz pro paralelní rezonanci. Měření na dostupné plyny (H_2 , O_2 , CO_2 a NH_3) bylo provedeno na obou rezonančních frekvencích tj. 10 i 30 MHz. Pro vyhodnocování tyto výsledky nejsou relevantní (posun rezonančních frekvencí směrem doprava na vyšší frekvence). Měření par těkavých organických látek prokázalo malou vzájemnou selektivitu 3 ze 4 měřených látek (pro rozdílnou koncentraci všech látek, koncentrace látek jsou uvedeny v kapitole 4.2 Tab. 4). Nejvyšší citlivosti respektive frekvenčního posunu sériové rezonance při obou rezonančních frekvencích dosáhl benzen s toluenem (cca 100 Hz pro 10 MHz a 285 Hz pro 30 MHz). O něco nižších hodnot bylo dosaženo

při měření acetonu, a to 78 Hz pro 10 MHz a 204 Hz pro 30 MHz. Nejmenší citlivosti pak bylo dosaženo na isopropylalkohol (62 Hz pro 10 MHz a 136 Hz pro 30 MHz).

5.1.9 Senzor #115 s citlivou vrstvou SnO₂

Na Obr. 39a,b jsou uvedeny rezonanční charakteristiky se "spurious" módy pro rezonanční frekvence 10 a 30 MHz. Na dalších dvou obrázcích jsou uvedeny sériové rezonance pro dané frekvence. Konkrétně na Obr. 39c je uvedena sériová rezonance pro měření plynů na rezonanční frekvenci 10 MHz a na Obr. 39d je zobrazena sériová rezonance pro 30 MHz z měření par těkavých organických látek.



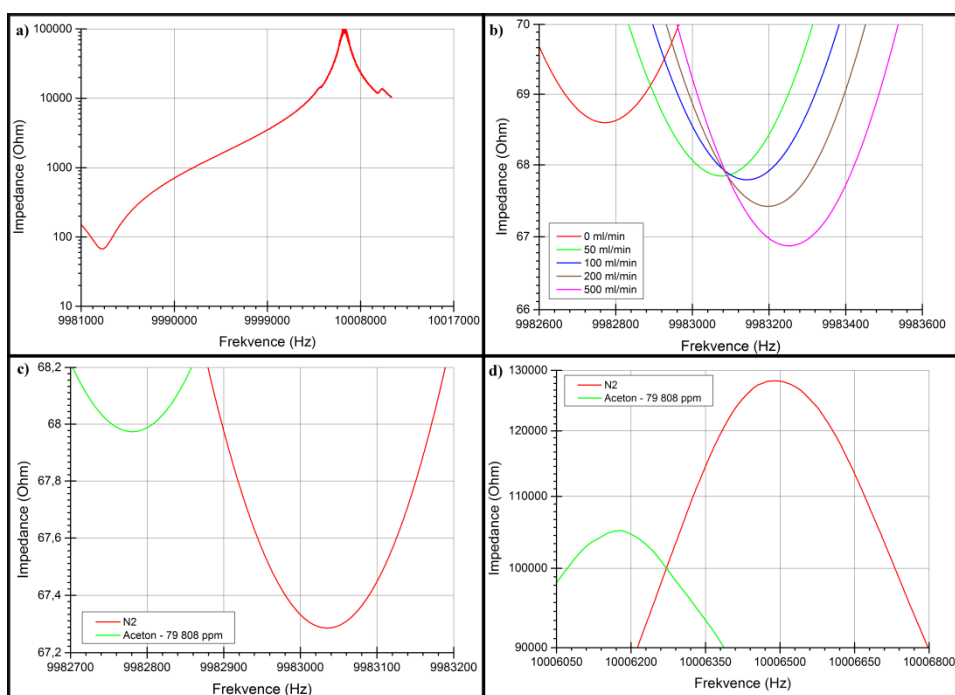
Obr. 39: #115 SnO₂ - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - plyny, d) Sériová rezonance - těkavé látky

Z měření senzoru #115 s citlivou vrstvou SnO₂ byla zjištěna minimální závislost na průtoku detekovaného plynu. Pro provedené měření v rozsahu 0 až 500 ml/min se sériová rezonanční frekvence vůči referenční hodnotě (při 100 ml/min) změnila maximálně 7 Hz. Citlivost senzoru byla změřena na dostupné plyny (H₂, O₂, CO₂ a NH₃) pro rezonanční frekvenci na 10 MHz. Maximální změřená změna sériové rezonanční frekvence byla pro H₂ (13 Hz), minimální pak pro NH₃ a O₂ (9 Hz). Tento senzor je tedy citlivý na měřené plyny, ale nevykazuje žádnou selektivitu. Další měření na páry těkavých organických látek bylo provedeno pro rezonanční frekvenci 10 i 30 MHz (příloha A.8a). Zde citlivost na 30 MHz byla pro všechny látky 3x až 4x

větší než na 10 MHz. Nejvyšší změnu sériové rezonanční frekvence měl senzor na benzen a toluen (benzen - 75 a 266 Hz, toluen - 70 a 268 Hz). Nejnižší pak isopropylalkohol (35 a 105 Hz). Lze říci, že senzor má malou selektivitu pro rozdílnou koncentraci všech látek (koncentrace látek jsou uvedeny v kapitole 4.2 Tab. 4)

5.1.10 Senzor #302 s citlivou vrstvou polyanilinu

Základní rezonanční charakteristika bez dalších "spurious" módů pro 10 MHz je uvedena na Obr. 40a. Na druhém obrázku (Obr. 40b) je zobrazena sériová rezonance a její posun při měření závislosti průtoku N_2 vůči referenci měření. Na zbývajících dvou obrázcích je uvedeno měření reakce acetonu - sériová (Obr. 40c) a paralelní (Obr. 40d) rezonance.



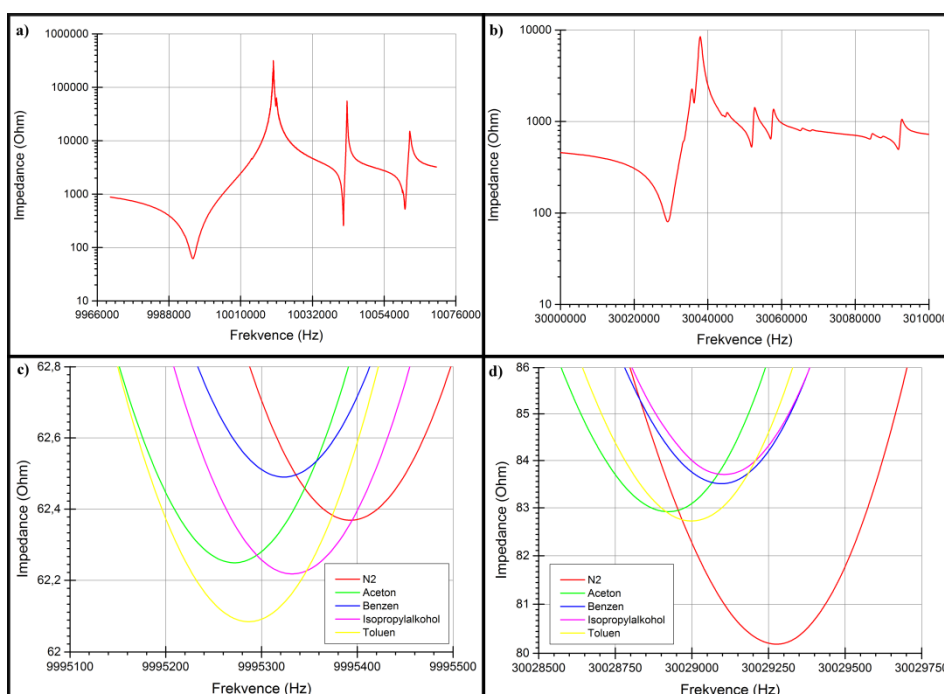
Obr. 40: #302 Polyanilin - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Sériová rezonance - průtok N_2 , c) Sériová rezonance - aceton, d) Paralelní rezonance - aceton

Měření pro tento senzor s aktivní vrstvou z polyanilinu bylo provedeno pouze na rezonanční frekvenci 10 MHz. Z měření závislosti průtoku na posun rezonanční charakteristiky byla zjištěna velká nelineární závislost. Posun vůči referenční hodnotě průtoku N_2 (100 ml/min) sériové rezonance byl v maximální hodnotě 111 Hz pro průtoky 50, 200 a 500 ml/min. Zároveň z naměřených výsledků je patrná závislost na přítomnosti nebo nepřítomnosti jakéhokoliv průtoku plynu, protože při nulovém průtoku byla změna sériové rezonanční frekvence 371 Hz. Velkou citlivost tento senzor

měl na aceton. Absolutní posun sériové rezonanční frekvence měl hodnotu 255 Hz a v paralelní rezonanci 313 Hz. Měření citlivosti na dostupné plyny (H_2 , O_2 , CO_2 a NH_3) není pro vyhodnocení relevantní (posun rezonančních frekvencí směrem doprava na vyšší frekvence).

5.1.11 Senzor #116 s citlivou vrstvou ftalocyaninu

Obr. 41a zobrazuje rezonanční charakteristiku se "spurious" módy pro frekvenci 10 MHz a Obr. 41b pro frekvenci 30 MHz. Dalších dvou obrázcích (Obr. 41c,d) jsou uvedeny sériové rezonance na 10 a 30 MHz pro měření organických těkavých látek (aceton, benzen, isopropylalkohol a toluen).



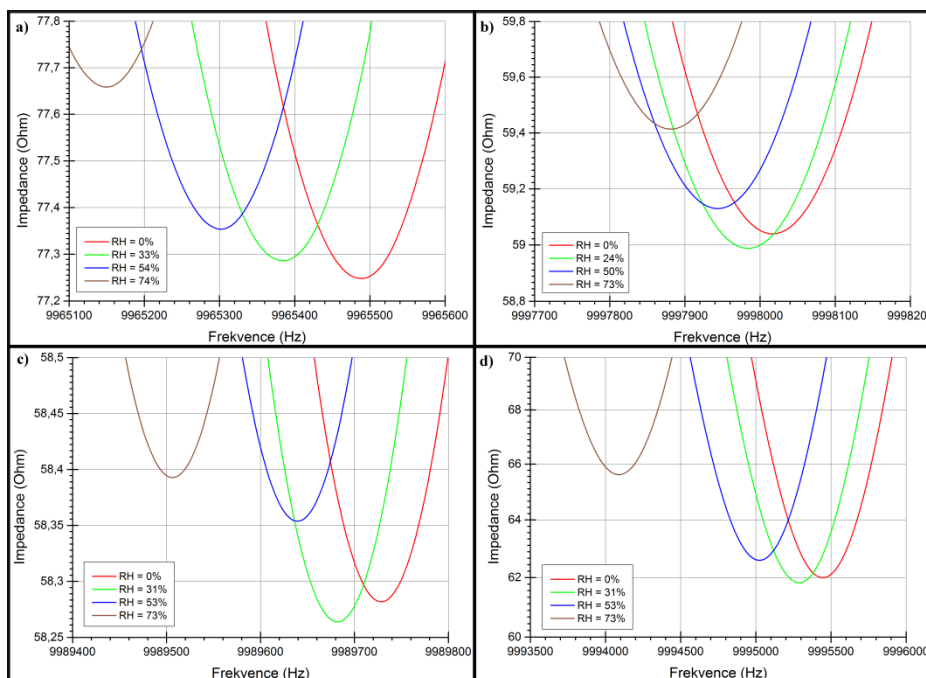
Obr. 41: #116 Ftalocyanin - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - těkavé látky, d) Sériová rezonance - těkavé látky

Senzor #116 s citlivou vrstvou ftalocyaninu vykazoval silnou nelineární závislost na průtoku. Rozdíl mezi referenčním průtokem (průtok při měření, 100 ml/min) a měřenými průtoky (0, 50, 200 a 500 ml/min) byl až 125 Hz. Tento senzor nebyl výjimkou, a také jako všechny předešlé měl největší citlivost na páry těkavých organických látek (aceton, benzen, isopropylalkohol a toluen). Maximální citlivost byla pro aceton, kde absolutní změna frekvence na rezonanční frekvenci 10 MHz byla 122 Hz a na 30 MHz 352 Hz. Nejnižší citlivost byla na benzen s isopropylalkohol na obou rezonančních frekvencích (benzen 69 a 180 Hz, isopropylalkohol 62 a 170 Hz).

