

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA
ELEKTROTECHNICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

PLZEŇ, 2014

Ing. Michael Kroupa

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor
v oboru

Elektronika

Ing. Michael Kroupa

Organické materiály – Senzory par a plynů

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

Datum státní doktorské zkoušky: 23. listopadu 2011

Datum odevzdání práce: 18. 4. 2014

V Plzni, 2014

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně a použil jsem jen pramenů,
které cituji a uvádím v seznamu literatury.

V Plzni dne 18. 4. 2014

.....

Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli doc. Ing. Aleši Hamáčkovi, Ph.D. za odborné vedení mé práce, cenné rady v průběhu jejího zpracování a v neposlední řadě za přátelský přístup po celou dobu mého doktorského studia.

Mé poděkování patří i všem kolegům z Katedry technologií a měření. Spolupráce s nimi mi dovolila růst jak po odborné, tak i po lidské stránce.

Tato práce vznikla s podporou Evropského fondu regionálního rozvoje (ERDF) EU a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu č. CZ.1.05/2.1.00/03.0094: Regionální inovační centrum elektrotechniky (RICE).

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ZČU č. SGS-2012-026 „Materiálové a technologické systémy v elektrotechnice“

Anotace

Tato práce se zabývá využitím organických materiálů v elektronických součástkách, pozornost je věnována především organickým sensorům pro detekci chemických látek a vyhodnocením jejich odezvy. První část práce popisuje elektronické součástky, u nichž se používají organické materiály. V druhé části jsou popsány jednotlivé typy převodníků fyzikální veličiny na elektrickou, především pak jednotlivé části rezistivního senzoru s hřebenovým vzorem včetně technologických postupů pro jejich výrobu. Následující část je zaměřena na měřicí metody pro určení jednotlivých parametrů senzoru. Na základě experimentů byl syntetizován nový senzitivní organický materiál citlivý na páry organických rozpouštědel a byla navržena vhodná měřicí metoda. V závěru práce jsou uvedeny výsledky experimentů a jejich praktické využití.

Klíčová slova

organické vodivé materiály, organické tranzistory, solární články, zobrazovací jednotky, senzory, technologie rezistivního senzoru, měření elektrických parametrů, pyrroly, PEDOT, ftalocyaniny

Annotation

This paper deals with the organic materials and their use in electronic components. The main part is focused on organic sensors for detection of chemical substances and sensor response processing. The first part describes electronic components where the organic materials are used. The second part describes different types of converters for converting measured physical properties to the electrical characteristic; particular parts of resistive sensors with the interdigital structure are described in more detail, including the technology of their manufacture. The following part is focused on the measurement methods used for the detection of sensor's electrical parameters. The new organic material suitable for organic vapors detection was synthesized and adequate measurement method was chosen. The conclusion summarizes results of the experiments and the practical usage as sensor for organic vapors detection.

Keywords

organic conductive materials, organic transistors, solar cells, display devices, sensors, technology of resistive sensor, measurement of electrical parameters, pyrroles, PEDOT, phtalocyanines

Obsah

Obsah.....	5
Seznam symbolů a zkratek.....	7
A Obecná část.....	9
Cíle disertační práce.....	10
1 Organické materiály jako základ perspektivních součástek.....	11
1.1 Organické tranzistory.....	11
1.2 Solární články.....	12
1.3 Zobrazovací jednotky.....	14
1.4 Senzory.....	21
B Teoretická část.....	23
2 Senzory.....	23
2.1 Optoelektrické senzory.....	23
2.2 Akustické senzory.....	24
2.3 Kalorimetrické senzory.....	25
2.4 Kapacitní senzory.....	26
2.5 Rezistivní senzory.....	27
3 Struktura rezistivního senzoru s hřebenovým vzorem.....	30
3.1 Materiál substrátu.....	30
3.2 Metody vytváření elektrodových systémů.....	35
3.3 Elektrodové systémy.....	37
3.4 Materiály aktivní vrstvy a jejich parametry.....	40
4 Principy měření elektrických parametrů senzoru.....	47
4.1 Ohmova metoda.....	47
4.2 Srovnávací metoda.....	48
4.3 Výchylková metoda.....	49
4.4 Můstková metoda.....	52
4.5 Číslicová metoda.....	55
4.6 Integračně-komparační metoda.....	57
C Experimentální část.....	59
5 Návrh elektrodového systému.....	59
6 Návrh měřicího obvodu.....	61
6.1 Přepínače SW1, SW2.....	64
6.2 Kondenzátor C_N	65
6.3 Rezistor R_N	69
6.4 Odpor senzoru R_X	69
7 Návrh vhodné aktivní látky.....	72
7.1 Příprava sensorových elementů.....	72
7.2 Měření rychlosti odezvy a velikosti impedance sensorového elementu při skokové změně koncentrace analytu.....	72
7.3 Výsledky měření, závěr.....	76
8 Příprava sensorových elementů na bázi PEDOT:PSS.....	78
8.1 Porovnání elektrodových systémů.....	79
8.2 Expozice sensorového elementu různým koncentracím par.....	82
8.3 Výsledky měření, závěr.....	83
8.4 Měření křížové citlivosti.....	85
D Realizační část.....	88
9 Senzor pro detekci par a plynů.....	88

9.1	Senzorový element	88
9.2	Vyhodnocovací elektronika.....	89
9.3	Měření expozice senzorového elementu	90
	Závěr.....	92
	Zhodnocení cílů.....	93
10	Seznam použité literatury	94
	Seznam publikací autora	103
	Publikace vztahující se k předmětu disertační práce.....	103
	Publikace nevztahující se k předmětu disertační práce	105
11	Přílohy	107
11.1	Příloha 1 – Odezva senzorových elementů na expozici vodní párou a parami organických rozpouštědel (aceton, etanol, toluen).....	107
11.2	Příloha 2 – Porovnání odezvy na páry organických rozpouštědel syntetizovaných suspenzí PEDOT:PSS	109

Seznam symbolů a zkratk

AMOLED	Active matrix OLED, OLED displej s aktivní maticí
<i>C</i>	Kapacita, kapacitor
CRT	Cathode ray tube, katodová trubice
EIL	Electron injection layer, vrstva vstříkující elektrony
EML	Emission layer, emisní vrstva
ETL	Electron transport layer, vrstva přenášející elektrony
<i>f</i>	Kmitočet
<i>G</i>	Vodivost
HOMO	Highest occupied molecular orbital, nejvyšší obsazený molekulový orbital
HIL	Hole injection layer, vrstva vstříkující kladné díry
HTL	Hole transport layer, vrstva přenášející kladné díry
Ink-Jet	Tisková metoda nanášení vrstev
ITO	Indium-tin oxide, In ₂ O ₃ dopovaný SnO ₂
<i>L</i>	indukčnost, induktor
LCD	Liquid crystal display, displej s tekutými krystaly
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital, nejnižší neobsazený molekulový orbital
MOSFET	Metal oxide semiconductor field effect transistor, tranzistor řízený elektrickým polem
OFET	Organic field effect transistor, organický tranzistor řízený elektrickým polem
OLED	Organic light emitting diode, organická dioda emitující světlo
OTFT	Organic thin film transistor, organický tenkovrstvý tranzistor
OVPD	Organic vapor phase deposition, napařování organických materiálů
<i>R</i>	Odpor, rezistor
RFID	Radio frequency identification, identifikace pomocí rádiových vln
SMD	Surface Mount Device, zařízení pro povrchovou montáž
Spin coating	Metoda nanášení vrstev pomocí rotačního lití
<i>SS</i>	Stejnoseměrný
<i>ST</i>	Střídavý
TFT	Thin film transistor, tenkovrstvý tranzistor
TN	Twisted nematic, cholesterická struktura

U	Napětí
V	Objem látky (dm ³)
VTE	Vacuum Thermal Evaporation, vakuové naprašování
X	Reaktance
Z	Impedance
φ	Fázový posun
λ	Vlnová délka
ε	Permitivita
ω	Úhlová frekvence
η	Účinnost

A Obecná část

V počátku vývoje elektronických součástek byly používány jako vodiče a polovodiče především anorganické materiály díky svým dobře známým parametrům. Organické materiály byly využívány jako izolační materiály (dielektrika, pouzdra součástek, zalévací hmoty). První náznak možnosti využití organických materiálů pro vedení elektrického proudu přišel v roce 1950 objevem polovodivých vlastností naftalínu a antracénu v krystalickém stavu. Dalším milníkem na cestě k využití organických materiálů byl rok 1970, kdy došlo k objevu vodivosti podobné vodivosti vznikající v kovech. Od toho roku byly vyrobeny a prozkoumány elektrické vlastnosti velkého množství organických materiálů a možnosti jejich uplatnění v elektronice [1].

V současné době lze organické materiály rozdělit do dvou hlavních skupin, a to na vodivé a nevodivé. Vodivé materiály lze dále členit na materiály s vlastní vodivostí a materiály s nevlastní vodivostí. Materiály s nevlastní vodivostí využívají částičky anorganické vodivé nebo polovodivé látky rozptýlené v organickém materiálu. Tyto částičky slouží k dosažení vhodných elektrických vlastností materiálu. Organická látka zde slouží jako pojivo zajišťující vhodné fyzikální a mechanické vlastnosti, sama o sobě se nepodílí na vedení elektrického proudu. Tato skupina organických materiálů umožňuje dosažení požadovaných parametrů materiálu, nicméně elektrické vlastnosti těchto materiálů se dají odvodit z vlastností použitého kovu, které jsou dobře známé. Skupina materiálů s vlastní vodivostí obsahuje molekuly podílející se přímo na elektrické vodivosti materiálu. Tato vodivost se odlišuje především způsobem přenosu náboje materiálem. U vodivých anorganických materiálů dochází k přenosu elektronu díky jeho přesunu mezi vodivostními pásy atomů, narozdíl od toho vodivost organického materiálu vzniká pomocí místní delokace náboje v molekule a jeho následným pohybem napříč molekulou [2], [3].

Cíle disertační práce

Cílem disertační práce je aplikace získaných praktických poznatků v organické elektronice k rozšíření oblasti využití organických materiálů pro senzory par a plynů. Teoretická část práce se zabývá využitím organických materiálů v elektrotechnice se zaměřením na senzory par a plynů. Senzor je analyzován z hlediska materiálů použitých pro jeho jednotlivé části, dále je zkoumána metoda použitelná pro jeho měření.

Cíl 1) Na základě rešeršní činnosti v oblasti aktivních organických materiálů pro sensorové vrstvy vybrat materiály s odlišnými parametry, jejichž vlastnosti budou dále zkoumány.

Cíl 2) Provést experimentální depozici roztoků vybraných látek na různé elektrodové systémy a určit nejvhodnější substrát, materiál elektrod a organickou aktivní látku pro další experimenty.

Cíl 3) Na základě teoretického rozboru měřicích metod vybrat vhodnou metodu pro prověření elektrických vlastností sensorových elementů.

Cíl 4) Provéřit elektrickou odezvu sensorových elementů při změně okolní atmosféry a na základě výsledků určit vhodný materiál, který bude použit pro vytvoření senzoru.

Cíl 5) Provést optimalizaci vyhodnocovací elektroniky tak, aby byl senzor prakticky využitelný.

1 Organické materiály jako základ perspektivních součástek

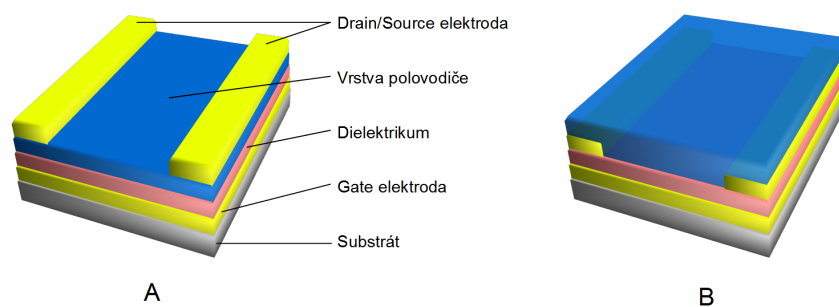
1.1 Organické tranzistory

Jedná se o třívývodové součástky, principiálně vycházející z funkce anorganického unipolárního tranzistoru řízeného elektrickým polem (MOSFET), označují se zkratkou OFET. Podle umístění elektrod ve struktuře lze organické tranzistory rozdělit do dvou základních skupin (viz. Obr. 1-1):

- s elektrodami source a drain na povrchu struktury
- s elektrodami source a drain uvnitř struktury

Umístění elektrod na povrchu materiálu umožňuje lepší rozložení elektrického pole v tranzistoru, je však technologicky obtížnější po depozici polovodivé vrstvy vytvořit elektrody drain a source. Umístěním těchto elektrod přímo na dielektrikum získáme strukturu, na níž je možno některou z plošných nanášecích metod vytvořit polovodivou vrstvu. Tento postup je méně technologicky náročný, používá se při laboratorních testech potencionálních látek pro polovodivé organické vrstvy [54], [67].

Základem struktury je substrát vyrobený z křemíku, skla nebo plastové fólie. Na substrátu je vytvořena gate elektroda ze zlata, hliníku nebo platiny, ta je dále pokryta dielektrikem. Mezi nejpoužívanější látky dielektrické vrstvy patří SiO_2 , parylen-C, polymethyl-metakrylát a polyimid. Poslední vrstvy tranzistoru jsou tvořeny polovodivým kanálem z organického materiálu spolu s drain a source elektrodami. [63], [64], [65], [66], [67].

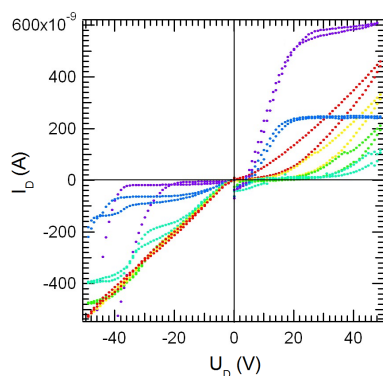


Obr. 1-1: Struktura organického tranzistoru FET [54], [63]

a) S drain a source elektrodami na povrchu b) S elektrodami drain a source uvnitř struktury

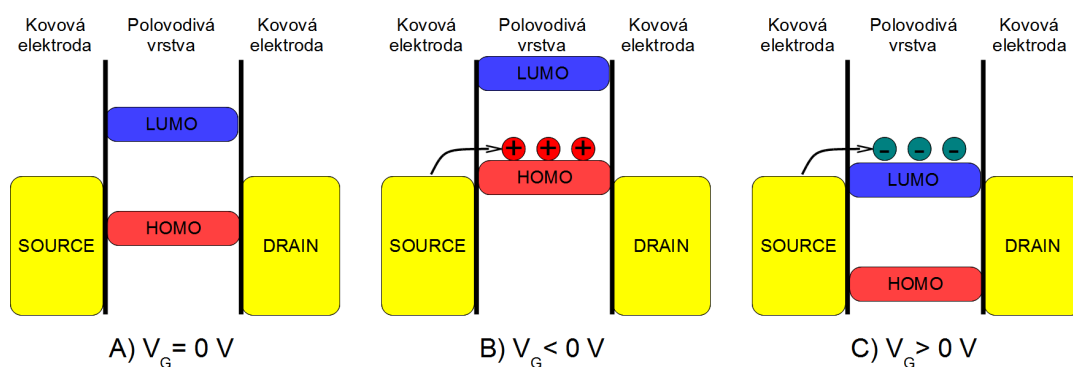
Pentacen nebo thiopheny jsou organické materiály s vlastnostmi polovodiče typu p používané pro vytvoření vodivého kanálu. Materiály s čistou vodivostí typu n se nevyskytují příliš často, převážně se jedná o deriváty perylenu nebo fullerenu. Některé z materiálů mají oba typy vodivosti; při jejich použití vzniká ambipolární tranzistor. Přivedením kladného

napětí na gate elektrodu vznikne v okolí dielektrika vodivý kanál typu n , díky tomu může procházet proud mezi drain a source elektrodami. Přivedením záporného napětí vzniká naopak vodivý kanál typu p obsahující kladné díry (viz. Obr. 1-3). Ambipolární tranzistor je náročný především na volbu materiálu elektrodového systému, neboť musí být schopen injektovat do polovodiče oba typy náboje (kladné díry i volné elektrony) [64], [65], [66], [68].



Obr. 1-2: Výstupní charakteristika ambipolárního tranzistoru [70]

Organické tranzistory našly v současné době využití u displejů z tekutých krystalů v podobě OTFT tranzistorů a RFID technologií, elastická forma OFET tranzistoru se využívá u senzorů tlaku a krutu. Nezapouzdřená struktura tranzistoru exponuje organickou vrstvu okolnímu prostředí, díky tomu se dá použít jako senzor par a plynů označovaný jako chemfet. V odvětvích výkonové elektroniky nebo ve vysokofrekvenční technice je zatím využití omezeno, kvůli nižší pohyblivosti nosičů náboje a nízkým hodnotám proudů mezi drain a source elektrodami. Čistý monokrystalický křemík vykazuje pohyblivost náboje $1300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, zatímco organické materiály dosahují pohyblivosti do $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [54], [63], [67], [69].

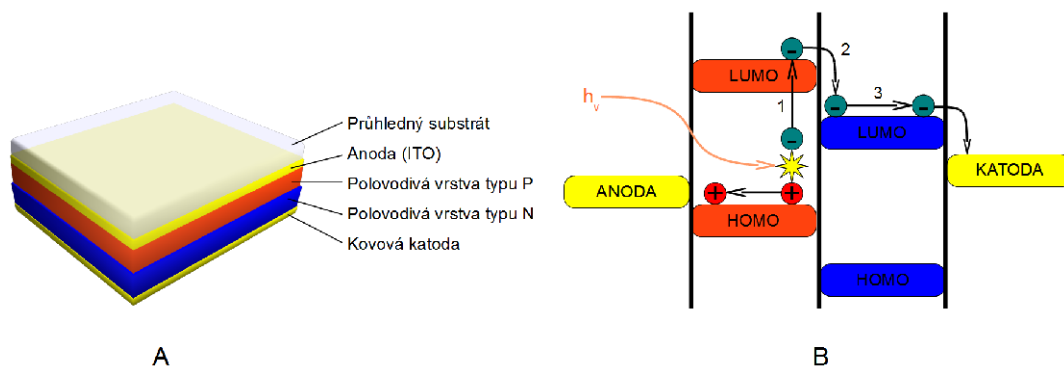


Obr. 1-3: Princip funkce ambipolárního tranzistoru [66]

1.2 Solární články

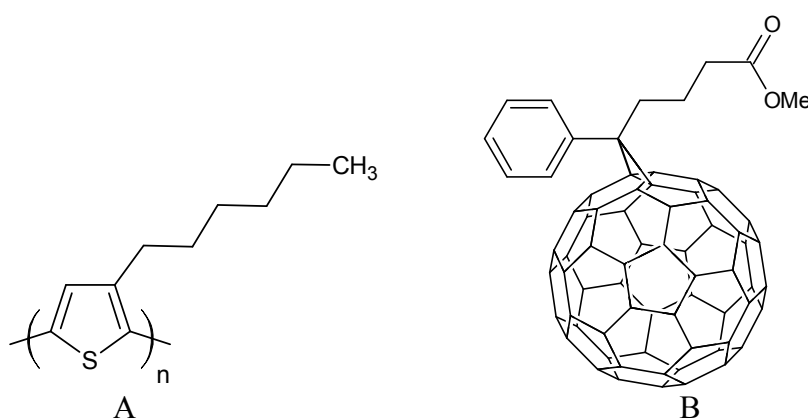
Navzdory nestabilitě většiny organických látek, při působení specifických vlnových délek světla a vysoké teploty, se můžeme s organickými materiály setkat i u solárních článků.

Narozdíl od anorganických solárních článků, u nichž je základem monokrystalický nebo polykrystalický křemík, je možné vyrobit ohebný solární článek. Základem pro jeho vytvoření je průhledný ohebný substrát, na jehož povrchu je nanesena vrstva ITO sloužící jako anoda (Obr. 1-4a). Aktivní vrstvy tvoří polovodivá vrstva typu *p* a polovodivá vrstva typu *n*. Pro vytvoření vrstvy typu *p* lze použít dopovaný pentacen, deriváty thiophenu nebo ftalocyaniny. Vrstva typu *n* je složena z derivátů fullerenu [55], [56], [57], [58], [61]. Struktury nejčastěji používaných látek jsou vidět na Obr. 1-5.



Obr. 1-4: Organický solární článek [55], [56], [58], [62] a) Struktura, b) Princip funkce

Principem funkce solárního článku je přeměna energie ve formě fotonu na elektrickou energii. Foton projde substrátem i tenkou průsvitnou vrstvou ITO. V polovodivé vrstvě typu *p* dojde přijmutím fotonu k excitaci elektronu z valenčního pásu přes zakázaný pás do vodivostního pásu. Elektron má dostatečnou energii a volně přejde do vodivostního pásu *n* vrstvy, kde je dále odveden na katodu. Kladná díra v *p* vrstvě je odvedena směrem k anodě. [55], [56]



Obr. 1-5: Nejčastěji používané polymery pro vytvoření vrstev [55], [56], [62]

a) Vrstva typu *p*: P3HT - Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

b) Vrstva typu *n*: PCBM - [6,6]-phenyl-C61-butyrlic acid methyl ester

U solárních článků je nejdůležitější jeho účinnost, která je dána vzorcem [60]:

$$\eta_e = \frac{P_{MAX}}{P_{IN} \cdot A_C} \cdot 100 [\%] \quad (1-1)$$

kde

P_{MAX} (mW) maximální dodávaný výkon v zatěžovací charakteristice

P_{IN} (mW.cm⁻²) intenzita dopadajícího světla

A_C (cm²) plocha aktivního povrchu článku

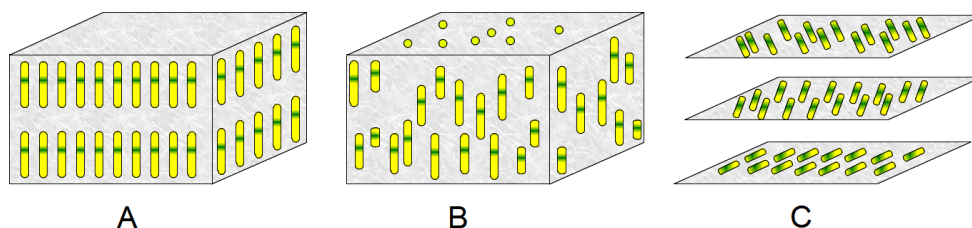
Při standardních měřeních je $P_{IN}=100$ mW, tato hodnota odpovídá intenzitě slunečního záření v den rovnodennosti na rovníku ve sluneční poledne při jasné obloze. Účinnost je vztahována k jednomu cm² ($A_C=1$ cm²). Účinnost organických solárních článků se pohybuje v řádu 1 až 6 %. Komerčně dostupné anorganické solární články jsou schopné dosáhnout 5 až 17% účinnosti, v krajních případech až 40 % při použití drahých extrémně čistých materiálů, toxických sloučenin a krystalických mřížek bez vad. Při současném tempu vývoje je odhadováno možné zlepšení účinnosti organických solárních článků alespoň na 10 %. Mezi hlavní výhody, díky nimž se výzkum zabývá organickými solárními články, je možnost vytvoření ohebného solárního článku a méně náročná levnější výroba [55], [56], [60], [61], [62].

1.3 Zobrazovací jednotky

Jejich vznik byl podnícen požadavkem vizualizace výstupu elektronických zařízení, ať už analogových nebo digitálních. Mezi nejstarší zobrazovací jednotky patří CRT obrazovky. Jejich objev započal již v roce 1869 objevem luminoforu, následovaný objevem katodové trubice v roce 1897. První černobílý model CRT obrazovky se objevil na světě v roce 1926, barevná varianta vznikla o dva roky později.

O něco později, než byla objevena první součást CRT obrazovky, dochází k prvním objevům směřujícím k vývoji obrazovky z tekutých krystalů označovaných jako LCD. V roce 1877 došlo k objevu látek se schopnostmi polarizovat světlo, jejich biologicko-fyzikálně-chemická podstata byla objevena v roce 1888 Friedrichem Reinitzerem. Od tohoto roku začíná intenzivnější výzkum v oblasti tekutých krystalů následovaný větším množstvím teoretických prací v tomto oboru. V roce 1922 publikoval výsledky svých experimentů Georges Freidel, kromě objevu polarizace krystalu rozdělil tekuté krystaly do několika skupin na smectické, nematické a cholesterické (chirální). První prototyp displeje se objevuje v roce 1968, následně je roku 1973 použit v prvních hodinkách s LCD displejem. Velký rozmach LCD technologií nastává až na přelomu 80. a 90. let s nástupem notebooků [27], [29].

Nejnovějším typem displejů jsou v současné době displeje založené na OLED technologii. Prvním krokem k vývoji tohoto typu displejů byl v roce 1950 objev elektroluminiscence v organických materiálech [25], [26].



Obr. 1-6: Struktura látek s kapalnými krystaly a) Hektická, b) Nematická, c) Cholesterická [28]

1.3.1 LCD displeje

LCD displeje lze dělit podle způsobu konstrukce, podsvícení nebo technologie do několika skupin.

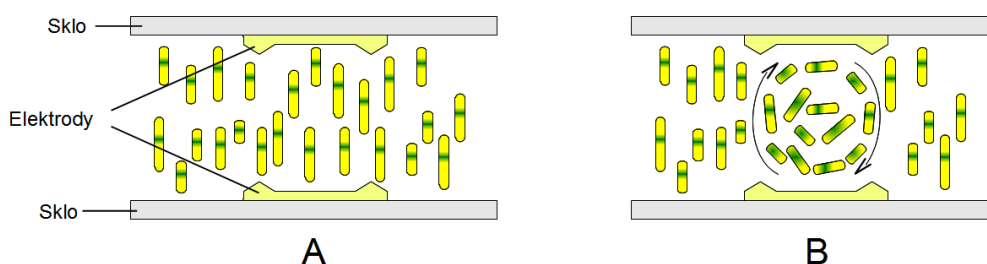
LCD displej může být podsvícen třemi způsoby:

- reflexní – k osvětlení je využito okolní světlo
- transmisivní – pro osvětlení je použito umělé osvětlení
- transreflexní – kombinace předchozích dvou způsobů

LCD technologie:

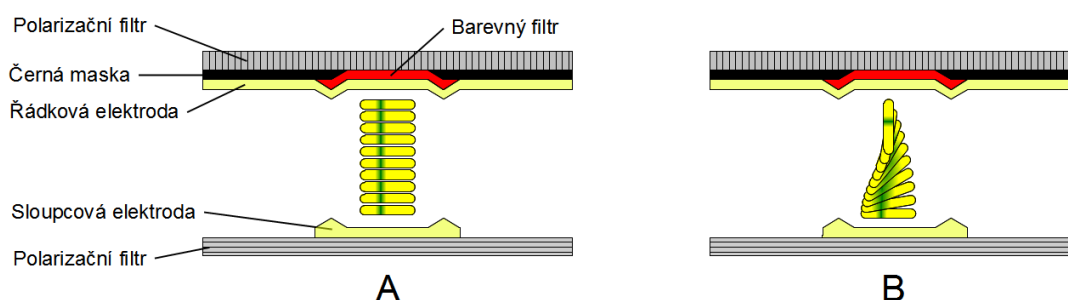
- Dynamic Scattering mode (DSM)
- Twisted Nematic (TN)
- In-plane switching (IPS)

Historicky nejstarším typem LCD displeje je struktura LCD-DSM. Tato struktura je tvořena nematickými tekutými krystaly umístěnými mezi dvěma vrstvami skla, na něž je napařen elektrodový systém. Za klidového stavu je struktura průhledná, při připojení napětí na elektrody vzniká v kapalině turbulentní proudění, které způsobí zakalení kapaliny (dynamický rozptyl). Kontrastní poměr mezi průhlednou a zakalenou kapalinou je přibližně 100:1, obnovovací frekvence obrazu se pohybuje v řádu 100 ms [28], [29].



Obr. 1-7: Struktura LCD-DSM a) Bez přiloženého napětí, b) S přiloženým napětím [28], [29]

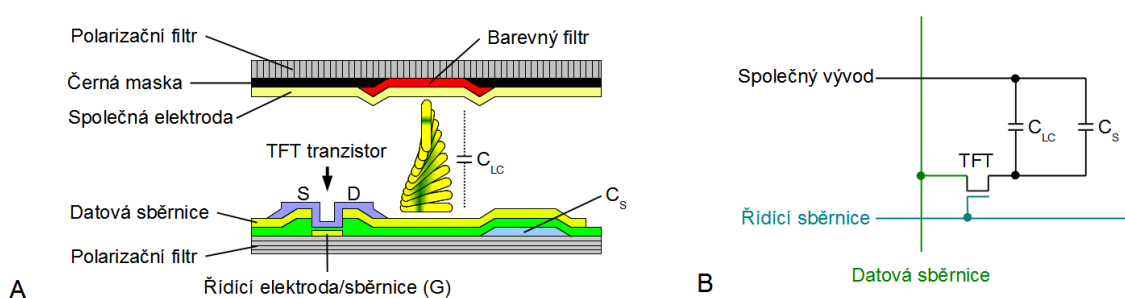
Dalším typem LCD displejů je LCD-TN. TN struktura se dělí na další dva poddruhy: aktivní a pasivní. Pasivní technologií byl vytvořen i první LCD displej, jeho struktura obsahuje matici řádkových a sloupcových vodičů, viz Obr. 1-8. Na každém z průsečíků je pomocí tekutých krystalů vytvořen jeden obrazový bod (pixel nebo sub-pixel). Elektrický potenciál přivedený na vodiče ovlivňuje přímo tekuté krystaly řídicí propustnost světla bodem [25], [27], [28].



Obr. 1-8: Struktura pasivního LCD-TN displeje a) S přivedeným napětím, b) Bez přivedeného napětí [37]

Struktura monochromatického displeje neobsahuje barevný filtr, zobrazená struktura pak odpovídá jednomu obrazovému bodu (pixelu). Barevný filtr se používá u barevných displejů, kdy se jeden pixel skládá celkem ze tří těchto struktur (sub-pixelů), přičemž každá z nich má jeden z filtrů: červená, modrá nebo zelená. Složením barev těchto tří sub-pixelů se vytvoří bod schopný zobrazit celou barevnou paletu.

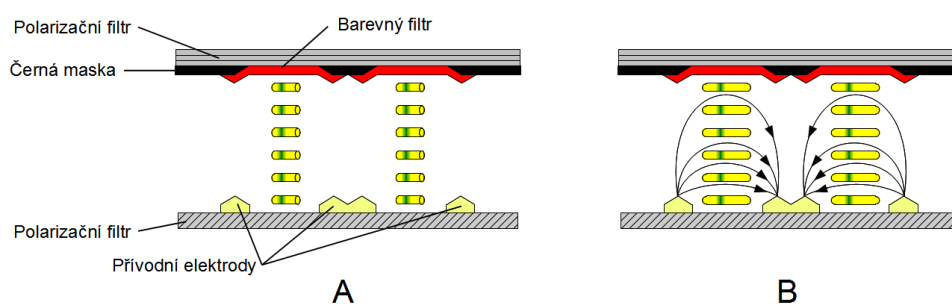
Aktivní LCD-TN technologie obsahuje navíc ve své struktuře tranzistor ovládající tekuté krystaly (TFT) a zachytávací kondenzátor (C_S).



Obr. 1-9: a) Struktura aktivního LCD-TN displeje, b) Schéma obvodového uspořádání [23]

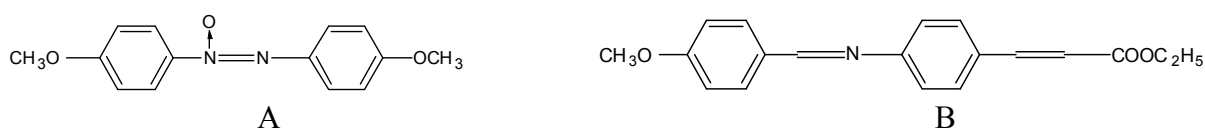
Třetí nejvíce používaný typ LCD displejů je IPS. Tento typ displejů vznikl jako nástupce typu TN. Mezi jeho hlavní přednosti patří možnost obsáhnutí větší plochy barevného gamutu a vyšší pozorovací úhly (téměř 180° vertikálně i horizontálně). Neboť je technologicky náročnější, jeho cena je o něco vyšší. Díky jeho vlastnostem je jeho použití směřováno do oblasti medicíny a profesionálních grafických studií. Displej se odlišuje

umístěním elektrod řídicích orientaci tekutých krystalů - všechny jsou umístěny na spodním substrátu. Zde jsou také umístěny dva TFT tranzistory řídicí obě části sub-pixelu. Použití smectické struktury tekutých krystalů a paralelní polarizace krystalů vzhledem k substrátu, umožňuje snížení úhlu natočení tekutých krystalů mezi neaktivním a aktivním stavem na 45° oproti displeji TN, kde je úhel natočení 90°. Polarizační filtry jsou mezi sebou navzájem natočeny také o 45°. Nutnost menšího natočení krystalů k dosažení aktivního stavu se pozitivně odráží na době odezvy jednotlivých bodů. Menší nevýhodou tohoto typu displejů je přítomnost dvou TFT tranzistorů pro ovládání jednoho sub-pixelu – tím dochází ke zmenšení aktivní plochy displeje, čímž se zmenší prostup světla strukturou. Menší prostup světla lze kompenzovat silnějším zdrojem světla [31], [32], [33], [34], [35], [36].



Obr. 1-10: Struktura LCD-IPS displeje a) Bez přivedeného napětí, b) S přivedeným napětím [31], [36]

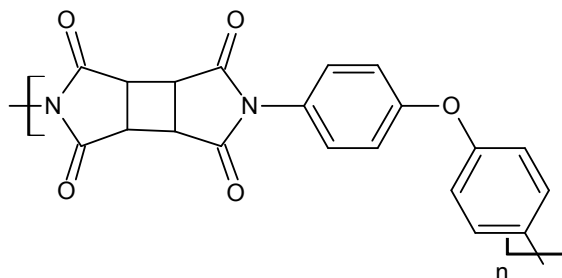
Materiály použité při konstrukci LCD displejů jsou anorganického i organického původu. Tekuté krystaly jsou organického původu, nejčastěji se používá p-azoxyanisol nebo ethylester p-anisalaminoskořicové kyseliny, jejich struktura je zobrazena na Obr. 1-11 [30], [29].



**Obr. 1-11: Chemická struktura tekutých krystalů
a) p-azoxyanisol, b) ethylester kyseliny p-anisalaminoskořicové**

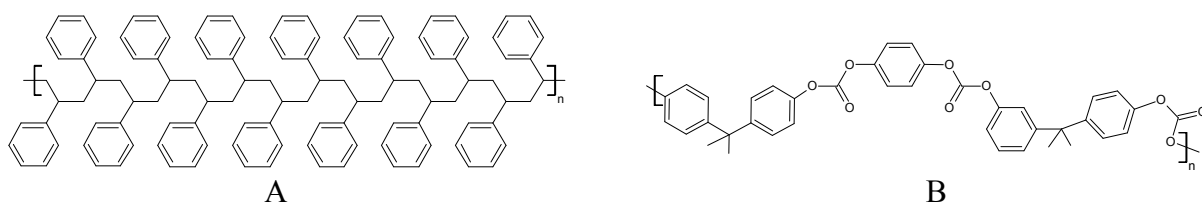
Na povrchu obou substrátů, které obklopují tekuté krystaly, jsou přítomny deriváty polyimidů. Struktura jedné z používaných látek je zobrazena na Obr. 1-12. Tyto látky se váží slabými Van der Waalsovými silami na povrch substrátu a zajišťují hydrofobnost tekutých krystalů k jeho povrchu. Zároveň tato vrstva obnovuje orientaci tekutých krystalů během jejich vypnutého stavu. Po jejich nanesení je potřeba dát vrstvě jednotnou směrnost molekul, to se provádí jednosměrným mechanickým leštěním povrchu. Tato metoda je méně používaná, neboť může docházet k chybám ve struktuře nebo elektrostatickým výbojům, které mohou poškodit strukturu látky. U většiny polymerů se používá nasměrování molekul pomocí

polarizovaného ultrafialového záření. Materiál elektrodového systému je tvořen tenkou vrstvou ITO skládající se z látky In_2O_3 dopované SnO_2 , (90 % In_2O_3 , 10 % SnO_2). TFT tranzistor je tvořen vrstvou CdSe [29], [30].



Obr. 1-12: Jeden z derivátů polyimidů používaných pro zarovnávací vrstvy

Většina displejů má úzké pozorovací úhly, to je způsobeno především nematickou strukturou tekutých krystalů a polarizátory světla. Pro dosažení pozorovacích úhlů udávaných u běžných LCD displejů (většinou okolo 170° vertikálně a 170° horizontálně) se za polarizační filtr umísťuje rozptylový filtr složený z taženého polystyrenu nebo polykarbonátu. Jejich struktura je znázorněna na Obr. 1-13 [29], [30].



Obr. 1-13: Chemická struktura rozptylových filtrů a) polystyrenu, b) polykarbonátu

1.3.2 OLED displeje

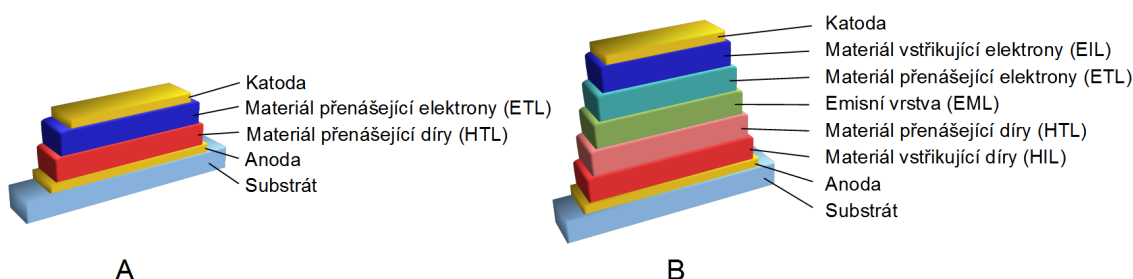
Zkratka OLED je tvořena počátečními písmeny výrazu „Organic Light Emitting Diode“ – organická dioda emitující světlo. Princip tohoto typu displeje je založen na podobném principu jako anorganická svítivá dioda LED. Materiály přechodu P-N, na němž dochází u LED k zářivému přechodu, jsou nahrazeny dvěma nebo více organickými materiály připomínajícími svými elektrickými vlastnostmi polovodič typu n, p, p+ nebo n+ [41].

Dvouvrstvá OLED struktura, zobrazená na Obr. 1-14a, je tvořena substrátem ze skla, průhledného plastu případně flexibilní fólie. Na tomto substrátu je vakuově napařena anoda z ITO, na níž je postupně vytvořena vrstva s vodivostí typu *p* označená jako HTL, a vrstva s vodivostí typu *n* označená jako ETL. Na povrchu vrstvy ETL je katoda z hliníku popř. vápníku. ETL vrstva podporuje vstřikování elektronů z kovové elektrody a jejich transport materiálem, podobně je tomu tak u vrstvy HTL - zde se jedná o kladné díry. K rekombinaci

dochází na hranici ETL a HTL. Prakticky existují dvě varianty v závislosti na vrstvě, ve které dojde k rekombinaci (ETL nebo HTL). Během rekombinace dochází k emisi viditelného záření. Barva emitovaného záření je ovlivněna materiálem, v němž dochází k rekombinaci [42], [44].

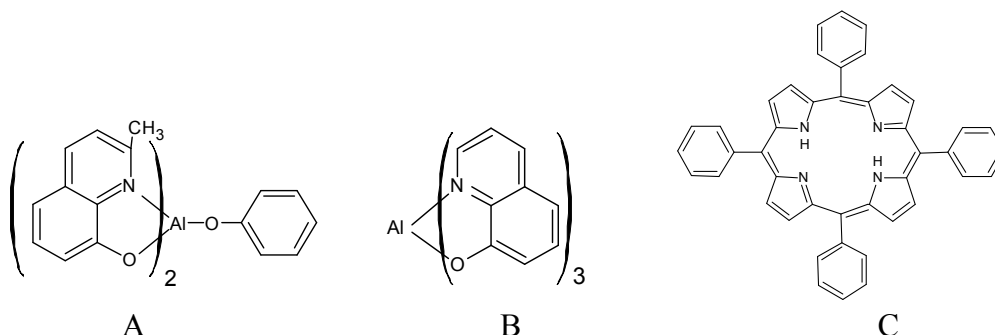
Mimo dvouvrstvou strukturu existuje i struktura pětivrstvá, viz Obr. 1-14B. Oproti dvouvrstvé struktuře jsou zde navíc vrstvy:

- emisní vrstva (EML) s vlastní vodivostí
- vrstva vstříkující elektrony (EIL), chováním se podobá polovodiči s nevlastní vodivostí n+
- vrstva vstříkující díry (HIL), která se chováním podobá polovodiči s nevlastní vodivostí p+



Obr. 1-14: Struktura OLED displeje a) dvouvrstvá [42], b) pětivrstvá [43], [48]

Díky samostatné emisní vrstvě lze snadno selektivní depozicí vytvářet jednotlivé sub-pixely s různou vlnovou délkou vyzařovaného světla. Emisní vrstva může být složena pouze z látky emitující potřebnou vlnovou délku světla, nebo lze vytvořit kompozit sloučením látky emitující spektrum vlnových délek s fluorolumiscenčním filtrem převádějícím vyzařované spektrum na požadovanou vlnovou délku [42], [44]. Struktury nejčastěji používaných látek pro emisní vrstvu jsou na Obr. 1-15.

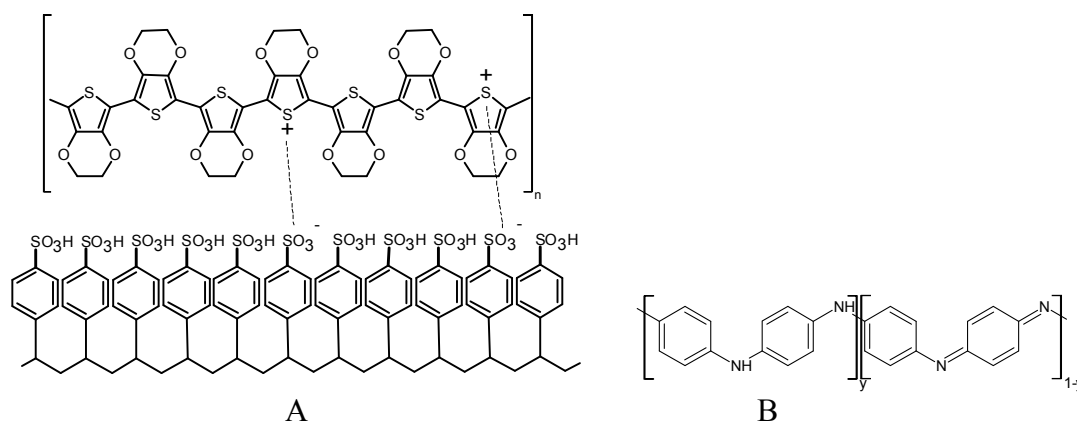


Obr. 1-15: Struktury látek pro emisní vrstvu s různým emisním spektrem
a) modrá, b) zelená, c) červená [49]

Tloušťka jednotlivých organických vrstev se pohybuje v řádu desítek nanometrů. Jednotlivé vrstvy lze nanášet několika způsoby [38]:

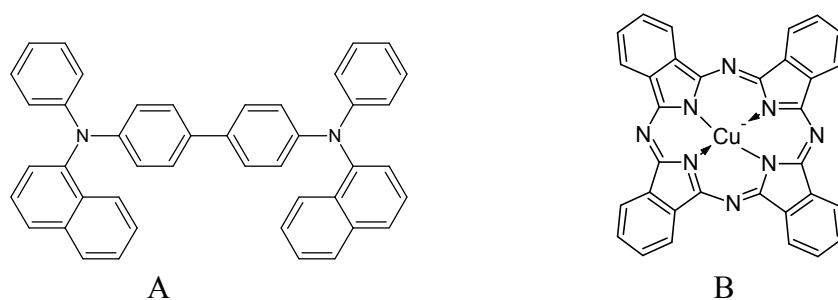
- vakuové napařování (VTE)
- napařování organických materiálů (OVDP)
- tiskové metody (Ink-Jet)
- rotační lití (Spin coating)

Nejpoužívanějšími materiály pro vytvoření vrstvy HIL je polyanilin, PEDOT:PSS případně jejich deriváty, struktura je uvedena na Obr. 1-6 [40], [45].



