

Molekulární dioda

Návrh molekulární diody

První teoretické studie návrhu molekulární struktury, která by obsahovala p-n přechod (a vykazovala tedy usměrňující účinky), se objevily v 70. letech. Od té doby se objevuje označení "molekulární dioda".

Je to vlastně počátek přístupu bottom-up.

Poznámka:

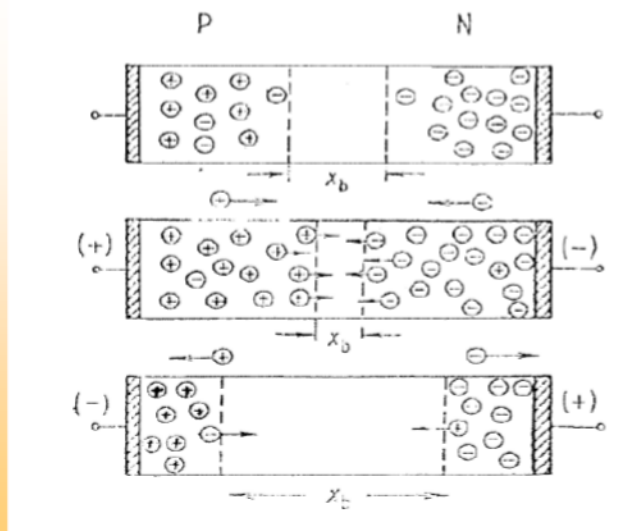
Usměrňující schopnost polovodičové diody (viz obrázky) je založená na existenci p-n přechodu. Její voltampérová charakteristika není symetrická podle počátku.

Přechod p-n:

a) bez
přiloženého
napětí

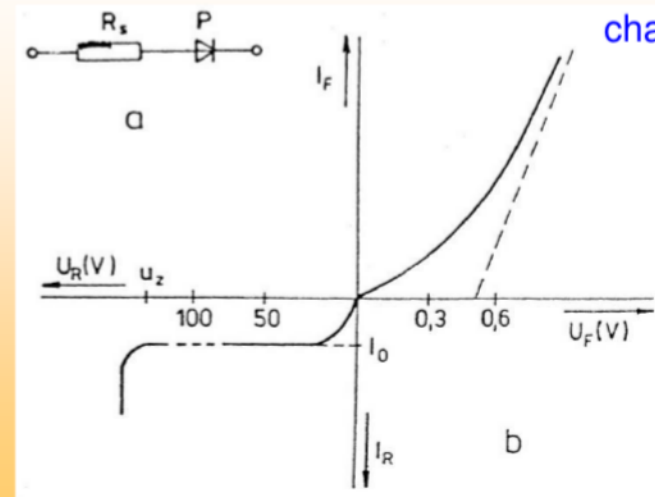
b) propustně
polarizovaný

c) závěrně
polarizovaný



Přechod p-n:

voltampérová
charakteristika



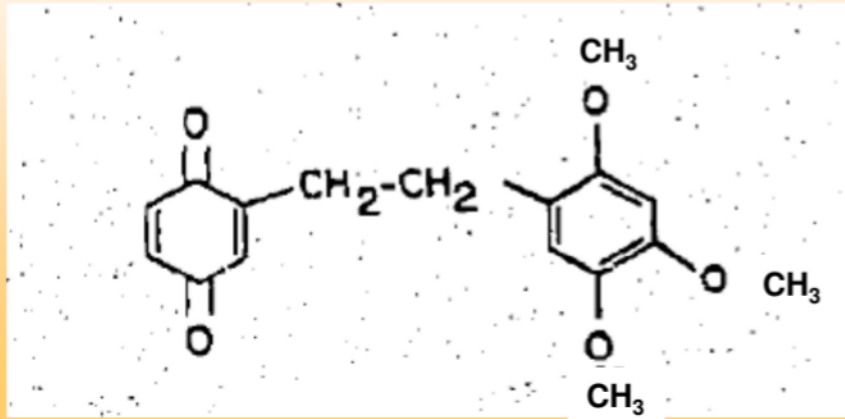
Návrh molekulární diody

Usměrňující molekulární struktura by tedy měla obsahovat **část s deficitem π -elektronů (p-typ)** a **část s přebytkem π -elektronů (n-typ)**, které jsou navzájem spojené pouze "izolační" jednoduchou vazbou σ .

Poznámka:

V molekulách se na přenosu náboje mohou podílet pouze polarizovatelné vazby π (v násobných vazbách), kdežto vazby σ určují stavbu (skelet) molekuly, ale k její vodivosti nepřispívají.

Jako nejjednodušší model molekulové diody byla navržena **struktura hemichinonu** obsahující dva aromatické cykly (v čem je jejich výhodnost?) - v jednom jsou substituenty, které odčerpávají elektronovou hustotu (vlevo) a ve druhém (vpravo) substituenty, které ji zvyšují.

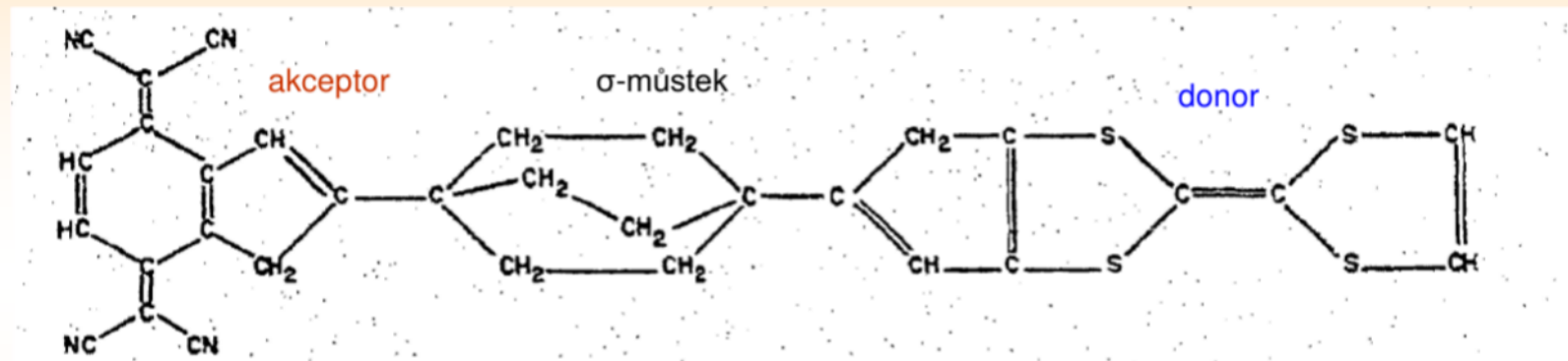


Strukturní vzorec molekuly hemichinonu.



Návrh molekulární diody

Jiná molekula s přechodem p-n: **v levé části tetrakyanochinodimethan (TCNQ)**, uprostřed jsou jednoduché vazby - zábrana přímé interakce donoru s akceptorem, **vpravo tetrathiofulvalen (TTF)**.

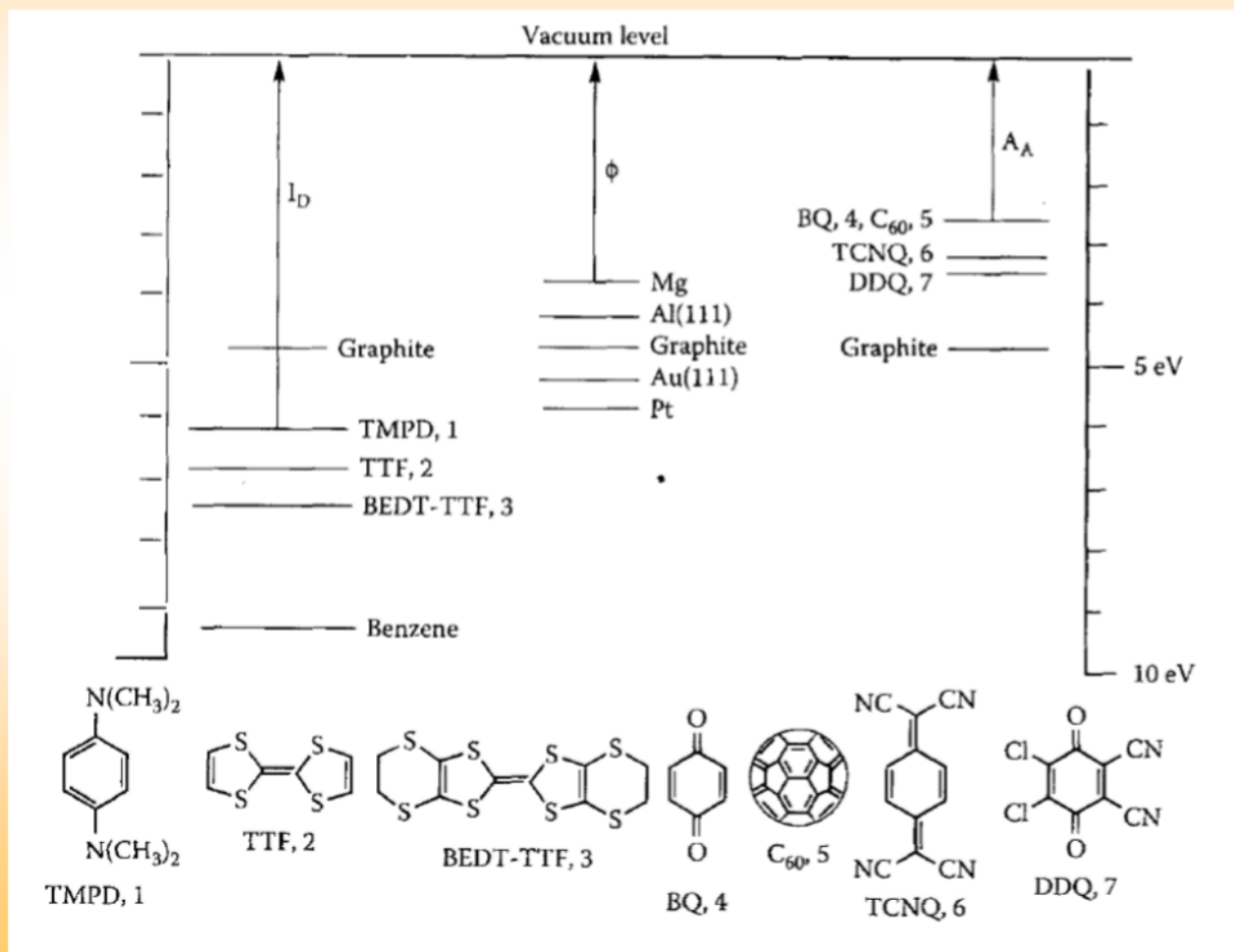


Protože je molekula poměrně složitá, musí obsahovat trojitý σ -můstek, aby v důsledku ohybů vazeb $-\text{CH}_2-$ zůstávaly akceptor a donor dostatečně vzdáleny.

Stavební kameny molekulárních diod

Poznámka:

Molekuly organických látek v základním stavu volně nosiče náboje neobsahují - ty musí být teprve vytvořeny ionizací - akceptor přitom e^- přijme, donor e^- uvolní.

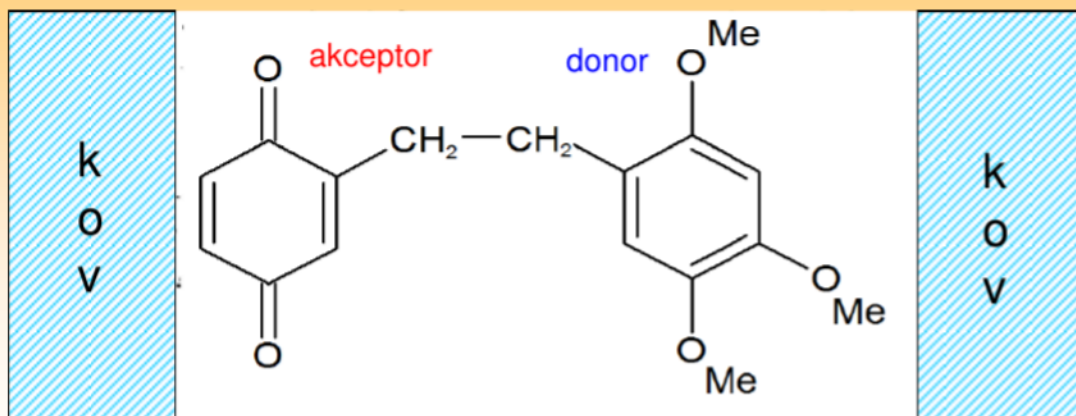


jednoelektronové donory (typ n) a jejich ionizační potenciály (vlevo)

kontaktní kovy a jejich výstupní práce elektronu (uprostřed)

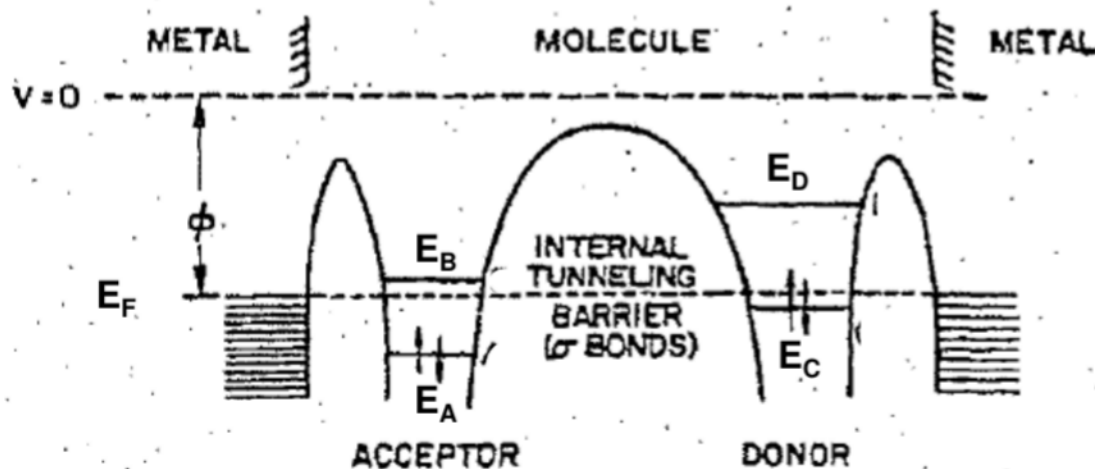
jednoelektronové akceptory (typ p) a jejich elektronová afinita (vpravo)

Kontaktování molekulárních diod



Poznámka:

Každá elektronická součástka musí mít minimálně dva kontakty pro zapojení do obvodu - pro kontaktování organiky jsou vhodné kovy s nízkou výstupní prací.



Pásový model struktury kov - hemichinon - kov.

Pásový model struktury *kov - molekulární dioda - kov*

Poznámka:

Bez vnějšího vloženého napětí je Fermiho mez ve všech částech stejně vysoko (viz předchozí snímek).

Ve struktuře jsou tři energetické bariéry: na obou rozhraních mezi kovem a molekulou a navíc energetická bariéra uvnitř molekuly odpovídající oblasti výskytu σ -vazeb.

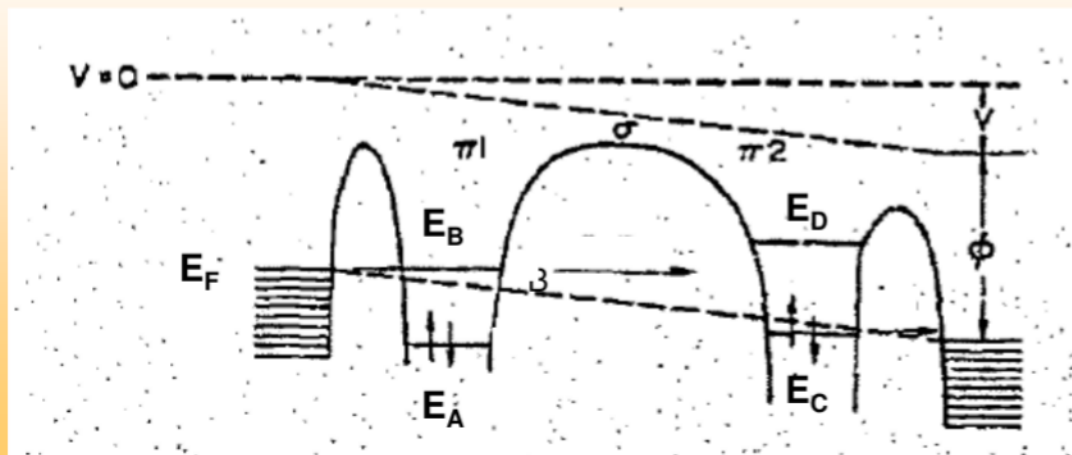
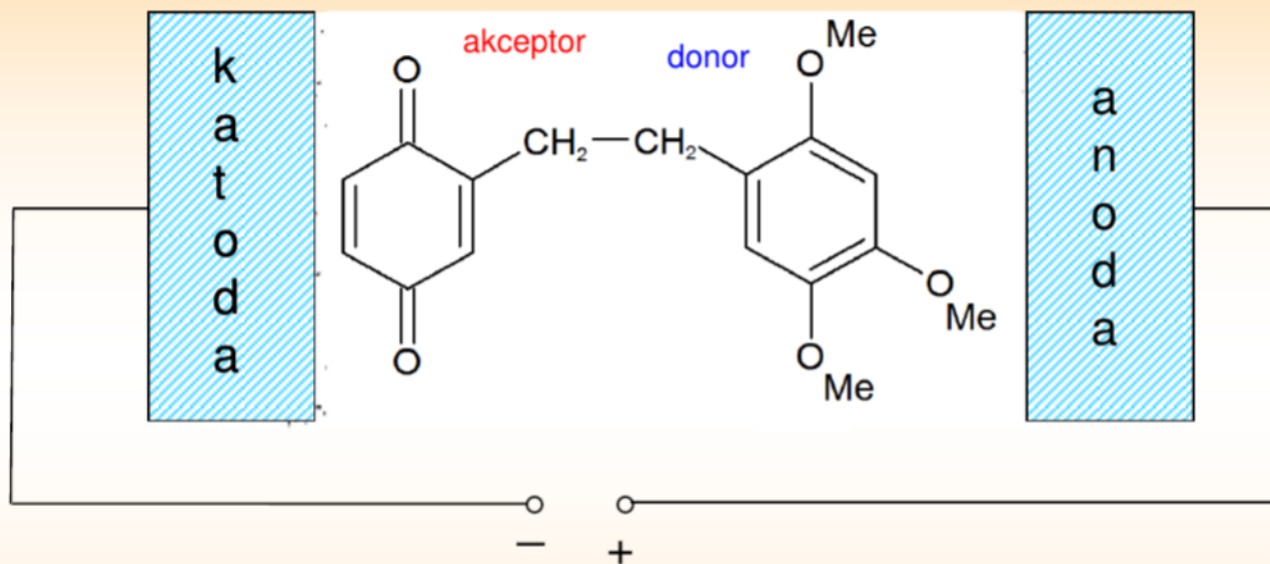
Podmínky vedení proudu strukturou:

- 1) alespoň částečně prázdná energetická hladina E_B akceptoru
- 2) alespoň částečně zaplněná hladina E_C donoru
- 3) platí vztah $E_B > E_C$

Energetické bariéry mohou být překonány tunelováním elektronů (pokud jsou k tomu splněny podmínky).

Propustná polarizace

Nakontaktovaná molekula hemichinonu při propustné polarizaci - proud elektronů teče zleva doprava.



Pásový model struktury
elektroda - hemichinon
- elektroda v propustné
polarizaci.

Propustná polarizace

Poznámka:

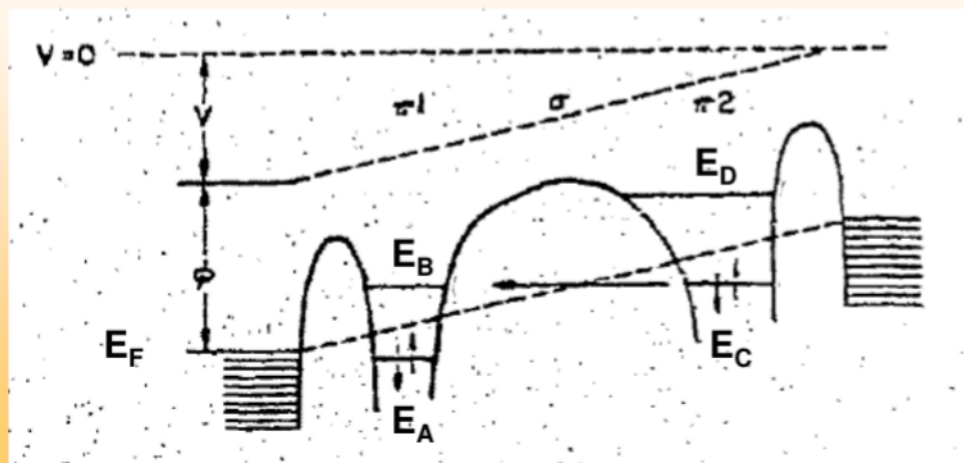
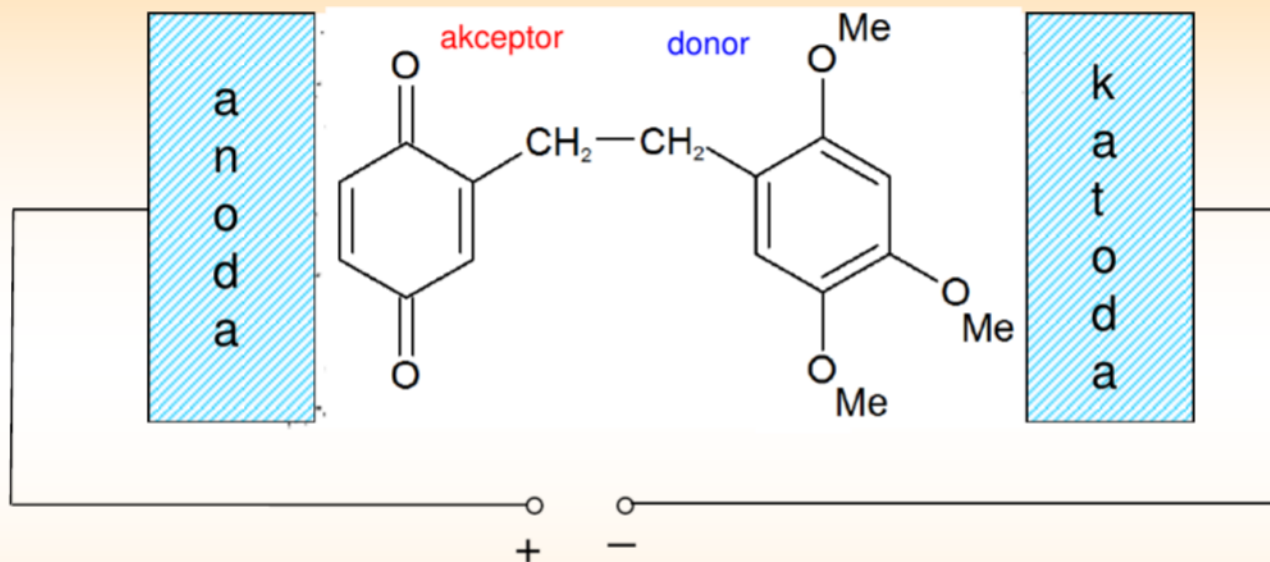
Po přiložení vnějšího napětí se energetické hladiny v pásovém diagramu nakloní: směrem nahoru při vložení záporného potenciálu a směrem dolů při vložení kladného potenciálu (viz předchozí snímek).

Mechanismus vedení proudu v propustném směru proběhne ve třech krocích:

- 1) akceptor přijme elektron od katody - podmínka: akceptorová volná hladina E_B energeticky klesne pod úroveň Fermiho meze v katodě
- 2) donor odevzdá elektron anodě - podmínka: donorová obsazená hladina E_C energeticky stoupne nad úroveň Fermiho meze v anodě
- 3) elektron přejde od akceptoru k donoru tj. nastane přenos elektronu tunelováním uvnitř molekuly z nyní obsazené akceptorové hladiny E_B do nyní volné pozice E_C u donoru - podmínkou pro tunelování je dostatečná energetická blízkost hladin E_B a E_C .

Závěrná polarizace

Nakontaktovaná molekula hemichinonu při závěrné polarizaci - proud elektronů má téci zprava doleva.



Pásový model struktury
elektroda - hemichinon
- elektroda v závěrné
polarizaci.

Závěrná polarizace

Mechanismus vedení proudu v závěrném směru proběhne rovněž ve třech krocích:

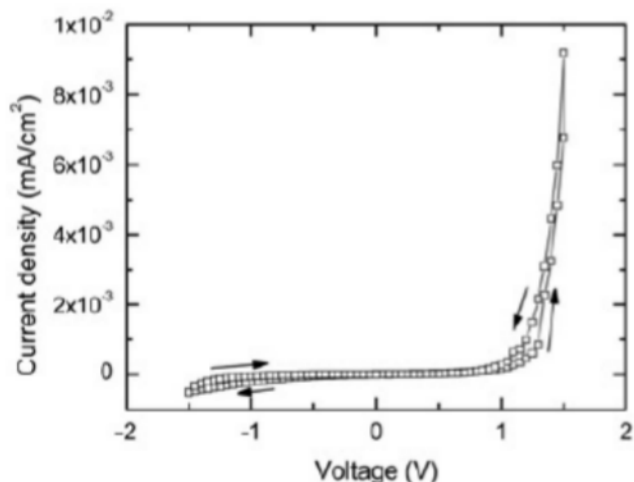
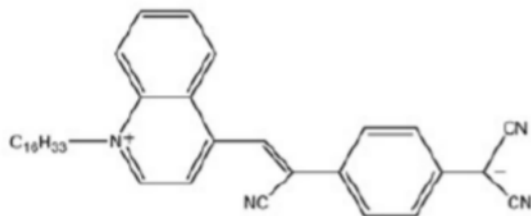
- 1) elektron přejde uvnitř molekuly tunelováním od donoru k akceptoru - podmínka: aby byl tento proces nevratný, musí platit $E_C > E_B$; k tomu je potřeba přiložit relativně velké vnější napětí
- 2) akceptor odevzdá tento elektron z hladiny E_B anodě
- 3) katoda doplní donoru elektron, který mu chyběl na hladině E_C .

Aby se tu mohl uskutečnit krok 1), musí mít závěrné napětí v absolutní hodnotě značně větší velikost než napětí propustné.



Molekula se chová jako usměrňovač.

Voltampérová charakteristika molekulární diody



Strukturní vzorec (nahore) a experimentálně nalezená V-A charakteristika (dole) jedné z molekulárních diod.

V-A charakteristiky molekulárních diod jsou nesymetrické podle počátku. Molekuly se chovají jako usměrňovače.

K nesymetrii V-A charakteristik přispívá také nesymetrie struktury molekul - v tomto případě "dlouhý" alkylový řetězec.

Organické materiály pro fotovoltaiku

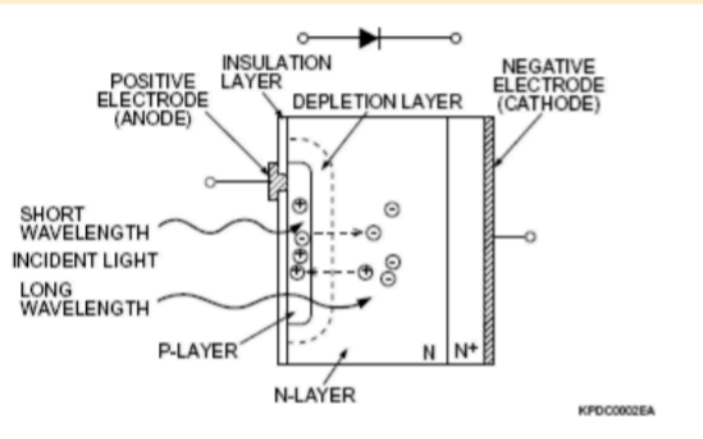
Konvenční fotodiody z anorganických polovodičů



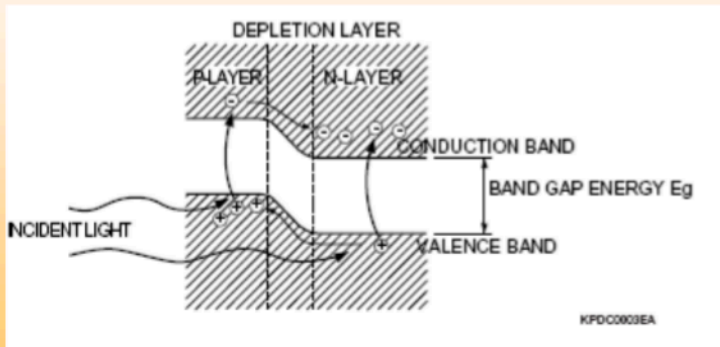
schematická značka

Fotodiody - polovodičová dioda upravená tak, aby do oblasti p-n přechodu pronikalo záření.