Frekvenční změny pro toluen se pohybovaly přibližně ve středu mezi acetonem a isopropylalkoholem. U výsledků není zohledněna různá koncentrace měřených látek. Zajímavých výsledků bylo dosaženo při měření plynů (H_2 , O_2 , CO_2 a NH_3). Maximální absolutní změna sériové rezonanční frekvence na 10 MHz byla pro CO_2 36 Hz (H_2 - 2 Hz, NH_3 - 10 Hz a O_2 - 5 Hz). Na 30 MHz se citlivost CO_2 zvětšila asi 2x na 67 Hz a podobnou změnou frekvence (69 Hz) se vykazovala H_2 .

5.1.12 Měření vlhkosti

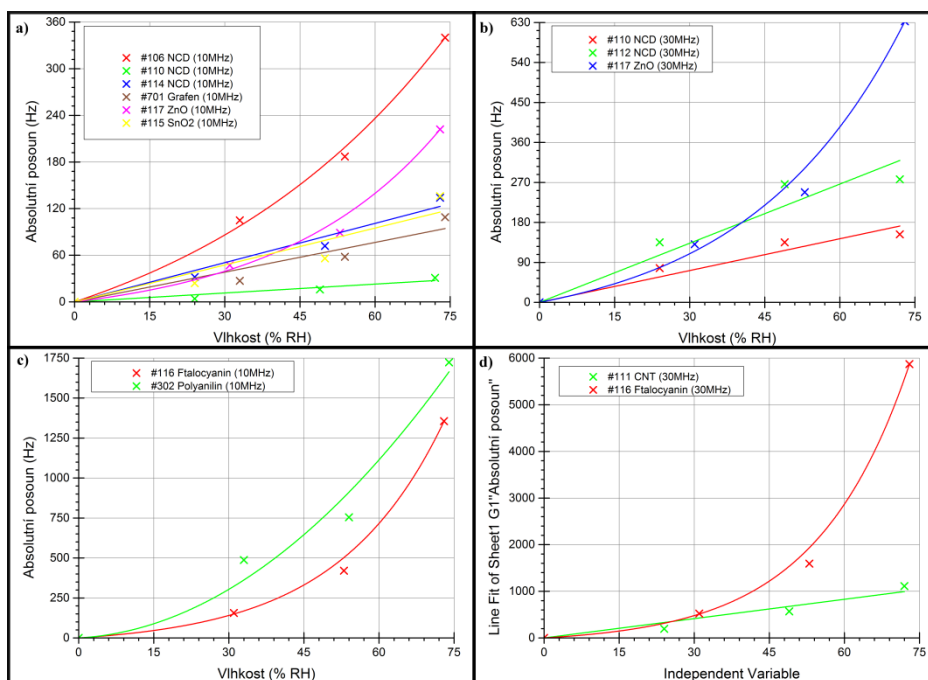
Na Obr. 42 jsou uvedeny vybrané naměřené průběhy (senzory) z měření vlhkosti (sériová rezonance na 10 MHz). Další naměřené průběhy (rezonanční charakteristiky a jejich posunu od referenční hodnoty) jsou uvedeny v příloze A.1 až A.10. Na Obr. 43 je pak zobrazena závislost změny frekvence na relativní vlhkosti jednotlivých senzorů.



Obr. 42: Měření vlhkosti na 10 MHz (sériová rezonance) -
a) #106 NCD, b) #114 NCD, c) #117 ZnO, d) #116 Ftalocyanin

Prvním společným parametrem, kterého si lze všimnout ze všech naměřených dat, je linearita průběhů. Všechny senzory v celém svém průběhu nebo v její první třetině až polovině vykazují lineární chování. Z výsledků je patrná větší citlivost pro rezonanční frekvenci 30 MHz oproti 10 MHz. Typickým příkladem tohoto chování jsou senzory #117 ZnO a #116 Ftalocyanin. Citlivost senzoru #117 ZnO je na rezonanční frekvenci 30 MHz přibližně 2x větší než na 10 MHz a #116 Ftalocyanin asi 3,5x větší.

Zároveň ftalocyanin spolu s polyanilinem mají největší citlivost (5x až 58x) na obou rezonančních frekvencích oproti všem ostatním materiálům. Naopak nejmenší citlivost má #110 NCD, která dosahuje absolutní změny pouze okolo 30 respektive 280 Hz (rezonanční frekvence 10 a 30 MHz). Dalším zajímavým chováním se vyznačuje materiál NCD (#110 a #112). Tyto struktury mají snahu o ustálení bez dalšího nebo pouze minimální nárůst absolutní změny frekvence pro vyšší hodnoty relativní vlhkosti na rezonanční frekvenci 30 MHz.



Obr. 43: a), c) Měření vlhkosti na 10 MHz; b), d) Měření vlhkosti na 30 MHz

5.2 Vodivostní senzory

Vyhodnocení měřených výsledků je rozděleno na 3 skupiny podle platform (1 platforma = 4 senzory). Každá platforma bude vyhodnocena z komplexního hlediska v rámci uskutečněných měření (těkavé látky, plyny, vlhkost). V příloze B.1 jsou uvedeny teplotní závislosti senzorů z platformy #3 a #4.

5.2.1 Technologie výroby měřených senzorů

Senzory na všech platformách (#2, #3 a #4) byly na interdigitální strukturu elektrod naneseny pomocí nakapávání pipetou. Roztok, který byl nakapáván, obsahoval materiály dané vrstvy, které byly rozpouštěny ve 2 ml xylenu. Složení roztoků

jednotlivých vrstev (senzorů) pro platformu #2 jsou uvedeny v Tab. 7, pro platformu #3 v Tab. 8 a pro platformu #4 v Tab. 9. Na Obr. 44 jsou fotografie uvedených platform.

Tab. 7: Složení roztoků pro jednotlivé vrstvy (senzory) platformy #2

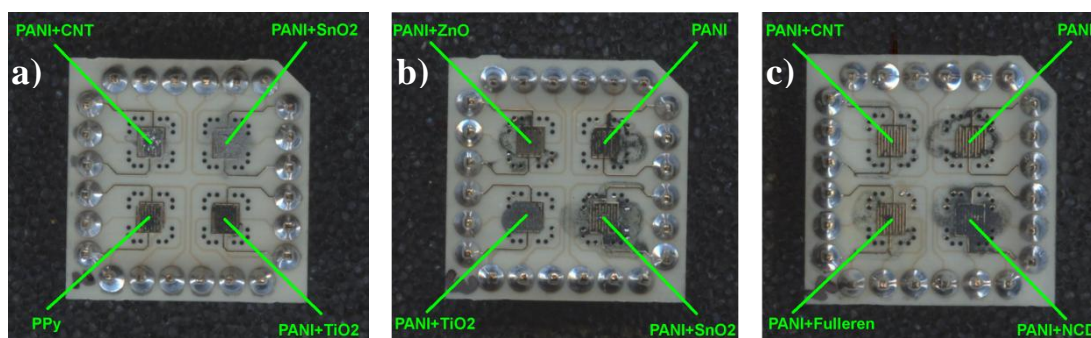
Aktivní vrstva	Roztok
PANI+CNT	24 mg PANI emeraldinový soli a 24 mg MWNT (průměr 7 až 15 nm, délka 0,6 až 10 nm)
PANI+SnO ₂	24 mg PANI emeraldinový soli a 24 mg nanoprášku SnO ₂ (velikost částic <100 nm)
PANI+TiO ₂	24 mg PANI emeraldinový soli a 24 mg TiO ₂
PPy	48 mg dopovaného PPy s vodivostí 0,5 až 1,5 S/cm

Tab. 8: Složení roztoků pro jednotlivé vrstvy (senzory) platformy #3

Aktivní vrstva	Roztok
PANI	48 mg PANI emeraldinový soli
PANI+SnO ₂	36 mg PANI emeraldinový soli a 12 mg nanoprášku SnO ₂ (velikost částic <100 nm)
PANI+TiO ₂	36 mg PANI emeraldinový soli a 12 mg TiO ₂
PANI+ZnO	36 mg PANI emeraldinový soli a 12 mg dopovaného ZnO 6 % Al (velikost částic <10 nm)

Tab. 9: Složení roztoků pro jednotlivé vrstvy (senzory) platformy #4

Aktivní vrstva	Roztok
PANI	48 mg PANI emeraldinový soli
PANI+CNT	36 mg PANI emeraldinový soli a 12 mg MWNT (průměr 7 až 15 nm, délka 0,6 až 10 nm)
PANI+Fulleren	36 mg PANI emeraldinový soli a 12 mg Fullerenu C-60
PANI+NCD	36 mg PANI emeraldinový soli a 12 mg NCD (velikost částic <10 nm)



Obr. 44: Vodivostní platforma - a) #2, b) #3, c) #4

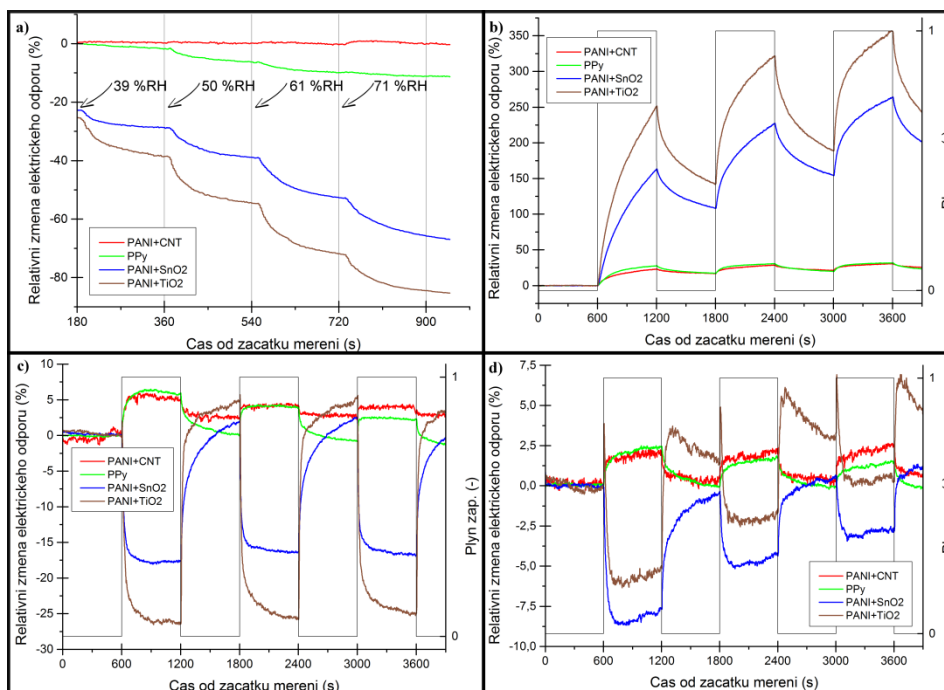
5.2.2 Vodivostní platforma #2

Vodivostní platforma s označením #2 byla osazena následujícími senzory (vrstvami) - PANI+CNT, PANI+SnO₂, PANI+TiO₂ a PPy. Na následujícím Obr. 45 jsou uvedeny vybrané výsledky z provedených měření. Pro vyhodnocování citlivosti se uvažuje 2. a 3. cyklus detekce daným plynem. Vzhledem ke zvolené metodice měření, byla zjištěna pro první cyklus (nenасыený materiál) mnohem větší citlivost oproti následujícím dvou cyklům.