Obr. 1-16: Chemická struktura materiálů HIL vrstvy a) PEDOT:PSS, b) Polyanilin

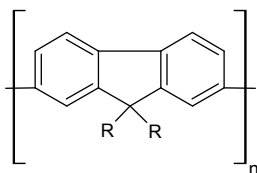
Nejčastější materiály pro vrstvu HTL je sloučenina NPB a ftalocyanin mědi. Kromě nich existuje celá škála dalších uvedených v [44], [46].



Obr. 1-17: Chemická struktura látek používaných v HTL vrstvě OLED displejů

a) N,N'-Di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamin (NPB), b) Ftalocyanin mědi

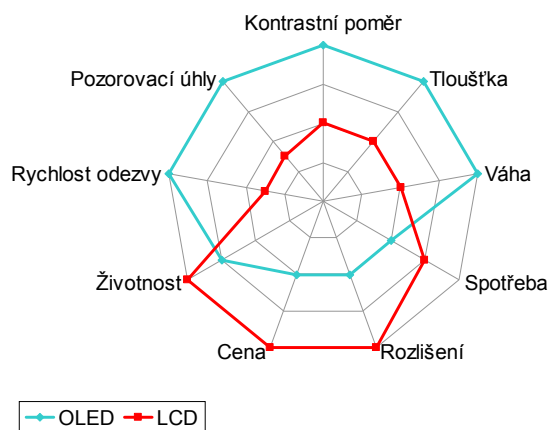
Mezi materiály pro vytvoření vrstvy ETL patří Alq3 (viz. molekulová struktura na Obr. 1-15b), polyfluoren (Obr. 1-18) a další komplexnější sloučeniny uvedené v [39]. EIL vrstva se používá zřídka, většinou se zvolí vhodný materiál katody, čímž odpadá nutnost vytváření této vrstvy. V případech, kdy je potřeba vrstvu vytvořit, se používá Alq3 sloužící u některých OLED struktur jako ETL popř. EML vrstva [47], [52].



Obr. 1-18: Chemická struktura polyfluorenu

Struktura OLED displejů byla, podobně jako u LCD displejů, vylepšena pomocí TFT tranzistorů, takto vytvořený displej se nazývá AMOLED (Active Matrix OLED). Tento typ displejů je v současné době nejvíce používaný především v menších mobilních zařízeních.

LCD a OLED technologie mají odlišné vlastnosti, proto se jejich použití v některých oblastech liší. V zobrazovacích jednotkách, u nichž je stěžejní věrnost a zachování barev, se používají displeje LCD-IPS. V zařízeních, kde chceme dosáhnout vysokého rozlišení zároveň s nízkou cenou, se uplatní LCD-TN (typicky notebooky, MP4 přehrávače, televize, monitory). Spotřební elektronika, u níž musíme brát ohled na spotřebu, úsporu místa či váhu, je ideální cílovou skupinou pro OLED displeje. Zmíněné vlastnosti shrnuje Obr. 1-19. Životnost OLED displejů je omezena především nižší životností modré barvy v OLED displejích. Životnost běžného LCD monitoru je přibližně 60 tisíc hodin, životnost modré barvy OLED displeje je v průměru 4 tisíce hodin [24], [50], [51].



Obr. 1-19: Porovnání LCD a OLED displejů [24]

1.4 Senzory

V současné době složitých technologických procesů, sloužících pro výrobu přístrojů, zařízení a chemických sloučenin, se používají různé chemické reakce. Tyto reakce produkují kromě žádaného produktu také vedlejší produkty v pevné, kapalně nebo plynné fázi. Některé z vedlejších produktů mohou být zdraví škodlivé, a proto je třeba dbát na jejich správné zpracování a případné skladování. Samozřejmostí při práci s těmito látkami je řízená ventilace, která bezpečně zajistí správný odvod, filtraci nebo přeměnu případných vedlejších

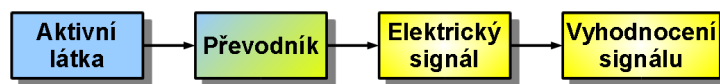
produktů, které by se mohly uvolňovat při reakci. Kromě plynných produktů se mohou uvolňovat do ovzduší také páry kapalných látek (odpařováním) a pevných látek (sublimací). Pro dodržení správné kvality ovzduší je potřeba jeho stav neustále monitorovat na výskyt koncentrace škodlivých produktů. Někdy je nezbytné monitorovat, kromě stavu ovzduší v místnosti, také bezprostřední okolí daného člověka, jedná se zejména o členy zásahových jednotek, kteří vyjíždějí k různým případům požárů a úniků chemických látek.

Pro monitorování stavu okolního prostředí se používají senzory par a plynů. Můžeme je rozčlenit dle různých kritérií. Při posuzování sensorů z hlediska indikace přítomnosti vybrané látky existují dvě nejvýznamnější skupiny: senzory detekující překročení určité hladiny a senzory indikující koncentraci látky v ovzduší. Senzory lze dále rozdělit podle použitých materiálů na senzory, jejichž aktivní vrstva je tvořena anorganickými sloučeninami a na senzory s aktivní vrstvou složenou z organických materiálů. Další možností rozdělení je podle typu převodníku fyzikální veličiny na veličinu elektrickou, tímto rozdělením se podrobně bude věnovat následující kapitola.

B Teoretická část

2 Senzory

„Senzor je funkční prvek tvořící vstupní blok měřicího řetězce, který je v přímém styku s měřeným prostředím“ [99]. Většina senzorů obsahuje aktivní látku reagující na analyt (konkrétní látka, jejíž přítomnost nebo koncentraci lze detekovat) změnou některých svých fyzikálních vlastností. Pro vyhodnocení dané změny je potřeba nejprve fyzikální změnu převést na elektrický signál pomocí převodníku (Obr. 2-1). Dále je elektrický signál zpracován a vyhodnocen pomocí elektroniky.



Obr. 2-1: Obecné schéma senzoru

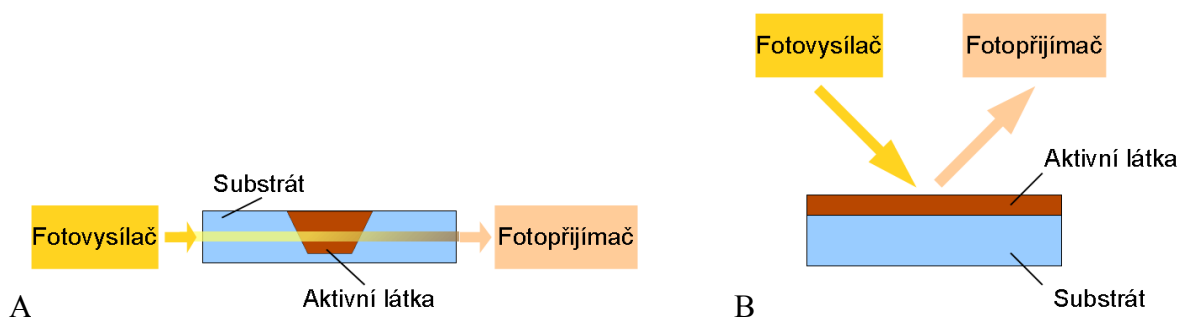
Na základě typu převodníku lze senzory rozdělit do několika základních kategorií:

- optoelektrické
- akustické
- kalorimetrické
- kapacitní
- rezistivní

2.1 Optoelektrické senzory

Některé materiály při vystavení analytu mění některé své optické vlastnosti, jakými jsou:

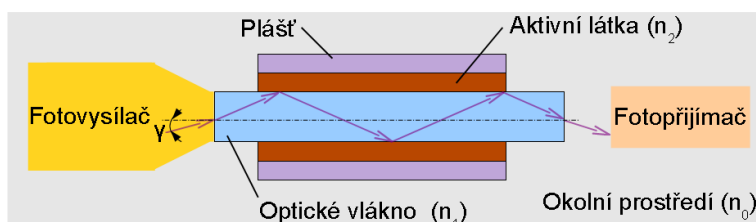
- průhlednost, průsvitnost, odrazivost
- polarizace
- index lomu



Obr. 2-2: Struktura optoelektrického senzoru [8]

a) Měření průsvitnosti/průhlednosti, b) měření odrazivosti

U senzoru na Obr. 2-2a detekční paprsek prochází substrátem a aktivní látkou. Substrát tvoří většinou průhledné materiály jakými je sklo nebo plasty (polymetylmetakrylát, vysokohustotní polystyrén). Tyto materiály jsou vhodné díky své mechanické pevnosti a schopnosti vést světelný paprsek. Substrát pro měření odrazivosti (Obr. 2-2b) nemá žádné požadavky na prostup světelných paprsků, neboť paprsek ze světelného zdroje (fotovysílač) se odráží od aktivního povrchu a je zachycen fotopřijímačem [8].



Obr. 2-3: Schématické znázornění optického vláknového senzoru [10], [80]

Senzory založené na principu změny indexu lomu se skládají z optického vlákna, na jehož povrchu je naneseena aktivní látka. Fotovysílač vysílá do prostředí kužel světla, jehož úhel od kolmice je menší než kritický, při kterém by již nedošlo k prostupu záření do materiálu, ale k jeho odrazu. Změnou indexu lomu aktivní látky se mění schopnost odrážet světelný paprsek procházející optickým vláknem z jeho okraje zpět do vnitřku jádra. Na rozhraní mezi aktivní látkou a pláštěm dochází k tzv. „totálnímu odrazu“, kdy při splnění podmínky $n_{\text{optického vlákna}} > n_{\text{aktivní látky}}$ se veškeré světelné záření odrazí zpět. Množství záření přenášeného vlnovodem je přímo úměrné druhé mocnině numerické apertury (NA), která je vyjádřena vztahem [7], [9], [10], [80]:

$$NA = n_0 \cdot \sin \gamma = n_1 \cdot \sin \gamma = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (-) \quad (2-1)$$

kde

n_0 (-) index lomu okolního prostředí (vzduch)

n_1 (-) index lomu optického vlákna

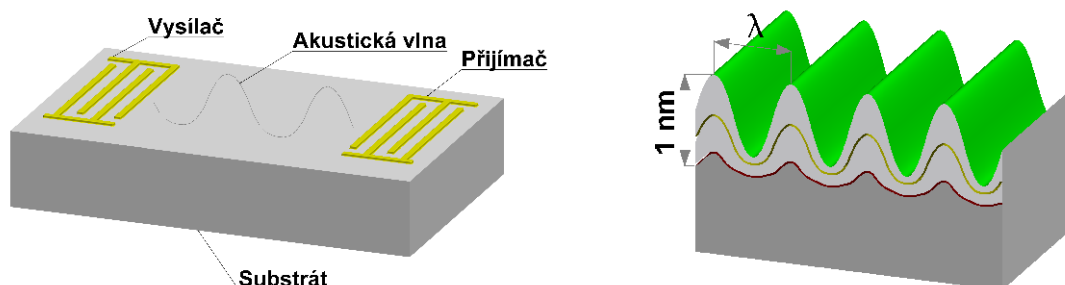
n_2 (-) index lomu aktivní látky

γ (°) je úhel, pod kterým paprsek dopadá na čelo materiálu jádra vzhledem k optické ose

2.2 Akustické senzory

Detekční mechanismus akustických senzorů je založen na povrchové akustické vlně. Senzor je tvořen substrátem z piezoelektrického materiálu. Materiál, který je použit pro výrobu substrátu, je ve většině případů oxid křemičitý (SiO_2), tantalát lithia (LiTaO_3) nebo niobát lithia (LiNbO_3). Na povrchu substrátu jsou fotolitografií nebo vakuovými procesy

vytvořeny vodivé vzory sloužící jako vysílač a přijímač. Vysílač vytváří na povrchu substrátu akustickou vlnu, která se šíří po povrchu a částečně i objemem substrátu. Na druhém konci substrátu je akustická vlna pomocí přijímače převedena zpět na elektrický signál. Vlnová délka vysílané vlny se pohybuje v rozmezí 1 až 10 μm [5], [6].



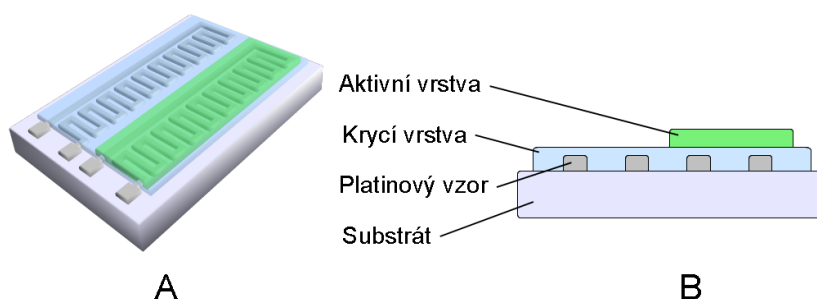
Obr. 2-4: Schématické znázornění senzoru s povrchovou akustickou vlnou [4]

a) Struktura senzoru, b) znázornění šíření vlny materiálem

2.3 Kalorimetrické senzory

Kalorimetrické senzory jsou založeny na měření tepelných změn vznikajících při chemických reakcích. Při chemické reakci reagují většinou dva reaktanty za vzniku nové sloučeniny. Tyto reakce lze rozdělit na endotermické nebo exotermické. Endotermická reakce je typ reakce, při níž je potřeba pro uskutečnění reakce látce dodat teplo, exotermickou reakcí naopak teplo vzniká.

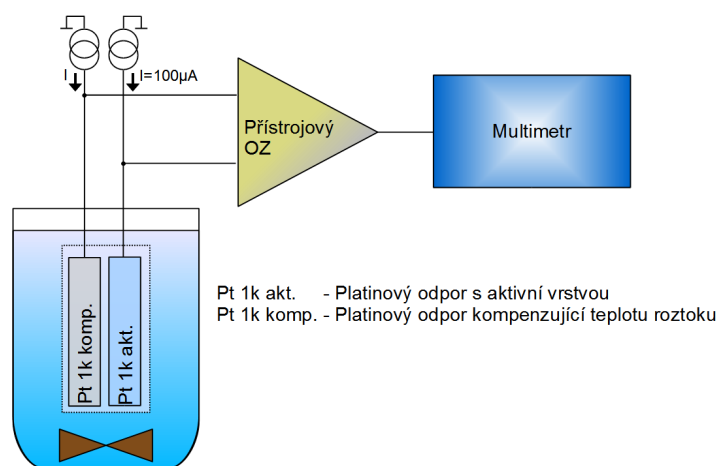
Na Obr. 2-5 je znázorněna struktura kalorimetrického senzoru. Senzor se skládá ze dvou platinových teploměrů vytvořených na keramickém substrátu. Jejich odpor je 1000 Ω při teplotě 0 $^{\circ}\text{C}$. Aby nedocházelo k ovlivnění hodnoty odporu konduktivitou reaktantů nebo okolního roztoku, jsou oba platinové vzory pokryty tenkou vrstvou skla. Jeden z reaktantů pro vytvoření chemické reakce je nanesen na jeden z platinových teploměrů ve formě tenké vrstvy [53].



Obr. 2-5: Schématické znázornění kalorimetrického senzoru [53]

a) Struktura, b) řez strukturou

Ponořením senzoru do roztoku obsahující druhý reaktant dojde ke vzniku reakce. Tato reakce způsobí v okolí aktivní vrstvy změnu teploty, ta je zachycena platinovým teploměrem umístěným pod ochrannou vrstvou. Druhý platinový teploměr v okamžiku ponoření vyrovná svoji teplotu s teplotou roztoku. Průběh chemické reakce je dán změnou teploty na platinovém teploměru s aktivní vrstvou, zároveň je druhým teploměrem kompenzována teplota roztoku. Změny teploty jsou relativně malé, maximální změna teploty se pohybuje v řádu desetin stupně Celsia, proto je signál z tohoto senzoru zesilován přístrojovým zesilovačem. Po zesílení je signál dále navzorkován A/D převodníkem, viz Obr. 2-6. Z naměřených dat lze vyhodnotit koncentraci popřípadě typ druhého reaktantu na základě maximální hodnoty, tvaru průběhu, integrálu pod křivkou nebo délky reakce [53].



Obr. 2-6: Schéma zapojení kalorimetrického senzoru [53]

2.4 Kapacitní senzory

Tento druh senzorů je založen na principu změny jednoho z parametrů vzorce pro výpočet kapacity deskového kondenzátoru (C):

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_R \cdot \frac{S}{d} \quad (F) \quad (2-2)$$

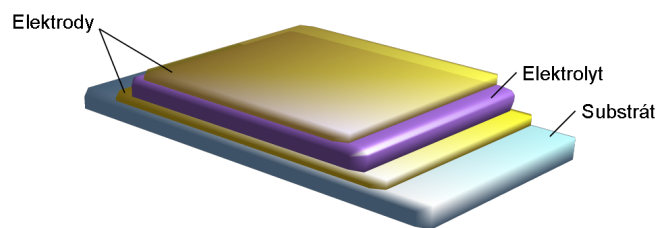
kde

ε_0 (-) permitivita vakua ($8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$)

ε_R (-) relativní permitivita elektrolytu

S (m^2) plocha elektrod

d (m) vzdálenost mezi elektrodami



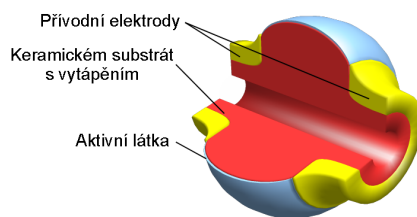
Obr. 2-7: Schématické znázornění struktury kapacitního senzoru [10]

Samotná struktura senzoru se svojí strukturou podobá deskovému kondenzátoru. Substrát je tvořen sklem, na jehož povrchu je vytvořena jedna ze dvou elektrod. Na této elektrodě je nanášena vrstva aktivního materiálu, jehož povrch je pokryt druhou elektrodou. Materiál elektrod je většinou složen z málo reaktivních prvků, jakými je zlato, stříbro, uhlík popř. platina. Principem funkce senzoru je změna relativní permitivity aktivní látky umístěné mezi dvěma elektrodami. Aby mohl analyt reagovat s aktivní látkou, musí být minimálně jedna z elektrod porézní – tím je umožněna difúze okolního plynu do aktivní látky po celé jeho ploše. Elektrolyt tvoří hydratované vrstvy oxidu hlinitého, polysiloxany, ftalocyaniny, polypyroly a další komplexní sloučeniny. Mezi analyty patří uhlovodíky a sloučeniny obsahující uhlík (např. tetrachlorethylen) [11], [80].

2.5 Rezistivní senzory

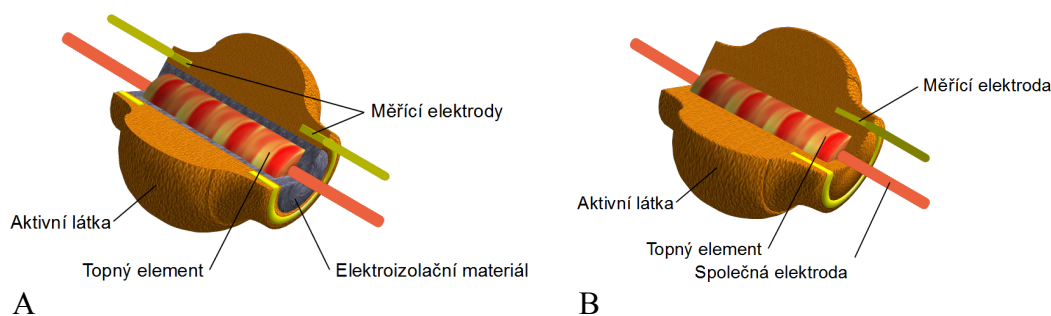
Pro rezistivní senzory je charakteristická změna elektrického odporu aktivní látky v závislosti na přítomnosti analytu v plynném skupenství. Tato změna je vyvolána oxidačním nebo redukčním charakterem analytu přítomného v okolní atmosféře, který reaguje s aktivní látkou. Mezi redukující plyny patří například H_2 , CO , CH_4 , H_2S , C_2H_5OH . K oxidačním plynům patří O_3 nebo NO_2 . Redoxně indiferentní plyny jako Ar nebo N_2 nelze těmito senzory detekovat, neboť u nich nedochází k elektronovým reakcím.

Citlivá část senzoru může mít tvar trubičky z keramického materiálu (viz. Obr. 2-8), na jejímž povrchu je nanášena tenká vrstva aktivní látky. Trubička je zakončena kovovými přívodními elektrodami sloužícími ke kontaktování senzoru. Keramické tělísko většinou obsahuje odporový drát sloužící k vytápění senzoru na provozní teplotu, ta se pohybuje v okolí 100 až 1000 °C. Vyšší teplota usnadňuje překonání aktivační energie chemických reakcí [85].



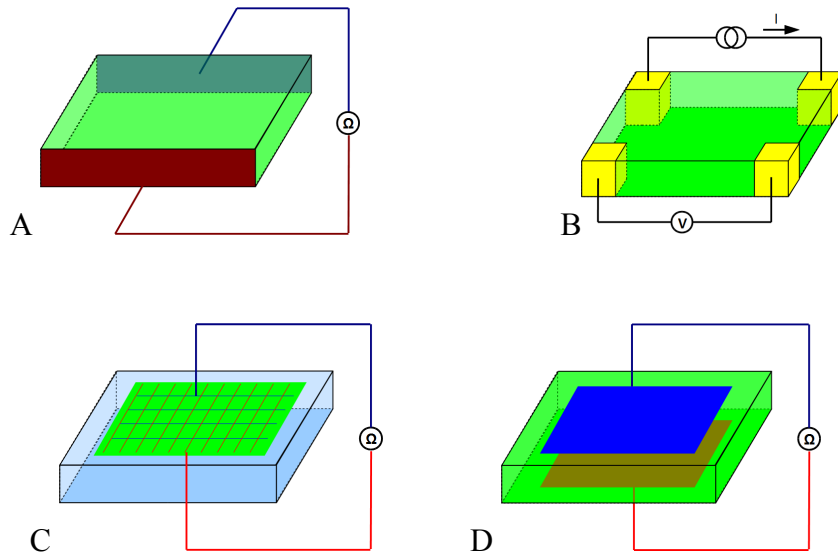
Obr. 2-8: Struktura trubičkového rezistivního senzoru [80]

Mezi další typy rezistivních senzorů patří perličkový senzor, jehož strukturu znázorňuje Obr. 2-9. Jádrem tvoří topný element pro vyhřívání aktivní látky, ten je obalen tepelně vodivým elektroizolačním materiálem, na jehož povrch je nanášena aktivní látka se zapařenými měřicími elektrodami. Kromě dvuelektrodové varianty uvedené na Obr. 2-9A existuje varianta jeduelektrodová na Obr. 2-9B. Tato varianta neobsahuje elektroizolační hmotu okolo topného elementu, toto elektricky vodivé spojení je využito jako společná elektroda pro vytápěcí element i měřicí elektrodu. Oproti trubičkovému senzoru, u něhož docházelo k reakci především na povrchu aktivní látky, zde dochází k reakci s analytem v celém objemu aktivní látky [80], [85], [86].



Obr. 2-9: Struktura perličkového rezistivního senzoru [87] a) dvuelektrodového, b) jeduelektrodového

V současné době se více prosazuje planární technologie umožňující kombinaci vyhodnocovací elektroniky s elektrodovým systémem senzoru, čímž dochází k vyššímu stupni miniaturizace zároveň se snížením výrobních nákladů díky využití jednotného technologického postupu při výrobě obou součástí. Kromě uspořádání elektrodového systému ve tvaru hřebenového vzoru, který bude detailně popsán v následující kapitole, existují další možnosti uspořádání elektrodového systému u planární technologie zobrazené na Obr. 2-10 .

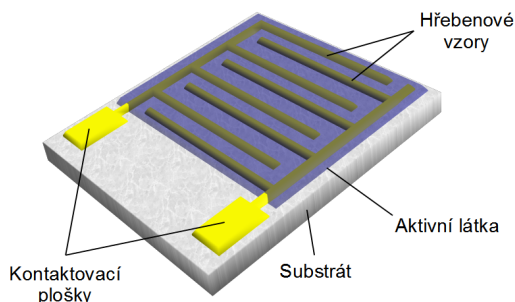


Obr. 2-10: Možnosti uspořádání elektrod u rezistivního senzoru [87]

a) dvou kontaktní boční, b) čtyř kontaktní, c) dvou kontaktní síťové čelní, d) dvou kontaktní čelní

3 Struktura rezistivního senzoru s hřebenovým vzorem

Rezistivní senzor (Obr. 3-1) se skládá ze substrátu, na jehož povrchu je vytvořena dvojice hřebenových vzorů, někdy označována jako interdigitální, zakončených kontaktovacími ploškami. Samotná struktura má bez nanesení aktivní látky kapacitní charakter, neboť materiál substrátu je tvořen izolantem. Po nanesení aktivní látky jsou elektrické parametry dány kombinací elektrických vlastností substrátu a aktivní látky.

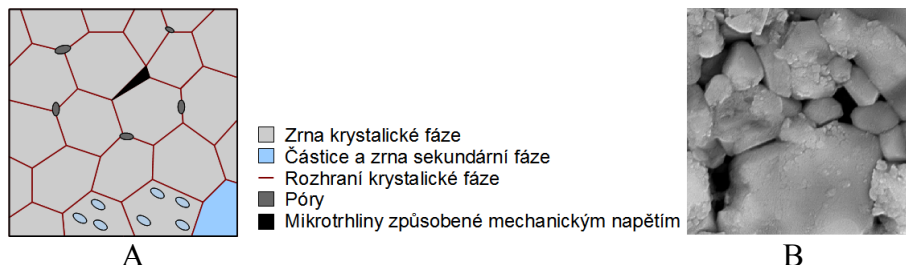


Obr. 3-1: Struktura rezistivního senzoru s hřebenovým vzorem

3.1 Materiál substrátu

Substrát slouží jako podkladové médium pro elektrody a aktivní vrstvu. Tento materiál je volen s ohledem na jeho mechanickou pevnost, termomechanické vlastnosti, tepelnou a chemickou odolnost a jeho elektrické a dielektrické parametry. Mezi další vlastnosti patří přilnavost elektrodového systému a aktivní vrstvy k povrchu substrátu. Přilnavost lze v některých případech vylepšit povrchovou úpravou. Z hlediska elektrických parametrů jsou nejvhodnějšími materiály izolanty s minimálním množstvím iontů a vysokým měrným odporem. Mezi nejpoužívanější materiály patří keramika, beziontové sklo, křemík a kompozitní substráty.

3.1.1 Keramické substráty



Obr. 3-2: Korundová keramika a) schématická struktura, b) snímek zvětšeniny

Proces přípravy keramiky je složen z několika fází. V první fázi jsou vybrány vhodné suroviny, ty jsou následně zdrobňovány a míchány s vodou nebo jinými dočasnými pojivy. Výsledkem první fáze je surovinová směs, kterou se plní formy, lisují polotovary nebo

odlévají tenkostěnné prvky. Další fází zpracování je sušení. Při procesu sušení dochází k eliminaci volné a absorbované vody z objemu keramického tělesa; to je doprovázeno smršťováním. Pro sušení jsou, v závislosti na druhu keramiky, použity konvenční (sušení pomocí infračerveného záření a horkého vzduchu), elektrodporové nebo mikrovlnné (ztrátová dielektrika) techniky. Hlavním problémem při sušení je rychlost vypařování kapaliny. Ta nesmí být příliš vysoká, jinak dojde k osychání na povrchu s následným smrštěním a vznikem napětí, které dále vede ke vzniku trhlinek. Po sušení následuje fáze vypalování. Vypalováním se z tělesa odstraňují pojiva, jež byla dodána za účelem snadné tvarovatelnosti. Oproti sušení je teplota vypalování značně vyšší. V této části je zpevněné práškové těleso transformováno na pevnou keramiku. Tento proces probíhající v materiálu se nazývá slinování. Slinování je dále možné podpořit vnějším tlakem [20], [21].

Pro elektrotechniku je nejpoužívanějším materiálem korundová keramika (Obr. 3-2), jež je tvořena sloučeninou Al_2O_3 . Její mechanické a elektrické vlastnosti jsou shrnuty v Tab. 3-4.

3.1.2 Beziontové sklo

Výroba beziontového skla se neliší od výroby běžného skla. Kromě výroby tavením existují i další výrobní postupy pro výrobu skla za nižších teplot, zatím se však ve většině případů pro výrobu skla používá tavení. Při výrobě skla se nejprve vyberou materiály s dostatečnou čistotou, mechanicky se zpracují a homogenizují se jeho jednotlivé složky. Složení skla, zrnitost a požadovaná čistota jednotlivých složek je stanovena normou. Následuje tavení, při němž v části rychlého ohřevu dochází k chemickým reakcím mezi jednotlivými složkami. Po dosažení požadované teploty (1300-1500 °C) dochází k rozpouštění zbytku pevných látek ve vzniklé tavenině. Po rozpouštění všech složek se tavenina homogenizuje a čeří. Čeřící proces má za úkol zbavit taveninu plyných oxidů. Výsledná tavenina (sklovina) má variabilní viskozitu, podle níž se volí způsob dalšího zpracování:

tažení – tabulková skla, vlákna, trubice

lití – ploché sklo vyráběné technologií „Float“

lisování – používá se pro obalová skla

vyfukování – strojní pro obalová skla, ruční pro zdobená skla

kombinace lisování a vyfukování – lahvová skla

Jako beziontová skla jsou obecně označována skla s minimálním obsahem volných iontů, jež by mohly ovlivnit měřené hodnoty elektrických parametrů aktivních vrstev senzorů. Většinou se jedná o skla používaná pro laboratorní, měřicí i lékařskou techniku. Nejběžněji je pro tyto účely používáno borosilikátové sklo se složením uvedeným v Tab. 3-1.

Tab. 3-1: Složení borosilikátového skla [14]

Sloučenina	Hmotnostní %
SiO ₂	81
Na ₂ O, K ₂ O	4
Al ₂ O ₃	2
B ₂ O ₃	13

3.1.3 Kompozity

Jedná se o nejčastěji používané materiály pro výrobu pevných desek plošných spojů. Kompozit se skládá z výztuže, tvořené papírem, skleněnou, bavlněnou nebo nylonovou tkaninou. Laminát desky tvoří reaktoplasty, které lze dále rozdělit na epoxidové pryskyřice, fenolické pryskyřice a kaučuky. Fenolická pryskyřice ve spojení s papírem tvoří jeden z materiálů používaných pro výrobu levné elektroniky. Při výrobě tohoto kompozitu se ve vakuu impregnuje papír fenol-formaldehydovou pryskyřicí a následně je pryskyřice vytvrzena za zvýšené teploty a tlaku. Takto vyrobený materiál se označuje podle doporučení NEMA (National Electrical Manufacturers Association) na základě procentního obsahu pryskyřice v materiálu viz Tab. 3-2. [100]

Tab. 3-2: Označení jednotlivých typů kompozitů z fenol-formaldehydové pryskyřice

Označení	Zastoupení pryskyřice v %
X	35 %
XX	45 %
XXX	58 %
XXXPC	58 %, materiál razitelný za studena
FR-2	Materiál XXXPC odolný proti požáru

Kompozity obsahují většinou skleněnou tkaninu impregnovanou epoxidovou pryskyřicí rozpuštěnou v rozpouštědle, označení jednotlivých typů jsou uvedeny v Tab. 3-3. Vysušením impregnované tkaniny a jejím nařezáním vzniká základní díl substátu tzv. prepreg. Na prepreg se vloží měděná fólie a provede se vytvrzení pryskyřice za tlaku a přítomnosti katalyzátorů. [100]

Tab. 3-3: Označení jednotlivých typů kompozitů z epoxidové pryskyřice

Označení	Popis
FR-3	Papír impregnovaný epoxidovou pryskyřicí, retardanty hoření
G10	Skelná tkanina impregnovaná epoxidovou pryskyřicí
FR-4	Materiál G10 s retardanty hoření
G11	Materiál se zvýšenou teplotní odolností
FR-5	Materiál G11 s retardanty hoření



Obr. 3-3: a) Řez strukturou FR-4, b) Fotka z fluorescenčního mikroskopu

Substrát FR-4 se vyznačuje dobrými izolačními i mechanickými vlastnostmi, malou nasákavostí a nehořlavostí. Pro použití sklo-epoxidového kompozitu hovoří kladně jeho malá nasákavost a menší hustota. Vytváření konstrukčních děr nebo pokovených otvorů skrz substrát je možné během vytváření propojovacích vrstev výrobního procesu. Elektrické vlastnosti substrátu jsou horší než při použití korundové keramiky. [100]

Tab. 3-4: Mechanické a elektrické vlastnosti substrátů [12], [13], [15], [16], [18], [19]

Materiál	Al ₂ O ₃	FR-4	Borosilikátové sklo	Křemík
Hustota (g.cm ⁻³)	3,8-3,9	1,85	2,23	2,33
Pevnost v tlaku (MPa)	2000-2500	415	2000	x
Pevnost v ohybu (MPa) při 20°C	300-350	400	69	x
Teplotní roztažnost (μm.K ⁻¹)	7-8	11-15	3,3	2,6
ε _R (-) při 1MHz	10	5,4	4,6-5,1	11,9
tg δ (-) při 1MHz	0,08	0,03	0,03	x
Elektrická pevnost (kV.mm ⁻¹)	14	40	50	30
Vnitřní rezistivita (Ω.m ⁻¹)	1.10 ¹⁴	1.10 ¹²	8.10 ¹²	3.2.10 ⁷ *
Povrchová rezistivita (Ω/□)	1.10 ¹³	1.10 ¹⁰	1.10 ¹⁵	
Maximální provozní teplota (°C)	1800	120	500	1200

* intrizitní

3.1.4 Křemík

Křemíkové substráty pro elektrotechniku se dělí do dvou skupin:

- polykrystalické
- monokrystalické

Lacinější variantou je polykrystalický křemík, který nemá homogenní krystalickou strukturu po celém objemu. Jeho mechanické i elektrické parametry nejsou homogenní po celém jeho objemu a proto se používají pro méně náročné aplikace (např. solární panely). Polykrystalický křemík se získává z křemene v několika fázích. V první fázi se křemen redukuje v obloukové peci (teplota cca 2000 °C) pomocí uhlíku. V peci probíhá následující chemická reakce [17]:



Produktem je tzv. „hutní křemík“ s čistotou 97-99 %. Následuje druhá fáze, při níž dochází k přečištění přes kapalnou fázi trichlorsilan:



Po ní následuje depozice na zárodečné jádro znázorněná následující chemickou reakcí:



Čistota takto vyrobeného polykrystalického křemíku se pohybuje v řádu až 1 ppt (1 parts-per-trillion). Pro senzorické aplikace se používá monokrystalický křemík, ten je nejčastěji vyráběn Czochralskiho tažením z taveniny. Zařízení pro růst monokrystalu křemíku se nachází na vlastních základech oddělených od základů budovy. Důvodem je omezení čerání hladiny taveniny. Celé zařízení se skládá ze dvou komor. Spodní komora obsahuje křemenný kelímek, okolo něhož je grafitová topná zóna. Kelímek je vyráběn přetavením křemene do speciální formy. Vnitřní strana kelímku je opatřena speciální povrchovou úpravou zajišťující odolnost vnitřní stěny během tavení (syntetický křemen, BaCO₃). Kelímek je pouze na jedno použití, protože vlivem vysokých teplot nebo chladnutím zbytku taveniny po ukončení tažení dojde k jeho poškození. Pro napájení topení se většinou používá střídavého napětí. Během procesu se jeho výkony pohybují od 50 do 100 kW, přičemž teplota kelímku je udržována na hodnotě okolo 2000 °C. Horní komora je oddělena od spodní vakuovým uzávěrem. Tento prostor slouží pro vyrostlý krystal. Díky vakuovému uzávěru je možné tento prostor zavzdušnit a umožnit tak vyjmutí krystalu nebo výměnu zárodku. Celé zařízení je chráněno pláštěm z dvojité nerezové oceli, mezi níž proudí chladicí kapalina. Vnitřek je hermeticky uzavřen a napuštěn čistým argonem (znečištění 1 ppm – parts-per-million) s tlakem desítky milibarů [22].

Do křemenného kelímku se postupně na sebe umístí jednotlivé kusy polykrystalického křemíku tak, aby styčná plocha s kelímkem byla pokud možno minimální (nejprve menší kusy, na které se položí větší) a nedocházelo k nežádoucímu přitavení materiálu ke kelímku. Proces tavení začíná ode dna směrem nahoru. Samotný proces tažení začíná po roztavení

polykrystalického křemíku a ustálení hladiny. Ponořením zárodku monokrystalického křemíku se jeho ponořená část roztaví a na rozhraní zárodku a taveniny se objeví růstové krystaly. Následuje krátké rychlé povytažení zárodku, které má za úkol odstranit dislokace vzniklé prudkou změnou teploty během ponoření. Po povytažení se začíná táhnout samotné tělo krystalu menší rychlostí. Šířka vytahovaného monokrystalu se udržuje konstantní na základě regulačních smyček detekujících intenzitu záření menisku pomocí pyrometru. Regulace pomocí vytápění se používá pouze v souvislosti s množstvím ohřívané hmoty, pro regulaci tloušťky monokrystalu se nedá použít z důvodu velké setrvačnosti. Během tažení se udržuje poloha hladiny vzhledem ke středu vytápění ve stejné úrovni, aby nedocházelo k teplotním výkyvům. Celý proces růstu jednoho krystalu trvá přibližně 10-20 h [22].

Po vytažení a vychladnutí monokrystalu se odřeže hlava a špice. Válcovitá část se pro snadnější manipulaci rozdělí na více částí. Z válcové části je nejprve odebrán vzorek tloušťky 1 mm a podroben analýze. Pokud parametry odpovídají správně vytaženému ingotu, je válcovitá část rozřezána na jednotlivé pláty. Pro řezání se používají pily s vnitřním prořezem nebo dráty. Dráty jsou nataženy ve formě osnovy a smáčeny brusivem (SiC) s velikostí zrna 10 μm . Pila se skládá z ocelového plechu tloušťky 150 μm s okrajem osazeným diamantovými zrny s rozměrem do 200 μm . Po řezání je krystalická struktura desky do hloubky 50 μm od povrchu narušena. Tato vrstva je odstraněna v dalším v procesu broušení. Jedná se o oboustranné broušení (také nazývané jako lapování) suspenzí korundu a vhodného detergentu. Po broušení je deska omyta a oleptána. Závěrečnou operací je chemicko-mechanické leštění zásaditou směsí a suspenzí křemene.

3.2 Metody vytváření elektrodových systémů

Pro sběr signálů z aktivní látky musí být na povrchu substrátu přítomen elektrodový systém a patřičné vývody zajišťující vodivé spojení senzoru s elektronikou vyhodnocující elektrické vlastnosti. Materiál tohoto elektrodového systému musí být dostatečně vodivý, aby zajistil nezkreslený přenos měřené veličiny mezi aktivní látkou a vyhodnocovací elektronikou. Dalšími důležitými vlastnostmi elektrodového systému jsou

- chemická odolnost,
- dlouhodobá stabilita,
- dobrá přilnavost k základnímu substrátu.

Pro elektrodové systémy se používají drahé kovy především kvůli elektrickým vlastnostem a chemické stabilitě. Vedle zlata, stříbra, paladia a platiny existují ještě senzory používající uhlík, chrom, nikl nebo organické polymery s intrinzní vodivostí.

3.2.1 Sítotisk

Sítotiskem se rozumí nanášení tiskových past složených z vodivých kovových částecek, adhezni složky a pojiva. Sítotisk se používá jak pro tisk elektrodových systémů, propojovacích struktur, tak i funkčních prvků jakými jsou např. rezistory, termistory, cívky nebo kondenzátory. Po nanesení pasty sítotiskem se provede vypálení za teploty okolo 900 °C. Vypálením vznikne vrstva tloušťky přibližně 10 μm, proto se tato technologie nazývá technologií tlustých vrstev. Pro sítotisk je vhodná keramika, která má porézní drsný povrch, na který snadno přilne tlustá vrstva. Pro zvětšení přilnavosti se v některých případech do tiskové pasty přidává skleněná složka. Minimální šířka vodivé cesty je 100 μm.

Materiálově úspornější a kvalitnější metodou je použití tiskové pasty na bázi organických pojiv. Pasta se skládá z organické sloučeniny kovu (zlato, platina) spolu s pojivy umožňujícími vznik pastovité hmoty. Přestože je velikost síta obdobná jako v předchozím případě, vzniknou po vypálení porézní vodivé vrstvy o tloušťce přibližně 0,5 μm. Výsledná tloušťka je způsobena obsahem kovu v pastě, který se pohybuje okolo 12 %. Protože je výsledná tloušťka vodivé cesty malá, musí se povrch keramiky zjemnit. Zjemnění se provede úpravou povrchu glazováním, které sníží jeho drsnost. Glazování také snižuje nasákavost keramiky a pohlcování nečistot.

Jednou z dalších technologií pro nanášení vodivých motivů je použití rezinátových past. Jejich složení je optimalizováno tak, aby mohly být používány nejen po procesu vypálení keramického substrátu (postfire), ale dokonce i při vypalování keramického substrátu (cofire). Obsahuje většinou zlato nebo sloučeniny Au/Pt/Pd.

3.2.2 Vakuové napařování

Jeden ze způsobů, jakým lze nanést vodivou vrstvu na substrát, je vakuové napařování. Materiál, který chceme nanášet, je vyhříván ve vakuu. Jeho ohřevem se zvyšuje kinetická energie, která umožní uvolnění atomů z materiálu. Na vloženém substrátu s nižší teplotou dochází ke kondenzaci nanášeného materiálu. Tato technologie se nehodí pro slitiny a kovy s vysokým bodem tavení jakož i pro organické materiály.

3.2.3 Katodové napařování

Tato metoda nanášení vodivých motivů je založena na bombardování katodového terče kladnými ionty vybuzenými doutnavým výbojem. Během bombardování dochází k předávání energie atomům na povrchu terče a k rozprášení částic materiálu katody. Nejčastěji se napařují kovy Au, Pt, Al, Ta. Zlato vykazuje horší adhezi a pájitelnost, proto se před napařováním nanáší vrstvy NiCr/Ni nebo Ti/Pd.

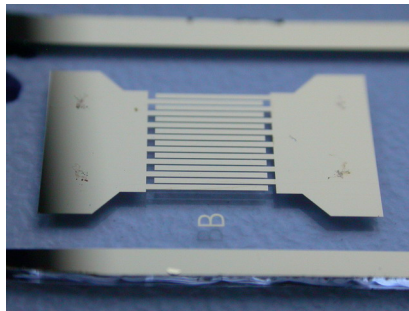
3.2.4 Chemické a galvanické pokovování

Tato metoda je používána při výrobě plošných spojů a proto se nejvíce používá na vytváření vrstev mědi na kompozitech, z nichž se vyrábí desky plošných spojů. Aplikace vrstvy mědi touto metodou na keramický podklad je možná teprve po aplikaci adhezivní vrstvy paladia.