Někdy je mezi oblastmi p a n ještě vrstva intrinzického - minimálně dotovaného polovodiče - s vysokou rezistivitou - PIN dioda.



průřez strukturou p-n (p-i-n) fotodiody



pásová struktura - stav bez připojeného vnějšího napětí - fotovoltaický režim

Princip činnosti - vnitřní fotoelektrický jev - fotony o energii vyšší než ΔE_g vyvolají v oblasti přechodu p-n excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu - tím vznikne pár elektron-díra.

Obrázek: [wikipwdia.org](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photodiode_symbol.svg)

Fotodioda - princip činnosti

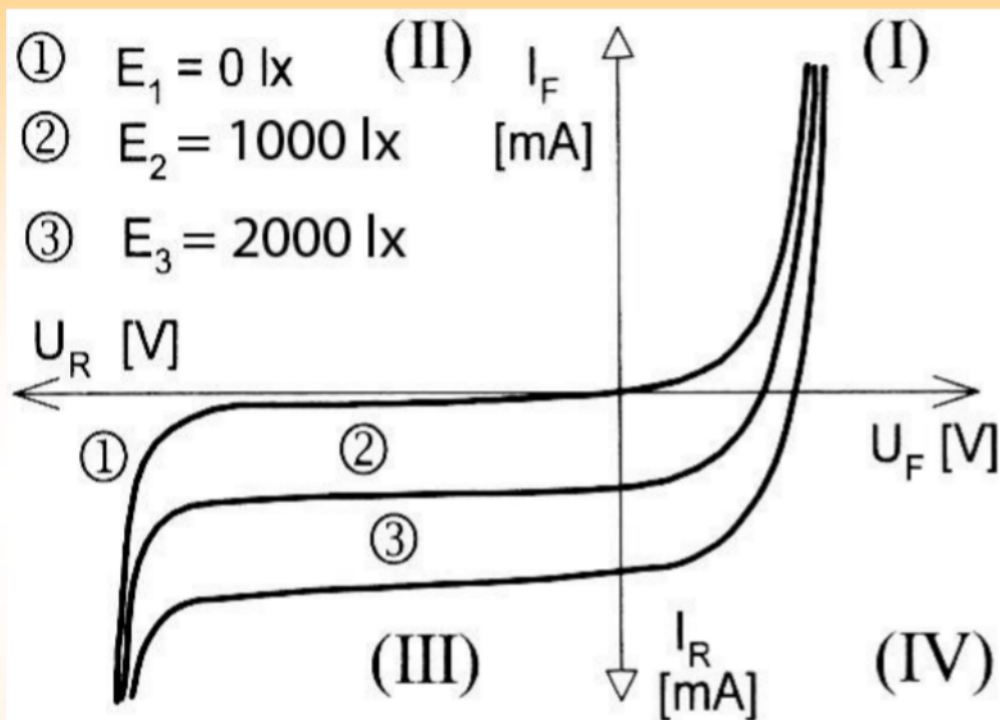
Vygenerovaný pár elektron-díra by mohl snadno zase rekombinovat, pokud by nedošlo k rychlé separaci obou nosičů náboje.

Separace probíhá:

a) bez přiloženého vnějšího napětí ve vnitřním elektrickém poli, které se nachází ve vyprázdněné oblasti v okolí přechodu p-n - **fotovoltaický režim** (jako ve slunečním článku); v důsledku toho se nabíjí p-typ polovodiče kladně a n-typ záporně; páry vzniklé mimo přechod p-n se v tomto režimu neuplatní

b) při přiložení vnějšího napětí v závěrné polarizaci - **fotovodivostní režim**; čím větší závěrné napětí se vloží (typicky u diod PIN), tím kratší je doba odezvy - lze dosáhnout až 10^{-12} s; páry vzniklé mimo přechod p-n se mohou uplatnit, ovšem ten nosič, který je v dané oblasti minoritní, s vysokou pravděpodobností rekombinačně zanikne

Fotodioda - voltampérová charakteristika



ve IV. kvadrantu - tzv. **fotovoltaiický režim** (bez připojení k vnějšímu zdroji)
- chová se sama jako zdroj elektrické energie (využívá se ve slunečním článku) - aktivní součástka

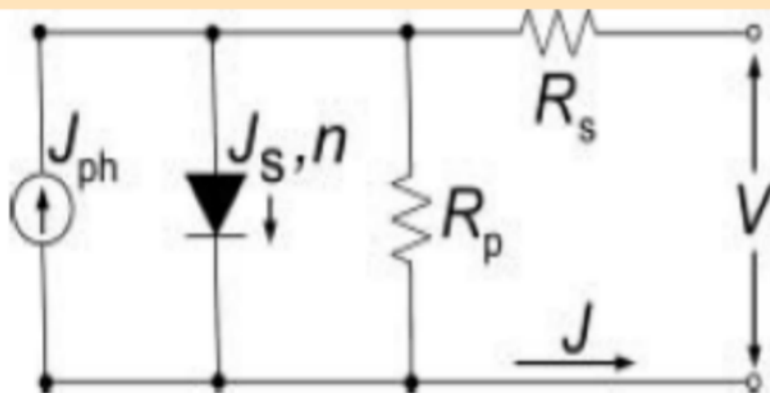
V-A charakteristika
neosvětlené fotodiody je
stejná, jako u "klasické"
diody - případ 1

při osvětlení výrazně vzrůstá
proud v závěrném směru -
případy 2,3

ve III. kvadrantu - tzv.
fotovodivostní režim (při
závěrné polarizaci vnějším
zdrojem - chová se jako
rezistor citlivý na světlo -
pasivní součástka

Fotodioda jako fotovoltaiický článek

- náhradní obvod



J_{ph} - elektrony a díry po disociaci páru na přechodu p-n se formálně chovají jako zdroj fotoproudu (uplatňuje se pouze při osvětlení)

J_s – saturační proud v závěrném směru (maximální hodnota proudu ve 3. kvadrantu)

n - činitel ideality diody

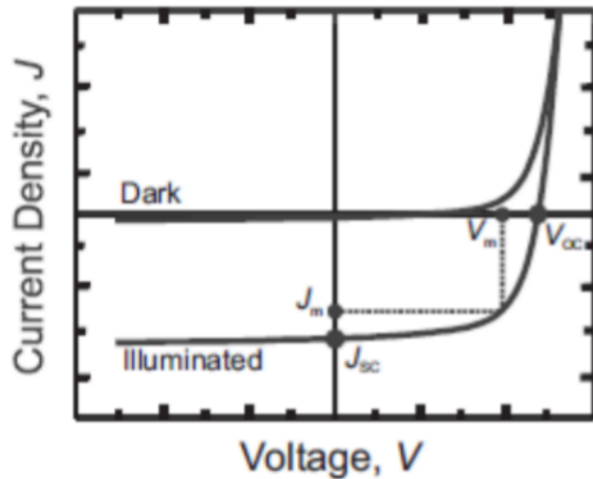
R_s, R_p – vnitřní odpor (paralelní svod) článku

V, J – odebírané napětí resp. proudová hustota – v pracovní oblasti (IV. kvadrant) je kladný pól nahoře.

$$J = \frac{R_p}{R_s + R_p} \left[J_s \left\{ \exp \left(\frac{e(V - JR_s)}{nkT} \right) - 1 \right\} + \frac{V}{R_p} - J_{ph}(V) \right]$$

Schockleyho rovnice pro proud odebíraný z reálného fotočlánku

Fotodioda jako fotovoltaiický článek



Voltampérová charakteristika fotovoltaiického článku (za tmy i osvětleného) s vyznačením parametrů podstatných pro provoz:

V_{oc} – napětí naprázdno (maximální napětí, které lze z článku získat); je dáno především šířkou ΔE_g polovodiče

J_{sc} – proud nakrátko (maximální proud, který lze z článku získat)

J_m a V_m – optimální pracovní bod článku

v technických specifikacích se často uvádí tzv. fill faktor (FF)

$$FF = J_m V_m / V_{oc} J_{sc}$$

celková kvantová účinnost fotovoltaiického článku:

$$\eta_p = J_m V_m / P_0$$

kde P_0 je dopadající zářivý výkon

Fillfaktory a kvantové účinnosti fotovoltaických článků

Device configuration	Fill-factor	Efficiency (%)
N/A	N/A	12 (certified)
ITO/CuPc/CuPc:C ₆₀ /C ₆₀ /PTCBI/Ag/m-MTDATA/CuPc/CuPc:C ₆₀ /C ₆₀ /BCP/Ag	0.54	5.5
ITO/PEDOT:PSS/DCAO3TSi:PC61BM/LiF/Al	0.64	5.8
ITO/SubPc/C ₆₀ /BCP/Al	0.57	2.1
ITO/MoO ₃ /P3HT:IC ₇₀ BA/Ca/Al	0.74	6.7
ITO/PFN/PTB7:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Al	0.70	9.2
ITO/TiPD/PBDTTTC:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	0.65	7.4
ITO/PEDOT:PSS/PBnDTDTffBT:PC ₆₁ BM/Ca/Al	0.61	7.2
ITO/ZnO-PVP/PDTS-TPD:PC ₇₁ BM/MoO ₃ /Ag	0.67	8.5
ITO/PEDOT:PSS/PIDT-phanQ:PC ₇₁ BM/C ₆₀ -bis/Ag	0.61	6.2
ITO/MoO ₃ /SubPc/FSubPc/C ₆₀ /BCP/Ag	0.54	4
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:99'BF/PBD/BHJ/Al	0.40	2
ITO/PEDOT:PSS/POPTor GRIMP3HT/EV-BT/LiF/Al	0.40	1.4

Architektura (vlevo), fillfaktor (uprostřed) a kvantová účinnost (vpravo)
vybraných solárních článků – první řádek reprezentuje výrobek firmy Heliatek



Historie kvantové účinnosti:

$\eta_p = 0,01\%$ - 1977 – homogenní mat. se dvěma antisériovými Schott. kontakty

$\eta_p = 0,95\%$ - 1986 – první donor-akceptorový organický heteropřechod

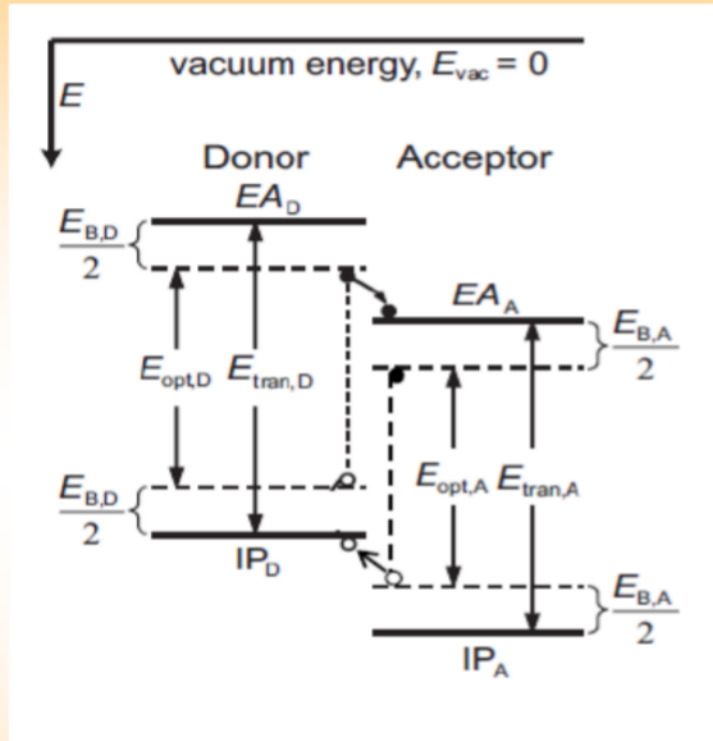
$\eta_p = 12 - 15\%$ - současné komerčně používané systémy

$\eta_p = 35\%$ - fotosyntéza

Fotovoltaický článek z organiky – co je jinak ?

- zatímco u přímých anorganických polovodičů vzniknou při absorpci fotonu vhodné vlnové délky rovnou páry elektron-díra, u organických materiálů vzniká coulombicky vázaný exciton, který je teprve nutné disociovat
- disociaci excitonu nelze provádět vnějším elektrickým polem; i při vysokých intenzitách pole by byla kvantová účinnost zanedbatelná
- disociace proto probíhá vnitřním elektrickým polem na heteropřechodu (heterojunction HJ) – viz dále
- další těžkostí je, že střední difúzní délka excitonu je většinou $L_D < 40$ nm, ve větší vzdálenosti exciton s vysokou pravděpodobností zanikne
- ani vzniklý elektron, respektive díra nemohou putovat materiálem daleko, je nutné zachytit je na blízké elektrodě – musí být malá energetická bariéra mezi sběrnou elektrodou a materiálem

Fotovoltaický článek z organiky – co je jinak ?



Pásový diagram heteropřechodu mezi organickým donorem a akceptorem se schematicky vyznačenou disociací excitonu

IP – energetická úroveň horní hrany HOMO

EA – energetická úroveň dolní hrany LUMO

----- čárkovaně vyznačený optický gap
 ————— plnou čarou transportní gap

Podmínky efektivního fungování heteropřechodu:

$$E_{B,D} < EA_A - EA_D$$

$$E_{B,A} < IP_A - IP_D$$

Elektromotorické napětí článku (napětí naprázdno):

$$V_{oc} = (EA_A - IP_D) / e$$

Parametry organických materiálů

Material ^a	IP (eV) ^b	EA (eV) ^c	E_{opt} (eV)	μ (cm ² /Vs)	L_D (nm)
C ₆₀	6.2 ^[77]	3.6 ^[77]	1.8	5.1×10^{-2} ^[78]	40 ± 5 ^[20]
CuPc	5.2 ^[79]	3.2 ^[79]	1.7	7.4×10^{-4} ^[78]	10 ± 3 ^[20]
NPD	5.5 ^[79]	1.7 ^[79]	3.1	3.0×10^{-4} ^[80]	12 ± 2 ^[81]
Pentacene	5.1 ^[79]	3.0 ^[79]	1.9	1.5×10^{-1} ^[82]	65 ± 16 ^[83]
PTCBI	6.2 ^[79]	3.6 ^[79]	1.7	2.4×10^{-6} ^[78]	3 ± 0.3 ^[20]

^a CuPc = copper phthalocyanine, NPD = *N,N'*-di-1-naphthyl-*N,N'*-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine, and PTCBI = 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bisbenzimidazole.

^b Measured with ultraviolet photoemission spectroscopy with an error of ± 0.1 eV.

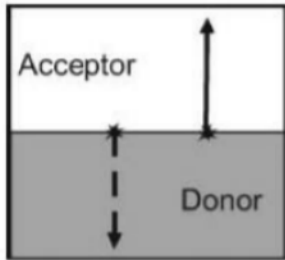
^c Measured with inverse photoemission spectroscopy with an error of ± 0.5 eV.

Parametry do pásového schématu
(viz předchozí snímek) u
některých používaných materiálů

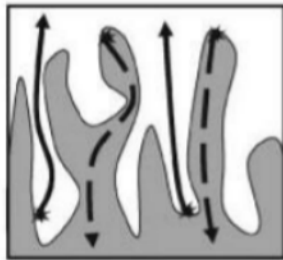
Základní výhody organických materiálů:

- flexibilita chemického složení – možnost „šít parametry na míru“
- laciná technologie nanášení – mokrou cestou bez vakuových procesů
- možnost nanášet na ohebné substráty
- snadná tvorba kompozitů s anorganickými příměsemi.

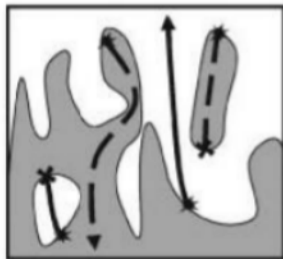
Různé architektury heteropřechodu z organiky



(a)



(b)

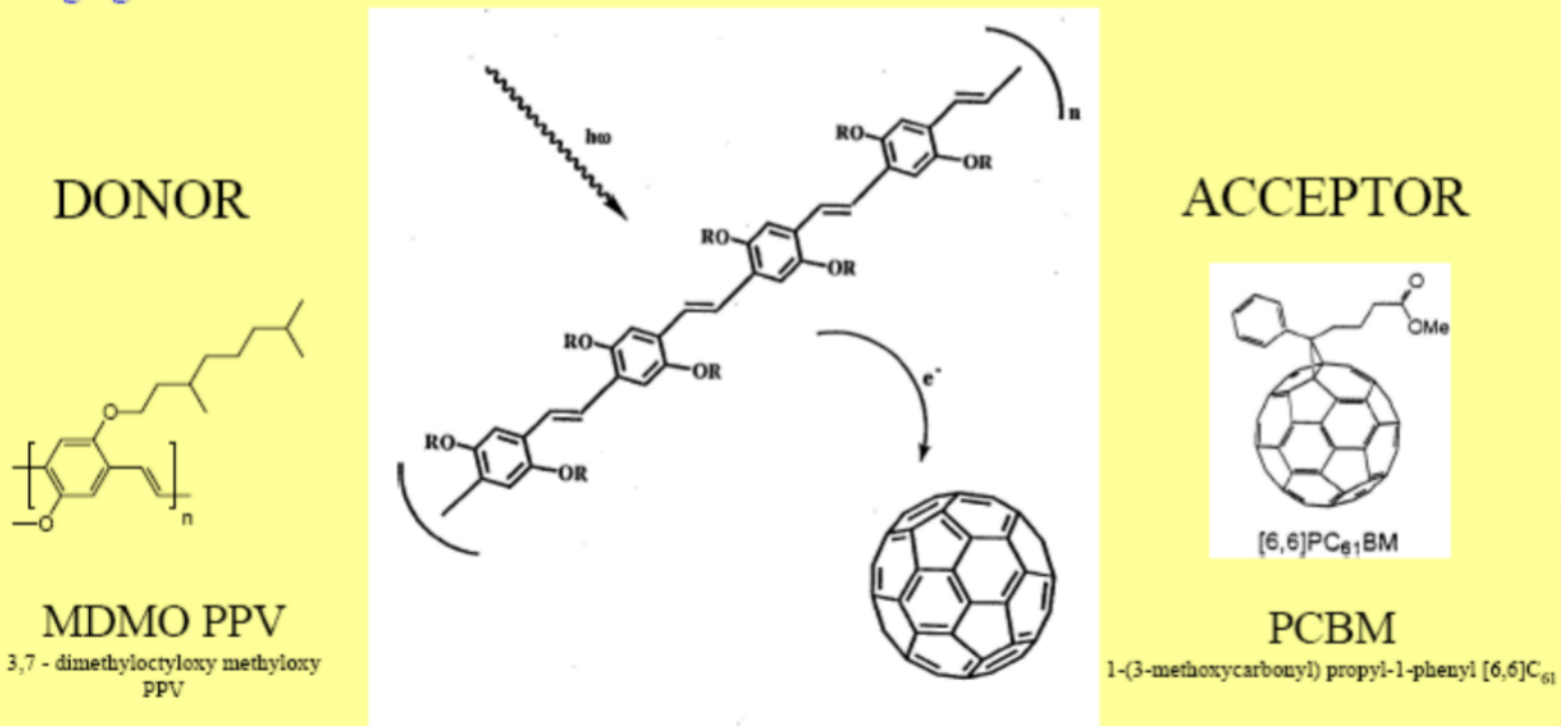


(c)

- (a) „plochý“ heteropřechod na rozhraní tenkých vrstev donoru a akceptoru – nízká kvantová účinnost
- (b) optimální bulkový heteropřechod (BHJ Bulk Heterojunction) – fáze jsou dokonale odloučené a excitony to nemají daleko k rozhraní
- (c) špatný případ bulkového heteropřechodu – elektrony resp. díry vzniklé v izolovaných oblastech s vysokou pravděpodobností rekombinačně zaniknou

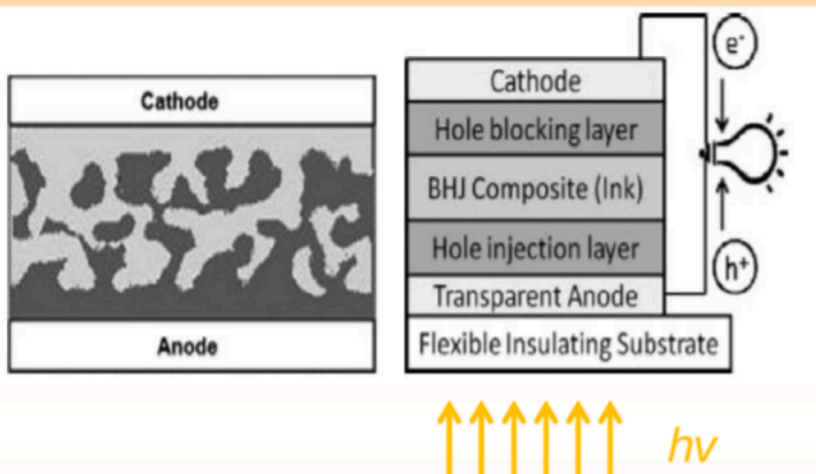
Heteropřechod v podobě kompozitu vodivého polymeru s fullerenem

An ultrafast **e⁻ transfer** occurs between Conjugated Polymer / Fullerene composites upon illumination. The transition time is less than 40 fs. The Internal Quantum efficiency of charge generation is therefore ~100%.

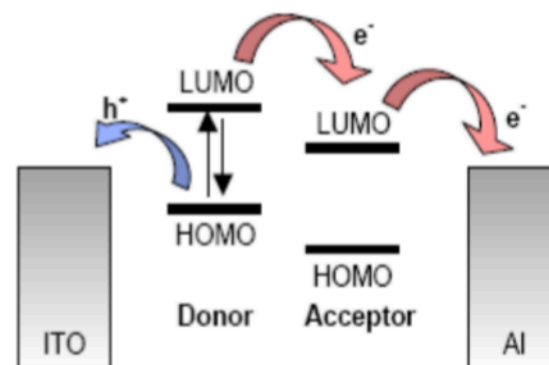


N. S. Sariciftci *et al.*, *Science* **258**, 1474 (1992)

Architektura fotovoltaického článku jako celku



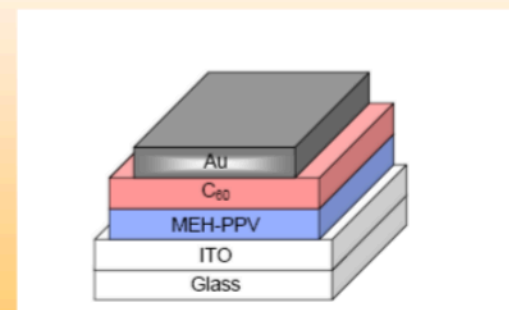
jiná architektura (bez BHJ)



Fotovoltaický článek s BHJ

- na strukturu dopadá sluneční záření zespoda přes transparentní izolační substrát a anodu
- světlem vygenerované excitony jsou disociovány v oblasti BHJ (detail vlevo)

Obrázek: wikipedia.org



↑↑↑↑↑↑↑ $h\nu$

Použitá literatura

- Lyshevski S.E. (editor): *Nano and molecular electronics*, CRC Press (2007).
- Buhro W.E., Colvin V.L.: *Semiconductor nanocrystals*, Nature Materials, vol. 2 (2003), str. 138 - 139.
- Epstein A.J.: *Electrical conductivity in conjugated polymers* in *Conductive polymers and plastics in industrial applications*, editor: L. Rupprecht, William Andrew Publishing (1999).
- Aviram A., Ratner M.A.: *Molecular rectifiers*, Chemical Physics Letters, Vol.29, No.2 (1974) 277- 283.
- Rand B.P, Genoe J., Heremans P., Poortmans J.: *Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 15 (2007) 659-676.

Tato přednáška vznikla za podpory



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Měření ac-parametrů chemirezistorů



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Měření stejnosměrné citlivosti

Stejnosměrná citlivost senzoru S_{dc} je definovaná vztahem:

$$S_{dc}(c_i, t_m) = R_{air}(t_m) / R_{gas}(c_i, t_m)$$

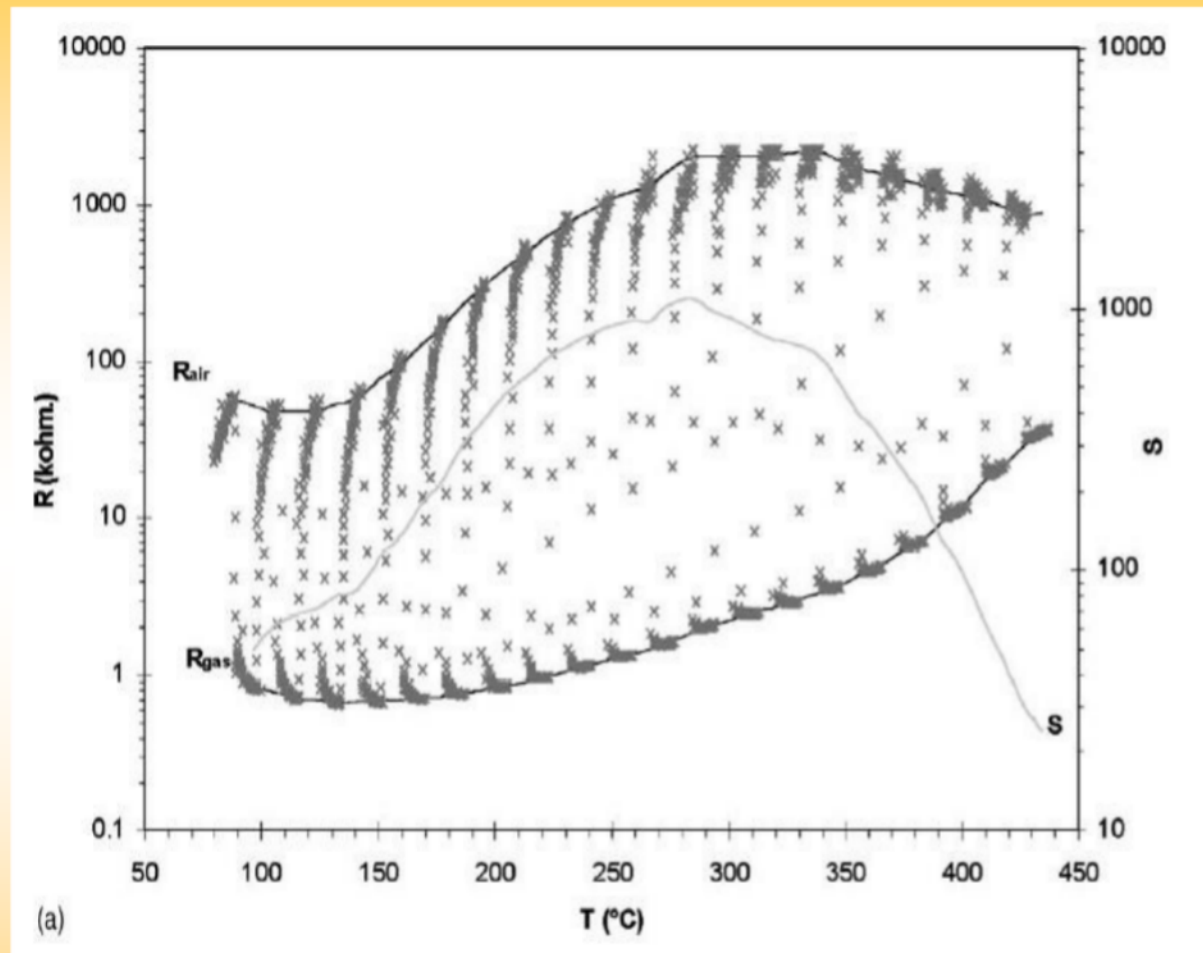
kde c_i je měřená koncentrace detekované látky a t_m teplota měření

Při měření konkrétního senzoru je potřeba prouzkoumat závislost S_{dc} jak na koncentraci, tak i na teplotě.