Obr. 45a zobrazuje měření vlhkosti, kde stojí za pozornost struktura PANI+CNT, která nereaguje na relativní vlhkost. Největší citlivosti všechny materiály měly na NH₃ (Obr. 45b, PANI+SnO₂ 165 až 180 %, PANI+TiO₂ 109 až 120 %, PPy a PANI+CNT shodně 9 až 10 %). L. H. Nguyen [20] ve své studii dosáhl citlivosti 75 až 85 %, ale pro 50x až 150x větší koncentraci NH₃. Autor H. G. Nguyen [21] 3 až 6 % při koncentraci 40 ppm. Naše měření využívalo PANI+CNT, ale ve zmíněných studiích byly použité čisté CNT. Při měření byla snaha o zjištění závislosti citlivosti na koncentraci NH₃, ale z vyhodnocení byla zjištěna, klesají relativní změna odporu se stoupající koncentrací, což je opačný výsledek než se předpokládalo. Tento jev nastal zvolenou metodikou měření, a proto tato závislost nebyla vyhodnocena.

Dalším měřením pro tuto platformu bylo zaměřeno na pár těkavých organických látek (aceton a toluen). Výsledky měření jsou uvedeny na Obr. 45c,d. Z uvedených průběhů je zajímavá závislost odporu na přítomnost nebo nepřítomnost detekovaných par. Zatímco PANI+SnO₂ a PANI+TiO₂ snižuje odpor a vykazuje mnohem větší citlivost, tak PPy a PANI+CNT odpor naopak zvyšuje s mnohem menší citlivostí na danou látku. Citlivost PANI+SnO₂ a PANI+TiO₂ vykazuje asi 4x menší citlivost na toluen oproti acetonu (aceton okolo 14 %, toluen 2 až 4 %), citlivost PPy a PANI+CNT se pohybovala pro obě látky okolo 1 až 3 %. Tento výsledek je velmi ovlivněn koncentracemi jednotlivých látek, kde koncentrace acetonu je přibližně 10x větší než koncentrace toluenu.

Měření bylo taktéž provedeno na CO₂ a O₂ (příloha B.2a,b), ale jak bylo později zjištěno, vzhledem ke zvolené metodice měření tyto výsledky nelze považovat za relevantní z důvodu nasycení vrstev senzorů zejména pak PPy a PANI+CNT.



Obr. 45: Vodivostní platforma #2 - a) Měření vlhkosti, b) Měření NH₃ (50 ppm), c) Měření acetonu (79 808 ppm), d) Měření toluenu (7 716 ppm)

5.2.3 Vodivostní platforma #3

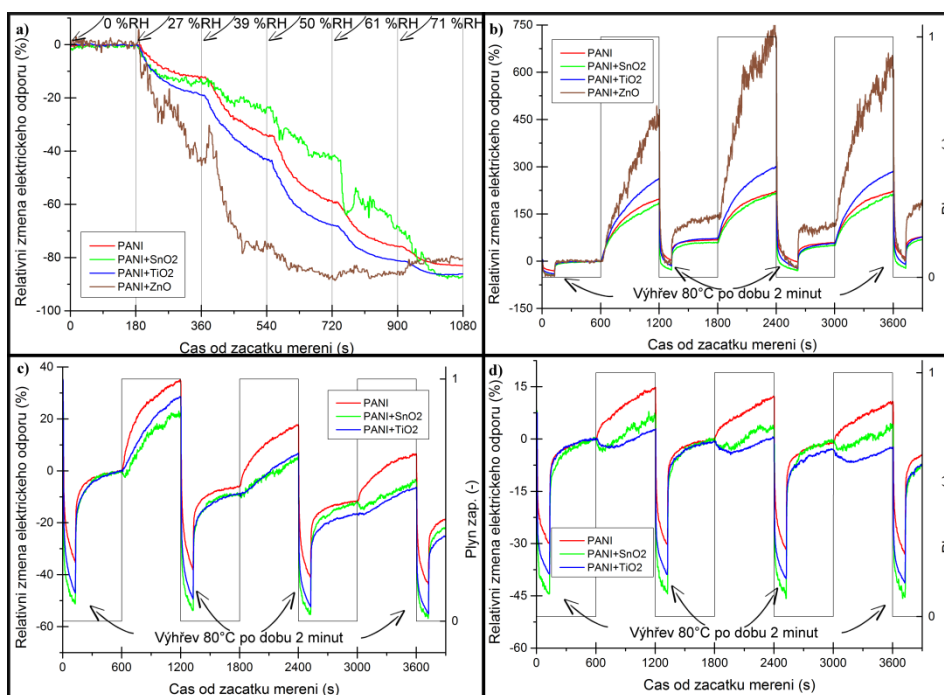
Platformu #3 obsahovala tyto vrstvy PANI, PANI+SnO₂, PANI+ZnO a PANI+TiO₂. Metodika měření pro tuto platformu byla upravena oproti metodice měření platformy #2 zahříváním na 80 °C po dobu 2 minut začátku čistící fáze. Tento proces měl zajistit lepší desorpci vrstvy od měřené látky z předcházejícího detekčního cyklu a zkvalitnit, tak vyhodnocení naměřených dat, což se potvrdilo.

Na této platformě byla obtížně měřitelná vrstva PANI+NCD, protože její základní odpor se pohyboval v rámci jednotek MΩ. Z tohoto důvodu bylo možné tuto vrstvu vyhodnocovat pouze pro měření vlhkosti a pro NH₃.

Z obrázku Obr. 46a je patrná předpokládaná charakteristika závislosti elektrického odporu na relativní vlhkost pro všechny materiály (odpor klesá se stoupající vlhkostí -> materiál se stává vodivější). Z měření těkavých látek citlivost byla pro všechny senzory opět největší na aceton (toto bylo změřeno pro všechny platformy). Citlivost měřených materiálů v tomto měření byla do značné části ovlivněna rozdílnou koncentrací pro každou z měřených látek a postupným vypařováním dané těkavé organické látky z probublávačky a tedy klesající koncentrace par. Tento jev je patrný zejména u měření acetonu (Obr. 46c) a isopropylalkoholu (Obr. 46d), kde citlivost má

klesající tendence, z čehož lze vyvodit, že s klesající koncentrací klesá i citlivost senzoru (což potvrzuje obecný předpoklad). Citlivosti na aceton se pohybovaly od 10 do 30 %. Nejmenší citlivost na izopropylalkohol (Obr. 46d) měl PANI+TiO₂, který dosáhl maximální změny elektrického odporu 3 % a nejmenší 0 %. Největší citlivost měl samotný PANI (10 až 15 %). Materiály PANI a PANI+SnO₂ měly podobnou citlivost na isopropylalkohol i benzen (příloha B3.a), PANI s TiO₂ dosahoval hodnoty 7 až 9 %.

Všechny 4 měřené materiály byly měřeny také na plyny CO₂ a O₂ (příloha B.3b), ale s minimální až nulovou (nevyhodnotitelnou vzhledem ke stoupajícímu odporu i při průtoku N₂) citlivostí. Na Obr. 46b je uvedeno poslední provedené měření na NH₃. Zde suverénně největší citlivosti dosáhl PANI s ZnO (500 až 550 %), přibližně třetinovou citlivost shodně měli PANI+SnO₂ a čistý PANI. Relativní změna elektrického odporu pro tyto dva materiály byla 150 až 170 %. Struktura PANI s ZnO dosáhla citlivosti 220 až 230 %.



Obr. 46: Vodivostní platforma #3 - a) Měření vlhkosti, b) Měření NH₃ (50 ppm), c) Měření acetonu (79 808 ppm), d) Měření isopropylalkoholu (12 491 ppm)

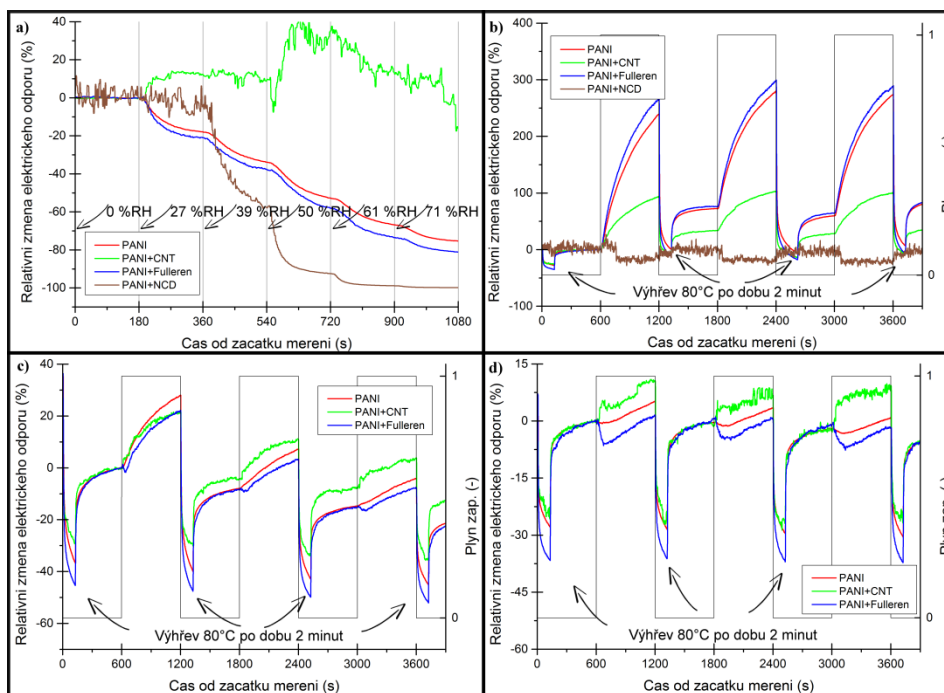
5.2.4 Vodivostní platforma #4

Na tuto platformu byly nanášeny tyto vrstvy PANI, PANI+NCD, PANI+CNT a PANI+Fulleren. Metodika měření pro tuto platformu byla upravena oproti metodice měření platformy #2 zahříváním na 80 °C po dobu 2 minut na začátku čistící fáze. Tento proces měl zajistit lepší desorpci vrstvy od měřené látky z předcházejícího detekčního cyklu a zkvalitnit tak vyhodnocení naměřených dat, což se potvrdilo.

Na této platformě byla obtížně měřitelná vrstva PANI+NCD, protože její základní odpor se pohyboval v rámci jednotek GΩ. Z tohoto důvodu bylo možné tuto vrstvu vyhodnocovat pouze pro měření vlhkosti a s rezervou pro NH₃, kde je patrná změna odporu ovšem velmi "zašuměná".

Zajímavých výsledků bylo dosaženo při měření vlhkosti (Obr. 47a), kde vrstva PANI+CNT reagovala nejdříve zvýšením odporu a od vyšší hodnoty relativní vlhkosti zase poklesem. Stejná vrstva byla měřena na platformě #2, zde na vlhkost nereagovala žádnou změnou odporu. Vrstva PANI+NCD zareagovala až od druhé nastavené vlhkosti (39 %RH), což může být způsobené právě obrovským základním odporem. Měření na CO₂ (příloha B.4b) a O₂ byla zjištěna minimální až nulová citlivost všech měřených materiálů na tyto plyny.

