



# 11. SENZORY CHEMICKÝCH VELIČIN

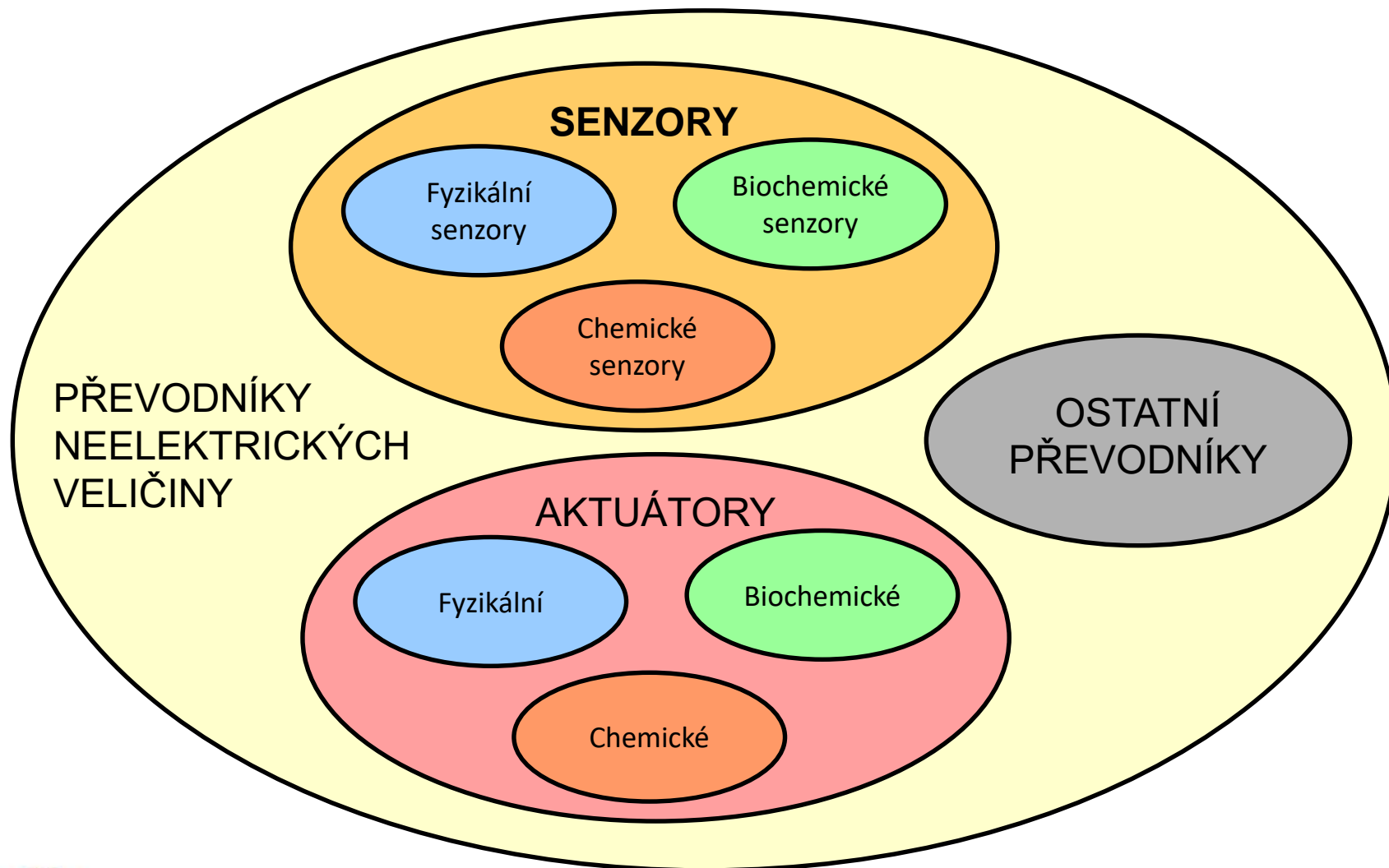


**Přednášející:** prof. Ing. Miroslav Husák, CSc.  
[husak@fel.cvut.cz](mailto:husak@fel.cvut.cz)  
<http://micro.feld.cvut.cz>  
tel.: 2 2435 2267

**Cvičící:** Ing. Adam Bouřa, Ph.D.  
Ing. Alexandr Laposa, Ph.D.  
Ing. Tomáš Teplý

# Senzory chemických veličin: Zařazení

## Chemické a biochemické mikrosenzory



# Senzory chemických veličin: Hlavní skupiny

- **Anorganické senzory** - tvoří nejpočetnější skupinu senzorů pro chemický průmysl
- **Organické vrstvy** - senzory jsou ve vývoji
- **Biosenzory** - velký rozvoj v nejbližší budoucnosti

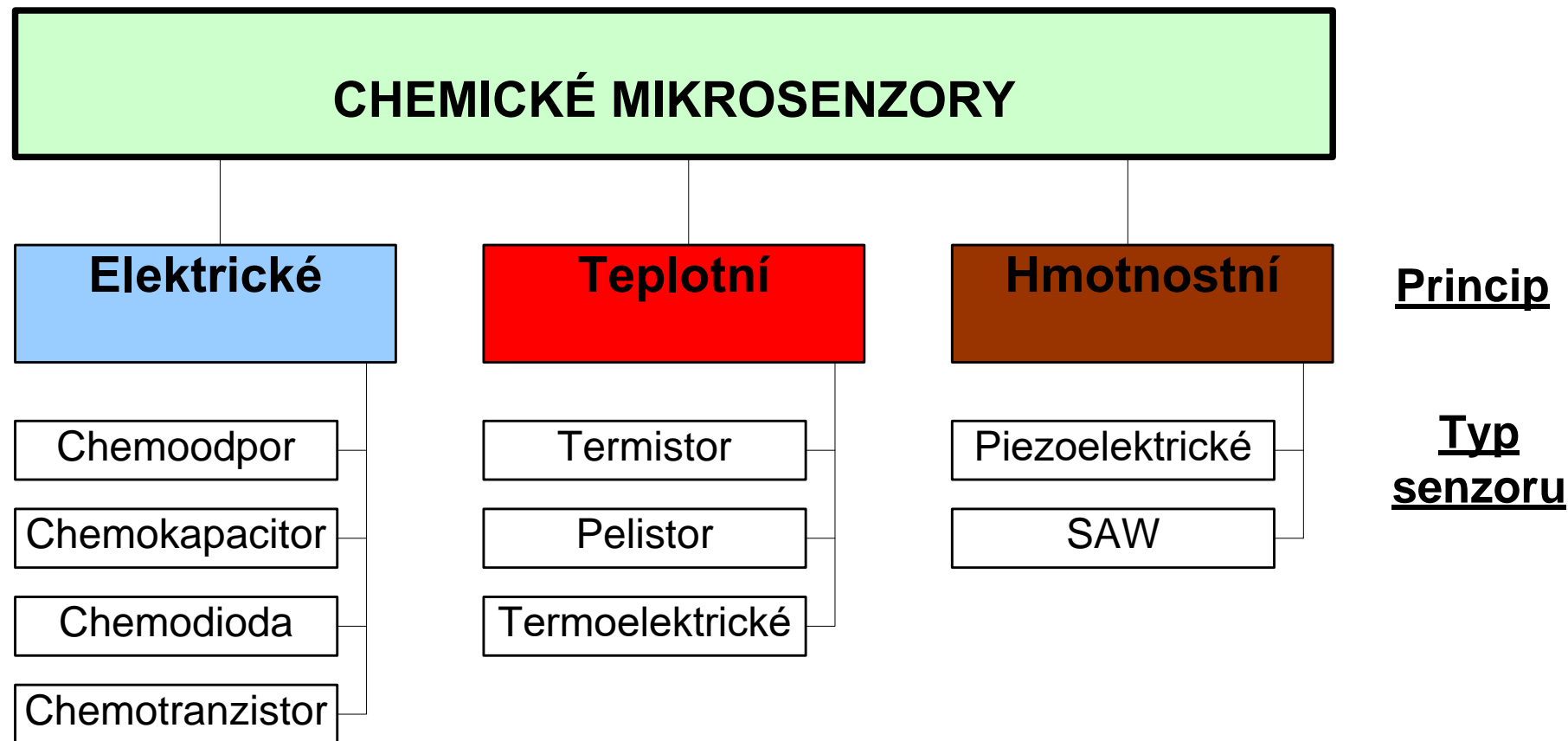


# Senzory chemických veličin: Základní typy

- ☐ Polovodičové oxidové senzory
- ☐ Kontaktní potenciometrické
- ☐ Senzory na principu Seebeckova jevu
- ☐ Piezoelektrické
- ☐ Vláknové
- ☐ Pyroelektrické
- ☐ Elektrochemické
- ☐ Kapacitní
- ☐ ISFET (Iontově selektivní)
- ☐ CHEMFET
- ☐ Optoelektrické
- ☐ Elektrokinetické
- ☐ Unipolární tranzistory
- ☐ Schottkyho diody
- ☐ další



# Mikrosenzory chemických veličin: Základní dělení



# **Senzory se změnou vodivosti (chemoodpory, chemorezistory)**



# Senzory se změnou vodivosti: Základní rozdělení

## Rozdělení podle uspořádání

- a) **objemové** (perličkové)
- b) **plošné**
  - *tlustovrstvové* (průměr zrn materiálu asi 0,5  $\mu\text{m}$ )
  - *tenkovrstvové* (tloušťka vrstvy asi 0,3  $\mu\text{m}$ )

## Rozdělení podle použitého materiálu

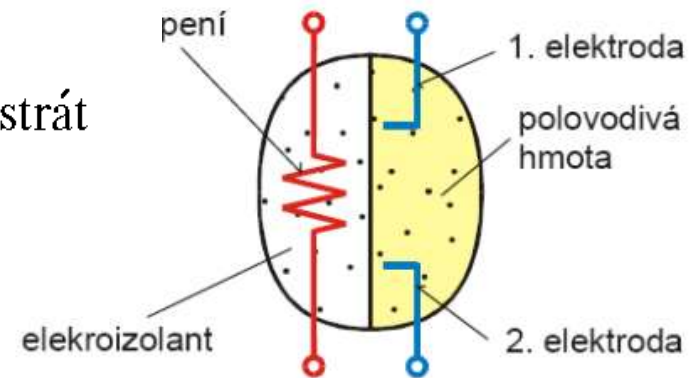
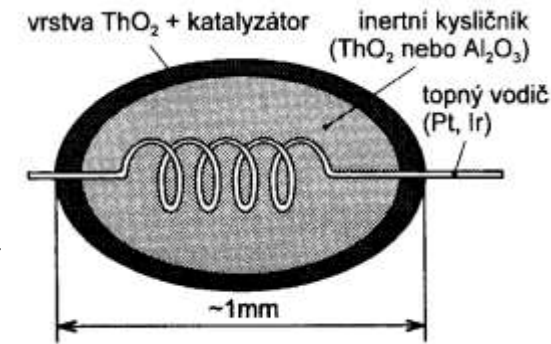
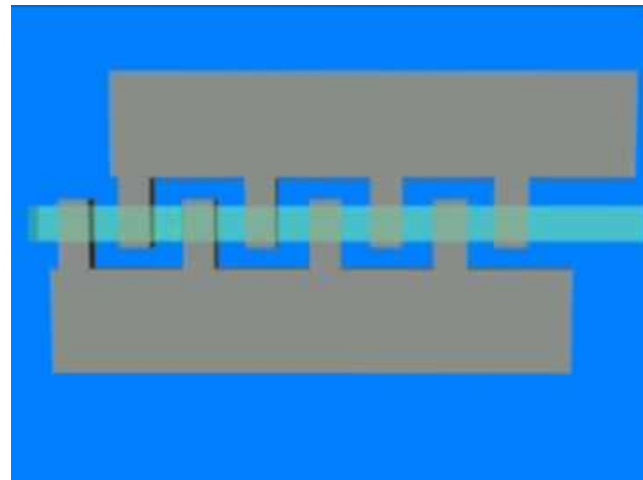
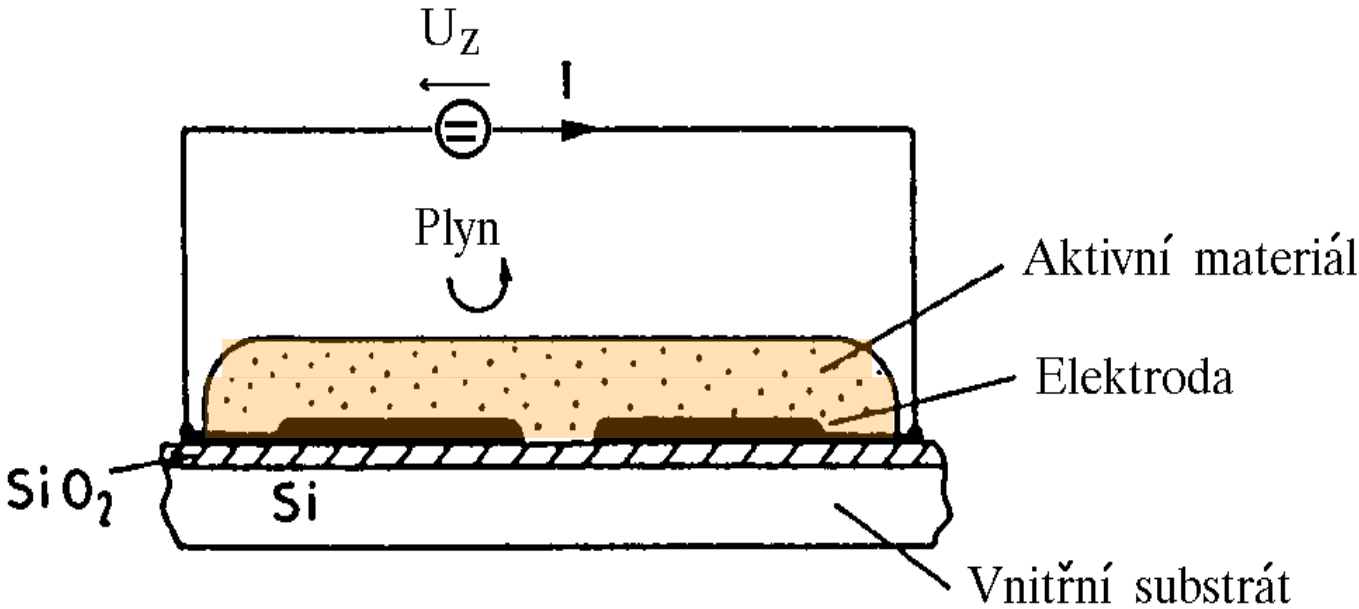
- a) **oxidové**
- b) **organické**, příp. polymerové



# Senzory se změnou vodivosti: Princip činnosti

Zkouška

## Princip činnosti:



? Chemické senzory se změnou vodivosti (chemodop): Nakreslete a vysvětlete princip činnosti, elektronické zapojení pro vyhodnocování informace





# Senzory se změnou vodivosti: Podstata detekce

Chemisorpce molekul plynů – mění elektrické vodivost polovodivých oxidů kovů.

Reakce mezi plynem a citlivým materiálem může být dvou typů.

První typ reakce probíhá na povrchu citlivého materiálu a je připisován výměně volných elektronů mezi materiálem a adsorbovaným plynem.

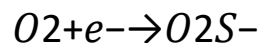
Druhý typ reakce probíhá uvnitř objemu materiálu a je vyvolán výměnou mezi kyslíkovými ionty plynu a kyslíkovými vakancemi v materiálu.

Povrchové reakce většinou probíhají při nižších teplotách ( $300\text{ °C} \div 500\text{ °C}$ ).

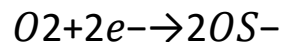
Objemové reakce při vyšších teplotách ( $700\text{ °C} \div 900\text{ °C}$ ).

Někdy mohou probíhat oba typy chemických reakcí současně.

Při nízkých teplotách ( $300\text{ °C} \div 500\text{ °C}$ ) adsorbovaný kyslík na povrchu oxidů kovů vytváří kyslíkové ionty, které tak extrahují volné elektrony z polovodivého materiálu a snižují tím jeho vodivost. Tyto oxidační procesy zahrnují chemisorpci



nebo disociativní chemisorpci



Takto postupně narostlá monovrstva adsorbovaných kyslíkových aniontů vytvoří povrchový náboj ( $Q_s$ ), který vůči zbývajícím volným elektronům uvnitř krystalů představuje odpudivou sílu. Tato odpudivá síla vyvolá přesun ostatních volných elektronů směrem ke středu krystalu a vytváří tak na jeho povrchu vyčerpanou vrstvu. Po přesunu elektronů se mezi sousedními krystaly oxidů kovů vytvoří potenciálová bariéra, která následně vyvolá další snížení elektrické vodivosti vrstvy.

Po následném vystavení citlivé vrstvy redukčnímu plynu ( $RE$ ), reagují molekuly tohoto plynu s adsorbovanými ionty kyslíku a uvolní tak dříve zachycené elektrony za současného vzniku nových molekul plynu. Tuto reakci lze popsat obecnou rovnicí  $RE + OS^- \rightarrow REO + e^-$



# Senzory se změnou vodivosti: Podstata detekce

- Sensorovým, tj. citlivým materiálem v plynových senzorech TGS je **oxid kovu**, nejčastěji  $\text{SnO}_2$ . Když je krystal oxidu kovu, jako je  $\text{SnO}_2$ , zahříván na určitou relativně **vysokou teplotu** na vzduchu, kyslík je adsorbován na povrchu krystalu dr záporným nábojem. Donorové elektrony v krystalovém povrchu jsou přeneseny do adsorbovaného kyslíku, což vede k ponechání kladných nábojů ve vrstvě prostorového náboje. Takto je vytvořený povrchový potenciál, který slouží jako potenciální bariéra proti toku elektronů, obr. 1.
- Elektrický proud protéká senzorem přes mikrokristaly  $\text{SnO}_2$ . Na hranicích zrn tvoří adsorbovaný kyslík potenciální bariéru, která zabraňuje volnému pohybu nosičů. Elektrický odpor senzoru závisí na této potenciální bariéře.
- Při přítomnosti deoxidačního plynu se povrchová hustota negativně nabitého kyslíku snižuje, takže výška bariéry na hranici zrna se snižuje – obr. 2. Snižená výška bariéry snižuje odpor senzoru.
- Vztah mezi odporem senzoru a koncentrací deoxidujícího plynu lze vyjádřit následující rovnicí v určitém rozmezí koncentrace plynu:

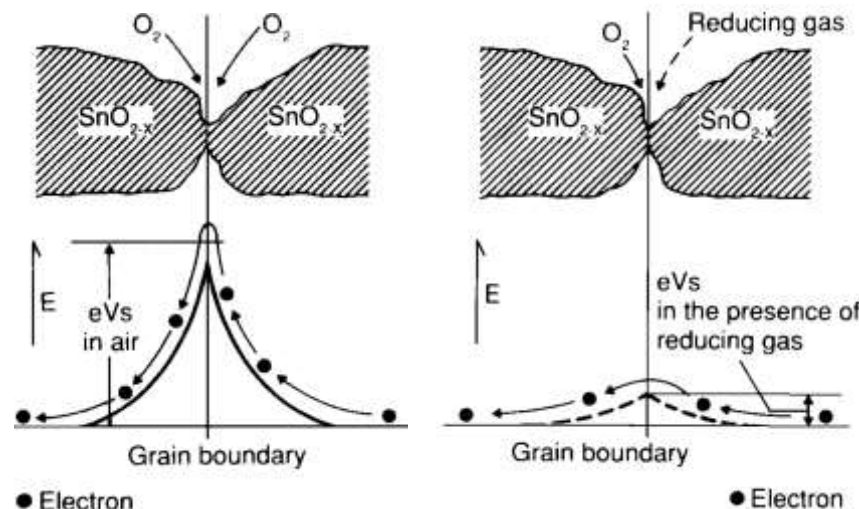
$$R = A[C]^{-\alpha}$$

**R** elektrický odpor senzoru

**A** konstanta

**[C]** Koncentrace plynu

**$\alpha$**  sklon charakteristiky  $R_s$



Obr. 1 Model potenciální bariéry uvnitř povrchové krystalové vrstvy (bez plynů)