Jako první se zpravidla provádí měření tzv. "Metodou teplotního scanu" za těchto podmínek:

- průtočný systém s rychlostí průtoku plynu 30-50 ml/s
- teplota senzoru rovnoměrně roste s časem rychlostí cca 2°C/min
- počáteční teplota laboratorní, koncová 100°C (organic.vrstvy) - 550°C (anorganika)
- atmosféra periodicky přepíná z měřeného plynu na referenci a zpět

Závislost stejnosměrné citlivosti na teplotě



Získané údaje:

- závislost citlivosti na koncentraci
- teplota maxima citlivosti T_{max} (pozdější pracovní tepl.)
- dynamika odezvy (doba odezvy a zotavení)

Typický výstup Metody teplotního scanu - odpor senzoru R a jeho stejnosměrná citlivost S_{dc} při detekci 1000 ppm vodíku (na senzor se periodicky přivádí "čistý" vzduch a vzduch s obsahem 1000 ppm vodíku) v závislosti na teplotě.

Závislost stejnosměrné citlivosti na koncentraci

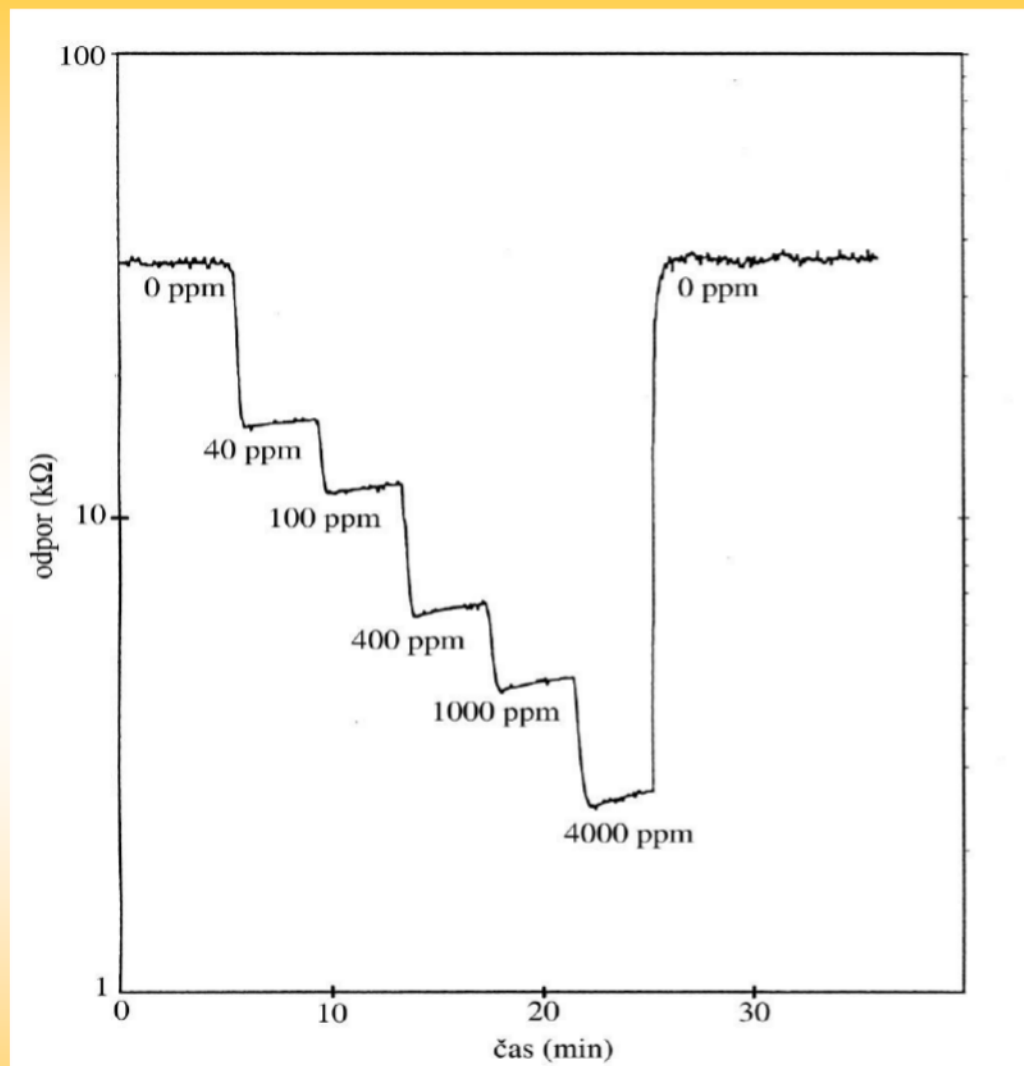
Metoda teplotního scanu poskytla mj. teplotu maximální citlivosti $T_{\max}$ a nyní se při této teplotě proměří **závislost citlivosti na koncentraci**:

- měření v neprůtočném systému - senzor je umístěný pod recipientem
- teplota senzoru konstantní - $T_{\max}$
- pomocí chromatografické stříkačky se postupně zvyšuje koncentrace detekovaného plynu
- další dávka se přidá teprve po ustálení odezvy

Tímto způsobem lze zjistit:

- závislost S_{dc} na koncentraci
- mez detekce daného plynu na senzoru
- vratnost odezvy senzoru - stabilitu baseline (odporu na "čistém" vzduchu)

Závislost stejnosměrné citlivosti na koncentraci



Odpor senzoru na bázi SnAcAc při různých koncentracích H₂ ($S_{dc} = 2.5$ pro 40 ppm H₂)

Mez detekce:

- závisí velice na reaktivitě plynu

ozón.....10 ppb

H₂ a páry alkoholů.....10 ppm

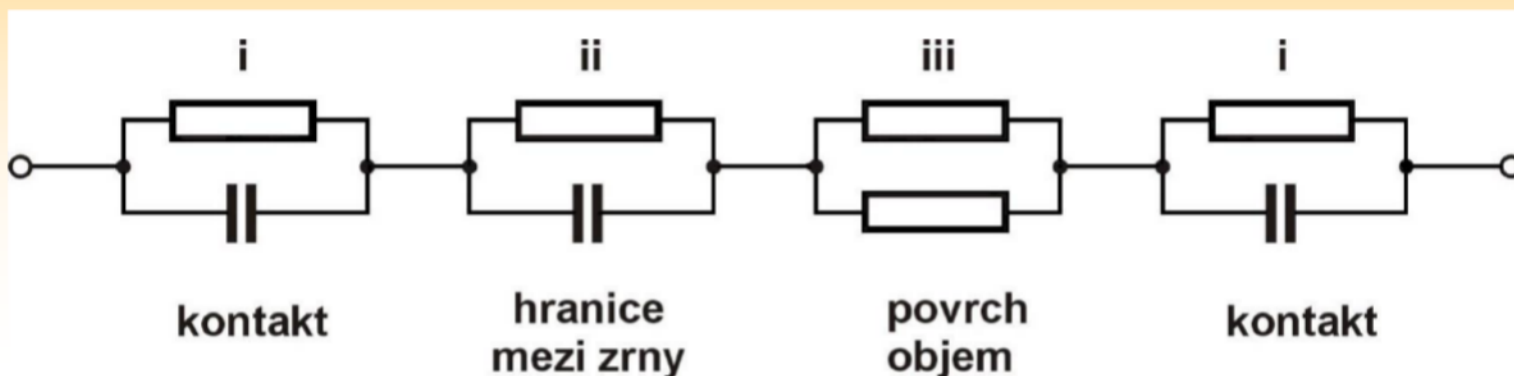
ethery.....100 ppm

alkany.....1000 ppm

- je ovlivněná schopností plynu sorbovat se na stěny aparatury (podle toho výběr konstrukčního materiálu)
- určitou roli hraje také šum při měření elektrického odporu senzorů (pokud R je řádu jednotek MΩ)

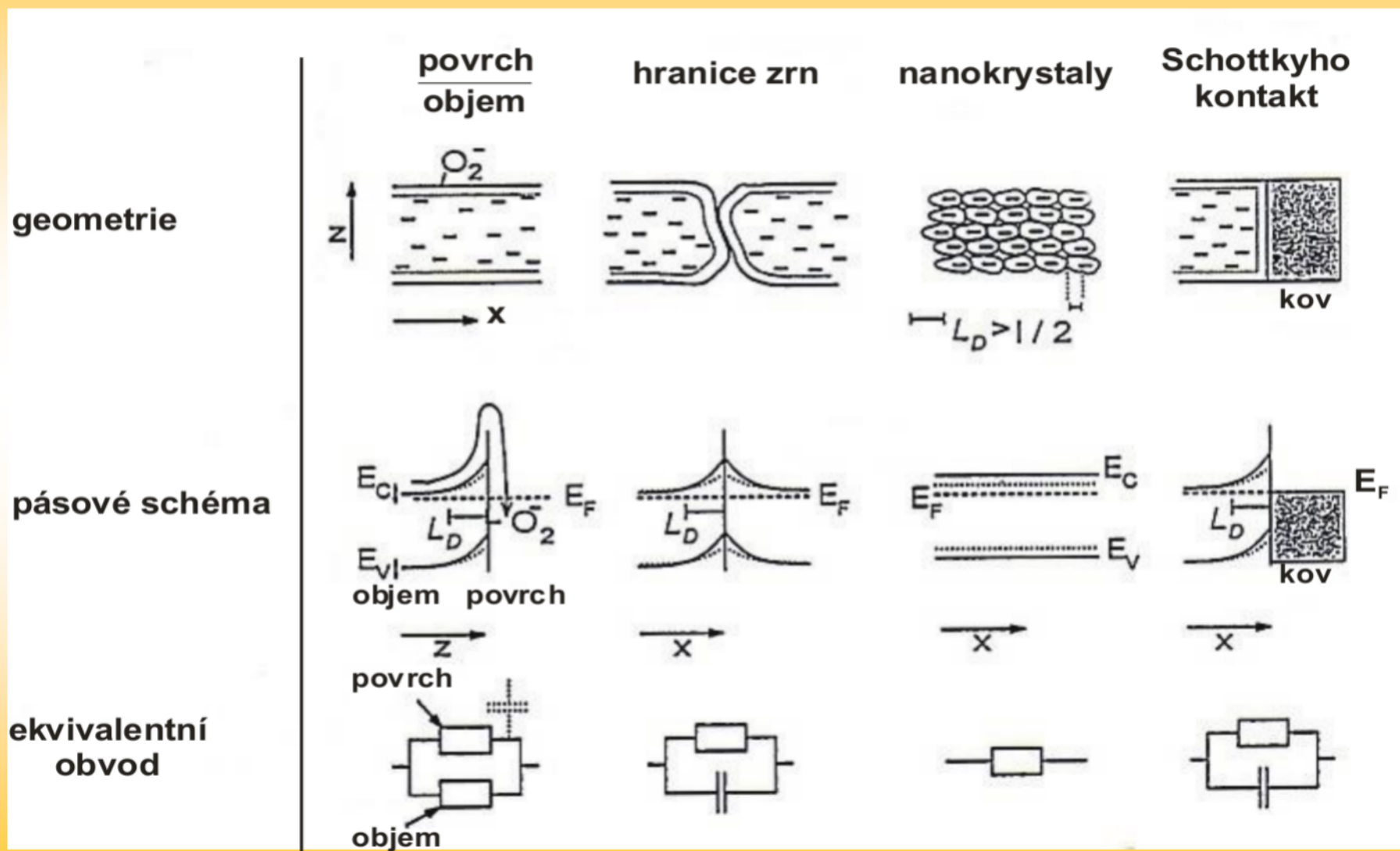
Ekvivalentní obvod senzoru

Podoba ekvivalentního obvodu senzoru s anorganickou aktivní vrstvou a Schottkyho kontakty na měrné elektrody



- (i) kontakty Pt-SnO₂ mají Schottkyho charakter pouze ve stavu as-deposited; zahřátím během aktivace senzoru se nevratně mění na ohmické
- (ii) na hranicích mezi zrny, která jsou větší než Debyova délka, vzniká vyprázdňená oblast a přechodová kapacita
- (iii) vzhledem k tloušťce aktivní vrstvy do 500 nm a její velké porositě dominuje vliv „povrchu“ nad vlivem „objemu“

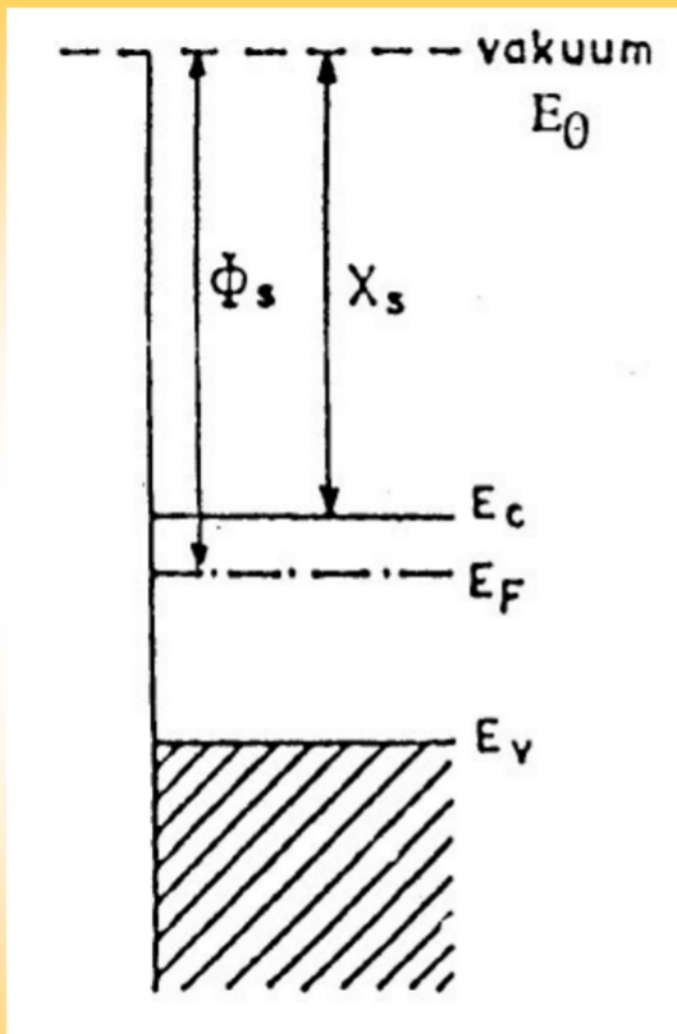
Vliv morfologie aktivní vrstvy na pásové schéma a podobu příspěvku do ekvivalentního obvodu*



*převzato z: Göppel W., Schierbaum K.D., *SnO₂ sensors – current status and future prospects*, Sensors and Actuators B, Vol. 26-27 (1995), str. 1-12

Přechod kov - polovodič

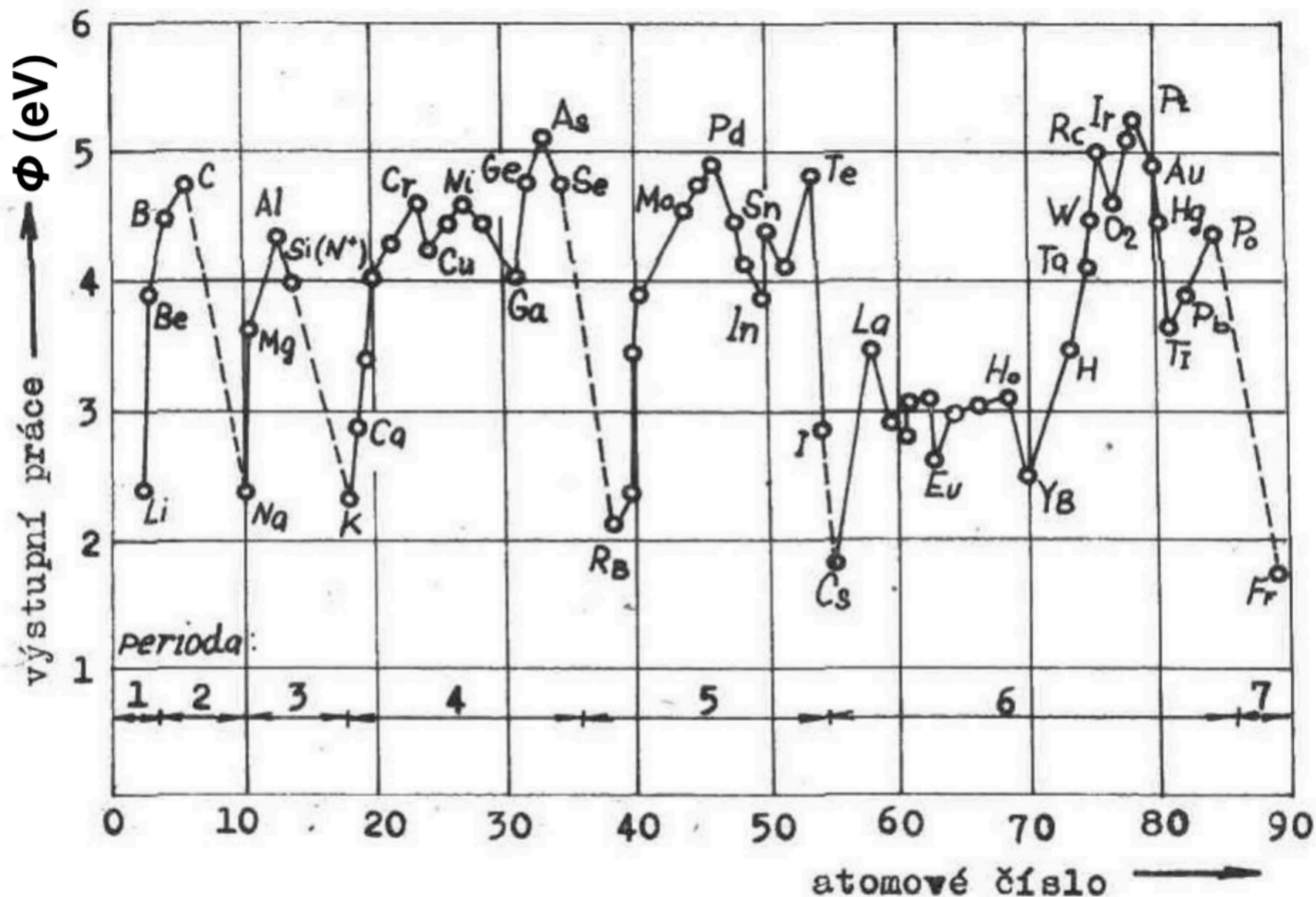
- experimentálně se zjistilo, že existují dvě extrémně odlišné podoby chování přechodu kov - polovodič: přechod s malým odporem a lineární V-A charakteristikou (ohmický kontakt) nebo výrazně usměrňující přechod (Schottkyho kontakt - viz předchozí slide)
- odlišnost od přechodu p-n: vzhledem k dobré vodivosti kovu se v něm nemůže vytvořit oblast prostorového náboje a tudíž se energetické pásy zakřivují vždy pouze na straně polovodiče
- vlastnosti konkrétního přechodu kov - polovodič (ohmický vs. Schottkyho) závisejí hlavně na relacích tzv. termodynamických výstupních prací kovu a polovodiče, tj. Φ_m a Φ_s



Definice termodynamické výstupní práce (Φ) a elektronové afinity (χ) u polovodiče

Veličiny charakt. přechod kov- polovodič

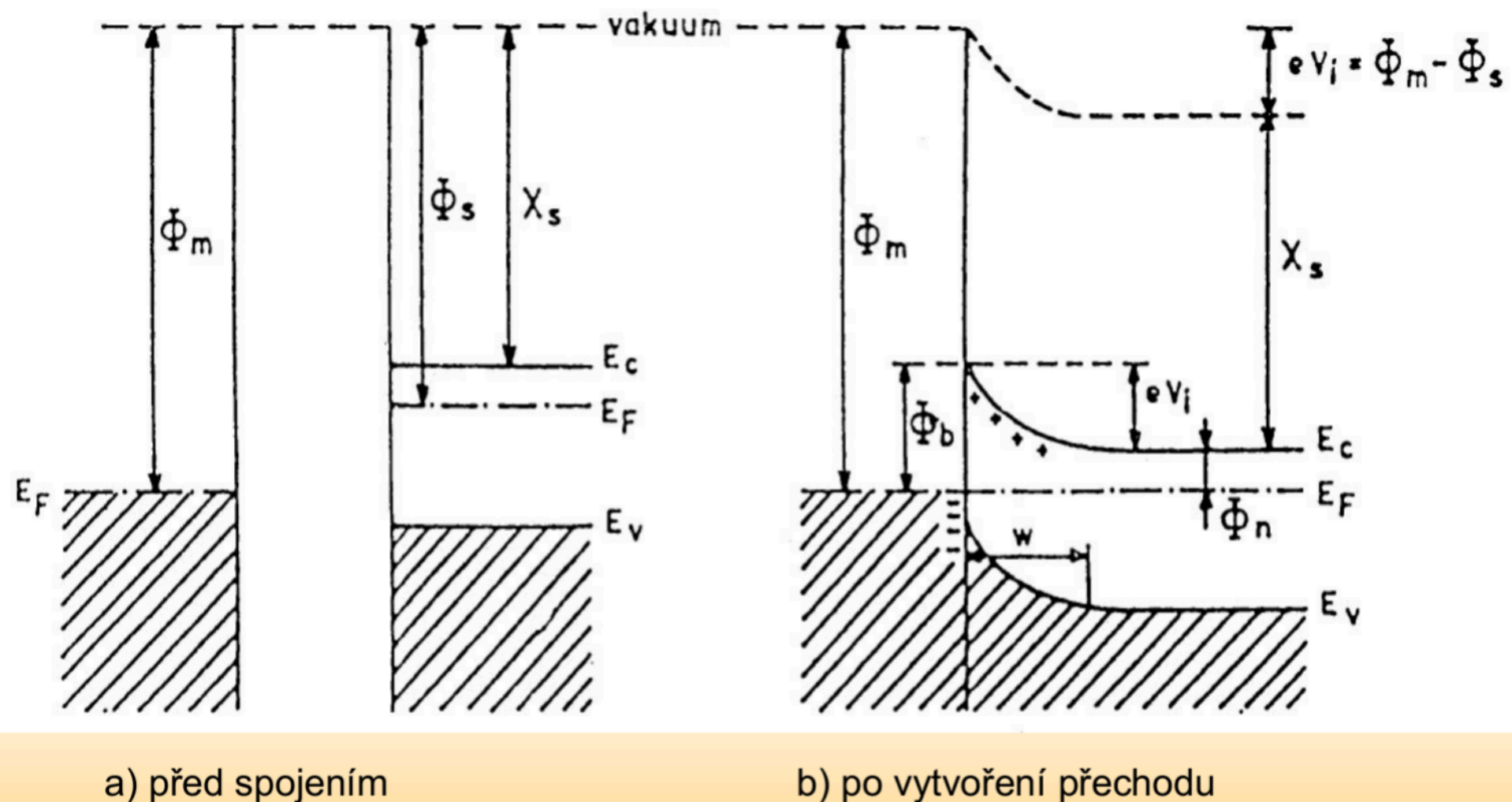
- hodnota Φ_s silně závisí na druhu a koncentraci příměsí a také na povrchových stavech polovodiče (technologii jeho přípravy)
- hodnota Φ_m se pohybuje v závislosti na druhu kovu nejčastěji v rozmezí 2-6 eV
- při styku kovu s polovodičem vznikne při různém Φ_m a Φ_s na rozhraní tzv. kontaktní potenciál



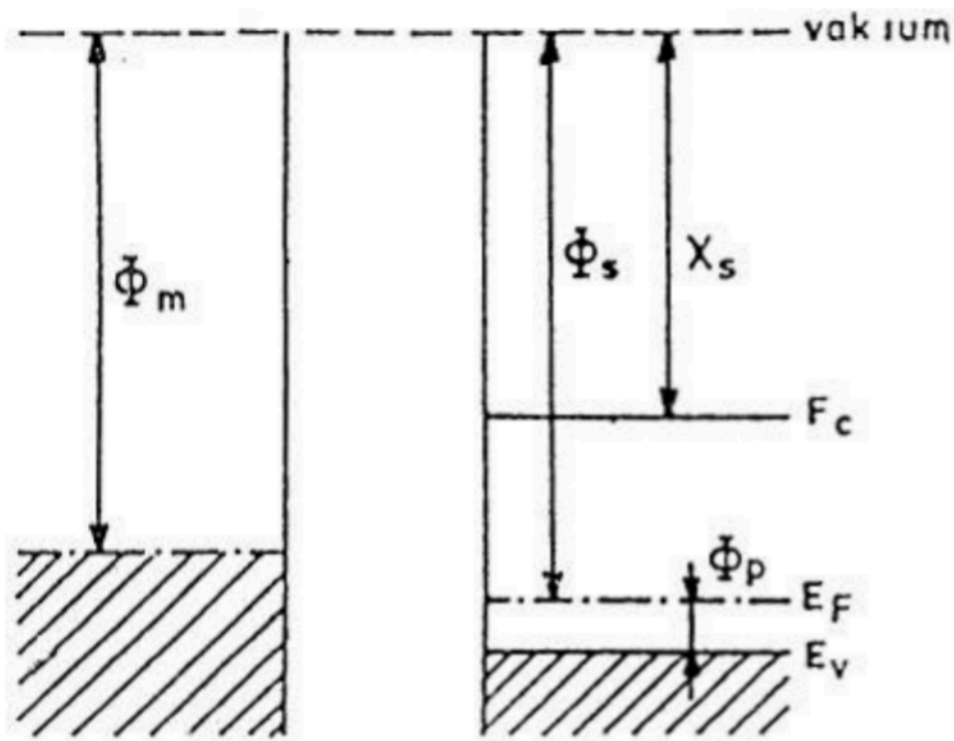
Termodynamická výstupní práce elektronu Φ z různých prvků
(seřazeno podle atomového čísla)

Schottkyho kontakt

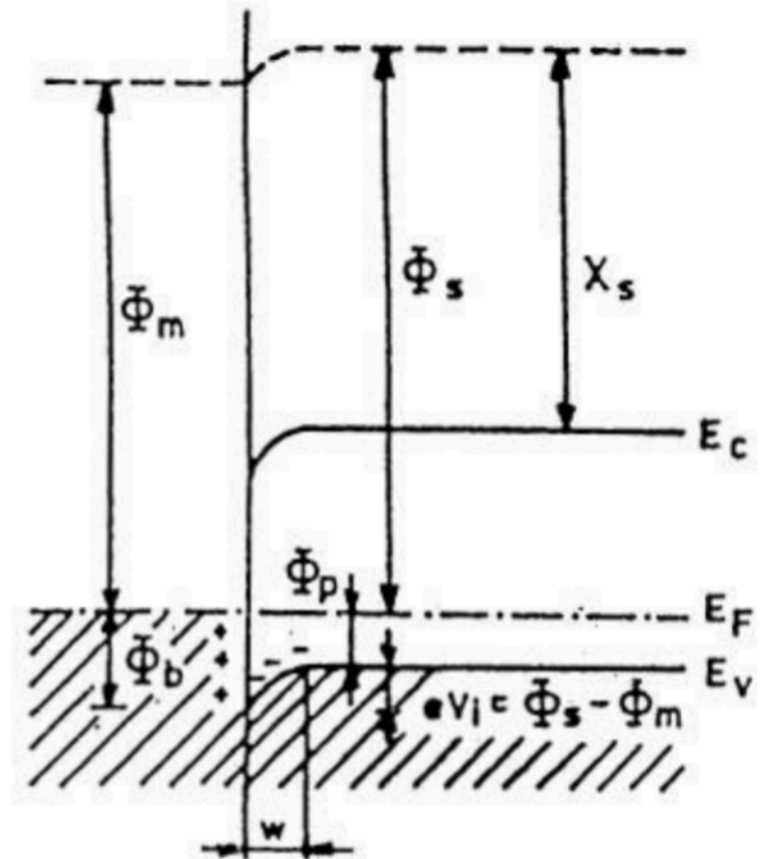
- platí relace $\Phi_m > \Phi_s$; pokud je polovodič typu **n**, přejde část volných elektronů z něj do kovu; na straně polovodiče vznikne kladný prostorový náboj, což se projeví zakřivením pásů
- hodnota kontaktního potenciálu je vysoká
- vznik prostorového náboje automaticky znamená vytvoření vyprázdněné oblasti bez volných nosičů náboje na straně polovodiče
- tím se vytvoří usměrňující Schottkyho přechod s podobnou V-A charakteristikou, jaká je u přechodu p-n