3.3 Elektrodové systémy

3.3.1 Elektrodový systém na borosilikátovém skle

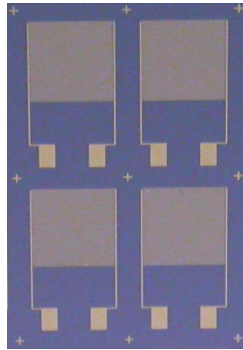
Elektrodový systém je vhodný zejména pro analýzu vlastností různých druhů aktivních vrstev. Po analýze lze aktivní látku odstranit použitím příslušného rozpouštědla případně i ultrazvuku a elektrodový systém opětovně použít. Díky borosilikátovému sklu aktivní látka neproniká substrátem, ale zůstává pouze na povrchu substrátu a elektrod. Elektrody jsou vytvořeny pomocí vakuového napařování.



Obr. 3-4: Elektrodový systém na borosilikátovém skle

3.3.2 Elektrodový systém na křemíkovém substrátu

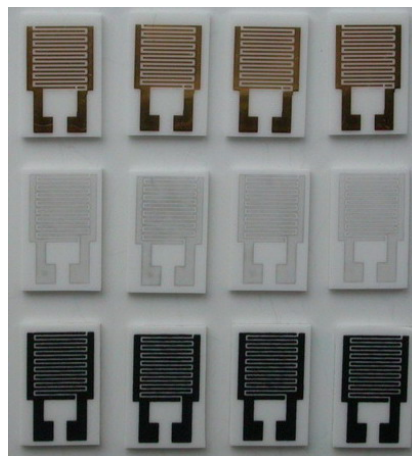
Tyto senzory odpovídají struktuře na Obr. 3-5. Základní substrát tvoří monokrystalický křemík. Tento materiál má sice dobré mechanické vlastnosti, ale z elektrického hlediska se jedná o polovodič. Pro eliminaci vlivu polovodivého materiálu na elektrické parametry aktivní látky, je na povrchu vytvořena tenká vrstva SiO_2 . Vzdálenost mezi elektrodami je přibližně $20\ \mu\text{m}$, elektroda je široká $20\ \mu\text{m}$. Tloušťka vrstvy SiO_2 je variabilní, pohybuje se v řádu stovek nm.



Obr. 3-5: Elektrodotový systém na křemíkovém substrátu

3.3.3 Elektrodotový systém na keramickém substrátu

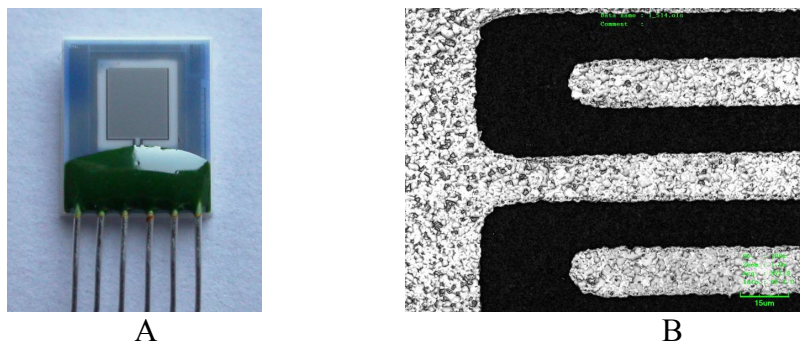
Elektrodotové systémy na keramickém substrátu se od sebe odlišují na základě zpracování materiálu pro substrát a způsobu vytváření elektrodotového systému. Podle velikosti zrn výchozích surovin pro korundový substrát může být vytvořena jemnozrná nebo hrubozrná keramika. Její vlastnosti před vytvořením elektrodotového systému jsou upraveny tak, aby byly vhodné jak pro vytvoření elektrodotového systému, tak pro depozici aktivní vrstvy. Jednou z úprav je leštění, které vyrovná některé větší nerovnosti na povrchu keramiky, čímž eliminuje možnost vzniku přerušení elektrodotového vzoru v oblastech s velkými výškovými rozdíly. Tato technologická operace je někdy nahrazována tzv. glazováním, kdy je povrch před vytvářením elektrodotového systému pokryt tenkou vrstvou skelného materiálu. Glazování je sice finančně náročnější, ale řeší dva nedostatky zároveň. Prvním z nich jsou nerovnosti povrchu, které jsou částečně zahlazeny, další výhodou je zmenšení navlhavosti a absorpce nečistot, neboť dojde k zakrytí pórů keramického substrátu.



Obr. 3-6: Elektrodotový systém na korundovém substrátu

Způsoby vytváření elektrodotového systému závisí na požadované šířce elektrodotového vzoru. Pro vzory do cca 20 μm se používá hlavně vakuové napařování nebo katodové napařování. Zlato a platina jsou v této oblasti nejpoužívanější kovy, přičemž zlato se častěji

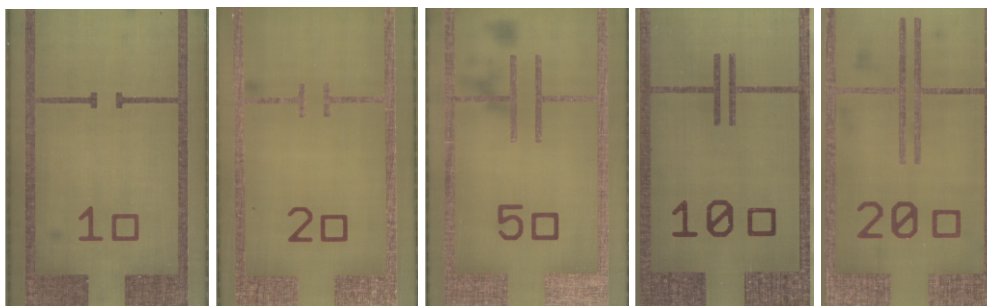
napařuje. Naprašování zlata je taktěž možné, ale před jeho naprašáním je potřeba vytvořit na povrchu keramického substrátu adhezni mezivrstvu složenou z NiCr a Ni. Chceme li vytvořit vzory s větší šířkou, stačí použít sítotisk. Ten se používá pro nanesení tzv. „rezinátové pasty“. Ta je složena z prášku materiálu pro elektrodový systém a pojiva. Po nanesení je pasta vypálena v peci čímž dojde k vypálení pojiva a přilnutí materiálu elektrod k povrchu keramiky. Pro správnou adhezi je vhodné použití leštěného substrátu oproti glazovanému. Hlavním důvodem je špatná přilnavost rezinátové pasty ke glazovanému povrchu. Takto se vytvářejí elektrodové systémy ze zlata, stříbra, platiny a uhlíku.



Obr. 3-7: a) Substrát s multifunkčním systémem elektrod, b) Detail IDE elektrod

Na keramickém substrátu můžeme vytvářet i složitější multifunkční elektrodové systémy. Základem je leštěný 96% korundový substrát tloušťky 0,64 mm s rozměry 6,2 x 5,2 mm. Na substrátu je pomocí metody lift-off naprašena dvojice platinových interdigitálních elektrod. Šířka elektrod je 15 µm, šířka mezery 15 µm. Tloušťka elektrod je 1,2 µm. Aktivní plocha interdigitálních elektrod je 2 x 2,4 mm. Součástí substrátu je platinový senzor teploty s hodnotou 1 kΩ při 0 °C a platinový vyhřívací element s odporem 7 Ω. Celý povrch substrátu, kromě aktivní plochy interdigitálních elektrod, je pokryt skelnou krycí vrstvou. Vývody jsou provedeny pomocí stříbrných drátků s průměrem 0,24 mm, které jsou na platinové kontaktovací plochy připevněny přivařením. Mechanická pevnost je zajištěna zakápnutím místa svaru skleněnou fixační hmotou.

3.3.4 Elektrodotový systém na sklo-epoxidovém substrátu



Obr. 3-8: Kolineární elektrodotový systém na sklo-epoxidovém substrátu

I přes své horší elektrické parametry je substrát ze sklo-epoxidového substrátu také vhodným podkladovým materiálem pro sensorové elementy. Změnou topologie uspořádání elektrod a zvětšením mezery mezi elektrodami můžeme omezit vliv elektrických parametrů elektrodotového systému na měřené parametry organického materiálu. Takto modifikované elektrodotové systémy jsou následně vhodné pro měření elektrických parametrů organických materiálů [122]. Výhodou tohoto elektrodotového systému je možnost integrace vyhodnocovací elektroniky na společnou desku se sensorovým elementem. Při návrhu je třeba dbát, aby ztrátové teplo elektroniky neovlivňovalo sensorový element.

3.4 *Materiály aktivní vrstvy a jejich parametry*

3.4.1 Složení aktivní vrstvy

Aktivní vrstva může obsahovat několik součástí [83]

- aktivní látka
- katalyzátory
- pojiva, aditiva

Základním prvkem aktivní vrstvy je roztok organické aktivní látky vytvořený vhodným rozpouštědlem. Aktivní látka zajišťuje vodivost a sensorické vlastnosti vrstvy. Některé organické látky pro svoji interakci s analytem vyžadují katalyzátor. Výsledný roztok lze dále obohatit o pojiva, zajišťující vhodné fyzikální parametry pro depozici roztoku. Aditiva jsou dodávána do roztoku za účelem fixace aktivní látky na povrchu (tzv. molekulové síto).

3.4.2 Princip vodivosti aktivní látky

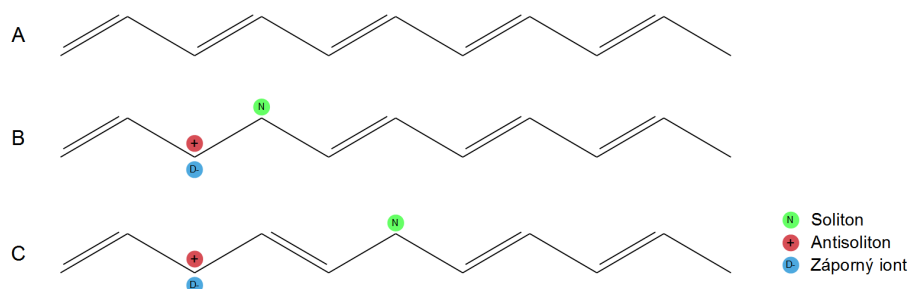
Základ struktury vodivých organických látek tvoří řetězec molekul vázaných mezi sebou kovalentní vazbou. Tento řetězec molekul se většinou skládá z atomů uhlíku, někdy jsou některé z nich nahrazeny atomy kyslíku nebo dusíku. Na postranních vazbách řetězce je

navázán atom vodíku. Celá molekula je označována jako monomer nebo oligomer. Monomery lze pomocí dalších chemických postupů spojovat, tímto spojením vzniká polymer.

Vodivost organických molekul se skládá ze tří složek vodivosti [78]:

- iontová
- elektronová
- děrová

Vznik elektronové a děrové vodivosti je podmíněn přítomností jednoduchých a dvojných vazeb střídajících se po celé délce řetězce (tzv. konjugace). Kromě této podmínky je potřeba dopováním vytvořit pohyblivé nosiče náboje. Při vytváření děrové vodivosti dochází dopováním k rozbití dvojných vazeb a vytvoření solitonu a antisolitonu viz Obr. 3-9B. Soliton má neutrální náboj, zatímco antisoliton má vlivem dopování kladný náboj. Dvojici kladný antisoliton a záporně nabitý iont dopující látky nazýváme polaron (kation radikál). Solitony a antisolitony se mohou pohybovat podél řetězce, čímž překlápějí jednoduché a dvojně vazby [79], [81].



Obr. 3-9: Princip přenosu náboje molekulou [81] a) základní konjugovaný řetězec, b) dopování - vznik antisolitonu, solitonu a záporného iontu, c) pohyb solitonu molekulou

Přenos náboje výše uvedeným způsobem končí na okrajích molekuly nebo v místě poruchy (nestřídající se jednoduchá a dvojná vazba). V mezimolekulovém prostoru se přenos náboje uskutečňuje pomocí přeskočení nebo tunelování znázorněném na Obr. 3-10. Protože jsou molekuly mezi sebou vázány pouze slabými Van der Waalsovými vazbami, dochází mezi organickými molekulami nejčastěji k přenosu náboje pomocí přeskočení. Pravděpodobnost přeskočení je úměrná Boltzmannovu faktoru $\exp(-E_B^m/kT)$. Pro pohyblivost nosičů náboje pak lze psát [81], [82]

$$\mu = \left(\frac{e \cdot d^2 \cdot \nu_p}{k \cdot T} \right) \exp\left(\frac{-E_B^m}{k \cdot T} \right) \left(\frac{m^2}{V \cdot s} \right) \quad (3-4)$$

kde

e elementární náboj ($1,602176565 \cdot 10^{-19}$ C)

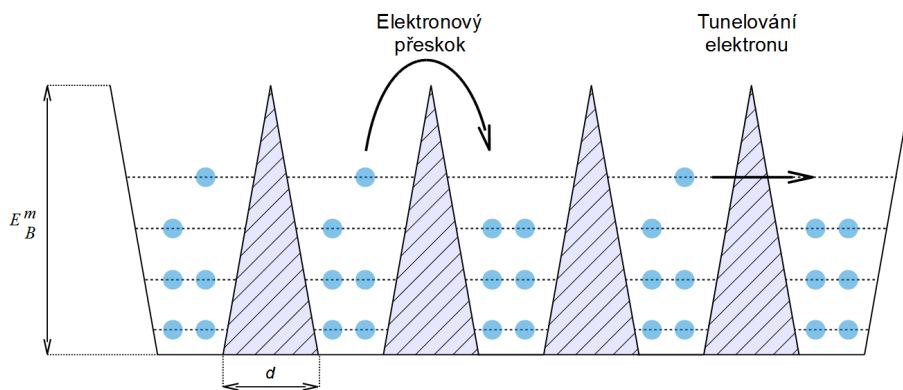
d šířka bariéry (m)

ν_p střední přesková frekvence (s^{-1})

k Boltzmannova konstanta ($1,3806488 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹)

T absolutní teplota (K)

E_B^m výška bariéry (J)



Obr. 3-10: Přeskok a tunelování elektronu přes mezimolekulovou bariéru [81]

Vystavením senzoru atmosféře obsahující daný analyt dojde ke změně elektrické vodivosti aktivní látky. Původ této změny je závislý na interakcích probíhajících mezi analytem a aktivní látkou, lze ji rozčlenit do několika skupin na změny způsobené

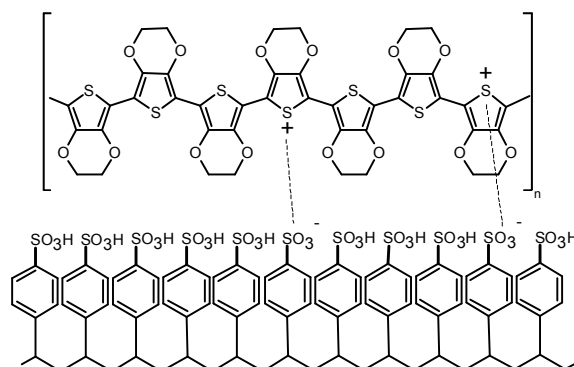
- katalytickým snížením přeskové energie mezi molekulami
- adicí nebo subtrakcí nosičů náboje z aktivní látky
- vznikem vazby mezi aktivní látkou a analytem
- chemickou reakcí s aktivní látkou

3.4.3 Aktivní látky

3.4.3.1 Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) - PEDOT

Základem je sloučenina EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene), ta není příliš stabilní ani odolná vůči oxidačním činidlům. Stabilně se vyskytuje v polymerním stavu jako PEDOT. Pro dosažení tohoto stavu se používá oxidační reakce EDOTu s chloridem trojmocného kovu nebo kyselinou. Příkladem prvního případu je reakce EDOTu se sloučeninou FeCl₄ za vzniku PEDOT:Cl. Druhou možností je reakce EDOTu s kyselinou polystyrensulfovou (PSS),

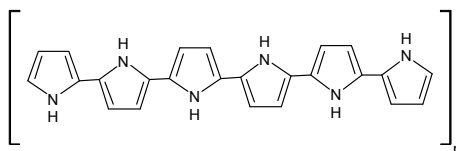
touto reakcí vznikne PEDOT:PSS. Sloučenina PEDOT:PSS (viz. Obr. 3-11) je významnější, neboť při jejím vzniku zároveň dochází k tvorbě vysoce elektricky vodivých kationtů molekuly PEDOTu (bipolaronů). Sloučenina PEDOT:PSS je běžnými rozpouštědly nerozpustná, proto se pro snadnější nanášení vytváří vodní disperze. Tenké vrstvy případně nanovlákná jsou citlivá především na jednoduché organické uhlovodíky jakými je metanol, aceton nebo etanol. Výhodou této látky je minimální citlivost na vzdušnou vlhkost [89], [90].



Obr. 3-11: Struktura molekuly PEDOT:PSS

3.4.3.2 Pyrroly

Zpočátku sloužily deriváty pyrrolu (diketo pyrrolo-pyrroly) jako barevné pigmenty v průmyslových odvětvích, teprve později začaly být zkoumány jejich sensorické vlastnosti. Pro vytvoření polypyrrolu se sloučí monomer pyrrolu s oxidačním činidlem FeCl_3 , výsledným produktem reakce je kation polypyrrolu (viz. Obr. 3-12) a anion chlóru. Polypyrrol je použitelný ve formě tenkého filmu jako senzor etanolu, toluenu, NH_3 , NO_2 , CO a vzdušné vlhkosti. Odpor vrstvy stoupá při přítomnosti redukčního plynu jakým je například NH_3 , naopak se snižuje v atmosféře obsahující oxidační plyn (např. NO_2). Změna odporu je způsobena reakcí plynu s kyslíkovými ionty adsorbovanými na povrchu aktivní látky, čímž dochází ke změně počtu nosičů náboje v povrchové vrstvě [83], [84], [91], [92], [93], [94], [96].

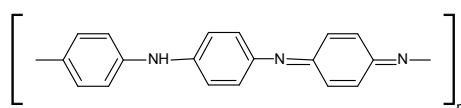


Obr. 3-12: Základní struktura polypyrrolu

3.4.3.3 Polyanilin

Polyanilin se připravuje oxidací anilinu, ten byl jako produkt pyrolitycké destilace získán již v roce 1826. Později roku 1840 byly popsány produkty vzniklé jeho oxidací.

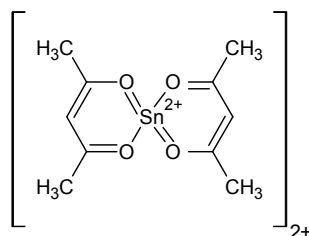
Podobně jako pyrroly se tento polymer zpočátku vyráběl jako barvivo. Samotná oxidace se provádí v kyselém vodném prostředí pomocí silného oxidantu peroxydvojsíranu amonného. Vodivost takto připraveného polyanilinu (emeraldin) se pohybuje v řádu jednotek $S \cdot cm^{-1}$. Samotný polyanilin je obtížně zpracovatelný kvůli své horší rozpustnosti. Tenkou vrstvu lze připravit ponořením substrátu do roztoku během polymerace – tím vznikne vrstva tloušťky přibližně 100 nm. Tlustší vrstvy polyanilinu lze kromě chemické oxidace připravit také elektropolymerací. Polyanilin se používá pro senzory detekující čpavek, Cl_2 , aceton, methanol nebo NH_3 . [83], [95], [97], [98].



Obr. 3-13: Chemická struktura polyanilinu

3.4.3.4 Acetylacetonáty

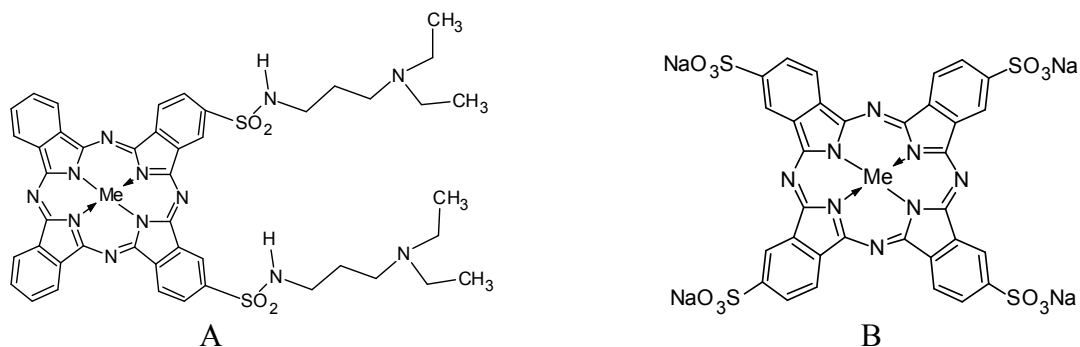
Patří do skupiny organokovových látek. Jedná se o sloučeniny acetylacetonátu s příslušným kovem (Ti, Zn, Sn, Cu) a spolu s katalyzátory (Pd, Pt, Ce, Ru) je lze použít pro detekci oxidu uhelnatého, vodíku, ozónu, oxidů dusíku a organických látek CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_5OH . Konkrétní citlivost na danou látku je dána volbou příslušného centrálního kovu sloučeniny a katalyzátoru. Nejvýznamnějším představitelem z této skupiny je acetylacetonát cínu (viz. Obr. 3-14), jehož chování a detekční vlastnosti se podobají anorganické sloučenině SnO_2 , která má vlastnosti polovodiče typu N. Adsorpcí vzdušného kyslíku dochází k jeho disociaci, atom kyslíku se naváže na elektrony přítomné ve vrstvě SnO_2 , čímž dojde ke snížení počtů nosičů náboje a zvýšení potenciálové bariéry na rozhraní jednotlivých zrn. Výsledkem je snížení vodivosti vrstvy. Při přítomnosti analytu organického charakteru dochází k jeho adsorbci a disociaci. Molekula vodíku přítomná ve sloučenině reaguje s disociovaným kyslíkem za vzniku vody, současně touto reakcí dojde k uvolnění elektronů v aktivní vrstvě a zvýšení vodivosti [3], [83].



Obr. 3-14: Struktura acetylacetonátu cínu (SnAcAc, chlorid bis(pentan-2,4-dinato) cíničitý) [83]

3.4.3.5 Ftalocyaniny

Základem je ftalocyaninový komplex, v jehož centru je vázán kov (viz. Obr. 3-15). Sloučenina se používá pro detekci par a polárních nebo nepolárních rozpouštědel. Mezi centrální kovy patří Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pd, Pt. V závislosti na použitém centrálním kovu se mění typ detekované látky, některé z nich jsou uvedeny v Tab. 3-5 [83].



Obr. 3-15: Obecná struktura ftalocyaninu [3], [84] a) sulfonamidického, b) sulfonovaného

Samotný ftalocyanin je špatně rozpustný v běžných rozpouštědlech, proto jsou okrajová benzenová jádra rozšířena o sulfonamidickou nebo sulfonovanou skupinu (viz Obr. 3-15). Sulfonamidická skupina je dobře rozpustná v trichlormethanu, toluenu nebo benzenu, ftalocyaniny se sulfonovanou skupinou lze rozpustit ve vodě, dimethyl formamidu nebo dimethyl sulfoxidu [3], [84]

Tab. 3-5: Detekované plyny na základě centrálního atomu ftalocyaninu [83]

Centrální atom	Detekované plyny
Ni	Vzdušná vlhkost
Cu	Vzdušná vlhkost, NO ₂ , NO, Cl ₂
TiO	NO ₂
Nd	NH ₃
Mn	(CH ₃) ₃ N

Výše uvedené skupiny organických látek jsou nejpoužívanější látky pro senzorové aplikace. Kromě nich existují i další sloučeniny uvedené v Tab. 3-6, jejich výčet však není zcela úplný, neboť jsou prakticky denně syntetizovány nové látky s různými vlastnostmi [83].

Tab. 3-6: Ostatní aktivní látky [83]

Materiál	Detekované plyny
Poly(-2,5-furylenyl-vinylen)	Trichlorethylen, propanol, isopropanol, chloroform
Cyklodextriny, trifenylsilanol	NH ₃ , SO ₂ , NO _x
Pb-porphyriny	Ethanol, chlorované uhlovodíky
Poly(3-alkylthiofeny), chloro a nitro deriváty	Vzdušná vlhkost
Poly-3-methylthiofen	NH ₃
Poly(o-fenylendiamin), PVA	Vzdušná vlhkost
N-methyl pyrrol	Methanol
Polystyren	NO ₂

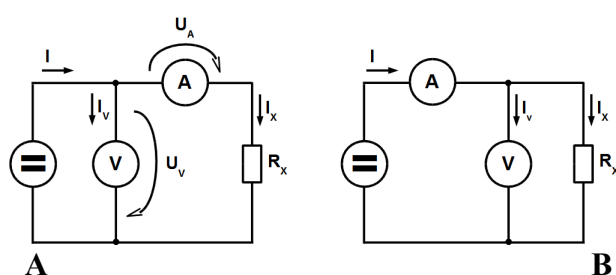
4 Principy měření elektrických parametrů senzoru

4.1 Ohmova metoda

Ohmova metoda je založená na stejnosměrném měření napětí a proudu procházejícího neznámým odporem R_X . Obecně platí

$$R_X = \frac{U_X}{I_X} \quad (4-1)$$

Neboť je tato metoda ovlivněna vlastní spotřebou měřicích přístrojů, používají se dvě zapojení pro měření malých a velkých odporů. Obě schémata jsou uvedena na Obr. 4-1.



Obr. 4-1: Měření odporů ohmovou metodou [73] a) měření velkých odporů, b) měření malých odporů

Při měření velkých odporů je napětí změřené voltmetrem složeno ze dvou složek. První je úbytek napětí U_A na ampérmetru způsobený jeho vnitřním odporem R_{IA} . Druhá složka je napětí U_X na neznámém rezistoru R_X . Ampérmetr ukazuje hodnotu proudu procházející skrz ampérmetr a neznámý rezistor, lze tedy vypočítat úbytek U_A na základě jeho vnitřního odporu:

$$U_A = I_X \cdot R_{IA} \quad (4-2)$$

Dosazením Kirchhoffovy rovnice $U_X = U_V - U_A$ do obecného vztahu pro výpočet odporu vypočteme hodnotu neznámého odporu

$$R_X = \frac{U_V - U_A}{I_X} = \frac{U_V - I_X \cdot R_{IA}}{I_X} \quad (4-3)$$

$$\boxed{R_X = \frac{U_V}{I_X} - R_{IA}} \quad (4-4)$$

Při měření malých odporů je voltmetr zapojen paralelně k neznámému odporu. Hodnota proudu měřená ampérmetrem je složena z proudu I_X , procházejícího neznámým odporem R_X , a proudu I_V , procházejícího vnitřním odporem voltmetru R_{IV}

$$I_X = I - I_V \quad (4-5)$$

Z hodnoty napětí na voltmetru a vnitřního odporu voltmetru R_{IV} lze vypočítat proud procházející voltmetrem

$$I_V = \frac{U_X}{R_{IV}} \quad (4-6)$$

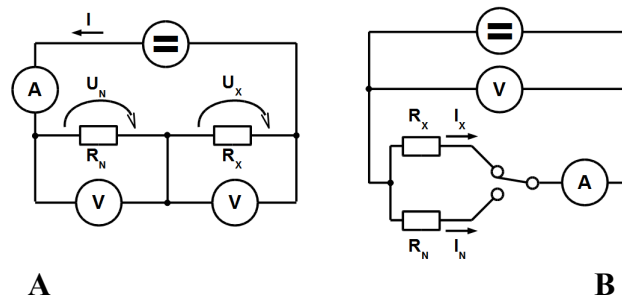
Dosazením těchto vztahů do obecné rovnice pro výpočet odporu vypočteme hodnotu neznámého odporu R_X

$$R_X = \frac{U_X}{I - I_V} = \frac{U_X}{I - \frac{U_X}{R_{IV}}} = \frac{U_X}{\frac{I \cdot R_{IV} - U_X}{R_{IV}}} \quad (4-7)$$

$$\boxed{R_X = \frac{U_X \cdot R_{IV}}{I \cdot R_{IV} - U_X}} \quad (4-8)$$

4.2 Srovnávací metoda

Obdobně jako u předchozí metody je potřeba zohlednit chyby měření vznikající vlastní spotřebou měřicích přístrojů.



Obr. 4-2: Měření odporů srovnávací metodou [73] a) měření malých odporů, b) měření velkých odporů

Schéma uvedené na Obr. 4-2a určené měření malých odporů využívá společného proudu procházejícího oběma rezistory. Určení hodnoty neznámého rezistoru je potom dáno R_X poměrem mezi úbytky napětí:

$$\frac{R_N}{R_X} = \frac{U_N}{U_X} \quad (4-9)$$

$$\boxed{R_X = \frac{R_N \cdot U_X}{U_N}} \quad (4-10)$$

Při měření velkých odporů dle schématu Obr. 4-2b je důležité použít zdroj konstantního napětí. Při konstantním vstupním napětí lze hodnotu neznámého rezistoru určit poměrem mezi proudy jednotlivých větví

$$\frac{R_X}{R_N} = \frac{I_N}{I_X} \quad (4-11)$$

$$\boxed{R_X = \frac{I_N \cdot R_N}{I_X}} \quad (4-12)$$

4.3 Výhylková metoda

4.3.1 Měření impedance voltmetrem a ampérmetrem

Měření se provádí pomocí stejnosměrného a střídavého napájecího zdroje. Při stejnosměrném měření lze vypočítat odporovou složku neznámého kondenzátoru / cívky

$$R_p \text{ nebo } R_s = \frac{U_{SS}}{I_{SS}} \quad (4-13)$$

Měření se střídavým napájecím zdrojem získáme absolutní hodnotu impedance

$$Z = \frac{U_{ST}}{I_{ST}} \quad (4-14)$$

Pro impedanci kapacitního charakteru platí dosazením za $I_{ST} = \sqrt{I_{R_p}^2 + I_{C_p}^2}$

$$Z = \frac{U_{ST}}{\sqrt{I_{R_p}^2 + I_{C_p}^2}} = \frac{U_{ST}}{\left(\frac{U_{ST}}{R_p}\right)^2 + \left(\frac{U_{ST}}{\omega C_p}\right)^2} = \frac{U_{ST}}{U_{ST} \sqrt{\frac{1}{R_p^2} + \omega^2 C_p^2}} \quad (4-15)$$

$$Z = \sqrt{\frac{R_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2}} \quad (4-16)$$

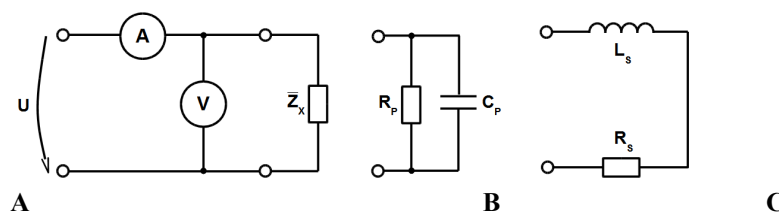
Odtud postupně vyjádříme C_p

$$Z^2 (1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2) = R_p^2 \quad (4-17)$$

$$C_p^2 = \frac{R_p^2 - Z^2}{Z^2 \omega^2 R_p^2} \quad (4-18)$$

$$C_p = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{R_p^2 - Z^2}{Z^2 R_p^2}} \quad (4-19)$$

$$C_p = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{1}{Z^2} - \frac{1}{R_p^2}} \quad (4-20)$$



Obr. 4-3: Měření impedance voltmetrem a ampérmetrem [73] a) schéma zapojení, b) náhradní schéma pro měření kondenzátoru, c) náhradní schéma pro měření cívky

Pro impedanci induktivního charakteru platí $U_{ST} = \sqrt{U_{R_S}^2 + U_{L_S}^2}$. Dosazením do rovnice impedance získáme

$$Z = \frac{\sqrt{U_{R_S}^2 + U_{L_S}^2}}{I} = \frac{\sqrt{R_S^2 I^2 + X_{L_S}^2 I^2}}{I} = \sqrt{R_S^2 + X_{L_S}^2} \quad (4-21)$$

$$\boxed{Z = \sqrt{R_S^2 + \omega^2 L_S^2}} \quad (4-22)$$

Odtud postupně vyjádříme indukčnost L_S

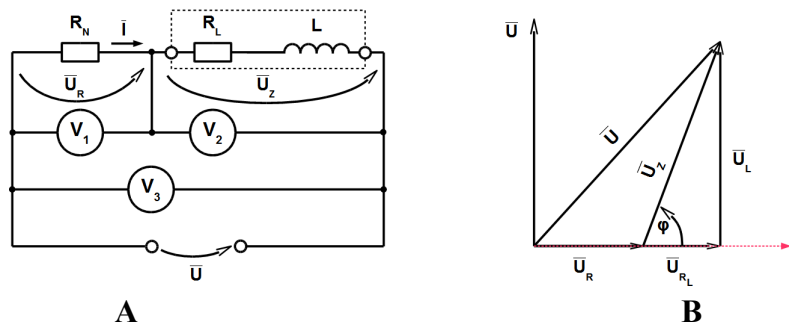
$$Z^2 = R_S^2 + \omega^2 L_S^2 \quad (4-23)$$

$$L_S = \sqrt{\frac{Z^2 - R_S^2}{\omega^2}} \quad (4-24)$$

$$\boxed{L_S = \frac{1}{\omega} \cdot \sqrt{Z^2 - R_S^2}} \quad (4-25)$$

4.3.2 Měření impedance třemi voltmetry

Metoda je založena na aplikaci II. Kirchhoffova zákona pro střídavý proud. Ze schématu zapojení, uvedeném na Obr. 4-4a, lze zakreslit fázorový diagram napětí na jednotlivých prvcích obvodu viz Obr. 4-4b.



Obr. 4-4: Měření impedance induktivního charakteru třemi voltmetry [73]

a) schéma zapojení, b) fázorový diagram

Aplikací kosinové věty na fázorový diagram lze vyjádřit vztah mezi jednotlivými napětími a dosazením vypočítat velikost úhlu φ

$$U^2 = U_R^2 + U_Z^2 - 2 \cdot U_R \cdot U_Z \cos(180^\circ - \varphi) \quad (4-26)$$

$$U^2 = U_R^2 + U_Z^2 + 2 \cdot U_R \cdot U_Z \cos \varphi \quad (4-27)$$

$$\boxed{\cos \varphi = \frac{U^2 - U_R^2 - U_Z^2}{2 U_R U_Z}} \quad (4-28)$$

Neznámou impedanci lze vyjádřit [73]

$$\bar{Z} = \frac{\bar{U}_Z}{\bar{I}} = \frac{\bar{U}_Z}{\frac{\bar{U}_R}{R_N}} \quad (4-29)$$

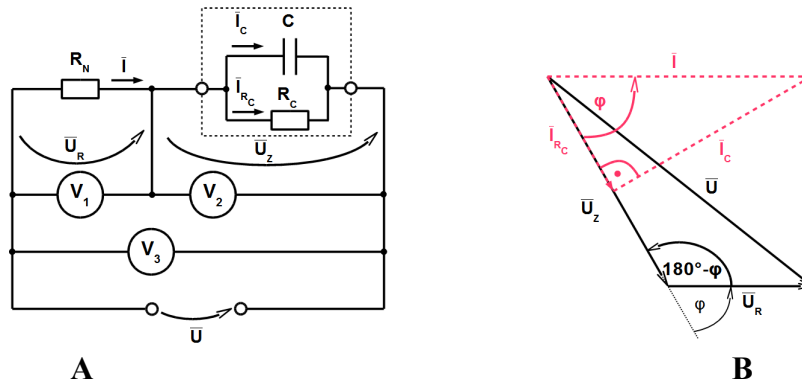
Z fázorového diagramu můžeme poté psát [73]

$$R_L = Z \cdot \cos \varphi \quad X_L = Z \cdot \sin \varphi \quad (4-30)$$

$$R_L = R_N \cdot \frac{\bar{U}_Z}{\bar{U}_R} \cdot \cos \varphi \quad X_L = R_N \cdot \frac{\bar{U}_Z}{\bar{U}_R} \cdot \sin \varphi \quad (4-31)$$

$$\boxed{R_L = R_N \cdot \frac{\bar{U}_Z}{\bar{U}_R} \cdot \cos \varphi} \quad \boxed{L = \frac{R_N \cdot \frac{\bar{U}_Z}{\bar{U}_R} \cdot \sin \varphi}{\omega}} \quad (4-32)$$

Toto zapojení lze použít i pro impedanci kapacitního charakteru použitím paralelního náhradního schématu kondenzátoru viz Obr. 4-5.



Obr. 4-5: Měření impedance kapacitního charakteru třemi voltmetry [74], [76]

a) schéma zapojení, b) fázorový diagram

Z fázorového diagramu získáme aplikací kosinové věty stejný vztah mezi napětími jako při měření impedance induktivního charakteru třemi voltmetry. Z trojúhelníků fázorů proudu lze napsat [74]

$$\sin \varphi = \frac{\bar{I}_C}{\bar{I}} \quad (4-33)$$

Do rovnice dosadíme vztah pro paralelní náhradní schéma kondenzátoru [28] $I_C = \omega \cdot C \cdot U_Z$, poté dostaneme

$$\sin \varphi = \frac{\omega \cdot C \cdot \bar{U}_Z}{\bar{I}} \quad (4-34)$$

Celkový proud lze určit pomocí známého odporu R_N jako $I = \frac{U_{R_N}}{R_N}$, poté

$$\sin \varphi = \frac{\omega \cdot C \cdot \overline{U_Z}}{\overline{U_{R_N}} \cdot R_N} \quad (4-35)$$

$$C = \frac{\overline{U_{R_N}} \cdot \sin \varphi}{\omega \cdot R_N \cdot \overline{U_Z}} \quad (4-36)$$

Obdobně pro určení hodnoty paralelního rezistoru platí

$$\cos \varphi = \frac{\overline{I_{R_C}}}{\overline{I}} = \frac{\overline{U_Z}}{\overline{U_{R_N}} \cdot R_N} \quad (4-37)$$

$$\cos \varphi = \frac{\overline{U_Z}}{\overline{U_{R_N}}} \cdot \frac{R_N}{R_C} \quad (4-38)$$

4.4 Můstková metoda

Můstkové metody jsou založeny na kompenzaci dvou různých větví tak, aby příčnou větví, v níž je umístěn indikátor nulového proudu, neprotékal žádný proud. Mezi výhody použití můstků patří eliminace chyby vzniklé vlastní spotřebou měřicího přístroje a v některých případech i frekvenční závislost měřené veličiny.

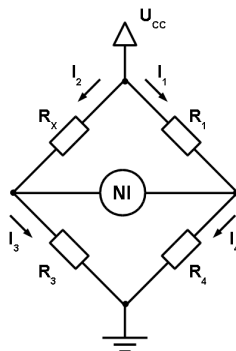
4.4.1 Wheatstoneův můstek

Jedná se o nejjednodušší variantu můstkového měření sloužící pro určení hodnoty neznámého rezistoru R_X pomocí stejnosměrného zdroje. Schéma je uvedeno na Obr. 4-6, v ideálním vyváženém stavu platí

$$R_{NI} \rightarrow \infty, U_{NI} = 0$$

kde R_{NI} – vnitřní odpor nulového indikátoru

U_{NI} – velikost napětí na nulovém indikátoru



Obr. 4-6: Schéma zapojení Wheatstoneova můstku [71], [72]

Pro smyčku nad a pod nulovým indikátorem lze napsat rovnice podle druhého Kirchhoffova zákona

$$I_2 \cdot R_X = I_1 \cdot R_1 \quad I_3 \cdot R_3 = I_4 \cdot R_4 \quad (4-39)$$

Při vyváženém stavu neteče žádný proud nulovým indikátorem a lze napsat rovnice prvního Kirchhoffova zákona pro uzly, v nichž je připojen nulový indikátor

$$I_2 = I_3 \quad I_1 = I_4 \quad (4-40)$$

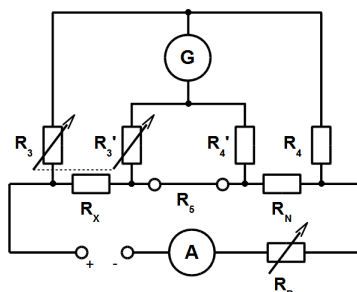
Jejich substitucí do předchozích rovnic můžeme vyjádřit hodnotu rezistoru R_X

$$\frac{I_2}{I_1} \cdot \frac{R_X}{R_1} = \frac{I_2}{I_1} \cdot \frac{R_3}{R_4} \quad (4-41)$$

$$\boxed{R_X = \frac{R_3}{R_4} \cdot R_1} \quad (4-42)$$

4.4.2 Thomsonův můstek

Jedná se o můstek určený k měření činných odporů v řádu 10^{-6} až $10^0 \Omega$. Pro omezení vlivu přechodových odporů je vhodné rezistory R_N a R_X připojovat pomocí čtyřvodičové metody. Schéma zapojení Thomsonova můstku je uvedeno na Obr. 4-7. Reostatem R_P se nastaví přípustná hodnota proudu.



Obr. 4-7: Schéma zapojení Thomsonova můstku [73], [75]

Transfigurací trojúhelník-hvězda pro odpory R_3 , R_4 , R_5 lze převést můstek na Wheatstonův a pro něj lze napsat rovnici [75]

$$\frac{R_X}{R_N} = \frac{R_3}{R_4} + \frac{R_5}{R_N} \cdot \frac{R_4'}{R_3' + R_4' + R_5} \cdot \left(\frac{R_3'}{R_4'} - \frac{R_3}{R_4} \right) \quad (4-43)$$

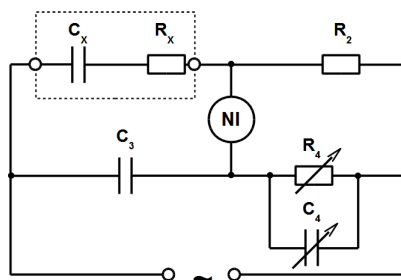
Platí li poměr rezistorů $\frac{R_3'}{R_4'} = \frac{R_3}{R_4}$, je poslední člen rovnice nulový. Poté platí

$$\boxed{R_X = R_N \cdot \frac{R_3}{R_4}} \quad (4-44)$$

Rovnost poměrů rezistorů lze docílit volbou stejných rezistorů R_4 a R_4' zároveň s použitím dvojitého potenciometru pro rezistory R_3 a R_3' .

4.4.3 Sheringův můstek

Jedná se o můstek Wheatstoneova typu napájeného střídavým zdrojem.



Obr. 4-8: Schéma zapojení Sheringova můstku [72], [75]

Vycházíme ze základní podmínky pro rovnováhu na můstku

$$Z_X \cdot Z_4 = Z_2 \cdot Z_3 \quad (4-45)$$

Dosazením konkrétních součástek uvedených ve schématu na Obr. 4-8 získáme

$$\left(\frac{1}{j\omega C_X} + R_X \right) \frac{\frac{R_4}{j\omega C_4}}{\left(\frac{1}{j\omega C_4} + R_4 \right)} = \frac{R_2}{j\omega C_3} \quad (4-46)$$

$$R_2 j\omega C_X (1 + j\omega C_4 R_4) = (1 + j\omega C_X R_X) j\omega C_3 R_4 \quad (4-47)$$

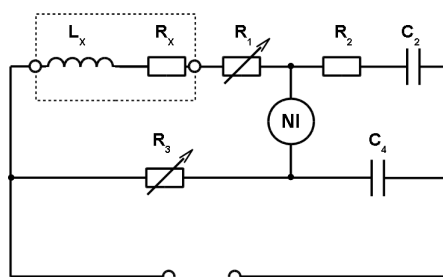
$$j\omega C_X R_2 - \omega^2 C_4 R_4 R_2 C_X = j\omega C_3 R_4 - \omega^2 C_3 R_4 R_X C_X \quad (4-48)$$

Další úpravou lze vyjádřit činnou a kapacitní složku neznámé impedance

$$\boxed{C_X = C_3 \frac{R_4}{R_2}} \quad \boxed{R_X = R_2 \frac{C_4}{C_3}} \quad (4-49)$$

Z výsledných rovnic je vidět, že vypočtené hodnoty kapacity a odporu jsou frekvenčně nezávislé. Vyvažování můstku se provádí pomocí rezistoru R_4 a kapacitoru C_4 .