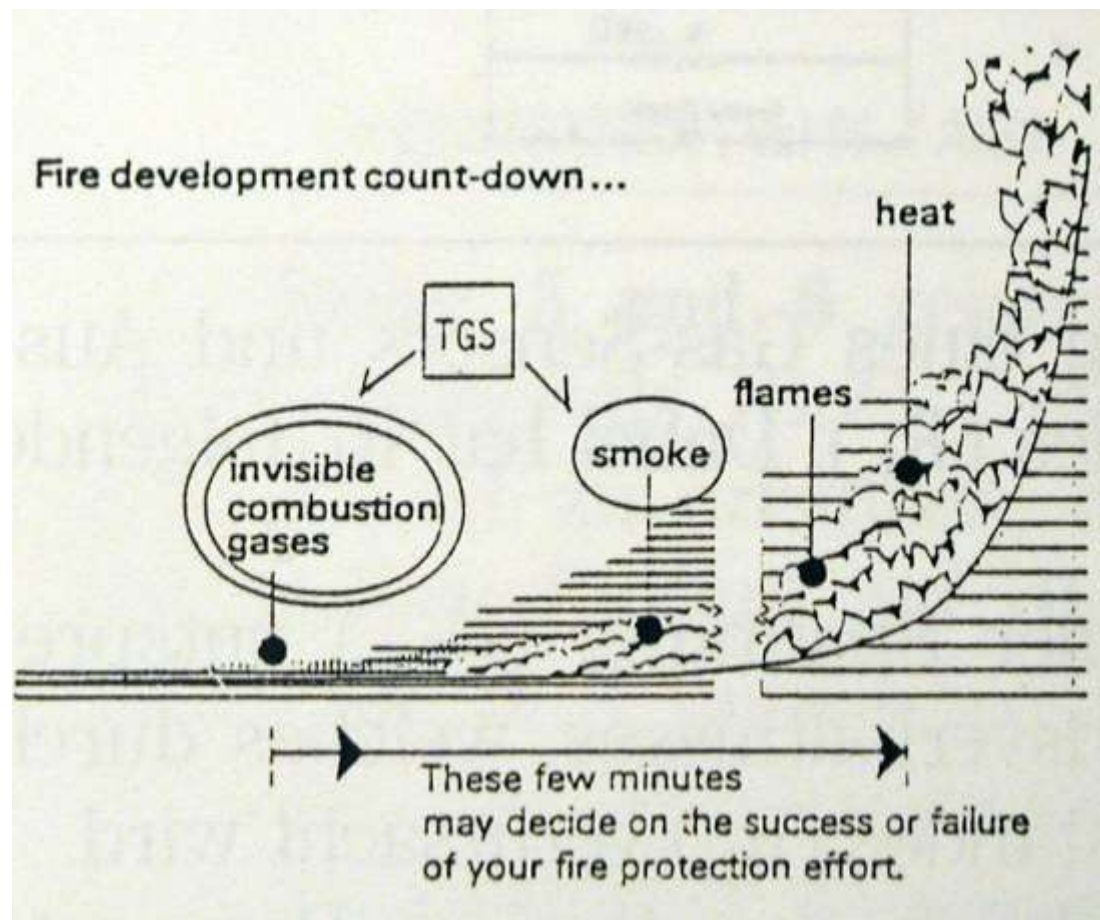
Obr. 2 Model potenciální bariéry uvnitř povrchové krystalové vrstvy (přítomnost plynů)





# Senzory se změnou vodivosti: TGS

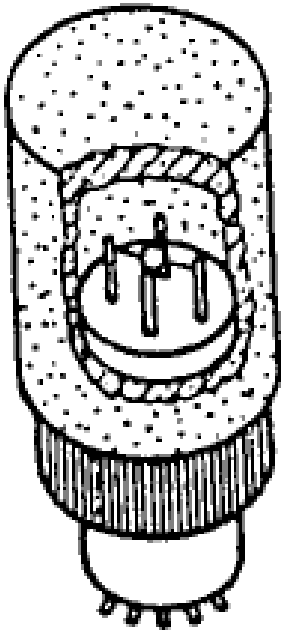
- Základní principy jsou známy ze 60. let, kdy byl vyvinut na základě sintrovaného  $\text{SnO}_2$  firmou Figaro v Japonsku senzor plynů, známý jako TGS (Taguchi Gas Sensor).
- Využívají se pro detekci reaktivních hořlavých a výbušných plynů, ale také i jedovatých průmyslových par a plynů ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ).



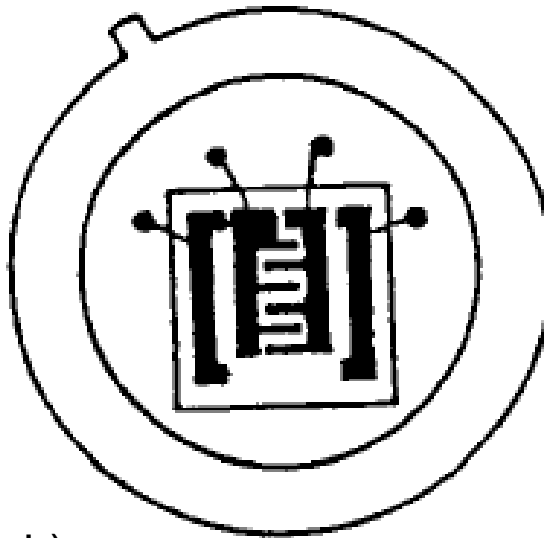
# Senzory se změnou vodivosti: Příklady senzorů VŠCHT

Některé typy oxidových senzorů vyrobené na VŠCHT Praha

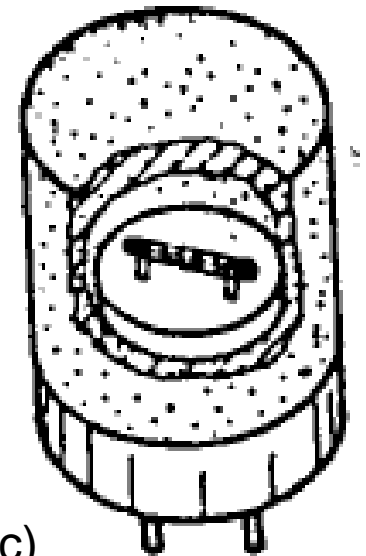
- a) perličkový senzor na  $\text{CH}_4$  a hořlavé plyny a páry,
- b) senzor na  $\text{NH}_3$  a nižší aminy,
- c) plošný senzor na  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$  na Si podložce



a)



b)



c)

# Senzory se změnou vodivosti: Výhody, nevýhody

## 😊 Výhody:

- vysoká citlivost
- jednoduchost konstrukce, a tím i nízká cena
- možnost miniaturizace
- relativně jednoduchá technologie
- slučitelnost s elektronickými součástkami a integrovanými obvody

## ☹ Nevýhody:

- malá dlouhodobá stabilita
- malá selektivita



# Senzory se změnou vodivosti: TGS - Návrhové součásti

## Nejčastěji používané oxidy kovů pro přípravu polovodivých senzorů plynů dle konkrétních aplikací

U polovodivých senzorů plynů závisí schopnost detekce na volbě konkrétního materiálu citlivé vrstvy a jeho schopnosti interagovat s detekovaným plynem. V tab. jsou uvedeny preferované polovodivé materiály pro konstrukci polovodivých senzorů plynů dle konkrétních aplikací

Detekovaný plyn	Preferovaný citlivý materiál pro konkrétní aplikaci
Redukující plyny (CO; H <sub>2</sub> ; CH <sub>4</sub> )	SnO <sub>2</sub> ; CTO; Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Oxidující plyny (O <sub>3</sub> ; NOX; Cl <sub>2</sub> )	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; WO <sub>3</sub> ; ZnO; TiO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> S; SO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> /CuO; SnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O
NH <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub> ; MoO <sub>3</sub> ; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; BaTiO <sub>3</sub> /CuO; BaSnO <sub>3</sub>
Alkoholy	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SnO <sub>2</sub> ; In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
O <sub>2</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; SrTiO <sub>3</sub> ; SrTiFeO <sub>3</sub> ; TiO <sub>2</sub> ; Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; ZnO
Vlhkost	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> ; TiO <sub>2</sub> /MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; SrTiO <sub>3</sub> ; LaFeO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; BaCeO <sub>3</sub> ; BaCeO <sub>3</sub> /Gd; ZrO <sub>2</sub> /Y

KOROTCHENKOV, Ghenadii. *Handbook of Gas Sensor Materials Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches*. New York, NY: Springer New York, 2013. 442 s. ISBN 978-1-4614-7164-6.

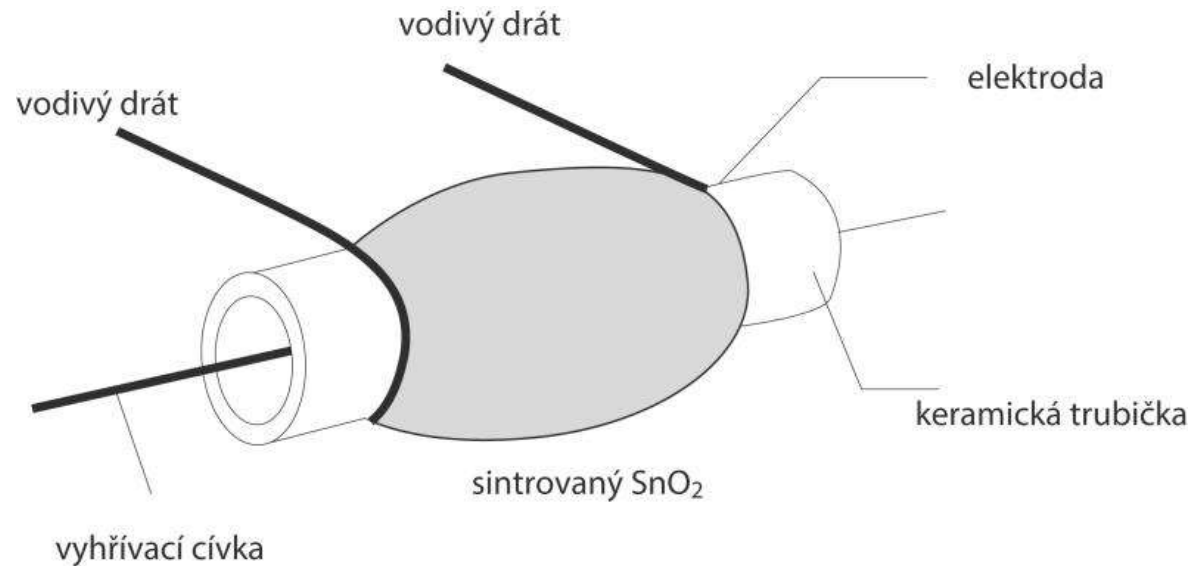




# Senzory se změnou vodivosti: TGS – typické struktury

## Typické struktury senzorů - TGS

Jedním z prvních komerčně úspěšných uspořádání polovodivých senzorů plynů byl Taguchiho senzor (TGS), který byl komercializován v roce 1970 a je dodnes úspěšně vyráběn firmou Figaro Inc., (JP). Taguchiho senzor sestává z Pt vyhřívací cívky umístěné v keramické trubičce. Tlustá vrstva porézního  $\text{SnO}_2$  je nanесena přes tenkou vrstvu Pt tvořící elektrody umístěné na keramickém válci a poté žíhána při teplotě  $650\text{ }^\circ\text{C}$  pro získání potřebné krystalické struktury. Uspořádání Taguchiho senzoru lze vidět na obrázku. Typická pracovní teplota TGS s  $\text{SnO}_2$  je  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .



J. A. NISO, Raivo a Ooi Kiang TAN. *Semiconductor gas sensors*, Woodhead Publishing series in electronic and optical materials no 38. Sawston, Cambridge, UK: Woodhead Pub., 2013. ISBN 978-0-85709-236-6. .



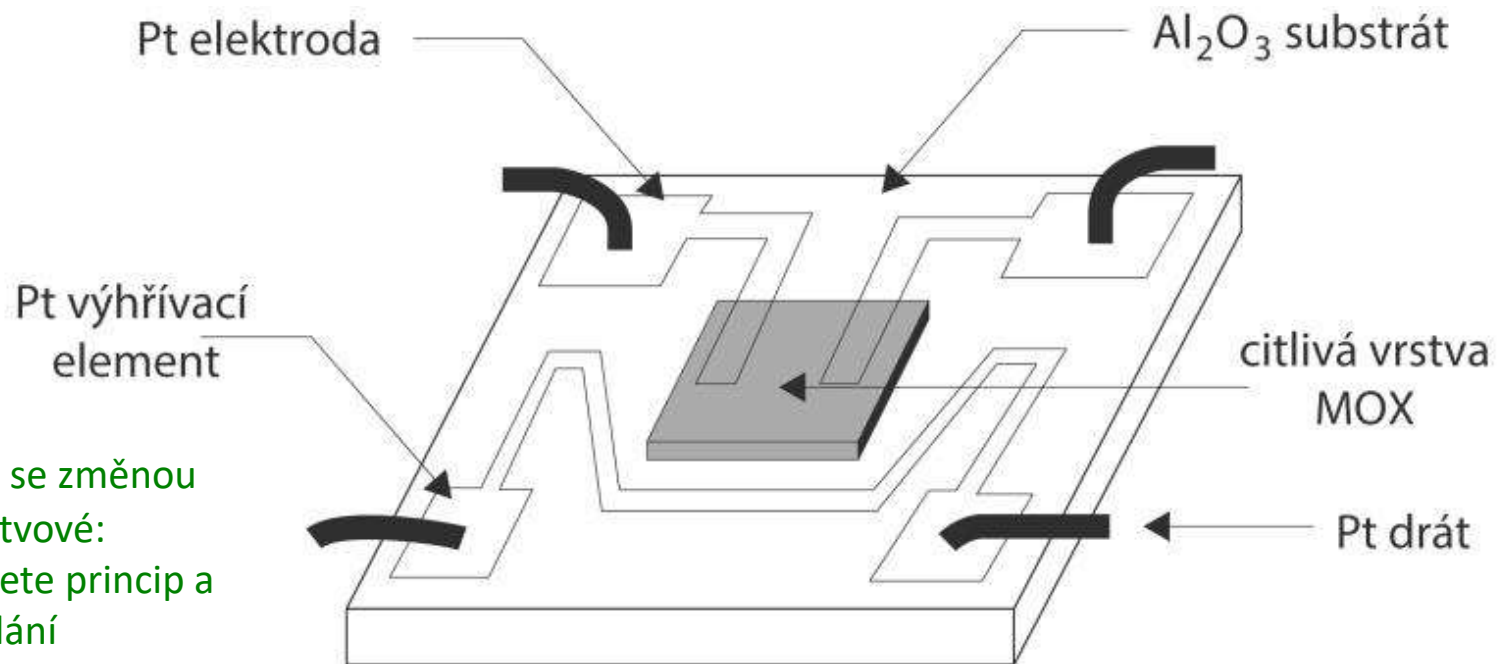


# Senzory se změn. vodivosti: TGS – tenké, tlusté vrstvy

Zkouška

## Typické struktury senzorů – TGS dvouelektrodové, tenké i tlusté vrstvy

Součástí tohoto uspořádání ve většině případů je vyhřívací element převážně z Pt, který díky jeho vyšší závislosti rezistivity na teplotě často slouží současně i jako kontrolní senzor teploty citlivé vrstvy



? Chemické senzory se změnou vodivosti – tenkovrstvové:  
Nakreslete a vysvětlete princip a konstrukční uspořádání

Ing. Pytlíček, Mikrosenzory plynů založené na samouspořádaných 3D nanovrstvách oxidů kovů, disertační práce FEKT, VUT v Brně 2017

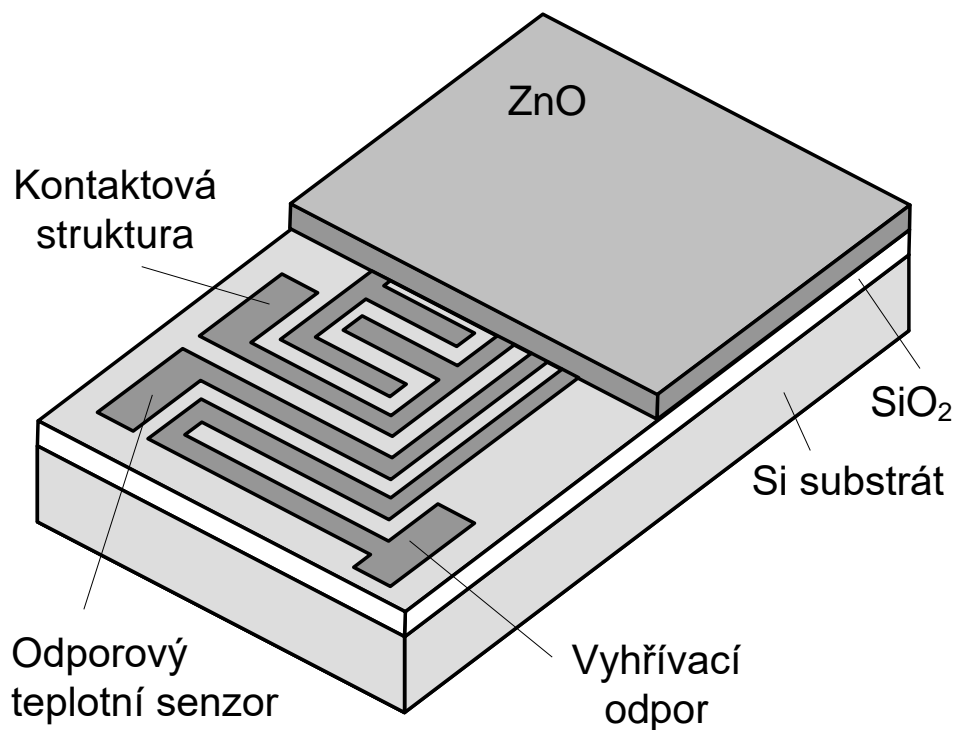
JANISO, Raivo a Ooi Kiang TAN. *Semiconductor gas sensors*, Woodhead Publishing series in electronic and optical materials no 38. Sawston, Cambridge, UK: Woodhead Pub., 2013. ISBN 978-0-85709-236-6. .



# Senzory se změnou vodivosti: TGS - tenkovrstvové

Zkouška

## Horizontální konstrukční uspořádání



? Chemické senzory se změnou vodivosti – tenkovrstvové:  
Nakreslete a vysvětlete princip a konstrukční uspořádání

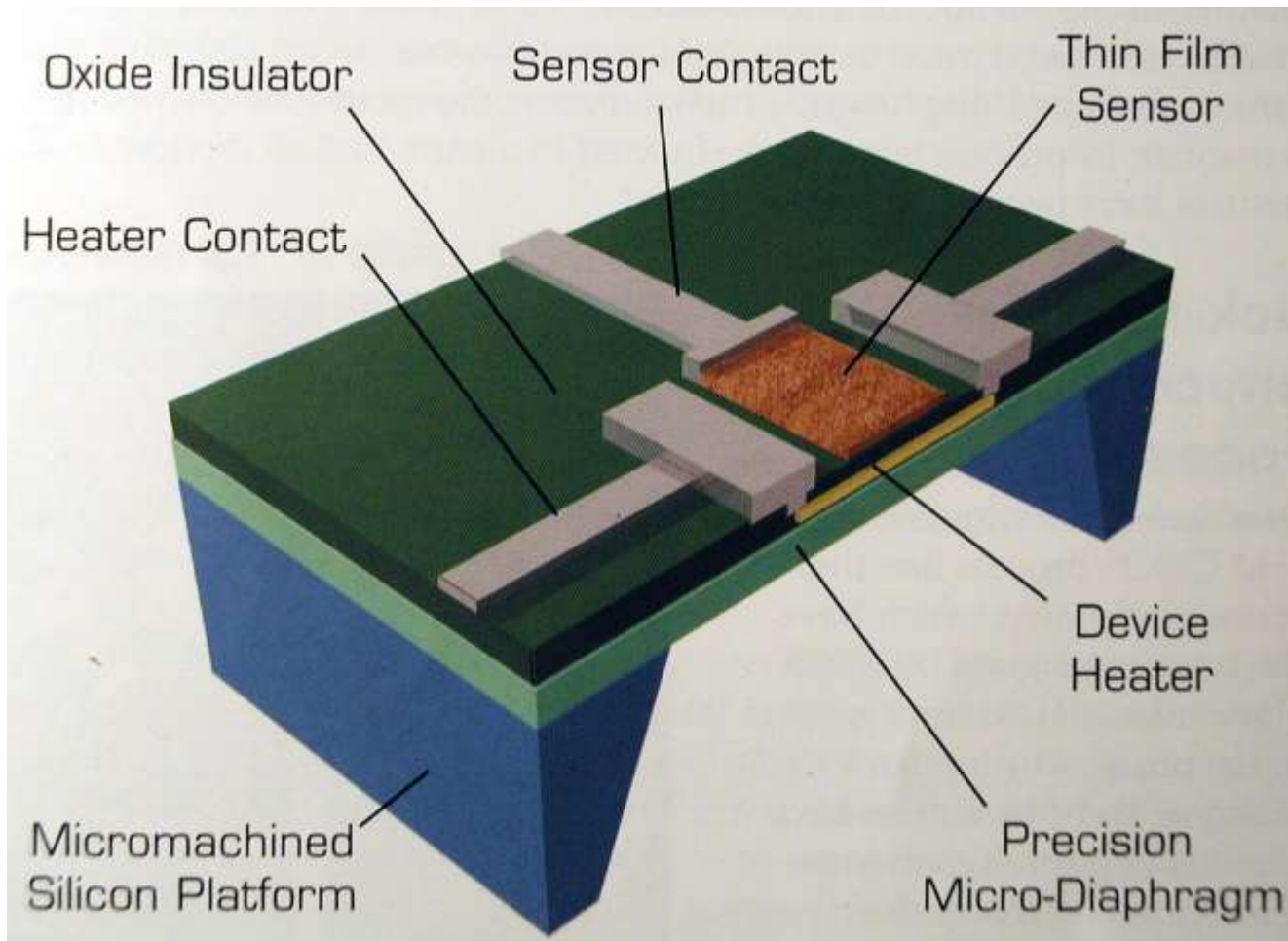
### Nutné součásti senzoru:

- vyhřívací systém
- systém pro měření teploty
- funkční citlivá vrstva
- kontaktní struktura

# Senzory se změnou vodivosti: TGS - tenkovrstvové

Zkouška

Tenkovrstvový senzor 3,1 mm x 3,1 mm, vyrobený technologií mikrosystémového mikroobrábění

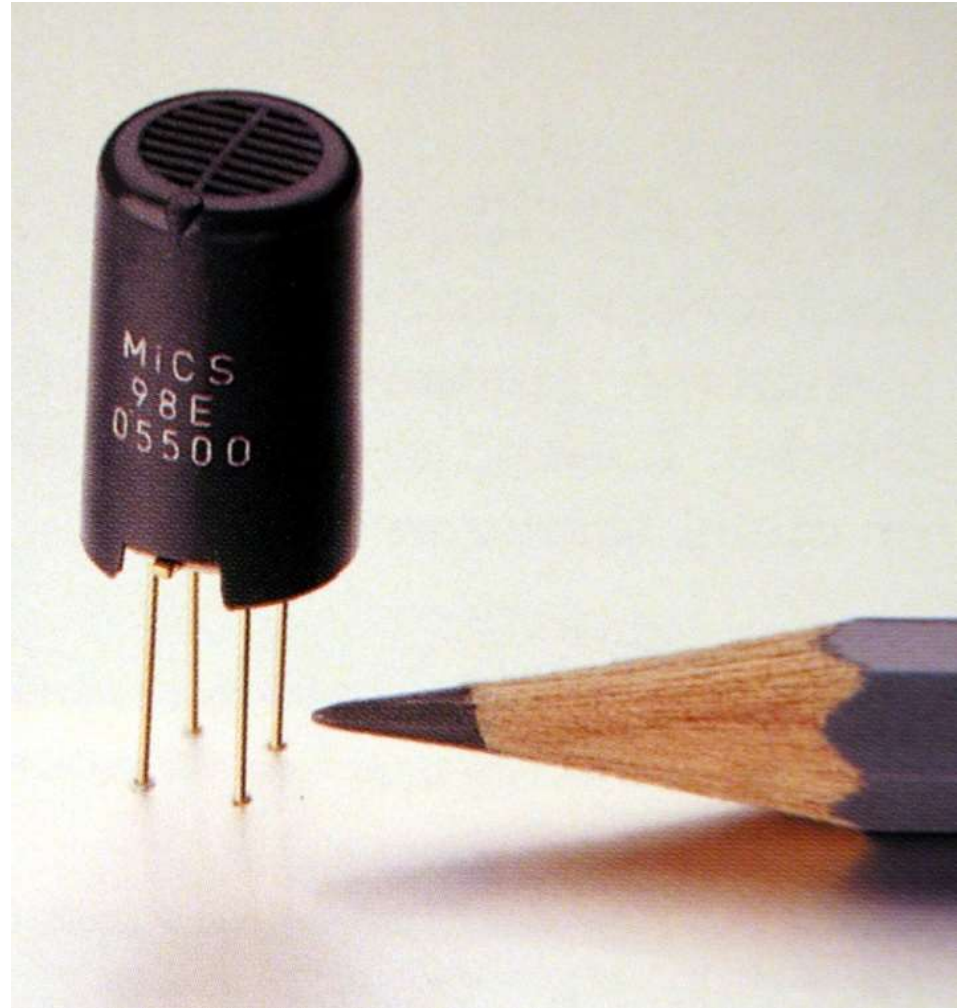
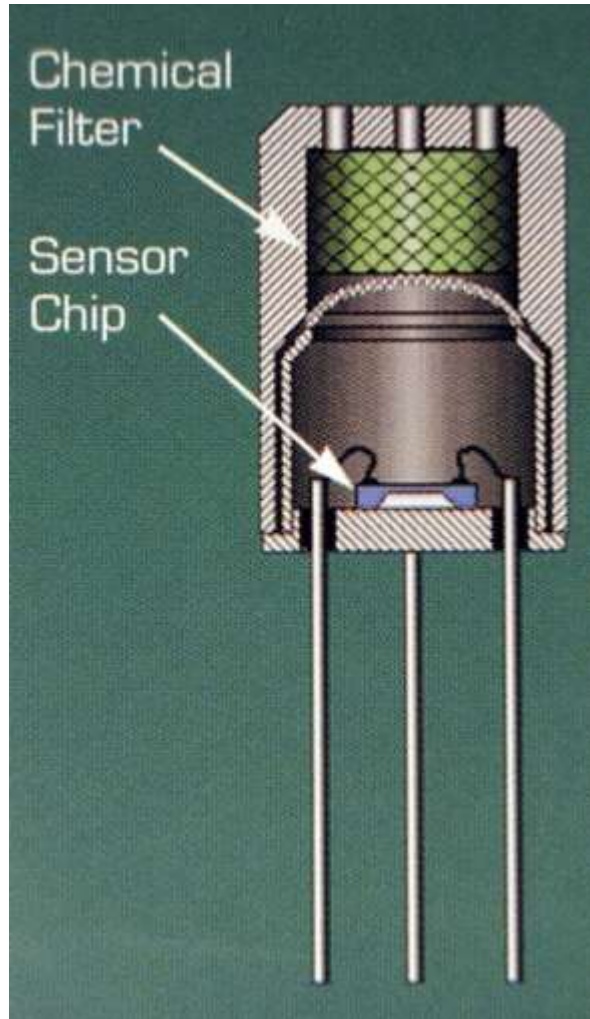


? Chemické senzory se změnou vodivosti – tenkovrstvové:  
Nakreslete konstrukční uspořádání



# Senzory se změnou vodivosti: TGS - tenkovrstvové

Příklad zapouzdření senzoru





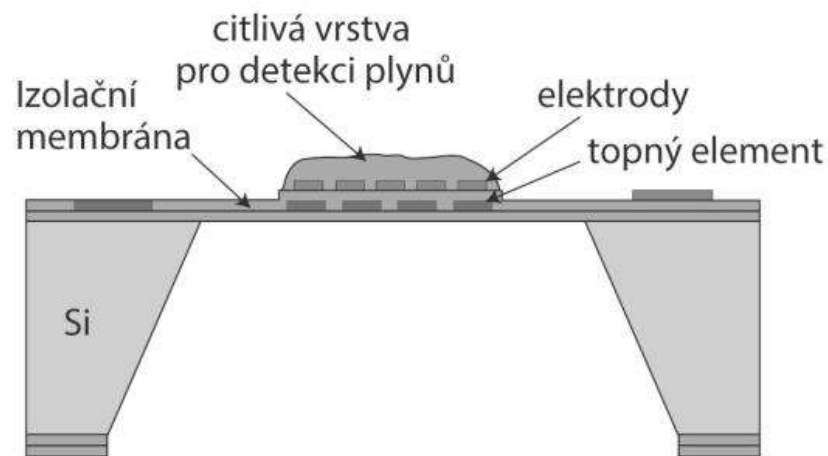
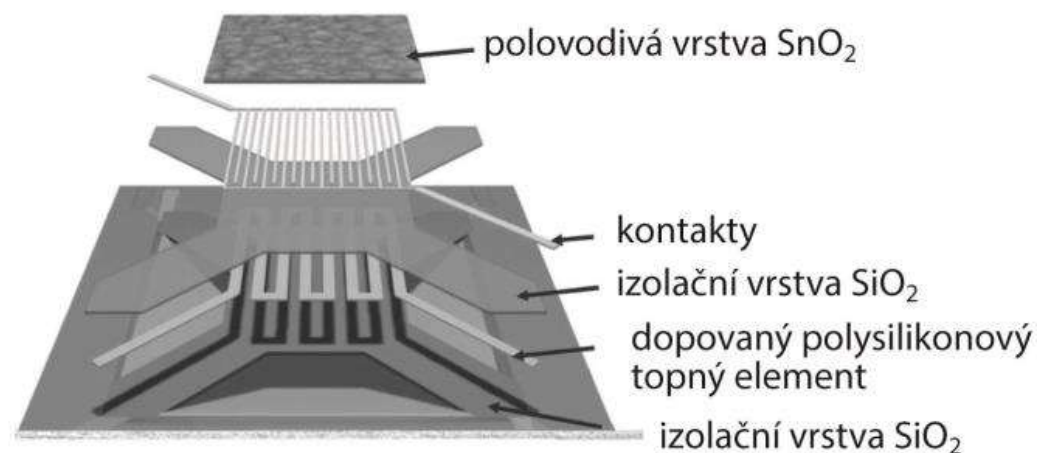
# Senzory se změnou vodivosti: TGS – MEMS

## Typické struktury senzorů – TGS v MEMS provedení

Senzor plynů umístěný na tenké membráně s nízkou tepelnou kapacitou.

Úspora energie pro vyhřívání (umožňuje dlouhodobé bateriové napájení). Pro teplotu 300 °C postačí **několik desítek mW**, rychlost ohřevu **desítky ms**.

Rychlá změna teploty umožňuje využít detekční analytické metody založené na modulaci teploty a to i s více senzory umístěnými na jednom pouzdře.



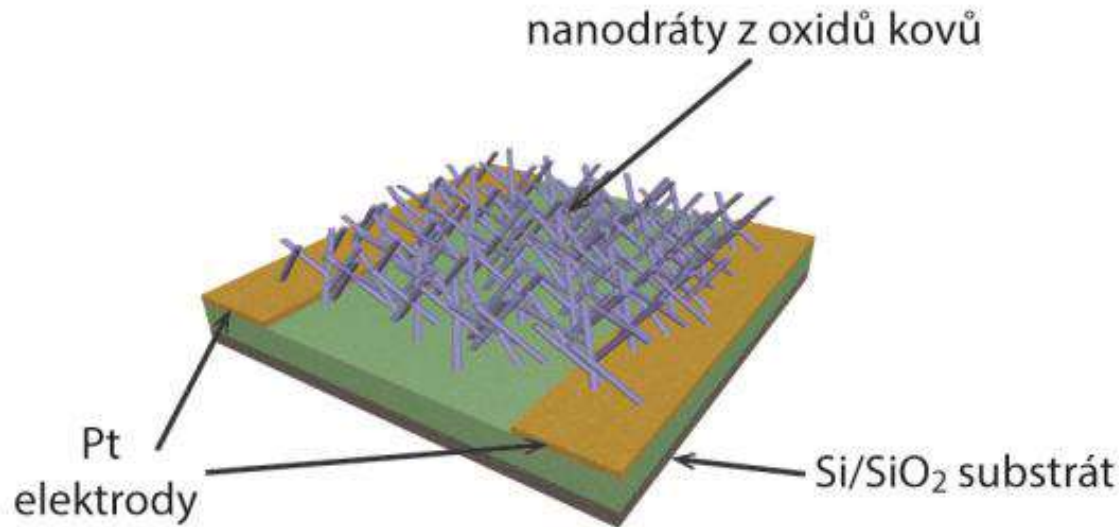
JAANISO, Raivo a Ooi Kiang TAN. *Semiconductor gas sensors*, Woodhead Publishing series in electronic and optical materials no 38. Sawston, Cambridge, UK: Woodhead Pub., 2013. ISBN 978-0-85709-236-6. .



# Senzory se změnou vodivosti: TGS – nanostruktury

## Typické struktury senzorů – nanostrukturovaný povrch

- Nanostrukturovaný senzor plynů založený na oxidech kovů, jako je  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  a  $\text{WO}_3$  s N-typem vodivosti
- Typický příklad uspořádání senzoru plynů s citlivou vrstvou složenou z pole nanodrátů oxidů kovů.



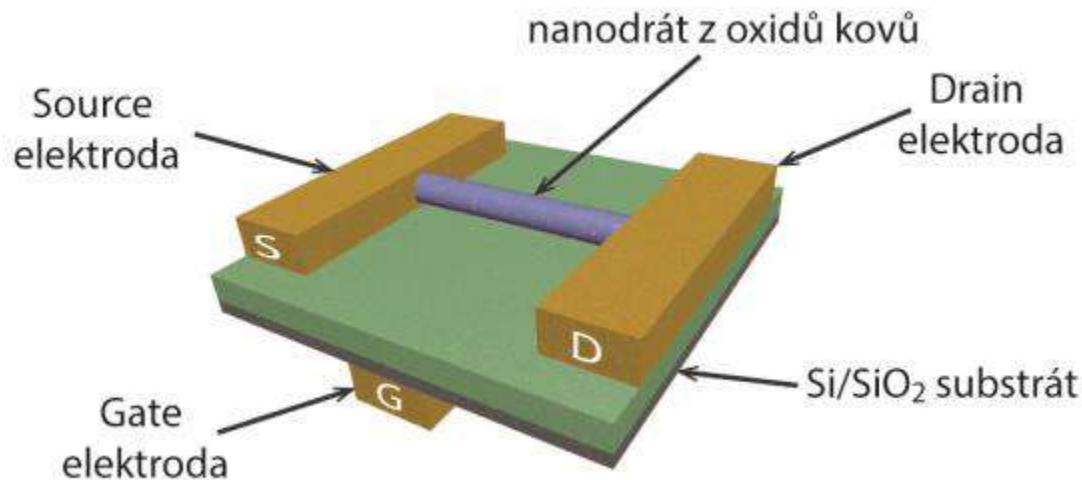
Ing. Pytlíček, Mikrosenzory plynů založené na samouspořádaných 3D nanovrstvách oxidů kovů, disertační práce FEKT, VUT v Brně 2017

JAANISO, Raivo a Ooi Kiang TAN. *Semiconductor gas sensors*, Woodhead Publishing series in electronic and optical materials no 38. Sawston, Cambridge, UK: Woodhead Pub., 2013. ISBN 978-0-85709-236-6. .

# Senzory se změnou vodivosti: TGS – nanostruktury

## Typické struktury senzorů – nanostrukturovaný povrch

Uspořádání senzoru plynů s využitím jediného nanodrátku jako FET



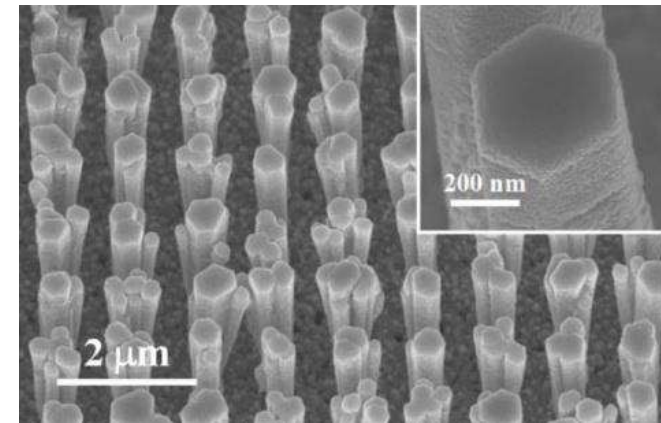
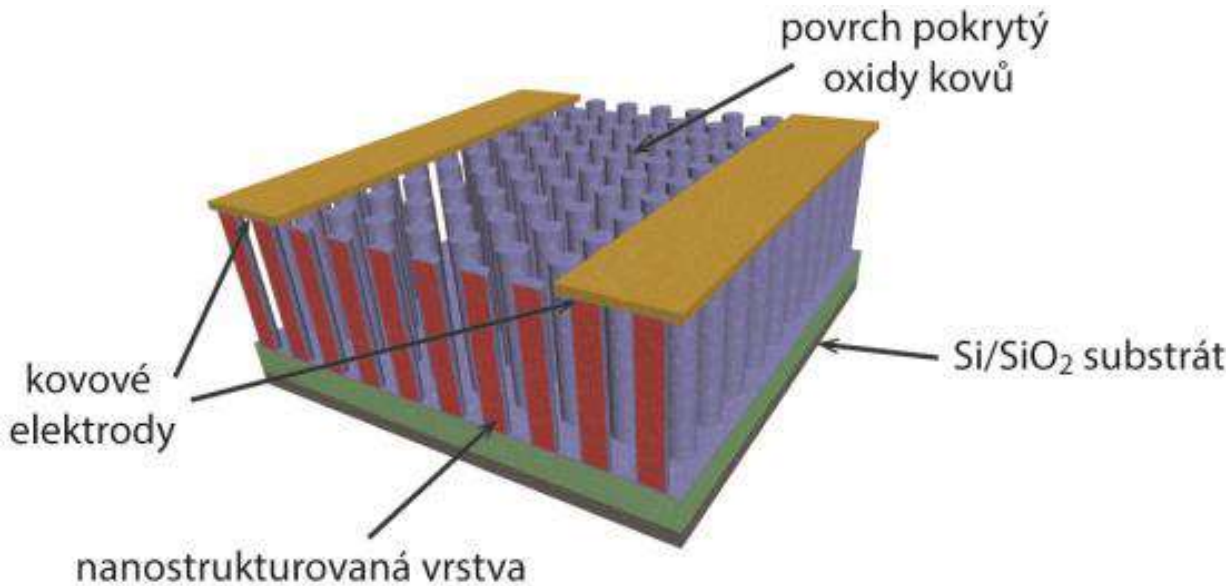
Ing. Pytlíček, Mikrosenzory plynů založené na samouspořádaných 3D nanovrstvách oxidů kovů, disertační práce FEKT, VUT v Brně 2017

MEIER, D. C., S. SEMANCIK, B. BUTTON, E. STRELCOV a A. KOLMAKOV. Coupling nanowire chemiresistors with MEMS microhotplate gas sensing platforms. *Applied Physics Letters*, 2007, sv. 91, č. 6. DOI 10.1063/1.2768861. ISSN 0003-6951. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2768861>

# Senzory se změnou vodivosti: TGS – nanostruktury

## Typické struktury senzorů – nanostrukturovaný povrch

Uspořádaná pole nanostrukturovaných částic tvořící citlivou vrstvu lze připravit pomocí pokročilých nanolitografických technik. Na obrázku je schématické znázornění senzoru plynů s nanostrukturovaným povrchem



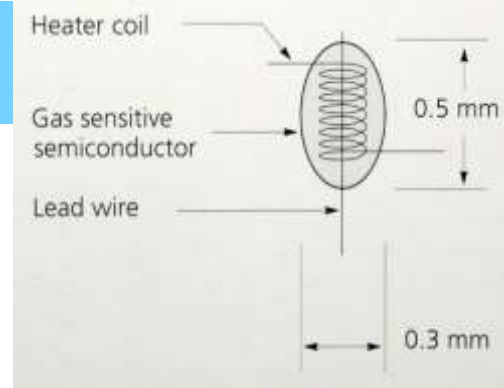
Ing. Pytlíček, Mikrosenzory plynů založené na samouspořádaných 3D nanovrstvách oxidů kovů, disertační práce FEKT, VUT v Brně 2017

CHEN, J. J., K. WANG a W. L. ZHOU. Vertically Aligned ZnO Nanorod Arrays Coated with SnO<sub>2</sub>/Noble Metal Nanoparticles for Highly Sensitive and Selective Gas Detection. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2011, sv. 10, č. 5, s. 968-974. DOI 10.1109/Tnano.2010.2091423. ISSN 1536-125X. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/5624638/>

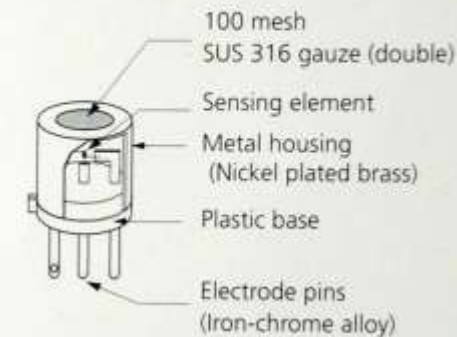




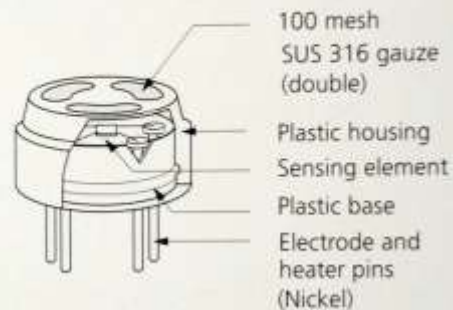
# Senzory se změnou vodivosti: TGS



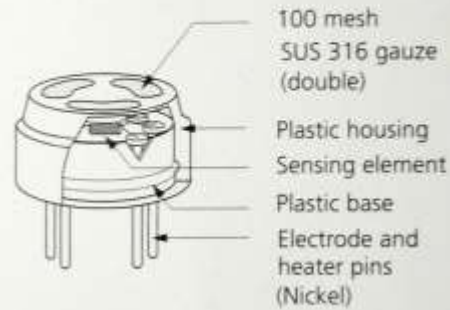
Configuration: Standard type



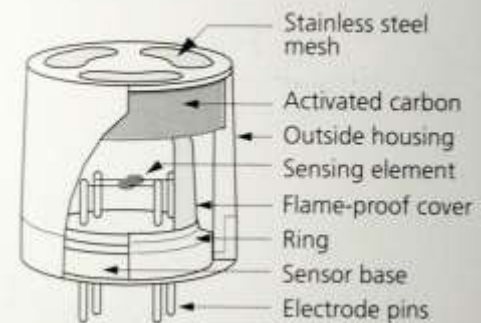
Configuration: Standard type (P1)