Pásové schéma přechodu kov – polovodič typu N
(Schottkyho typ $\Phi_m > \Phi_s$)

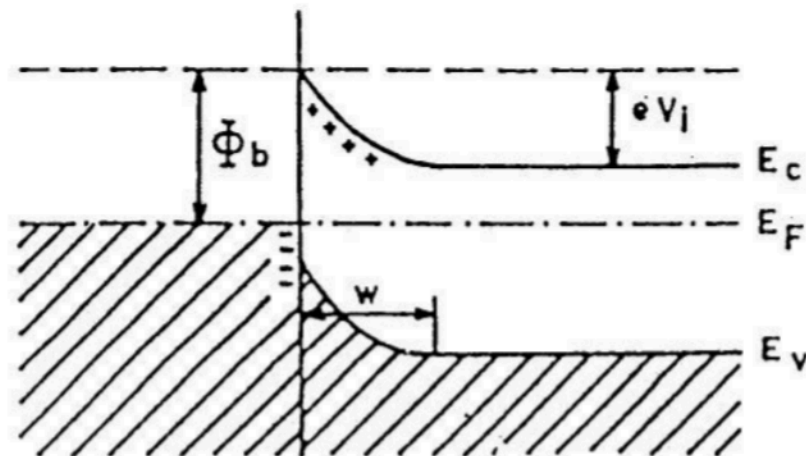


a) před spojením

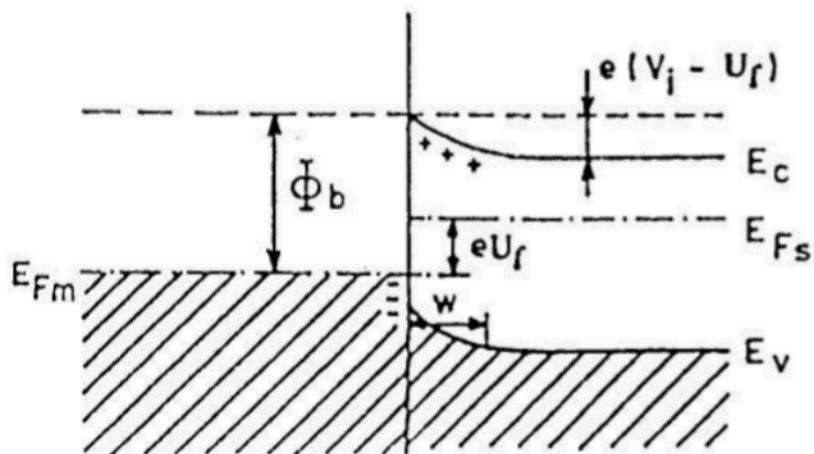


b) po vytvoření kontaktu

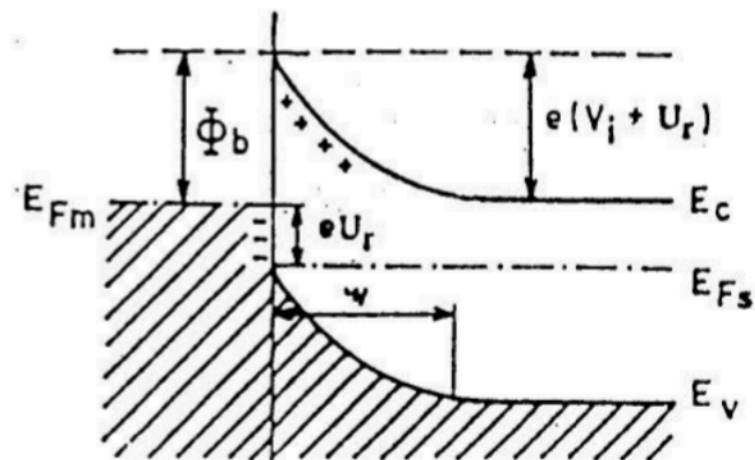
Pásové schéma přechodu kov – polovodič typu P (Schottkyho typ $\Phi_m < \Phi_s$)



a)



b)



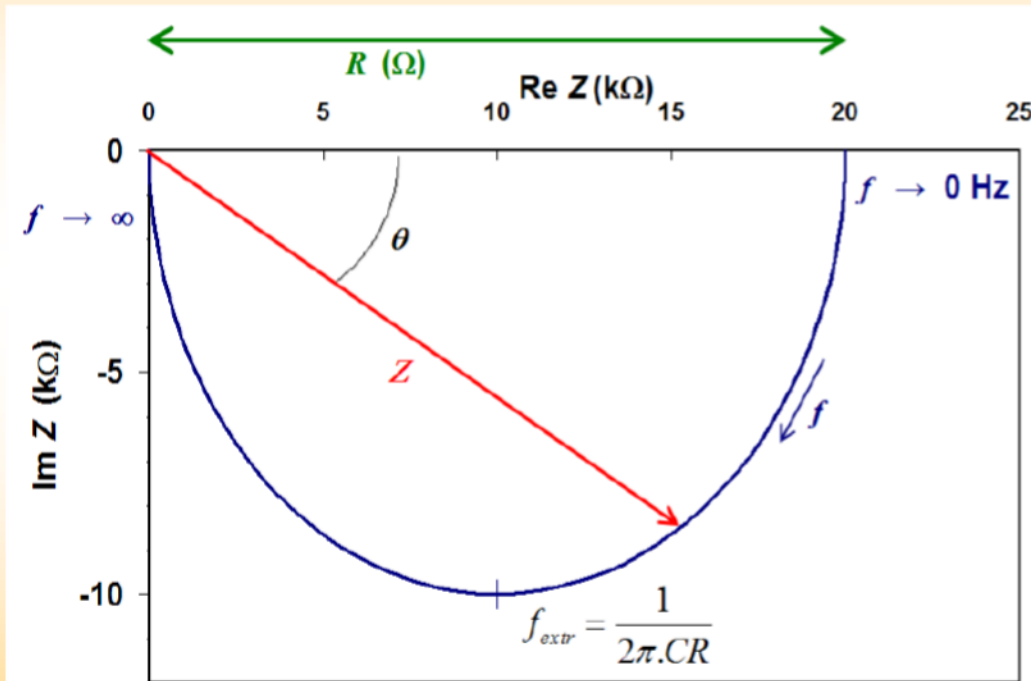
c)

Schottkyho přechod – a) v termodynamické rovnováze; b) s vnějším napětím propustného směru; c) s vnějším napětím závěrného směru



Impedance senzorů, parametry ekvivalentního obvodu

Nyquistův diagram paralel. RC- členu



- při měření impedance senzorů vynášíme závislost $\text{Im}(Z)$ vs. $\text{Re}(Z)$, kde parametrem bodů je frekvence – tzv. Nyquistův diagram
- pro jednotlivé body lze z diagramu odečíst absolutní hodnotu $|Z|$ a argument θ komplexní impedance
- každý RC - člen se projeví jedním obloukem ve IV. kvadrantu
- průměr oblouku přímo odpovídá velikosti rezistance R
- pro frekvenci extrému $\text{Im}(Z)$ platí:
$$f_{\text{extr}} = 1 / 2\pi CR$$

odtud se dopočítá kapacita

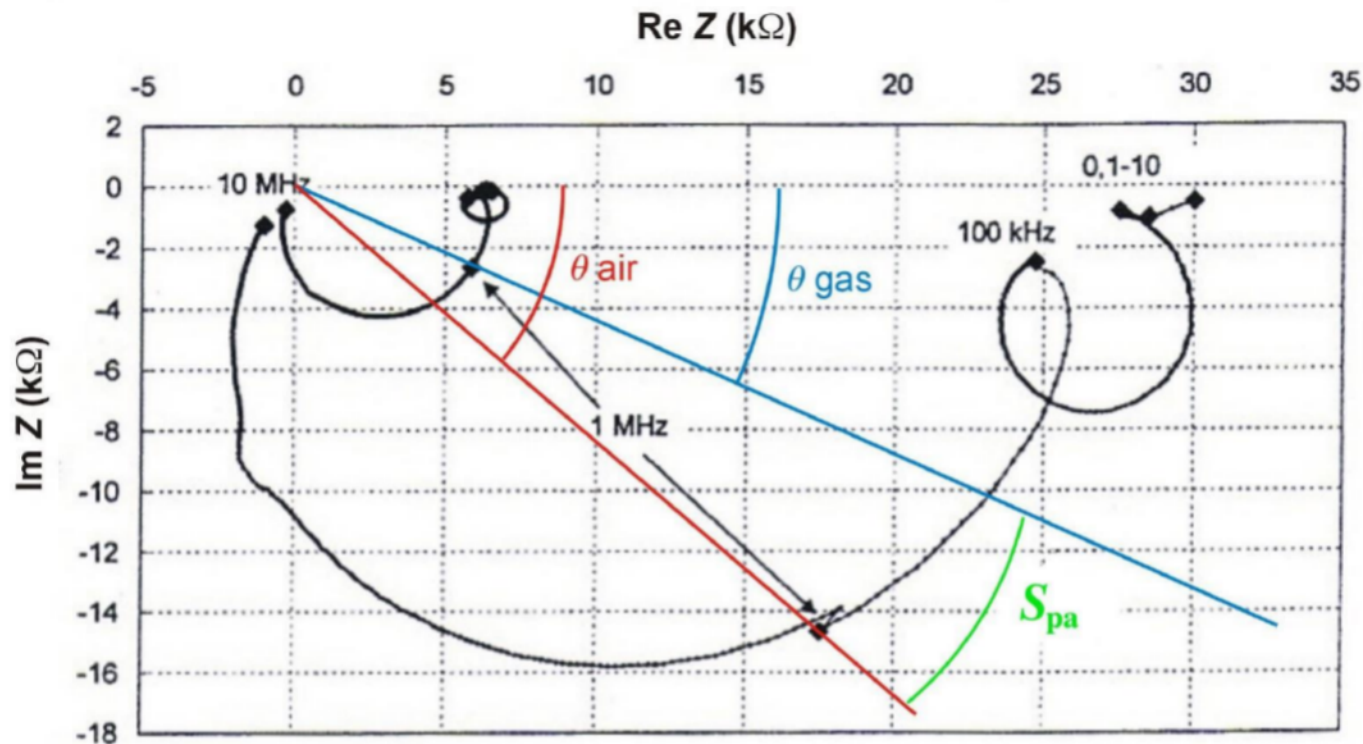
Hodnoty parametrů ekvivalentního obvodu

složení akt. vrstvy	R_{air} (k Ω)	R_{gas} (k Ω)	C_{air} (pF)	C_{gas} (pF)
SnO ₂	47.4	16.9	1.9	4.7
SnO ₂ / Pd	412	38.0	2.2	2.7
SnAcAc	24.7	6.0	3.8	11.4
SnAcAc / Pd	32.6	2.8	1.9	9.5

Göppel W., Schierbaum K.D., *SnO₂ sensors – current status and future prospects*, Sensors and Actuators B, Vol. 26-27 (1995)

- tabulka uvádí výpočet hodnot prvků odpovídající levému oblouku v Nyquistově diagramu (příspěvek vyprázdněné oblasti na hranicích mezi zrny) v 1000 ppm H₂ respektive v syntetickém vzduchu
- tloušťky aktivních vrstev jsou všude v rozmezí 100-200 nm
- kapacita samotného substrátu byla cca 0.05 pF
- organické vrstvy vykazují vyšší kapacitu, kapacita roste v přítomnosti redukujícího plynu (více nosičů náboje - vyšší kapacita znamená menší šířku vyprázdněné oblasti)

Impedance senzorů - definice fázové citlivosti



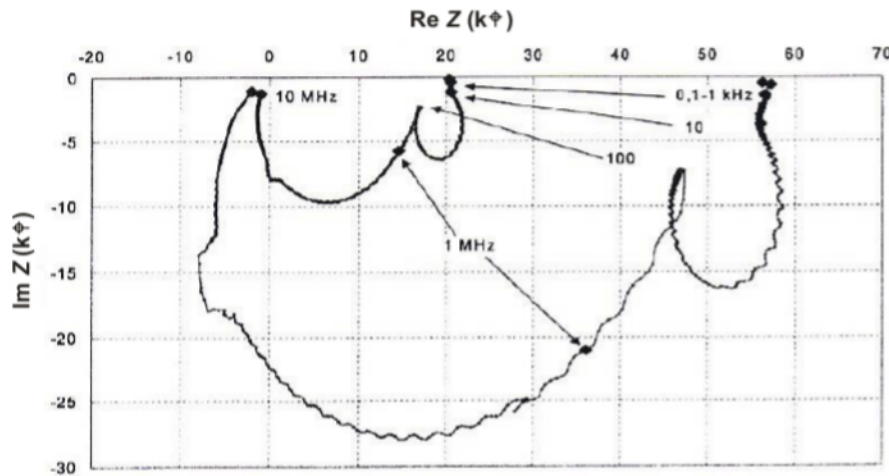
- fázová citlivost senzoru S_{pa} je rozdíl argumentů impedance senzoru ve vzduchu a v měřeném plynu

$$S_{\text{pa}} = \theta_{\text{air}} - \theta_{\text{gas}}$$

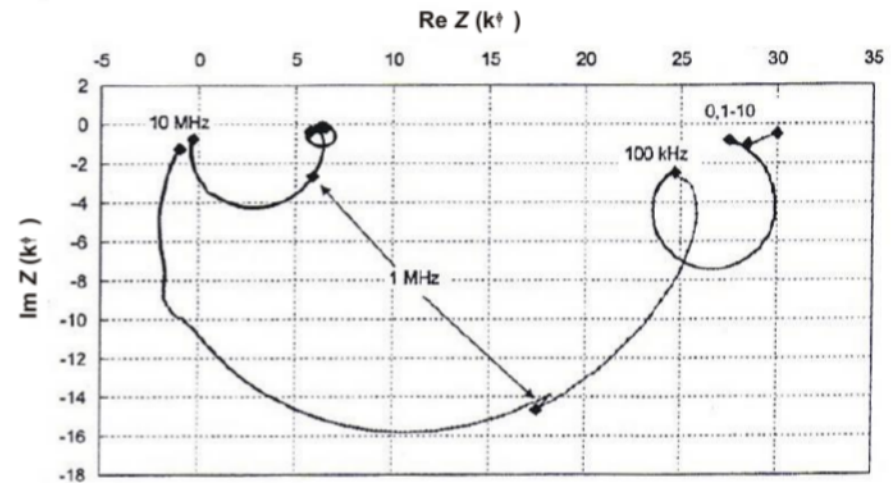
- fázová citlivost je funkcí frekvence měření, teploty a koncentrace plynu

Nyquistovy diagramy aktivních vrstev na bázi anorganického oxidu a nepolymerní organiky

Senzor na bázi SnO_2

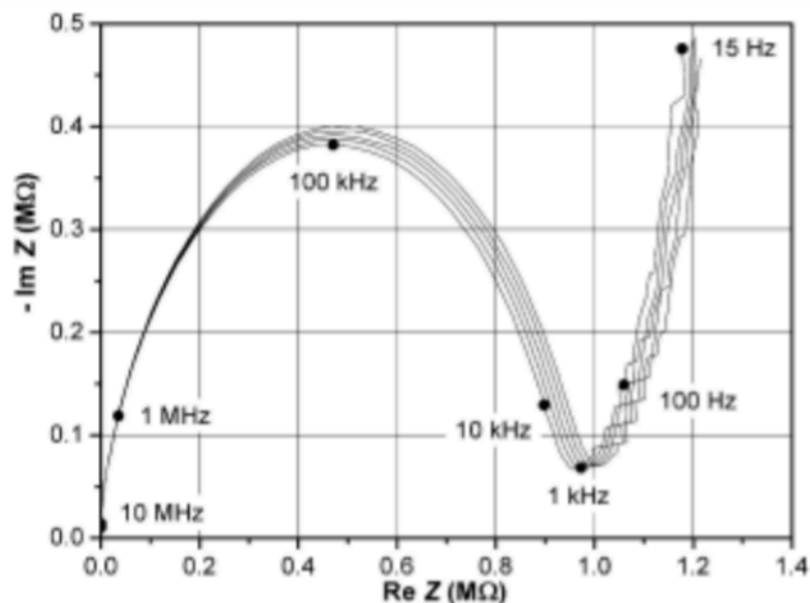


Senzor na bázi SnAcAc



- jednotlivé oblouky v Nyquistových diagramech senzorů lze připsat RC - článkům odpovídajícím:
 - vyprázdňeným oblastem na hranicích mezi zrna
 - iontové vodivosti v aktivní vrstvě
 - pohyblivým dipólům v organických molekulách (jen u SnAcAc)

Nyquistův diagram aktivní vrstvy na bázi PPY



PPY je směsný vodič -
příspěvek iontů se projeví
charakteristickým "chvostem" u
nízkých frekvencí

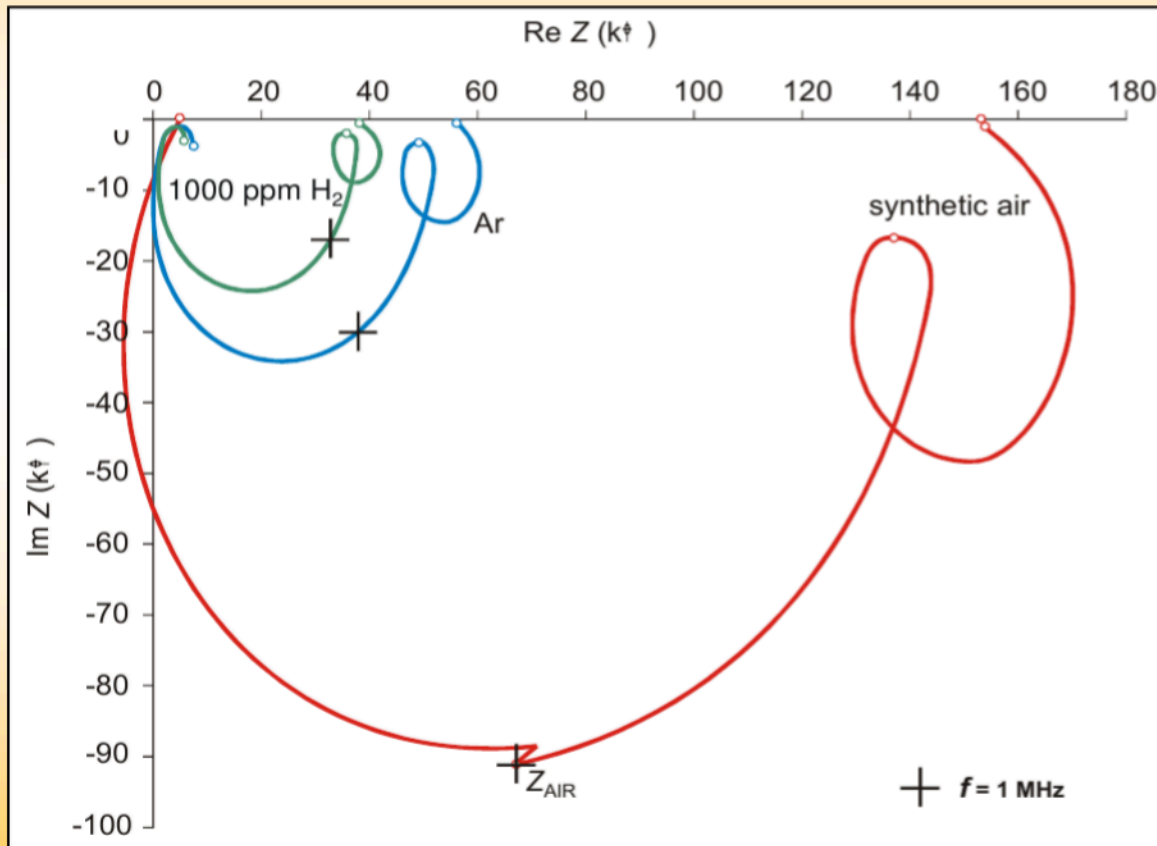
Table 1

Parameters of sensor's equivalent circuit in dependence on relative humidity.

Relative humidity (%r.h.)	Equiv. circ. resistance, R (MΩ)	Equiv. circ. capacity, C (pF)
0	~140	1.8
23	~25	2.0
90	~6	1.7

Nyquistův diagram v závislosti na složení okolní atmosféry

Nyquistův diagram SnO_2 / Pd při $t = 300^\circ\text{C}$
v různých atmosférách



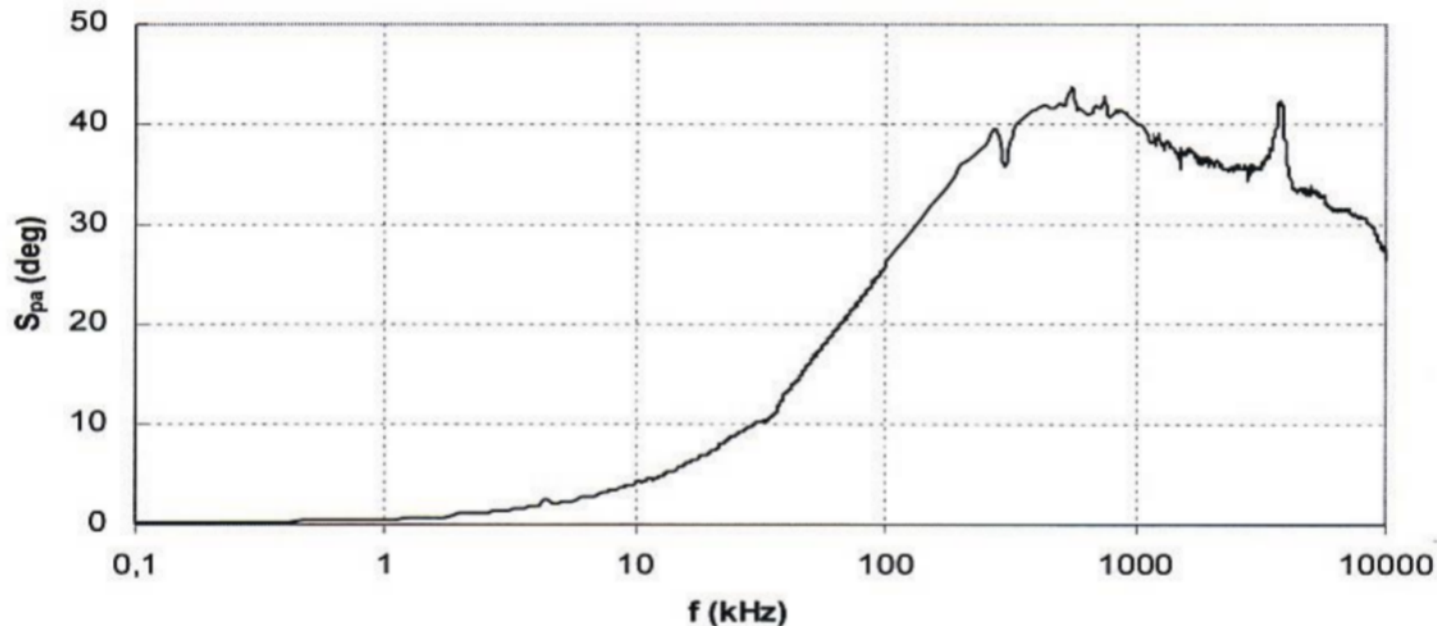
- 3 chemicky vyhraněné atmosféry:

oxidační (synt.vzduch)
redoxně indiferentní (Ar)
redukční (1000 ppm H_2)

- kyslík v syntetickém vzduchu váže elektrony z vrstvy, argon je vůbec nevyměňuje a vodík je vrstvě poskytuje
- velikost $|Z_{\text{gas}}|$ i argument θ_{gas} komplexní impedance senzoru klesají s rostoucími redukčními schopnostmi atmosféry

Fázová citlivost v závislosti na frekvenci

S_{pa} vs. frekvence (senzor SnO_2 – detekce 1000 ppm H_2 při 280°C)



- fázová citlivost se nadále vyhodnocovala při frekvenci 1 MHz (mimo oblast překryvu oblouků – jednoznačná interpretace grafu)

Fázová citlivost pro různá složení aktivní vrstvy

Závislost S_{pa} (1000 ppm H_2 vs. synt. vzduch) na složení vrstvy a pracovní teplotě

Složení aktivní vrstvy	S_{pa} (deg) při 22 °C	S_{pa} (deg) při T_{max} (°C)	S_{dc} (1) při T_{max} (°C)
SnO_2	≈ 0	10.3 (571)	5 (571)
SnO_2 / Pd	36.2	40.1 (284)	1100 (284)
SnO_2 / Fe_2O_3 / Pd	11.4	24.3 (105)	1130 (105)
SnAcAc	≈ 0	16.7 (430)	28 (430)
SnAcAc / Pd	5.6	10.2 (383)	174 (383)
SnAcAc / FeAcAc / Pd	12.0	36.7 (413)	111 (413)

- nízkoteplotní S_{pa} u vrstev obsahujících pouze základní materiál je zanedbatelná
- přídavkem dopantů a zejména katalyzátoru S_{pa} výrazně naroste již při 22 °C
- neexistuje prokazatelná korelace mezi hodnotami S_{pa} a S_{dc}

Tato přednáška vznikla za podpory



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Možnosti zlepšení parametrů chemirezistorů



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Obsah

1. Teorie

- 1.1 Chemirezistor
- 1.2 Elektrické vlastnosti senzoru

2. Charakterizace chemirezistoru

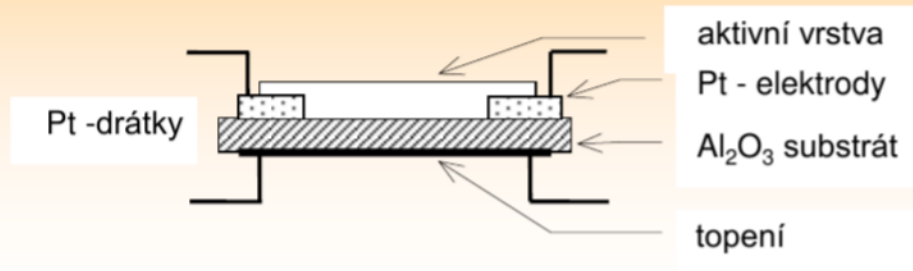
3. Možnosti zlepšení parametrů chemirezistorů

- 3.1 Kompozitní aktivní vrstvy
- 3.2 Nanostrukturované materiály

Teorie

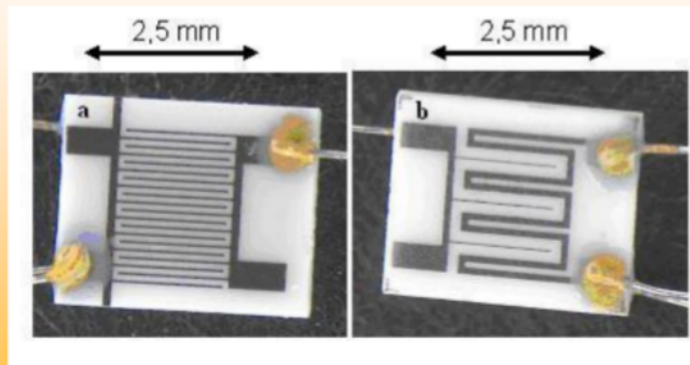
Uspořádání chemirezistoru

Schéma řezu planárním senzorem:



- interdigitální Pt elektrody
- vzdálenost mezi elektrodami 40 μm
- substrát z nevodivé keramiky
- aktivní vrstva na bázi SnO₂ nebo SnAcAc deponovaná metodou pulsní laserové depozice
- tloušťka aktivní vrstvy cca 100 – 500 nm

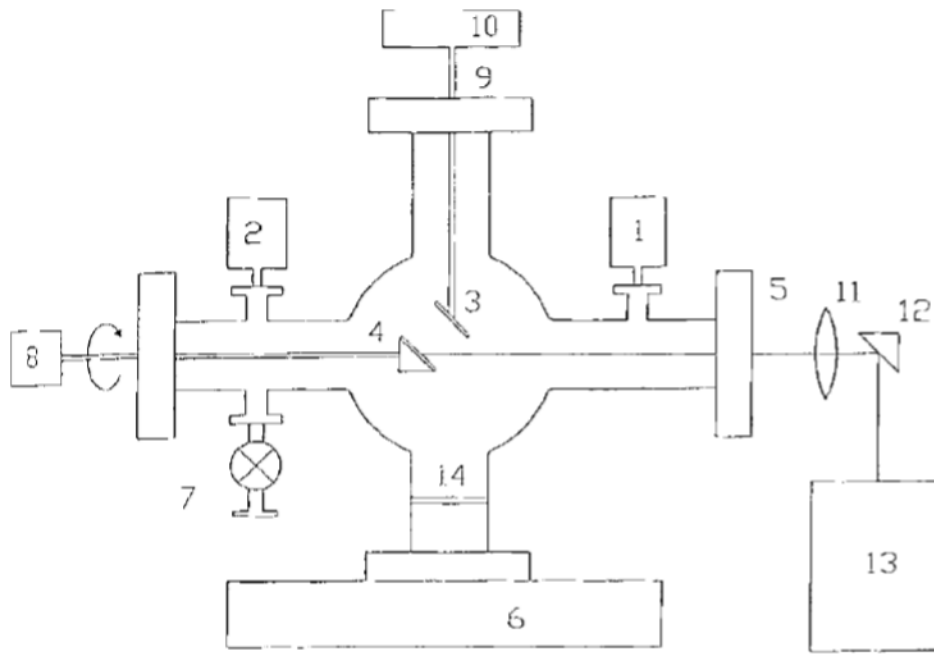
Skutečná podoba senzoru: a) měrné elektrody b) topení



Volba uspořádání senzoru

- materiál čipu: slinutý korund (el. izolant, relativně dobrý vodič tepla, nízká cena)
- velikost čipu: cca 2 x 2 x 0.3 mm (limitováno příkonem topení max. 300 mW při teplotě 600°C a odporu topné spirály 8 – 12 Ω , teplotním rozdílem mezi topením a aktivní vrstvou)
- materiál elektrod: platina (vysoká teplotní i chemická odolnost)
- uspořádání elektrod: interdigitální - vzdálenost 40 μm (při menší vzdálenosti nebezpečí zkratu např. částčkou katalyzátoru, vhodné pro materiály aktivní vrstvy s vyšší rezistivitou, šířka kanálu mezi elektrodami 6.8 mm)
- kontaktování motivu: termokompresí platinovými drátky (garantována životnost 1000 hodin při teplotě 650°C)

Depozice aktivní vrstvy metodou PLD

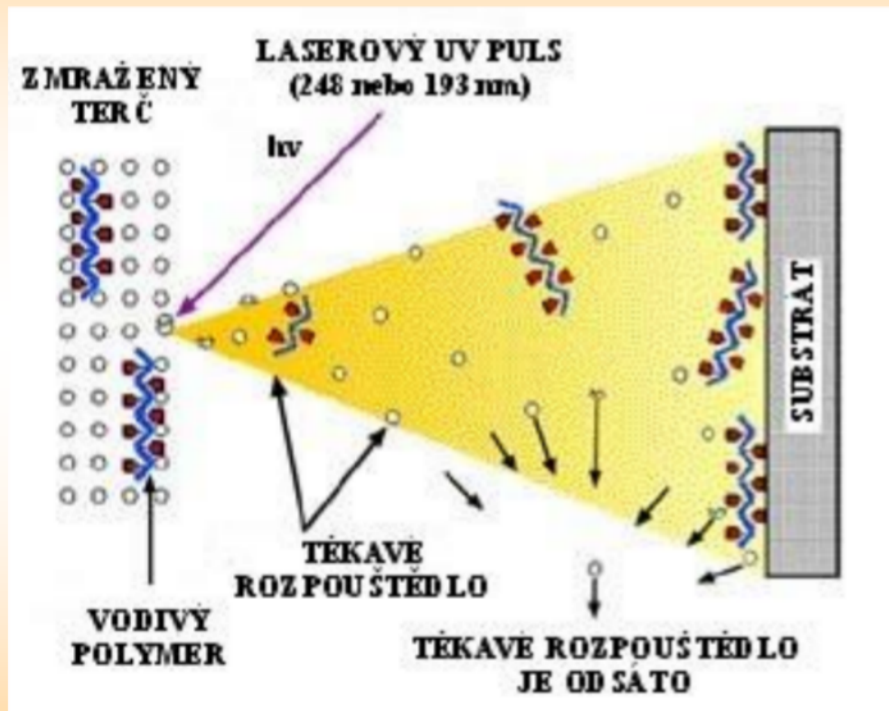


- část 4 – držák terčů – má fixní vnější tubus, ve kterém je uložena rotující hřídel; její pohyb se převádí na rotační pohyb targetů uložených v místě dopadu laserového svazku
- revolverový mechanismus umožňuje in situ vyměňovat tři targety a deponovat sendvičovou strukturu

- 1 - Penningova měrka
- 2 - Piraniho měrka
- 3 - vyhřívaný držák substrátu
- 4 - držák terčů (dva rotační mechanismy)
- 5 - vstupní křemenné okénko
- 6 - vakuový stojan (rotační a difúzní vývěva)
- 7 - jehlový ventil pro regulaci průtoku
- 8 - mechanismus rotace terče
- 9 - hermetický vstup přívodů vytápění a měření teploty
- 10 - zdroj topení a zařízení pro měření teploty
- 11 - křemenná čočka
- 12 - křemenný hranol
- 13 - excimerový laser
- 14 - systém filtrů.

Depozice aktivní vrstvy metodou MAPLE

Princip depoziční techniky MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation):



- použití nové depoziční techniky MAPLE – depozice ze zmraženého targetu (FzÚ jako 3. na světě)
- podstatné rozšíření spektra organických materiálů pro aktivní vrstvu (vodivé polymery, biologicky aktivní látky) – možnost přechodu k analýze kapalin – i biologické a medicínské aplikace
- zvyšování selektivity stávajících senzorů expozicí plynů vedených k senzoru UV zářením
- vybudování nové laboratoře (depozice, aktivace a měření vlastností připravených senzorů)

Rozdíl mezi vrstvami PLD a MAPLE

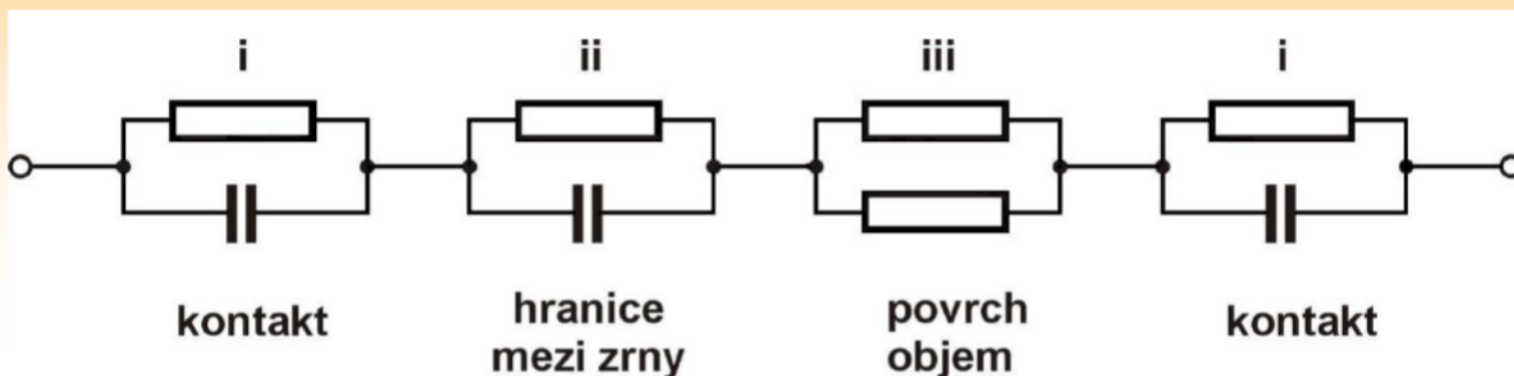
- morfologie samotného SnO_2 nemá (PLD zvrásněný povrch vs. MAPLE hladký povrch) příliš výrazný vliv na S_{dc} při detekci vodíku
- velké rozdíly mezi oběma povrchy vzniknou teprve sekundárně po naprášení katalyzátoru Pd
- příčinu je nutné zřejmě hledat ve struktuře Pd deponovaného na oba povrchy – Pd deponované na zvrásněný povrch vytvoří větší množství mikročástek, což vede k pronikavému zvětšení koncentrace aktivních míst k navázání vodíku během detekce
- struktura Pd má na vlastnosti senzoru větší vliv než struktura základního materiálu
- bylo by zajímavé proměřit odezvu i na jiné plyny než je vodík; afinita vodíku k paladiu je totiž extrémně velká (pokud platí úvaha z předchozích bodů, pak by u jiných plynů rozdíly v citlivostech obou typů senzorů nebyly tak dramatické)

Měření impedance - nástroj charakterizace senzoru

- **aktivní vrstvu senzoru lze charakterizovat studiem:**
 - morfologie (metody SEM, AFM)
 - chemického složení (metody FTIR, XPS)
 - elektrických vlastností (měření rezistance nebo impedance)
- **měření impedance má schopnost poskytnout informace ze všech těchto oblastí; z výsledků impedančních měření lze usuzovat na:**
 - typ materiálu aktivní vrstvy (organický nebo anorganický)
 - mechanismy vedení proudu aktivní vrstvou
 - typickou velikost zrna v polykrystalickém materiálu
- **kromě toho se na základě impedančních měření:**
 - definuje fázová citlivost senzoru
 - získávají informace o detekovaném plynu

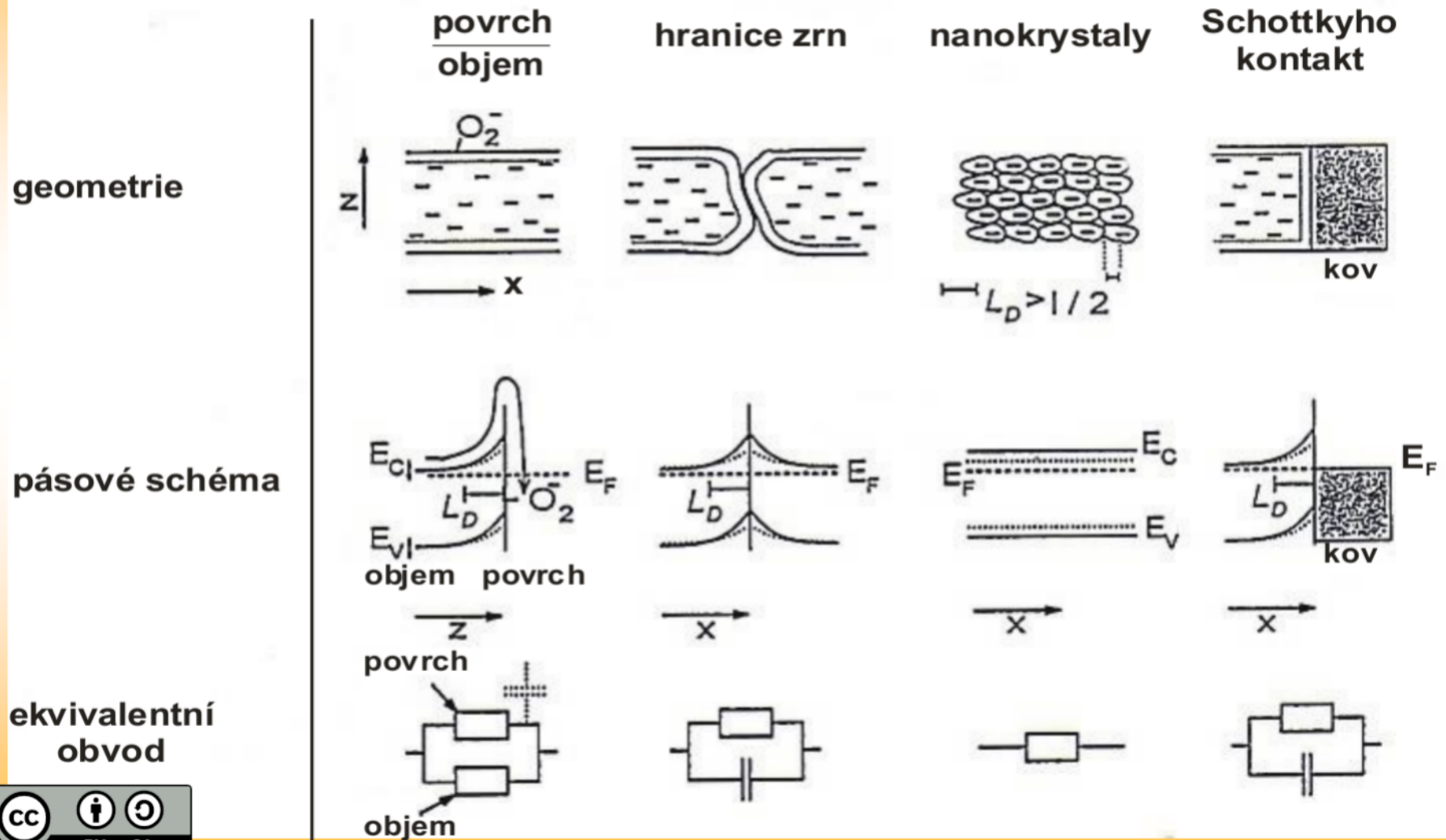
Ekvivalentní obvod senzoru

Podoba ekvivalentního obvodu senzoru s anorganickou aktivní vrstvou a Schottkyho kontakty na měrné elektrody



- (i) kontakty Pt-SnO₂ mají Schottkyho charakter pouze ve stavu as-deposited; zahřátím během aktivace senzoru se nevratně mění na ohmické
- (ii) na hranicích mezi zrny, která jsou větší než Debyova délka, vzniká vyprázdňená oblast a přechodová kapacita
- (iii) vzhledem k tloušťce aktivní vrstvy do 500 nm a její velké porositě dominuje vliv „povrchu“ nad vlivem „objemu“

Vliv morfologie aktivní vrstvy na pásové schéma a podobu příspěvku do ekvivalentního obvodu*



Závislost odporu aktivní vrstvy na teplotě

- popis elektrického chování aktivní vrstvy modelem polovodiče je vždy zjednodušením situace
 - ve skutečnosti se jedná o systém, který je
 - multikomponentní (základní materiál, dopanty, katalyzátory)
 - velice neuspořádaný (polykrystalický, četné poruchy struktury)
 - silně ovlivňovaný okolní atmosférou (pro senzor nezbytné)
 - pokles odporu aktivní vrstvy s rostoucí teplotou může být tedy způsoben nejen jejím složením, ale také její strukturou - existencí potenciálových bariér na hranicích mezi zrny
 - je však velice obtížné odhadnout podíl jednotlivých vlivů
 - závislost odporu bulkového materiálu na teplotě (vliv materiálu)
 - děje na hranicích mezi zrny (vliv struktury)
 - sorpce - desorpce detekovaných plynů (vliv okolí)
 - sorpce - desorpce vodní páry vznikající ve spalovacím režimu
- na výslednou podobu závislosti $R = R(t)$ u konkrétního senzoru

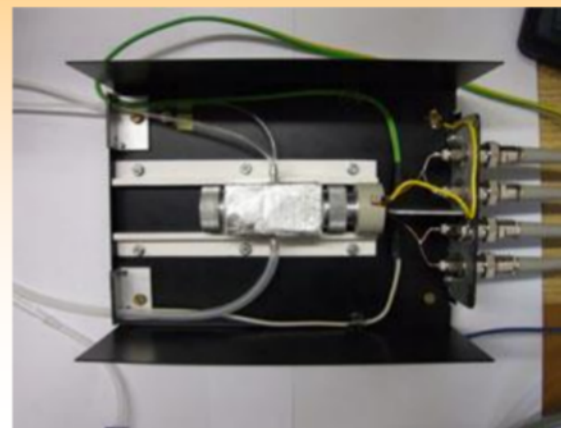
Charakterizace chemirezistoru

Pracoviště pro měření elektrických vlastností

Impedanční analyzátor HP4192A



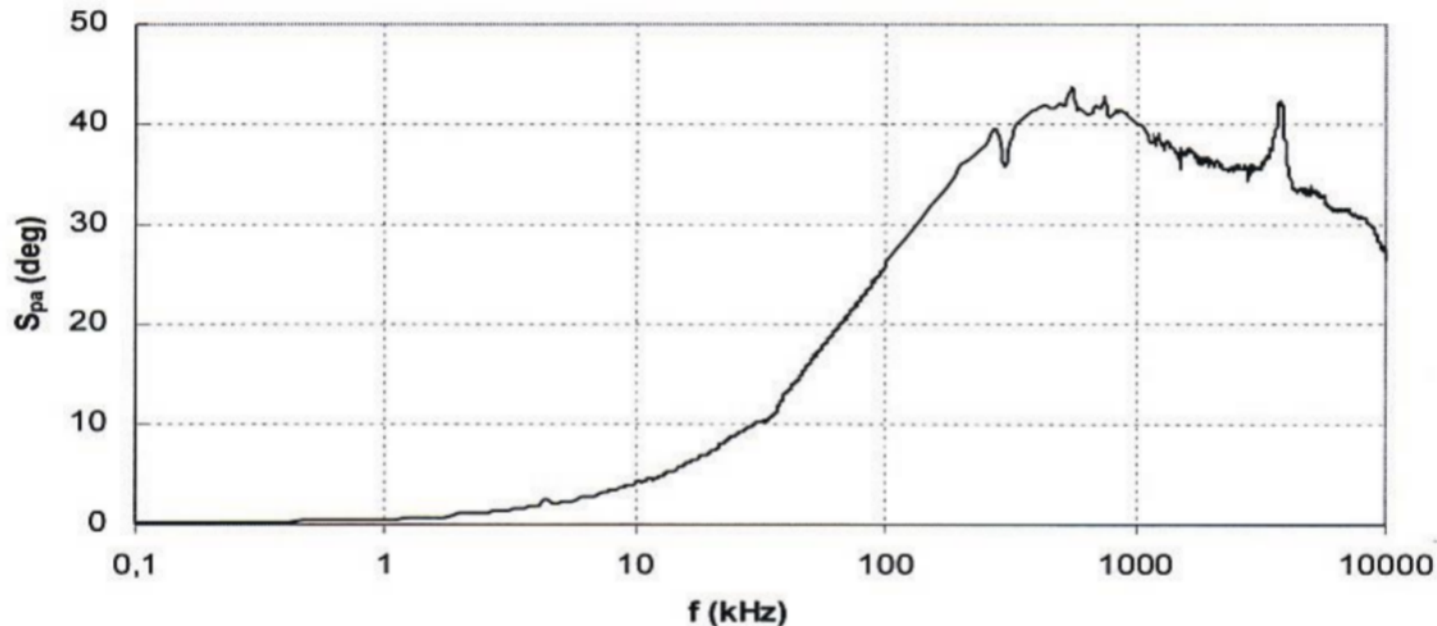
Detail otevřeného měřicího přípravku



- měřila se absolutní hodnota komplexní impedance $|Z|$, dále její reálná $\text{Re}(Z)$ a imaginární $\text{Im}(Z)$ část v závislosti na frekvenci
- rozsah frekvencí měřicího signálu 5 Hz – 13 MHz, rozsah amplitud 10 – 500 mV
- elektricky stíněná teflonová cela s regulovaným průtokem plynu
- propojení s analyzátozem stíněnými vodiči s BNC konektory

Fázová citlivost v závislosti na frekvenci

S_{pa} vs. frekvence (senzor SnO_2 – detekce 1000 ppm H_2 při 280°C)*



- fázová citlivost se nadále vyhodnocovala při frekvenci 1 MHz (mimo oblast překryvu oblouků – jednoznačná interpretace grafu)



*citováno z: Myslík V., Vysloužil F., Vršata M., Rozehnal Z., Fryček R., Kovanda M., *Phase ac-sensitivity of oxidic and acetylacetic gas sensors*, Sensors and Actuators B, Vol. 89 (2003), str. 205-211

Fázová citlivost pro různá složení aktivní vrstvy

*Závislost S_{pa} (1000 ppm H_2 vs. synt. vzduch) na složení vrstvy a pracovní teplotě **

Složení aktivní vrstvy	S_{pa} (deg) při 22 °C	S_{pa} (deg) při t_{max} (°C)	S_{dc} (1) při t_{max} (°C)
SnO ₂	≈ 0	10.3 (571)	5 (571)
SnO ₂ / Pd	36.2	40.1 (284)	1100 (284)
SnO ₂ / Fe ₂ O ₃ / Pd	11.4	24.3 (105)	1130 (105)
SnAcAc	≈ 0	16.7 (430)	28 (430)
SnAcAc / Pd	5.6	10.2 (383)	174 (383)
SnAcAc/ FeAcAc/ Pd	12.0	36.7 (413)	111 (413)

- nízkoteplotní S_{pa} u vrstev obsahujících pouze základní materiál je zanedbatelná
- přídavkem dopantů a zejména katalyzátoru S_{pa} výrazně naroste již při 22 °C
- neexistuje prokazatelná korelace mezi hodnotami S_{pa} a S_{dc}

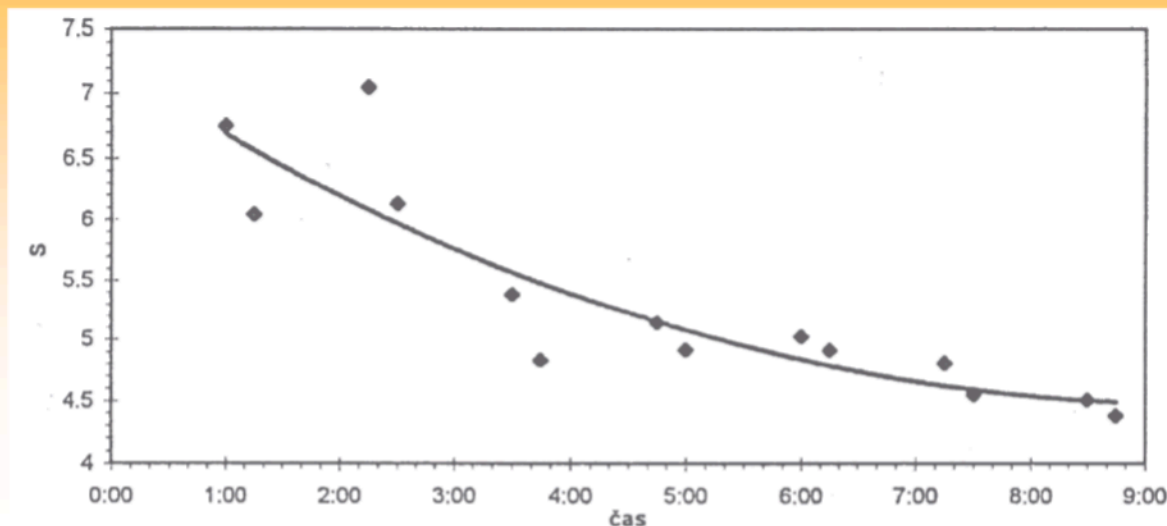
*citováno z: Myslík V., Vysloužil F., Vrnata M., Rozehnal Z., Fryček R., Kovanda M., *Phase ac-sensitivity of oxidic and acetylacetic gas sensors*, Sensors and Actuators B, Vol. 89 (2003), str. 205-211

Hodnoty prvků RC-článků a jejich interpretace

složení akt. vrstvy	R_{air} (k Ω)	R_{gas} (k Ω)	C_{air} (pF)	C_{gas} (pF)
SnO ₂	47.4	16.9	1.9	4.7
SnO ₂ / Pd	412	38.0	2.2	2.7
SnAcAc	24.7	6.0	3.8	11.4
SnAcAc / Pd	32.6	2.8	1.9	9.5

- tabulka uvádí výpočet hodnot prvků odpovídající levému oblouku v Nyquistově diagramu (příspěvek vyprázdňené oblasti na hranicích mezi zrny) v 1000 ppm H₂ respektive v syntetickém vzduchu
- tloušťky aktivních vrstev jsou všude v rozmezí 100-200 nm
- kapacita samotného substrátu byla cca 0.05 pF
- organické vrstvy vykazují vyšší kapacitu, kapacita roste v přítomnosti redukujícího plynu (více nosičů náboje - vyšší kapacita znamená menší šířku vyprázdňené oblasti)

Dlouhodobý drift vlastností senzorů



Změna S_{dc} senzoru (SnAcAc) během aktivací procedury

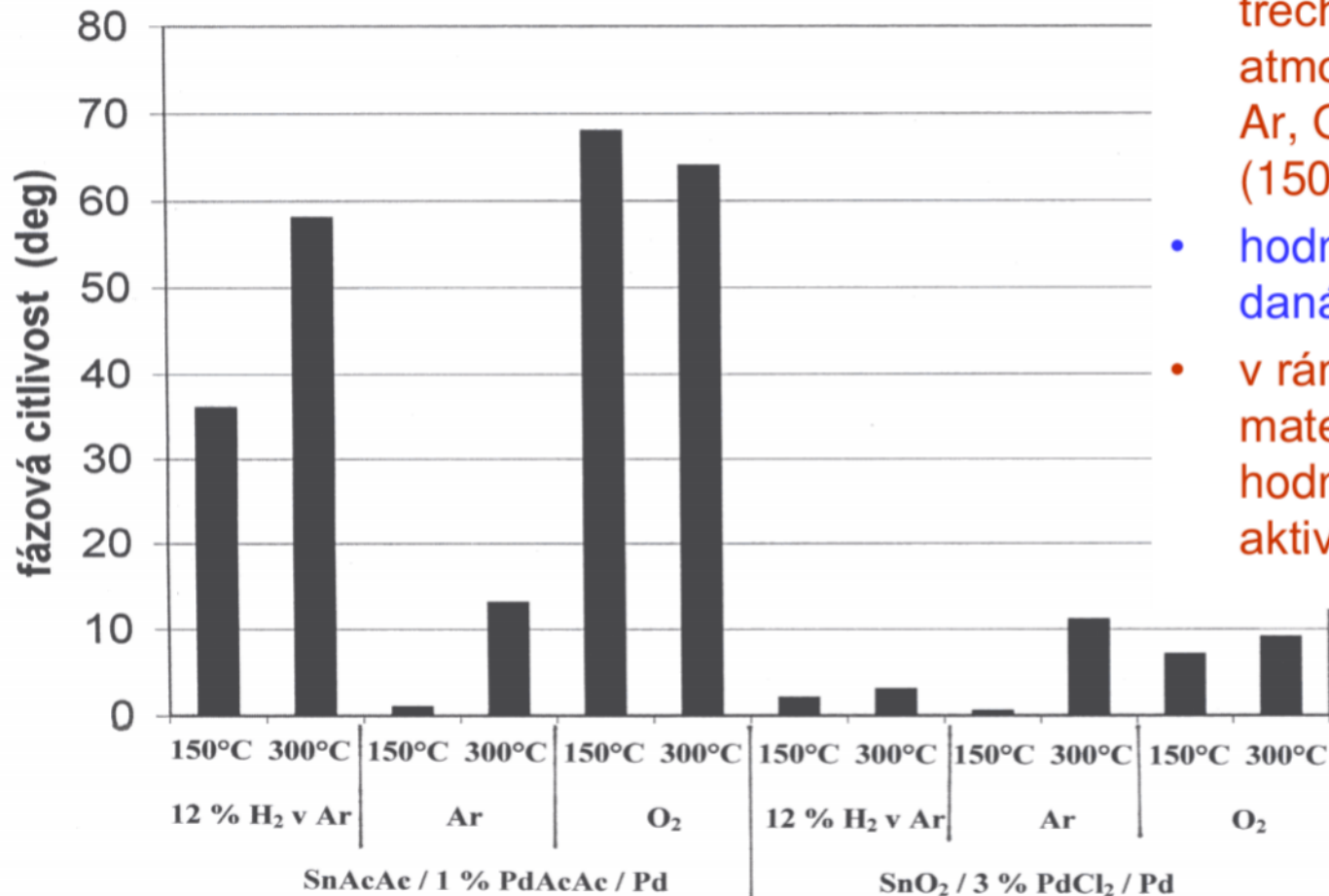
- skutečně dlouhodobá měření se cíleně neprováděla
- některé senzory byly opakovaně používány po dobu cca 5 let – odhadem stovky „operačních“ hodin a jejich citlivost se relativně měnila méně než o 20 %