4.4.4 Owenův můstek



Obr. 4-9: Schéma zapojení Owenova můstku [72], [73]

Do obecné rovnice pro vyvážený můstek $Z_X Z_4 = Z_2 Z_3$ dosadíme součástky uvedené ve schématu zapojení na Obr. 4-9 a upravíme

$$(j\omega L_X + R_X) \cdot \frac{1}{j\omega C_4} = \left(R_2 + \frac{1}{j\omega C_2} \right) \cdot R_3 \quad (4-50)$$

$$\frac{L_X}{C_4} + \frac{R_X}{j\omega C_4} = R_2 R_3 + \frac{R_3}{j\omega C_2} \quad (4-51)$$

$$j\omega C_2 L_X - C_2 R_X = j\omega C_2 C_4 R_2 R_3 - R_3 C_4 \quad (4-52)$$

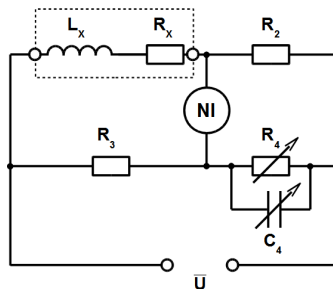
Rozdělením na reálnou a imaginární část získáme odporovou a reaktanční část měřené impedance

$$C_2 L_X = C_2 C_4 R_2 R_3 \quad C_2 R_X = R_3 C_4 \quad (4-53)$$

$$\boxed{L_X = C_4 R_2 R_3} \quad \boxed{R_X = R_3 \frac{C_4}{C_2}} \quad (4-54)$$

Z uvedených rovnic je vidět, že stejně jako Sheringův můstek je i Owenův můstek frekvenčně nezávislý.

4.4.5 Maxwell-Wienův můstek



Obr. 4-10: Schéma zapojení Maxwell Wienova můstku [73]

Dosazením do obecné rovnice pro rovnovážný stav můstku $Z_X Z_4 = Z_2 Z_3$ získáme rovnici

$$(R_X + j\omega L_X) \cdot \frac{R_4}{1 + j\omega R_4 C_4} = R_2 R_3 \quad (4-55)$$

Vyjádřením neznámé impedance a jejím rozkladem na reálnou a imaginární složku získáme hodnotu neznámého odporu a indukčnosti

$$\boxed{R_X = \frac{R_2 R_3}{R_4}} \quad \boxed{L_X = R_2 R_3 C_4} \quad (4-56)$$

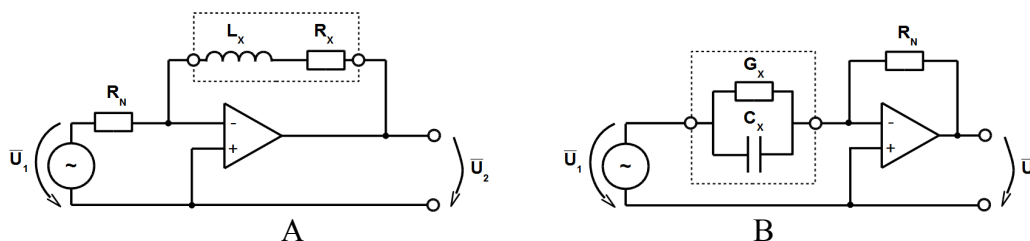
4.5 Číslicová metoda

Pro částečně nebo plně automatizované měření elektrických veličin se používají číslicové měřiče. Kromě měření napětí, proudu, frekvence nebo fáze existují i přístroje měřící

elektrické parametry L, C a R součástek. Tyto měřiče většinou disponují funkcemi pro automatické

- nastavení rozsahu
- přepočet veličin
- detekce minima/maxima
- filtrace hodnot
- průměr hodnot
- vzorkování
- záznam hodnot

Základem LCR měřiče je převodník $Z \rightarrow U$ nebo $Y \rightarrow U$ v závislosti na tom, zda měříme impedanci kapacitního nebo induktivního charakteru. Schéma zapojení obou převodníků je na Obr. 4-11.



Obr. 4-11: Schéma zapojení [75] a) převodníku $Z \rightarrow U$, b) převodníku $Y \rightarrow U$

Pro zapojení převodníku $Z \rightarrow U$ na Obr. 4-11a lze napsat obecný vztah

$$\frac{\overline{U}_1}{R_N} = -\frac{\overline{U}_2}{Z_X} \quad (4-57)$$

Dosažením parametrů ze sériového náhradního obvodu cívky $\overline{Z}_X = R_X + j\omega L_X$ dostaneme

$$\frac{\overline{U}_1}{R_N} = -\frac{\overline{U}_2}{R_X + j\omega L_X} \quad (4-58)$$

Vyjádřením neznámé impedance a rozkladem na reálnou a imaginární část získáme rovnice pro výpočet neznámého odporu a indukčnosti. Za vztažné považujeme napětí U_1 [75].

$$R_X + j\omega L_X = -R_N \frac{\overline{U}_2}{\overline{U}_1} \quad (4-59)$$

$$\boxed{R_X = -R_N \cdot \frac{\operatorname{Re}(\overline{U}_2)}{\overline{U}_1}} \quad \boxed{L_X = -R_N \cdot \frac{\operatorname{Im}(\overline{U}_2)}{\omega \overline{U}_1}} \quad (4-60)$$

Pro převodník $Y \rightarrow U$ (Obr. 4-11b) se sériovým náhradním obvodem kondenzátoru platí

$$\overline{U_1} \cdot \overline{Y_X} = -\frac{\overline{U_2}}{R_N} \quad (4-61)$$

Dosažením vztahu $\overline{Y_X} = G_X + jB_X$ z náhradního schématu kondenzátoru ($G_X = \frac{1}{R_X}$, $B_X = \omega C_X$) a rozkladem na reálnou a imaginární část získáme jednotlivé složky neznámé impedance [75]

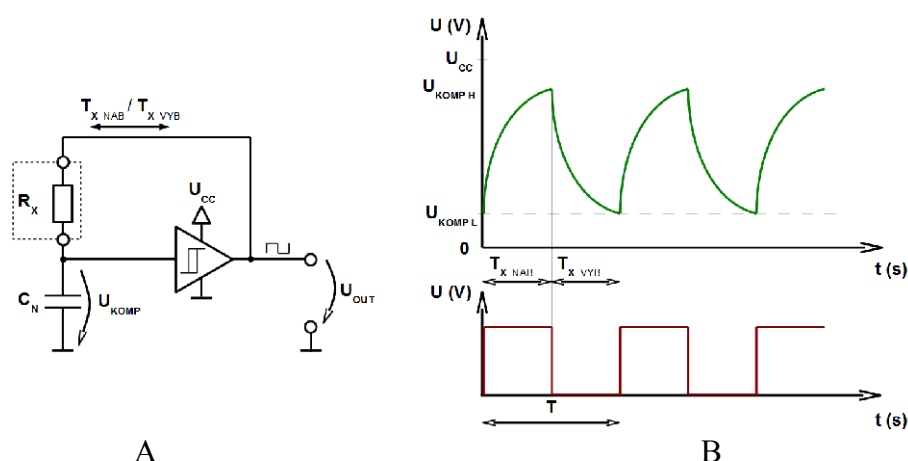
$$\overline{U_1} \cdot \overline{Y_X} = -\frac{\overline{U_2}}{R_N} \quad (4-62)$$

$$G_X + j\omega C_X = \frac{\operatorname{Re}(\overline{U_2})}{U_1 R_N} - \frac{\operatorname{Im}(\overline{U_2})}{U_1 R_N} \quad (4-63)$$

$$\boxed{G_X = \frac{\operatorname{Re}(\overline{U_2})}{U_1 R_N}} \quad \boxed{C_X = \frac{\operatorname{Im}(\overline{U_2})}{\omega U_1 R_N}} \quad (4-64)$$

4.6 Integračně-komparační metoda

Tato metoda je vhodná pro měření neznámých impedancí s převládající odporovou složkou. V počátečním stavu je napětí na kondenzátoru nulové a napětí na výstupu je rovno napájecímu. Napájecí napětí na výstupu začne přes neznámý odpor R_X nabíjet kondenzátor C_N . Po dosažení horní komparační úrovně $U_{\text{KOMP H}}$ dojde k překlopení komparátoru a na výstupu se objeví nulové napájecí napětí. Nulové napětí na výstupu začne vybíjet kondenzátor C_N přes rezistor R_X . Při dosažení spodní komparační úrovně $U_{\text{KOMP L}}$ dojde opět k překlopení výstupu a proces se opět opakuje [76].



A

B

Obr. 4-12: Měření integračně-komparační metodou

a) schéma zapojení, b) průběhy napětí v ustáleném stavu

V ustáleném stavu jsou nabíjecí a vybíjecí časy shodné, neboť je kondenzátor nabíjen i vybíjen přes stejný rezistor, tudíž jsou shodné i nabíjecí časy $T_{X \text{ NAB}}$ a $T_{X \text{ VYB}}$. Poté platí [77]

$$T_{XNAB} = T_{XVYB} = \frac{T}{2} \quad (4-65)$$

Pro nabíjení kondenzátoru z napěťové úrovně $U_{KOMP L}$ na úroveň $U_{KOMP H}$ platí vztah [77]

$$U_{KOMP H} = (U_{CC} - U_{KOMP L}) \left(1 - e^{-\frac{T/2}{\tau}} \right) + U_{KOMP L} \quad (4-66)$$

Pro sériový RC obvod platí $\tau = R_X C_N$, poté

$$U_{KOMP H} = (U_{CC} - U_{KOMP L}) \left(1 - e^{-\frac{T/2}{R_X C_N}} \right) + U_{KOMP L} \quad (4-67)$$

Pro zjednodušení budeme uvažovat $U_{KOMP L} = \frac{1}{3}U_{CC}$ a $U_{KOMP H} = \frac{2}{3}U_{CC}$

$$\frac{2}{3}U_{CC} = \left(U_{CC} - \frac{1}{3}U_{CC} \right) \left(1 - e^{-\frac{T/2}{R_X C_N}} \right) + \frac{1}{3}U_{CC} \quad (4-68)$$

$$\frac{\frac{1}{3}U_{CC}}{\frac{2}{3}U_{CC}} = 1 - e^{-\frac{T/2}{R_X C_N}} \quad (4-69)$$

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{T/2}{R_X C_N}} \quad (4-70)$$

$$\ln \frac{1}{2} = -\frac{T/2}{R_X C_N} \quad (4-71)$$

$$-\ln 2 \cdot R_X C_N = -\frac{T}{2} \quad (4-72)$$

$$R_X = \frac{T}{2 \cdot \ln 2 \cdot C_N} \quad (4-73)$$

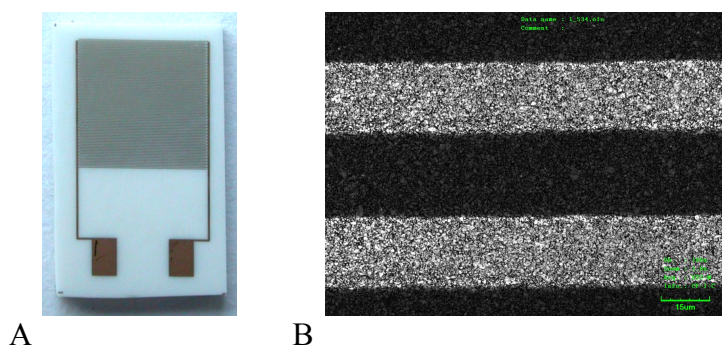
Dosazením vzorce $T = \frac{1}{f}$ získáme vztah mezi výstupní frekvencí a hodnotou neznámého rezistoru [77]

$$\boxed{R_X = \frac{1}{2 \cdot \ln 2 \cdot C_N \cdot f}} \quad (4-74)$$

C Experimentální část

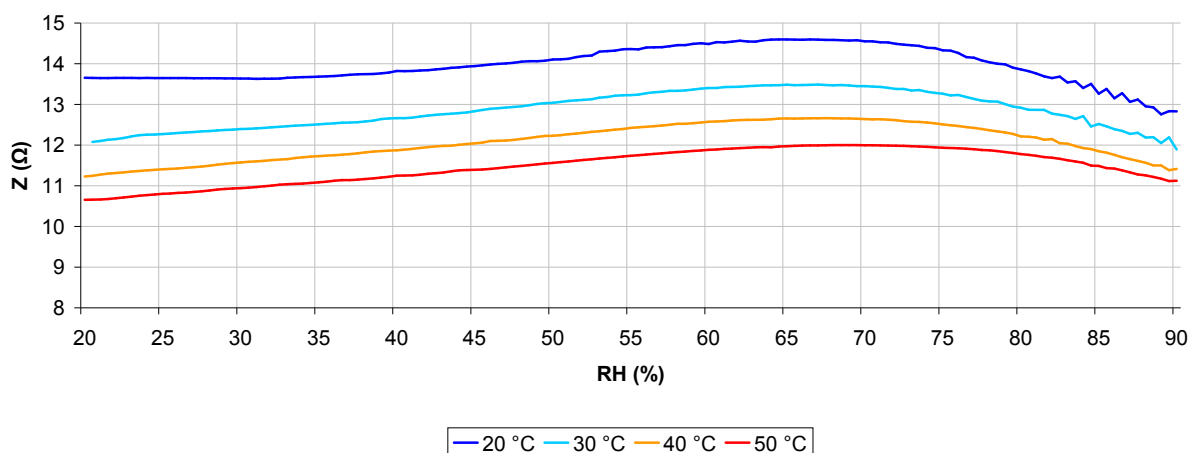
5 Návrh elektrodového systému

Elektrodový systém označený jako BI2 je základním elektrodovým systémem používaným pro prvotní měření organických vrstev. Jeho základem je keramický substrát s hřebenovým vzorem ze zlata vytvořeným metodou lift-off. Jako adhezivní mezivrstva je použit NiCr a Ni. Šířka elektrod je 25 μm , šířka mezery 25 μm . Tloušťka elektrod je 400 nm. Aktivní plocha elektrod je 4,1 x 4,1 mm. Oproti ostatním substrátům byla upřednostněna korundová keramika díky lepší smáčivosti povrchu. Nerovnosti na povrchu umožňují snazší přichycení molekul aktivní látky během depozičního procesu, čímž umožňují vytvoření kvalitní vrstvy s dostatečnou tloušťkou.



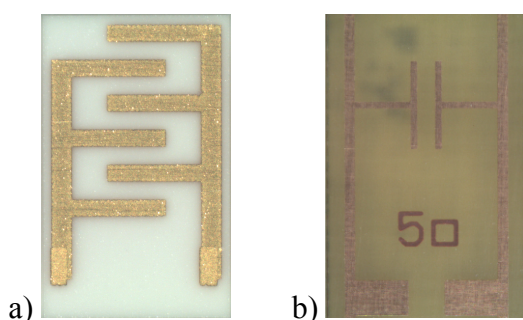
Obr. 5-1: a) Hřebenový elektrodový systém na keramickém substrátu (BI2), b) detail elektrod

Provedením vlhkostně-teplotního cyklu v klimatické komoře byla zjištěna základní charakteristika organických vrstev. Na základě výsledků uvedených na Obr. 5-2, byl pro další experimenty s aktivní látkou PEDOT:PSS elektrodový systém nahrazen systémem s menším počtem elektrod a větší šířkou mezery mezi elektrodami.



Obr. 5-2: Závislost impedance PEDOT:PSS VPAI na teplotě a relativní vlhkosti, použitý elektrodový systém BI2

Tato modifikace má za cíl snížení velikosti odezvy sensorového elementu na vodní páru a zvýšení velikosti odezvy v absolutní hodnotě. Z hlediska snížení ceny sensorového elementu je při měření porovnán podobný vzor vytvořený na korundové keramice a sklo-epoxidovém substrátu. Oba elektrodové systémy mají mezeru mezi elektrodami 500 μm . Elektrodový systém se substrátem z korundové keramiky označený jako I2-20s500-Au-Ce má elektrody vytvořeny sítotiskem ze zlaté rezinátové pasty, která je následně vytvrzena vypálením. Elektrodový systém označený jako PC2-5s500-Au-FR4 je vyroben ze sklo-epoxidového substrátu, na něž je galvanicky nanесena měď s adhezí mezivrstvou z Palladia. Na závěr je na měď galvanicky nanесena tenká vrstva zlata.



Obr. 5-3: Elektrodové systémy s větší šířkou mezery mezi elektrodami
a) interdigitální elektrody na korundovém substrátu (I2-20s500-Au-Ce),
b) koplanární elektrody na sklo-epoxidovém substrátu (PC2-5s500-Au-FR4).

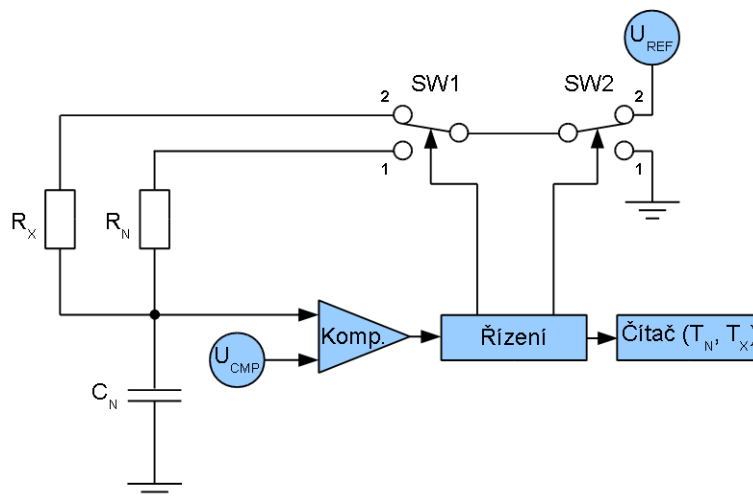
6 Návrh měřicího obvodu

Vhodná měřicí metoda je základním prvkem pro zpětné určení koncentrace daného analytu v okolní atmosféře. Nejpresnější zjištění koncentrace zároveň se selektivitou pouze na vybraný analyt poskytují analyzátory (chromatografie, hmotnostní, UV a VIS spektroskopie, elektrochemické metody, titrace), bohužel tyto přístroje jsou většinou drahé, nepřenosné a vyžadují znalou obsluhu a čas na zpracování vzorku plynu. Oproti tomu senzory sice nedosahují takové přesnosti a jejich vrstvy jsou citlivé na více analytů najednou, ale vyznačují se svojí rychlostí odezvy, nízkou spotřebou, jednoduchostí obsluhy, malými rozměry a v neposlední řadě i několikanásobně nižší cenou.

Výběr vhodné měřicí metody je limitován vlastnostmi aktivní látky senzoru. Většinu aktivních látek založených na organických materiálech nelze měřit pomocí stejnosměrného elektrického proudu, neboť dochází k elektromigraci nebo oxidačně redukčním dějům na jedné z elektrod. Pro měření je tedy třeba použít střídavý proud se střídou 1:1.

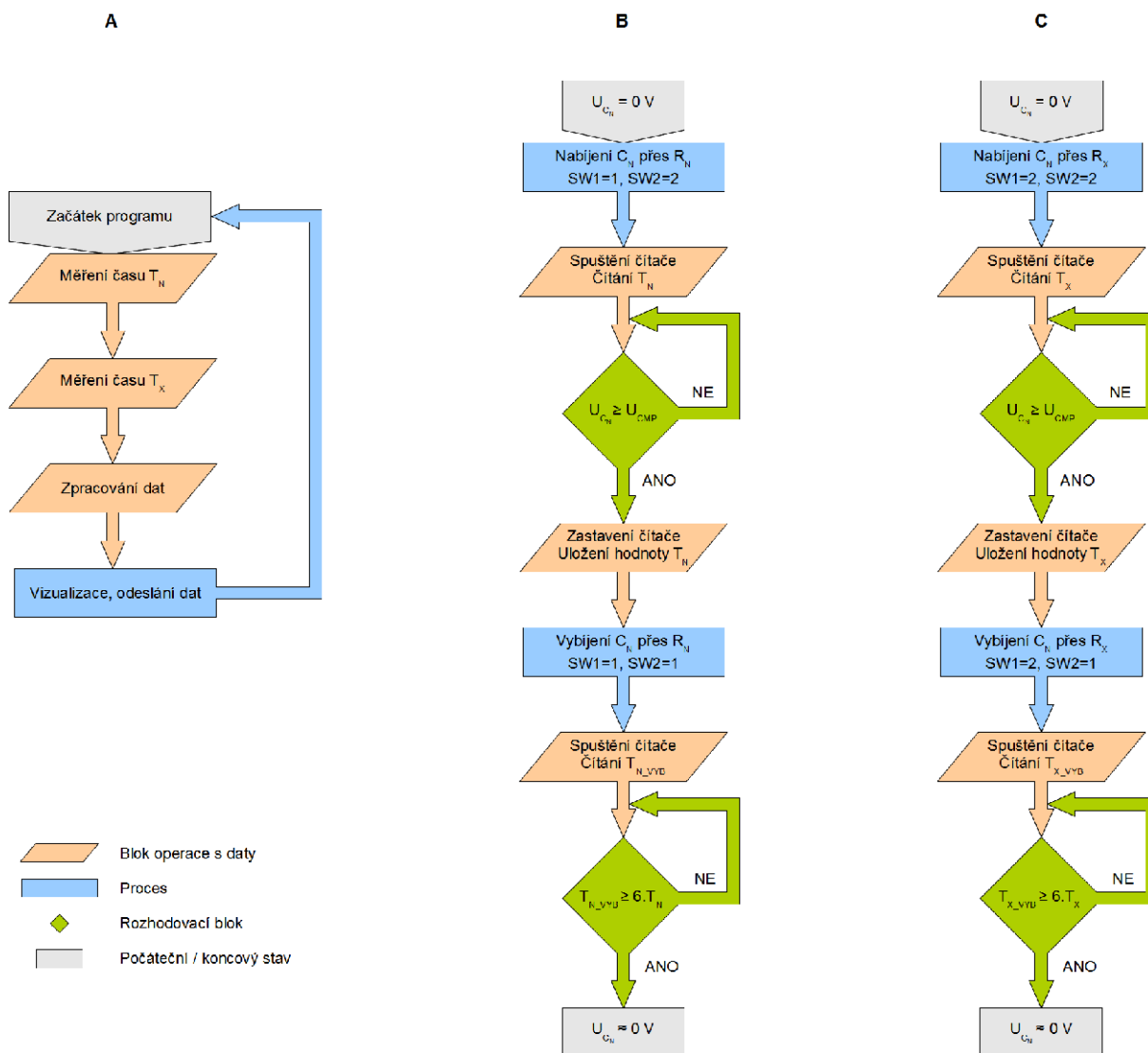
Pro základní analýzu elektrických parametrů sensorového elementu při expozici analytem je nejlepší použít číslicový střídavý můstek. Střídavý můstek splňuje požadavek na střídavé měření a zároveň poskytuje veškeré informace o elektrických parametrech sensorového elementu v průběhu expozice analytem.

V praxi jsou u senzorů požadovány malé rozměry a pokud možno jednoduchá obsluha (ideálně přímé zobrazení koncentrace daného analytu). Pro přepočítání měřené veličiny je potřeba mikropočítač, který by byl schopný převádět měřenou veličinu na koncentraci měřeného analytu. Mikropočítač je obvykle vybaven A/D a D/A převodníky, čítači a sériovým rozhraním. Mikropočítač bohužel nelze využít spolu s můstkovým měřením, neboť nelze pomocí něj vyvažovat můstkové zapojení. U varianty měření impedance pomocí tří voltmetrů nemají všechny voltmetry jeden vývod, který by byl na společném potenciálu s ostatními, čímž je znemožněno použití tří A/D převodníků. Jako nejjednodušší metoda pro měření odezvy senzoru na zvolené analyty byla vybrána integračně-komparační metoda. Na základě této metody byl vytvořen návrh blokového schématu zapojení uvedeného na Obr. 6-1.



Obr. 6-1: Principiální blokové schéma integračně-komparační metody

Na počátku měřicího cyklu je kondenzátor C_N vybit, přepínače SW 1 a SW 2 jsou v poloze „1“. V první fázi měřicího cyklu se přepínač SW 2 přepne do polohy „2“, čímž se připojí referenční napětí na sériovou větev R_N - C_N a dojde k nabíjení kondenzátoru přes odpor R_N . Zároveň s přepnutím přepínače SW 2 se spouští čítač T_N . Při dosažení napěťové úrovně U_{CMP} na kondenzátoru dojde k uložení hodnoty T_N čítače, poté se přepínač SW 2 přepne do polohy „1“ a kondenzátor C_N je vybit. Pro dosažení dostatečného vybití kondenzátoru je vybiten po dobu odpovídající šestinásobku načítané doby T_N . Druhá fáze měřicího cyklu začíná přepnutím přepínače SW 1 do polohy „2“. Při přepnutí přepínače SW 2 do polohy „2“ dojde opět k nabíjení kondenzátoru C_N , tentokrát přes senzor nahrazený ve schématu odporem R_X . Zároveň s počátkem nabíjení kondenzátoru C_N je spuštěn čítač T_X . Po dosažení napěťové úrovně U_{CMP} na kondenzátoru C_N dojde k zastavení čítače a uložení hodnoty T_X . Poté se opět spustí vybití kondenzátoru přes odpor R_X po dobu odpovídající 6 násobku načítané doby T_X . Blokově je tento proces znázorněn na Obr. 6-2B, C.



Obr. 6-2: Blokové schéma činnosti mikropočítače a) Hlavní smyčka b, c) Měřicí smyčka T_N , T_X

Kromě měřicích smyček mikropočítač dále zpracovává naměřená data. V závislosti na požadovaném výstupu lze měřená data (časy T_N a T_X):

- pouze odeslat po sériové lince do měřicího počítače,
- zpracovat provedením výpočtu hodnoty odporu senzoru R_X , jeho hodnotu následně odeslat na další zpracování,
- zpracovat vypočtením hodnoty odporu senzoru R_X a zároveň pomocí převodní funkce vypočítat koncentraci analytu. Vypočtenou hodnotu lze vizualizovat nebo odeslat pomocí sériové linky do měřicího počítače.

Naměřené časy T_N a T_X lze obecně vyjádřit pomocí vzorce pro nabíjení sériového RC obvodu jako

$$\begin{aligned}
 u_{C_{N1}} &= U_{REF} \cdot e^{-\frac{T_N}{\tau_N}} \\
 u_{C_{N2}} &= U_{REF} \cdot e^{-\frac{T_X}{\tau_X}}
 \end{aligned}
 \tag{6-1}$$

Neboť nabíjení normálového kondenzátoru končí dosažením komparačního napětí U_{CMP} , platí že $U_{CMP} = u_{C_{N1}} = u_{C_{N2}}$. Dosazením za $\tau_N = R_N \cdot C_N$ a $\tau_X = R_X \cdot C_N$ získáme rovnici

$$U_{REF} \cdot e^{-\frac{T_N}{R_N \cdot C_N}} = U_{REF} \cdot e^{-\frac{T_X}{R_X \cdot C_N}}
 \tag{6-2}$$

$$\frac{T_N}{R_N \cdot C_N} = \frac{T_X}{R_X \cdot C_N}
 \tag{6-3}$$

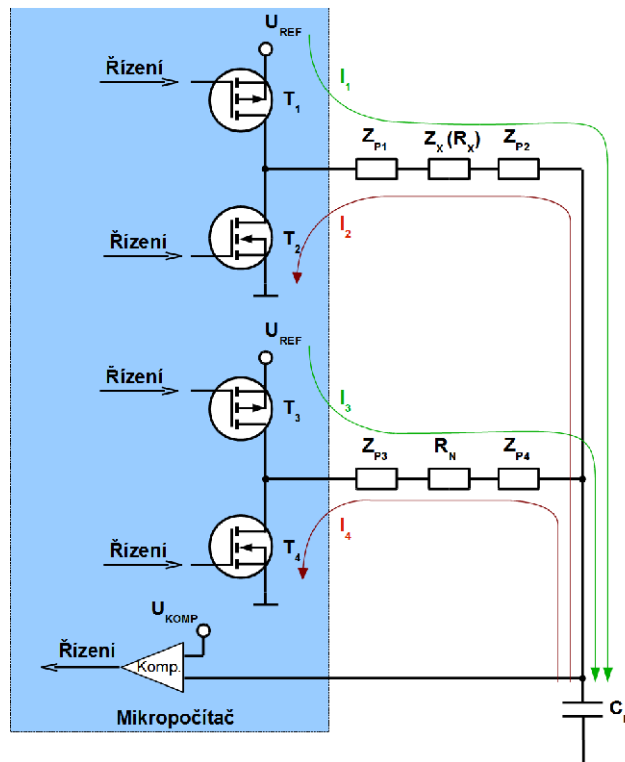
$$\boxed{R_X = \frac{R_N \cdot T_X}{T_N}}
 \tag{6-4}$$

6.1 Přepínače SW1, SW2

Měřicí systém pro vyhodnocení odezvy senzorů se z pohledu elektrických parametrů skládá z několika částí uvedených na Obr. 6-3. Mikropočítač používá pro řízení napěťové úrovně výstupních bran tranzistory, přičemž každý pin brány se může nacházet v jednom ze tří stavů:

- logická úroveň „0“ – odpovídá napětí 0V
- logická úroveň „1“ – odpovídá napájecímu napětí
- třetí stav - stav vysoké impedance

Díky třetímu stavu výstupního pinu lze přepínač SW 1 na Obr. 6-1, který řídí výběr mezi větvemi C_N - R_X a C_N - R_N , nahradit softwarovým řízením výstupních pinů. Přepínač SW 2 pro řízení vybíjení a nabíjení je u větve C_N - R_X nahrazen tranzistorem T_1 resp. T_2 , pro větev C_N - R_N se jedná o tranzistor T_3 resp. T_4 . Řízení tranzistorů T_1 až T_4 přehledně zobrazuje Tab. 6-1, stavy neuvedené v tabulce jsou tzv. „zakázané stavy“, které nesmí za běhu programu nastat. Impedance Z_{P1} až Z_{P4} nahrazuje vlastnosti desky plošných spojů, přívodů součástek a přechodových odporů kontaktů. Činná složka impedance se pohybuje v řádu desítek mΩ, reaktanční složka impedance je převážně kapacitního charakteru, řádově se jedná o desítky pF. Takto nízké hodnoty odporu lze pro měření senzoru, jehož hodnota se pohybuje od 10^1 do 10^7 Ω, zanedbat.



Obr. 6-3: Měřicí smyčky T_N (I_3, I_4) a T_X (I_1, I_2)

Tab. 6-1: Pravdivostní tabulka pro řízení tranzistorů T1 až T4 nahrazujících přepínače SW 1 a SW 2

Fáze programu	Stav T_1	Stav T_2	Stav T_3	Stav T_4
Nabíjení C_N přes R_X	Sepnut	Rozepnut	Rozepnut	Rozepnut
Vybíjení C_N přes R_X	Rozepnut	Sepnut	Rozepnut	Rozepnut
Nabíjení C_N přes R_N	Rozepnut	Rozepnut	Sepnut	Rozepnut
Vybíjení C_N přes R_N	Rozepnut	Rozepnut	Rozepnut	Sepnut

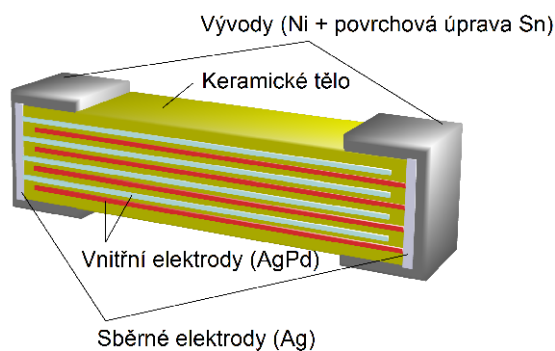
6.2 Kondenzátor C_N

Při výběru vhodného normálového kondenzátoru C_N je třeba vzít v úvahu následující parametry:

- procentuální změnu kapacity v závislosti na teplotě (C/C_{25})
- závislost izolačního odporu na teplotě (R_{IZ})
- dlouhodobá změna kapacity vzhledem ke kapacitě po uplynutí první hodiny (C/C_1)
- pouzdro

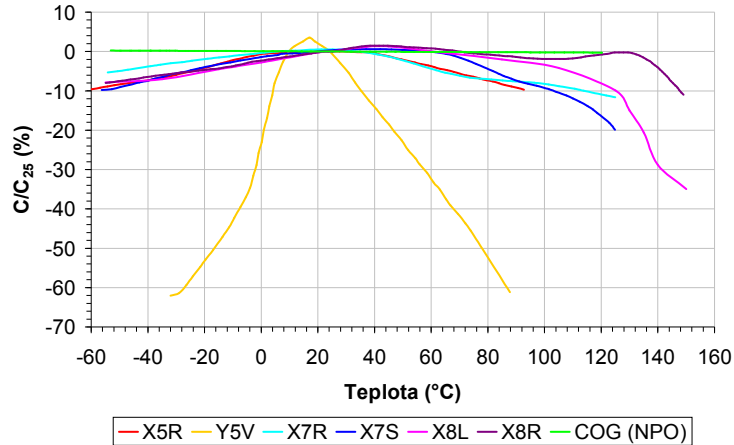
S ohledem na miniaturizaci vyhodnocovací elektroniky je potřeba zvolit kondenzátor s povrchovou montáží (SMD). Z hlediska vzdálenosti mezi vývody je nejvýhodnější použít pouzdro 1206. Pouzdra menší než 1206 lze použít, nicméně je poté třeba více dbát na čistotu mezi vývody pouzdra, aby mezi nimi nedocházelo ke svodům, které by mohly negativně ovlivnit průběhy napětí a proudu v jednotlivých fázích měření. Svod mezi vývody

kondenzátoru může ovlivnit střední hodnotu signálu procházejícího měřeným senzorem, což může mít za následek vznik elektromigrace aktivní látky senzoru. Zároveň se změnou relativní vlhkosti a teploty může docházet ke změnám svodového odporu. V SMD provedení se vyskytují na trhu především keramické kondenzátory. Keramické SMD kondenzátory můžeme rozdělit podle typu použité hmoty tvořící dielektrikum součástky (viz Obr. 6-4) [103].



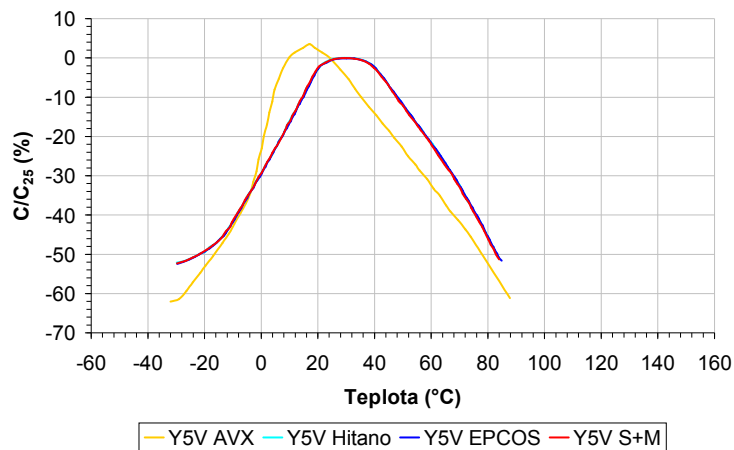
Obr. 6-4: Řez strukturou smd kondenzátoru

Hmoty používané pro výrobu keramických SMD kondenzátorů se označují tříznakovým systémem, který charakterizuje vlastnosti kondenzátoru. Norma EIA-198-1, -2, -3 rozděluje keramické kondenzátory do dvou tříd. U první třídy první znak určuje teplotní koeficient materiálu, druhá číslice označuje multiplikátor teplotního koeficientu a poslední znak vyjadřuje toleranci v ppm/°C. U druhé třídy první znak označuje nejnižší provozní teplotu, druhý znak nejvyšší provozní teplotu a třetí znak určuje poměrnou změnu kapacity v celém teplotním rozsahu vztaženou vůči kapacitě při teplotě 25°C [105]. Nejlépe teplotně i dlouhodobě stabilní hmota je COG (NPO). Tato hmota obsahuje oxidy kovů, které se na Zemi vyskytují vzácně (Neodym, Samarium) [104]. Mezi jeden z nejdůležitějších parametrů patří procentuální změna kapacity v závislosti na teplotě, vztažená ke kapacitě při teplotě 25 °C. Pro nejčastěji používaná dielektrika jsou průběhy znázorněny na Obr. 6-5.



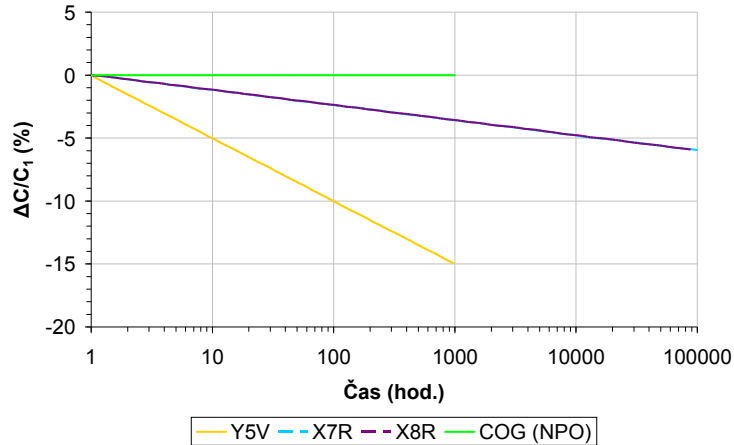
Obr. 6-5: Relativní změna kapacity v závislosti na teplotě [101], [102], [103], [104], [105], [106], [107], [108], [109]

Součástky různých výrobců se od sebe částečně liší, nicméně tvar změny kapacity v závislosti na teplotě je především dán chemickým složením hmoty a procentuálním zastoupením jednotlivých složek, proto jej nelze příliš ovlivnit viz Obr. 6-6.



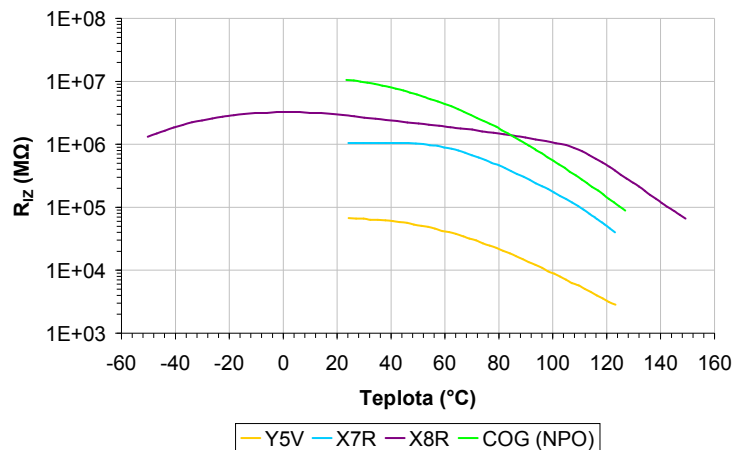
Obr. 6-6: Rozdíly v parametrech kondenzátorů mezi jednotlivými výrobci pro typ hmoty Y5V [102], [104], [106], [109]

Kapacita keramického kondenzátoru se mění nejen se změnou teploty, ale také s časem neboť dochází ke stárnutí materiálu. Nejvíce stabilní je materiál COG, jak je vidět z Obr. 6-7.



Obr. 6-7: Relativní změna kapacity vlivem stárnutí materiálu [101], [102], [103], [104], [108], [109]

Pro dosažení střední hodnoty průběhu napětí na senzoru je potřeba, aby kondenzátor měl co nejvyšší izolační odpor R_{IZ} . U kondenzátorů je izolační odpor závislý na teplotě. I při nejvyšší teplotě je izolační odpor dostatečně velký u všech materiálů, pohybuje se v rozmezí 10^3 až 10^7 M Ω . Teplotní závislost izolačního odporu pro jednotlivé materiály je uvedena na Obr. 6-8.



Obr. 6-8: Závislost izolačního odporu kondenzátoru na teplotě [101], [102], [103], [104], [108], [109]

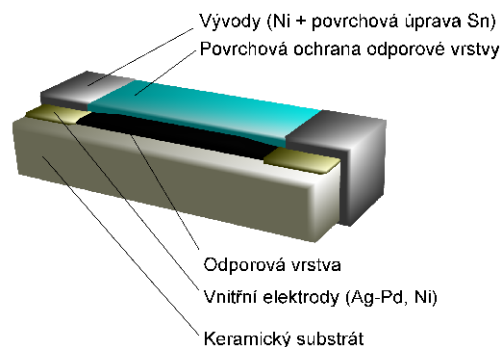
Výhodou použití integračně-komparační měřicí metody je snížení nároků na elektrické parametry použitého normálového kondenzátoru C_N . Integračně-komparační metoda z větší části eliminuje vliv procentuální změny kapacity v závislosti na teplotě, vliv dlouhodobé změny kapacity na naměřenou hodnotu a toleranci, ve které je kondenzátor vyroben. Změna hodnoty kapacity ovlivňuje rozlišitelnost měřicí metody, změna v řádu do 10 % nemá zásadní vliv na rozlišitelnost metody, a proto lze pro normálový kondenzátor použít všechny dielektrika vyjma hmoty Y5V. Z použitelných dielektrik se jeví jako nejlepší hmota COG (NPO), avšak její cena je přibližně 4x vyšší oproti ostatním dielektrikům.

6.3 Rezistor R_N

Ze vzorce 6-4 lze odvodit, že přesnost měření hodnoty odporu senzoru R_X závisí na přesnosti

- načítaných časů T_N , T_X
- hodnoty rezistoru R_N

Na rozdíl od keramických kondenzátorů se u rezistorů neobjevuje vysoká závislost hodnoty odporu na teplotě. Běžně se vyskytující SMD rezistory mají teplotní koeficient odporu pohybující se v řádu ± 15 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ až ± 200 ppm/ $^{\circ}\text{C}$. Rezistory lze zakoupit s tolerancí od $\pm 0,01$ % do ± 5 %. Tyto parametry umožňují použít rezistor jako přesný normál pro určení hodnoty odporu senzoru R_X . Smd rezistory se skládají z keramického substrátu, na jehož povrchu je nanесena odporová vrstva, viz Obr. 6-9. Po stranách substrátu jsou vytvořeny kovové přívodní elektrody a následně je na nich nanесena vrstva niklu s povrchovou úpravou pocínováním, sloužící jako vývody součástky. Pro ochranu odporové vrstvy před vnějšími vlivy je povrch chráněn další vrstvou, na kterou se zároveň provádí tisk číselné hodnoty udávající velikost odporu součástky [110], [111], [112].



Obr. 6-9: Vnitřní struktura SMD rezistoru [111]

6.4 Odpor senzoru R_X

Aktivní látka senzoru par a plynů má převážně odporový charakter, změnou koncentrace analytu v okolní atmosféře dochází ke změně elektrického odporu vrstvy R_X . Nanesením aktivní látky na elektrodový systém vzniká přechod mezi kovem a vodivým organickým polymerem. Protože polymer vykazuje polovodičové chování, vzniká zde přechod kov-polovodič. Tento přechod může mít usměrňující nebo ohmický charakter v závislosti na použitých materiálech. Klíčovými parametry pro určení typu přechodu je typ polovodiče a porovnání výstupních prací obou materiálů, viz Tab. 6-2 [114].