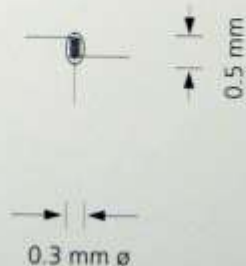
Configuration: Standard type (P1)



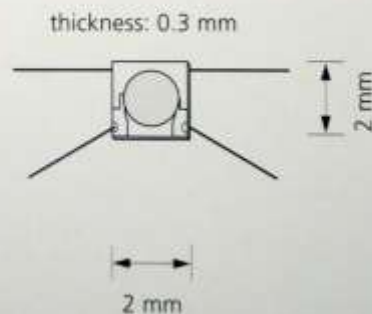
Configuration: SC-50



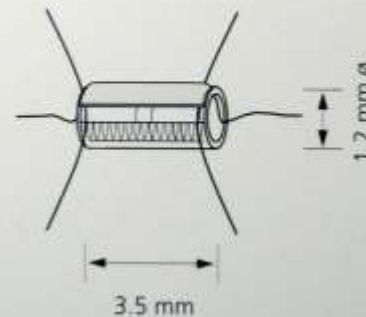
Sensing element



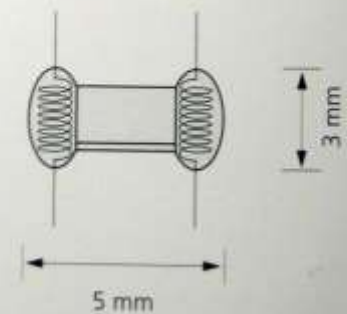
Sensing element



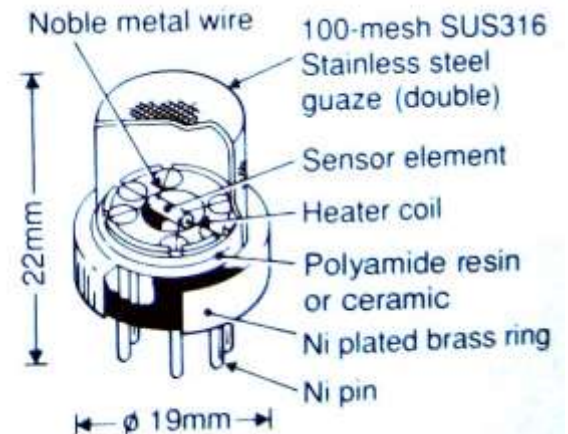
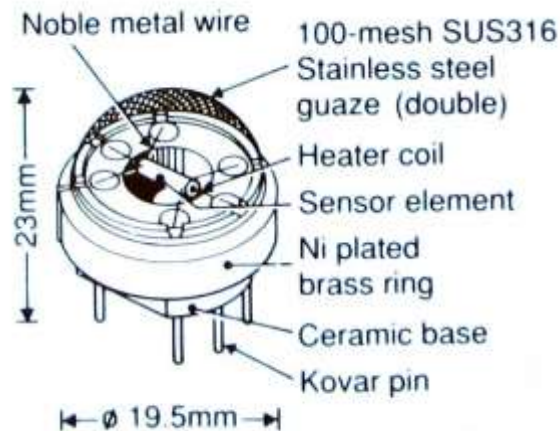
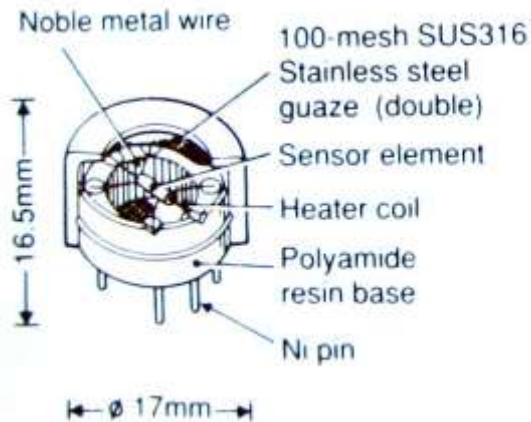
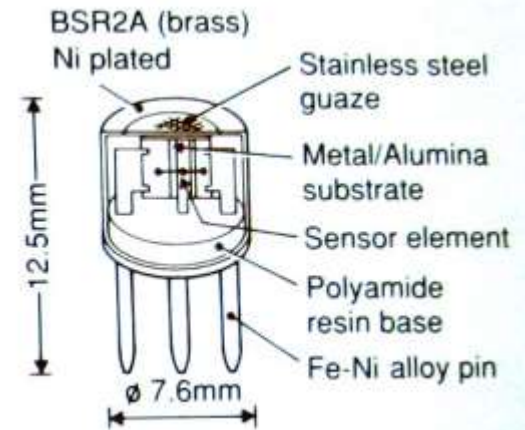
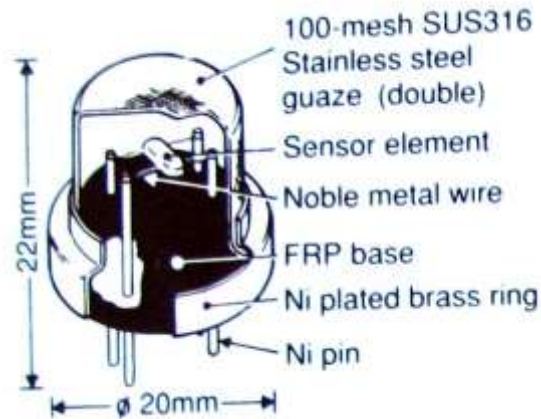
Sensing element



Sensing element



# Senzory se změnou vodivosti: TGS



# Senzory se změnou vodivosti: TGS

## Product Code for FIGARO 2000 series

**TGS** **2** **X** **X X** — (**X X**) — (**X X X**)

Technology	
1	
2	Printed semiconductor
3	
4	(Solid state electrolyte)
5	
6	
7	(NDIR)
8	
9	
0	(1-,5-,8-Series)

Element type	
1	S1
2	S2
3	
4	M1
5	
6	D1
7	
8	
9	
0	

Target gas / Application	
10~19	Combustible gases
20~29	Solvent vapour
30~39	Halocarbon gases
40~49	Toxic gases
50~59	Sulphide/amine odour
60~69	Other gases
70~79	
80~89	Cooking control
90~99	
00~09	Air quality control

Package type	
(Blank)	Standard
Pn	Plastic
Cn	Ceramic
Mn	Metal can
Tn	PE-tube

Selection	
(Blank)	Standard
Ann	Custom selection
Cnn	Classified

n : numeric





# Senzory se změnou vodivosti: TGS

- Air quality control  
Figaro 5603, 6604  
AMS800 and AM800



- Carbon monoxide detection

FIC 5401-01

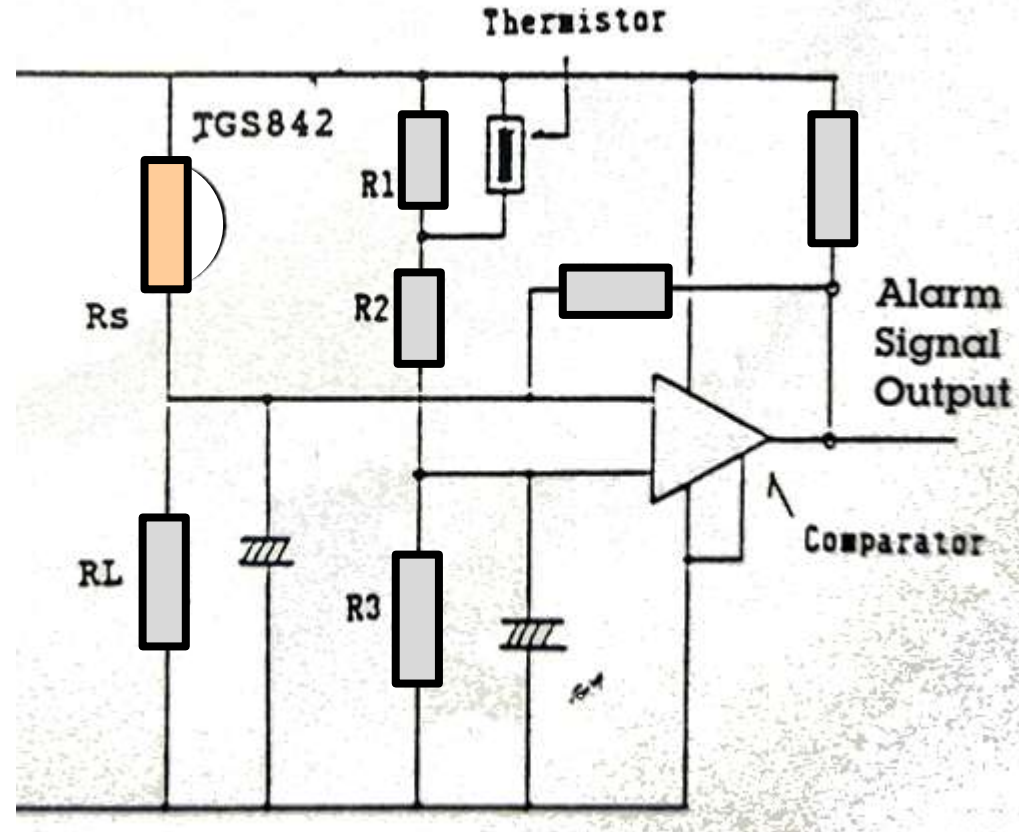


# Senzory se změnou vodivosti: TGS, vyhodnoc. signálu

## Princip:

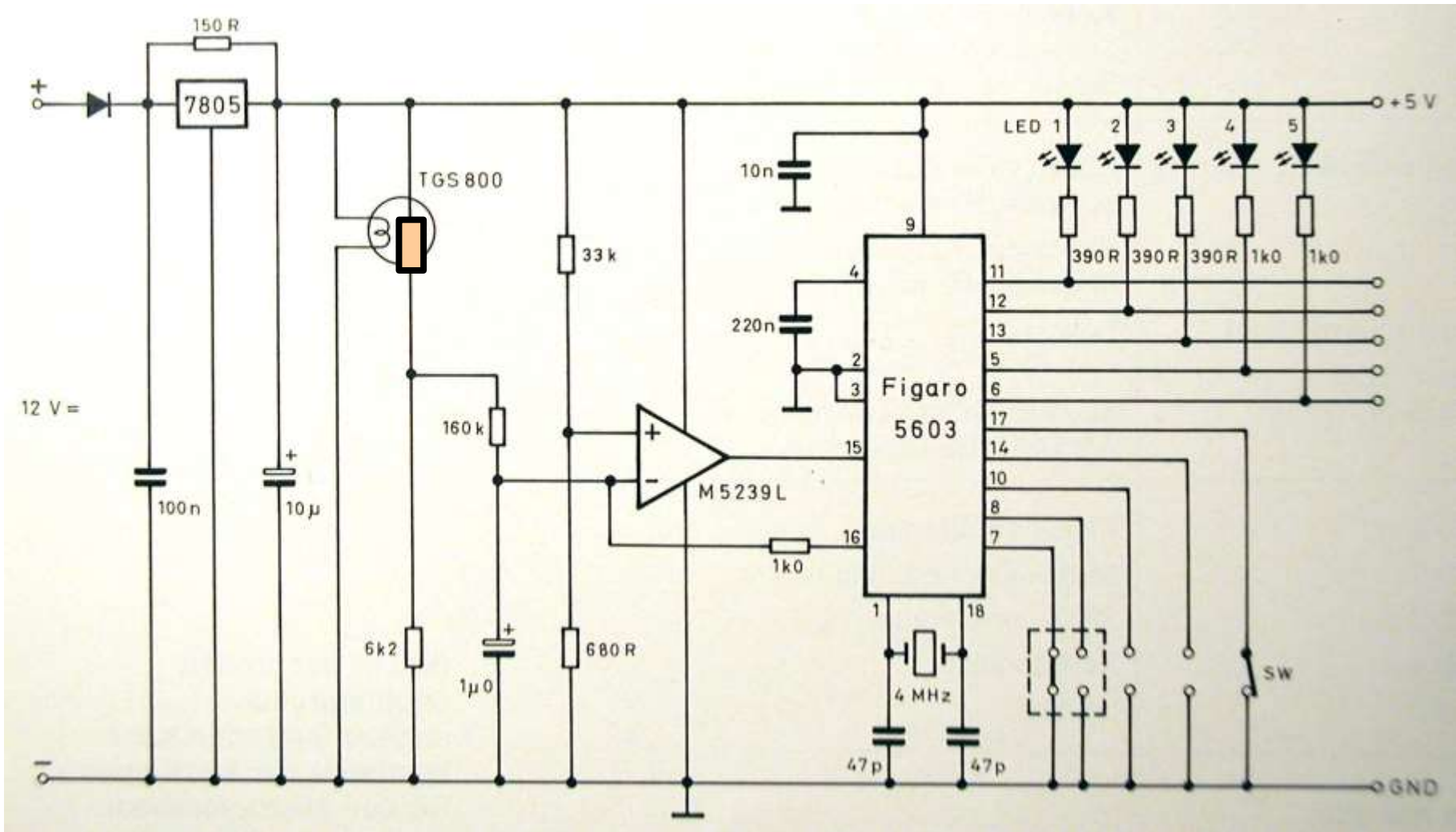
Vyhodnocování signálu, tj. změny odporu senzoru využitím Wheatstoneova můstku

$R_s$  představuje odpor senzoru TGS842, senzor je vyhříván proudem procházejícím senzorem  $R_s$  a  $R_L$



# Senzory se změnou vodivosti: TGS

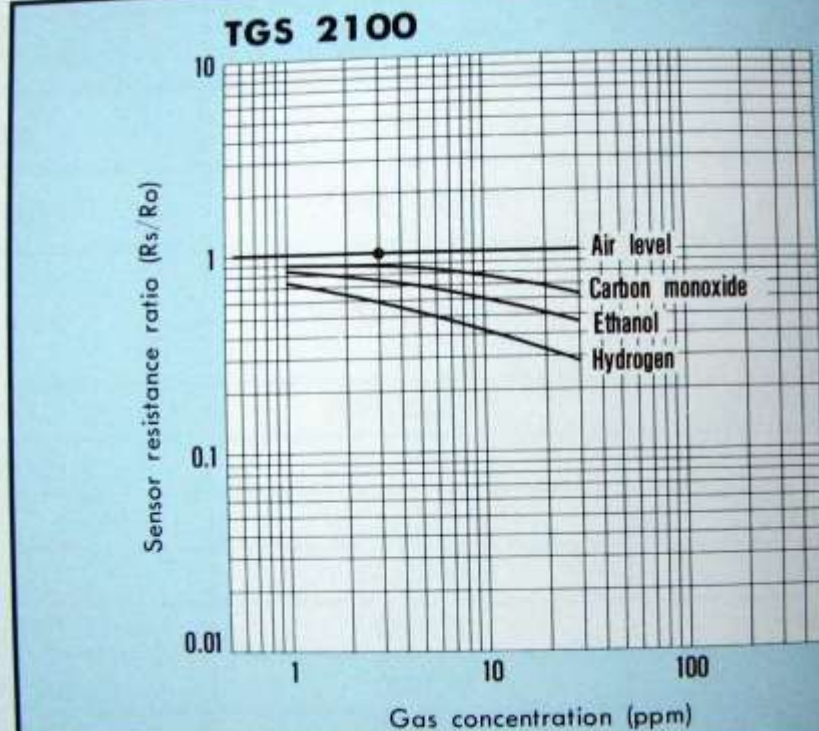
Vyhřívání TGS 800 je zde zobrazeno vyhřívací spirálou



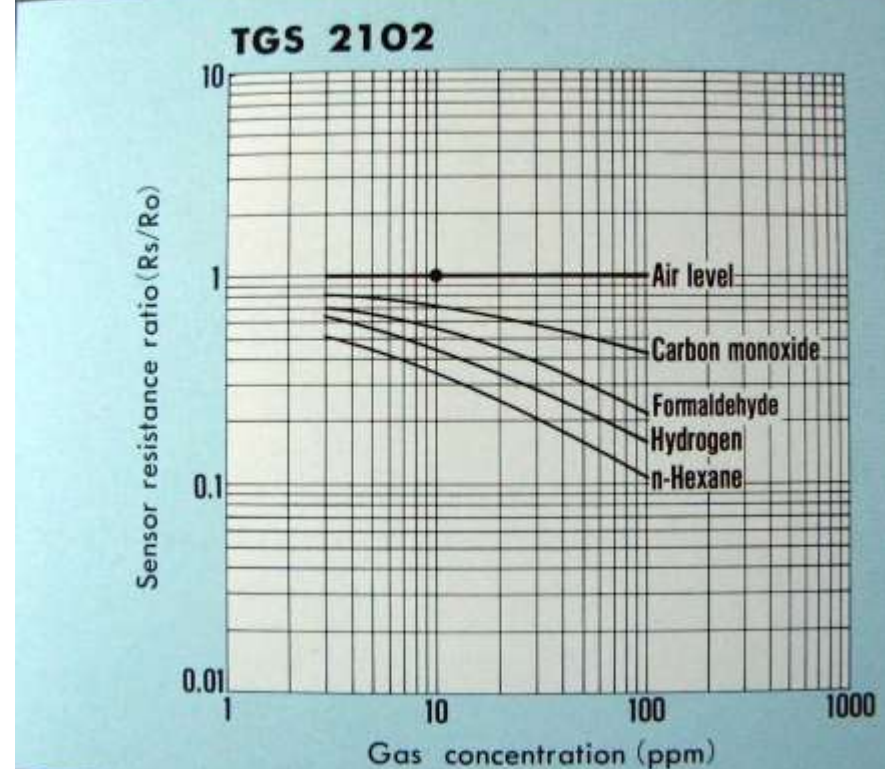


# Senzory se změnou vodivosti: Charakteristiky

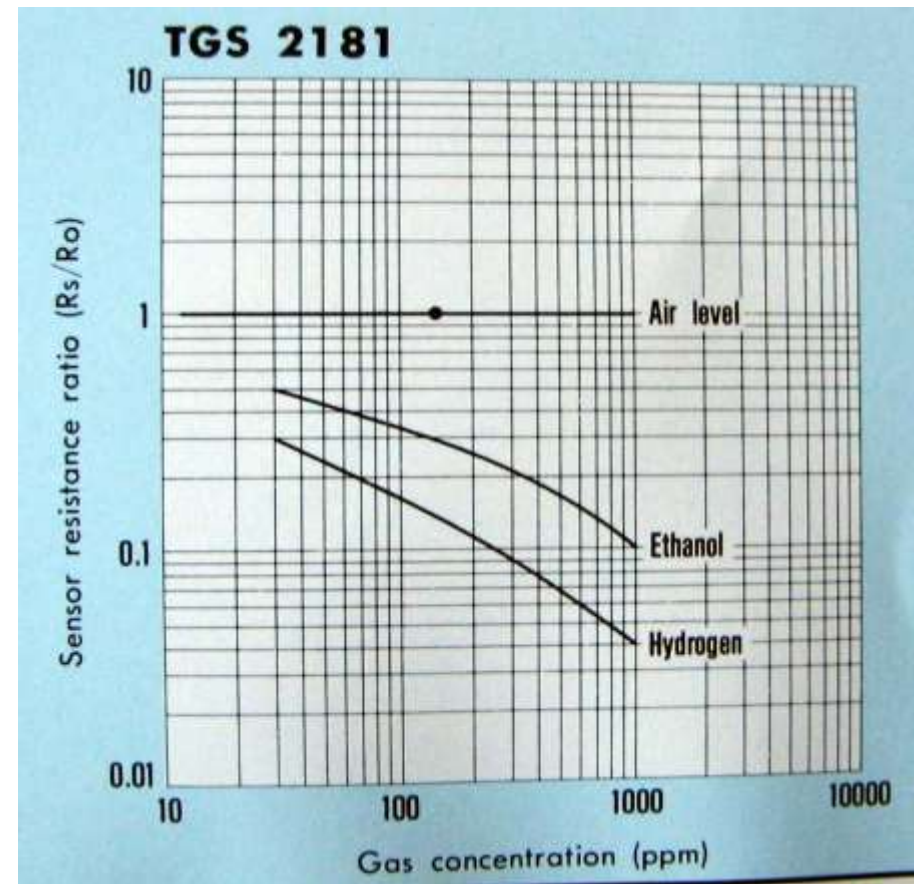
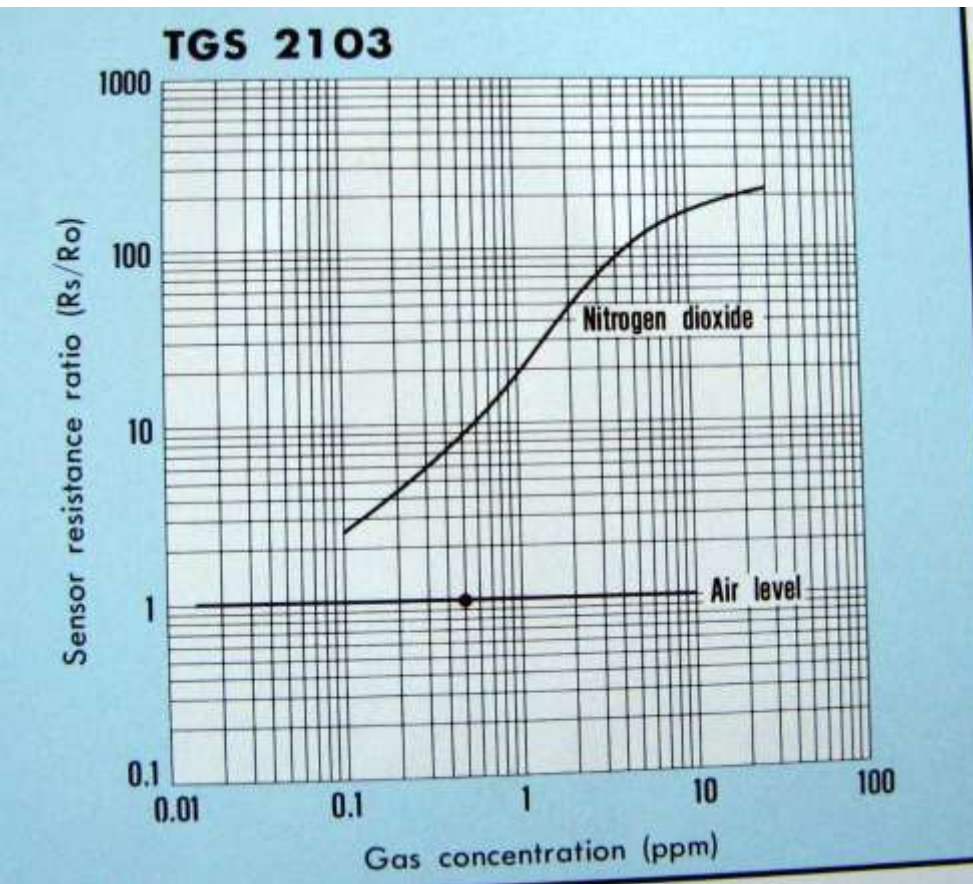
Air quality control