*citováno z: Kovanda M., Myslík V., Vršata M., Rozehnal Z., Vysloužil F., *Electrical properties of SnO_2 and SnAcAc based gas sensors – DC and AC measurements*, Solid State Phenomena, Vols. 90-91 (2003), str. 547 - 552

Nízkoteplotní citlivost senzorů

- stejnosměrná citlivost senzorů S_{dc} se v použité aparatuře měřila od 80°C
- „nízkoteplotní“ citlivost na vodík při teplotách okolo 100°C byla typická hlavně pro anorganické aktivní vrstvy obsahující katalyzátor (jeho role byla primární - předpokládá se elektronický režim detekce) a případně i dopant
 SnO_2/Pd , $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Pd}$, $\text{SnO}_2/\text{NiO}/\text{Pd}$ – S_{dc} řádu stovek na 1000 ppm H_2
- „nízkoteplotní“ citlivost na ozón vykazala aktivní vrstva z InAcAc (otázka interakce velmi reaktivního ozónu s organickou vrstvou)
InAcAc - S_{dc} řádu stovek na 100 ppb ozónu
- senzory byly schopné cyklicky pracovat za těchto podmínek; teoreticky by měly mít delší životnost; určité problémy přinášela delší doba zotavení (recovery time) za nízkých teplot – viz dále

Fázová citlivost v závislosti na aktivačních podmínkách*



- aktivace senzorů ve třech různých atmosférách (H₂ v Ar, Ar, O₂) při 2 teplotách (150 °C, 300 °C)
- hodnota S_{pa} je primárně daná materiálem vrstvy
- v rámci jednoho materiálu nejvyšší hodnoty S_{pa} u vrstev aktivovaných v kyslíku



Možnosti zlepšení parametrů chemirezistorů

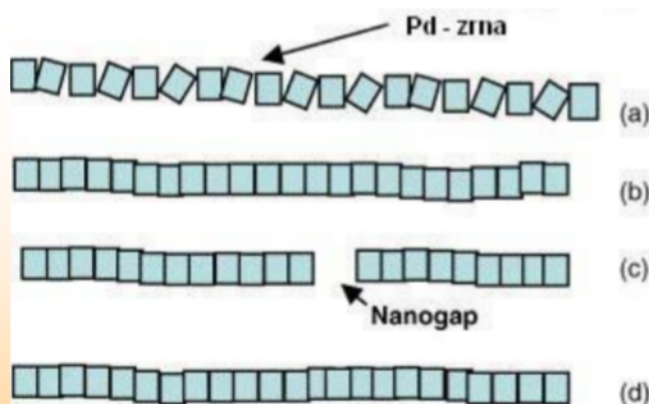
Možnosti zlepšení parametrů chemirezistorů

- proměření impedančního chování senzorů s organickými aktivními vrstvami
- nalezení výrazné odlišnosti v podobě Nyquistova diagramu mezi oxidickými a acetylacetonátovými systémy
- zavedení fázové citlivosti S_{pa}
- proměření závislosti S_{pa} na
 - *frekvenci a amplitudě měřicího signálu*
 - *složení aktivní vrstvy*
 - *technologii aktivace*
 - *druhu referenční atmosféry*
- nalezení systémů s vysokou fázovou citlivostí již při laboratorní teplotě

Možnosti zlepšení parametrů chemirezistorů

1) použití kompozitních materiálů s nanočásticemi pro aktivní vrstvy:

- **vrstvy s uhlíkovými nanotrubkami** (nanotrubky mají velký povrch, přenos náboje je u nich silně ovlivněný sorbovaným plynem, při depozici je možné nanotrubky různě orientovat a získat senzory plynů pracující již při laboratorní teplotě)
- **kovové nanodráty na izolačním podkladě** * (paladiové nanodráty nanesené na polystyren používané pro detekci vodíku)



- Pd zrna o typickém rozměru cca 250 nm sorbcí vodíku a následnou fázovou přeměnou zvětší svůj objem a odpor nanodrátu prudce poklesne
- proces je vratný

citováno podle: Atashbar Z., Singamaneni S., *Room temperature gas sensor based on metallic nanowires*, Sensors and Actuators B, Vol. 111-112 (2005), pp. 13-21

Možnosti zlepšení parametrů chemirezistorů

- kompozitní materiály obsahující směs vodivého a nevodivého polymeru (nevodivý polymer slouží jako nosič, zvětšuje porozitu aktivní vrstvy a upravuje její polaritu – schopnost reagovat s různými chemickými látkami)
- 2) zkoumání materiálů na bázi vodivých polymerů a biologicky aktivních látek
 - 3) aplikace nových technologií přípravy vrstev (např. již zmíněné MAPLE)

Tato přednáška vznikla za podpory



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

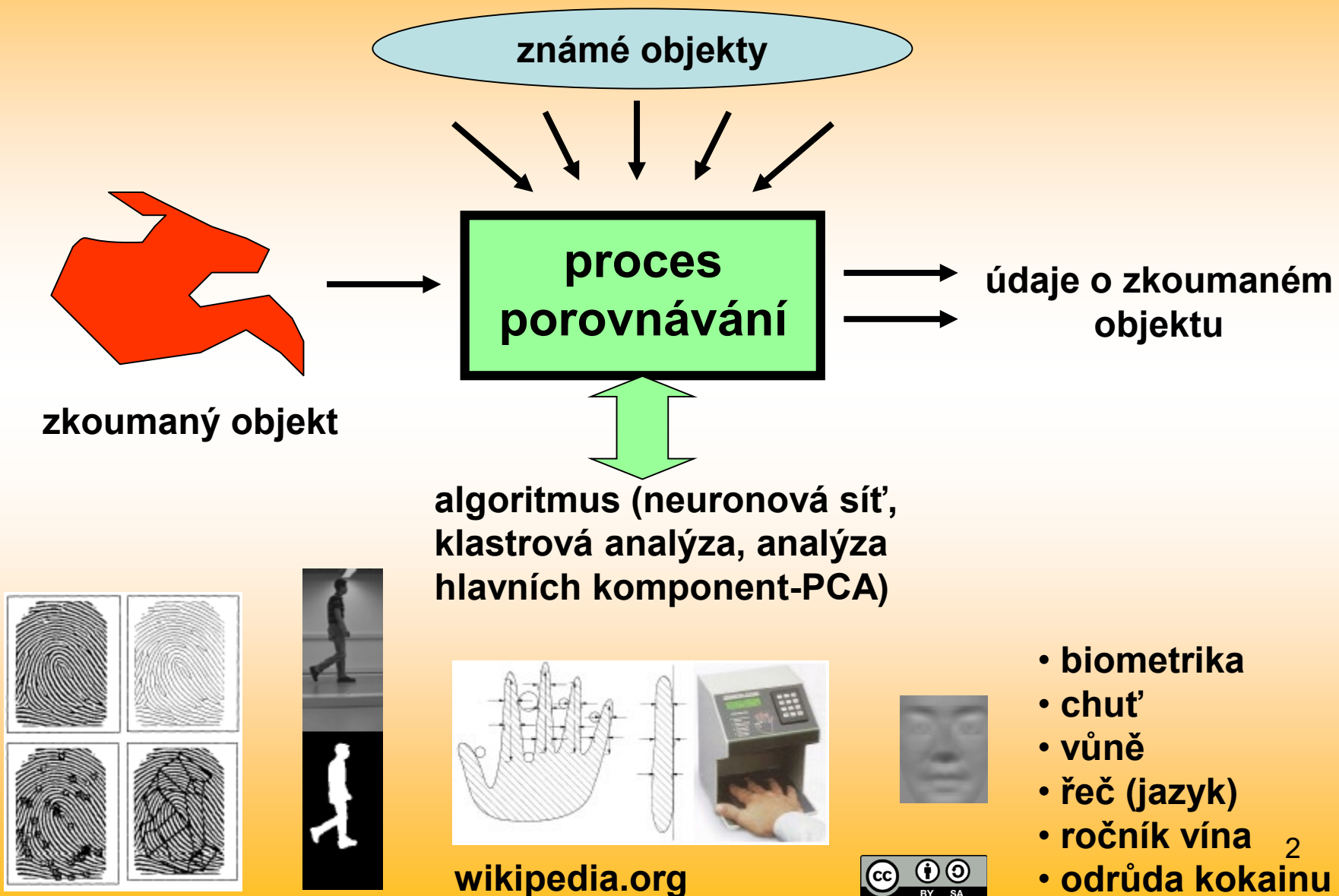


Elektronický nos



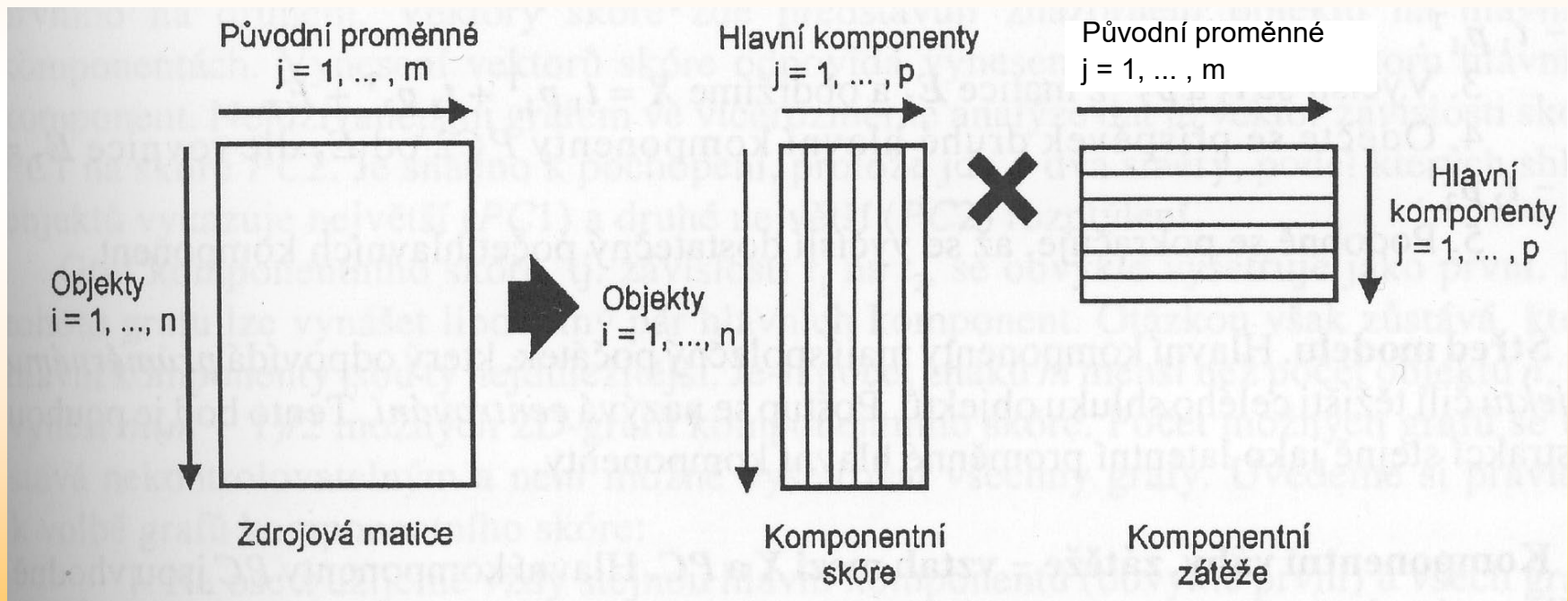
Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

Úvod – rozpoznávání objektů



Princip metody PCA

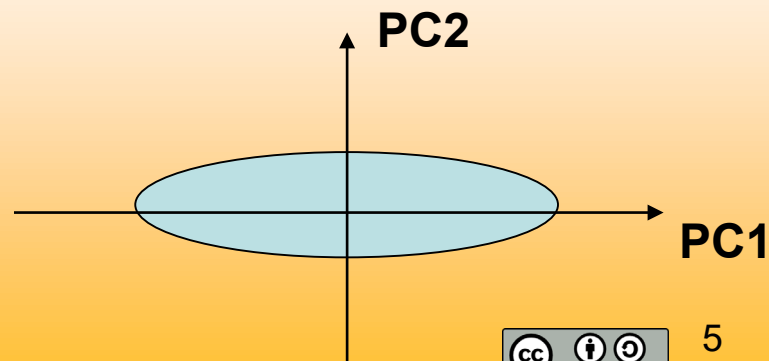
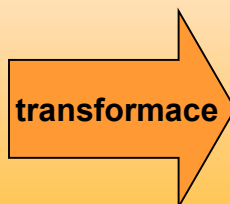
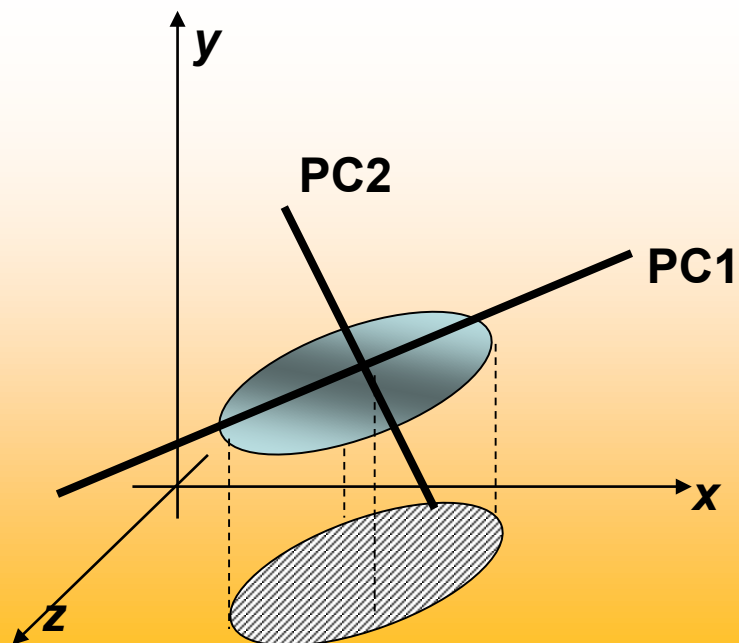
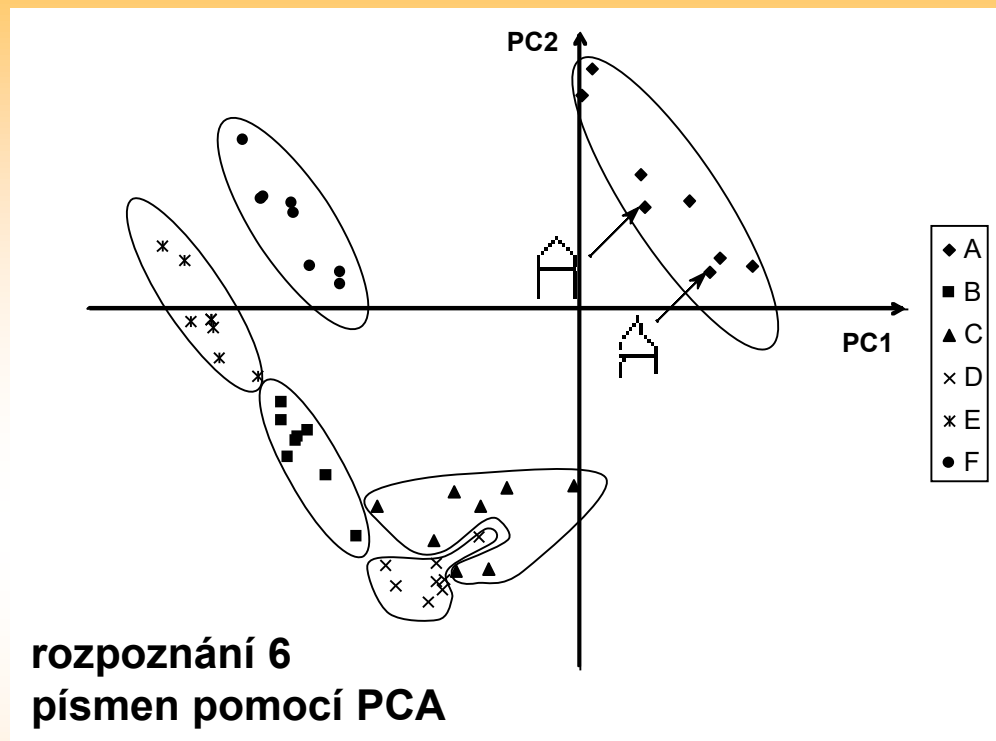
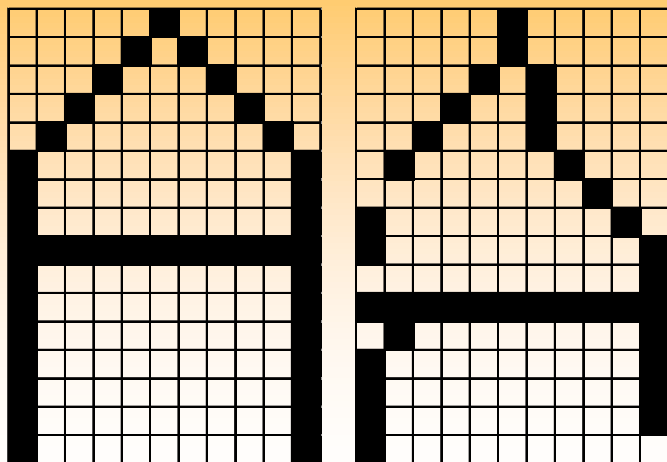
- PCA - principal component analysis - metoda hlavních komponent - je lineární diskriminační metoda
- je založená na principu redukce původního m -rozměrného prostoru pozorování do dvou nebo tří hlavních komponent **při maximálním zachování variability původních dat**



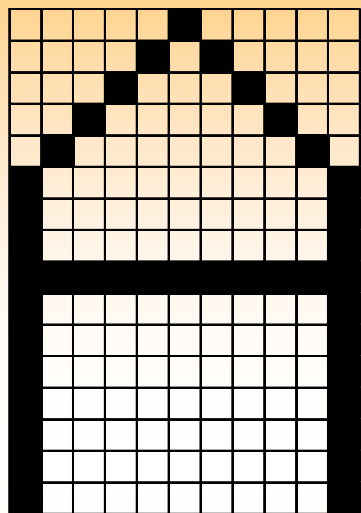
Princip metody PCA

- m - počet původních proměnných = počtu senzorů
 n - počet klasifikovaných objektů = počtu vzorků
- zdrojová matice dat $\mathbf{X}$ ($n \times m$) se aproximuje součinem matice komponentních skóre $\mathbf{T}$ ($n \times p$) a matice komponentních zátěží $\mathbf{P}^T$ ($p \times m$)
$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{P}^T + \mathbf{E} = \text{struktura dat} + \text{šum}$$
- matice komponentních skóre $\mathbf{T}$ reprezentuje souřadnice objektů v prostoru hlavních komponent
- matice komponentních zátěží $\mathbf{P}^T$ reprezentuje koeficienty lineární kombinace, kterou jsou vytvořeny hlavní komponenty z původních proměnných
- zdaleka nejpoužívanějším výstupem je tzv. graf komponentního skóre - vizuální znázornění matice $\mathbf{T}$ - to jsou všechny zde dále prezentované grafy
- metodu PCA lze provádět např. programem STATISTICA společnosti StatSoft (oddíl vícerozměrné průzkumové techniky)

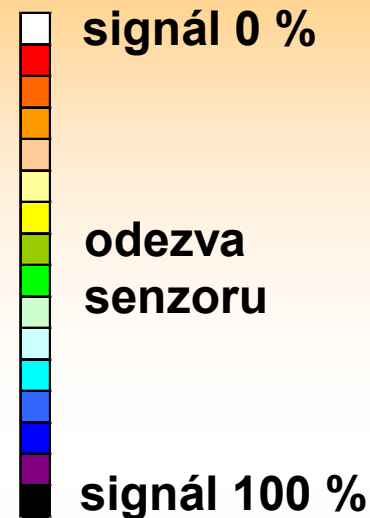
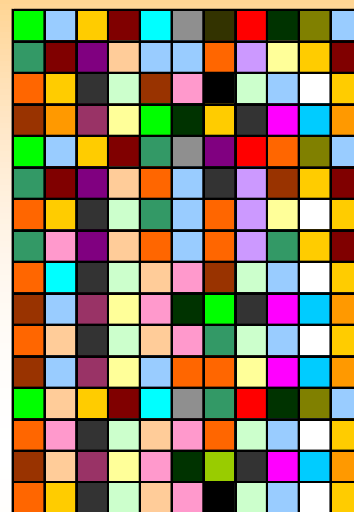
Ilustrace fungování metody PCA



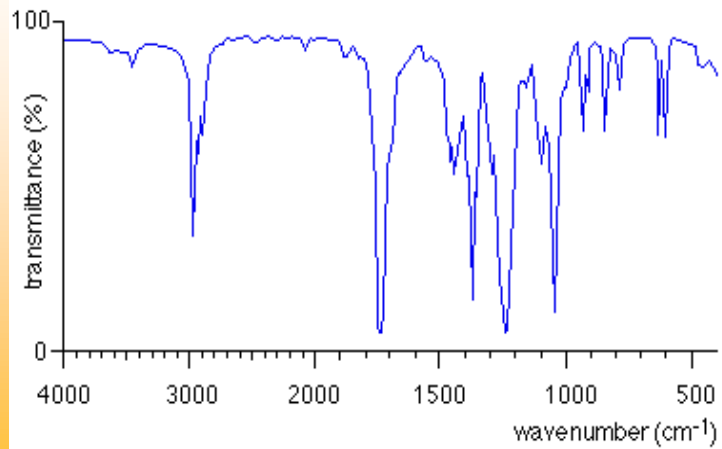
Rozpoznávání analytů, senzorové pole



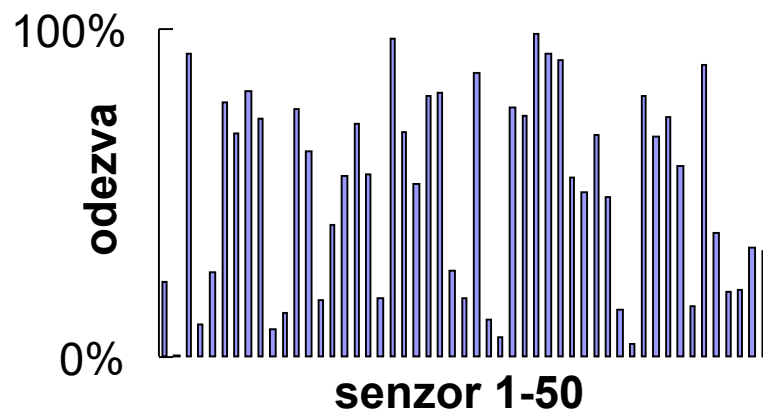
analogie
pole senzorů



„otisk palce“ plynu



analogie



Výběr senzorů do elektronického nosu

- elektronický nos obsahuje pět senzorů (označených s1 – s5) které mají aktivní vrstvu na bázi oxidu cíničitého (SnO_2) nebo acetylacetonátu cínu (SnAcAc)
- senzory byly vybrány tak, aby měly vysokou variabilitu složení aktivních vrstev
- složení aktivní vrstvy senzorů (základní materiál / dopant /katalyzátor):

s1 – SnO_2 / NiO / Pd

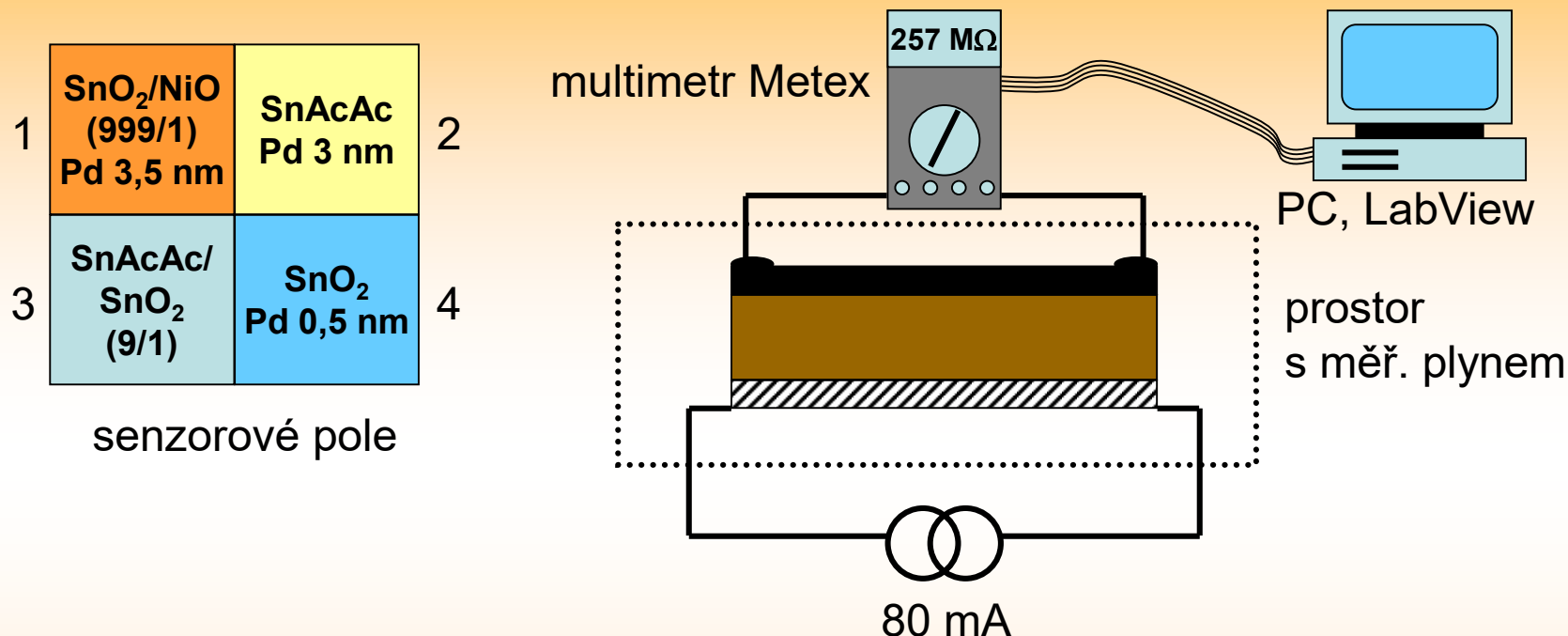
s2 – SnAcAc / Pd

s3 – SnAcAc (90%) + SnO_2 (10%)

s4 – SnO_2 / Pd

s5 – SnAcAc (98%) + SnO_2 (2%)