Nejvyšší citlivost materiálu opět dosáhly při měření NH₃ (50 ppm, Obr. 47b). Zde byl objeven zajímavý jev, kdy elektrický odpor PANI+NCD klesal a ostatních materiálů vzrůstal. Citlivost čistého PANI byla 200 až 220 %, PANI+CNT okolo 70 %, PANI+Fulleren 220 až 225 % a PANI+NCD 10 až 20 %. Z měřených par těkavých organických látek senzory měly největší citlivost na aceton (10 až 15 %, Obr. 47c). Citlivost na benzen (příloha B.4a) se pak pohybovala v rozmezí 4 až 7%. Výsledek citlivosti na páry těkavých organických látek je velmi ovlivněn rozdílnými koncentracemi jednotlivých látek (koncentrace jsou uvedeny v kapitole 4.2 Tab. 4). Na Obr. 47d (měření isopropylalkoholu) si lze povšimnout zajímavého chování struktury PANI+Fulleren, který na začátku detekční fáze razantně snížil odpor vrstvy a následně pak vzrostl přibližně na stejnou hodnotu, jako je jeho základní elektrický odpor (citlivost 0 %). PANI s CNT pak zlepšil citlivost 3x až 4x oproti PANI (2-3 % proti 6 až 9 %).



Obr. 47: Vodivostní platforma #4 - a) Měření vlhkosti, b) Měření NH₃ (50 ppm), c) Měření acetonu (79 808 ppm), d) Měření isopropylalkoholu (12 491 ppm)

6 Závěr

Diplomová práce se zabývala charakterizací rezonančními a vodivostními senzory plynu s uhlíkovými (NCD, grafen, uhlíkové nanotrubky, fulleren) a dalšími citlivými vrstvami (PANI, PPy, ftalocyanin, ZnO, SnO₂, TiO₂). V úvodu práce jsem zpracoval rešerši se zaměřením na vodivostní a QCM senzory, ve které hodnotím a porovnávám studie zabývající se tímto tématem. V další části jsem popsal měřící aparaturu a použité přístroje, které jsem použil pro charakterizaci vybraných QCM a vodivostních senzorů. Doprogramoval jsem multiplexor pro přepínání digitálních vstupů na měření až osmi vodivostních senzorů. Celý ovládací program je vytvořen v prostředí LabView.

V rámci charakterizace vybraných rezonančních QCM a vodivostních senzorů jsem provedl velké množství měření. Senzory jsem testoval na citlivost několika plynů, jako jsou NH₃, H₂, CO₂ a O₂, dále na páry těkavých organických látek (aceton, benzen, cyklohexan, isopropylalkohol a toluen). Další měření jsem provedl na zjištění vlivu vlhkosti (vodních par) na frekvenci respektive elektrického odporu a rezonanční QCM senzory jsem proměřil i na závislost změny frekvence na průtoku N₂.

Z výsledků měření rezonančních QCM senzorů je zřejmá malá citlivost (změna frekvence) na měřené plyny (NH₃, H₂, O₂ a CO₂). Posuny sériových rezonančních frekvencí na 10 MHz se pohybovaly maximálně do 15 Hz (většinou do jednotek Hz) kromě senzoru #116 s citlivou vrstvou tvořenou ftalocyaninem. Pro tento senzor byl změřen posun rezonanční frekvence 36 Hz na CO₂. Mnohem lepších výsledků tyto senzory dosáhly na měření par těkavých organických látek, kde posuny rezonančních frekvencí dosahovaly stovek Hz, ale bez větší selektivity mezi jednotlivými látkami. Pro další měření a zkoumání jsou lepší vyšší frekvence (v mém případě 30 MHz) než základní rezonanční frekvence krystalu (10 MHz). Citlivost na vyšší frekvence byla 2x až 4x větší. Zároveň pro vyhodnocení je lepší sériová rezonance než paralelní.

Velmi dobrých výsledků při měření závislosti na vlhkosti dosáhl senzor, kde citlivou vrstvou tvořil polyanilin a ftalocyanin. Tyto dva senzory dosáhly změn rezonanční frekvence jednotek kHz pro rozsah 0 až 71 %RH. Z tohoto měření lze říci, že senzory nejsou vhodné pro měření v prostorách s nekonstantní hodnotou relativní vlhkosti, ale naopak jsou velmi vhodné pro samotné měření vlhkosti.

Z naměřených dat vodivostních senzorů lze prohlásit, že tyto senzory mají největší citlivost na NH_3 z měřených látek a plynů. Citlivost na amoniak dosahovala několika desítek až stovek procent. Nejcitlivější vrstva se jevila PANI+ZnO, která měla relativní změnu elektrického odporu 500 až 550 % při koncentraci 50 ppm. Naopak minimální až nulovou citlivost senzory dosahovaly na zbývající dostupné plyny (H_2 , O_2 a CO_2). Měřené vodivostní senzory vykazovaly taktéž dobrou selektivitu mezi některými těkavými látkami. Všechny senzory vykazovaly největší citlivost na aceton (10 až 30 % oproti jednotkám procent na benzen, isopropylalkohol a toluen). Tento výsledek je velmi ovlivněn poměry koncentrací uvedených látek (aceton:benzen:isopropylalkohol:toluen \approx 80 000:28 000:28 500:12 500:8 000 ppm).

Velmi dobré citlivosti na vlhkost dosáhl senzor z platformy #4 s citlivou vrstvou PANI+NCD jehož relativní změna elektrického odporu byla 96 % při změně relativní vlhkosti z 27 na 71 %RH. Menší citlivosti (86 %) dosáhl senzor PANI+TiO₂ z vodivostní platformy #1. Vodivostní senzor s citlivou vrstvou PANI+CNT se vykazuje jako nereaktivní na vlhkost. Vrstva z platformy #1 měla citlivost \approx 0 % stejně jako vrstva z platformy #4. Minimální citlivost měl senzor na bázi PPy (11 %). Ostatní měřené materiály (PANI+SnO₂, PANI+Fulleren a PANI) měly relativní změnu odporu 60 až 70 %.

7 Seznam literatury

- [1] VRŇATA, M. a F. VYSLOUŽIL. Perspektivy chemických vodivostních senzorů. In: *Odborné časopisy* [online]. FCC Public s.r.o., 2003 [cit. 2015-03-02]. Dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=28813
- [2] KOROTCENKOV, Ghenadii. *Handbook of gas sensor materials: properties, comparisons and applications*. Volume 1: Conventional Approaches. New York: Springer, 2013, p. cm. ISBN 978-146-1471-646.
- [3] Předejděte výbuchu plynu pomocí senzoru Figaro TGS6812. *Pandatron.cz: Elektronický magazín* [online]. 14. října 2011 [cit. 2015-03-15]. Dostupné z: http://www.pandatron.cz/?2890&predejete_vybuchu_plynu_pomoci_senzoru_figaro_tgs6812
- [4] NEMAZAL, Jan. *Přenosný detektor plynů*. Prah, 2015. 80 s. Dostupné z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/61252/F3-DP-2015-Nemazal-Jan-prenosny_detektor_plynu.pdf?sequence=1. Diplomová práce. ČVUT, fakulta elektrotechnická, katedra mikroelektroniky. Vedoucí práce Ing. Alexandr Laposa.
- [5] DAVYDOVA, Marina, Pavel KULHA, Alexandr LAPOSA, Karel HRUSKA, Pavel DEMO a Alexander KROMKA. Gas sensing properties of nanocrystalline diamond at room temperature. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2014, vol. 5, issue 1, s. 2339-2345 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.3762/bjnano.5.243. Dostupné z: <http://www.beilstein-journals.org/bjnano/single/articleFullText.htm?publicId=2190-4286-5-243>
- [6] LU, Chao, Yunlong LI, Shibing TIAN, Wuxia LI, Junjie LI a Changzhi GU. Enhanced gas-sensing by diamond nanoneedle arrays formed by reactive ion etching. *Microelectronic Engineering* [online]. 2011, vol. 88, issue 8, s. 2319-2321 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.mee.2011.02.074. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931711002012>
- [7] DAVYDOVA, Marina, Martin STUHLIK, Bohuslav REZEK, Karin LARSSON a Alexander KROMKA. Sensing of phosgene by a porous-like nanocrystalline diamond layer with buried metallic electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2013, vol. 188, s. 675-680 [cit. 2015-03-24]. DOI: 10.1016/j.snb.2013.07.079. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513008769>
- [8] KROMKA, Alexander, Marina DAVYDOVA, Bohuslav REZEK, Milan VANECEK, Martin STUHLIK, Petr EXNAR a Martin KALBAC. Gas sensing properties of nanocrystalline diamond films. *Diamond and Related Materials* [online]. 2010, vol. 19, 2-3, s. 196-200 [cit. 2015-03-24]. DOI: 10.1016/j.diamond.2009.10.006. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963509002817>
- [9] DAVYDOVA, Marina, Martin STUHLIK, Bohuslav REZEK a Alexander KROMKA. Temperature enhanced gas sensing properties of diamond films. *Vacuum* [online]. 2012, vol. 86, issue 6, s. 599-602 [cit. 2015-03-24]. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.07.025. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X11002636>
- [10] DAVYDOVA, Marina, Alexander KROMKA, Bohuslav REZEK, Oleg BABCHENKO, Martin STUHLIK a Karel HRUSKA. Fabrication of diamond nanorods for gas sensing applications. *Applied Surface Science* [online]. 2010, vol. 256, issue 18, s. 5602-5605 [cit. 2015-03-24]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.03.034. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210003259>

- [11] CHUNG, Min Gyun, Dai-Hong KIM, Dong Kyun SEO, Taewoo KIM, Hyeong Uk IM, Hyun Myoung LEE, Ji-Beom YOO, Seong-Hyeon HONG, Tae June KANG a Yong Hyup KIM. Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2012, vol. 169, issue 1, s. 387-392 [cit. 2015-03-21]. DOI: 10.1016/j.snb.2012.05.031. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400512004807>
- [12] WU, Wei, Zhihong LIU, Luis A. JAUREGUI, Qingkai YU, Rajeev PILLAI, Helin CAO, Jiming BAO, Yong P. CHEN a Shin-Shem PEI. Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2010, vol. 150, issue 1, s. 296-300 [cit. 2015-03-21]. DOI: 10.1016/j.snb.2010.06.070. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400510005745>
- [13] LANGE, Ulrich, Thomas HIRSCH, Vladimir M. MIRSKY a Otto S. WOLFBEIS. Hydrogen sensor based on a graphene – palladium nanocomposite. *Electrochimica Acta* [online]. 2011, vol. 56, issue 10, s. 3707-3712 [cit. 2015-03-21]. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.10.078. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610014787>
- [14] CHU, Byung Hwan, C.F. LO, Justin NICOLSI, C.Y. CHANG, Victor CHEN, W. STRUPINSKI, S.J. PEARTON a F. REN. Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on SiC. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2011, vol. 157, issue 2, s. 500-503 [cit. 2015-03-21]. DOI: 10.1016/j.snb.2011.05.007. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400511003972>
- [15] SHAFIEI, M., R. ARSAT, J. YU, K. KALANTAR-ZADEH, W. WLODARSKI, S. DUBIN a R.B. KANER. Pt/graphene nano-sheet based hydrogen gas sensor. *2009 IEEE Sensors* [online]. IEEE, 2009, s. 295-298 [cit. 2015-03-21]. DOI: 10.1109/ICSENS.2009.5398157. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/xpls/icp.jsp?arnumber=5398157>
- [16] BASU, S. a P. BHATTACHARYYA. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2012, vol. 173, issue 1, s. 1-21 [cit. 2015-03-21]. DOI: 10.1016/j.snb.2012.07.092. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540051200785X>
- [17] GHOSH, Ruma, Arvinder SINGH, Sumita SANTRA, Samit K. RAY, Amreesh CHANDRA a Prasanta K. GUHA. Highly sensitive large-area multi-layered graphene-based flexible ammonia sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2014, vol. 205, issue 1, s. 67-73 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.snb.2014.08.044. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514010211>
- [18] HUANG, Xiaolu, Nantao HU, Liling ZHANG, Liangming WEI, Hao WEI a Yafei ZHANG. The NH₃ sensing properties of gas sensors based on aniline reduced graphene oxide. *Synthetic Metals* [online]. 2013, 185-186, issue 1, s. 25-30 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.synthmet.2013.09.034. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677913004827>
- [19] GAUTAM, Madhav a Ahalapitiya H. JAYATISSA. Gas sensing properties of graphene synthesized by chemical vapor deposition. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2011, vol. 31, issue 7, s. 1405-1411 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.msec.2011.05.008. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493111001597>
- [20] NGUYEN, L.H., T.V. PHI, P.Q. PHAN, H.N. VU, C. NGUYEN-DUC a F. FOSSARD. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes for NH₃ gas detection. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* [online]. 2007, vol. 37, issue 1-2, s. 54-57 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.physe.2006.12.006. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947706005753>