Automobile ventilation control

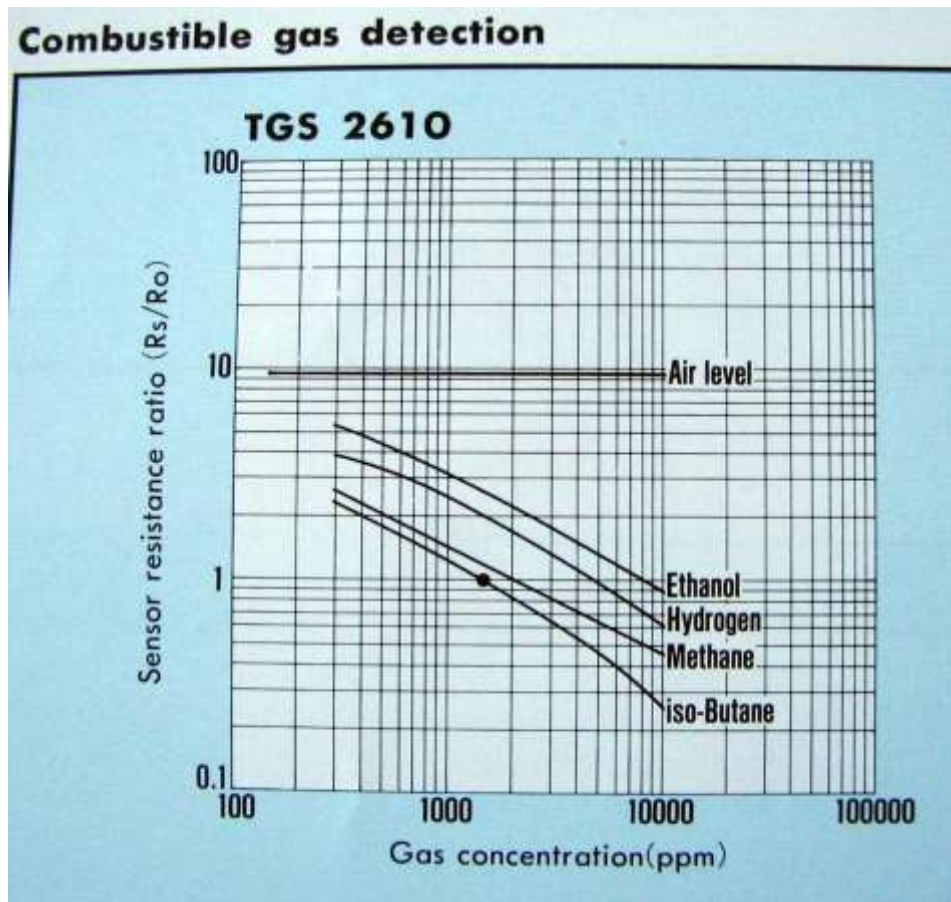
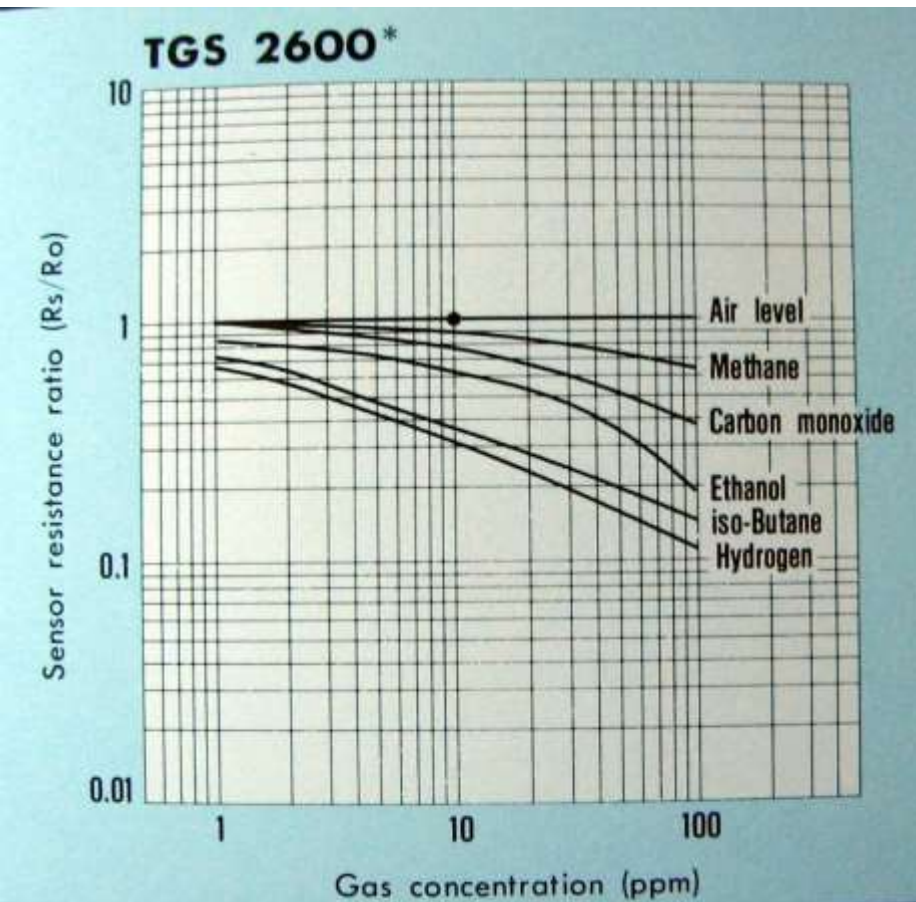


# Senzory se změnou vodivosti: Charakteristiky





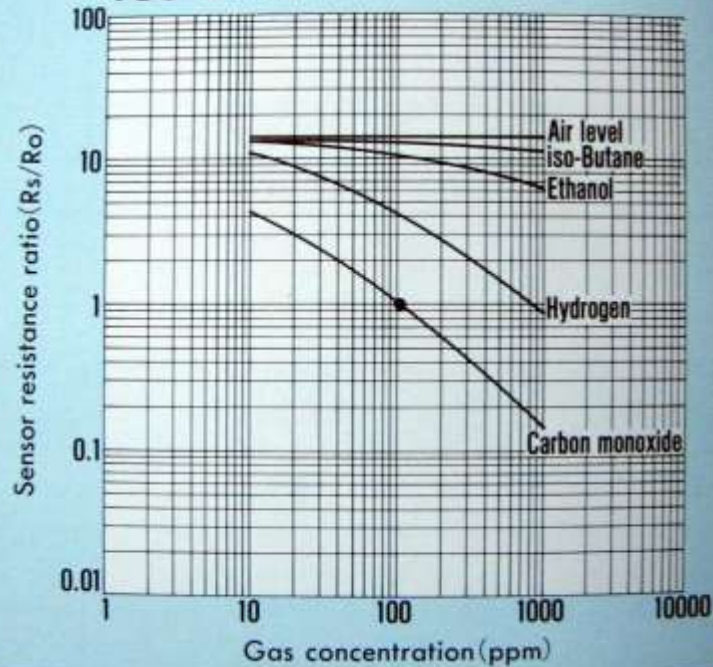
# Senzory se změnou vodivosti: Charakteristiky



# Senzory se změnou vodivosti: Charakteristiky

Toxic gas detection

TGS 2440



# Senzory se změnou vodivosti: Typy TGS senzorů

## Použitelnost TGS senzorů

KATEGORIE	TYP	TYPICKÝ DETEKČNÍ ROZSAH
Spalitelné plyny	<b>TGS109</b>	LP-Gas, (propan, butan), 500~10000 ppm
	<b>TGS109T</b>	Přírodní plyn, 500~10000 ppm
	<b>TGS813</b>	Obecné spalitelné plyny
	<b>TGS816</b>	500~10000 ppm
	<b>TGS842</b>	Metan, propan, butan, 500~10000 ppm
	<b>TGS815</b>	Metan, 500~10000 ppm
	<b>TGS821</b>	Vodík, 50~1000 ppm
Toxické plyny	<b>TGS203</b>	Monoxid uhlíku, 50~1000 ppm
	<b>TGS824</b>	Amoniak, 30~300 ppm
	<b>TGS825</b>	Hydrogen síry, 5~100 ppm



# Senzory se změnou vodivosti: Typy TGS senzorů

## Použitelnost TGS senzorů

<b>Detekce organických rozpouštědel</b>	<b>TGS822</b>	Alkohol, toluen
	<b>TGS823</b>	Xylen, atd. 50~5000 ppm
<b>Chlorofluorokarbonát</b>	<b>TGS830</b>	R-113, R-22, 100~3000 ppm
	<b>TGS831</b>	R-21, R-22
	<b>TGS831</b>	R-21, R-22, 100~3000 ppm
<b>Detekce pachů</b>	<b>TGS501</b>	Síra, 0,1~10 ppm
<b>Ventilace</b>	<b>TGS100</b>	Znečištění vzduchu, kouř, benzinové páry méně než 10 ppm
<b>Vaření</b>	<b>TGS880</b>	Těkavé plyny, páry z jídla (plyn, vlhkost, kouř a pach)
	<b>TGS883</b>	Vlhkost, těkavé plyny a páry z jídla





# Senzory se změnou vodivosti: Aplikace

## Senzory pro jídlo



JÍDLO BYLO VÝBORNÉ. ZEJMÉNA STABILIZÁTOR E250, BARVIVO E150, KYPRÍCÍ LÁTKA E503  
A DOBRĚ PROPEČENÉ BYLY I EMULGÁTORY E471 A E322.

# **Senzory se změnou kapacity (chemokapacitory)**

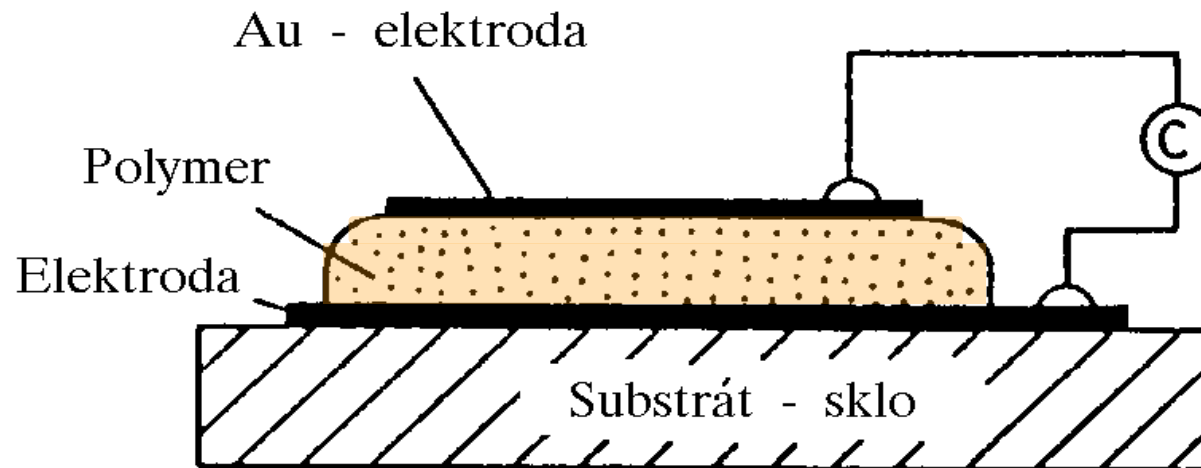
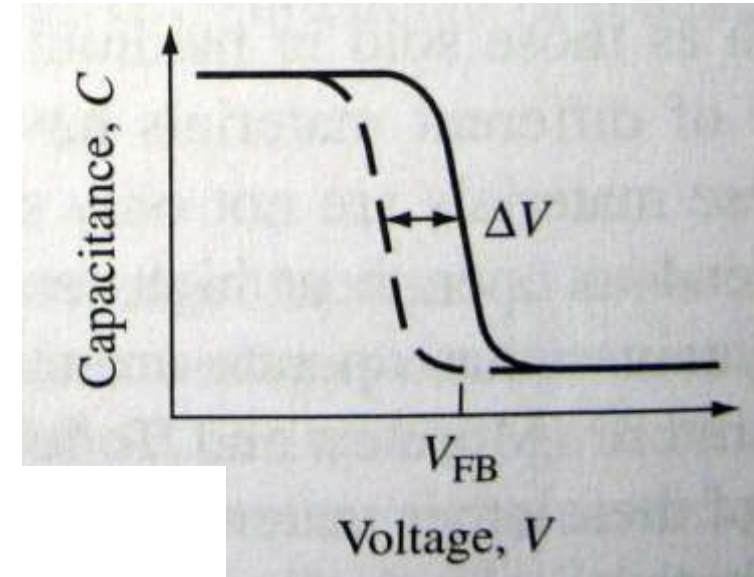


# Senzory se změnou kapacity: Princip činnosti

Zkouška

## Princip činnosti:

Působením chemické látky (plynu) se mění dielektrická konstanta  $\epsilon$  chemicky citlivé vrstvy.



? Chemokapacitory (Senzory se změnou kapacity): nakreslete a vysvětlete princip činnosti

# **Senzory se změnou teploty**

## **Pyrometrické**

## **Kalorimetrické**





# Senzory se změnou teploty: Pyroelektrické

Detekce tepla (změna teploty) uvolněného nebo absorbovaného při chemické reakci.

Typy mikrosenzorů:

pyroelektrické

kalorimetrické

## a) Pyroelektrické senzory

- pyroelektrický jev - pyroelektrické materiály s tepelnou polarizací materiálu
- Typický materiál -  $\text{LiTaO}_3$
- Rozlišení - až  $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$ .



# Senzory se změnou teploty: Kalorimetrické

## b) Kalorimetrické senzory

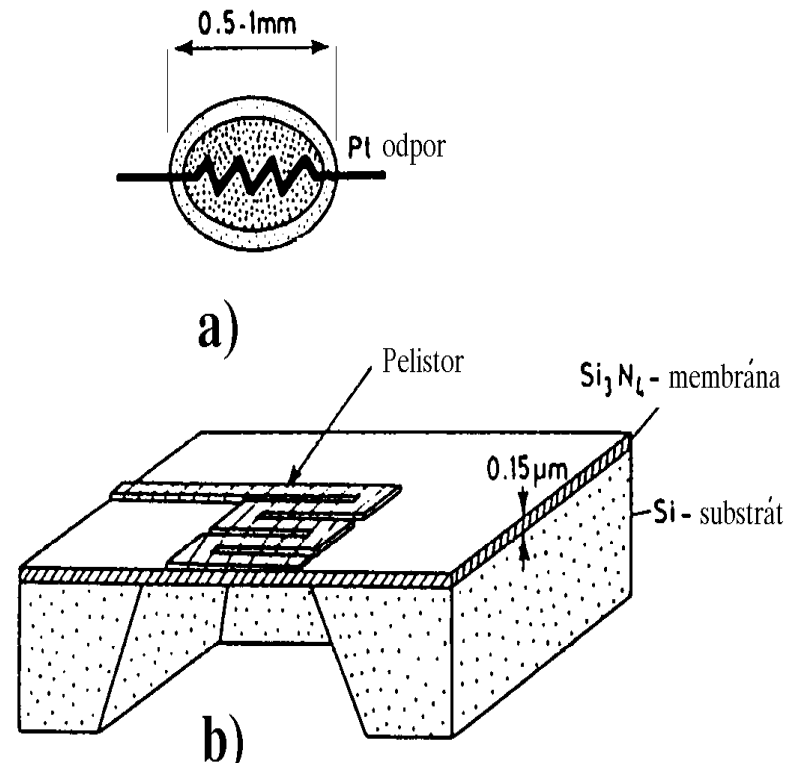
- koncentrace plynů se měří jako **uvolněné teplo** při řízené chemické reakci mezi senzorem a plynem
- Pro **dosažení pracovní teploty**, při které dochází k požadované reakci, je potřeba použít **katalyzátor**
- **Měření změny teploty** – např. **termočlánek, termistor**
- **Vyhodnocení změny odporu** senzoru vlivem teploty - zapojení dvou stejných senzorů do **Wheatstoneova můstku**



# Senzory se změnou teploty: Kalorimetrické

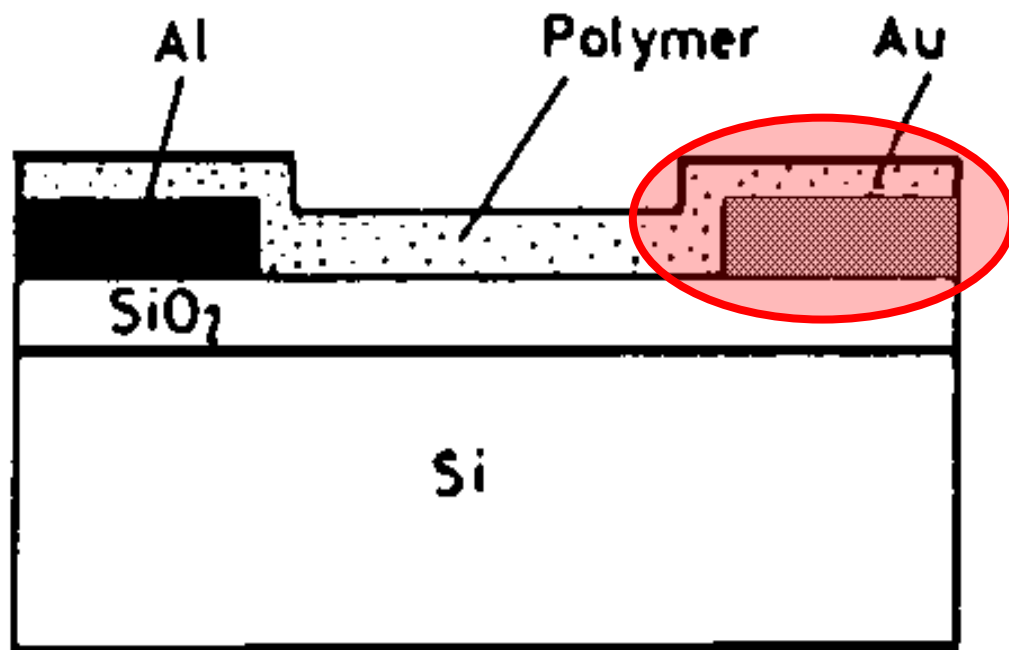
## Příklad - pelistor

- **Pelistor** je miniaturní kalorimetr používaný pro měření tepla, které se uvolňuje při **oxidaci spalitelných plynů**.
- Struktura klasického pelistoru - skleněná perlička o průměru asi 1 mm, kterou prochází Pt rezistor (vyhřívání) a na které je naneseno thorium s paládiem (funkce katalyzátoru)
- **Pt spirála** ohřívá katalický materiál na jeho pracovní teplotu a působí jako jeden element Wheatstoneova můstku.
- Vyhodnocení změny odporu senzoru vlivem teploty - většinou zapojením dvou stejných senzorů do Wheatstoneova můstku (referenční bez katalytické vrstvy a měřicí).