Instrumentace experimentů s elektronickým nosem



sledovaná veličina: $S = \frac{R(c_1)}{R(c_2)}$

citlivost

odpor čidla při koncentraci plynu c_1 (obvykle $c_1=0$)

odpor čidla při koncentraci plynu c_2

Hledání veličiny vhodné pro zpracování metodou PCA

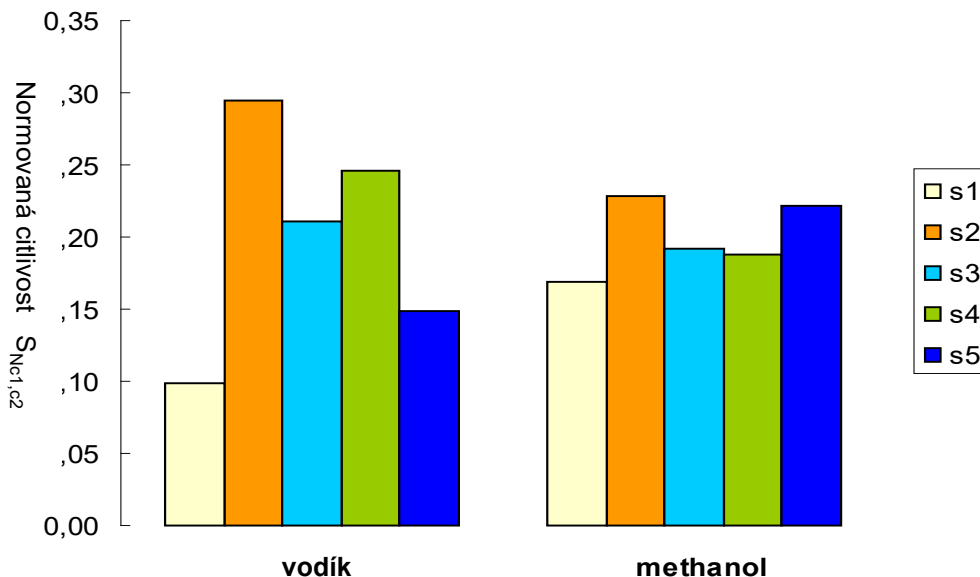
$S_{c1 \rightarrow c2}$ je zobecněná ss
citlivost (poměr odporu
senzoru v různých konc.
detekovaného plynu)

$$S_{c1 \rightarrow c2} = \frac{R(c_1)}{R(c_2)}$$

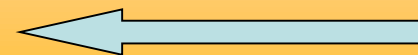
$c_1=0$: špatná reprod.
 $c_1 \neq 0$: vyhovuje

$S_{Nc1 \rightarrow c2}$ je citlivost normovaná
k odezvě všech senzorů

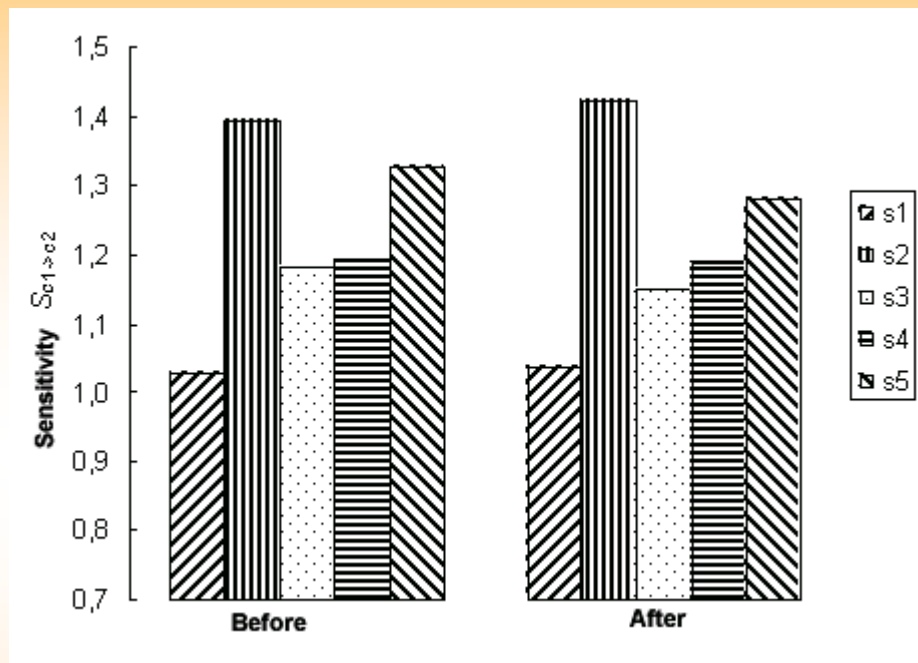
$$S_{Nc1 \rightarrow c2; sj} = \frac{S_{c1 \rightarrow c2; sj}}{\sum_{j=1}^p S_{c1 \rightarrow c2; sj}}$$



$S_{Nc1 \rightarrow c2}$ je veličina použitá pro
zpracování metodou PCA; volily
se koncentrace $c_1=500$ ppm and
 $c_2= 1000$ ppm. **Obrázek ukazuje
"otisky prstů" senzorů s1- s5 pro
vodík a metanol**

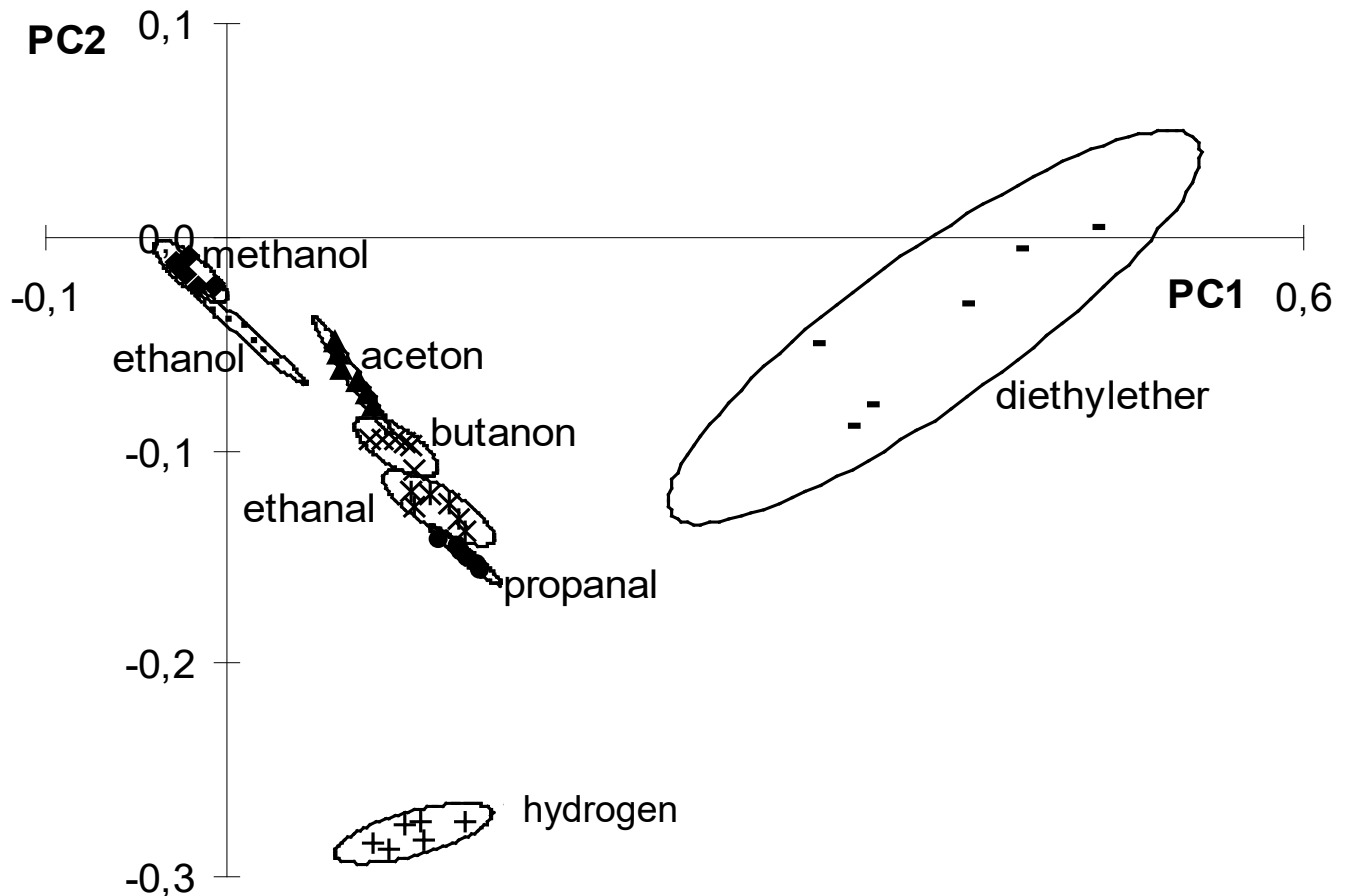


Dlouhodobá stabilita senzorů s1 – s5

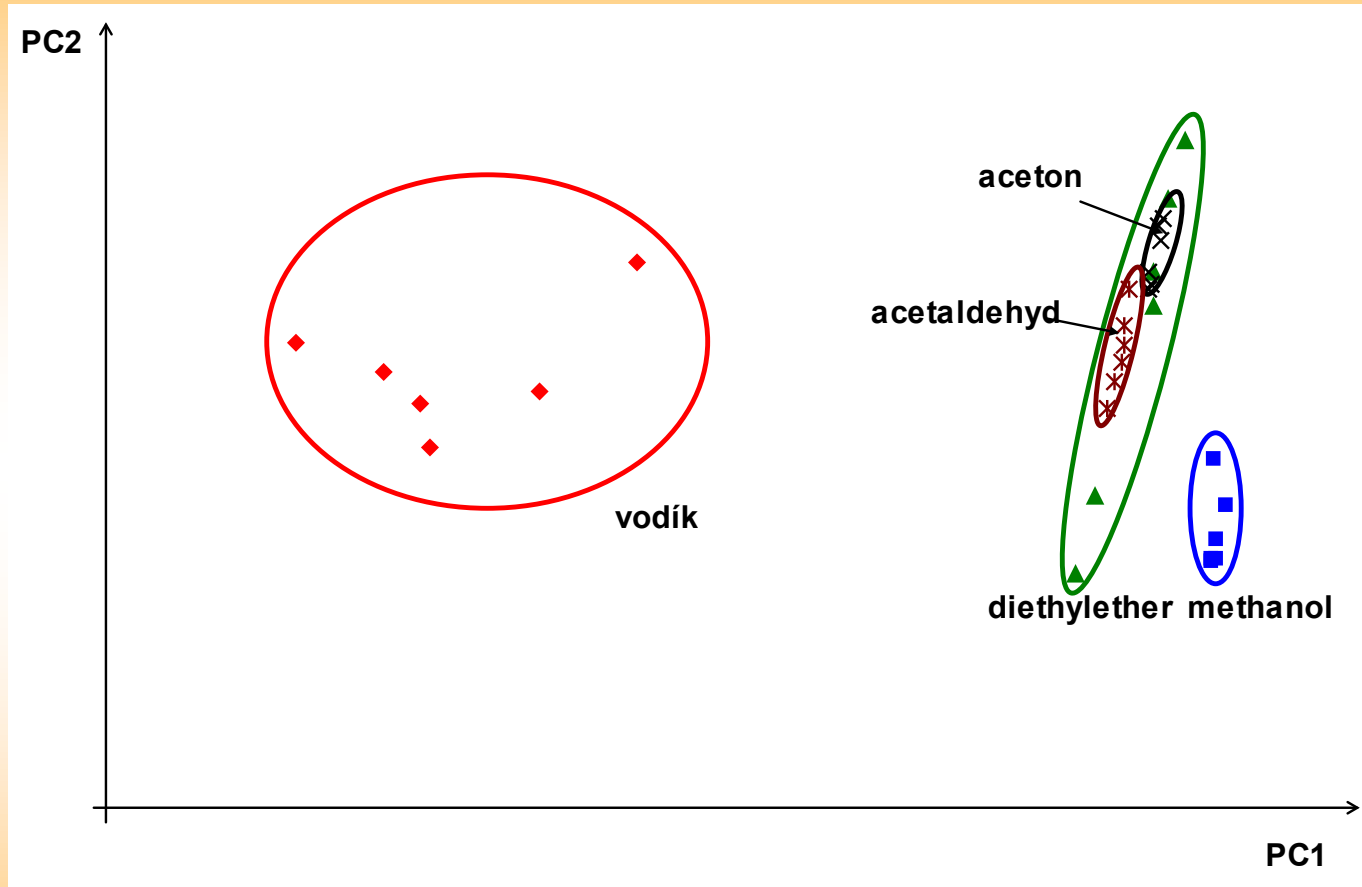


Senzory v elektronickém nose musejí vykazovat velmi dobrou dlouhodobou stabilitu zpracovávané veličiny, tj. $S_{c1 \rightarrow c2}$. Obrázek znázorňuje hodnoty $S_{c1 \rightarrow c2}$ pro metanol před- a po- měření trénovací množiny

Metoda PCA - posuzování skupinové příslušnosti plynů a par

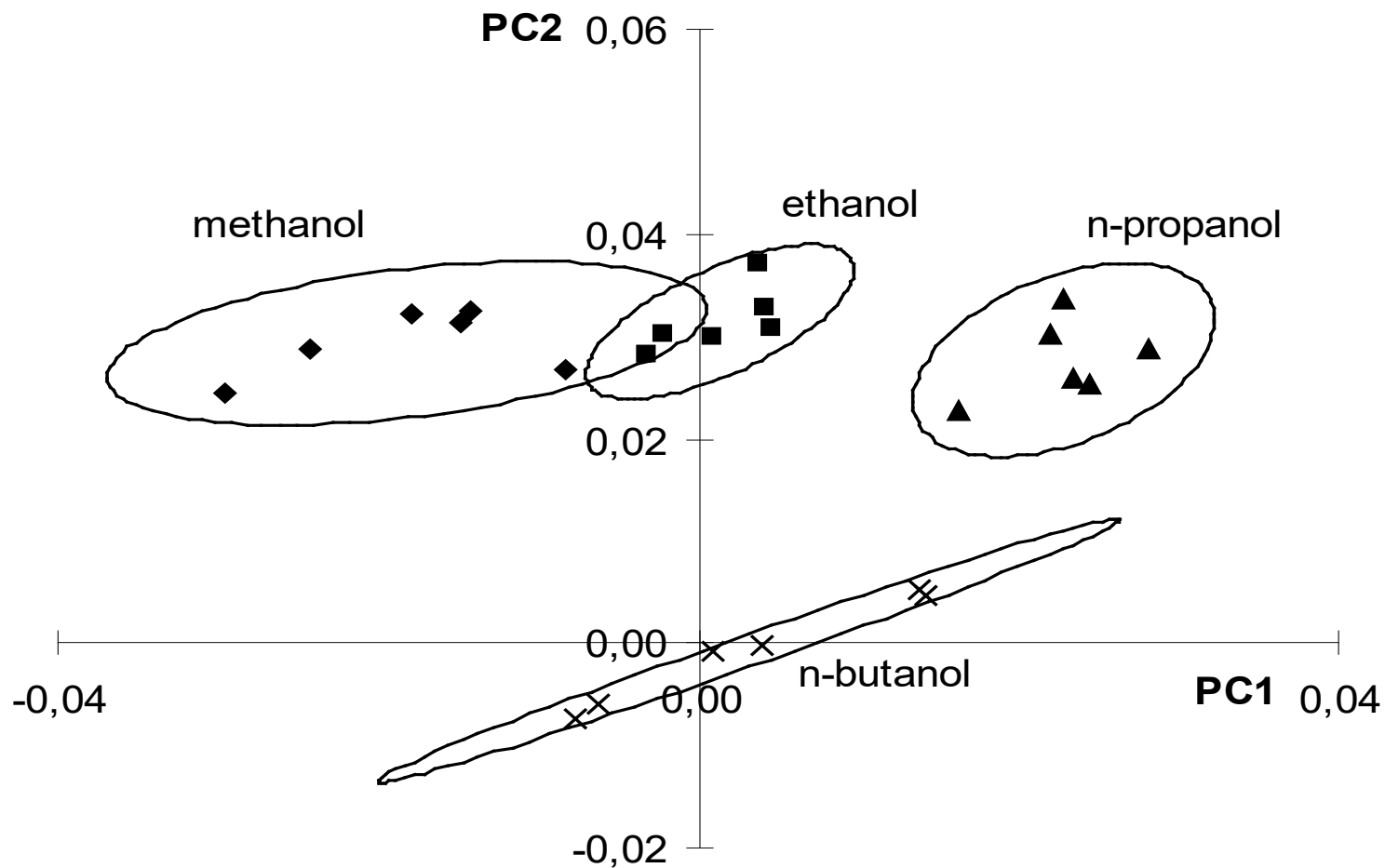


Detailnější pohled na podmnožinu 5-ti plynů



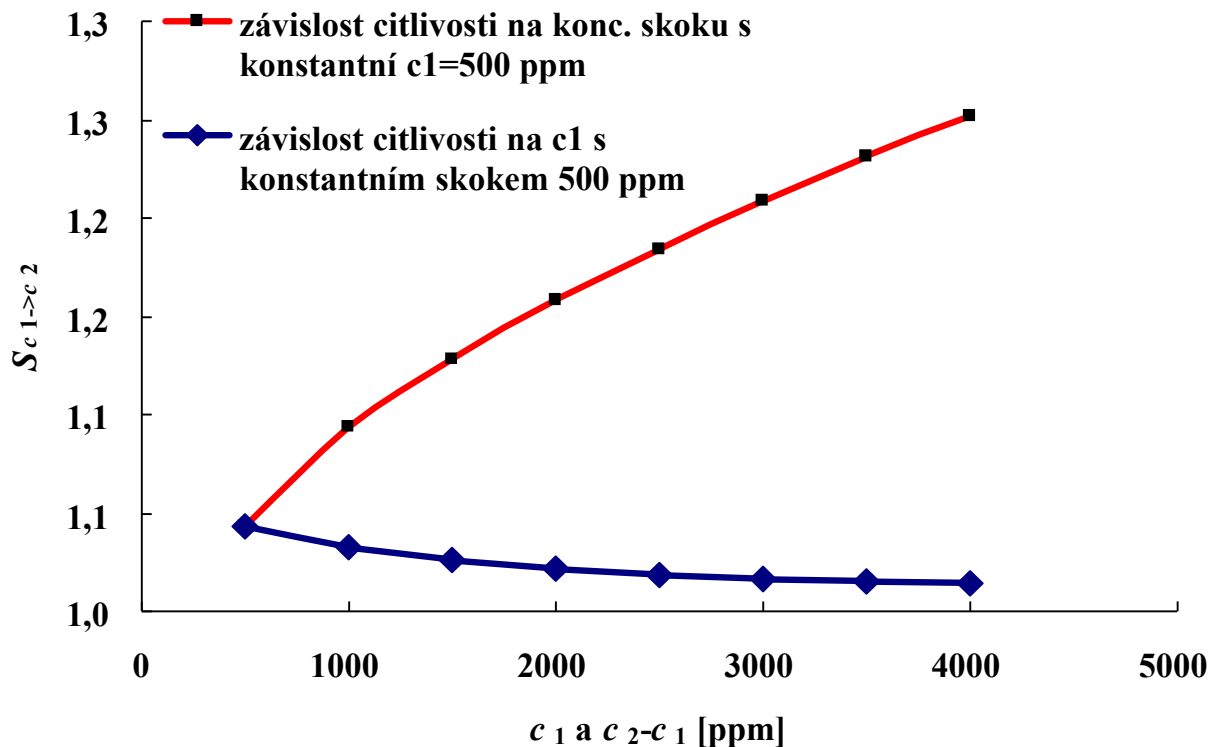
c_1 : 500 ppm
 c_2 : 1000 ppm
teplota: 150 °C (80 mA)

Metoda PCA - separace alkoholů



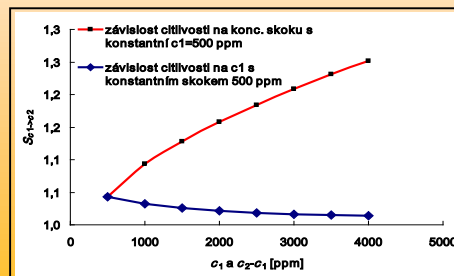
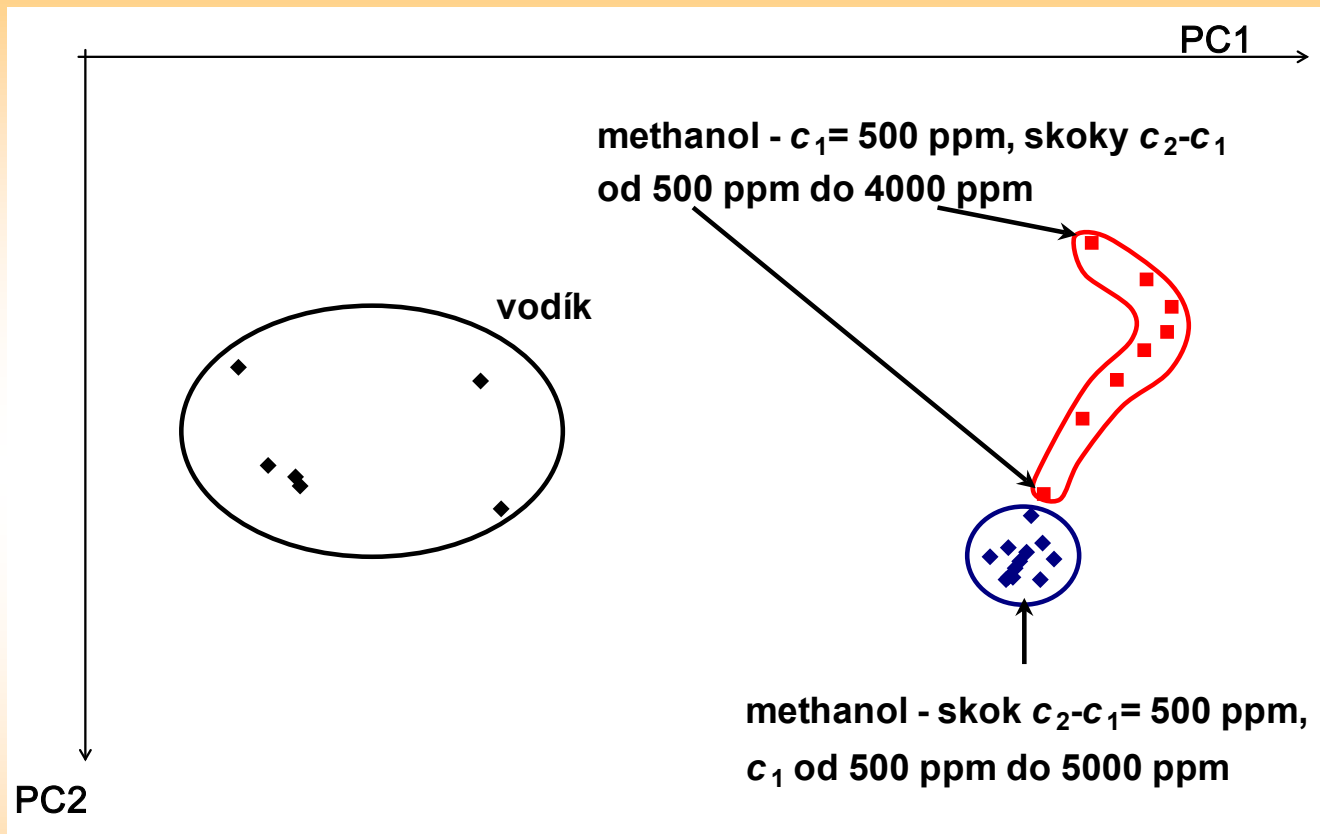
Faktory ovlivňující separaci klastrů

- pracovní teplota senzorů
- počet senzorů v poli a jejich rozmanitost
- koncentrace c_1
- hodnota rozdílu $c_2 - c_1$



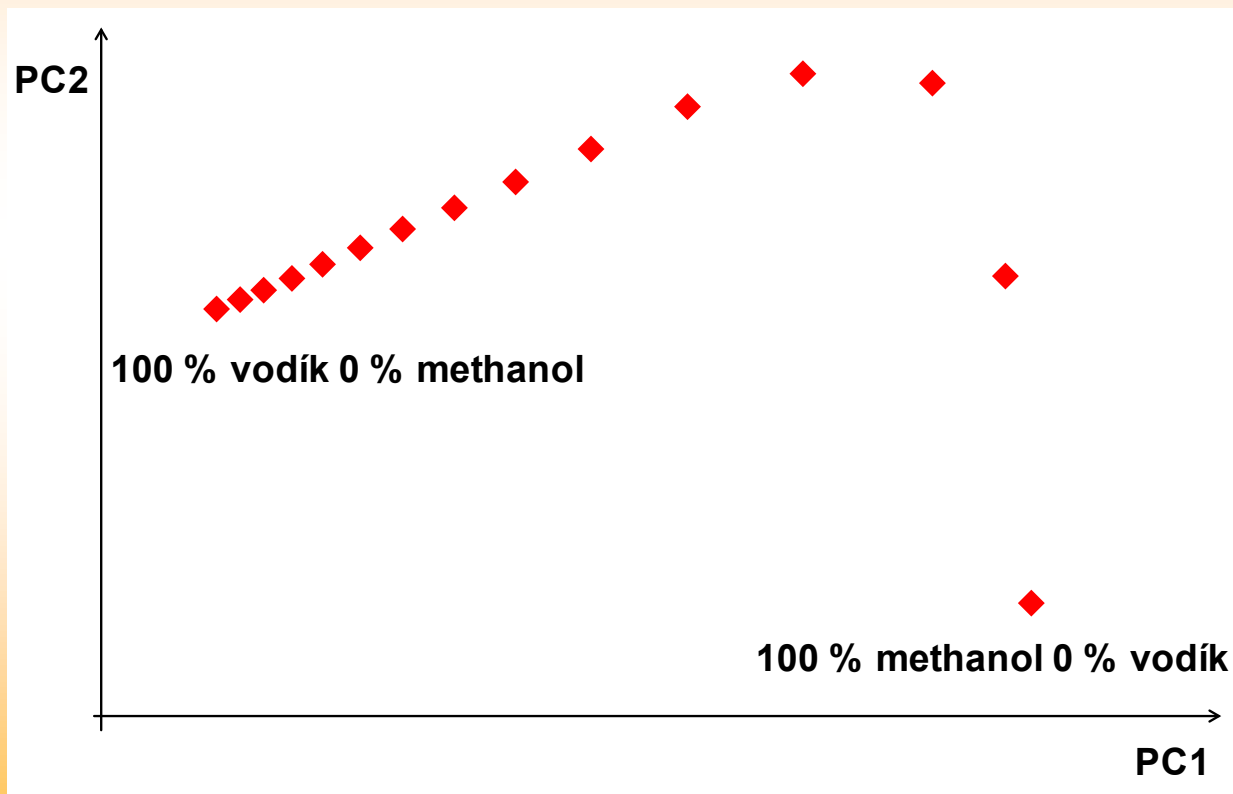
modelováno pro čidlo 1,
methanol a teplotu 150 °C