- [21] QUANG, Nguyen Hong, Mai VAN TRINH, Bong-Ho LEE a Jeung-Soo HUH. Effect of NH₃ gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2006, vol. 113, issue 1, s. 341-346 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.089. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400505002923>
- [22] UEDA, T., M.M.H. BHUIYAN, H. NORIMATSU, S. KATSUKI, T. IKEGAMI a F. MITSUGI. Development of carbon nanotube-based gas sensors for NO_x gas detection working at low temperature. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* [online]. 2008, vol. 40, issue 7, s. 2272-2277 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.physe.2007.12.006. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947707008247>
- [23] LEGHRIB, R., A. FELTEN, J.J. PIREAUX a E. LLOBET. Gas sensors based on doped-CNT/SnO₂ composites for NO₂ detection at room temperature. *Thin Solid Films* [online]. 2011, vol. 520, issue 3, s. 966-970 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.186. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609011010273>
- [24] MITTAL, M. a A. KUMAR. Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2014, vol. 203, issue 1, s. 349-362 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.snb.2014.05.080. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514006091>
- [25] ZIMA, J. a P. ELEDER. *CHEMagazín: časopis pro chemicko-technologickou a laboratorní praxi* [online]. Pardubice: Ing. Miloslav Rotrekl, 2012, XXII, č. 5 [cit. 2015-03-04]. ISSN 1210 – 7409. Dostupné z: <http://www.chromspec.cz/download/chromspec-qcm-d.pdf>
- [26] SEDLÁK, Petr, Jiří MAJZNER, Josef SIKULA a Karel HÁJEK. *Radioengineering* [online]. Praha: Fakulta elektrotechnická ČVUT - Středisko vědeckotechnických informací, 2012, roč. 21, č. 1 [cit. 2015-03-04]. ISSN 1210-2512. Dostupné z: http://www.radioeng.cz/fulltexts/2012/12_01_0207_0212.pdf
- [27] Tenkovrstvé piezoelektrické senzory. *VŠCHT Praha: Fakulta Chemicko-Inženýrská* [online]. 2014 [cit. 2015-03-04]. Dostupné z http://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/14_senzory_QCM.pdf
- [28] CHEN, H, R WU, K CHAN, Y SUN a P SU. The application of CNT/Nafion composite material to low humidity sensing measurement. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2005, vol. 104, issue 1, s. 80-84 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.snb.2004.04.105. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400504003338>
- [29] SU, Pi-Guey a Jia-Fang TSAI. Low-humidity sensing properties of carbon nanotubes measured by a quartz crystal microbalance. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2009, vol. 135, issue 2, s. 506-511 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.snb.2008.09.019. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400508006394>
- [30] Chu-Chieh LIN a SU, Pi-Guey, Yi-Lu SUN. A low humidity sensor made of quartz crystal microbalance coated with multi-walled carbon nanotubes/Nafion composite material films. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2006, vol. 115, issue 1, s. 338-343 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.snb.2005.09.019. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400505008154>
- [31] YAO, Yao, Xiangdong CHEN, Xiaoyu LI, Xinpeng CHEN a Ning LI. Investigation of the stability of QCM humidity sensor using graphene oxide as sensing films. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2014, vol. 191, s. 779-783 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.snb.2013.10.076. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513012628>

- [32] YAO, Yao, Xiangdong CHEN, Huihui GUO a Zuquan WU. Graphene oxide thin film coated quartz crystal microbalance for humidity detection. In: CHEN, Xiangdong a GUO. *Applied Surface Science: a journal devoted to applied physics and chemistry of surfaces and interfaces* [online]. 2011, s. 7778-7782 [cit. 2015-03-12]. ISBN 7778-7782ISSN 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.04.028. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211005629>
- [33] YAO, Yao a Yajuan XUE. Impedance analysis of quartz crystal microbalance humidity sensors based on nanodiamond/graphene oxide nanocomposite film. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, vol. 211, s. 52-58 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.snb.2014.12.134. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400515000854>
- [34] LI, Xiaoyu, Xiangdong CHEN, Yao YAO, Ning LI a Xinpeng CHEN. High-stability quartz crystal microbalance ammonia sensor utilizing graphene oxide isolation layer. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2014, vol. 196, s. 183-188 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.snb.2014.01.088. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514001051>
- [35] WU, Zuquan, Xiangdong CHEN, Shibu ZHU, Zuowan ZHOU, Yao YAO, Wei QUAN a Bin LIU. Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2013, vol. 178, s. 485-493 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.snb.2013.01.014. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540051300021X>
- [36] MINH, Vu Anh, Le Anh TUAN, Tran Quang HUY, Vu Ngoc HUNG a Nguyen Van QUY. Enhanced NH₃ gas sensing properties of a QCM sensor by increasing the length of vertically orientated ZnO nanorods. *Applied Surface Science* [online]. 2013, vol. 265, s. 458-464 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.028. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212019861>
- [37] WANG, Xiaohua, Jian ZHANG a Ziqiang ZHU. Ammonia sensing characteristics of ZnO nanowires studied by quartz crystal microbalance. In: *Applied Surface Science: a journal devoted to applied physics and chemistry of surfaces and interfaces* [online]. Amsterdam: Elsevier B.V., 2006, s. 2404-2411 [cit. 2015-03-12]. ISBN 0169-4332ISSN 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.04.047. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205006677>
- [38] VAN QUY, Nguyen, Vu Anh MINH, Nguyen VAN LUAN, Vu Ngoc HUNG a Nguyen VAN HIEU. Gas sensing properties at room temperature of a quartz crystal microbalance coated with ZnO nanorods. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2011, vol. 153, issue 1, s. 188-193 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.snb.2010.10.030. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400510008488>
- [39] EROL, A., S. OKUR, N. YAĞMURCUKARDEŞ a M.Ç. ARIKAN. Humidity sensing properties of a ZnO nanowire film as measured with a QCM. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2011, vol. 152, s. 115-120 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.snb.2010.09.005. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400510007240>
- [40] ZHANG, Yongsheng, Ke YU, Shixi OUYANG, Laiqiang LUO, Hongmei HU, Qiuxiang ZHANG a Ziqiang ZHU. Detection of humidity based on quartz crystal microbalance coated with ZnO nanostructure films. *Physica B: Condensed Matter* [online]. 2005, vol. 368, issue 1-4, s. 94-99 [cit. 2015-03-27]. DOI: 10.1016/j.physb.2005.07.001. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452605008756>

- [41] KOKUSAI. Fundamental Technology of Ball SAW Device for Hydrogen Gas Sensor Established. *TOHOKU UNIVERSITY: CREATING GLOBAL EXCELLENCE* [online]. 2014 [cit. 2015-03-15]. Dostupné z: <http://www.bureau.tohoku.ac.jp/kohyo/kokusai/06Feb3research-overview.htm>
- [42] ARSAT, R., X.F. YU, Y.X. LI, W. WLODARSKI a K. KALANTAR-ZADEH. Hydrogen gas sensor based on highly ordered polyaniline nanofibers☆. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2009, vol. 137, issue 2, s. 529-532 [cit. 2015-03-23]. DOI: 10.1016/j.snb.2009.01.028. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400509000495>
- [43] SADEK, A.Z., A. TRINCHI, W. WLODARSKI, K. KALANTAR-ZADEH, K. GALATSIS, C. BAKER a R.B. KANER. A Room Temperature Polyaniline Nanofiber Hydrogen Gas Sensor. *IEEE Sensors, 2005* [online]. IEEE, 2005, s. 207-210 [cit. 2015-03-23]. DOI: 10.1109/ICSENS.2005.1597672. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/xpls/icp.jsp?arnumber=1597672>
- [44] PENZA, M., F. ANTOLINI a M.Vittori ANTISARI. Carbon nanotubes as SAW chemical sensors materials. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2004, vol. 100, 1-2, s. 47-59 [cit. 2015-03-23]. DOI: 10.1016/j.snb.2003.12.019. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400503009109>
- [45] R. ROSSI, PENZA, M., M. ALVISI, P. AVERSA, G. CASSANO, D. SURIANO, M. BENETTI, D. CANNATA, F. DI PIETRANTONIO a E. VERONA. SAW Gas sensors with carbon nanotubes films. *2008 IEEE Ultrasonics Symposium* [online]. IEEE, 2008, s. 1850-1853 [cit. 2015-03-23]. DOI: 10.1109/ULTSYM.2008.0455. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/xpls/icp.jsp?arnumber=4803199>
- [46] LÁDYŠ, Martin. *Senzory plynů s nanostrukturálními tenkými vrstvami*. Praha, 2014. 67 s. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/24432/F3-DP-2014-Ladys-Martin-prace.pdf?sequence=3>. Diplomová práce. ČVUT, fakulta elektrotechnická, katedra radioelektroniky. Vedoucí práce Ing. Alexandr Laposa.
- [47] LOW-ΔP-FLOW: Mass Flow Meters/Controllers for low pressure drop or corrosive gas service. *BRONKHORST HIGH-TECH* [online]. 2014 [cit. 2015-04-01]. Dostupné z: http://www.bronkhorst.com/en/products/gas_flow_meters_and_controllers/lowdpflow
- [48] Valve Selection: Following is an overview of the many types of valves available from VICI. *CHROMalytic TECHNOlogy: Pty Ltd AUSTRALIAN* [online]. 2014 [cit. 2015-04-22]. Dostupné z http://www.chromalytic.net.au/pdf2/VICI09_94-178A.pdf
- [49] FAST AND EASY MEASUREMENTS WITH THE BODE 100: Bode 100. *OMICRON Lab: Smart Measurement Solutions* [online]. 2004 [cit. 2015-04-01]. Dostupné z: <https://www.omicron-lab.com/bode-100>
- [50] Model 2401 Low Voltage SourceMeter Instrument: 20W To 100W System Source Measurement Unit (SMU) Instruments. *Keithley Instruments: A Tektronix Company* [online]. 2015 [cit. 2015-04-01]. Dostupné z: <http://www.keithley.com/products/dcac/currentvoltage/gpmp/?mn=2401>
- [51] 2400 Broad Purpose SourceMeter: Voltage Sources & Volt Meter Instruments - Broad Purpose. *Keithley Instruments: A Tektronix Company* [online]. 2015 [cit. 2015-04-01]. Dostupné z: <http://www.keithley.com/products/dcac/voltagesource/broadpurpose/?mn=2400>
- [52] SHT1x - Digital Humidity & Temperature Sensor (RH/T): Humidity & Temperature Sensor SHT1x. *Sensirion AG: The Sensot Company* [online]. 2014 [cit. 2015-04-01]. Dostupné z: <http://www.sensirion.com/en/products/humidity-temperature/humidity-temperature-sensor-sht1x/>