Tab. 6-2: Typ kontaktu na základě velikosti výstupní práce materiálů [114], [116]

Typ kontaktu	Typ polovodiče	Velikost výstupní práce
Schotkyho	N	$\phi_K > \phi_P$
Ohmický	N	$\phi_K \leq \phi_P$
Schotkyho	P	$\phi_K < \phi_P$
Ohmický	P	$\phi_K \geq \phi_P$

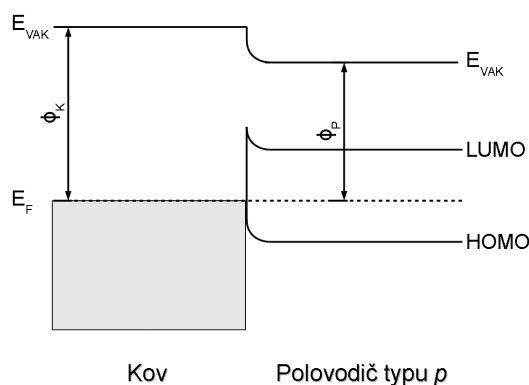
ϕ_K – výstupní práce kovu
 ϕ_P – výstupní práce polovodiče

Všechny zvolené organické materiály jsou typu *p*. Pro elektrody složené ze zlata je vždy výstupní práce organického materiálu nižší než u zlata (viz Tab. 6-3), tím pádem u všech uvedených organických materiálů dochází ke vzniku ohmického kontaktu. Pásový diagram přechodu kov-polovodič je uveden na Obr. 6-10.

Tab. 6-3: Výstupní práce vybraných materiálů [113], [115], [117], [118]

Materiál	Typ materiálu	Výstupní práce (eV)
Hliník	Kov	4,28
Platina	Kov	5,65
Stříbro	Kov	4,26
Zlato	Kov	5,20
DPP	Polovodič typu <i>p</i>	4,60 až 5,11*
NiPc	Polovodič typu <i>p</i>	4,20
PEDOT:PSS	Polovodič typu <i>p</i>	5,10

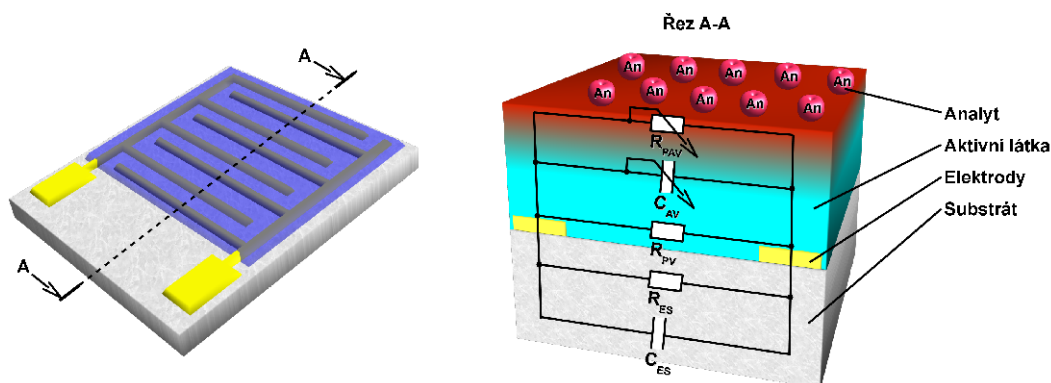
* Závisí na konkrétní sloučenině



Obr. 6-10: Pásový diagram přechodu kov-polovodič [113]

Náhradní schéma sensorového elementu je uvedeno na Obr. 6-11. Reaktanční složku senzoru vytváří elektrodový systém svým uspořádáním, tato složka je tvořena dvěma kapacitami C_{ES} a C_{AV} . Kapacitor C_{AV} vyjadřuje kapacitu vznikající průchodem siločar elektrického pole skrz aktivní látku, jeho hodnota se může měnit v závislosti na adsorpci analytu do aktivní látky. Kapacitor C_{ES} nahrazuje parazitní kapacitu vznikající mezi elektrodami a substrátem. Kromě reaktančních složek má elektrodový systém svod, který je ve schématu nahrazen rezistorem R_{ES} . U většiny uvedených organických látek probíhají

chemické interakce mezi analytem a aktivní látkou adsorpcí na povrchu aktivní látky způsobující změnu odporu, tento proces je simulován potenciometrem R_{PAV} nahrazujícím odpor povrchu aktivní látky. Vytvoříme-li tlustší vrstvu, poté se spodní část vrstvy neúčastní chemické interakce a chová jako rezistor – ve schématu je naznačen jako R_{PV} .



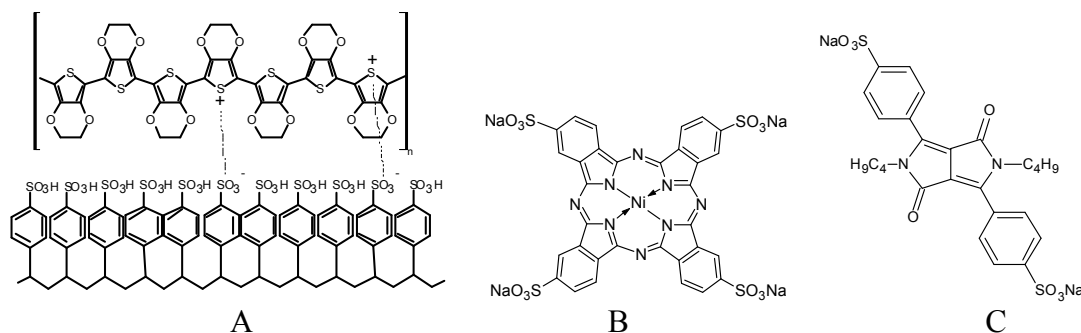
Obr. 6-11: Strukturálně-elektrické znázornění parametrů sensorového elementu

Na transportu náboje aktivní látkou se podílí tři základní mechanismy: transport náboje podél molekuly, transport náboje mezi molekulami a iontová vodivost aktivní látky. Ke změně transportu náboje podél molekuly může docházet, pokud molekula analytu ovlivňuje úroveň dopování organického materiálu. Transport náboje mezi molekulami může být ovlivněn změnou přeskokové vzdálenosti mezi jednotlivými polymerními řetězci. Přeskoková vzdálenost se změní v případě, že dojde ke změně krystalické struktury polymeru, k interkalaci vlivem vměstnání molekuly analytu mezi molekuly aktivní látky, formování H-můstků či dipólových interakcí. Iontová vodivost aktivní látky se mění, pokud dojde k interakci mezi ionty aktivní látky a analytu. Jak je popsáno v [128], přivedený analyt je schopen ovlivňovat všechny uvedené složky. To, do jaké míry je zastoupena každá ze složek, závisí na typu aktivní látky, tloušťce aktivní vrstvy, aditivech a topologii sensorového elementu. U materiálu PEDOT:PSS se při expozici analytu projevují zejména interkalace analytu mezi molekuly aktivního materiálu a dipólové interakce mezi dipólem analytu a dipólem molekuly nebo nábojem polymerního řetězce. [126], [127], [129].

7 Návrh vhodné aktivní látky

7.1 Příprava senzorových elementů

Pro prvotní experimenty byl vybrán komerčně dostupný PEDOT:PSS VPAI, dále byly ve spolupráci s Centrem organické chemie syntetizovány další organické materiály ze skupiny ftalocyaninů a diketo-pyrrolo pyrolů. Experimentálním rozpuštěním a pokusnou depozicí tenké vrstvy na elektrodový systém byly jako nejvhodnější zvoleny vodivé polymery, jejichž struktura je zobrazena na Obr. 7-1. Vrstva PEDOT:PSS nanosená pomocí spin-coatingu na elektrodovém systému měla za laboratorních podmínek (23 °C, 47% RH) impedanci v řádu desítek až stovek Ω . Vrstva niklového ftalocyaninu měla impedanci vrstvy v řádu jednotek $k\Omega$ až desítek $k\Omega$. Diketo pyrrolo-pyrol s označením 1111/69A měl impedanci vrstvy v rozmezí desítek až stovek $k\Omega$.



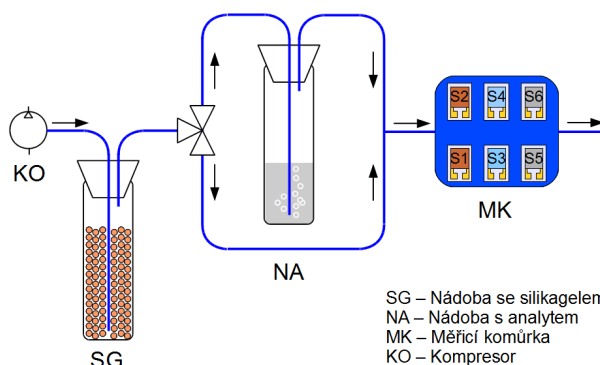
Obr. 7-1: Materiály aktivní vrstvy zvolené pro měření a) PEDOT:PSS, b) NiPc(SO₃Na)₄, c) DPP 1111/69A

7.2 Měření rychlosti odezvy a velikosti impedance senzorového elementu při skokové změně koncentrace analytu

Pro zjištění odezvy senzorového elementu na jednotlivé analyty je senzor podroben měřicím cyklům, při kterých dochází ke změně koncentrace analytu v okolní atmosféře. Cílem tohoto měření je určení analytů a inertů pro jednotlivé senzorové elementy spolu se zjištěním dynamického rozsahu a doby potřebné k ustálení hodnoty impedance senzorového elementu. Pro toto měření musí být objem plynu v měřicím systému (nádoby, potrubí, měřicí komůrka) dostatečně malý, aby nezpůsobil prodloužení doby ustálení koncentrace v okolí měřených vzorků. Rychlost ustálení koncentrace lze ovlivnit i zvýšením rychlosti průtoku, což má však za následek vyvíjení menší koncentrace par ve větvi s analytem. Vzduch z kompresoru je udržován na konstantním průtoku 0,20 dm³/min. Tento vzduch je přiveden do nádoby se silikagelem, v níž je zbaven většiny vzdušné vlhkosti. Relativní vlhkost se na výstupu pohybuje v rozmezí 5 až 7 % RH. Dále je vzduch přiveden k trojcestnému ventilu, s jehož pomocí je prováděno přepínání mezi větvemi s promývací nádobou, obsahující

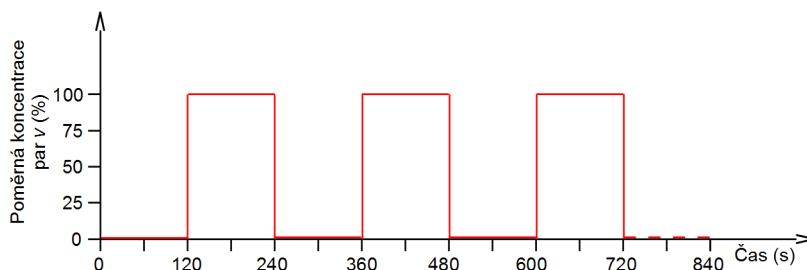
kapalnou fází analytu, a větví přivádějící vzduch přímo ke komůrce se sensorovými elementy, viz Obr. 7-2. V měřicí komůrce bylo umístěno celkem 6 vzorků sensorových elementů

- 2 vzorky s aktivní látkou DPP 1111/69A,
- 2 vzorky s aktivní látkou $\text{NiPc}(\text{SO}_3\text{Na})_4$,
- 2 vzorky s aktivní látkou PEDOT:PSS.



Obr. 7-2: Schématické znázornění měřicí kolony pro měření dynamiky sensorových elementů

Na základě rychlosti průtoku a pokusů s adsorpcí a desorpcí vodních par z měřicího systému byla navržena expozice střídající v dvouminutových intervalech vystavení parám rozpouštědla a čistého vzduchu viz Obr. 7-3.



Obr. 7-3: Průběh expozice sensorového elementu parám analytu

Při měření odezvy senzoru byla použita expozice vodní párou a parami organických rozpouštědel. Rozpouštědla byla zvolena na základě jejich vlastností. Z hlediska chemických reakcí můžeme organická rozpouštědla rozdělit na polární (výsledný dipólový moment molekuly není nulový) a nepolární (výsledný dipólový moment molekuly je nulový). Polární rozpouštědla se dále dělí na protická a aprotická (nemají tendenci odštěpovat ani přijímat proton) [121]. Z nepolárních rozpouštědel byl vybrán toluen, z polárních aprotických aceton a z polárních protických etanol.

Pro výpočet koncentrace par analytu, při průchodu vzduchu větví obsahující promývací nádobu s analytem, vycházíme z hmotnostního úbytku kapalně fáze rozpouštědla,

molární hmotnosti analytu a objemu prošlého vzduchu. Nejprve je potřeba přepočítat úbytek kapalně fáze v gramech na moly

$$m(mol) = \frac{\Delta m(g)}{M} \quad (7-1)$$

kde

$m(mol)$ - hmotnost analytu uvolněná do vzduchu (mol)

$\Delta m(g)$ - úbytek hmotnosti analytu (g)

M - molární hmotnost rozpouštědla

Za normálních podmínek ($p = 101325 \text{ Pa}$, $T = 273,15 \text{ K}$) zaujme 1 mol jakékoliv látky objem $22,4 \text{ dm}^3$. Ze stavové rovnice plynu ($p \cdot V/T = \text{konst.}$) dopočítáme objem jednoho molu látky v_1 pro podmínky, za kterých bylo měření prováděno (teplota, tlak). Poté můžeme vypočítat objem, který látka zaujme ve vzduchu V_{AN} [119]

$$V_{AN} = \frac{m(mol)}{v_1} (\text{dm}^3) \quad (7-2)$$

Pomocí rychlosti průtoku vzduchu měřicím systémem za daný čas určíme, do jakého objemu V_{GAS} se rozptýlily páry rozpouštědla

$$V_{GAS} = v_{GAS} \cdot t (\text{dm}^3) \quad (7-3)$$

kde

v_{GAS} – průtok vzduchu systémem ($\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

t – doba, po kterou protékal vzduch systémem (min.)

Poměrem mezi objemem, který zabírá plynná fáze rozpouštědla, a objemem vzduchu získáme koncentraci rozpouštědla. Koncentrace rozpouštědla se většinou udává v jednotkách ppm (parts per million – počet částic na milion)

$$c = \frac{V_{AN}}{V_{GAS}} \cdot 10^6 (\text{ppm}) \quad (7-4)$$

Pro normalizaci koncentrace par různých rozpouštědel použijeme poměrnou koncentraci v , vyjádřenou poměrem průtoku větve s rozpouštědlem, k celkovému průtoku vzduchu měřicí komůrkou

$$v = \frac{v_{AN}}{v_{AN} + v_{GAS}} \cdot 100 (\%) \quad (7-5)$$

kde

v_{AN} – průtok vzduchu větvi s analytem ($\text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

Měřením úbytku hmotnosti kapalného skupenství látky zjistíme koncentraci jednotlivých par, všechny jsou přehledně uvedeny v Tab. 7-1. Koncentrace vodních par se obvykle vyjadřuje jako relativní vlhkost (RH)

$$RH = \frac{\phi}{\phi_N} \cdot 100 \quad (\%) \quad (7-6)$$

kde

ϕ – absolutní vlhkost vzduchu ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

ϕ_N – absolutní vlhkost vzduchu nasyceného vodními parami při stejné teplotě a tlaku ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Absolutní vlhkost vzduchu je vyjádřena poměrem hmotnosti vodní páry v daném objemu vzduchu

$$\phi = \frac{m}{V} \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right) \quad (7-7)$$

kde

m – hmotnost vodní páry (g)

V – objem vzduchu (m^3)

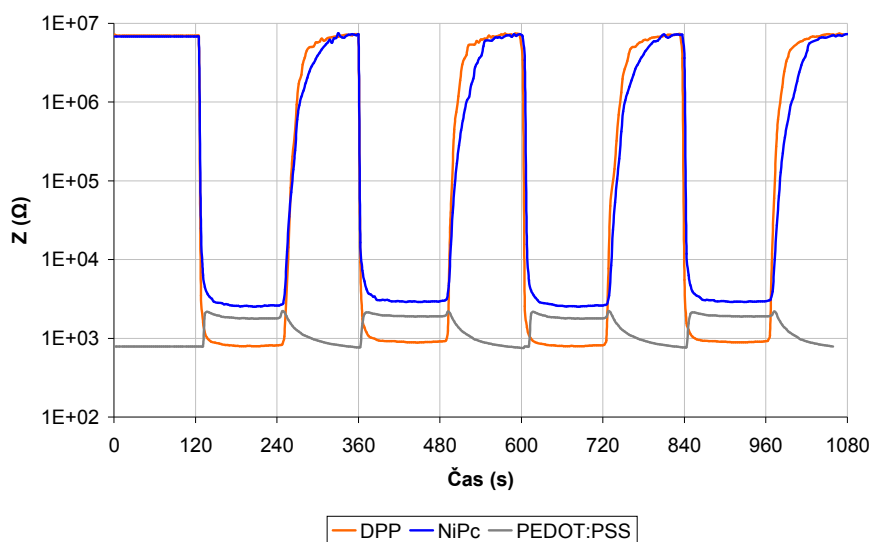
Při průchodu veškerého vzduchu promývací nádobou s vodou byla naměřena relativní vlhkost na výstupu 100 %. Díky tomu lze říci, že relativní vlhkost vzduchu procházejícího měřicí komůrkou je přímo úměrná poměru vzduchu procházejícího promývací nádobou, k celkovému vzduchu procházejícího měřicí komůrkou, což odpovídá již zmíněnému vzorci pro výpočet poměrné koncentrace analytu v .

Tab. 7-1: Koncentrace jednotlivých analytů

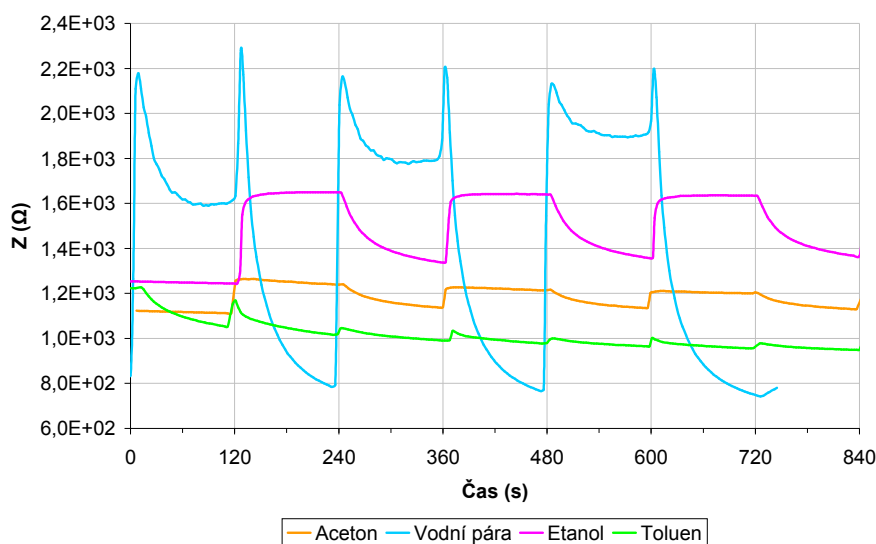
Analyt	Δm (g)	t (min.)	V_{AN} (dm^3)	V_{GAS} (dm^3)	c (ppm)
Aceton	15,8	1748	6,70	87,40	76657
Toluen	15,8	2325	6,70	116,25	57633
Ethanol	4,0	1930	2,14	96,50	22159

7.3 Výsledky měření, závěr

Opakovanou expozicí sensorových elementů parám analytu byla zjištěna odezva všech tří aktivních látek na vodní páry (viz Obr. 7-4). Aktivní vrstva PEDOT:PSS měla také odezvu na páry ethanolu a acetonu viz Obr. 7-5. Zbývající výsledky expozic bez prokazatelné odezvy na páry analytu jsou součástí přílohy 1.



Obr. 7-4: Odezva sensorových elementů na expozici vodními parami



Obr. 7-5: Odezva sensorového elementu na bázi PEDOT:PSS VPAI

Měřením odezvy na skokovou změnu koncentrace analytu byl zjištěn dynamický rozsah odporu sensorového elementu a časová konstanta τ potřebná pro desorpci (τ_{DE}) a adsorpci (τ_{AD}) analytu z aktivní vrstvy sensorového elementu. Časová konstanta τ udává čas potřebný pro dosažení 63 % ustálené hodnoty. Všechny poznatky jsou shrnuty přehledně v Tab. 7-2.

Tab. 7-2: Časy adsorpce a desorpce, rozsah odporu senzorového elementu při expozici analytem

	PEDOT:PSS	NiPc(SO ₃ Na) ₄	DPP 1111/69A
τ_{AD} (s)	6	5	4
τ_{DE} (s)	59	21	17
Rozsah odporu	1,2 k Ω až 1,7 k Ω	2,6 k Ω až 7,5 M Ω	850 Ω až 7,5 M Ω

Po provedení prvotních expozic byl jako perspektivní materiál pro detekci par organických rozpouštědel vybrán PEDOT:PSS.

8 Příprava senzorových elementů na bázi PEDOT:PSS

Vzhledem k horšímu ustálení odezvy vrstvy PEDOT:PSS při určitých koncentracích etanolu byly ve spolupráci s Centrem organické chemie syntetizovány další varianty materiálu PEDOT:PSS (viz Tab. 8-1) lišící se od průmyslově vyráběného způsobem syntézy, rozpouštědlem použitým pro vytvoření suspenze a koncentrací kyseliny polystyren-sulfonové.

Tab. 8-1: Popis nově syntetizovaných suspenzí PEDOT:PSS vhodných pro další experimenty

Interní označení	Popis syntézy
B28	PEDOT:PSS (5:10), odsolený přes iontoměniče, obsah polymeru nastaven na standardizovanou koncentraci ředěním vodou
B29	PEDOT:PSS (5:10), odsolený metodou membránové separace, namleto na homogenizátoru za tlaku 400 bar, obsah polymeru nastaven na standardizovanou koncentraci ředěním vodou, s přídavkem dimethylformamidu (5% hm.)
B31	PEDOT:PSS (5:10), odsoleno přes iontoměniče, obsah polymeru nastaven na standardizovanou koncentraci ředěním vodou, s přídavkem dimethylformamidu (2 % hm.), není použit homogenizátor

Z nově syntetizovaných suspenzí bylo experimenty zjištěno, že metoda spin coating u těchto materiálů není vhodná, protože takto vytvořená vrstva není homogenní nebo nedojde vlivem horšího smáčení ani k jejímu vytvoření. Jako alternativa byla zvolena metoda dip coating, která byla schopná vytvořit homogenní vrstvu. Pro porovnání vlivu tloušťky organické vrstvy na odezvu senzorového elementu byly roztoky deponovány vytahovacími rychlostmi 6, 60 a 300 mm/min.

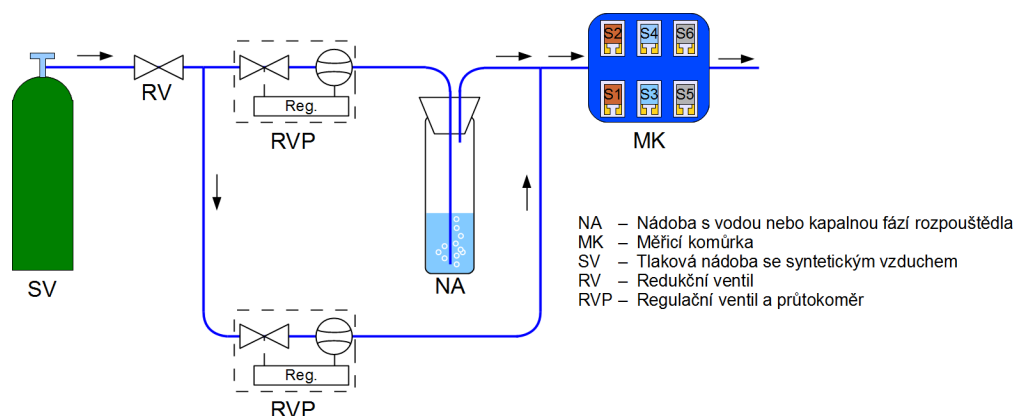
Pro materiál PEDOT:PSS byly zvoleny dva elektrodové systémy. Po nanesení aktivní vrstvy na elektrodový systém a expozici parám rozpouštědel budou jednotlivé elektrodové systémy porovnány. Pro porovnání byla zvolena syntetizovaná suspenze PEDOT:PSS označená jako B29 a vytahovací rychlost 300 mm/min.

Tab. 8-2: Popis senzorových elementů pro porovnání elektrodových systémů

Označení materiálu	Elektrodový systém	Označení vzorků	Způsob depozice
B29	I2-20s500-Au-Ce	B29-Ce	DIP coating, vytahovací rychlost 300 mm/min.
B29	PC2-5s500-Au-FR4	B29-FR4	DIP coating, vytahovací rychlost 300 mm/min.

8.1 Porovnání elektrodových systémů

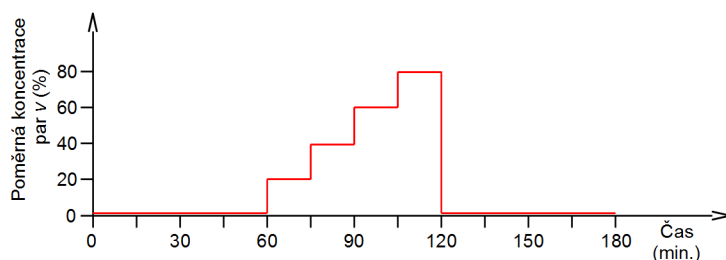
Pro precizní zjištění odezvy sensorového elementu s vrstvou PEDOT:PSS na organická rozpouštědla byl vybrán cyklus, který postupně zvyšuje koncentraci analytu. Při vystavování sensorových elementů koncentraci parám rozpouštědla je vždy postupováno od nejnižší koncentrace k nejvyšší – tím je eliminován vliv potřeby desorpce sensorového elementu a měřicí aparatury při každé změně koncentrace.



Obr. 8-1: Schematické znázornění aparatury pro expozici sensorových elementů různým koncentracím rozpouštědla

Prvotním měřením bylo zjištěno, že 100 % koncentrace analytu je podstatně vyšší než maximální detekovaná koncentrace u komerčně dostupných sensorů, proto byla snížena maximální expozice na 80 % maximální dosažitelné koncentrace. [123], [124]

Před první expozicí je aparatura (blokově je znázorněna na Obr. 8-1) propláchnuta syntetickým vzduchem po dobu 45 minut, následují expozice parami prvního rozpouštědla, při níž se schodovitě zvyšuje poměrná koncentrace par od 0 % do 80 % s krokem 20 % a periodou 15 minut. Po expozici parám prvního rozpouštědla následuje proplach aparatury syntetickým vzduchem po dobu 60 minut. Po proplachu aparatury následuje expozice parami dalšího rozpouštědla. Průběh jedné expozice je zobrazen na Obr. 8-2.

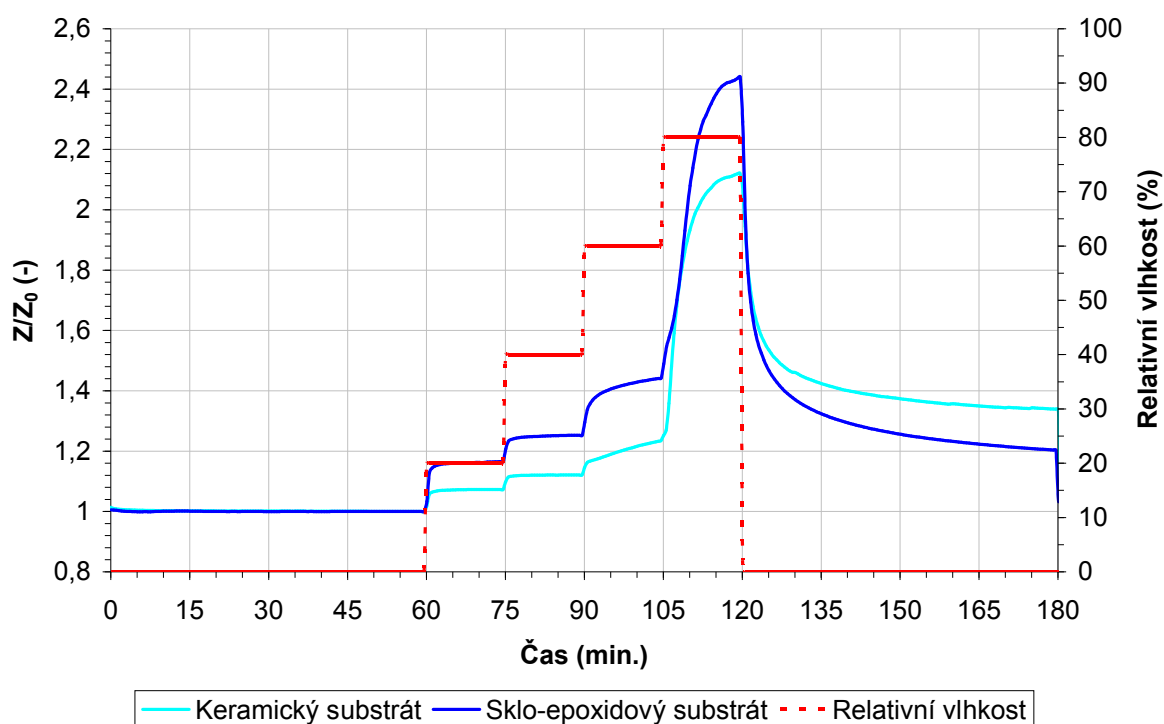


Obr. 8-2: Průběh expozice parám organických rozpouštědel

Vždy před a po každé expozici je zvážena nádoba s rozpouštědlem. Z úbytku váhy a množství prošlého vzduchu skrz nádoba s rozpouštědlem v průběhu měření, můžeme

dopočítat koncentraci vycházející z nádoby s rozpouštědlem (100 % poměrné koncentrace) před mícháním se syntetickým vzduchem v aparatuře.

Vzhledem k odlišné struktuře a elektrickým parametrům materiálu sklo-epoxidového a keramického substrátu je nejprve prozkoumán vliv relativní vlhkosti vzduchu na odezvu sensorového elementu. V Obr. 8-3 je porovnán rozdíl mezi tvarem odezvy a poměrnou hodnotou impedance sensorového elementu. Jak je vidět, chování obou sensorových elementů je velice podobné. Při relativních vlhkostech nad 60 % dochází k prudkému vzestupu odezvy sensorového elementu a již nedochází k úplnému ustálení impedance sensorového elementu. Vzhledem k odezvě sensorového elementu na změnu relativní vlhkosti je potřeba sensorový element provozovat v prostředí s konstantní relativní vlhkostí do 60 % nebo s proměnnou relativní vlhkostí do 60 % a provést kompenzaci relativní vlhkosti pomocí čidla relativní vlhkosti.



Obr. 8-3: Poměrná impedance Z/Z_0 u vzorku B29-FR4 a B29-Ce při expozici vzdušné vlhkosti - časová rovina

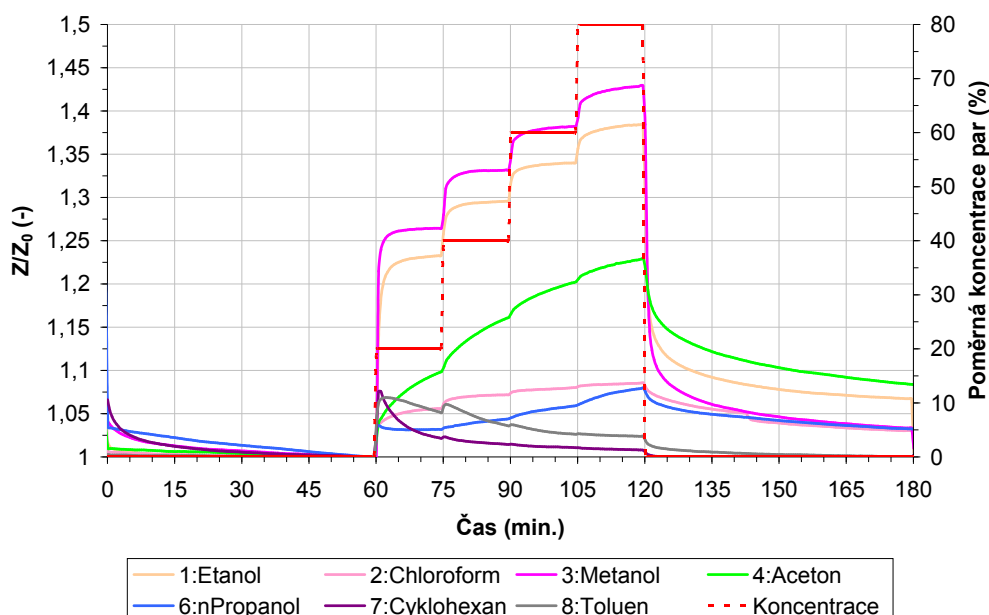
Pro další měření byl zvolen ekonomicky výhodnější elektrodový systém na sklo-epoxidovém substrátu. Původní seznam rozpouštědel pro měření expozice parám rozpouštědel byl rozšířen o další v průmyslu často používaná organická rozpouštědla. Jejich seznam a přehled jednotlivých nastavených koncentrací je uveden v Tab. 8-3.

Tab. 8-3: Seznam organických rozpouštědel a jejich koncentrace

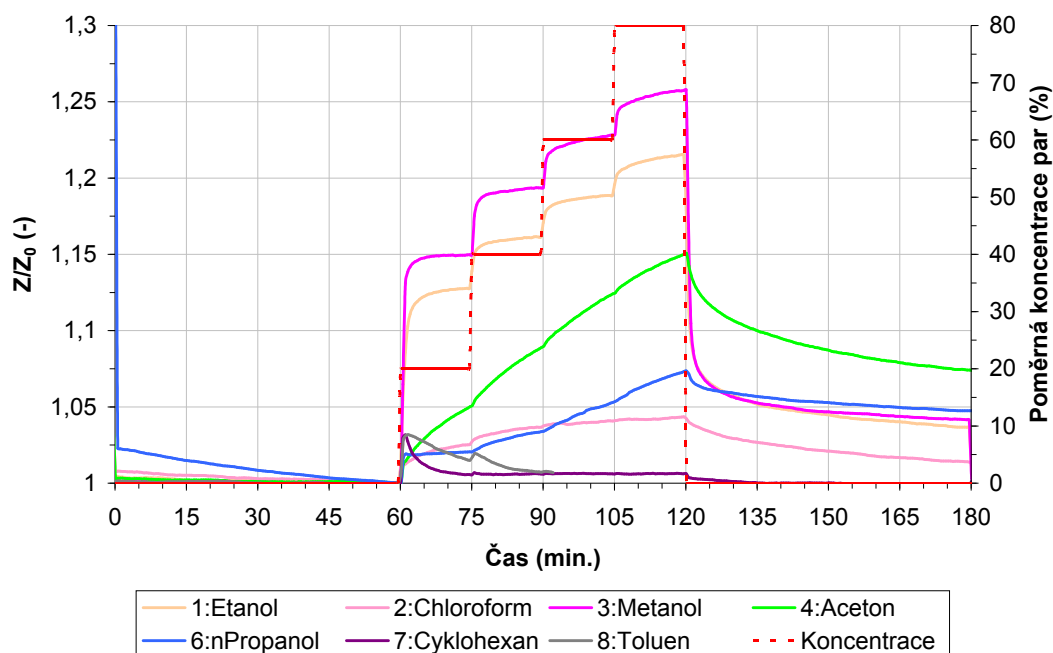
Poměrná koncentrace par (%)	20 %	40 %	60 %	80 %
Rozpouštědlo	Koncentrace par c (ppm)			
Etanol	14365	28730	43095	57460
Chloroform	45567	91133	136700	182267
Metanol	31474	62949	94423	125897
Aceton	54893	109785	164678	219571
n-Propanol	11940	23880	35820	47760
Cyklohexan	24590	49181	73771	98362
Toluen	7194	14389	21583	28778

Aby mohly být hodnoty impedance pro jednotlivá rozpouštědla navzájem porovnávány, byla provedena jejich normalizace vztahnou impedancí Z_0 . Za hodnotu této impedance byla dosazena průměrná hodnota impedance sensorového elementu v 59. minutě měřicího cyklu tj. hodnota na konci expozice sensorového elementu syntetickým vzduchem.

Z naměřených grafů pro oba vzorky (viz Obr. 8-4 a Obr. 8-5) je vidět, že levnější elektrodový systém se substrátem ze sklo-epoxidového substrátu (PC2-5s500-Au-FR4) má velice podobné chování jako elektrodový systém založený na korundové keramice (I2-20s500-Au-Ce).



Obr. 8-4: Poměrná impedance Z/Z_0 u vzorku B29-FR4 na sklo-epoxidovém substrátu při expozici parám - časová rovina



Obr. 8-5: Poměrná impedance Z/Z_0 u vzorku B29-Ce na korundové keramice při expozici parám - časová rovina

8.2 Expozice senzoroého elementu různým koncentracím par

Kromě organického materiálu má vliv na odezvu senzoroého elementu také tloušťka organické vrstvy. Za účelem ověření vlivu obou těchto zmíněných parametrů byla připravena sada senzoroých elementů o různé tloušťce organického materiálu. Pro toto měření byl použit elektrodový systém označený jako PC2-5s500-Au-FR4. Tab. 8-4 uvádí seznam všech připravených vzorků spolu s popisem přípravy aktivní vrstvy. Vzorky s vytahovací rychlostí 6 mm/min, vytvořili na povrchu elektrodového systému nejtenčí vrstvu, oproti tomu vzorky s vytahovací rychlostí 300 mm/min. vytvořili tlustší vrstvu.

Tab. 8-4: Seznam vzorků pro expozici různým koncentracím par

Označení materiálu	Označení vzorků	Způsob depozice
B28	B28A, B28B	DIP coating, vytahovací rychlost 6 mm/min.
B28	B28C, B28D	DIP coating, vytahovací rychlost 300 mm/min.
B28	B28E, B28F	DIP coating, vytahovací rychlost 60 mm/min.
B29	B29A, B29B	DIP coating, vytahovací rychlost 6 mm/min.
B29	B29C, B29D	DIP coating, vytahovací rychlost 300 mm/min.
B29	B29E, B29F	DIP coating, vytahovací rychlost 60 mm/min.
B31	B31A, B31B	DIP coating, vytahovací rychlost 6 mm/min.
B31	B31C, B31D	DIP coating, vytahovací rychlost 300 mm/min.
B31	B31E, B31F	DIP coating, vytahovací rychlost 60 mm/min.

8.3 Výsledky měření, závěr

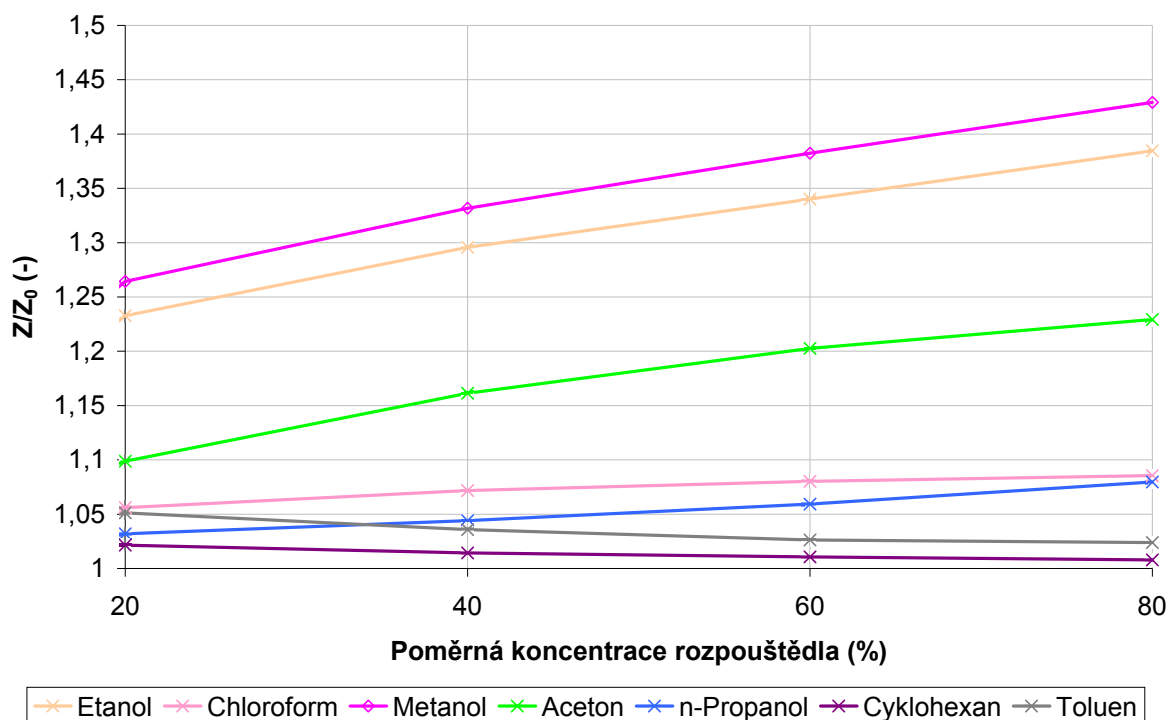
Vzorky připravované metodou DIP coating vykazovaly impedanci od 150 Ω do 15 MΩ. Porovnáním hodnot poměrné impedance Z/Z_0 při expozici parami se jako nejcitlivější jeví materiál označený jako B29. Tento materiál měl odezvu na 5 ze 7 testovaných organických rozpouštědel. Poměrnou hodnotu odezvy jednotlivých vzorků uvádí Tab. 8-5, kde jsou uvedeny vypočtené hodnoty poměru Z/Z_0 při 80 % poměrné koncentraci par.

Tab. 8-5: Poměr impedance Z/Z_0 při expozici 80 % poměrné koncentrace par

Vzorek Látka	B28A B28B	B28C B28D	B28E B28F	B29A B29B	B29C B29D	B29E B29F	B31A B31B	B31C B31D	B31E B31F
Cyklohexan	<1,01	<1,01	<1,04	***	<1,04	<1,03	<1,01	<1,01	<1,01
Toluen	<1,01	<1,01	<1,04	***	<1,04	<1,03	<1,01	<1,01	<1,01
Chloroform	<1,01	<1,01	<1,04	***	1,08 1,08	1,09 1,14	<1,01	<1,01	<1,01
n-Propanol	<1,01	<1,01	<1,04	***	1,08** 1,08**	1,13** 1,26**	<1,01	<1,01	<1,01
Aceton	<1,01	<1,01	<1,04	***	1,20* 1,23*	1,22 1,31	1,04* 1,03*	<1,01	<1,01
Etanol	1,14 1,22	1,13** 1,14**	1,12* 1,11*	***	1,28 1,38	1,32 1,46	1,10* 1,11*	<1,01	1,06* 1,08*
Metanol	1,20 1,25	1,11** 1,12**	1,15** 1,14**	***	1,33 1,42	1,39 1,52	1,13* 1,14*	1,04 1,03	1,09* 1,12*
* poslední hodnota před koncem expozice (s tendencí k ustálení)		** poslední hodnota před koncem expozice (bez tendence k ustálení)		*** příliš vysoká hodnota impedance, modulace šumu do měření					

Expozicí sensorového elementu parám některých látek nedocházelo v průběhu měření k ustálení hodnoty impedance. U všech testovaných vzorků k tomuto jevu docházelo při expozici parám n-propanolu, viz Obr. 8-4. Porovnáním naměřených hodnot pro jednotlivé sensorové elementy byl ověřen teoretický předpoklad, že tloušťkou aktivní vrstvy lze částečně ovlivnit velikost a rychlost odezvy. Tlustší vrstva má horší dynamickou odezvu a dochází zde ke vzniku paralelního odporu aktivní vrstvy, který snižuje velikost impedanční odezvy. Naopak u příliš tenké vrstvy (vzorky B29A a B29B) dochází k modulaci šumu v přívodních vodičích na měřený průběh impedance po dobu expozice, proto nemohl být proveden výpočet poměru Z/Z_0 . Porovnáním průběhů sensorových elementů s aktivní látkou označenou jako B29 bylo zjištěno, že vhodná vytahovací rychlost pro dosažení optimální tloušťky vrstvy u metody dip coating se u tohoto roztoku pohybuje v rozmezí od 60 do

300 mm/min. Takto vytvořená vrstva má impedanci pohybující se v řádu 10 až 100 k Ω . Porovnání závislosti odezvy sensorového elementu na poměrné koncentraci rozpouštědla v syntetickém vzduchu je uvedena na Obr. 8-6. Jak je vidět na obrázku, většina rozpouštědel má lineární závislost na koncentraci rozpouštědla.