# Chemodioda, Chemotranzistor





Organická  
Schottkyho  
dioda

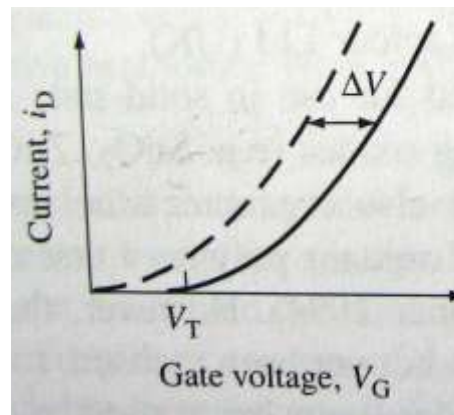
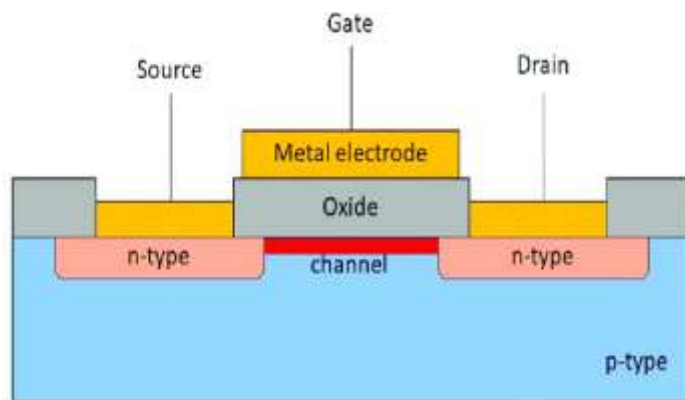
? Chemodiode: nakreslete a vysvětlete princip činnosti

- U **Schottkyho pn přechodu** se projevuje citlivost elektrických charakteristik na působení chemické veličiny (plynu)
- pro Schottkyho diodu lze použít **kovovou elektrodu** (např. Pt) a **oxidovou elektrodu** (TiO<sub>2</sub>, ZnO).
- **Organická Schottkyho dioda** - Činnost vodivých polymerů se mění při přítomnosti organických par - jedna elektroda je z **kovu**, např. Au a druhá p-typu z **polymerového polovodiče**



# Chemotranzistor (FET): Princip činnosti

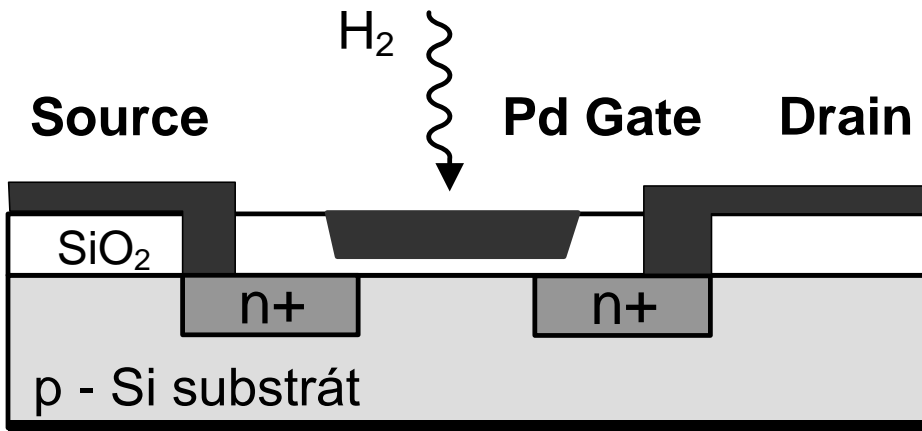
- Některé fyzikální parametry v rovnicích popisujících chování tranzistoru MOS, zejména proud kanálem  $I_D$  (popř. napětí na hradle  $U_G$ ) jsou závislé na vlivech okolního prostředí, lze využít jako senzorů.
- Všechny jsou na Si substrátu se source a drain realizovaným difúzí a pokrytou tenkou nebo silnou vrstvou oxidu.
- Všechny typy se realizují standardními MOSFET technologiemi.
- Většina variant MOSFET mikrosenzorů plynů se liší pouze **technologickými změnami na hradle**.



? Chemotranzistor MOS:  
nakreslete a vysvětlete princip  
činnosti, princip vyhodnocování  
informace, příklad struktury  
GASFET

## GASFET - senzor plynů

Molekulární  $\text{H}_2$  z plynné atmosféry je adsorbován na vnějším povrchu hradla a katalyticky rozložen Pd na jednotlivé vodíkové atomy

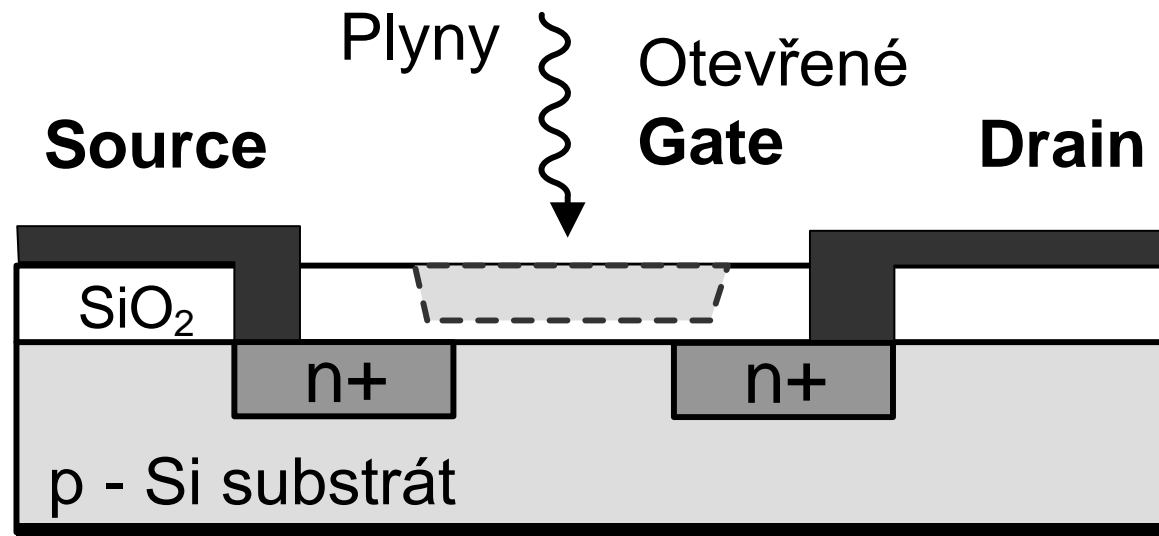


? Chemotranzistor MOS:  
nakreslete a vysvětlete princip  
činnosti, princip vyhodnocování  
informace, příklad struktury  
GASFET

# Chemotranzistor (FET): OGFET

## OGFET - senzor plynů (The Open Gate FET)

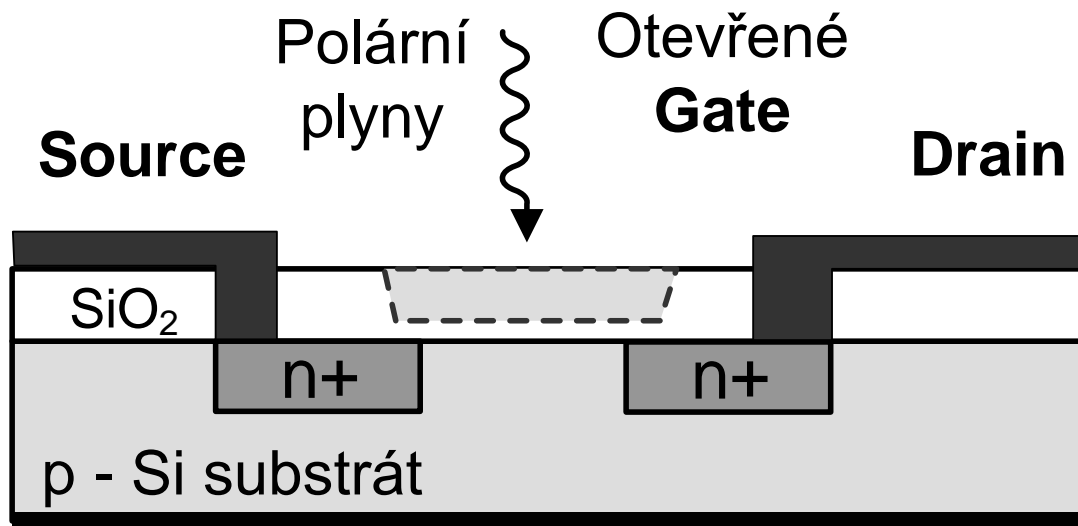
silná závislost proudu  $I_D$  na parciálním tlaku okolních polárních (např. vody, metanolu), i nepolárních plynů



# Chemotranzistor (FET): ADFET

## ADFET - senzor polárních plynů (The Adsorption FET)

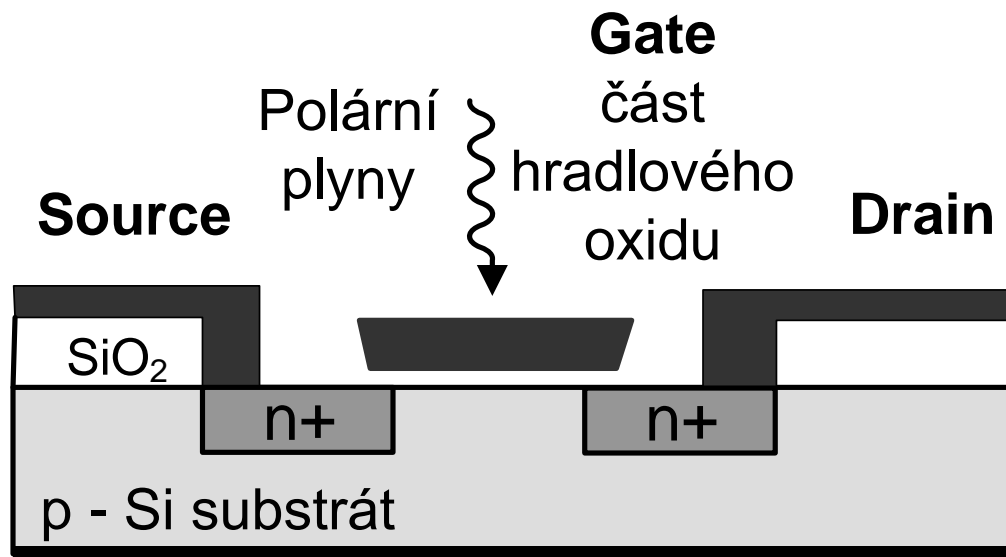
- Tento typ je patentovaná verze OGFETu. Rozdíl je v definované tloušťce oxidu (maximálně 5 nm)
- Tím je zajištěno, že je ADFET sensitivní ke všem druhům plynů, které mají stálý dipólový moment (např.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ )



# Chemotranzistor (FET): SASFET

## SAFET - senzor polárních plynů (The Surface Accessible FET)

- Modifikovaná verze ADFETu.
- Hradlo se skládá částečně ze vzduchové mezery vytvořené podleptáním hradla.
- SAFET je opět citlivý na polární plyny jako  $\text{H}_2\text{O}$ , aceton a alkohol.

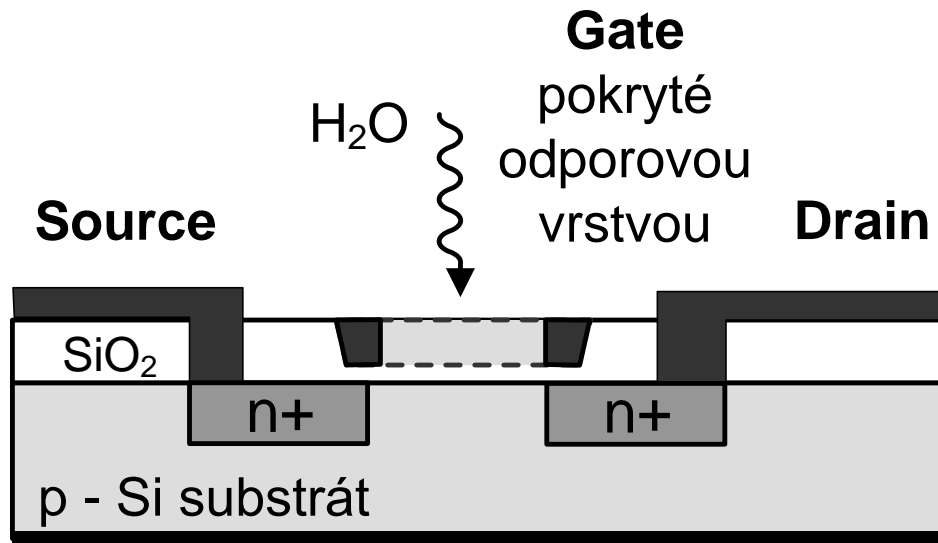




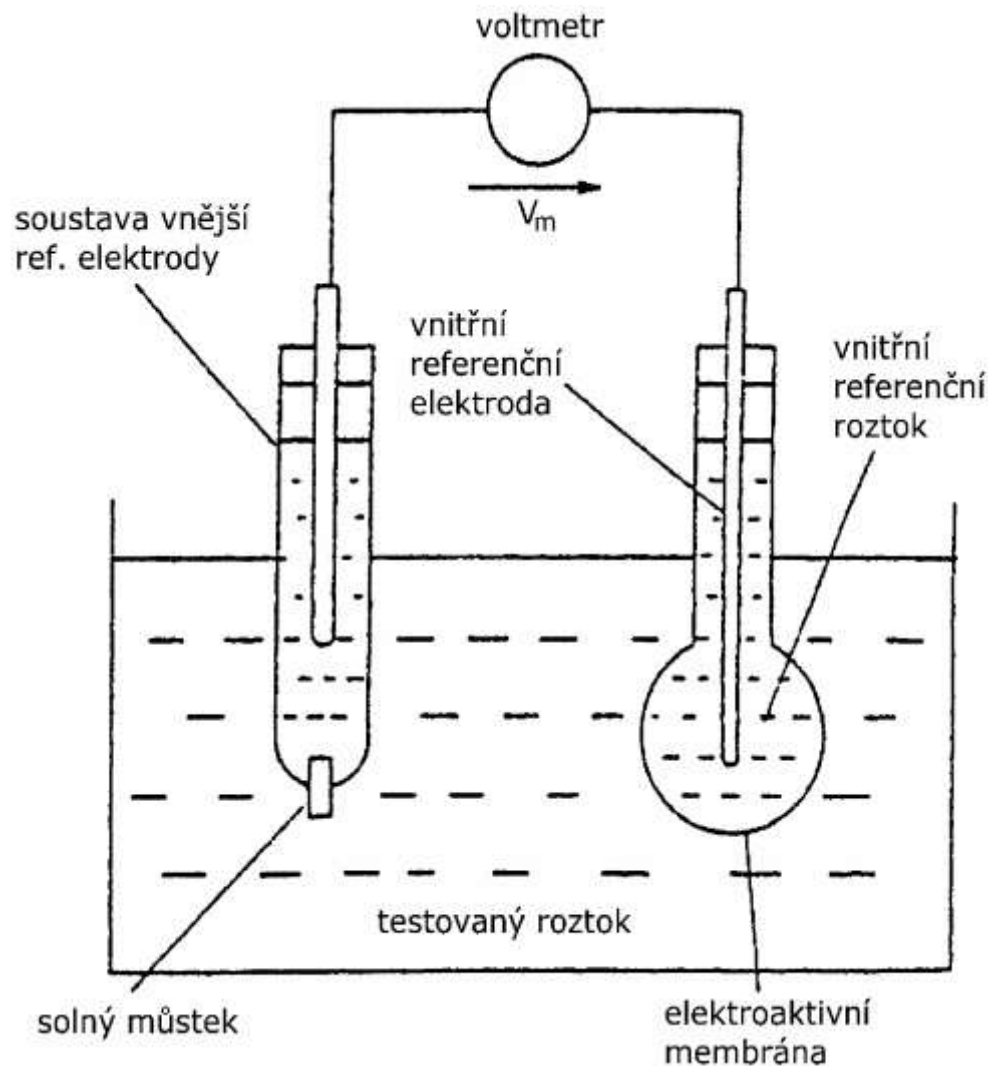
# Chemotranzistor (FET): CFT

## CFT - senzor plynů (The Charge Flow Transistor)

- Odpor materiálu je závislý na okolním prostředí (např. vlhkosti), potom časové zpoždění je úměrné vnějším parametrům.
- K detekci **vlhkosti, plynů či kouře** jsou používány různé polymerové filmy nebo naprašované sklo.



# Konvenční membránové iontově selektivní elektrody (ISE) pro měření pH

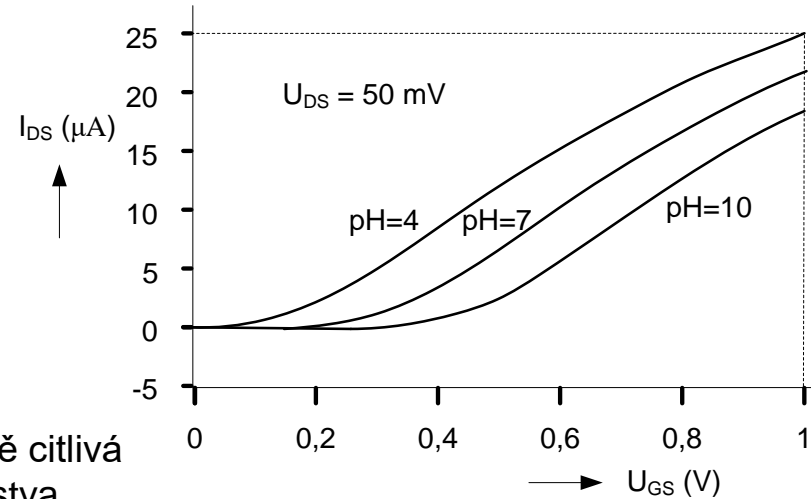
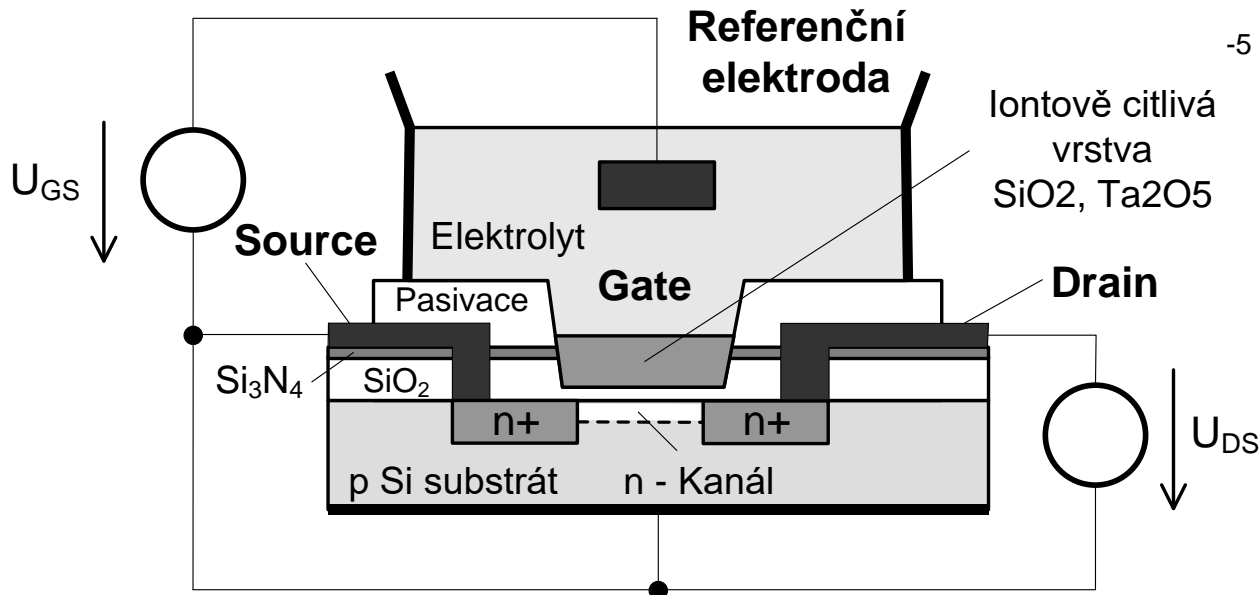