- [53] NI USB-6351: X Series Data Acquisition. *National Instruments: Corporation* [online]. 2015 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/cs/nid/209071>
- [54] New PL Series - Precision dc bench power supplies: New PL Series - 48W to 228W, Precision, Linear, True Analog Control, Single, Dual & Triple Output. *Aim & Thurlby Thandar Instruments: advanced electronics test instruments & power supplies* [online]. 201 [cit. 2015-04-01]. Dostupné z: <http://www.tti-test.com/products-tti/psu/npl-series.htm>
- [55] Model 2230G-30-1 DC Power Supply, Programmable Triple Channel with USB and GPIB Interfaces: DC Power Supplies. *Keithley Instruments: A Tektronix Company* [online]. 2015 [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://www.keithley.com/products/dcac/highspeedpower/programmablemulti/?mn=2230G-30-1>
- [56] SZABÓ, Andrea, Caterina PERRI, Anita CSATÓ, Girolamo GIORDANO, Danilo VUONO a János B. NAGY. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. *Materials* [online]. 2010, vol. 3, issue 5, s. 3092-3140 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.3390/ma3053092. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/5/3092/>
- [57] GABRYŠ, Jiří. *Nanotrúbky: Seminární práce* [online]. 2005, 21 s. [cit. 2015-04-29]. Dostupné z: <http://disk.jabbim.cz/sef@njs.netlab.cz/nanotrúbky.pdf>

8 Seznam obrázků

Obr. 1: Proces chemisorpce kyslíku [2].....	7
Obr. 2: a) Uspořádání TGS senzoru řady TGS8 [3], b) Snímek reálného provedení TGS senzoru.....	9
Obr. 3: Vodivostní MEMS senzor plynu od firmy AMS - AS-MLx a) Snímek reálného provedení, b) Struktura AS-MLx [4].....	9
Obr. 4: a) Struktura M. Davydova (horká plasma) [5], b) Struktura Ch. Lu (diamantová vrstva) [6].....	11
Obr. 5: a) Struktura porézní diamantové vrstvy [7], b) Struktura diamantových nanoprutů [10]	12
Obr. 6: a) Struktura grafenu s Pd [11], b) Struktura kompozitu oxidu grafenu s Pd [13]	14
Obr. 7: a) Struktura redukovaného grafenu [17], b) Struktura chemicky redukovaného grafenu [18]	15
Obr. 8: a) Struktura MWNT dle L. H. Nguyen [20], b) Struktura SWNT dle H. G. Nguyen [21].....	16
Obr. 9: a) Struktura MWNT podle T. Ueda [22] b) Kompozit nanotrubeček s SnO ₂ dle R. Leghrib [23] ...	18
Obr. 10: Ekvivalentní elektrický obvod a příklad impedanční charakteristiky	21
Obr. 11: a) Struktura MWNT/COOH (karboxylová kyselina) [29], b) Struktura SWNT [30]	22
Obr. 12: a) Au elektroda s oxidem grafenu [32], b) Kompozit oxid grafenu s nanodiamantem [33]	23
Obr. 13: a) Struktura potahovaného oxidu grafenu [34], b) Kompozit grafenu s polyanilinem [35].....	24
Obr. 14: a) Struktura ZnO nanodrátů X. Wang [37], b) Struktura ZnO nanodrátů V. A. Minh [36].....	26
Obr. 15: a) Struktura ZnO nanodrátů[40], b) Struktura ZnO nanoprutů [40].....	27
Obr. 16: Principiální struktura SAW senzoru plynů [41]	28
Obr. 17: Vyrobená struktura polymerovaných nanovláken dle a) R. Arsat [42], b) A. Z. Sadek [43].....	29
Obr. 18: Struktura MWNT [44].....	30
Obr. 19: Ilustrativní obrázek měřicí aparatury [46].....	32
Obr. 20: Blokové schéma měřicího systému (měřicí aparatura a měřicí přístroje)	33
Obr. 21: a) Hmotnostní průtokoměr F-201EV [47], b) Čtyřportový dvoucestný ventil VICI [48]	33
Obr. 22: a) Velká měřicí komora pro vodivostní senzory, b) Velká měřicí komora pro rezonanční QCM senzory, c) Probublávka, d) Malá měřicí komora pro SHT11, e) Pohled ze strany rezonančních QCM senzorů, f) Pohled ze strany vodivostních senzorů.....	34
Obr. 23: Náhled ovládacího programu aparatury - LabView.....	35
Obr. 24: a) Ukázka LabView kódu multiplexoru, b) Multiplexor	36
Obr. 25: Prostředí ovládacího programu měřicího přístroje Bode 100.....	38
Obr. 26: Konfigurace vnitřního zapojení pro kalibraci vektorového analyzátoru Bode 100.....	38
Obr. 27: Senzor teploty a vlhkosti řady SHT1x [52].....	40
Obr. 28: a) Vektorový analyzátor - Bode100 [49], b) Napájecí zdroj TTi - PL303QMD (30V/3A/6A) [54], c) Napájecí zdroj a multimetr Keithley - 2401 [50] d) Tří kanálový stejnosměrný napájecí zdroj Keithley - 2230-30-1 [55], e) Multifunkční USB DAQ National Instruments - 6351 [55].....	41
Obr. 29: Struktura citlivých vrstev NCD senzoru a) #106, b) #110	46
Obr. 30: Struktura citlivé vrstvy senzoru a) #112 (diamantový prášek), b) #111 (CNT)	47
Obr. 31: Struktura citlivé vrstvy senzoru a) #116 (ftalocyanin) po tisku první vrstvy, b) #112 (ZnO) po tisku první vrstvy před odpařením etylenglykolu, c) #114 (diamantový prášek)	47

Obr. 32: #106 NCD - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Sériová rezonance - plyny, c) Sériová rezonance - aceton, d) Paralelní rezonance - aceton.....	48
Obr. 33: #110 NCD - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - těkavé látky, d) Sériová rezonance - těkavé látky	49
Obr. 34: #112 NCD - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - těkavé látky, d) Sériová rezonance - těkavé látky	50
Obr. 35: #114 NCD - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - plyny, d) Sériová rezonance - těkavé látky.....	51
Obr. 36: #111 CNT - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - těkavé látky, d) Sériová rezonance - těkavé látky	53
Obr. 37: #701 Grafen - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Sériová rezonance - plyny, c) Sériová rezonance - aceton, d) Sériová rezonance - aceton.....	54
Obr. 38: #117 ZnO - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - těkavé látky, d) Sériová rezonance - těkavé látky	55
Obr. 39: #115 SnO ₂ - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - plyny, d) Sériová rezonance - těkavé látky.....	56
Obr. 40: #302 Polyanilin - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Sériová rezonance - průtok N ₂ , c) Sériová rezonance - aceton, d) Paralelní rezonance - aceton	57
Obr. 41: #116 Ftalocyanin - a) Rezonanční charakteristika - 10 MHz, b) Rezonanční charakteristika - 30 MHz, c) Sériová rezonance - těkavé látky, d) Sériová rezonance - těkavé látky.....	58
Obr. 42: Měření vlhkosti na 10 MHz (sériová rezonance) - a) #106 NCD, b) #114 NCD, c) #117 ZnO, d) #116 Ftalocyanin	59
Obr. 43: a), c) Měření vlhkosti na 10 MHz; b), d) Měření vlhkosti na 30 MHz	60
Obr. 44: Vodivostní platforma - a) #2, b) #3, c) #4.....	61
Obr. 45: Vodivostní platforma #2 - a) Měření vlhkosti, b) Měření NH ₃ (50 ppm), c) Měření acetonu (79 808 ppm), d) Měření toluenu (7 716 ppm)	63
Obr. 46: Vodivostní platforma #3 - a) Měření vlhkosti, b) Měření NH ₃ (50 ppm), c) Měření acetonu (79 808 ppm), d) Měření isopropylalkoholu (12 491 ppm)	64
Obr. 47: Vodivostní platforma #4 - a) Měření vlhkosti, b) Měření NH ₃ (50 ppm), c) Měření acetonu (79 808 ppm), d) Měření isopropylalkoholu (12 491 ppm).....	66

9 Seznam tabulek

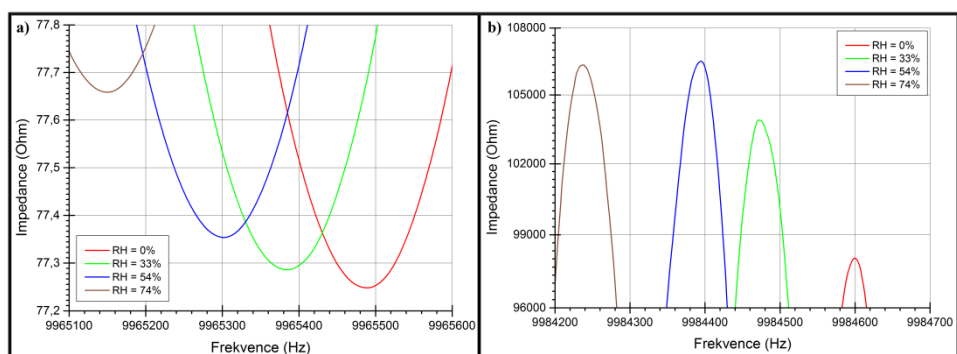
Tab. 1: Výhody a nevýhody nejpoužívanějších materiálů pro vodivostní senzory [3].....	10
Tab. 2: Přehled materiálů a výrobních technologií v jednotlivých experimentech.....	13
Tab. 3: Přehled koncentrací plynů v závislosti na poměru průtoků měřicí aparaturou.....	45
Tab. 4: Přehled koncentrací těkavých látek v závislosti na poměru průtoků měřicí aparaturou.....	45
Tab. 5: Přehled maximální absolutních změn sériových rezonančních frekvencí pro měřené plyny	52
Tab. 6: Přehled absolutních změn sériových rezonančních frekvencí pro páry těkavých látek	52
Tab. 7: Složení roztoků pro jednotlivé vrstvy (senzory) platformy #2	61
Tab. 8: Složení roztoků pro jednotlivé vrstvy (senzory) platformy #3	61
Tab. 9: Složení roztoků pro jednotlivé vrstvy (senzory) platformy #4	61