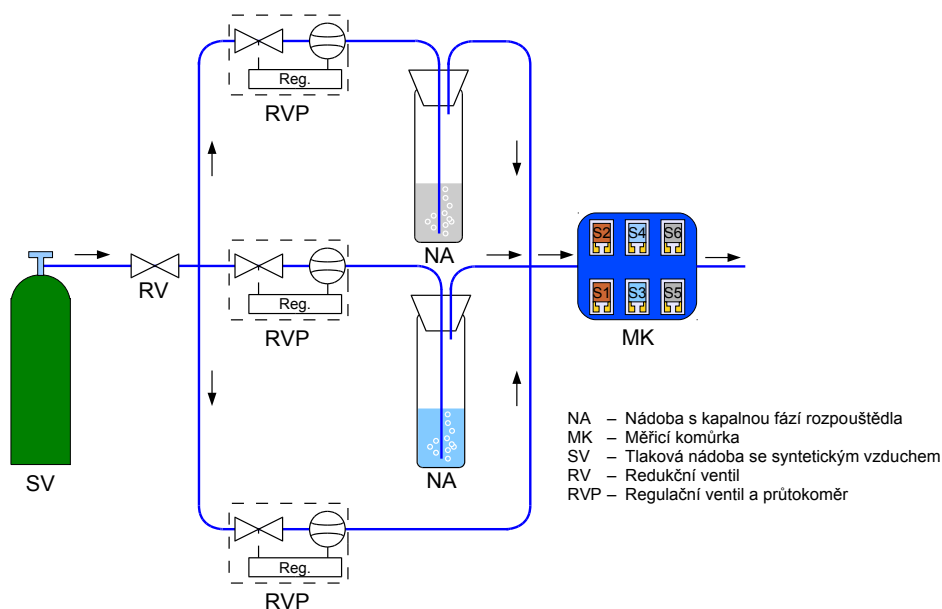


Obr. 8-6: Poměrná impedance Z/Z_0 u vzorku B29D při expozici parám - rovina koncentrace

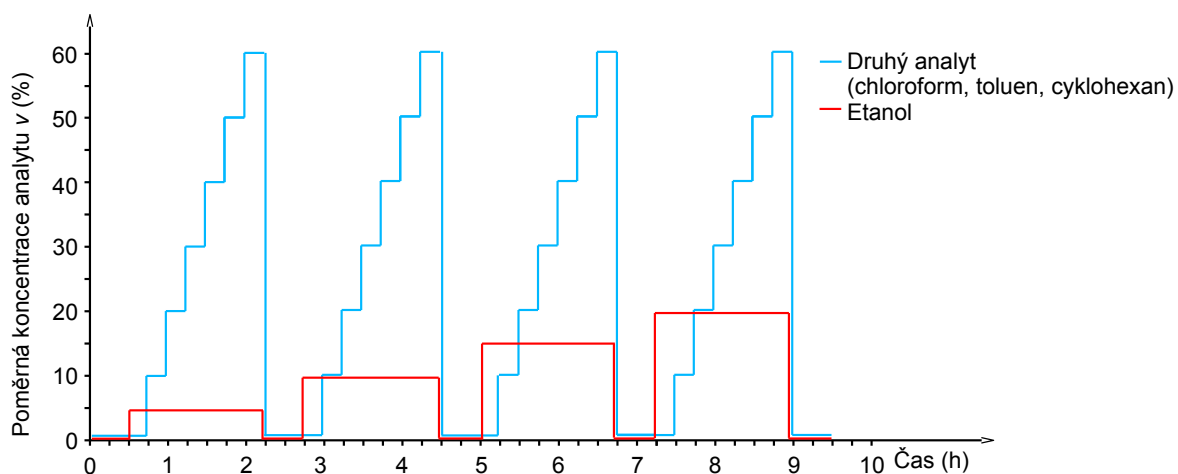
Pro porovnání vlivu substrátu na odezvu sensorového elementu byl stejnému průběhu expozice paralelně podroben i sensorový element na keramickém substrátu. Porovnáním výsledného průběhu na Obr. 8-4 s průběhem na Obr. 8-5, který je změřen na keramickém substrátu, můžeme říci, že vliv materiálu substrátu na odezvu sensorového elementu je zanedbatelný. Pro další experimenty proto bude zvolen elektrodový systém PC2-5s500-Au-FR4.

8.4 Měření křížové citlivosti

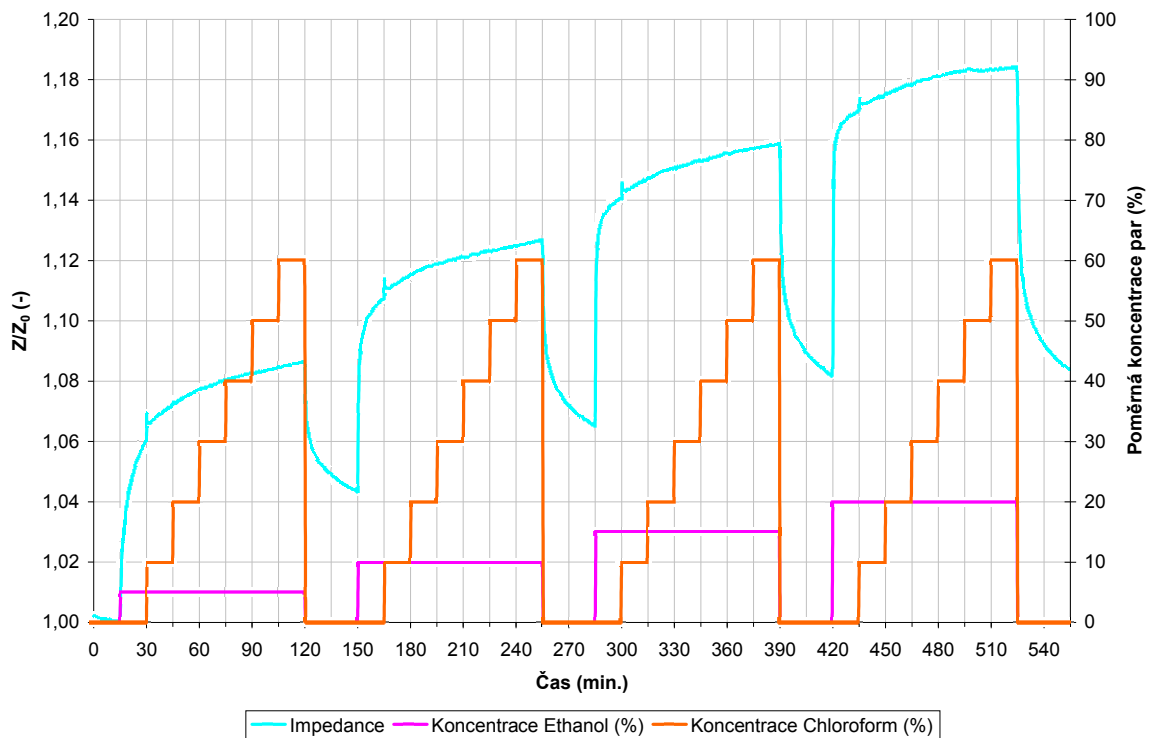
Všechny měřené sensorové elementy na bázi materiálu PEDOT:PSS v roztoku označeném jako B29 mají odezvu na více než jedny páry organických rozpouštědel, je potřeba vyšetřit odezvu sensorového elementu při kombinaci alespoň dvou různých par rozpouštědla. Pro tento účel byla sestavena aparatura, jejíž blokové schéma je na Obr. 8-7. Pro měření byl zvolen cyklus, u něhož se střídají koncentrace par od 0 % do 60 % s krokem 10 %, a zároveň s tím je zvyšována koncentrace par rozpouštědla, viz Obr. 8-8. Jako reprezentativní vzorek pro vyšetření odezvy křížové citlivosti byl zvolen etanol. Jak je vidět z průběhů kombinované expozice na Obr. 8-9 až Obr. 8-11, vliv par rozpouštědla na odezvu na páry etanolu je minimální.



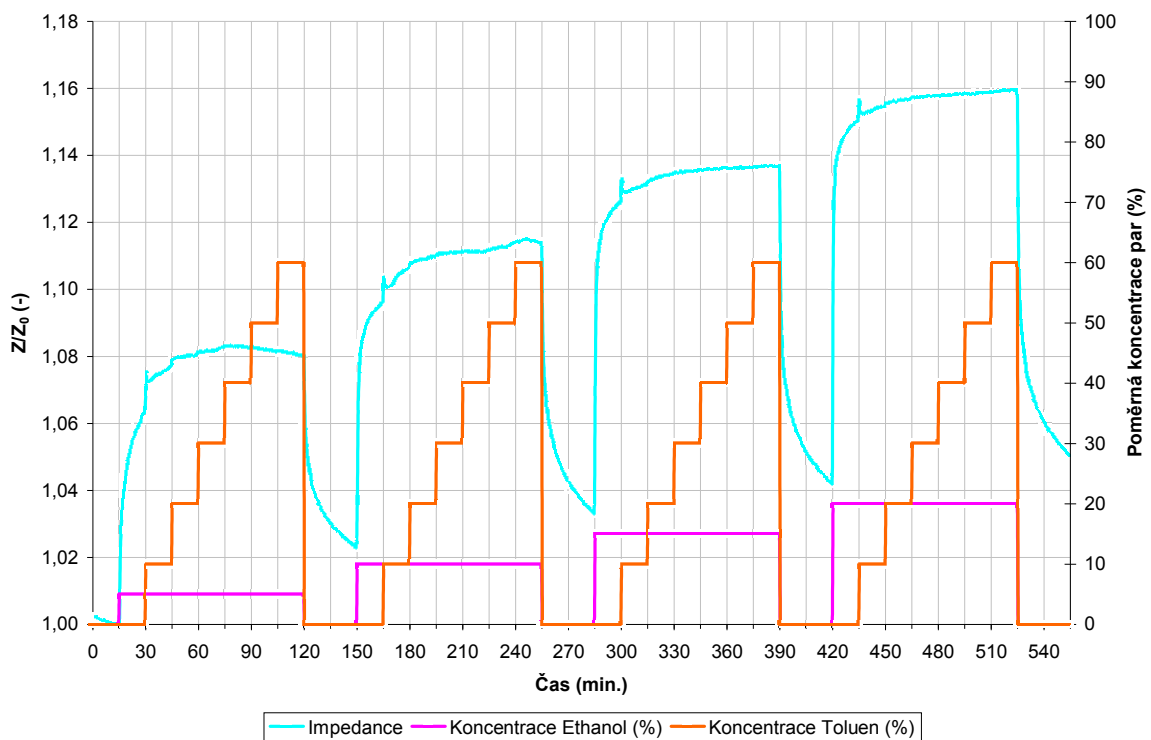
Obr. 8-7: Schematické znázornění měřicí kolony pro měření křížové citlivosti



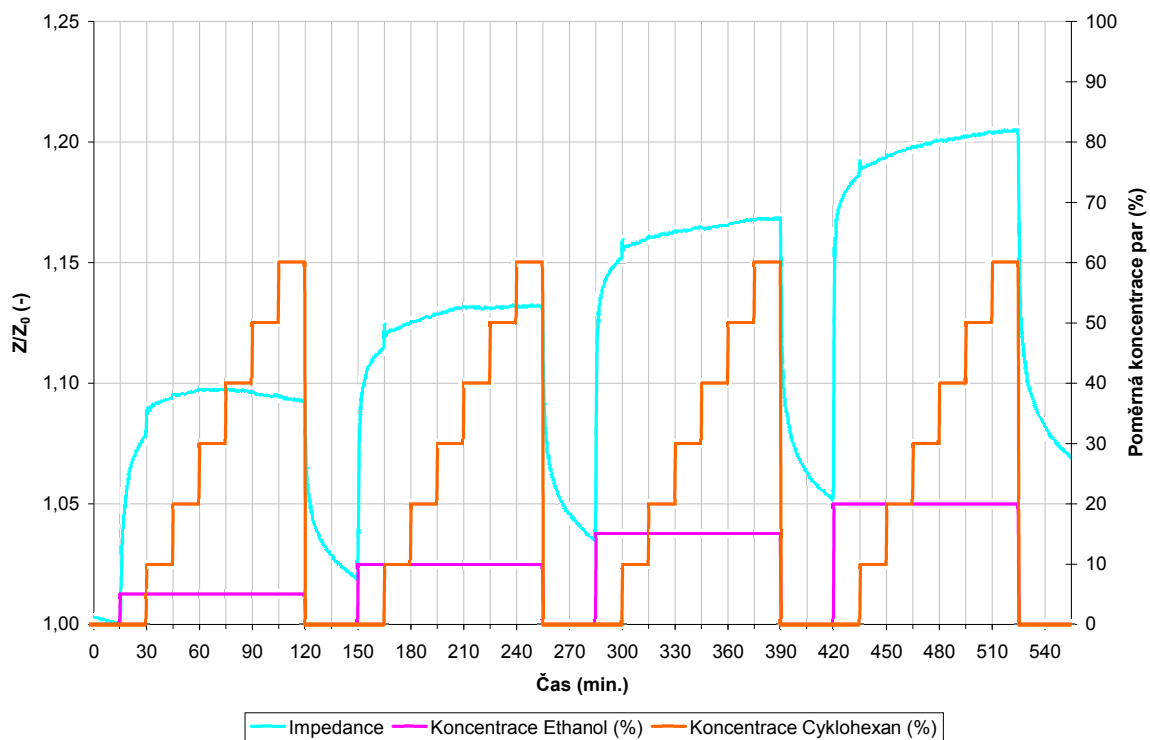
Obr. 8-8: Měřicí cyklus pro testování křížové citlivosti



Obr. 8-9: Průběh impedance vzorku B29C při kombinované expozici chloroformem a etanolem



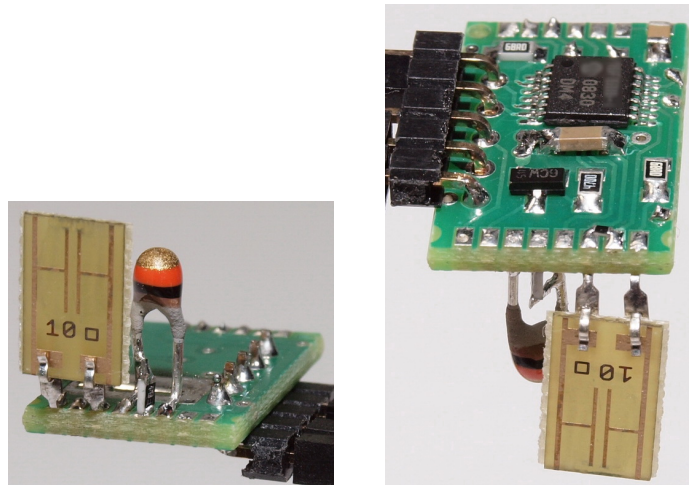
Obr. 8-10: Průběh impedance vzorku B29C při kombinované expozici toluenem a etanolem



Obr. 8-11: Průběh impedance vzorku B29C při kombinované expozici cyklohexanolem a etanolem

D Realizační část

9 Senzor pro detekci par a plynů



Obr. 9-1: Organický senzor pro detekci par a plynů

a) detail na senzorový element, b) detail na vyhodnocovací elektroniku.

Finální řešení senzoru organických par se skládá ze dvou základních částí:

- senzorový element,
- vyhodnocovací elektronika.

Obě tyto části byly v této práci řešeny tak, aby bylo dosaženo nejvhodnějších poměrů rozměrů, funkčnosti a ceny hotového senzoru organických par.

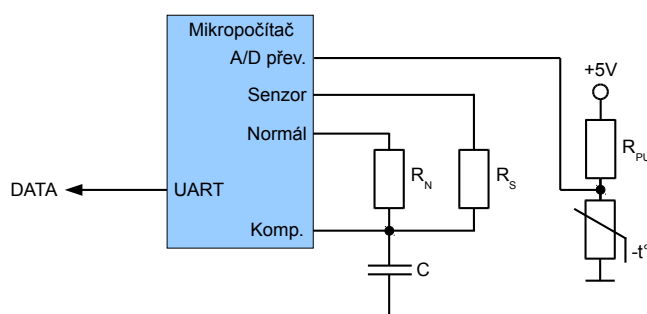
9.1 Senzorový element

Senzorový element se skládá ze sklo-epoxidového substrátu, na jehož povrchu je vytvořena koplanární elektrodová struktura z mědi s povrchovou úpravou galvanickým nanesením tenké vrstvy zlata. Sklo-epoxidový substrát byl zvolen na základě porovnání s nejvhodnějším materiálem, kterým je v tomto případě korundová keramika. Rozdíl v odezvě sensorového elementu při změně materiálu substrátu byl minimální, zároveň je cena sklo-epoxidového substrátu výrazně nižší. Povrchová úprava galvanickým zlatem byla zvolena na základě porovnání výstupních prací s použitým organickým materiálem (PEDOT:PSS) tak, aby na přechodu kov-polovodič docházelo ke vzniku ohmického kontaktu. Sensorový element s aktivním materiálem PEDOT:PSS (jeho modifikace označená jako B29) je použitelný pro detekci koncentrace par metanolu, etanolu a chloroformu v okolní atmosféře. U par acetonu a n-propanolu nedochází k ustálení odezvy na změnu koncentrace par, nicméně i tak je senzorový element využitelný pro dvoustavovou detekci par acetonu a n-propanolu.

9.2 Vyhodnocovací elektronika

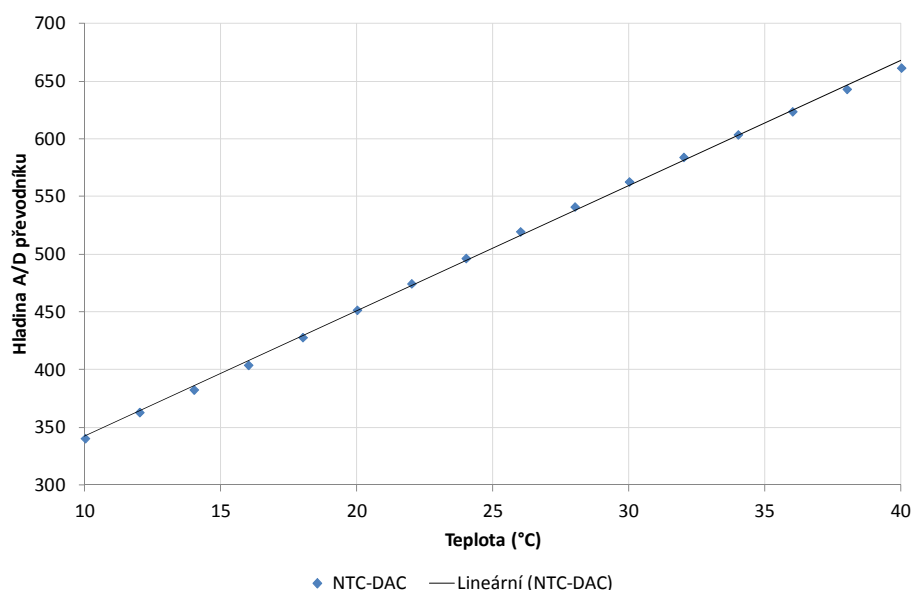
Z měření na materiálu B29 v experimentální části byla zároveň s měřením impedance měřena i fáze. Hodnota fáze se pohybovala v průběhu všech expozic v rozmezí $+0,003^\circ$ až $-0,049^\circ$ s průměrnou hodnotou $-0,01^\circ$. Chyba měření fáze použitého střídavého číslicového můstku, pro impedance v rozsahu 100Ω až $100 \text{ k}\Omega$, je $\pm 0,105^\circ$ [125]. Na základě toho můžeme říci, že změřená hodnota fáze svědčí o odporovém charakteru měřeného senzoru se zanedbatelnou hodnotou kapacitní reaktanční složky. Nejlepší metodou pro měření neznámého odporu je v tomto případě integračně-komparační metoda. Tato metoda je vhodná především díky nulové střední hodnotě měřicího proudu a schopnosti miniaturizovat vyhodnocovací elektroniku.

Vyhodnocovací elektronika obsahuje mikro počítač, do něhož lze implementovat proces měření integračně-komparační metodou stejně jako aproximované rovnice závislosti impedance na koncentraci par rozpouštědla. Blokově je připojení mikroprocesoru k ostatním prvkům obvodu znázorněno na Obr. 9-2. Připojením napájecího napětí na větev normálového rezistoru R_N je realizováno nabíjení kondenzátoru C. Nabíjení trvá do okamžiku dosažení komparační úrovně 1,3 V. Okamžik dosažení komparační úrovně, stejně jako čas potřebný pro dosažení požadovaného napětí, je řízen mikro počítačem. Po zjištění času nabíjení větve s rezistorem R_N je kondenzátor vybit a napájecí napětí je připojeno na větev s rezistorem R_S , nahrazujícího odpor sensorového elementu. Po zjištění nabíjecího času k dosažení komparační úrovně je větev přepnuta na zem, čímž dojde k vybití kondenzátoru přes sensorový element. Tímto vybitím je realizováno dodržení nulové střední hodnoty proudu procházející sensorovým elementem.



Obr. 9-2: Blokové znázornění připojení senzoru a termistoru k mikro počítači

Měření teploty je realizováno pomocí polomůstkového zapojení připojením termistoru jednou stranou na nulový potenciál a druhou stranou na napájecí napětí 5 V přes rezistor R_{PU} . Rezistor R_{PU} je volen tak, aby se napětí na vstupu A/D převodníku mikro počítače pohybovalo v rozmezí 0 až 2,5 V. Teplotní kalibraci můžeme odvodit rovnicí, která provede přepočet hladin A/D převodníku na teplotu, viz Obr. 9-3.



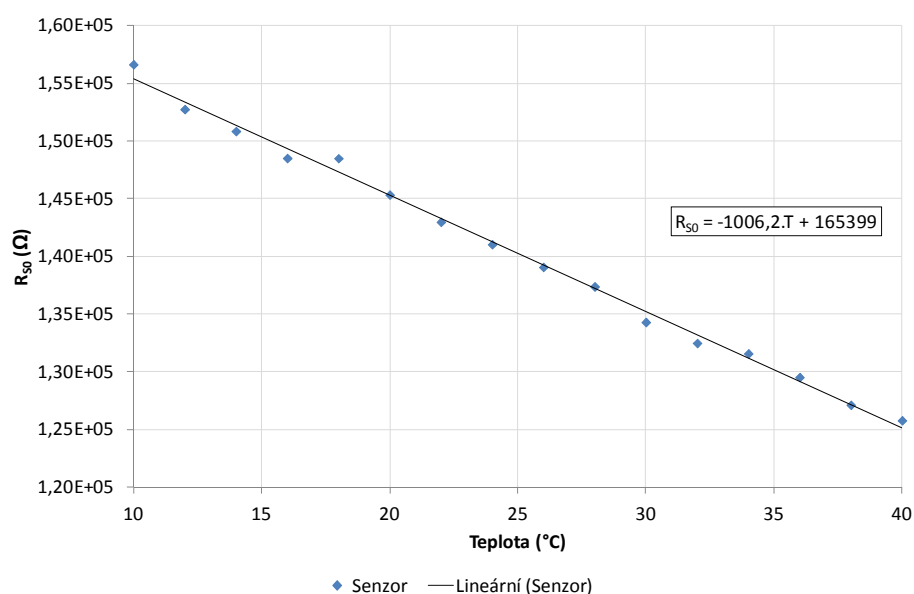
Obr. 9-3: Přepočítání hladin A/D převodníku na teplotu

Vzhledem k lineární závislosti mezi hladinou A/D převodníku a teplotou můžeme pro výpočet teploty použít lineární rovnici aproximující tuto závislost

$$T = 0,092 \cdot \text{hladina} - 21,456 \quad (9-1)$$

9.3 Měření expozice senzorního elementu

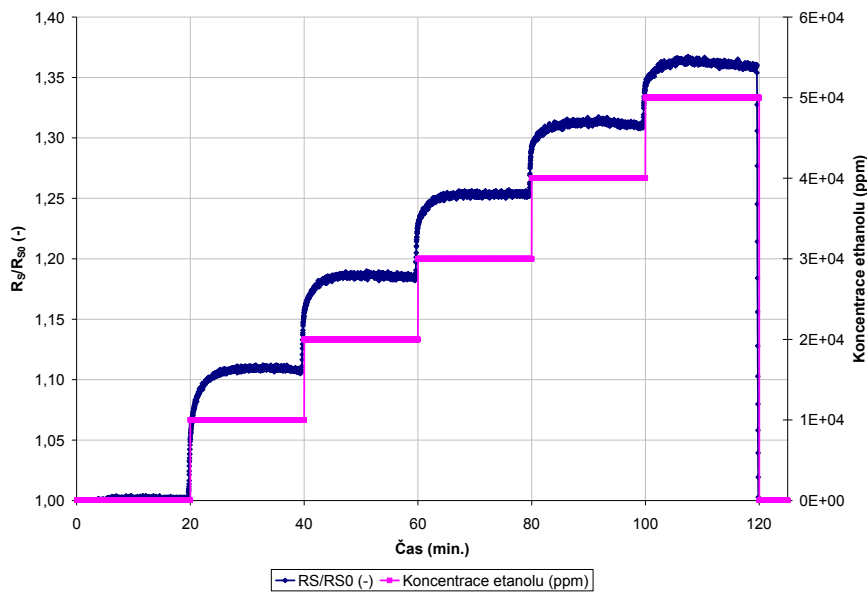
Použitá aktivní látka PEDOT:PSS má polovodivý charakter, proto je odpor senzorního elementu také teplotně závislý. Díky měření teploty můžeme tuto závislost kompenzovat a provést výpočet odporu senzorního elementu (R_{S0}) při dané teplotě, bez přítomnosti analytu a při konstantní relativní vlhkosti 40 %, viz Obr. 9-4.



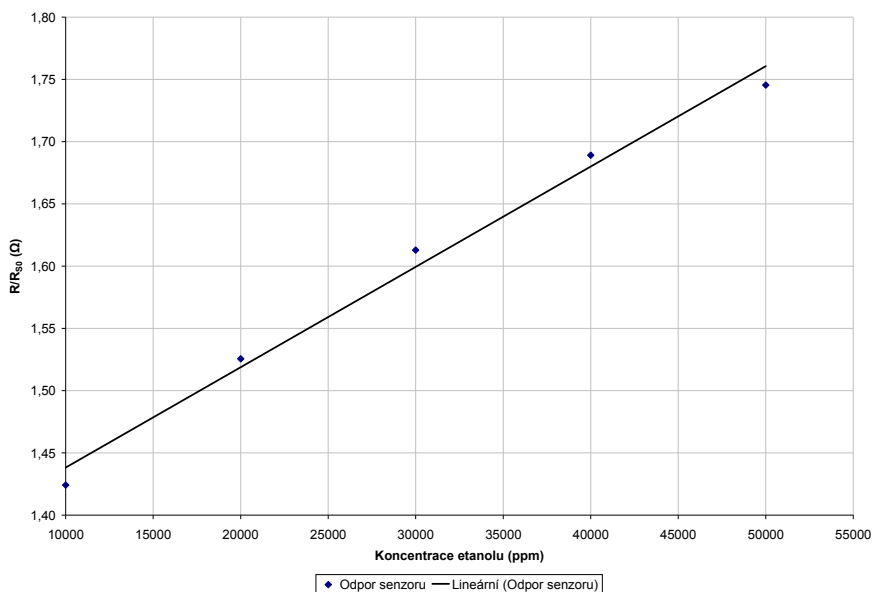
Obr. 9-4: Teplotní kompenzace senzorního elementu

Expozicí sensorového elementu parám etanolu získáme velikost odezvy sensorového elementu. Jak je vidět na Obr. 9-5, velikost odezvy sensorového elementu při použití integračně-komparační metody je lepší, než při použití střídavého můstku. Použitím střední ustálené hodnoty pro jednotlivé koncentrace etanolu můžeme vytvořit graf závislosti poměru R_S/R_{S0} na koncentraci par etanolu, viz Obr. 9-6. Závislost mezi koncentrací etanolu a poměrem R_S/R_{S0} je lineární, můžeme ji aproximovat funkcí

$$\text{Koncentrace} = 122687 \cdot (R_S/R_{S0}) - 166228. \quad (9-2)$$



Obr. 9-5: Expozice sensorového elementu parám etanolu



Obr. 9-6: Kalibrace sensorového elementu na páry etanolu

Závěr

Tato práce v úvodu popisuje využití organických materiálů v elektronice. Hlavní část práce je věnována senzorům pro detekci chemických látek a způsobům vyhodnocení jejich odezvy. Pozornost je věnována především rezistivnímu senzoru s hřebenovým vzorem.

Na základě rešeršní činnosti elektrických a mechanických vlastností elektrodových systémů byl vybrán substrát z korundové keramiky, na kterém je vytvořen zlatý elektrodový systém s hřebenovým vzorem. Po provedení prvotních experimentů byl substrát z korundové keramiky nahrazen sklo-epoxidovým. Elektrodový systém na sklo-epoxidovém substrátu má impedanci o několik řádů vyšší než je impedance sensorového elementu, proto jeho parametry neovlivňují odezvu sensorového elementu.

Pro vytvoření citlivé vrstvy byly vybrány tři různé organické materiály: PEDOT:PSS, NiPc(SO₃Na)₄ a DPP 1111/69A. Po prvotních měřeních byl jako perspektivní materiál zvolen PEDOT:PSS. Komerční varianta ve formě vodní suspenze neměla dostatečnou stabilitu a velikost odezvy při expozici parám rozpouštědel. Z toho důvodu byly na základě našich doporučení ve spolupráci s Centrem organické chemie syntetizovány nové varianty suspenzí s požadovanými vlastnostmi. Měřením odezvy sensorových elementů na vodní páru a páry organických rozpouštědel byla vybrána syntetizovaná varianta PEDOTu v práci označená jako B29, která je použitelná pro detekci koncentrace par metanolu, etanolu a chloroformu v okolní atmosféře. U par acetonu a n-propanolu nedochází k ustálení odezvy na změnu koncentrace par, nicméně i tak je sensorový element využitelný pro dvoustavovou detekci par acetonu a n-propanolu. Neboť vzorky B28B, B29D, B31A a B31C reagují odlišně na jednotlivé páry organických rozpouštědel, můžeme jejich kombinací vytvořit multisenzorový systém umožňující na základně odezev od všech senzorů detekovat přítomný typ analytu, včetně jeho koncentrace.

Porovnáním s komerčně vyráběnými senzory pro detekci organických par je vytvořený senzor na srovnatelné úrovni, vhodný je především pro koncentrace par organických rozpouštědel metanolu, etanolu a acetonu. Díky využití levných materiálů a výrobních technik pro vytvoření sensorového elementu je cena nižší než u senzorů vyráběných pomocí vakuových technik. Nevýhodou oproti komerčně vyráběnému senzoru je vyšší citlivost na vzdušnou vlhkost, proto je tento sensorový element vhodný pro klimatizační systémy, u nichž je výstupní teplota a relativní vlhkost konstantní nebo se mění jen málo.

Zhodnocení cílů

Cíl 1) Na základě rešeršní činnosti v oblasti aktivních organických materiálů pro senzorové vrstvy vybrat materiály s odlišnými parametry, jejichž vlastnosti budou dále zkoumány.

V teoretické části byly uvedeny základní organické materiály používané jako aktivní látka senzorových elementů. Z uvedených materiálů byly vybrány tři, které byly podrobeny dalšímu zkoumání.

Cíl 2) Provést experimentální depozici roztoků vybraných látek na různé elektrodové systémy a určit nejvhodnější substrát, materiál elektrod a organickou aktivní látku pro další experimenty.

Po provedení testů smáčivosti substrátu byla pro substrát zvolena korundová keramika, která byla později nahrazena sklo-epoxidovým substrátem. Dip coating byl zvolen jako nejvhodnější depoziční metoda pro tento typ substrátu. Zlato bylo zvoleno jako nejvhodnější materiál elektrod díky své netečnosti a vhodné hodnotě výstupní práce, která zajišťuje ohmický kontakt v místě přechodu kov-organický polovodič.

Cíl 3) Na základě teoretického rozboru měřicích metod vybrat vhodnou metodu pro prověření elektrických vlastností senzorových elementů.

Rozborem vlastností organického materiálu byla zvolena můstková metoda měření pomocí střídavého číslicového můstku.

Cíl 4) Prověřit elektrickou odezvu senzorových elementů při změně okolní atmosféry a na základě výsledků určit vhodný materiál, který bude použit pro vytvoření senzoru.

Na základě měření odezvy tří vybraných organických materiálů byl vybrán materiál PEDOT:PSS. Protože jeho komerční varianta nedosahovala požadovaných kvalit, bylo ve spolupráci s Centrem organické chemie syntetizováno dalších 8 variant, z nichž 3 byly vybrány k dalším experimentům. Na základě dalšího měření byla vybrána varianta označená jako B29, která měla v porovnání s ostatními nejlepší odezvu na páry organických rozpouštědel.

Cíl 5) Provést optimalizaci vyhodnocovací elektroniky tak, aby byl senzor prakticky využitelný.

Číslicovou metodu měření je možné nahradit integračně-komparační metodou. Tato metoda byla zvolena především díky nulové střední hodnotě proudu procházející senzorovým elementem, dále pak díky možnosti dostatečně miniaturizovat vyhodnocovací elektroniku.

10 Seznam použité literatury

- [1] CRĂCIUN, Nicoleta Irina. *Electrical characterization of polymeric charge transport layers* [online]. Groningen: s.n., 2011 [cit. 2011-06-19]. ISBN 978-903-6748-865. Dostupné z: <http://dissertations.ub.rug.nl/faculties/science/2011/n.i.craciun/>. Disertační práce. University of Groningen.
- [2] BLYTHE, Tony a David BLOOR. *Electrical properties of polymers*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005, 480 s. ISBN 05-215-5219-2.
- [3] DŽUGAN, Tomáš. *Organické senzory par a plynů*. Plzeň, 2010. Rigorózní. Západočeská univerzita. Vedoucí práce Doc. Ing. Aleš Hamáček, PhD.
- [4] Acoustic Wave Technology Sensors. MICROSENSOR SYSTEMS INC. *Sensors Magazine* [online]. 2000, 18.12.2012 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: <http://www.sensorsmag.com/sensors/acoustic-ultrasound/acoustic-wave-technology-sensors-936>
- [5] JOSSE, Fabien, Florian BENDER a Richard W. CERNOSEK. Guided Shear Horizontal Surface Acoustic Wave Sensors for Chemical and Biochemical Detection in Liquids. *Analytical Chemistry*. 2001, roč. 73, č. 24, s. 5937-5944. ISSN 0003-2700. DOI: 10.1021/ac010859e. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac010859e>
- [6] Surface Acoustic Wave Substrates. BOSTON PIEZO-OPTICS INC. *Boston Piezo-Optics Inc.* [online]. 2011 [cit. 2012-06-19]. Dostupné z: <http://www.bostonpiezooptics.com/?D=16>
- [7] JANDORA, Radek. 1. Kinematika hmotného bodu. GYMNÁZIUM BUČOVICE. *Vlnové vlastnosti světla* [online]. 2004 [cit. 2011-08-10]. Dostupné z: <http://radek.jandora.sweb.cz/f19.htm>
- [8] Thin film composite optical waveguides for sensor applications - a review. In: YIMIT, A, A ROSSBERG, T AMEMIYA a K ITOH. *Thin film composite optical waveguides for sensor applications: a review*. Amsterdam: Science Direct, 2005, 1102–1109. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.06.045. Dostupné z: <http://axel.rossberg.net/paper/TalantaPDF.pdf>
- [9] DOLEČEK, Jaroslav. *Moderní učebnice elektroniky*. Praha: BEN - technická literatura, 2005, 154 s. ISBN 80-730-0184-5.
- [10] ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE, Fakulta elektrotechnická. *Chemické senzory: Podklady k přednáškám*. Praha, 2009. Dostupné z: <http://www.micro.feld.cvut.cz/home/X34SES/prednasky/09%20Chemicke%20senzory.pdf>
- [11] DOLEČEK, Jaroslav. *Moderní učebnice elektroniky*. Praha: BEN - technická literatura, 2005, 342 s. ISBN 80-730-0146-2.
- [12] CiDRA Precision Services: Borosilicate Glass Machining & Grinding. CIDRA PRECISION SERVICES. *Borosilicate Glass Machining & Grinding* [online]. 2011 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: <http://www.cidraprecisionservices.com/products-services-glass-borosilicate-glass.html>
- [13] Comparative values of borosilicate glasses. F&D GLASS. *Friedrich & Dimmock, Inc. | Products - Simax* [online]. 2011 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: <http://www.fdglass.com/pdf/simax.pdf>
- [14] Vlastnosti použitých skel - TECHNOSKLO s.r.o. TECHNOSKLO, Ltd. *Vlastnosti použitých skel - TECHNOSKLO s.r.o.* [online]. 2011 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: <http://www.technosklo.cz/cz/index.php?page=ke-stazeni/laboratorni-sklo/vlastnosti-pouzitych-skel>

- [15] Základní materiály a výroba desek s plošnými spoji. BELKO, Jakub. *Základní materiály a výroba desek s plošnými spoji* [online]. 2007 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: <http://kubikula.net/soubory/vypracovani-otazek-2007.doc>
- [16] ESTCOM CZ oxidová keramika. ESTCOM CZ – OXIDOVÁ KERAMIKA A.S. *ESTCOM CZ oxidová keramika* [online]. 2011 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: <http://www.estcom.cz/?content=produkty&product=keramicke-izolacni-kapilary-luxal-203>
- [17] Silicon. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2011 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon>
- [18] Basic Parameters of Silicon (Si). ПАЗРАБОТКА И СОПРОВОЖДЕНИЕ: ОНТИ ФТИ ИМ. А.Ф. ИОФФЕ. *ФТИ им. Иоффе РАН* [online]. 2011 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/basic.html>
- [19] Properties of silicon and silicon wafers. EL-CAT INC. *Silicon wafers & ingots, III-V substrates, indium phosphide, Electronic Materials - El-Cat.com* [online]. 2011 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: <http://www.el-cat.com/silicon-properties.htm>
- [20] VŠCHT - VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Index of /sil/keramika/Ceramic_Technology* [online]. 2007 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/
- [21] Anorganické nekovové materiály | Ústav skla a keramiky. VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE, Ústav skla a keramiky. *Anorganické nekovové materiály | Ústav skla a keramiky* [online]. 2010 [cit. 2011-06-19]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/sil/download/Skripta-Anorganicke_nekovove_materialy-Matousek-1992.pdf
- [22] TECHNOLOGIE RŮSTU MONOKRYSTALŮ KŘEMÍKU CZOCHRALSKIHO METODOU. LORENC, M, J ŠIK a L VÁLEK. ON SEMICONDUCTOR CZECH REPUBLIC. *TECHNOLOGIE RŮSTU MONOKRYSTALŮ KŘEMÍKU CZOCHRALSKIHO METODOU* [online]. Rožnov pod Radhoštěm, 2004 [cit. 2012-12-18]. Dostupné z: http://silicon.euweb.cz/LORENC_CZSi.pdf
- [23] Closer Look at 17" LCD Monitors Features: Pixel Response Time. Page 3 - X-bit labs. X-BIT LABS. *X-bit labs* [online]. 2011 [cit. 2011-07-08]. Dostupné z: http://www.xbitlabs.com/articles/monitors/display/response-2_3.html
- [24] http://www.dolcera.com/wiki/index.php?title=OLED_Mobile_Phones_Market_Research_and_Analysis_Report. DOLCERA TECHNOLOGY. *Dolcera Technology* [online]. 2011 [cit. 2011-07-08]. Dostupné z: http://www.dolcera.com/wiki/index.php?title=OLED_Mobile_Phones_Market_Research_and_Analysis_Report
- [25] VŠB – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. *Podklady k předmětu Architektury počítačů*. Ostrava, 2005. Dostupné z: <http://poli.cs.vsb.cz/edu/arp/down/dp-monitory.pdf>
- [26] Milestone Epson LCD and Projector Products. EPSON SINGAPORE PTE LTD. *Epson Singapore Pte Ltd* [online]. 2011 [cit. 2011-07-09]. Dostupné z: http://www.epson.com.sg/resource/mediacenter/company_information/milestone_products/projector_milestone.pdf
- [27] JIHOČESKÁ UNIVERZITA. *Jihočeská univerzita: Podklady k semináři IVT*. České Budějovice, 2002-2011. Dostupné z: http://www.eamos.cz/amos/demo/modules/low/kurz_text.php?id_kap=1&kod_kurzu=demo_03276
- [28] MAŤÁTKO, Jan. *Elektronika*. 2. vyd. Praha: IDEA SERVIS, konsorcium, 1997, 271 s. ISBN 80-85970-20-1.