## Princip činnosti

- Hlavní senzorový proces probíhá na rozhraní mezi vnějším povrchem membrány a testovaným roztokem
- Přenos náboje mezi roztokem a povrchovou vrstvou membrány vyvolává na rozhraní změnu potenciálu
- Princip využitý pro ISFET

# Iontově citlivý chemotranzistor MOS: ISFET

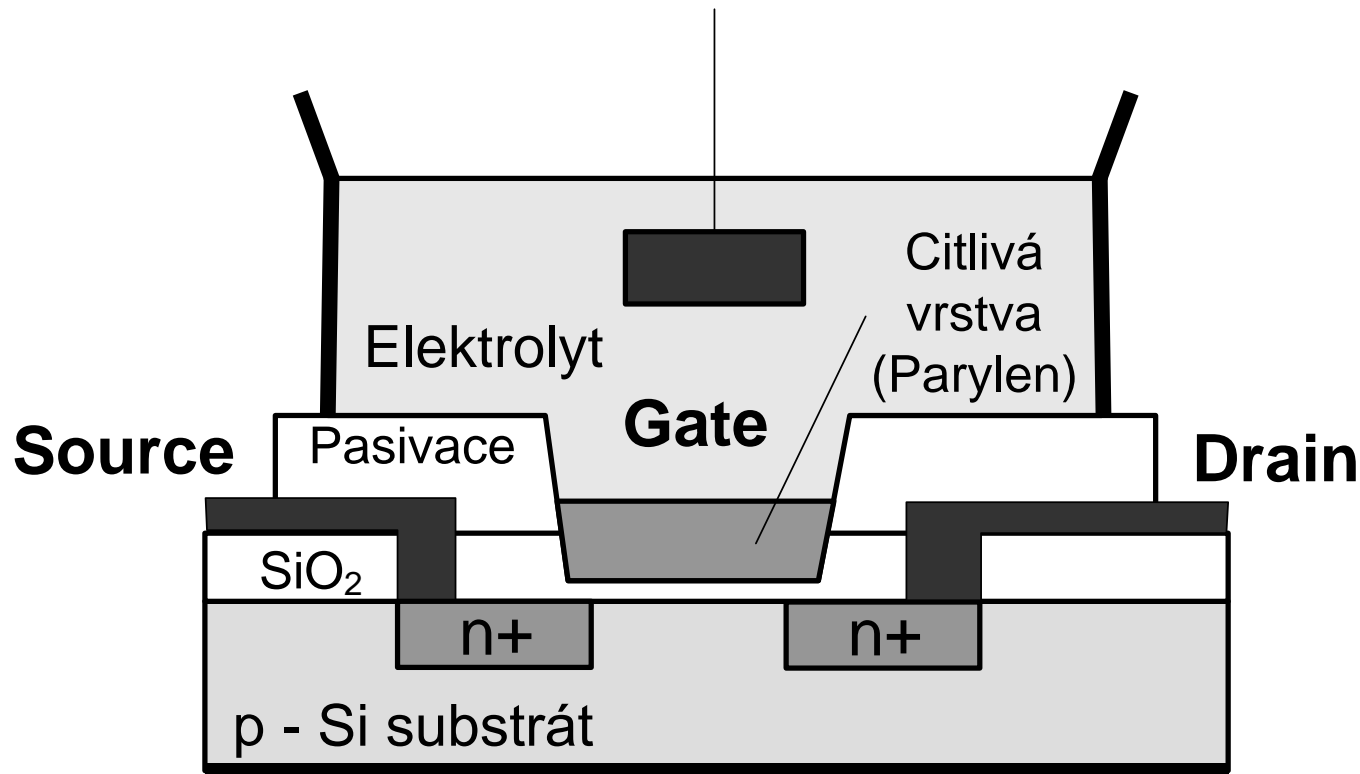
ISFET - senzor pH, iontů (The Ion Sensitive FET),  
potenciometrický způsob měření



# Iontově citlivý chemotranzistor MOS: REFET

## REFET - senzor iontů (The Reference FET)

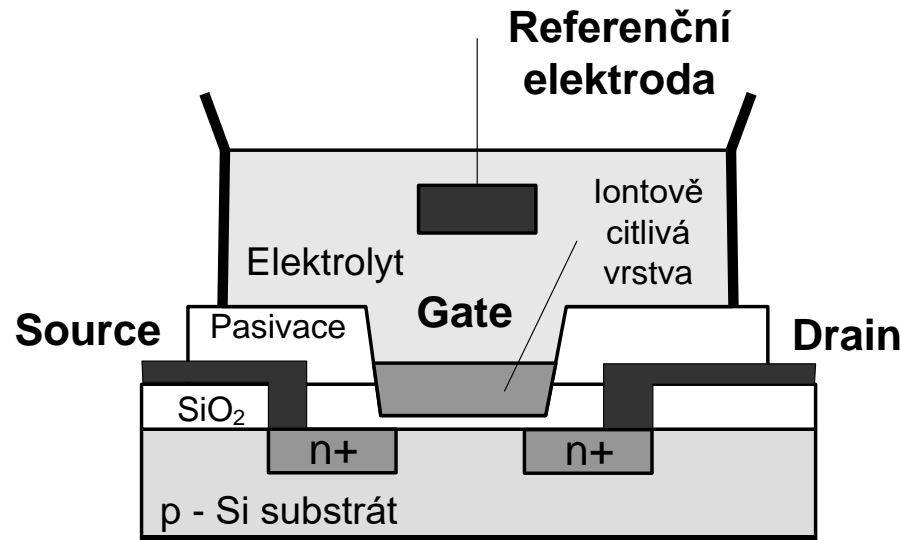
- Oxid je upraven tak, že je maximálně potlačena pH sensitivity.
- Tuto strukturu lze použít jako referenční ISFET v diferenčních měřicích obvodech.



# Iontově citlivý chemotranzistor MOS: CHEMFET

## CHEMFET - senzor iontů

- Jedná se o variantu ISFET s přídatnou krycí vrstvou (organická membrána), která je citlivá jen na určité ionty.
- Protože má membrána vodivé vlastnosti, není tloušťka přídatné vrstvy tak kritická jako u izolantu (snazší výroba).
- Kritický bod výroby je zde v připojení membrány na tranzistor.





# Iontově citlivý MOS: ENFET, IMFET, BIOFET

- **ENFET** - senzor iontů – modifikace CHEMFETu
- **IMFET** - senzor antigenů
- **BIOFET** - senzor chemických a biochemických látek

## **BIOFET** - senzor chemických a biochemických látek (Biological FET)

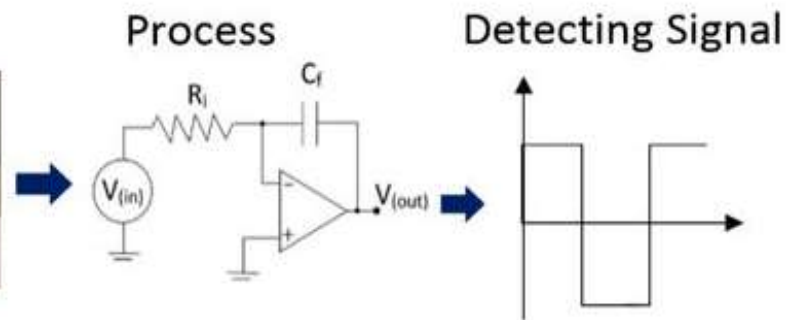
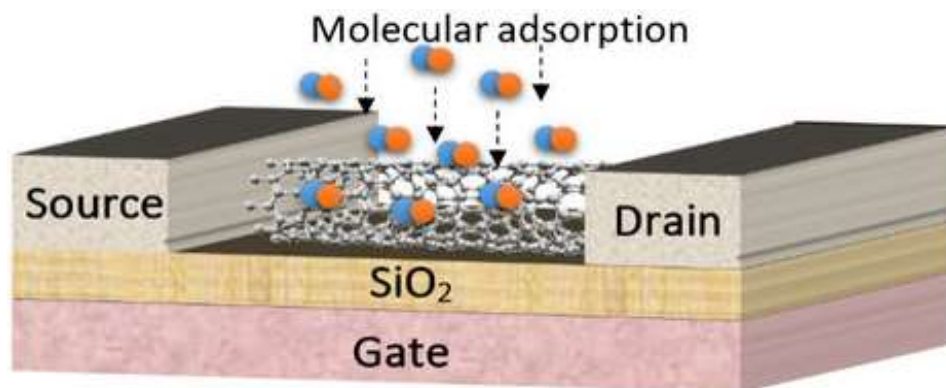
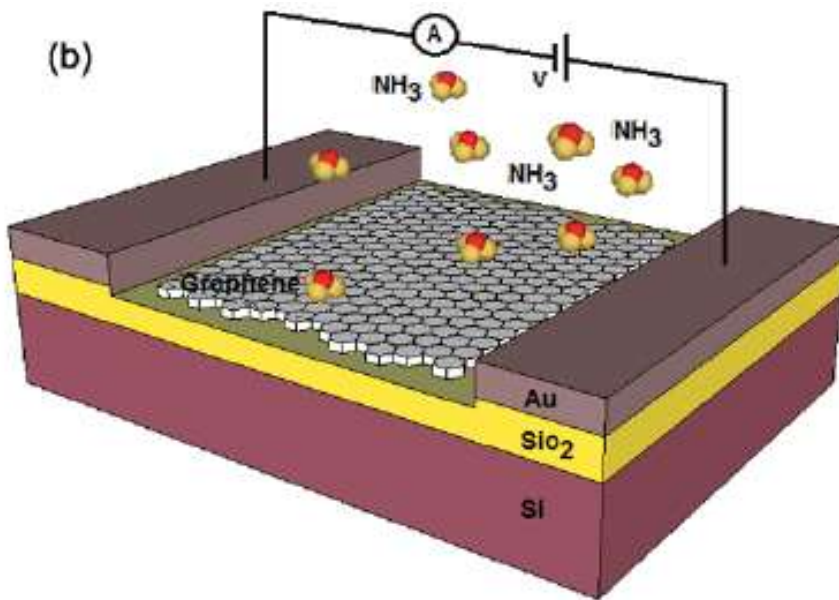
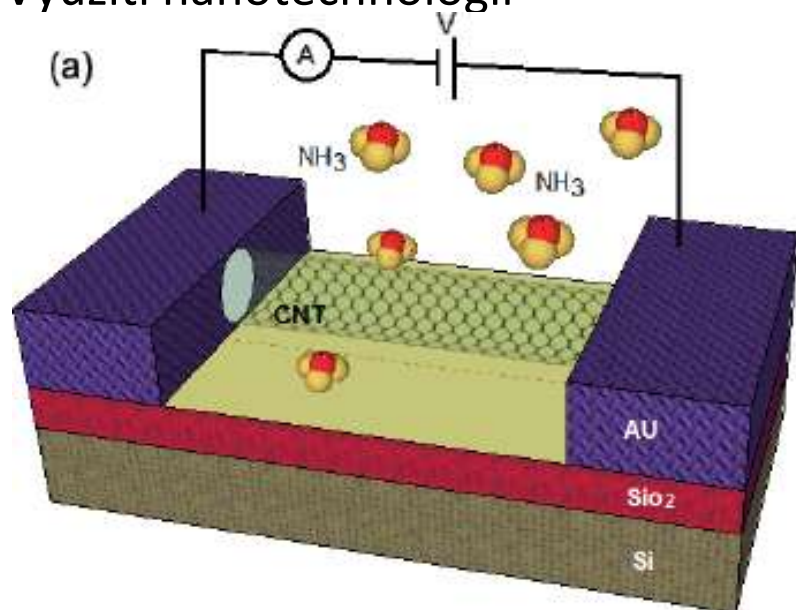
- V případě BIOFET je chemický konvertor nahrazen biochemickým nebo bioreaktorem, který obsahuje různé druhy biologicky aktivních látek, včetně bakterií, celých buněk a živých tkání.
- Biologický reaktor si můžeme představit jako biologický receptor, který může velice selektivně monitorovat chemické nebo biochemické látky.
- Výzkum je teprve v počátcích, ale předpokládá se jeho velký rozvoj.



# Chemotranzistor (FET): GASFET

GASFET - senzor plynů

Využití nanotechnologií



# Gravimetrické, IR, fotoionizační, elektrochemické, katalytické, optické vláknové



# Gravimetrické senzory chemických látek: Piezo hmotnostní

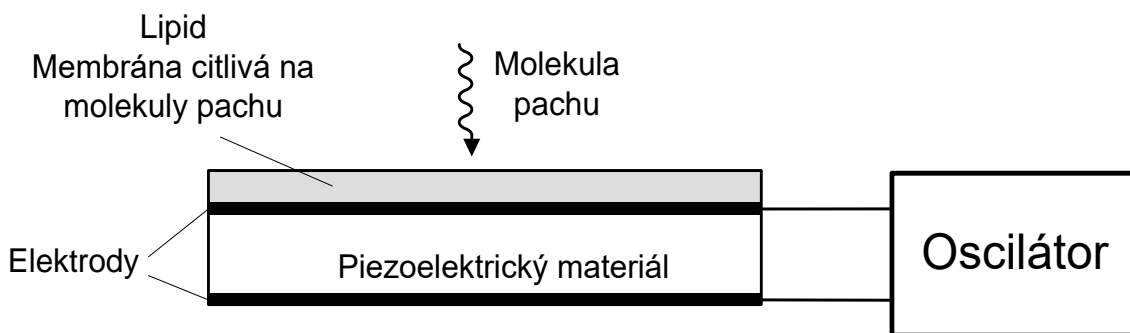
Zkouška

## Princip činnosti

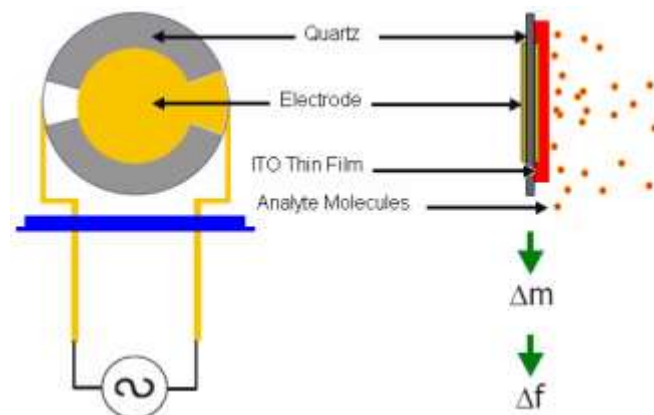
- je založen na **změně hmoty** při chemické reakci citlivého materiálu mikrosenzoru s chemickou veličinou.
- Tyto malé změny ve hmotě mohou být měřeny např. pomocí **mikrova**h pracujících na piezoelektrickém nebo **SAW principu**.

## a) Piezoelektrický hmotnostní chemický mikrosenzor

- Vysoká citlivost v porovnání s ostatními typy chemických mikrosenzorů, je vhodný pro použití do 50 °C.
- Křemenný výbrus (**10 MHz**), na kterém je nanесena vrstva vhodného **absorbentu**.
- Při změně hmoty o  $\Delta m$  se frekvence oscilátoru změní o hodnotu  $\Delta f$



? Gravimetrické senzory chemických látek-piezoelektrické hmotnostní: Nakreslete a vysvětlete princip činnosti

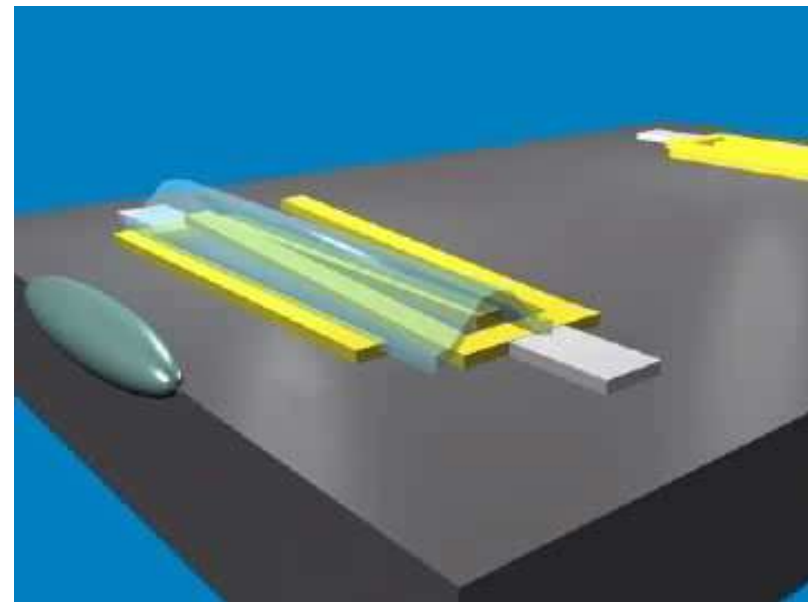
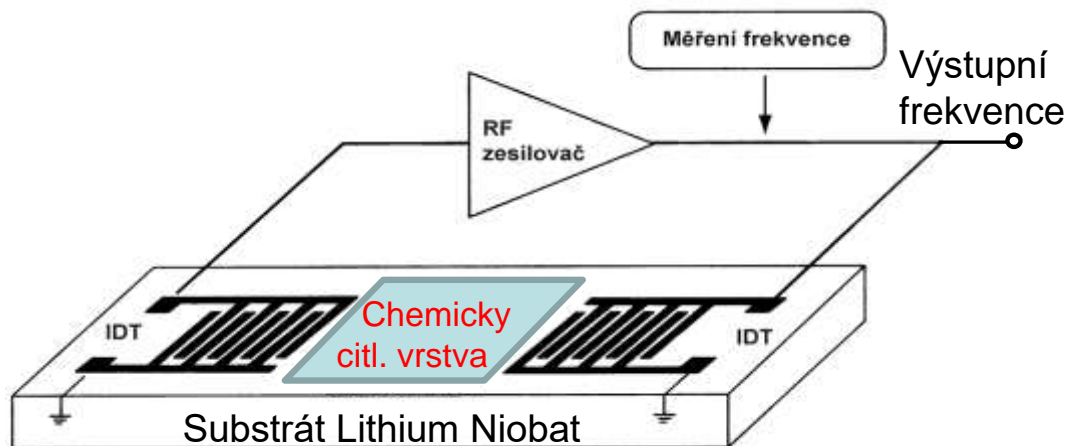


# Gravimetrické senzory chemických látek: SAW hmotnostní

Zkouška

## b) SAW hmotnostní chemické mikrosenzory

- Pro vytvoření citlivé tenké vrstvy se používají **polymery**, které při reakci s chemickou veličinou mění svoji hmotnost.
- Pracovní frekvence (**GHz**) mnohem vyšší než u krystalových ( $10\text{ MHz}$ ), dosahují **vyššího rozlišení**.
- Výběr chemicky citlivých vrstev určuje **selektivitu** mikrosenzoru.
- Chemický mikrosenzor vznikne umístěním selektivně citlivých vrstev (na různé plyny nebo páry) na povrch prvku SAW



? Gravimetrické senzory chemických látek-SAW hmotnostní: Nakreslete a vysvětlete princip činnosti





# Senzory chemických látek: Porovnávání tepelné vodivosti

## Princip

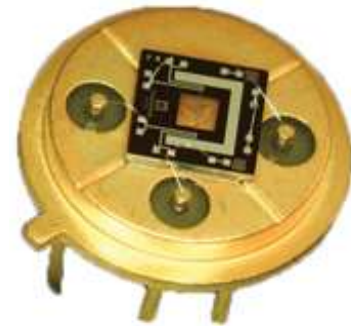
- Porovnání tepelné vodivosti vzorku s referenčním plynem (obvykle vzduch).
- Vyhřívaný termistor nebo Pt vlákno je v měřeném plynu, druhý identický měrný prvek je uzavřen v komůrce s referenčním plynem.
- Pokud je tepelná vodivost měřeného plynu vyšší než referenčního plynu, teplota měrného prvku se sníží (a naopak).
- Změna teploty vede ke změně elektrického odporu  $R$  (měření např. v můstku).

## 😊 Výhody

- Vhodný pro binární směsi
- Vysoká citlivost u plynů s vyšší tepelnou vodivostí (He, H<sub>2</sub>, Ne, CH<sub>4</sub>)
- Rychlá odezva

## ☹ Nevýhody

- Výstupní signál značně ovlivňuje změna okolní teploty
- Nepoužitelný pro vícesložkové směsi plynů
- Přítomné plyny s nižší tepelnou vodivostí než vzduch způsobují interference
- Plyny s relativní tepelnou vodivostí blízkou 1 jsou neměřitelné (CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>)



<https://www.chromservis.eu/c/conductivity>



# Senzory chemických látek: IR senzor

## Princip

- **Infračervený detektor (IR)** využívá schopnosti plynů se dvěma nebo více atomy (např. oxid uhličitý, metan) **absorbovat** infračervené záření (IR).
- Plyn je v IR senzoru detekován **měřením absorpce** na určité frekvenci IR záření, která odpovídá vibraci nebo rotaci molekulární vazby mezi rozdílnými atomy.
- S nárůstem koncentrace měřeného plynu se snižuje úroveň výstupního signálu z IR senzoru (přibližně logaritmická závislost).