10 Seznam příloh

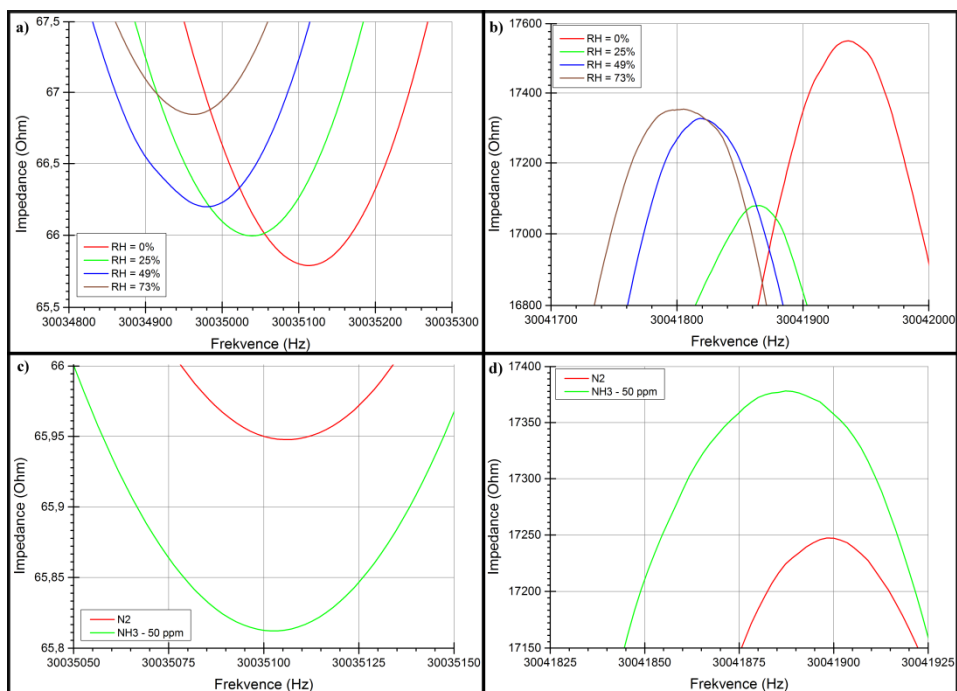
Příloha A: Měření QCM rezonančních senzorů	79
Příloha A.1: #106 NCD - Měření vlhkosti na 10 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance	79
Příloha A.2: #110 NCD - Měření vlhkosti na 30 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance; Měření NH ₃ na 30 MHz - c) Sériová rezonance, d) Paralelní rezonance.....	79
Příloha A.3: #112 NCD - Měření vlhkosti na 30 MHz - a) Sériová rezonance; Měření těkavých látek na 30 MHz - b) Paralelní rezonance	79
Příloha A.4: #114 NCD - Měření průtoku N ₂ na 10 MHz - a) Sériová rezonance; Měření vlhkosti na 10 MHz - b) Sériová rezonance; Měření těkavých látek na 10 MHz - c) Sériová rezonance; Měření těkavých látek na 30 MHz - d) Paralelní rezonance.....	80
Příloha A.5: #111 CNT - Měření NH ₃ na 30 MHz - a) Sériová rezonance; Měření těkavých látek na 30 MHz - b) Paralelní rezonance; Měření vlhkosti na 30 MHz - c) Sériová rezonance, d) Paralelní rezonance.....	80
Příloha A.6: #701 Grafen - Měření vlhkosti na 10 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance .	81
Příloha A.7: #117 ZnO - Měření vlhkosti na 10 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance; Měření vlhkosti na 30 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance	81
Příloha A.8: #115 SnO ₂ - Měření těkavých látek na 10 MHz - a) Sériová rezonance; Měření vlhkosti na 10 MHz - b) Sériová rezonance	81
Příloha A.9: #302 PANI - Měření vlhkosti na 10 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance ...	82
Příloha A.10: #116 Ftalocyanin - Měření vlhkosti na 10 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance; Měření vlhkosti na 30 MHz - c) Sériová rezonance, d) Paralelní rezonance.....	82
Příloha B: Měření vodivostních senzorů (platform).....	83
Příloha B.1: Vodivostní platforma #3 a #4 teplotní závislost elektrického odporu - a) PANI, b) PANI, PANI+TiO ₂ , PANI+CNT a PANI+ Fulleren, c) PANI+ZnO a PANI+SnO ₂ , d) PANI+NCD.....	83
Příloha B.2: Vodivostní platforma #2 - a) Měření CO ₂ (1 250 ppm), b) Měření O ₂ (50 000 ppm).....	83
Příloha B.3: Vodivostní platforma #3 - a) Měření benzenu (27 834 ppm), b) Měření O ₂ (100 000 ppm) .	83
Příloha B.4: Vodivostní platforma #3 - a) Měření benzenu (27 834 ppm), b) Měření CO ₂ (2 500 ppm) ..	84

11 Přílohy

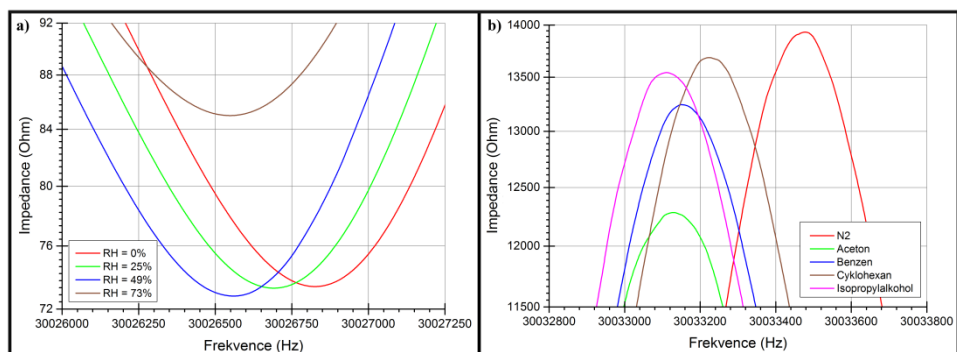
Příloha A: Měření QCM rezonančních senzorů



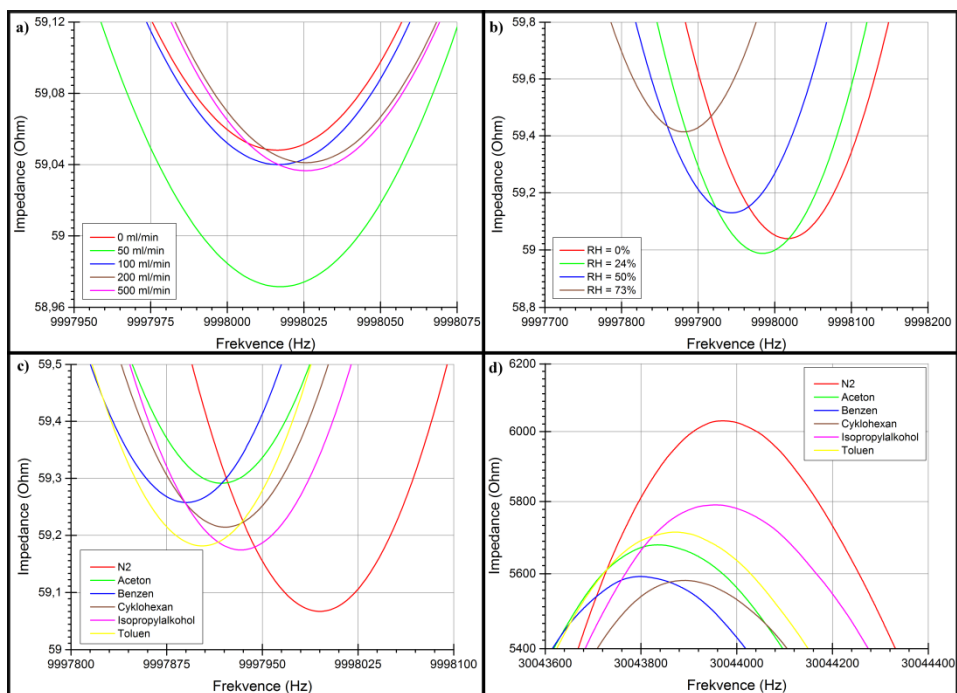
Příloha A.1: #106 NCD - Měření vlhkosti na 10 MHz - a) Sérievá rezonance, b) Paralelní rezonance



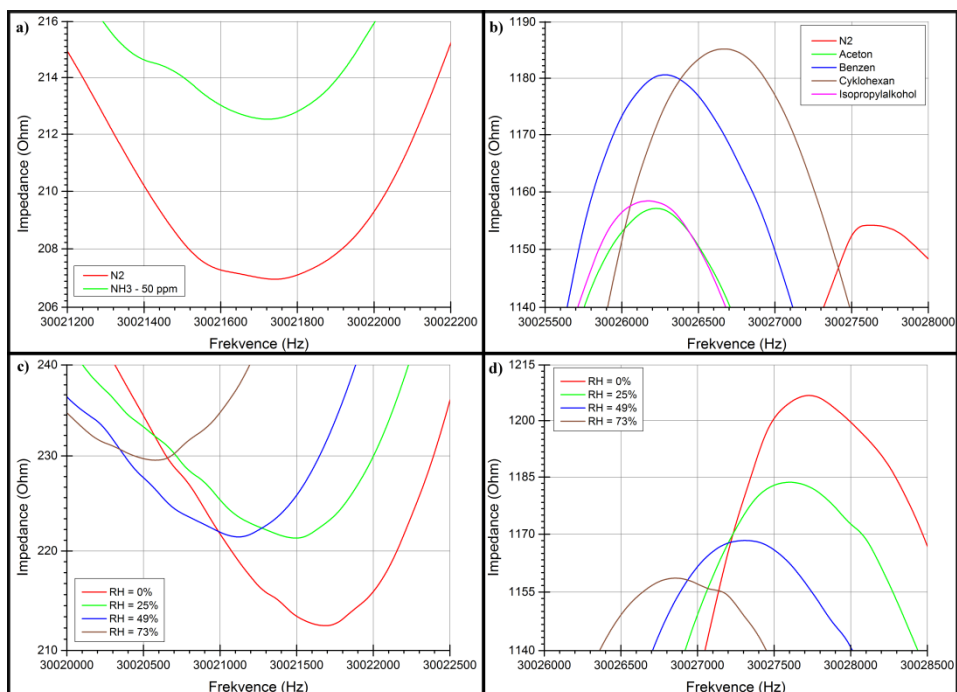
Příloha A.2: #110 NCD - Měření vlhkosti na 30 MHz - a) Sérievá rezonance, b) Paralelní rezonance; Měření NH₃ na 30 MHz - c) Sérievá rezonance, d) Paralelní rezonance



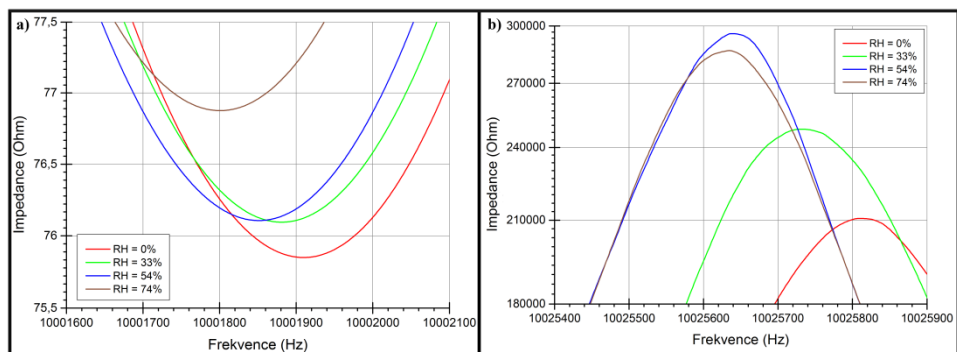
Příloha A.3: #112 NCD - Měření vlhkosti na 30 MHz - a) Sérievá rezonance; Měření těkavých látek na 30 MHz - b) Paralelní rezonance



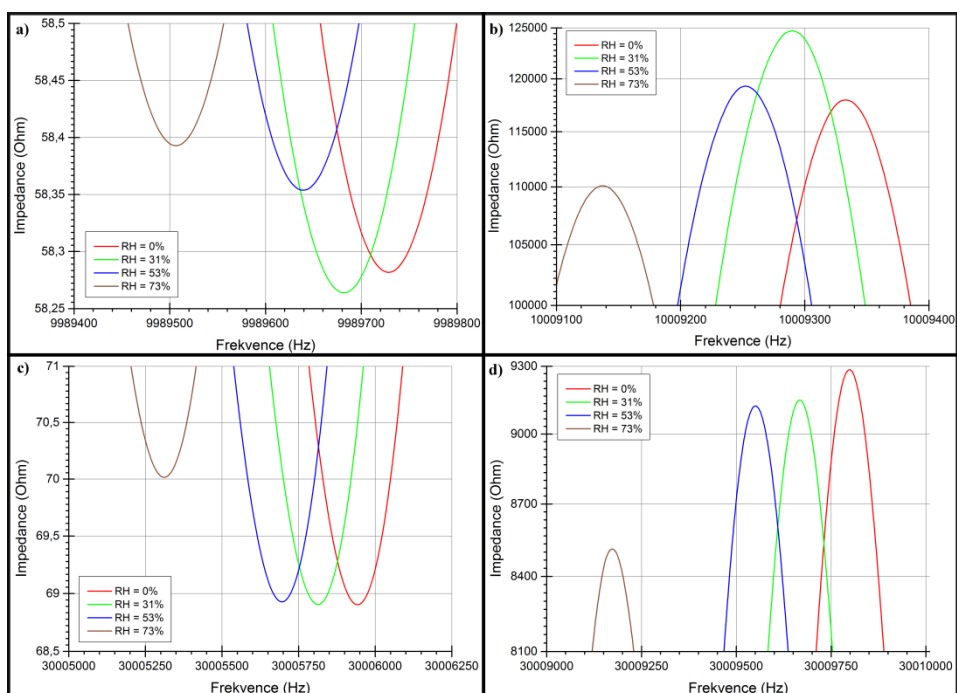
Příloha A.4: #114 NCD - Měření průtoku N_2 na 10 MHz - a) Sériová rezonance; Měření vlhkosti na 10 MHz - b) Sériová rezonance; Měření těkavých látek na 10 MHz - c) Sériová rezonance; Měření těkavých látek na 30 MHz - d) Paralelní rezonance