- [29] KELLY, S. *Flat panel displays: advanced organic materials*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, c2000, xvi, 232 p. ISBN 08-540-4567-8.
- [30] ŠKOPOVÁ, Jitka. *Transportní systémy využívané v kosmetických přípravcích*. Brno, 2008. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [31] IPS Display Technology, what's the big deal?. *Splurgebook* [online]. 2011 [cit. 2012-07-10]. Dostupné z: <http://splurgebook.wordpress.com/2010/01/31/ips-display-technology-whats-the-big-deal/>
- [32] Technologie LCD panelů v kostce - Grafika.cz - vše o počítačové grafice. WEB & MEDIA A.S. *Grafika.cz - vše o počítačové grafice* [online]. 2005 [cit. 2011-07-10]. Dostupné z: <http://www.grafika.cz/art/hw/LCD-technologie-v-kostce.html>
- [33] TN Film, MVA, PVA and IPS - Panel Technologies. *TN Film, MVA, PVA and IPS - Panel Technologies* [online]. 2011 [cit. 2011-07-10]. Dostupné z: http://www.tftcentral.co.uk/articles/panel_technologies.htm
- [34] The World of Liquid Crystal Displays. MINGXIA, Gu. APPLE, Inc. *The World of Liquid Crystal Displays* [online]. 2011 [cit. 2011-07-10]. Dostupné z: <http://www.personal.kent.edu/~mgu/LCD/ips.htm>
- [35] IPS - In-Plane Switching LCD Monitors. *Welcome to The PC Technology Guide - PCTechGuide.Com* [online]. 2011 [cit. 2010-07-10]. Dostupné z: <http://www.pctechguide.com/ips-in-plane-switching-lcd-monitors>
- [36] In Plane Switching (IPS) vs Twisted Nematic (TN) LCD Display Technology. *Projector Reviews, Interactive White Board Reviews, HDTV, Home Theater Products, Samsung, Panasonic, LG, Phillips* [online]. 2011 [cit. 2011-07-10]. Dostupné z: <http://www.presentationtek.com/2010/06/10/in-plane-switching-ips-vs-twisted-nematic-tn-lcd-display-technology/>
- [37] What is TFT LCD TV and LCD Monitor Panel?. *Plasma.com Plasma TV HDTV LED 3DTV Flat Screen Televisions* [online]. 2010-2011 [cit. 2012-07-10]. Dostupné z: http://www.plasma.com/classroom/what_is_tft_lcd.htm
- [38] HowStuffWorks "OLED Components". *HowStuffWorks "Learn how Everything Works!"* [online]. 2011 [cit. 2011-07-10]. Dostupné z: <http://electronics.howstuffworks.com/oled1.htm>
- [39] Electron Transport and Hole Blocking Materials - OLED and PLED Materials | Sigma-Aldrich. SIGMA-ALDRICH. *Czech Republic | Sigma-Aldrich* [online]. 2011 [cit. 2011-07-10]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=19352374>
- [40] Hole Injection Layer (HIL) Materials - Hole Transport (HT) & Hole Injection Layer (HIL) Materials | Sigma-Aldrich. SIGMA-ALDRICH. *Czech Republic | Sigma-Aldrich* [online]. 2011 [cit. 2011-07-10]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=19352377>
- [41] TANG, Ching. *OLED Degradation Issues*. San Diego, 2011. Dostupné z: http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ns/tang_degradation_sandiego_2011.pdf
- [42] MIJA, J a M J MAACHOWSKI. Organic Light Emitting Diodes operation and application in displays. *Archives of Materials Science and Engineering* [online]. 2009, č. 40, s. 5-12 [cit. 2011-07-10]. Dostupné z: http://www.archivesmse.org/vol40_1/4011.pdf
- [43] OLEDs Open up New Options in Display Technology. *Wireless Design Online: Digital Marketplace for the wireless design industry* [online]. 2000 [cit. 2011-07-10]. Dostupné z: <http://www.wirelessdesignonline.com/article.mvc/OLEDs-Open-up-New-Options-in-Display-Technolo-0002>

- [44] SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY. *OLED (Organic Light Emitting Diode)*. Seoul, 2011. Dostupné z: <http://display.cau.ac.kr/inc/file/down.php?num=199>
- [45] Organic Light-Emitting Diode (OLED) Construction. *Bowling Green State University Home Page - University Home Page - BGSU* [online]. 2011 [cit. 2011-07-13]. Dostupné z: <http://www.bgsu.edu/departments/chem/faculty/pavel/oled.htm>
- [46] Hole Transport Materials - Hole Transport (HT) & Hole Injection Layer (HIL) Materials | Sigma-Aldrich. *Czech Republic | Sigma-Aldrich* [online]. 2011 [cit. 2012-07-14]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=19352383>
- [47] Plexcore® Organic Conductive Inks | Sigma-Aldrich. *Czech Republic | Sigma-Aldrich* [online]. 2011 [cit. 2011-07-14]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/organic-electronics/plexcore-organic-conductive-inks.html>
- [48] *Faq_list.htm: FAQ's for Chemicals*. H.W. SANDS CORP. *H.W. Sands Corp.* [online]. 2011 [cit. 2011-07-14]. Dostupné z: http://www.hwsands.com/faq_list.aspx?cat_id=6
- [49] The Basics of Organic Light Emitting Diodes | Liquid Crystals and Photonics Group. *Universiteit Gent* [online]. 2011 [cit. 2011-07-14]. Dostupné z: http://lcp.elis.ugent.be/tutorials/tut_oled
- [50] OLEDs Set To Become Staples Of High-Res Displays. *Electronic Design | Engineering Technology Information, News & Analysis* [online]. 2011 [cit. 2011-07-14]. Dostupné z: <http://electronicdesign.com/article/components/oleds-set-to-become-staples-of-high-res-displays17.aspx>
- [51] The History and Future of OLED. *Nerd tech, entertainment, and web development blog* [online]. 2011 [cit. 2011-07-14]. Dostupné z: <http://impnerd.com/technology/the-history-and-future-of-oled>
- [52] HORIBA GROUP. *OLED - Organic Light Emitting Diodes*. Francie, 2003. Dostupné z: www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/TFilm/se-01.pdf
- [53] Data Acquisition from Microcalorimetric Sensors. In: ELECTRONIC DEVICES AND SYSTEMS, [EDS'11] IMAPS CS International Conference a Ondrej HEGR. *Proceedings*. Brno: Vysoké učení technické, 2011, s. 223-228. ISBN 978-80-214-4303-7.
- [54] Dictionary of terms in organic electronics: specific terms from Q to Z. *Organic electronic chemicals: consulting, information and contract synthesis* [online]. 2008 [cit. 2012-12-18]. Dostupné z: <http://www.oe-chemicals.com/dictionary-Q.html#transistor>
- [55] Transport in organic solar-cell materials studied by time-resolved terahertz spectroscopy. *Department of Chemical Physics* [online]. 2011 [cit. 2012-07-27]. Dostupné z: <http://www.chemphys.lu.se/research/projects/teratransport/>
- [56] World Community Grid - Research - Project FAQs. *World Community Grid* [online]. 2011 [cit. 2011-07-27]. Dostupné z: <http://www.worldcommunitygrid.org/research/cep1/faq.do>
- [57] News in organic and molecular electronics. *Organic electronic chemicals: consulting, information and contract synthesis* [online]. 2008 [cit. 2011-07-27]. Dostupné z: <http://www.oe-chemicals.com/news.html>
- [58] Hashimoto Lab. - Organic Solar Cell Group. THE UNIVERSITY OF TOKYO. *Todai | The University of Tokyo* [online]. 2011 [cit. 2011-07-27]. Dostupné z: <http://www.light.t.u-tokyo.ac.jp/english/photovoltaic/Introduction.html>
- [59] Organic Solar Cells - Siemens Global Website. *Siemens Global Website* [online]. 2011 [cit. 2011-07-27]. Dostupné z: http://www.siemens.com/innovation/en/publikationen/publications_pof/pof_spring_2005/organic_solar_cells.htm

- [60] Dictionary of Terms in Organic Electronics. Specific Terms from P to Z. *Organic electronic chemicals: consulting, information and contract synthesis* [online]. 2008 [cit. 2011-07-27]. Dostupné z: <http://www.oe-chemicals.com/dictionaryM-Z.html>
- [61] Polymerní nanostruktury v optoelektronice. PFLEGER, J. *Otevřená věda: Praktické kurzy z fyziky a chemie : sborník*. Praha: Akademie věd České republiky, 2006, s. 127-138. ISBN 80-86675-08-4.
- [62] SOLID STATE PHYSICS II. *An overview on P3HT:PCBM, the most efficient organic solar cell material so far*. Knoxville, 2009. Dostupné z: http://sces.phys.utk.edu/~dagotto/condensed/HW1_2009/osc.pdf
- [63] RUTH SHINAR, Joseph Shinar. *Organic electronics in sensors and biotechnology*. New York: McGraw-Hill, 2009. ISBN 978-007-1596-763.
- [64] DONG, Mao-jun, Chun-lan TAO, Xu-hui ZHANG, Gu-ping OU a Fu-jia ZHANG. Fabrication of pentacene organic field-effect transistors with polyimide gate dielectric layer. *Optoelectronics Letters* [online]. 2007, roč. 3, č. 6, s. 432-434 [cit. 2012-12-19]. ISSN 1673-1905. DOI: 10.1007/s11801-007-7053-8. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11801-007-7053-8>
- [65] KYMISSIS, Ioannis. *Organic field effect transistors: theory, fabrication and characterization*. 1st ed. New York: Springer, 2009, p. cm. ISBN 978-038-7921-341.
- [66] BIRENDRA, S. *Organic Field-Effect Transistors (OFET)*. Německo, 2006. Dostupné z: <http://www.lios.at/Research/transistors/intro.pdf>
- [67] PRETL, Silvan. *Návrh organického FET tranzistoru*. Plzeň, 2009. Dostupné z: http://portal.zcu.cz/wps/PA_StagPortletsJSR168/KvalifPraceDownloadServlet?typ=1&p;adipidno=29141. Diplomová práce. Západočeská univerzita. Vedoucí práce Doc. Ing. Aleš Hamáček, PhD.
- [68] NAKAYAMA, Ken-ichi, Yong-Jin PU, Junji KIDO a Masaaki YOKOYAMA. YAMAGATA UNIVERSITY, Osaka University. *Organic Field-Effect Transistors Using Hetero-Layered Structure with OLED Materials*. Japan, 2011. Dostupné z: http://portal.zcu.cz/wps/PA_StagPortletsJSR168/KvalifPraceDownloadServlet?typ=1&p;adipidno=29141
- [69] A step closer to ultra low-cost disposable printed organic RFID tags - Printed Electronics World. *Printed Electronics World by IDTechEx* [online]. 2011 [cit. 2011-07-30]. Dostupné z: <http://www.printedelectronicsworld.com/articles/a-step-closer-to-ultra-low-cost-disposable-printed-organic-rfid-tags-00000767.asp?sessionid=1>
- [70] EP VI - Energy Research :: Research :: Electronics. DEIBEL, Carsten. FAKULTÄT FÜR PHYSIK UND ASTRONOMIE. *Fakultät für Physik und Astronomie: Startseite* [online]. 2011 [cit. 2011-07-31]. Dostupné z: <http://www.physik.uni-wuerzburg.de/EP6/research-e.html>
- [71] Wheatstoneův můstek. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2011 [cit. 2011-08-02]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Wheatstoneův_můstek
- [72] TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Materiály k předmětu měřicí technika*. Liberec, 2010. Dostupné z: http://www.fm.tul.cz/esf0247/download_file.php/MT1_03_metody_mustky.pdf?id=120
- [73] TŮMOVÁ, Olga. *Elektrická měření: Měřicí metody*. 2. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2005, 216 s. ISBN 80-704-3412-0.
- [74] MYNÁŘOVÁ, Věra a Jiří ČENGERY. *Elektronické součástky: cvičení*. 1. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, Elektrotechnická fakulta, 2001, 63 s. ISBN 80-708-2778-5.
- [75] FAJT, Václav, Vladimír HAASZ a Miloš SEDLÁČEK. *Elektrická měření*. Dotisk 1. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996, 179 s. ISBN 80-01-00751-0.

- [76] *Sensor's signal processing based on interdigital system with polymer nanofilm*. Plzeň, 2006. Research report. Západočeská univerzita.
- [77] PINKER, Jiří a Václav KOUCKÝ. *Analogové elektronické systémy*. 3. vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2004, 2 sv. (142 s., s. 143-306, 6, 15 s.). ISBN 80-704-3284-5.
- [78] MILITKÝ, J. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Elektrické vlastnosti*. Liberec, 2007. Dostupné z: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/VlastnostiVlakenprednaska6.pdf>
- [79] Vodivé polymery: Inteligentní materiály pro nové století. *Vodivé polymery / Časopis Vesmír / 80, 35, 2001/1 / vesmir.cz*. 2001, roč. 80, č. 1, s. 4. Dostupné z: <http://www.vesmir.cz/files/file/fid/807/aid/5505>
- [80] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Chemické senzory: podklady k přednášce SAC na ZČU FEL*. Plzeň, 2010.
- [81] Elektroaktivní organické materiály. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*. 2006, roč. 51, č. 1, s. 21. Dostupné z: http://dml.cz/bitstream/handle/10338.dmlcz/141298/PokrokyMFA_51-2006-1_5.pdf
- [82] *Organické solární články pro fotovoltaickou přeměnu sluneční energie*. Brno, 2009. Dostupné z: www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=13608. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Brně.
- [83] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Polovodičové materiály pro vodivostní senzory: Podklady k přednáškám*. Praha, 2010. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/10_materialy_pro_senzory.pdf
- [84] TMEJOVÁ, Kateřina. *Senzorické vlastnosti organických materiálů*. Brno, 2009. Dizertační práce. České vysoké učení technické v Brně.
- [85] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Detekce plynů a par pomocí připravených vodivostních senzorů: Podklady k laboratorním úlohám*. Praha, 2007. Dostupné z: http://tresen.vscht.cz/ufmt/index.php?option=com_joomdoc&task=doc_download&tmpl=component&Itemid=&lang=en
- [86] KINOVIC, F. VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Základní rozdělení chemických senzorů určených pro detekci plynných směsí: Podklady k přednáškám*. Praha, 2011. Dostupné z: http://tresen.vscht.cz/ufmt/index.php?option=com_joomdoc&task=doc_download&tmpl=component&Itemid=&lang=en
- [87] VYSLOUŽIL, F. VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Chemické senzory: Podklady k přednáškám*. Praha, 2010. Dostupné z: http://fchi.vscht.cz/uploads/pedagogika/nano/predmety/senzory/09_vodivostni_senzory.pdf
- [88] VYSLOUŽIL, M a F VRŇATA. Perspektivy chemických vodivostních senzorů. *Automa: časopis pro automatizační techniku*. Praha: FCC Public, 2003, č. 5. ISSN 1210-9592. DOI: 10.1088/0957-4484/20/43/434014. Dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=28813
- [89] DAN, Yaping, Yanyan CAO, Tom E MALLOW, Stephane EVOY a A T Charlie JOHNSON. Gas sensing properties of single conducting polymer nanowires and the effect of temperature. *Nanotechnology*. 2009-10-28, roč. 20, č. 43. ISSN 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/20/43/434014. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=43/a=434014?key=crossref.d1c5b9366859d49018c3b83d2c310e97>
- [90] MABROOK, Mohammed F., Christopher PEARSON a Michael C. PETTY. Inkjet-Printed Polymer Films for the Detection of Organic Vapors. *IEEE Sensors Journal*. 2006,

- roč. 6, č. 6, s. 1435-1444. ISSN 1530-437x. DOI: 10.1109/JSEN.2006.884168. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4014175>
- [91] KASAP, S a Peter CAPPER. *Springer handbook of electronic and photonic materials*. New York: Springer, 2006, xxxii, 1406 p. ISBN 03-872-9185-7.
- [92] Polypyrrole films prepared by chemical oxidation of pyrrole in aqueous FeCl₃ solution. In: *Journal of the sciences and arts*. Targoviste: Valahia University, 2010, s. 53-58. ISSN 2068-3049. Dostupné z: http://www.icstm.ro/DOCS/josa/josa_2010_1/b.02_polypyrrole_films_prepared_by_chemical_oxidation.pdf
- [93] SU, Pi-Guey, Chi-Ting LEE a Cheng-Yi CHOU. Flexible NH₃ sensors fabricated by in situ self-assembly of polypyrrole. *Talanta*. 2009, roč. 80, č. 2, s. 763-769. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.07.057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914009006353>
- [94] MIZUGUCHI, Jin, Tomohiko IMODA, Hiroo TAKAHASHI a H. YAMAKAMI. Polymorph of 1,4-diketo-3,6-bis-(4-dipyridyl)-pyrrolo-[3,4-c]pyrrole and their hydrogen bond network: A material for H₂ gas sensor. *Dyes and Pigments*. 2006, roč. 68, č. 1, s. 47-52. ISSN 01437208. DOI: 10.1016/j.dyepig.2005.01.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720805000513>
- [95] MATSUGUCHI, M., A. OKAMOTO a Y. SAKAI. Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003, roč. 94, č. 1, s. 46-52. ISSN 09254005. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00325-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400503003253>
- [96] SELAMPINAR, Fatma, Levent TOPPARE, Ural AKBULUT, Talat YALŞIN a efik SZER. A conducting composite of polypyrrole II. As a gas sensor. *Synthetic Metals*. 1995, roč. 68, č. 2, s. 109-116. ISSN 03796779. DOI: 10.1016/0379-6779(94)02299-E. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037967799402299E>
- [97] STEJSKAL, Jaroslav. Polyanilin: vodivý polymer. *Otevřená věda*. 2006, č. 1. Dostupné z: <http://.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>
- [98] MATSUGUCHI, M, J IO, G SUGIYAMA a Y SAKAI. Effect of NH₃ gas on the electrical conductivity of polyaniline blend lms. In: *Synthetic metals*. 128. vyd. London: ELSEVIER, 2002, s. 15-19. ISSN 0379-6779. Dostupné z: <http://www.mwit.ac.th/~teppode/mm3.pdf>
- [99] ĎAĎO, Stanislav. *Senzory a měřicí obvody*. 2. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1999, 315 s. ISBN 80-010-2057-6.
- [100] DOLEČEK, Jaroslav. *Elektrotechnologie: Plošné spoje a technologie povrchové montáže*. Trutnov, 2003. Dostupné z: http://epso.wz.cz/stahovani/sps/Technol_III-1DPS_SMT.pdf
- [101] AVX. *X8R Dielectric general specifications*. Fountain Inn, 2006. Dostupné z: <http://www.farnell.com/datasheets/55287.pdf>
- [102] EPCOS. *Multilayer ceramic capacitors Z5U, Y5U*. Munich, 2007. Dostupné z: http://www.epcos.com/inf/20/10/db/cc_07/Z5U_Leaded.pdf
- [103] EPCOS. *Multilayer ceramic capacitors X8R*. Munich, 2009. Dostupné z: <http://www.europowercomponents.com/media/uploads/B37472.pdf>
- [104] AVX. *Surface mount ceramic capacitor products*. Fountain Inn, 2010. Dostupné z: <http://www.avx.com/docs/masterpubs/smccp.pdf>
- [105] VISHAY. *Cara-Mite General information*. Malvern, 2011. Dostupné z: <http://www.vishay.com/docs/23140/geninfo.pdf>

- [106] SIEMENS MATSUSHITA COMPONENTS. *Multilayer chip ceramic capacitors Z5U (Y5U) F characteristic*. Munich, 1998. Dostupné z: <http://www.symmetron.ru/suppliers/epcos/ceram/00490056.pdf>
- [107] HITANO. *Ceramic chip capacitors X7R, X5R*. New Taipei, 2007. Dostupné z: http://www.ges.cz/sheets/s/smd_x7r.pdf
- [108] HITANO. *Ceramic capacitors NPO (COG)*. New Taipei, 2007. Dostupné z: http://www.ges.cz/sheets/s/smd_npo.pdf
- [109] HITANO. *Ceramic chip capacitors Y5V dielectric*. New Taipei, 2007. Dostupné z: http://www.ges.cz/sheets/s/smd_y5v.pdf
- [110] YAGEO. *Fusible chip resistors datasheet*. San Jose, 2005. Dostupné z: <http://www.farnell.com/datasheets/32312.pdf>
- [111] BOURNS. *CR0603, CR0805, CR1206 Chip resistor Dataheet*. Riverside, 2008. Dostupné z: <http://www.farnell.com/datasheets/691949.pdf>
- [112] VISHAY. *Standart thick film chip resistors Datasheet*. Malvern, 2012. Dostupné z: <http://www.vishay.com/docs/20035/dcrcwe3.pdf>
- [113] PETRAKI, F, V PAPAETHIMIOU a S KENNOU. A study of the Ni-phthalocyanine/gold interface using x-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopies. *Journal of Physics: Conference Series*. 2005-01-01, roč. 10, č. 135, s. 135-138. ISSN 1742-6588. DOI: 10.1088/1742-6596/10/1/033. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1742-6596/10/i=1/a=033?key=crossref.ce3438df3739779e36d3a04f5d75e72a>
- [114] Úvod do problematiky polovodičův. *MatNet* [online]. 2006 [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=400>
- [115] MALLIARAS, George. CORNELL UNIVERSITY. *Charge injection and transport in organic semiconductors*. Ithaca, 2008. Dostupné z: http://www.nnin.org/doc/iwsg2008/iwsg2008_Charge_injection_transport_Malliaras.pdf
- [116] BERNDE, J. C. ORGANIC PHOTOVOLTAIC CELLS: HISTORY, PRINCIPLE AND TECHNIQUES. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2008, roč. 53, č. 3, s. -. ISSN 0717-9707. DOI: 10.4067/S0717-97072008000300001. Dostupné z: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext
- [117] SEO, Jung Hwa. Electronic properties of small molecule-diketopyrrolopyrrole derivatives and a correlation with the open circuit voltage in organic solar cells. *Synthetic Metals*. 2012, roč. 162, 9-10, s. 748-752. ISSN 03796779. DOI: 10.1016/j.synthmet.2012.02.026. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037967791200080X>
- [118] http://www.relativitycalculator.com/photoelectric_effect.shtml. *Special and General Relativity Cosmology Calculator* [online]. 2011 [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: http://www.relativitycalculator.com/photoelectric_effect.shtml
- [119] Výpočty z chem. rovnic. Ontola - otázky, odpovědi, diskuze [online]. 2011 [cit. 2012-12-23]. Dostupné z: <http://www.ontola.com/cs/vypocty-z-chem-rovnic-2>
- [120] Vlhkost vzduchu. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2012 [cit. 2012-12-25]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Vlhkost_vzduchu
- [121] KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Vyd. 1. Praha: SNTL-nakladatelství technické literatury, 1985, 591 s.
- [122] MARINOV, Valery R., Yuriy A. ATANASOV, Adeyl KHAN, Dustin VASELAAR, Aaron HALVORSEN, Douglas L. SCHULZ a Douglas B. CHRISEY. Direct-Write Vapor Sensors on FR4 Plastic Substrates. *IEEE Sensors Journal*. 2007, vol. 7, issue 6, s. 937-944. DOI: 10.1109/JSEN.2007.895964. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4162470>

- [123] FIGARO ENGINEERING INC. *Organic Solvents Sensors: TGS822*. Glenview, 2008.
Dostupné z: <http://www.figarosensor.com/products/822pdf.pdf>
- [124] FIGARO ENGINEERING INC. *Organic Solvents Sensors: TGS2620*. Glenview, 2007. Dostupné z: <http://www.figarosensor.com/products/2620pdf.pdf>
- [125] MOTECH INDUSTRIES INC. *MT 4090 LCR meter: Operation manual*. Tainan City, 2011. Dostupné z:
<http://www.motechsolar.com/tw/doc/instrument/MT%204090%20user%20manual.pdf>
- [126] DAN, Yaping, Yanyan CAO, Tom E. MALLOUK, Alan T. JOHNSON a Stephane EVOY. Dielectrophoretically assembled polymer nanowires for gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2007, vol. 125, issue 1, s. 55-59 [cit. 2014-03-30]. DOI: 10.1016/j.snb.2007.01.042. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400507000536>
- [127] Electrospun PEDOT:PSS/PVP nanofibers as the chemiresistor in chemical vapour sensing. In: CHOI, Jaewon, Jeongwoo LEE, Jinsub CHOI, Dongsoo JUNG a Sang Eun SHIM. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.04.021](http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.04.021) [online]. 2010 [cit. 2014-03-30]. DOI: 10.1016/j.synthmet.2010.04.021. Dostupné z:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.04.021>
- [128] Gas Sensors Based on Conducting Polymers. In: BAI, Hua a Gaoquan SHI. *Sensors* [online]. 2007 [cit. 2014-03-30]. ISSN 1424-8220. DOI: 10.3390/s7030267. Dostupné z:
<http://dx.doi.org/10.3390/s7030267>
- [129] Materials and Transducers Toward Selective Wireless Gas Sensing. In: POTYRAILO, Radislav A., Cheryl SURMAN, Nandini NAGRAJ a Andrew BURNS. *Chem Rev.* [online]. 2011 [cit. 2014-03-30]. DOI: 10.1021/cr2000477. Dostupné z:
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr2000477>

Seznam publikací autora

Publikace vztahující se k předmětu disertační práce

Vysokoškolské kvalifikační práce

- [1] KROUPA, M. *Perspektivní elektronické součástky*. Plzeň : ZČU, 2011, 70 s. s.

Statě ve sborníku

- [1] FREISLEBEN, J., KROUPA, M. Zpracování signálů ze senzorů na bázi IDE struktur. In *Elektrotechnika a informatika 2011. Část 2., Elektronika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2011. s. 25-26. ISBN: 978-80-261-0015-7
- [2] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Sensorial Characteristics of Conductive Polymers. In *ISSE 2009*. Brno: Brno University of Technology, 2009. s. 86-87. ISBN: 978-80-214-3874-3
- [3] DŽUGAN, T., BLECHA, T., KROUPA, M., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J. Electrical properties of PEDOT. In *ISSE2009*. Brno: University of Technology, 2009. s. 76-77. ISBN: 978-80-214-3874-3
- [4] DŽUGAN, T., BLECHA, T., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., ŘEBOUN, J. Electrical properties of PEDOT. In *ISSE2009*. Piscataway: IEEE, 2009. s. 1-6. ISBN: 978-1-4244-4260-7
- [5] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Organické senzory par. In *Diagnostika '09*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2009. s. 197-200. ISBN: 978-80-7043-793-3
- [6] DŽUGAN, T., KROUPA, M., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J. Elektrické vlastnosti PEDOTu. In *Diagnostika '09*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2009. s. 144-147. ISBN: 978-80-7043-793-3
- [7] KROUPA, M., DŽUGAN, T. Senzorické vlastnosti PEDOTu. In *Elektrotechnika a informatika 2009. Část 2., Elektronika*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2009. s. 83-86. ISBN: 978-80-7043-809-1
- [8] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Stabilization of Organic Materials for Sensors. In *ISSE 2010*. Warsaw: Warsaw University of Technology, 2010. s. 1-6. ISBN: 978-83-7207-874-2
- [9] KUBERSKÝ, P., KROUPA, M. Organické materiály pro detekci vlhkosti. In *Elektrotechnika a informatika 2010. Část 2., Elektronika*. Plzeň, 2010., ISBN: 978-80-7043-914-2
- [10] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., FREISLEBEN, J. Sensors Elements for Micro-calorimetric Measurements. In *ISSE 2011*. Piscataway, NJ: IEEE, 2011. s. 572-576. ISBN: 978-1-4577-2111-3 , ISSN: 2161-2528
- [11] KROUPA, M., KUBERSKÝ, P., FREISLEBEN, J., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J. Data acquisition from microcalorimetric sensors. In *Electronic Devices and Systems IMAPS CS International Conference 2011*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2011. s. 223-228. ISBN: 978-80-214-4303-7
- [12] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., ŠTULÍK, J., ZWIEFELHOFER, V. Potentiostat Solution for Electrochemical Amperometric Gas Sensor. In *Power Electronics*. Austria: Vienna University of Technology, 2012. s. 156-157. ISBN: 978-1-4673-2241-6 , ISSN: 2161-2528

- [13] DŽUGAN, T., KROUPA, M. Elektrická vodivost organických látek. *Electroscope*, 2013, roč. 2013, č. 3, s. 1-6. ISSN: 1802-4564
- [14] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Sensorial Characteristics of Conductive Polymers. In *ISSE2009*. Piscataway: IEEE, 2009. s. 1-6. ISBN: 978-1-4244-4260-7
- [15] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., ČENGERY, J. Vacuum system for measurement of organic materials. In *2011 International Conference on Applied Electronics*. Pilsen, Czech Republic: Západočeská univerzita v Plzni, 2011. s. 205-208. ISBN: 978-80-7043-987-6
- [16] KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M., ŘEBOUN, J., ČENGERY, J. Phthalocyanine layers for humidity detection. In *ISSE2010*. Warsaw: Warsaw University of Technology, 2010. ISBN: 978-83-7207-874-2
- [17] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Organic humidity sensors - Improvement of climatic resistance. In *Electronics System Integration Technology Conference ESTC 2010 in Berlin*. Piscataway: IEEE, 2010. s. 1-5. ISBN: 978-1-4244-8555-0
- [18] PRETL, S., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., ČENGERY, J., DŽUGAN, T., KROUPA, M. Electrical characterization of PEDOT:PSS. In *Electronics System Integration Technology Conference ESTC 2010 in Berlin*. Berlín: Fraunhofer IZM, 2010. s. 1-4. ISBN: 978-1-4244-8555-0

Výzkumné zprávy

- [1] KUBÁČ, L., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., BLECHA, T., DŽUGAN, T., KROUPA, M., NEŠPŮREK, S., RAKUŠAN, J., RAIS, D., ZMEŠKAL, O., WEITER, M., FREBORT, Š., ČERNÝ, J., VALA, M., KAPLANOVÁ, M., SYROVÝ, T. *Multikomponentní elektronické systémy na bázi organických sloučenin II*. Pardubice - Rybitví, 2010.
- [2] KUBÁČ, L., HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., BLECHA, T., DŽUGAN, T., KROUPA, M., FREBORT, Š., RAKUŠAN, J., ZMEŠKAL, O., WEITER, M., NEŠPŮREK, S., KAPLANOVÁ, M., RAIS, D., SYROVÝ, T. *Multikomponentní elektronické systémy na bázi organických sloučenin I*. Pardubice - Rybitví, 2009.

Funkční vzorky

- [1] HAMÁČEK, A., ČENGERY, J., ŘEBOUN, J., KROUPA, M. *Systém pro hromadné měření sensorových struktur SMMS-I*. 2009.
- [2] HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., DŽUGAN, T., KROUPA, M., KUBERSKÝ, P., PRETL, S. *Vakuový systém pro měření elektrických vlastností organických polovodičů*. 2009.
- [3] ČENGERY, J., KROUPA, M., DŽUGAN, T., HAMÁČEK, A., KUBERSKÝ, P., ŘEBOUN, J., BLECHA, T. *Univerzální modul pro vícekanálová střídavá měření ve frekvenčním pásmu do 2 MHz*. 2012.
- [4] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., DŽUGAN, T., KROUPA, M., ČENGERY, J., SOUKUP, R., JERHOT, J. *Senzorový modul měření teploty a vlhkosti integrovaný v zásahovém obleku*. 2012.
- [5] HAMÁČEK, A., ČENGERY, J., ŘEBOUN, J., DŽUGAN, T., KROUPA, M. *Integrovaný senzor BKS-I2*. 2010.

Publikace nevztahující se k předmětu disertační práce

Statě ve sborníku

- [1] PRETL, S., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., DŽUGAN, T., ŘEBOUN, J., ČENGERY, J. Characterization of the organic field-effect transistor based on solution processed P3HT. In *ISSE 2010*. Warsaw: Warsaw University of Technology, 2010. s. 1-6. ISBN: 978-83-7207-874-2
- [2] FREISLEBEN, J., HAMÁČEK, A., VIK, R., ČERNÝ, J., KROUPA, M., DŽUGAN, T. Design of a singlet oxygen generator based on LED emitters. In *35th International Spring Seminar on Electronics Technology - Power Electronics*. Piscataway: IEEE, 2012. s. 47-49. ISBN: 978-1-4673-2241-6 , ISSN: 2161-2528
- [3] HROMADKA, K., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., ŠTULÍK, J. Přímé bondování mědi na keramický substrát. In *Elektrotechnika a informatika 2012. Část 1., Elektrotechnika*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2012. s. 35-36. ISBN: 978-80-261-0120-8
- [4] BLECHA, T., ČENGERY, J., KUBERSKÝ, P., KROUPA, M. Identification of Fast-Moving Objects in Frequency Band 2,45 GHz. In *35th International Spring Seminar on Electronics Technology - Power Electronics*. Piscataway: IEEE, 2012. s. 383-387. ISBN: 978-1-4673-2241-6 , ISSN: 2161-2528

Výzkumné zprávy

- [1] BARIOVÁ, M., BEZOUŠEK, P., BLECHA, T., CAPALINI, R., ČENGERY, J., DOBROVOLNÝ, M., HÁJEK, M., HAMÁČEK, A., HEŘMANSKÝ, V., HOUDEK, R., JERHOT, J., KOLÁŘ, J., KRÁSA, J., KROUPA, M., KUBERSKÝ, P., LINHART, R., MAREK, J., LIBÝ, J., MERGL, M., NĚMEC, Z., NOVÁK, T., OZAŇÁK, P., ŘEBOUN, J., SOUKUP, R., SKOČIL, V., STEINER, F., ŠÍMA, M., TUPA, J., VOBORNÍK, A., VORÁČ, S., POŽÁREK, P. *Mikrovlnné technologie pro zařízení krátkého dosahu - dílčí výzkumná zpráva projektu za rok 2010*. Blatná, 2011.
- [2] STEINER, F., DŽUGAN, T., KROUPA, M. *Zkoumání a analýza pájených spojů*. Integrated Micro-Electronics Czech Republic s.r.o., 2013.

Funkční vzorky

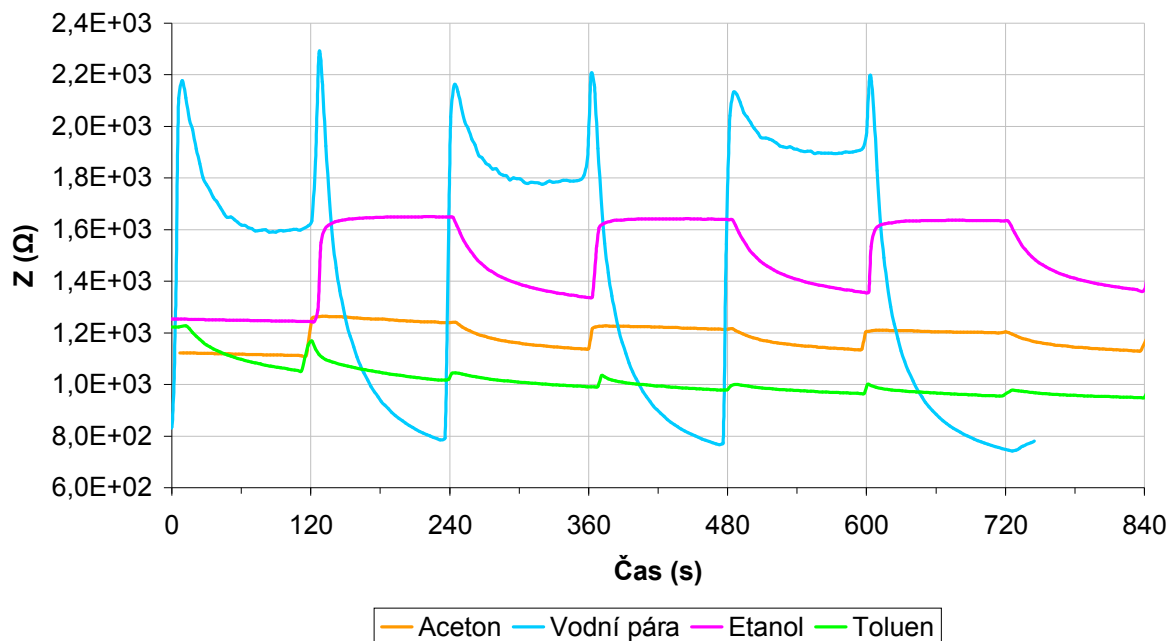
- [1] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., FREISLEBEN, J., KARÁSKOVÁ, M., RAKUŠAN, J., DŽUGAN, T., KROUPA, M. *Laboratorní fotoreaktor pro generaci singletních stavů GSO-1*. 2011.
- [2] ČENGERY, J., KUBERSKÝ, P., HAMÁČEK, A., KROUPA, M., BLECHA, T. *Zařízení pro bezdrátový přenos dat v pásmu 2,4 GHz*. 2011.
- [3] ŠÍMA, M., BLECHA, T., HAMÁČEK, A., KROUPA, M. *Jednotka dochlazování pro automobilový průmysl KLSG SK25*. 2010.
- [4] ŘEBOUN, J., HAMÁČEK, A., ZWIEFELHOFER, V., KROUPA, M., FREISLEBEN, J. *Pětikanálový záznamník teploty T5LOG-1*. 2012.
- [5] ČENGERY, J., KROUPA, M., LINHART, R., KUBERSKÝ, P., BLECHA, T. *RFID tag pro rychle pohybující se objekty*. 2012.
- [6] ČENGERY, J., KROUPA, M., LINHART, R., KUBERSKÝ, P., BLECHA, T. *RFID čtečka pro rychle pohybující se objekty*. 2012.
- [7] HAMÁČEK, A., ŘEBOUN, J., FREISLEBEN, J., KROUPA, M., RAKUŠAN, J. *Osvitová jednotka pro aktivaci fotosenzitizátorů na mikrotitračních destičkách*. 2012.
- [8] KROUPA, M. *Zařízení pro měření cyklovoltamogramů*. 2013.

[9] KROUPA, M. *Zařízení pro doplňování vody do klimatické komory*. 2013.

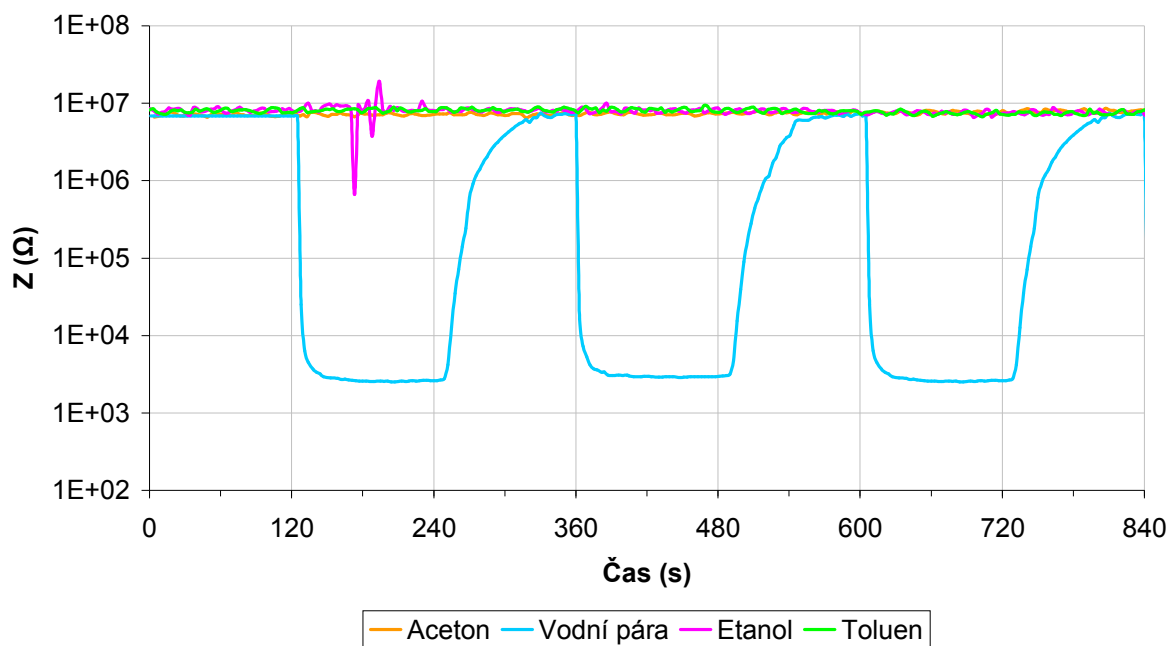
11 Přílohy

11.1 Příloha 1 – Odezva sensorových elementů na expozici vodní párou a parami organických rozpouštědel (aceton, etanol, toluen)

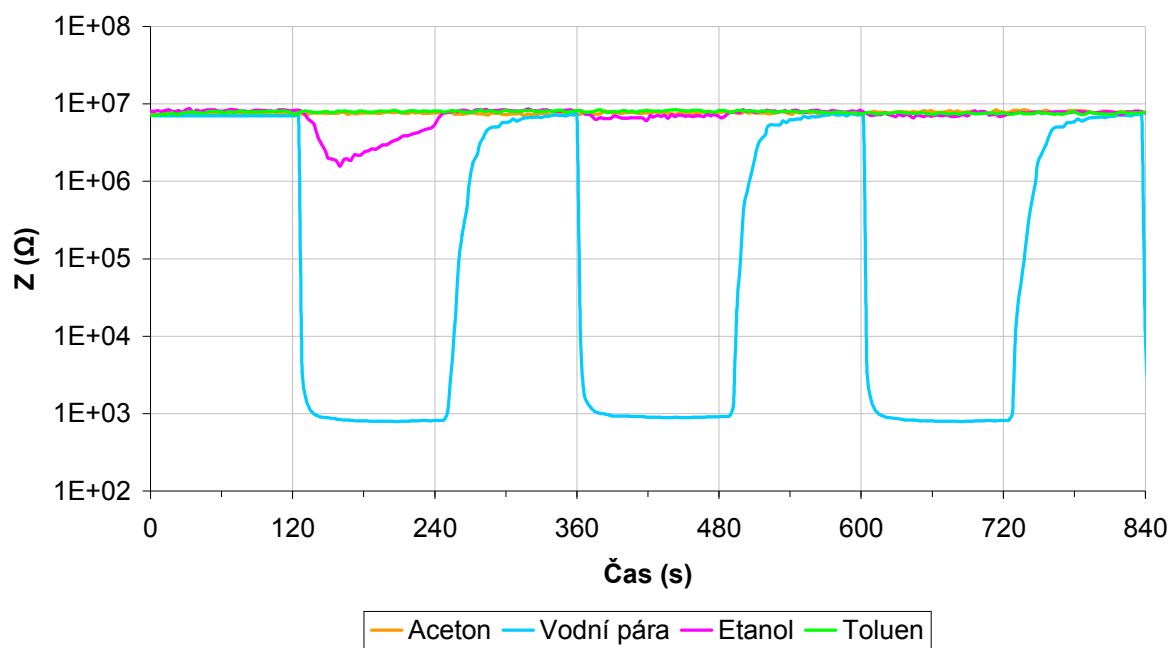
Odezva sensorového elementu s vrstvou PEDOT:PSS



Odezva sensorového elementu s vrstvou Ftalocyaninu Niklu



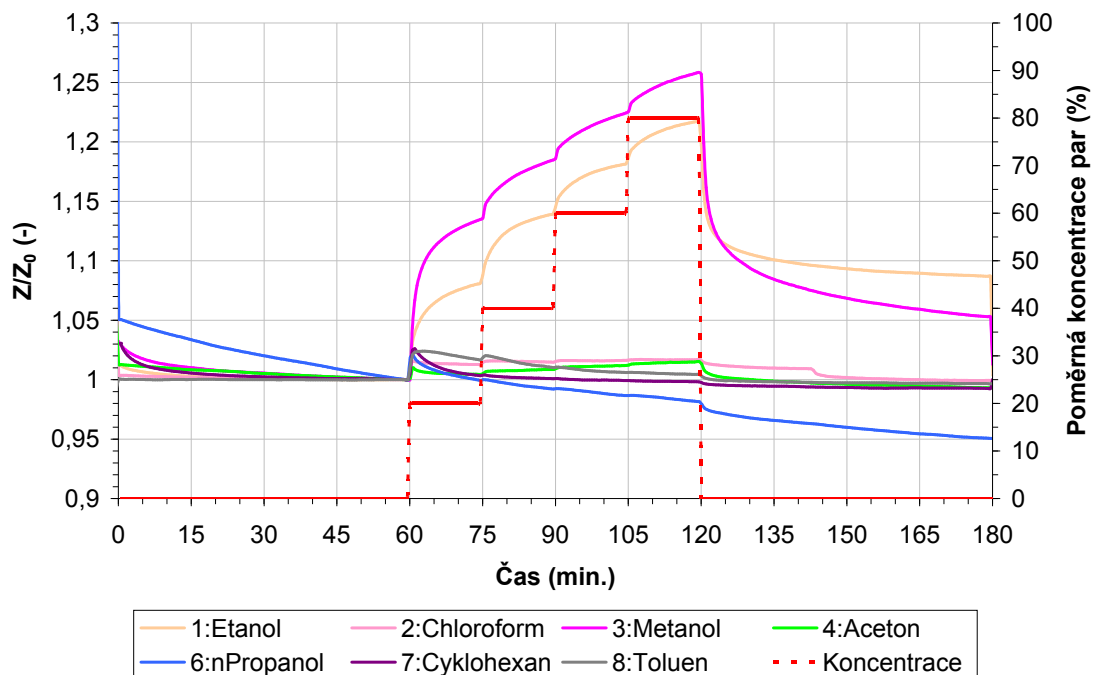
Odezva senzorového elementu s vrstvou Diketo pyrrolo-pyrrolu