## 😊 Výhody

- senzory měří i v atmosféře bez přítomnosti kyslíku
- nejsou poškozovány katalytickými jedy
- varování při znečištění optiky
- kvalitní detektory pracují až do 80 % znečištění optiky
- dobrá selektivita

## 😞 Nevýhody

- vyšší cena

# Senzory chemických látek: Fotoionizační detektor

## Princip

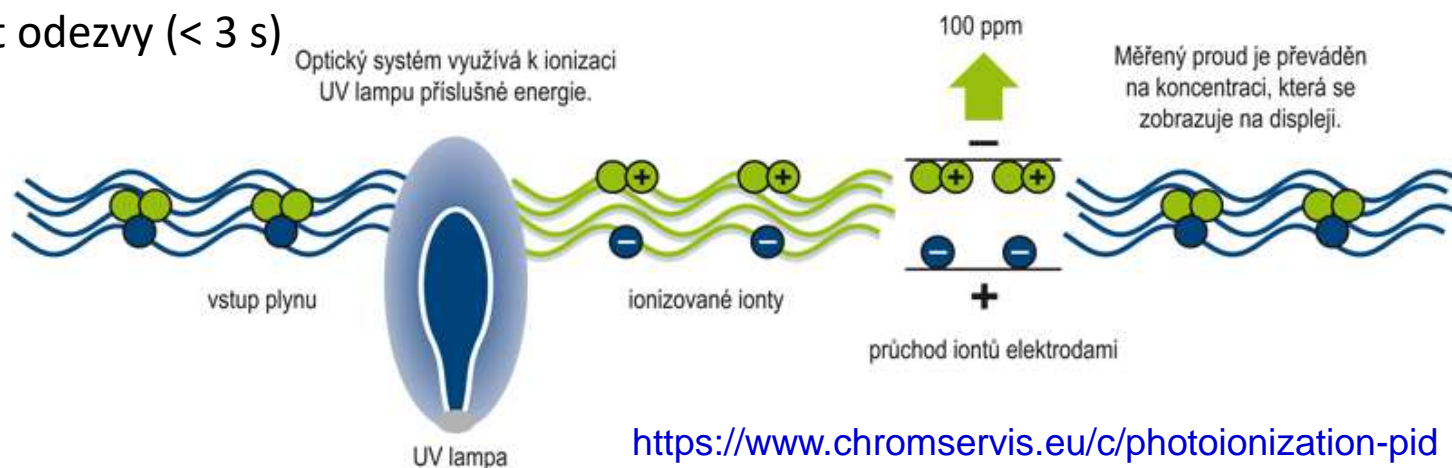
- Fotoionizační detektor (Photo Ionization Detector) pracuje na principu měření elektrického náboje vzniklého při ionizaci měřeného plynu.
- U většiny plynů lze určit tzv. specifický ionizační potenciál (IP), který má jednotku eV.
- Měřený plyn je ionizován ultrafialovou zářivkou, což se projeví vznikem elektrického náboje.
- Vyhodnocování: Senzor detekuje vzniklý náboj ionizovaného plynu jako elektrický proud, zesílení proudu, zobrazení v jednotkách ppm nebo ppb.

## 😊 Výhody

- Nepodléhá vlivům teploty ani vlhkosti
- Jedním detektorem lze měřit široké spektrum látek
- Vysoká přesnost i při velice nízkých koncentracích
- Vysoká citlivost (jednotky ppb)
- Vynikající rychlost odezvy (< 3 s)

## ☹ Nevýhody

- pro většinu sloučenin nízká selektivita



<https://www.chromservis.eu/c/photoionization-pid>



# Senzory chemických látek: Elektrochemický senzor

## Princip

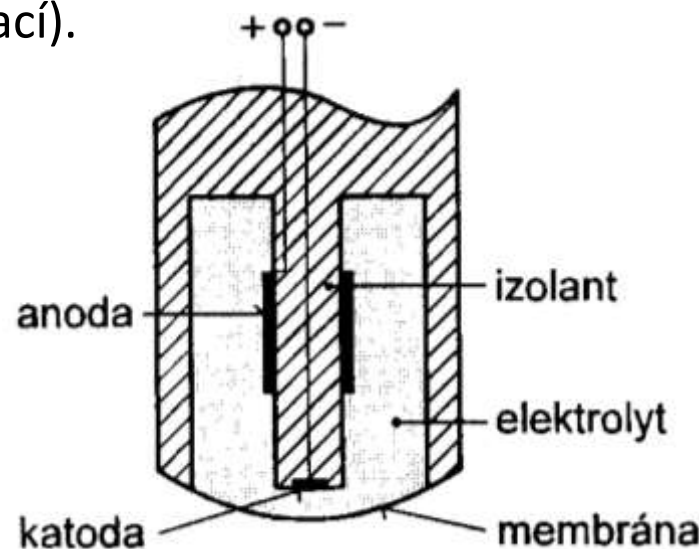
- Senzor má 2, 3 popř. 4 elektrody umístěné v **gelovém elektrolytu**.
- Prostor s elektrolytem a elektrodami je oddělen od okolí **difúzní bariérou**. Molekuly plynu projdou bariérou a reagují s elektrolytem.
- Vyhodnocování: Na elektrodách dochází k oxidační a redukční reakci způsobující změnu potenciálu článku (roste s rostoucí koncentrací).

## 😊 Výhody

- Pro „běžné“ plyny spolehlivý, levný

## 😞 Nevýhody

- Dlouhá odezva (i minuty)
- Vysoká cena pro speciální plyny
- Možnost poškození vysokou koncentrací plynu
- Křížové interference (u senzoru ozonu se jedná i o vliv prouděním vzduchu, teploty a vlhkosti)



<https://www.chromservis.eu/i/infrared/g/gas-principles>



# Senzory chemických látek: Katalytický senzor

## Princip

- Pellistor se skládá ze dvou Pt spirálek zalitých v Al perličkách a zapojených do Wheatsonova můstku.
- Jedna z perliček je impregnována speciálním katalyzátorem podněcujícím oxidaci hořlavých plynů (par), naopak druhá je upravená pro inhibici oxidace.
- Pt spirálkami prochází elektrický proud a zahřívají se na teplotu, při které dojde k oxidaci přítomných hořlavých plynů (par) na katalyzátoru.
- Oxidační proces dále zvyšuje teplotu hliníkové perličky s katalyzátorem, zahřívá platinovou spirálku a tím zvyšuje její elektrický odpor.

## 😊 Výhody

- Lineární závislost
- Levný a stabilní
- Vysoká rychlost odezvy (< 10 s)
- Rozsah pracovní teploty -40 až +60°C

## ☹ Nevýhody

- Náchylnost na otravu katalyzátoru a tím snížení citlivosti
- Vyžaduje atmosféru s obsahem minimálně 10 % kyslíku
- „Otrávený“ pellistor dává signál jako při nulové koncentraci, proto je nutno ho ověřovat kalibračním plynem
- Vyšší energetická náročnost



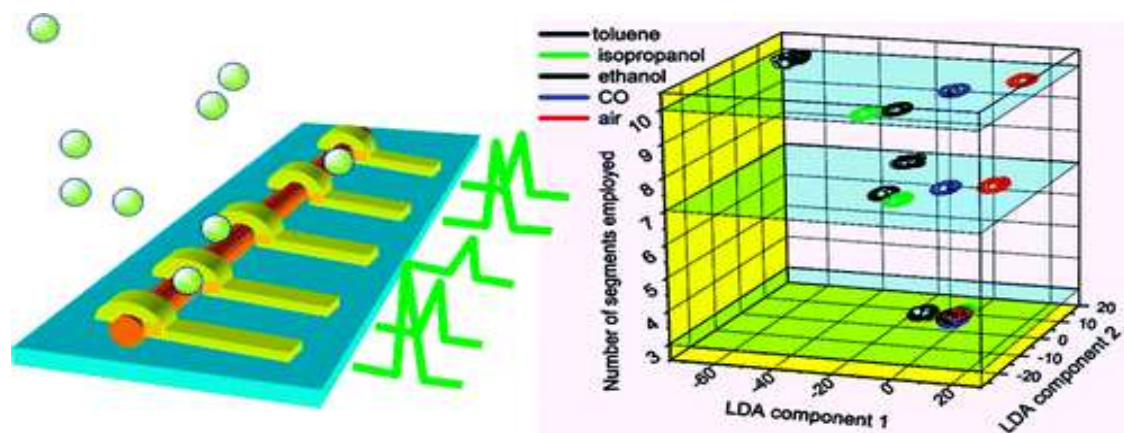
<https://www.chromservis.eu/i/pellistor/g/gas-principles>





# Senzory chemických látek: Elektronický nos

- Jako elektronický nos je označován chemický senzor umožňující současnou detekci širokého spektra různých plynných chemických látek.
- Realizace: 1) buď elektronický čip obsahující **pole nanostruktur z různých materiálů**, 2) nebo čip s **nanostrukturovou různými tvary**, rozměrů a teplotních gradientů (technologie KAMINA).
- adt 1) Různé „**nanomateriály**“, např. nanovodiče z  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  a  $\text{ZnO}$  doplněné jednovrstvými **uhlíkovými nanotrubičkami (SWNT)**. Každý snímací nanoprvěk reaguje na odlišné chemické látky. Integrovaná MEMS topná destička umožňuje individuální a přesné řízení teploty pro každý senzor, čímž vytváří druhý rozlišovací faktor. Senzor prokazuje dobrou rozlišovací schopnost pro různé chemické látky. Náročný na výrobu, velmi drahý.
- adt 2) **Pole nanovodičů** pouze ze stejného materiálu, například  $\text{SnO}_2$ , ale lišící se různými délkami a průměry. Tím se dosahuje selektivní snímání různých chemických látek, řešení výrazně vhodnější pro komerčních senzory.





# Senzory chemických látek: Optické vláknové senzory

- **Aktivní** - využívají modulaci optického záření přímo ve vlákně. Sorbent nanesený přímo na jádru vlákna ovlivňuje přenosové charakteristiky vlákna.
- **Pasivní** - používají vlákna pouze k přenosu optického záření k místu měření a odtud k detektoru záření

## Princip činnosti aktivních OVS

- činnost je založena na **změně intenzity záření** (amplitudová modulace)
- využívají se **absorpční, reflexní nebo fluorescenční** metody

## 2 základní principy

### a) OVS s využitím evanescentní vlny

na povrch vlákna jsou nanášeny některé polymery. Nevýhodou je jejich špatná přilnavost, reprodukovatelnost a citlivost.

### b) OVS s pórovitým jádrem

na pórovitý skelet je navázaný vhodný reagent modulující optické záření, jsou značně selektivní.

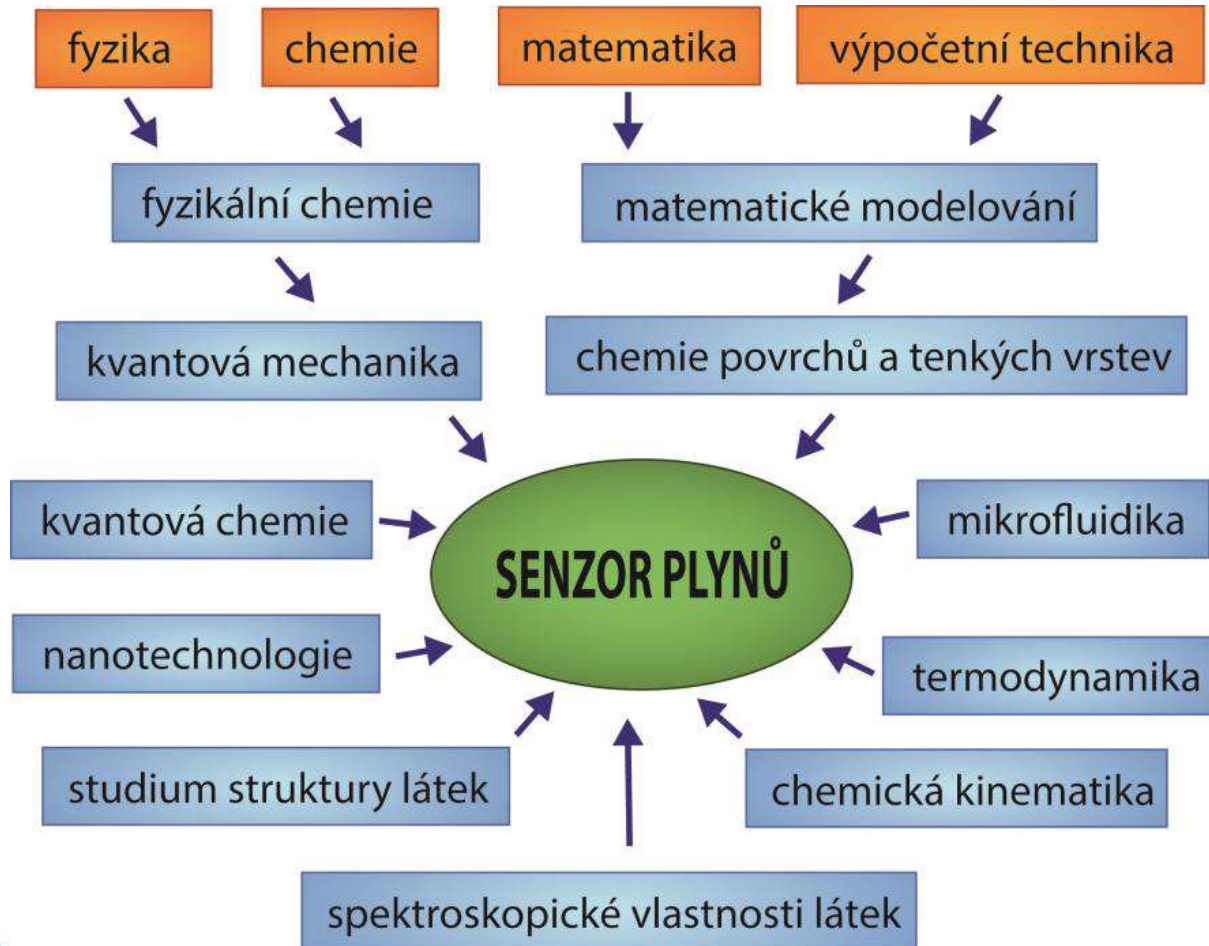
**Poznámka** - jednoduchá konstrukce, malá cena a vysoká citlivost



# Senzory plynů: Návrhové součásti

Návrh chemických nanostrukturovaných senzorů plynů

Uplatnění nanotechnologií, interdisciplinarita řešení, nanostruktury, kombinace značného množství vědeckých disciplín



Ing. Pytlíček, Mikrosenzory plynů založené na samouspořádaných 3D nanovrstvách oxidů kovů, disertační práce FEKT, VUT v Brně 2017



## Detekce a analýza plynů / Legislativa / Normy

### Normy

#### **ČSN EN 61779-1**

**Elektrická zařízení pro detekci a měření hořlavých plynů - Část 1: Všeobecné požadavky a metody zkoušek.**

Norma je českou verzí evropské normy EN 61779-1:1998. Tato část normy stanoví všeobecné požadavky na konstrukci a zkoušení a popisuje zkušební metody pro přenosná, přemístitelná a stabilní zařízení pro detekci a měření koncentrací hořlavých plynů nebo par ve vzduchu. Zařízení nebo jeho části jsou určeny pro použití v prostředí s nebezpečím výbuchu a v plynujících dolech s methanem.

#### **ČSN EN 50244**

**Elektrická zařízení pro detekci hořlavých plynů v obytných budovách - Návod pro výběr, instalaci, použití a údržbu.**

Norma ČSN EN 50244 má poskytnout návod pro instalaci detektorů hořlavých plynů v obytných budovách, jejich výběr, použití a údržbu. Je rovněž zaměřena na kohokoliv, kdo může dodávat detektory plynů jejich následnou instalaci kompetentní osobou podle národních předpisů tak, aby poskytnuté rady odpovídaly dobré technické praxi.

## Detekce a analýza plynů / Legislativa / Zákony a prováděcí předpisy

### Zákony a prováděcí předpisy

Přehled zákonů, nařízení vlády a vyhlášek České republiky z oblasti detekce plynů:

**Nařízení vlády č. 361/2007 Sb.**, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci (nahrazuje NV č. 178/2001 Sb.).

**Nařízení vlády č. 406/2004 Sb.** o bližších požadavcích na zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v prostředí s nebezpečím výbuchu.

**Vyhláška 6/2003 Sb.** upravující limity koncentrací vybraných plynů ve vnitřím prostředí staveb

**Zákon č. 59/2006 Sb.** o prevenci závažných havárií způsobených vybranými nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými přípravky a o změně zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a zákona č. 320/2002 Sb., o změně a zrušení některých zákonů v souvislosti s ukončením činnosti okresních úřadů, ve znění pozdějších předpisů, (zákon o prevenci závažných havárií).

**Zákon č. 262/2006 Sb.** zákoník práce.



# Senzory chemických látek: Vlastnosti plynů

Tabulka s **nejběžnějšími plyny** a některými daty, jako je název, molekulový vzorec, CAS číslo, dolní mez výbušnosti a nejběžnější vlastnosti.

Název plynu	Vzorec	CAS	DMV % obj.	Vlastnosti
Amoniak (čpavek)	NH <sub>3</sub>	7664-41-7	15	bezbarvý, čpavý zápach
<a href="#">Arsenovodík (arsan)</a>	AsH <sub>3</sub>	7784-42-1	x	bezbarvý, může mít zápach po česneku nebo rybě
<a href="#">Bróm</a>	Br <sub>2</sub>	7726-95-6	x	odpařující se červeno hnědá kapalina, s čpavým zápachem
Diboran	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	19287-45-7	x	bezbarvý
Ethylenoxid (oxiran)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	75-21-8	2,6	bezbarvý hořlavý plyn příjemné sladké vůně
Fluor	F <sub>2</sub>	7782-41-4	x	zelenožlutý plyn, velmi reaktivní
Fluorovodík	HF	7664-39-3	x	vodný roztok fluorovodíku, bezbarvý, dýmající, silně leptající
Fosfan	PH <sub>3</sub>	7803-51-2	x	bezbarvý, bez zápachu, typický zápach technického fosfanu je po rybině nebo česneku a je způsoben nečistotami
<a href="#">Chlór</a>	Cl <sub>2</sub>	7782-50-5	x	žluté zbarvení, zápach po dezinfekci
Kyanovodík	HCN	74-90-8	5,4	bezbarvý plyn nebo světle modrá kapalina, intenzivní pach hořkých mandlí
Kyslík	O <sub>2</sub>	07782-44-7	x	bezbarvý, bez zápachu
Metan	CH <sub>4</sub>	74-82-8	4,4	bezbarvý, bez zápachu
Oxid dusičitý	NO <sub>2</sub>	10544-72-6	x	žlutohnědá kapalina, červenohnědý plyn
Oxid dusnatý	NO	10102-43-9	x	bezbarvý, paramagnetický, za přítomnosti vlhkosti leptající
<a href="#">Oxid chloričitý</a>	ClO <sub>2</sub>	10049-04-4	x	oranžový plyn
Oxid siřičitý	SO <sub>2</sub>	7446-09-5	x	bezbarvý, štiplavě páchnoucí
Oxid uhličitý	CO <sub>2</sub>	124-38-9	x	bezbarvý, bez zápachu (ve vyšších koncentracích je cítit sodová voda)
Oxid uhelnatý	CO	630-08-0	10,9 (při 18°C)	bezbarvý, bez zápachu
Sulfan (sirovodík)	H <sub>2</sub> S	7783-06-4	4,0	bezbarvý, zápach po zkažených vejcích
Vodík	H <sub>2</sub>	1333-74-0	4,0	bezbarvý, bez zápachu



1. Chemické senzory se změnou vodivosti (chemoodpor), TGS: Nakreslete a vysvětlete princip činnosti, elektronické zapojení pro vyhodnocování informace
2. Chemické senzory se změnou vodivosti – tenkovrstvové: Nakreslete a vysvětlete princip a konstrukční uspořádání
3. Chemokapacitory (Senzory se změnou kapacity): nakreslete a vysvětlete princip činnosti
4. Chemodiody: nakreslete a vysvětlete princip činnosti
5. Chemotranzistor MOS: nakreslete a vysvětlete princip činnosti, princip vyhodnocování informace, příklad struktury GASFET
6. Gravimetrické senzory chemických látek-piezoelektrické hmotnostní: Nakreslete a vysvětlete princip činnosti
7. Gravimetrické senzory chemických látek-SAW hmotnostní: Nakreslete a vysvětlete princip činnosti