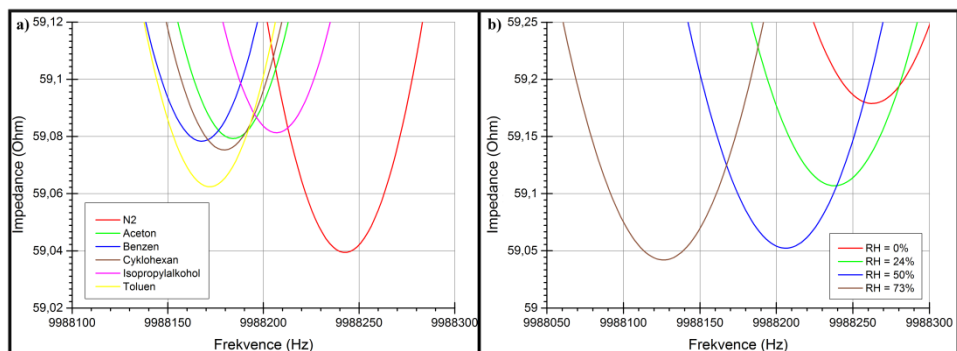
Příloha A.5: #111 CNT - Měření NH_3 na 30 MHz - a) Sériová rezonance; Měření těkavých látek na 30 MHz - b) Paralelní rezonance; Měření vlhkosti na 30 MHz - c) Sériová rezonance, d) Paralelní rezonance



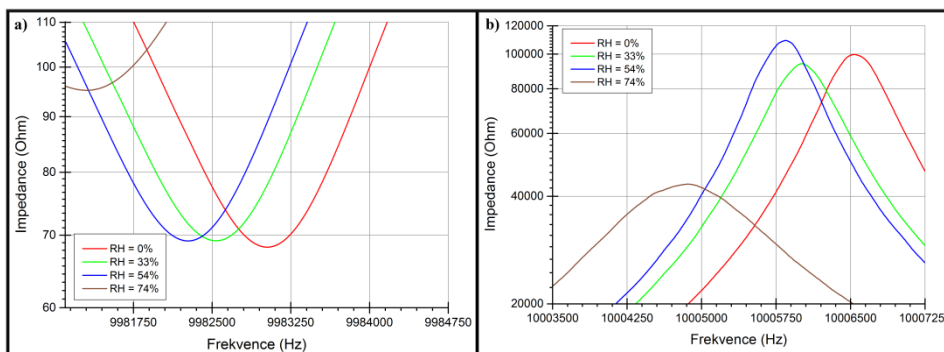
Příloha A.6: #701 Grafen - Měření vlhkosti na 10 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance



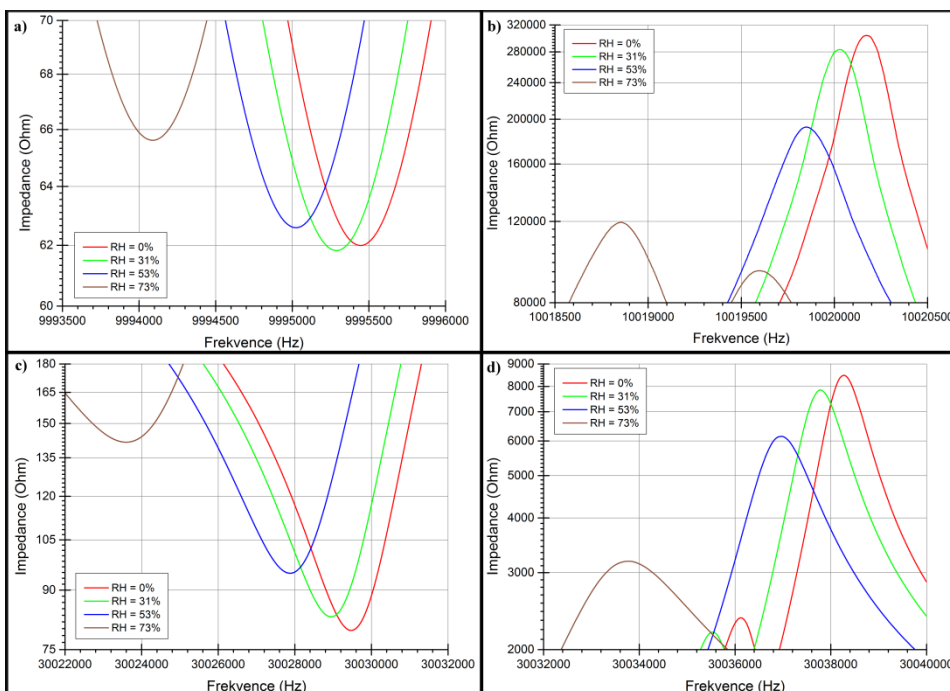
Příloha A.7: #117 ZnO - Měření vlhkosti na 10 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance;
Měření vlhkosti na 30 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance



Příloha A.8: #115 SnO₂ - Měření těkavých látek na 10 MHz - a) Sériová rezonance;
Měření vlhkosti na 10 MHz - b) Sériová rezonance

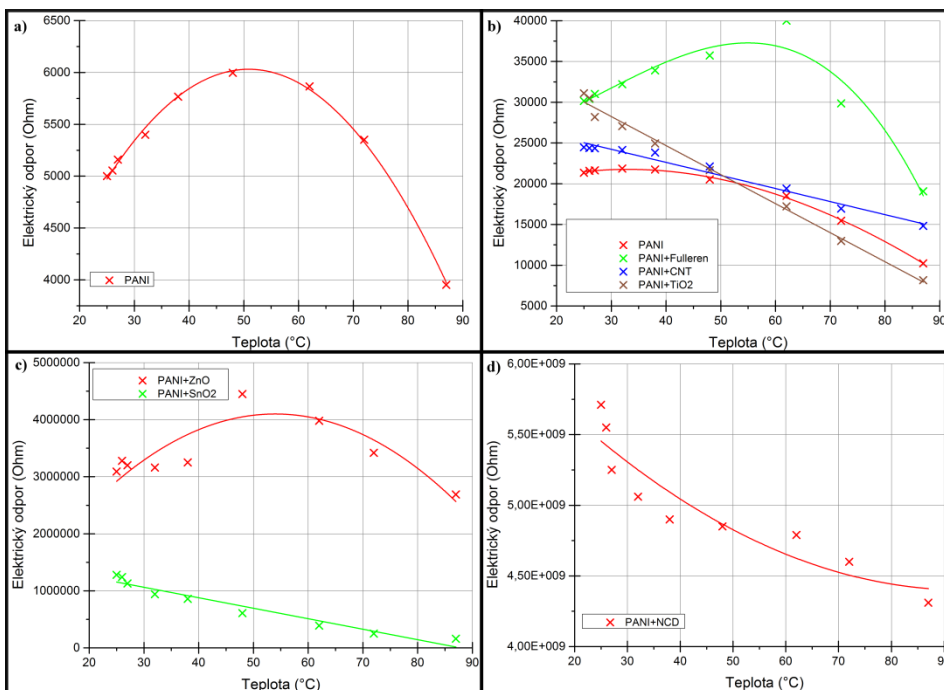


Příloha A.9: #302 PANI - Měření vlhkosti na 10 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance

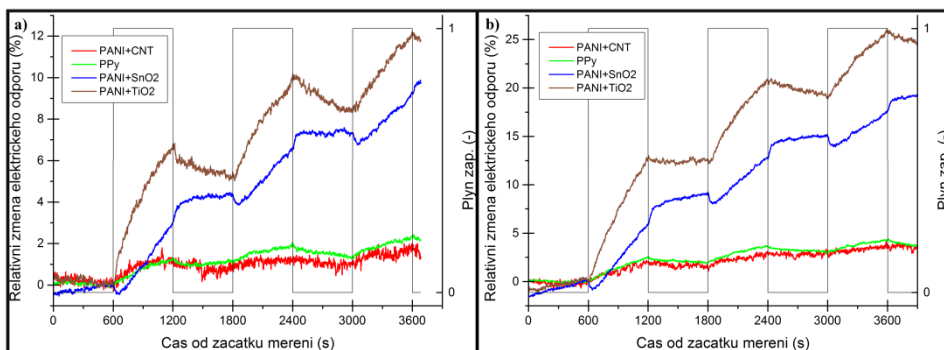


Příloha A.10: #116 Ftalocyanin - Měření vlhkosti na 10 MHz - a) Sériová rezonance, b) Paralelní rezonance; Měření vlhkosti na 30 MHz - c) Sériová rezonance, d) Paralelní rezonance

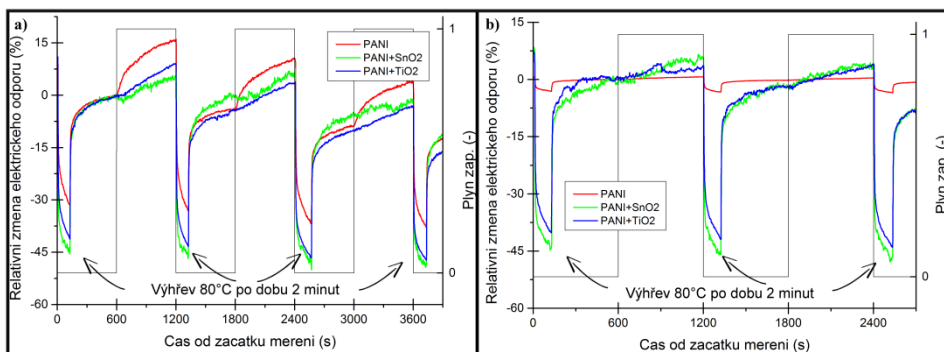
Příloha B: Měření vodivostních senzorů (platform)



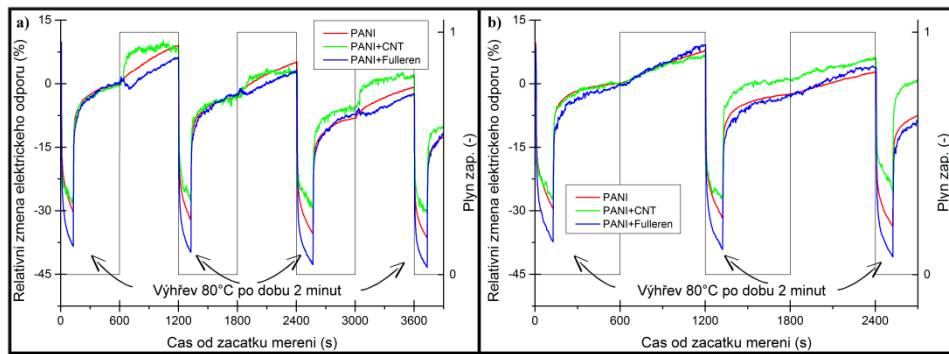
Příloha B.1: Vodivostní platforma #3 a #4 teplotní závislost elektrického odporu - a) PANI, b) PANI, PANI+TiO₂, PANI+CNT a PANI+ Fulleren, c) PANI+ZnO a PANI+SnO₂, d) PANI+NCD



Příloha B.2: Vodivostní platforma #2 - a) Měření CO₂ (1 250 ppm), b) Měření O₂ (50 000 ppm)



Příloha B.3: Vodivostní platforma #3 - a) Měření benzenu (27 834 ppm), b) Měření O₂ (100 000 ppm)



Příloha B.4: Vodivostní platforma #3 - a) Měření benzenu (27 834 ppm), b) Měření CO₂ (2 500 ppm)