11.2 Příloha 2 – Porovnání odezvy na páry organických rozpouštědel syntetizovaných suspenzí PEDOT:PSS

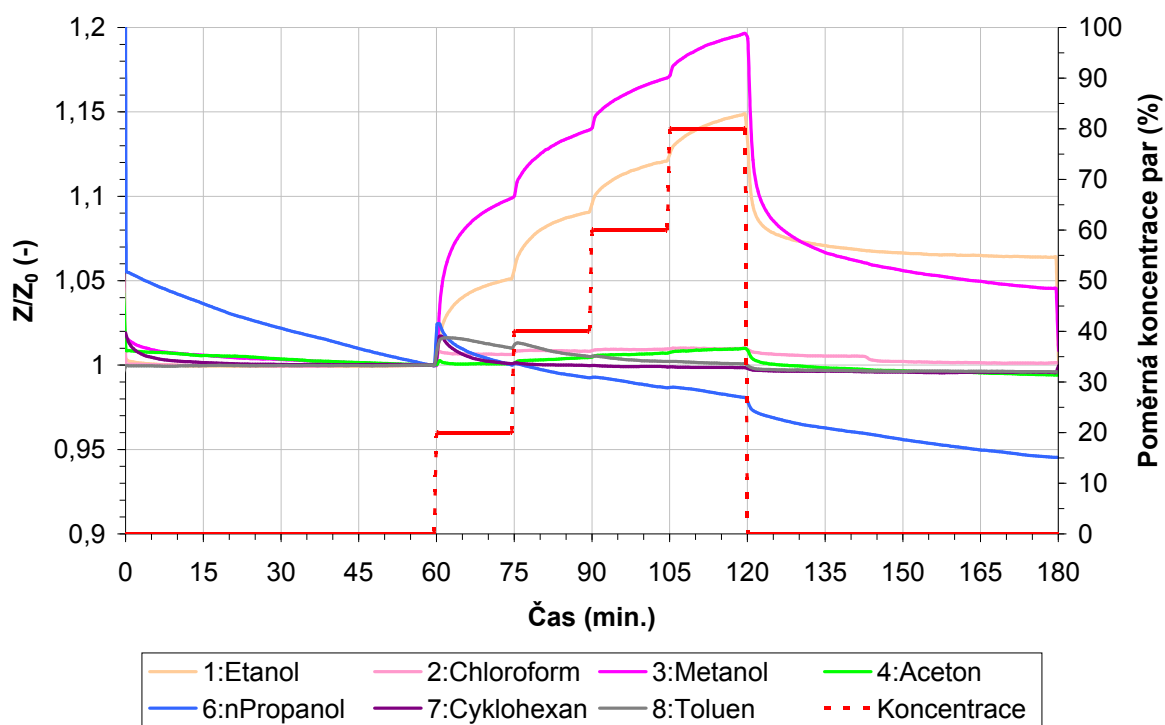
11.2.1 Vzorek B28A

- Aktivní vrstva PEDOT:PSS, varianta B28
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 6 mm/min.
- Elektroodový systém PC2-10s500-Au-FR4



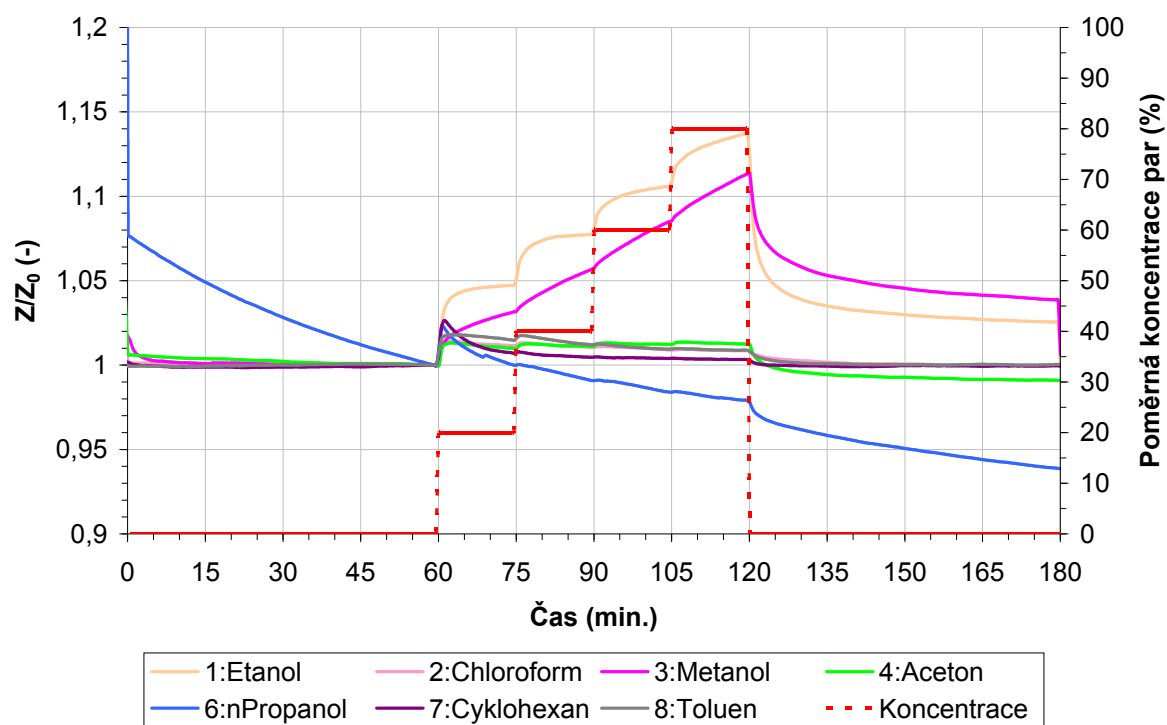
11.2.2 Vzorek B28B

- Aktivní vrstva PEDOT:PSS, varianta B28
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 6 mm/min.
- Elektroodový systém PC2-10s500-Au-FR4



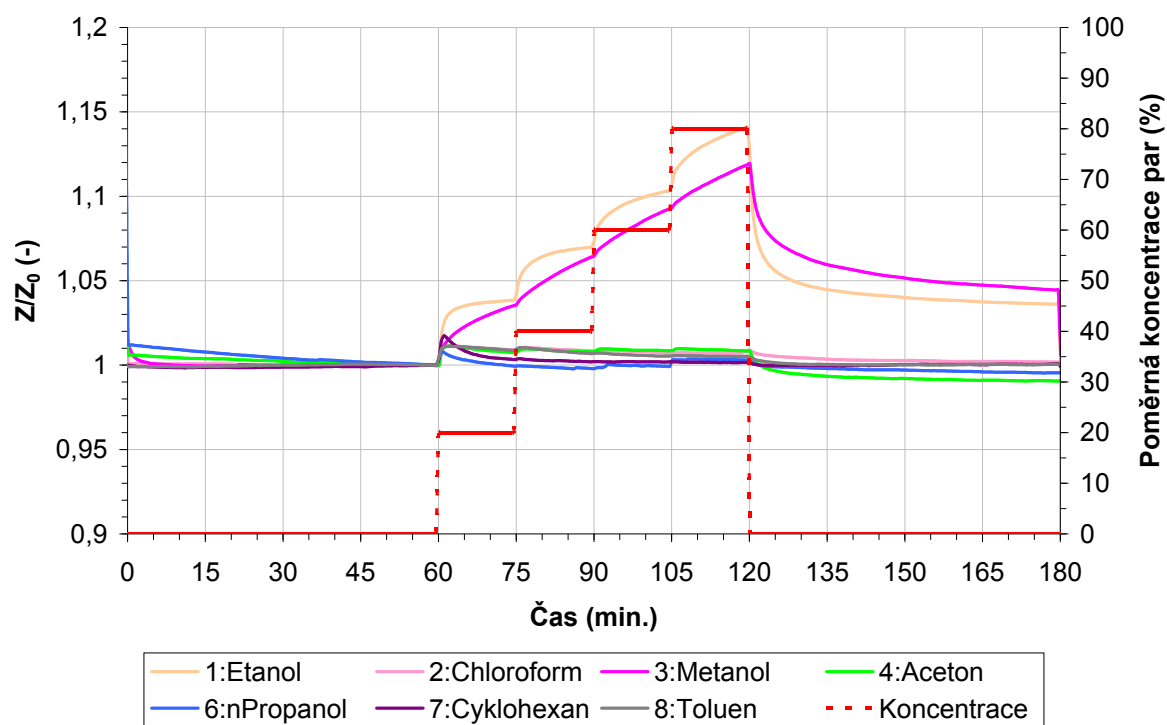
11.2.3 Vzorek B28C

- Aktivní vrstva PEDOT:PSS, varianta B28
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 300 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



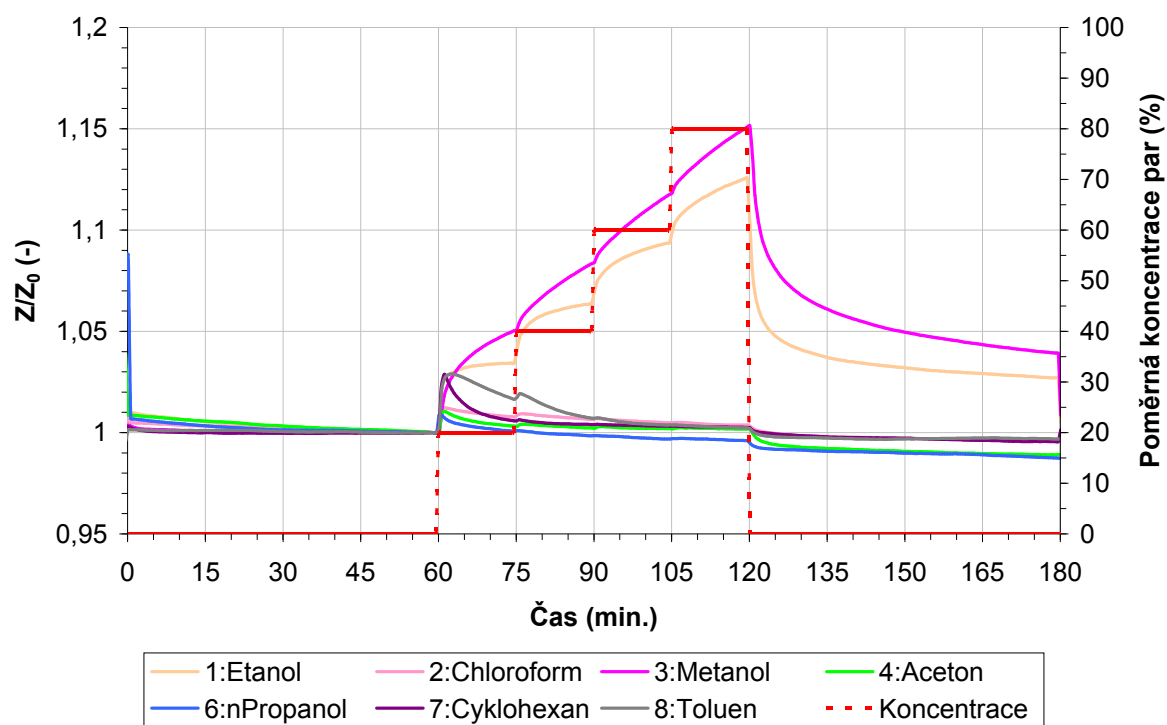
11.2.4 Vzorek B28D

- Aktivní vrstva PEDOT:PSS, varianta B28
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 300 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



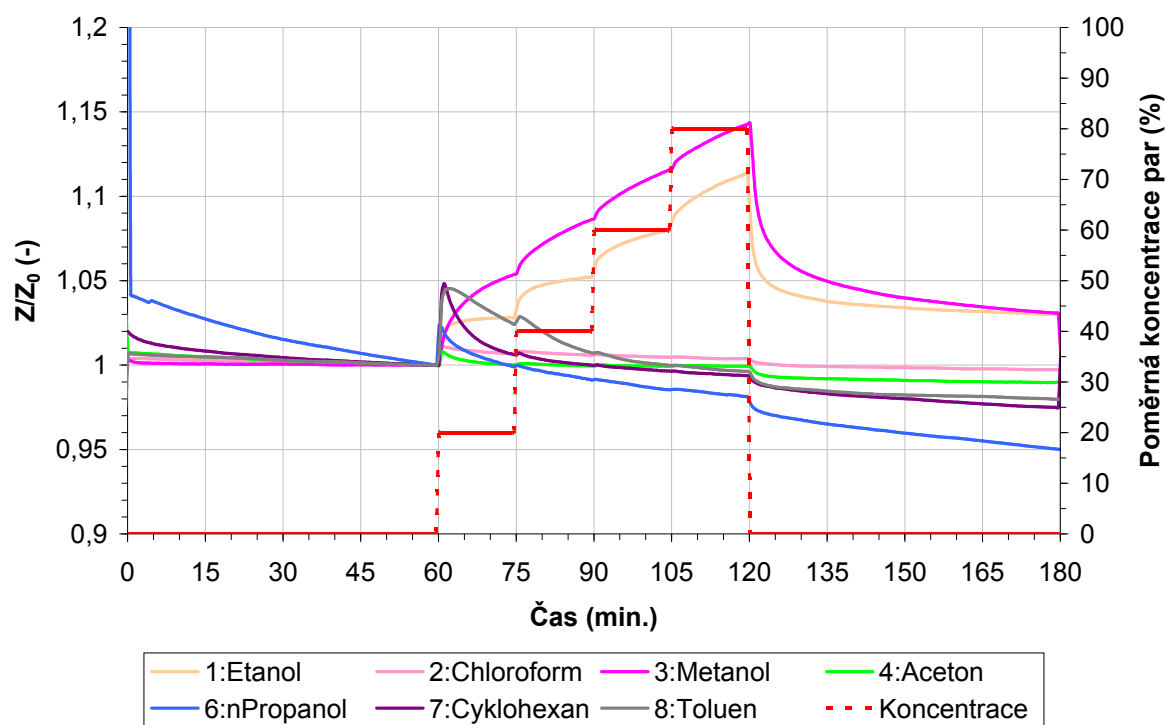
11.2.5 Vzorek B28E

- Aktivní vrstva PEDOT:PSS, varianta B28
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 60 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



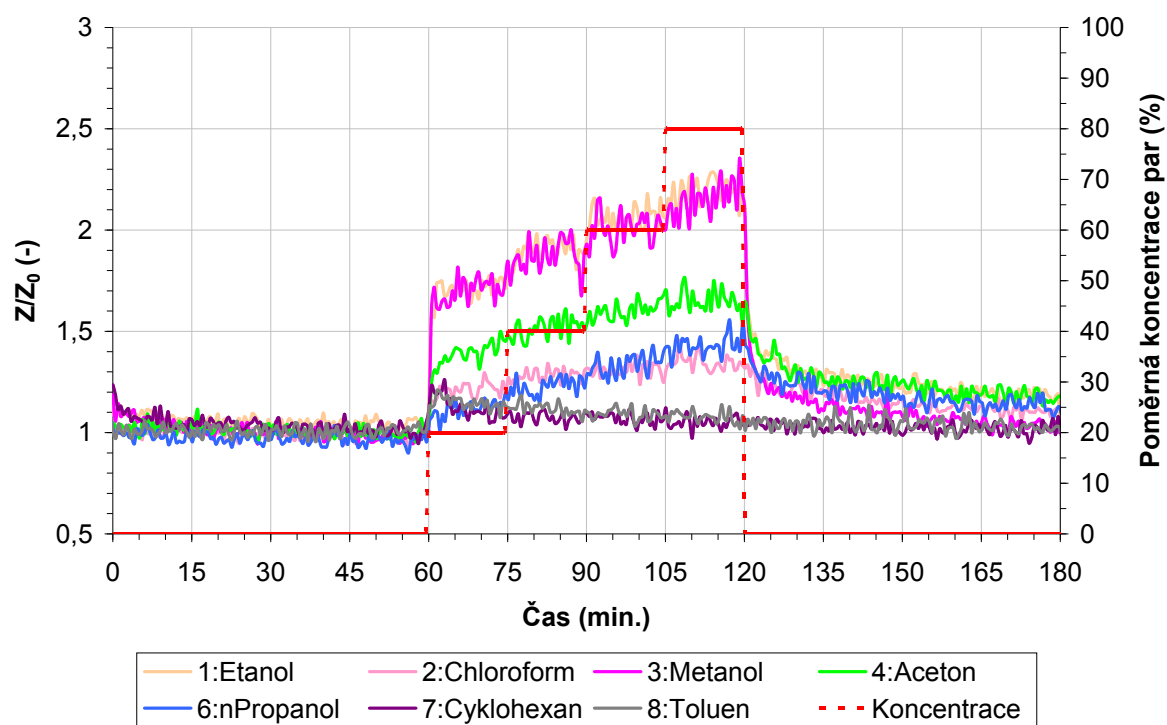
11.2.6 Vzorek B28F

- Aktivní vrstva PEDOT:PSS, varianta B28
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 60 mm/min.
- Elektroodový systém PC2-10s500-Au-FR4



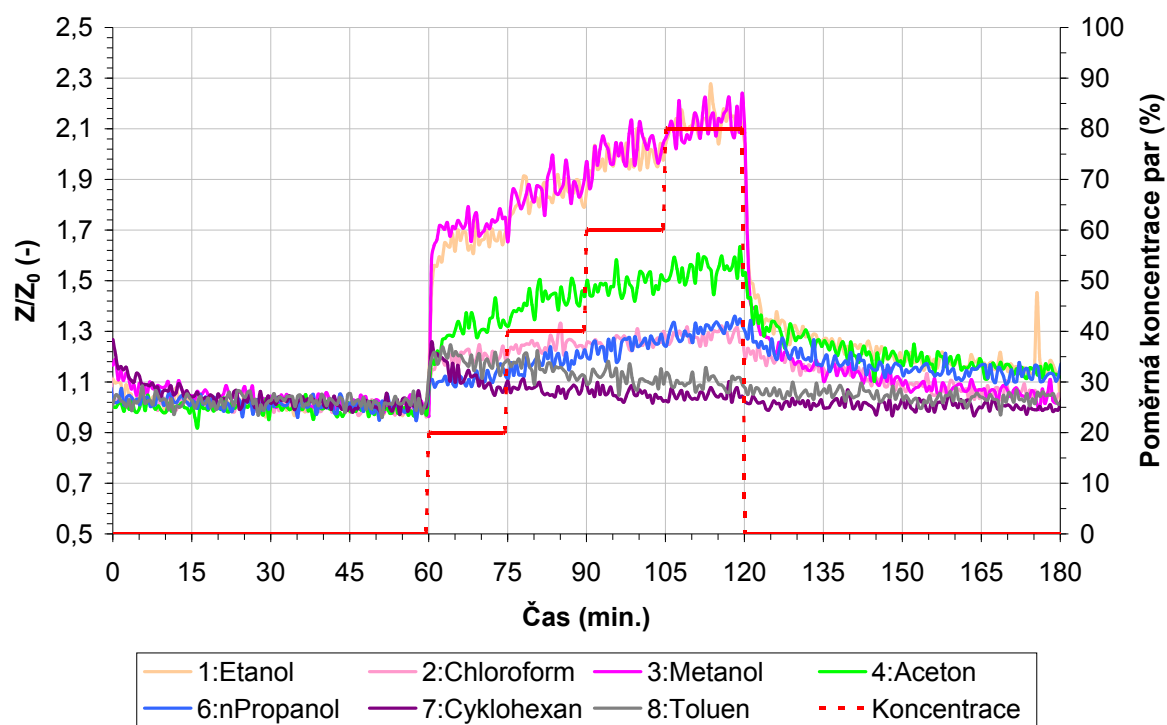
11.2.7 Vzorek B29A

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B29
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 6 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



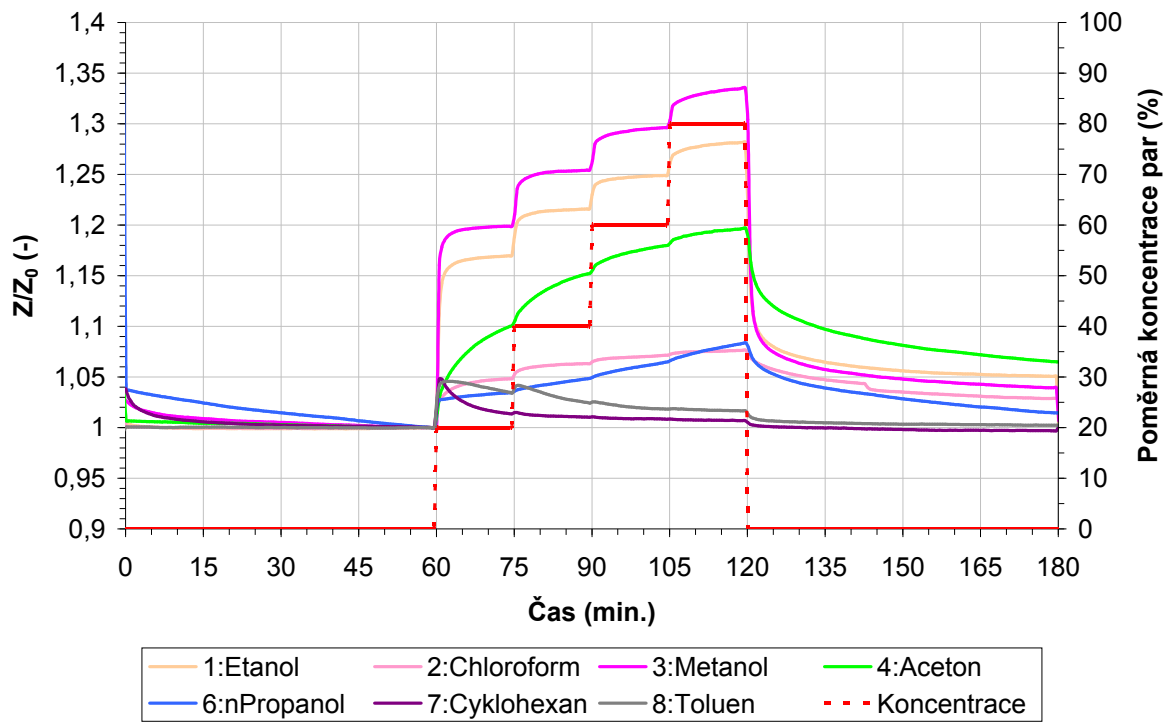
11.2.8 Vzorek B29B

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B29
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 6 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



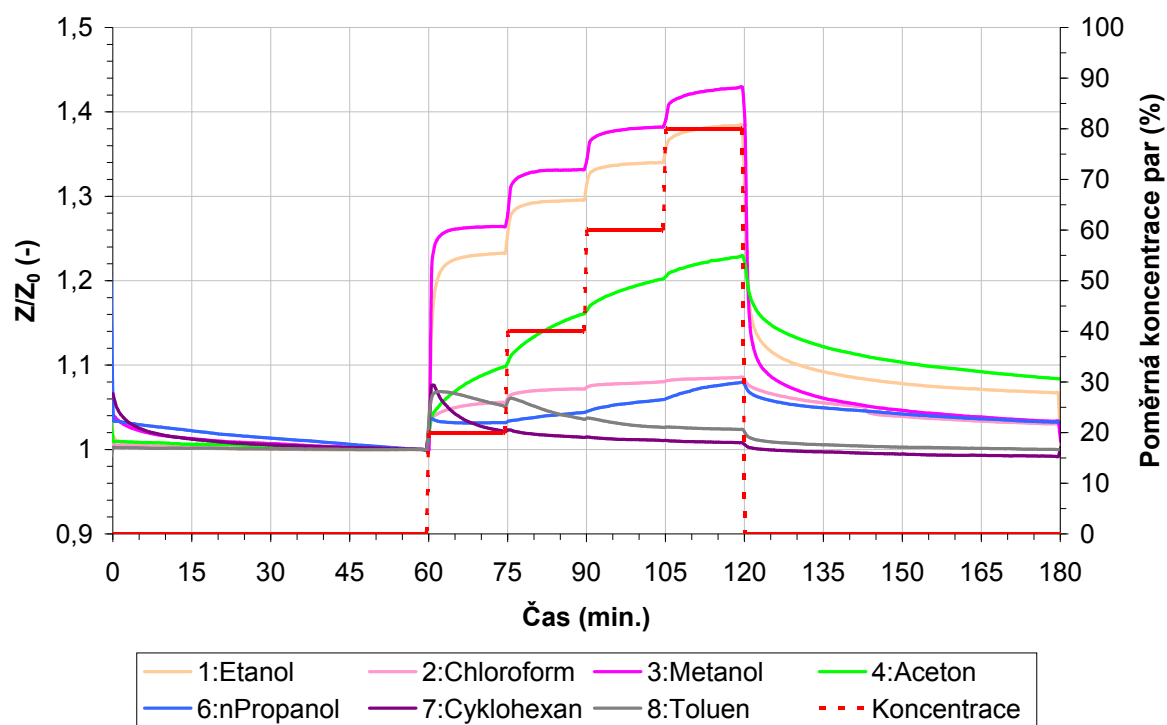
11.2.9 Vzorek B29C

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B29
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 300 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



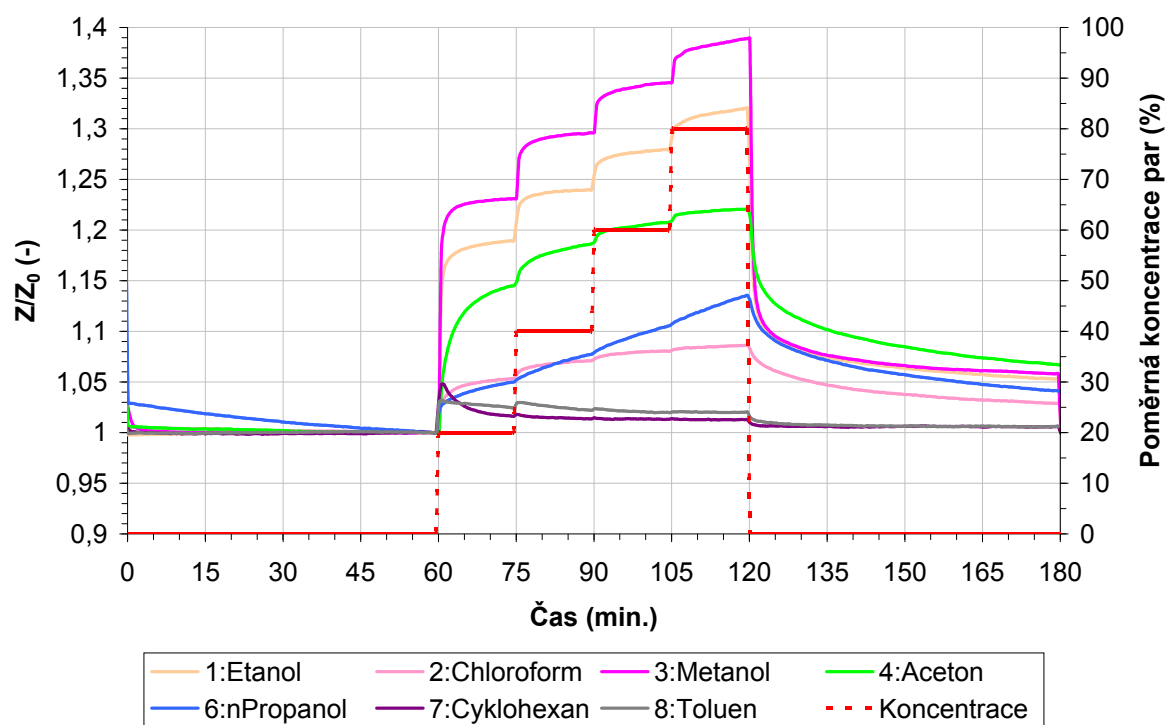
11.2.10 Vzorek B29D

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B29
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 300 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



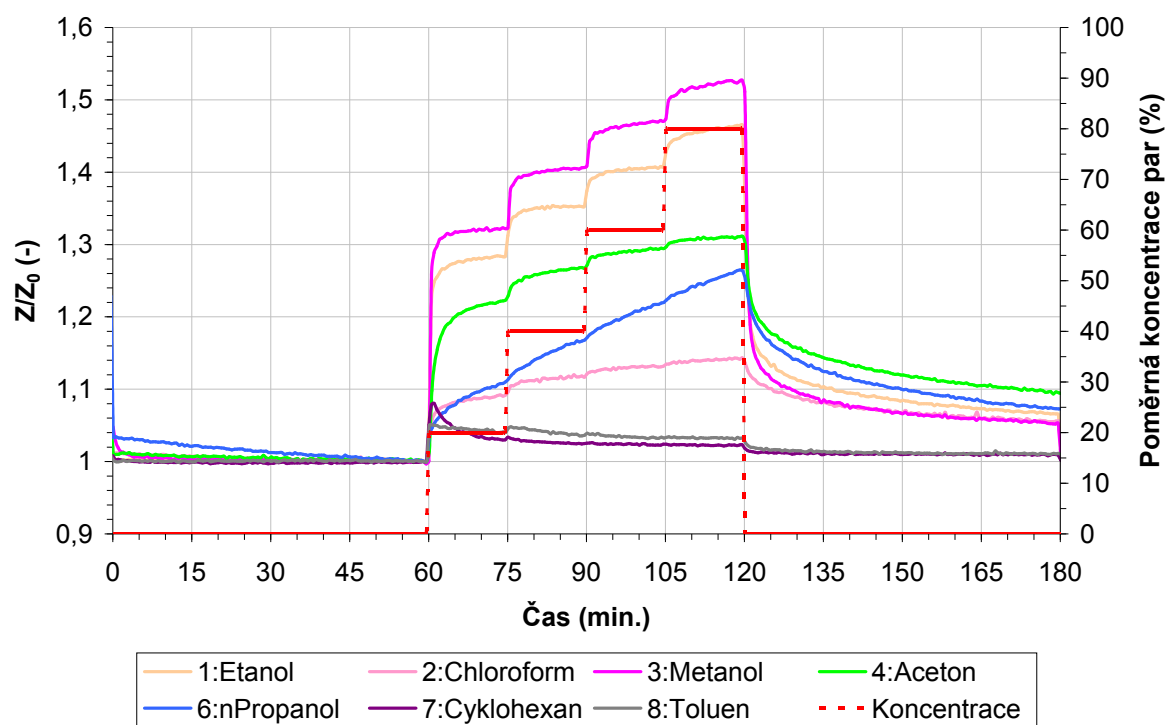
11.2.11 Vzorek B29E

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B29
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 60 mm/min.
- Elektroodový systém PC2-10s500-Au-FR4



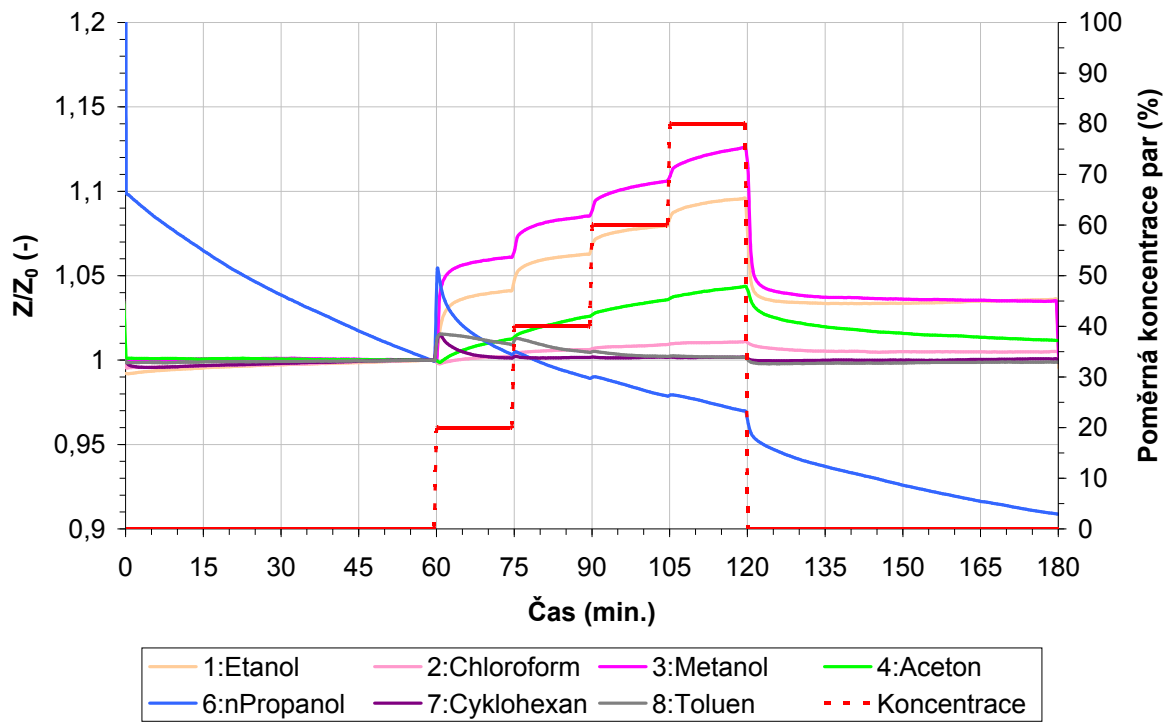
11.2.12 Vzorek B29F

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B29
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 60 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



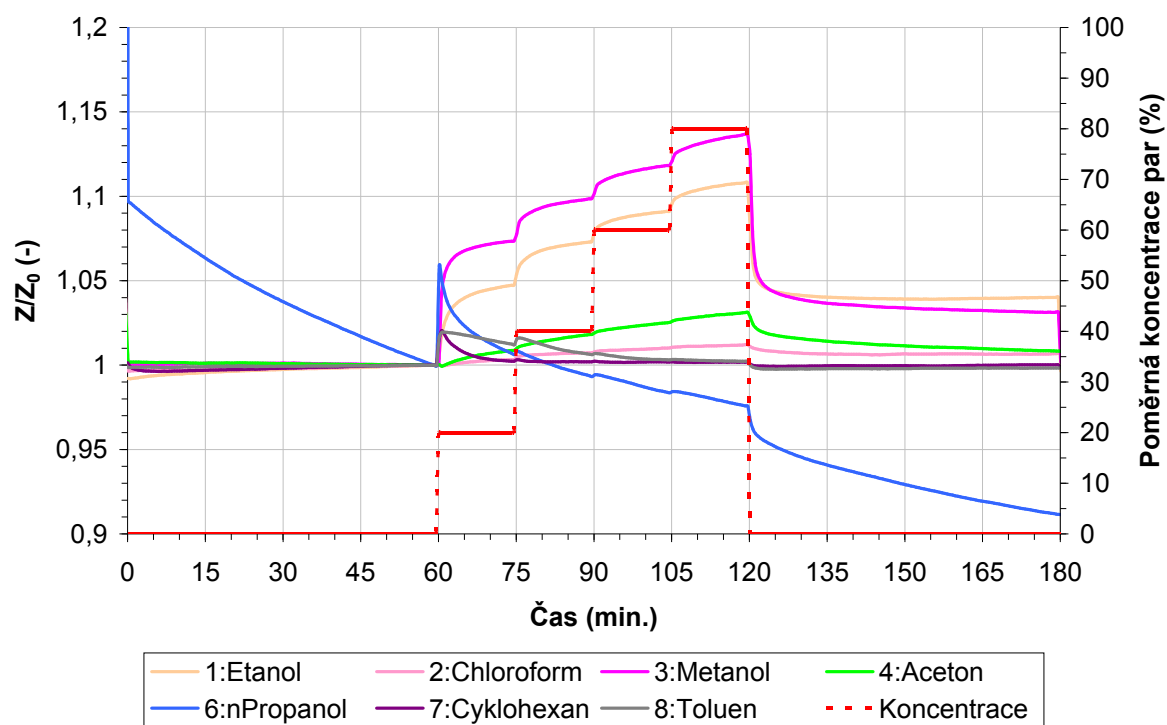
11.2.13 Vzorek B31A

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B31
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 6 mm/min.
- Elektroodový systém PC2-10s500-Au-FR4



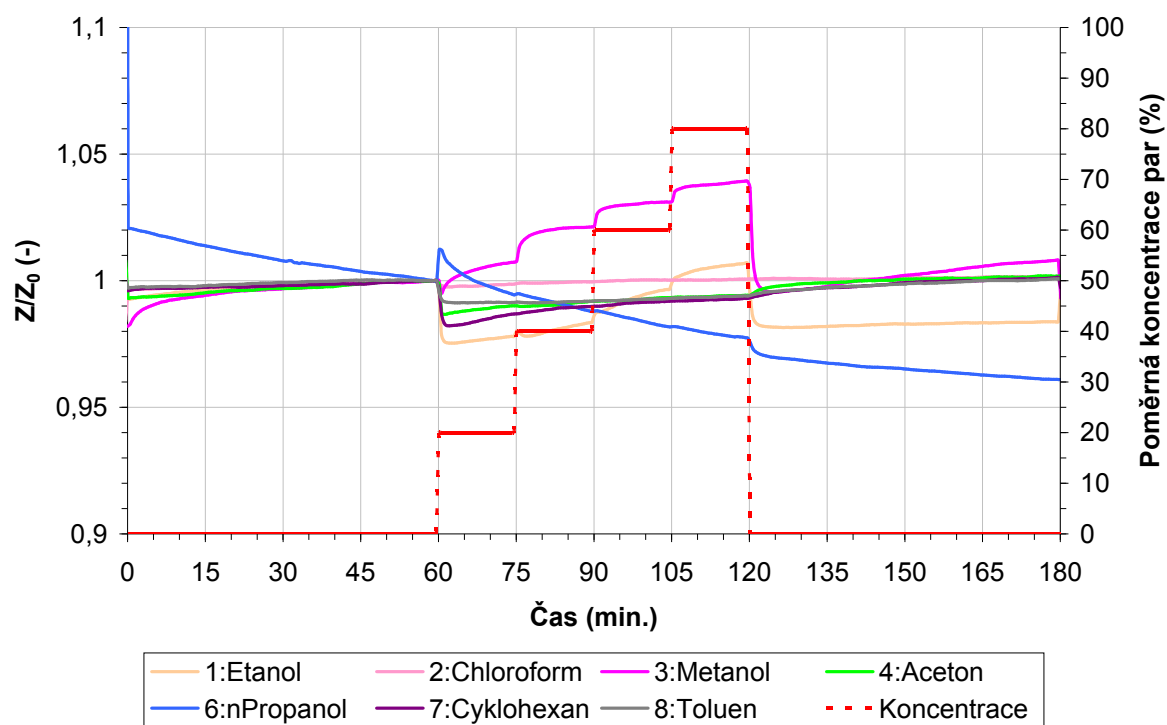
11.2.14 Vzorek B31B

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B31
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 6 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



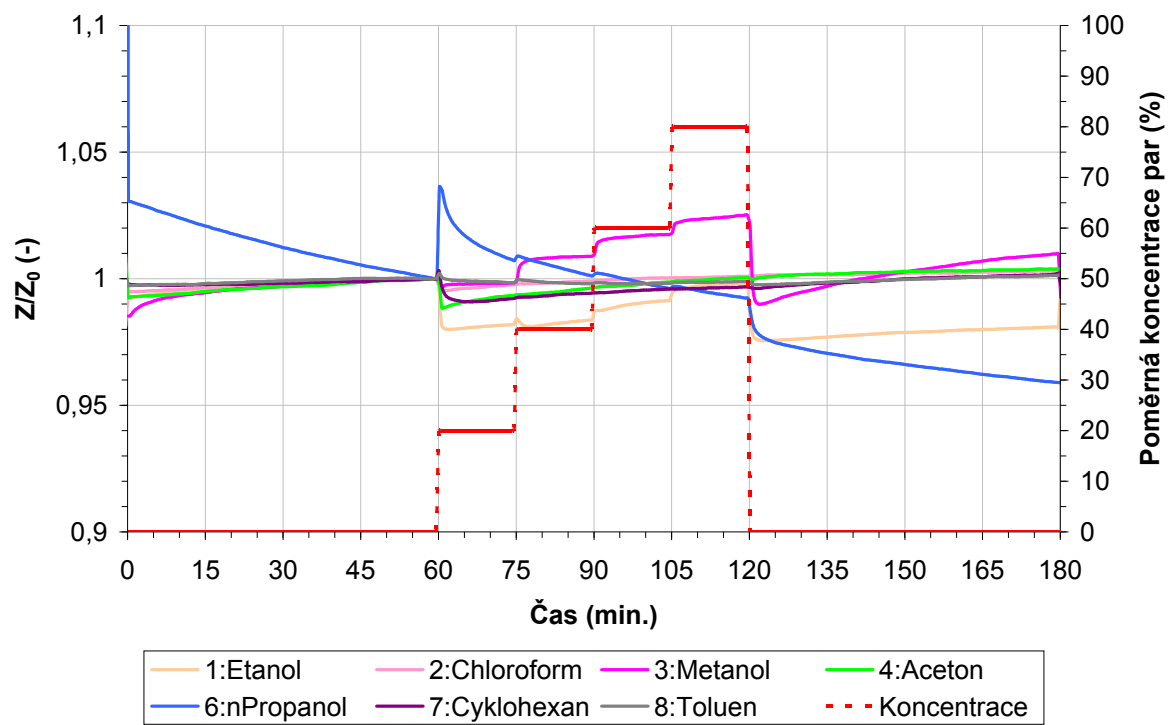
11.2.15 Vzorek B31C

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B31
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 300 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



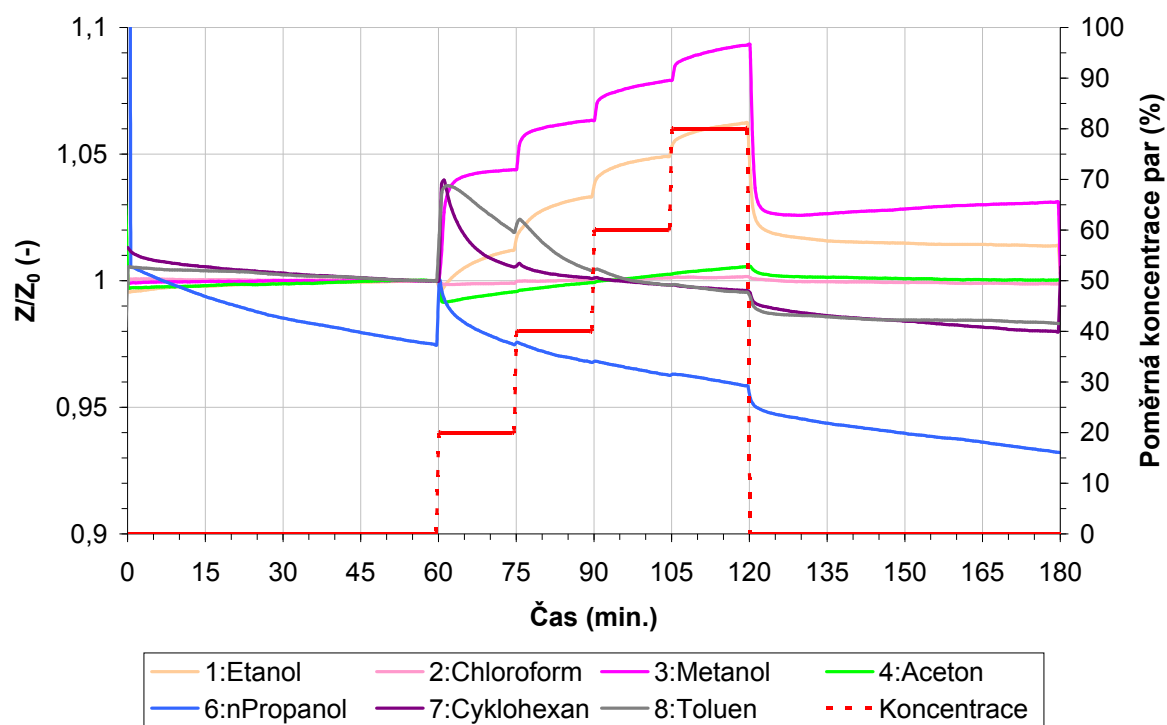
11.2.16 Vzorek B31D

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B31
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 300 mm/min.
- Elektrodotový systém PC2-10s500-Au-FR4



11.2.17 Vzorek B31E

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B31
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 60 mm/min.
- Elektrodový systém PC2-10s500-Au-FR4



11.2.18 Vzorek B31F

- Aktivní vrstva PEDOT, varianta B31
- Nanášení DIP coatingem, vytahovací rychlost 60 mm/min.
- Elektroodový systém PC2-10s500-Au-FR4