Vliv c_1 a $c_2 - c_1$ na separaci klastrů - experiment



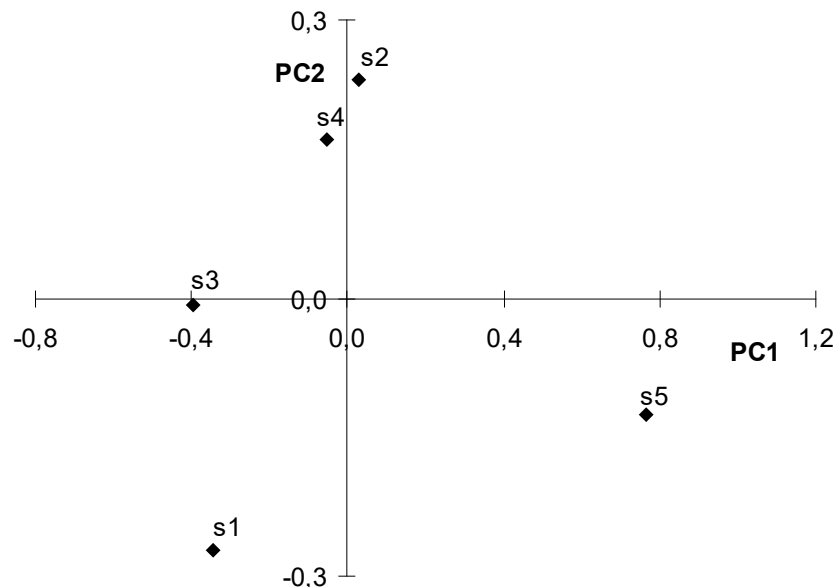
Kvantitativní analýza - modelování

Interpolace počátečních stavů: vodík a methanol



metoda PCA - posouzení podobnosti senzorů

s1- s5



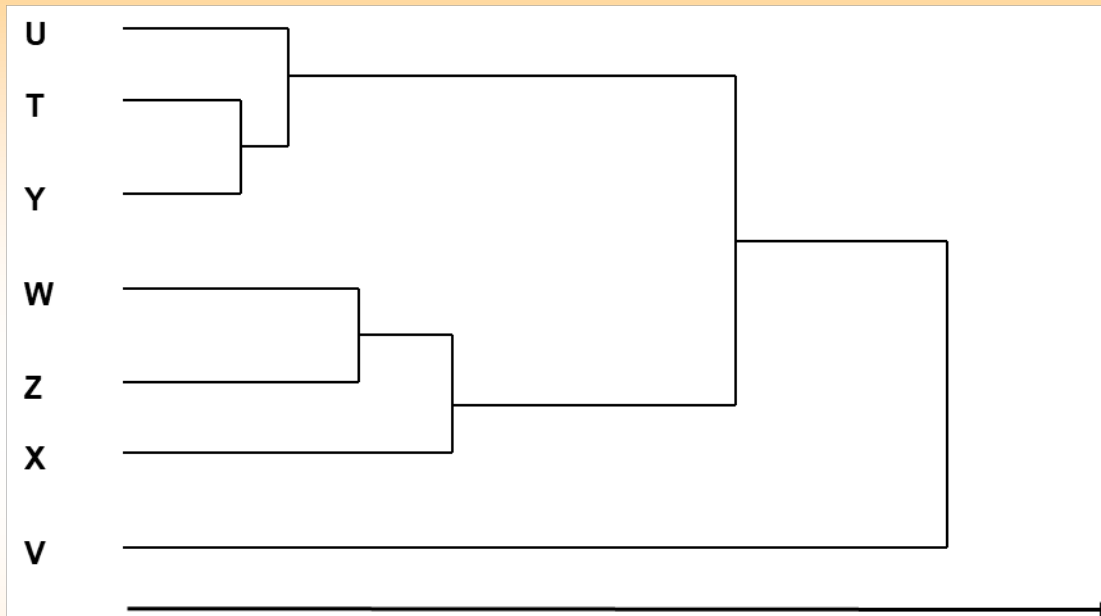
- metodu PCA lze rovněž aplikovat v obráceném módu - totiž posoudit podobnost senzorů podle jejich odezvy na plyny
- z takového diagramu se pozná příp. redundantnost v souboru čidel
- podobné odezvy vykazovaly senzory s2 a s4

s1 – SnO₂ / NiO / Pd
s2 – SnAcAc / Pd
s3 – SnAcAc(90%) + SnO₂(10%)
s4 – SnO₂ / Pd
s5 – SnAcAc(98%) + SnO₂(2%)

Klastrová analýza - doplňková metoda pro el. nos

- Klastrová (shluková) analýza (CA) se velmi často používá v tandemu s metodou PCA. Slouží k posuzování podobnosti jednotlivých objektů (analyzovaných plynů) a klasifikaci objektů do klastrů (shluků), tj. množin objektů s podobnými vlastnostmi.
- Podobnost jednotlivých objektů se posuzuje na základě míry vzdálenosti objektů v mnohazměrném prostoru pozorování. Jako míra vzdálenosti se běžně používá Euklidovská vzdálenost (odmocnina ze sumy druhých mocnin rozdílů souřadnic v jednotlivých rozměrech) nebo tzv. Mahalanobisova vzdálenost, která zohledňuje i korelační vazby mezi proměnnými.
- Dva objekty jsou si tím bližší, čím je jejich vzdálenost menší. Typickým výstupem metody CA je tzv. dendrogram (viz následující slide)

Klastrová analýza - dendrogram



vzdálenost objektů

Dendrogram pro analýzu sedmi objektů T-Z
metodou klastrové (shlukové) analýzy.

Klastrová analýza - dendrogram

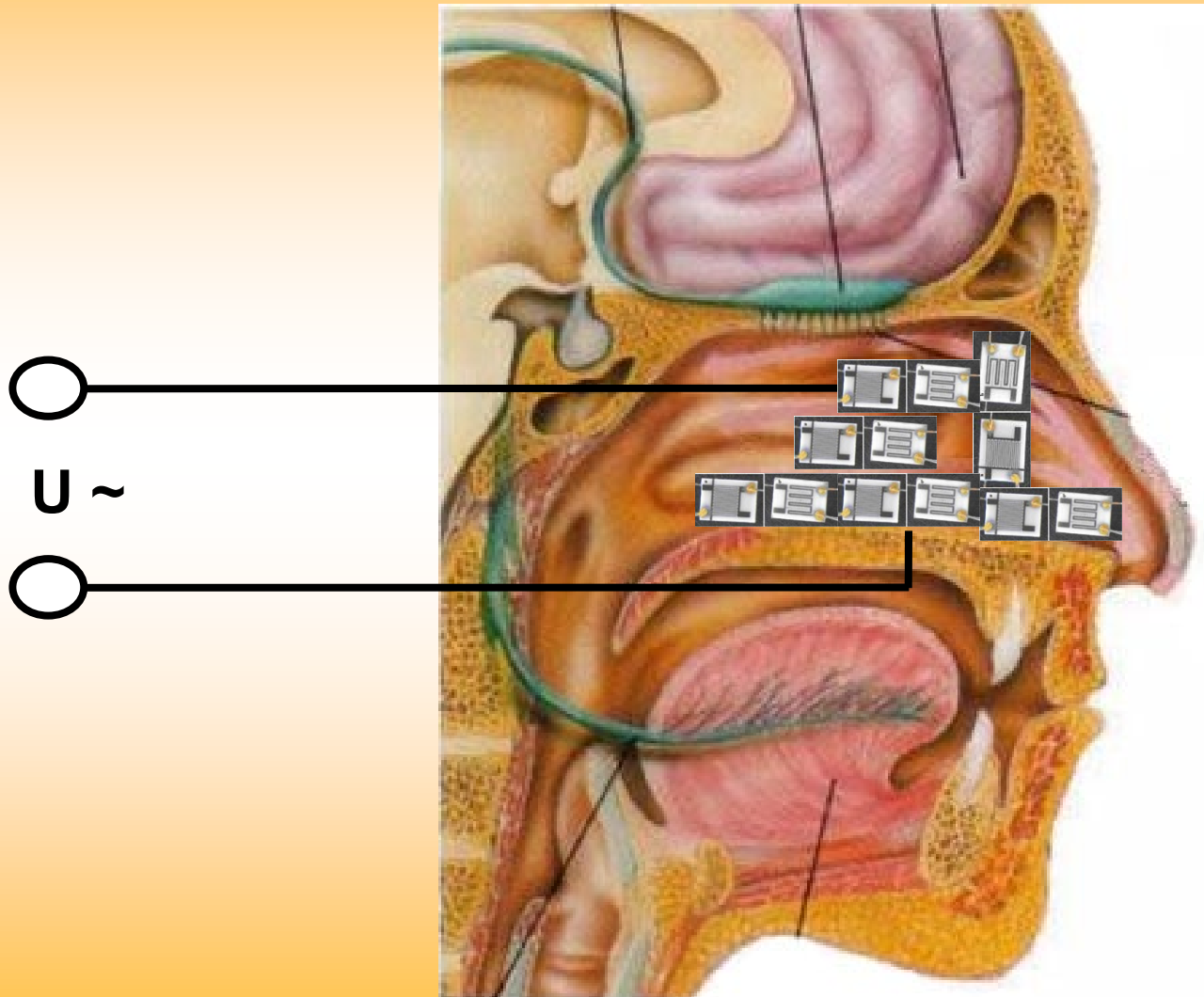
Postup při konstrukci dendrogramu na předchozí stránce je následující:

- Najdou se dva objekty, jejichž vzdálenost je podle daného kritéria (Euklidovská nebo Mahalanobisova) nejmenší (v našem případě T a Y). Tyto dva objekty budou ležet na sousedních "větvích" a vzdálenost jejich "větvení" od levého okraje dendrogramu odpovídá jejich vzdálenosti v prostoru pozorování.
- Body T a Y tvoří jeden shluk (TY) a prostoru pozorování se najde geometrický střed mezi body T a Y a hledá se další objekt nejbližší tomuto středu (v našem případě objekt U); tím obdržíme shluk (TYU).
- Další dva nejbližší objekty jsou W a Z, shluk (WZ), k nim je nejbližší objekt X, který s nimi podle pravidla v předchozím bodě tvoří shluk (WZX)
- Postup se opakuje tak dlouho, dokud se do dendrogramu nezapojí všechny vyšetřované objekty; čím více vpravo se daný objekt připojí k již existujícím shlukům, tím je odlehlejší.

Klastrová analýza - dendrogram

- V případě znázorněném na komentovaném obrázku jsou si blízké objekty T,Y,U (např. páry jedné homologické řady organických látek); dále jsou si blízké W,Z,X a zcela odlehlý a nepodobný ostatním je objekt V.

Elektronický nos:



Tato přednáška vznikla za podpory



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

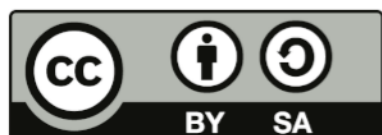


EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Návod na laboratorní úlohu

Měření parametrů krystalových rezonátorů



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uveďte původ - Zachovejte licenci

1. Úvod

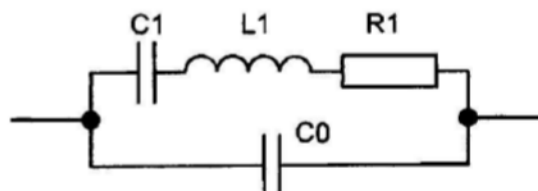
Krystalový rezonátor (krystal) je pasivní elektronická součástka používaná v elektronických obvodech jako rezonátor s velmi přesnou a stabilní rezonanční frekvencí. Používá se zpravidla v přesných oscilátorech, například v digitálních hodinách a hodinách pro taktování procesorů v počítačích a dalších zařízeních spotřební elektroniky.

Cílem laboratorní úlohy je proměřit impedanční chování krystalového rezonátoru v závislosti na frekvenci testovacího signálu a stanovit parametry náhradního obvodu této součástky. Studenti se seznámí s problematikou měření rezonančních obvodů.

2. Elektrické vlastnosti krystalového rezonátoru

Činnost krystalového rezonátoru je založena na piezoelektrickém jevu. Ten se projevuje tak, že při mechanickém namáhání krystalu ve vhodném směru se na krystalu objeví elektrické napětí a naopak po přiložení elektrického napětí se krystal mechanicky zdeformuje. Krystalový rezonátor je tvořen tenkou destičkou (krystalovým výbrusem) opatřenou elektrodami. Nejčastěji se výbrus zhotovuje z monokrystalu křemene a v závislosti na orientaci řezu se dosahuje různých vlastností krystalového rezonátoru. Po přiložení střídavého napětí se destička rezonátoru rozkmitá. Fyzikálně lze popsat tento děj teorií vynucených kmitů. Jejich amplituda závisí na velikosti vnucené periodické síly, na rozdílu vlastní frekvence výbrusu a frekvence vnucené síly a na činiteli tlumení kmitů. Ve stavu rezonance, kdy jsou obě uvedené frekvence prakticky shodné, dosahuje amplituda kmitů extrémní hodnotu závislou na činiteli tlumení.

Mechanické vlastnosti destičky krystalového rezonátoru lze popsat elektrickými parametry náhradního elektrického obvodu pomocí elektromechanické analogie. Z pohledu obvodu, ve kterém je rezonátor zapojen, se totiž krystal chová jako elektrický rezonanční obvod s několika rezonančními kmitočty. Krystalový rezonátor je možné vybudit do stavu sériové nebo paralelní rezonance. Pro popis vlastností a vyjádření rezonančních frekvencí se nejčastěji používá elektrické náhradní schéma (obr.1). Paralelní kapacita C_0 je určena především kapacitou samotného krystalového výbrusu mezi elektrodami a kapacitou jeho držáku.



Obr.1 – Náhradní schéma rezonátoru.

Pro frekvenční pásmo 100 kHz až 30 MHz, kde se užívá základní harmonická, je typická hodnota kapacity $C_0 = (1 \text{ až } 40) \text{ pF}$. Parametry C_1 , L_1 a R_1 popisují vlastnosti rezonátoru při sériové rezonanci. Jejich typické hodnoty jsou $C_1 = (0,003 \text{ až } 0,3) \text{ pF}$; $L_1 = (3 \text{ až } 500) \text{ mH}$; $R_1 = (2 \text{ až } 200) \Omega$.

Kmitočet pro sériovou rezonanci určíme ze vztahu

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1}} \quad (1)$$

Při sériové rezonanci má komplexní impedance obvodu pouze reálnou část, obvod se chová jako elektrický odpor, impedance obvodu při sériové rezonanci dosahuje minima, fázové

posunutí mezi napětím a proudem je nulové. Vlivem tlumícího účinku odporu v rezonanční větvi náhradního schématu, kterým se vyjadřuje tlumení mechanických kmitů výbrusu, se dosáhne podmínek sériové rezonance při frekvenci o jednotky Hz nižší, než udává vztah (1).

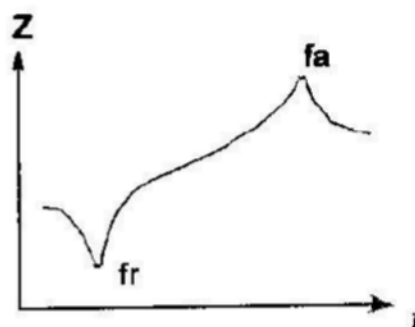
Kmitočet pro paralelní rezonanci f_a určíme ze vztahu

$$f_a = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_1 C_1 C_0 / (C_1 + C_0)}} \quad (2)$$

Tento vztah lze zjednodušit

$$f_a = f_r \left(1 + \frac{C_1}{2C_0}\right) \quad (3)$$

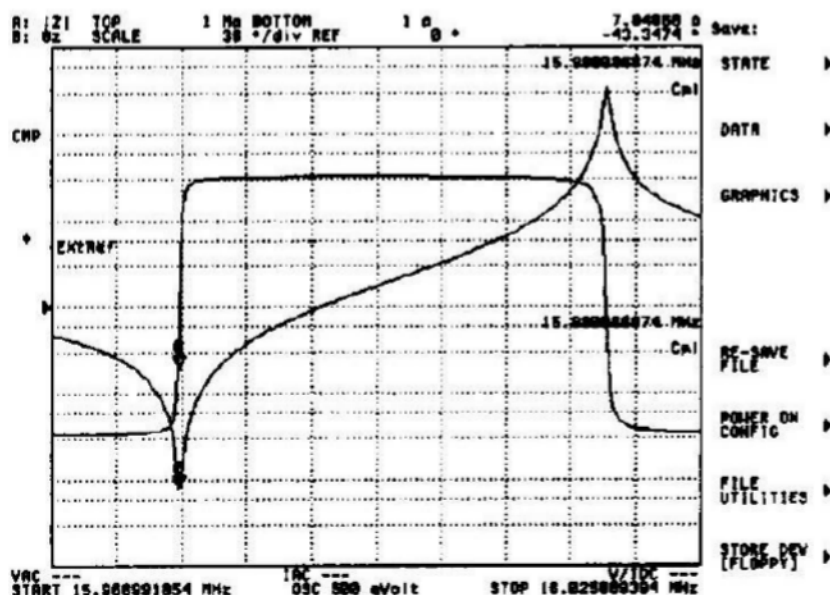
Protože kapacita C_0 je řádově vyšší než kapacita C_1 , jsou frekvence pro sériovou a paralelní rezonanci blízko sebe. Při paralelní rezonanci dosahuje impedance náhradního obvodu rezonátoru maxima. Závislost impedance Z náhradního elektrického obvodu na frekvenci je na obr. 2 a vykazuje dva extrémy pro frekvence f_r a f_a . Mezi uvedenými frekvencemi f_r a f_a má impedance obvodu charakter indukce (impedance s frekvencí roste). Fázové posunutí mezi napětím a proudem je zde



Obr.2 – Závislost impedance na frekvenci.

$\theta = \pi/2$. Mimo vymezenou kmitočtovou oblast má impedance charakter kapacity a fázové posunutí mezi proudem a napětím $\theta = -\pi/2$.

Zápis výsledku měření závislosti impedance Z na frekvenci a závislosti fázového posunutí θ na frekvenci pomocí impedančního analyzátoru je na obr. 3.



Obr.3 – Záznam výsledku měření na krystalovém rezonátoru.

Důležitou charakteristikou mechanického rezonujícího systému je tzv. činitel jakosti Q_m . Je definován jako 2π násobek poměru energie akumulované v systému (průměrné energie kmitání) k energii rozptýlené tlumící silou za jednu periodu. Pomocí náhradního schématu krystalového rezonátoru lze odvodit vztah pro činitel jakosti

$$Q_m = \frac{\omega_r L_1}{R_1} = \frac{1}{\omega_r C_1 R_1} = \frac{1}{2\pi f_r C_1 R_1} \quad (4)$$

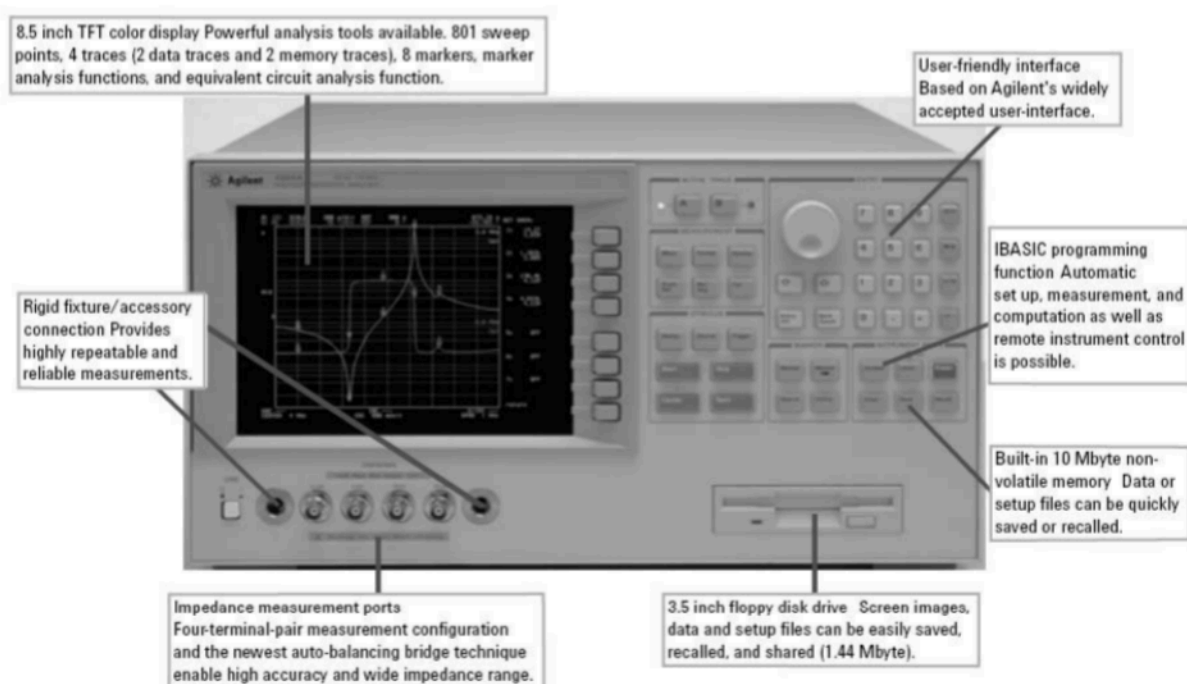
Obvody s vysokým činitelem jakosti mají úzkou rezonanční křivku s dobře vyjádřeným extrémem obvodové veličiny. Krystalové rezonátory mají činitele jakosti $Q_m = 10^4$ až 10^7 .

3. Zadání laboratorní úlohy

Úkol 1: Změřte závislost impedance Z krystalového rezonátoru na frekvenci f (frekvenční charakteristiku) a určete frekvenci f_r sériové rezonance a frekvenci f_a paralelní rezonance. Tato měření provádějte pro proměnnou amplitudu testovacího signálu.

Úkol 2: Stanovte parametry R_1, L_1, C_1 a C_0 náhradního schématu krystalového rezonátoru. Z vypočtených parametrů modelujte teoretickou podobu frekvenční charakteristiky. Proveďte zpětné porovnání frekvenční charakteristiky simulované s její podobou reálně naměřenou v předchozím úkolu.

Úkol 3: Určete činitel jakosti Q_m krystalového rezonátoru.



Obr.4 – Čelní pohled na krystalový rezonátor.
<http://www.qdusa.com/products>

4. Postup měření

Úkol 1: Pro měření absolutní hodnoty komplexní impedance krystalového rezonátoru, stanovení jeho rezonančních frekvencí f_r a f_a a určení prvků náhradního obvodu se bude používat impedanční analyzátor Agilent 4294A.

V manuálu k impedančnímu analyzátoru si prostudujte kapitoly *Postup kalibrace při připojení přípravku* (str. 137-141), dále *Výběr parametrů měření* (str. 158-161) a *Analýza ekvivalentního obvodu* (kapitola 5.15). Problematiku měření následně diskutujte s asistentem. Zaměřte se přitom hlavně na následující otázky: a) určení druhu přípravku, který se musí použít při měření rezonátoru; b) sled kroků při jeho kalibraci; c) nastavení analyzátoru, aby zobrazoval velikost impedance v závislosti na frekvenci měřicího signálu; d) výběr typu náhradního obvodu a postupu spočtení jeho parametrů.

Zapněte impedanční analyzátor a obslužný počítač. Provedte nastavení parametrů měření: pomocí klávesy *MEAS* zvolte vhodný typ zobrazení měřených dat; z menu *SWEEP* vyberte frekvenci testovacího signálu jako nezávisle proměnnou veličinu a dále určete, zda se má frekvence v zadaném intervalu 100 kHz - 30 MHz měnit lineárně nebo logaritmicky. Klávesami *SOURCE* a *LEVEL* nastavte požadovanou velikost amplitudy testovacího signálu. Stisknutím klávesy *TRIGGER* a následnou volbou *CONTINUOUS* nastavte režim kontinuálního měření.

S použitím režimu *FIXTURE COMPENSATION* zkalibrujte přípravek pro měření součástek (je součástí standardního vybavení analyzátoru). Kalibrace se musí provádět v rozpojeném i zkratovaném stavu (funkce *OPEN / SHORT*). Přitom se kalibruje přímo při zadaných frekvencích budoucího měření; režim interpolované kompenzace je nepřipustný, neboť rezonanční měření jsou značně úzkopásmová. Ke správnému provedení kalibrace je nezbytné, aby probíhala zásadně až po nastavení všech parametrů experimentu (viz předchozí odstavec). Jen tak se zajistí kompenzace rušivých vlivů při aktuálně používaném režimu měření. Pokud se provede během experimentu jakákoli změna v menu *MEAS*, *SWEEP* nebo *SOURCE*, je nutno kalibraci opakovat.

Po dokončení kalibrace vložte krystalový rezonátor do přípravku. Na obrazovce analyzátoru sledujte kontinuální měření velikosti impedance v závislosti na frekvenci testovacího signálu. Tato závislost má charakter popsáný na Obr.3. Při měření je potřeba dodržet izotermní podmínky, protože vlastnosti krystalů závisejí na teplotě. Minimální opatření v tomto směru je, že pokud krystal upínáme do měřicího přípravku rukou, musíme následně 1-2 min počkat na ustálení podoby měřené závislosti.

Po ustálení dejte v menu *TRIGGER* volbu *SINGLE*, což zajistí, že se provede jediný odměr ustálené podoby křivky. Na obslužném počítači v adresáři *DATA* vyhledejte naměřený soubor, který si vhodně nazvěte a vyexportujte do EXCELU. Vytvořte graf a vyhodnoťte obě rezonanční frekvence f_r a f_a .

Celý tento postup opakujte pro amplitudy testovacího signálu 10 mV, 20 mV, 50 mV, 100 mV, 200 mV, 500 mV a 1000 mV. Sestrojte grafy závislostí hodnot rezonančních frekvencí na velikosti amplitudy testovacího signálu.

Úkol 2: V manuálu k analyzátoru vyhledejte Tab. 8-3 na str. 250. Analyzátor umožňuje modelovat celkem 5 typů náhradních obvodů. Na základě závislosti velikosti impedance na frekvenci testovacího signálu (výstup řešení předchozího úkolu) rozhodněte, kterým typem náhradního obvodu budete krystal modelovat. Potom v menu *DISPLAY* proveďte volbu *EQUIV CKT*. Pomocí tlačítka *SELECT CIRCUIT* zadejte vybraný typ ekvivalentního obvodu (označený písmeny A-E). Po volbě menu *CALCULATE PARAMETERS* se na obrazovce

objeví vypočtené hodnoty parametrů náhradního obvodu. Tyto údaje zaznamenejte do protokolu.

Pro zpětnou kontrolu podoby simulované a reálné frekvenční charakteristiky se opět vraťte do menu *DISPLAY* a v něm proveďte volbu *EQUIV CKT*. Písmenem A-E označte uvažovaný typ ekvivalentního obvodu podle Tab. 8-3. Následným stisknutím klávesy *DEFINE PARAMETERS* se dostanete do režimu zadávání parametrů ekvivalentního obvodu. Použijte hodnoty stanovené v předchozím odstavci a po jejich zadání stiskněte *SIMULATE F-CHRS*T. Na obrazovce analyzátoru se vykreslí simulovaná podoba frekvenční charakteristiky; tu následně vyneste do společného grafu s reálnou charakteristikou a vytiskněte. Úkol 2 provádějte pouze pro data získaná měřením při amplitudě testovacího signálu 100 mV.

Úkol 3: Činitel jakosti krystalového rezonátoru stanovte z vypočtených parametrů ekvivalentního obvodu podle vztahu (4).

5. Pokyny k vypracování laboratorního protokolu

1) Laboratorní protokol musí splňovat formální náležitosti zadané vedoucím před zahájením Laboratoří chemických vodivostních senzorů.

2) Do protokolu zaznamenejte detailní nastavení impedančního analyzátoru (především v menu *MEAS*, *SWEEP*, *SOURCE* a *TRIGGER*), které jste použili pro měření závislosti velikosti impedance na frekvenci.

3) Zpracujte graficky závislost polohy rezonančních frekvencí f_s a f_p na amplitudě měřicího signálu.

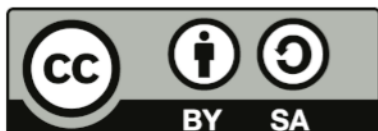
4) Nakreslete schéma typu náhradního obvodu, kterým jste se rozhodli modelovat chování krystalového rezonátoru. Uveďte přístrojem vypočtené hodnoty parametrů tohoto náhradního obvodu a podle vztahu (4) určený činitel jakosti.

5) Přiložte grafické znázornění skutečné a simulované frekvenční charakteristiky.

Tento návod vznikl za podpory



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Dílo podléhá licenci Creative Commons 4.0 Česko
Uvedte původ - Zachovejte licenci