

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

310 046

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.:

G01N 27/04 (2006.01)
G01N 27/407 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

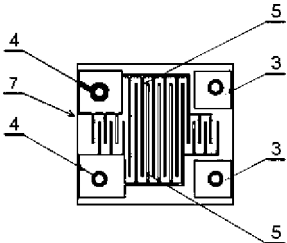
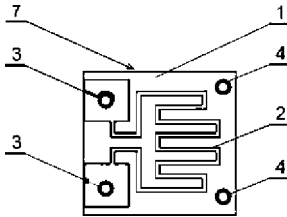


ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2022-478
(22) Přihlášeno: 15.11.2022
(40) Zveřejněno: 12.06.2024
(Věstník č. 24/2024)
(47) Uděleno: 02.05.2024
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 12.06.2024
(Věstník č. 24/2024)

(56) Relevantní dokumenty:
Mark H. HAMMOND et al. A novel chemical detector using cermet sensors and pattern recognition methods for toxic industrial chemicals. Sensor and Actuators B. Elsevier, 10 July 2005, 2005, Vol. 116, p. 135-144, ISSN 10.1016/j.snb.2005.12.065.
CZ 308 343 B6; US 6 113 859 A; US 10 732 098 B1; WO 2020/253 454 A1.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, Dejvice, CZ
Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany,
v.v.i., Milín, CZ
TESLA BLATNÁ, a.s., Blatná, CZ
(72) Původce:
prof. Dr. Ing. Martin Vřhata, Libeň, CZ
Ing. Přemysl Fítl, Ph.D., Mladé Buky, CZ
Ing. Ladislav Fišer, Ph.D., Praha 4, Modřany, CZ
Ing. Michal Novotný, Ph.D., Praha 9, Dolní
Počernice, CZ
Mgr. Jan Dědič, Rožmitál pod Třemšínem, CZ
Ing. Tomáš Dropa, MBA, Příbram, Příbram VI-
Březové Hory, CZ
Mgr. Michal Dymák, Milín, CZ
Ing. Michal Bodnár, Ph.D., Protivín, CZ
Ing. Vlastík Moravec, Blatná, CZ
Ing. Radek Černý, Hajany, CZ
(74) Zástupce:
Ing. Nikola Minks, Ve struhách 1034/26, 160 00
Praha 6, Bubeneč



(54) Název vynálezu:
**Senzorová vrstva pro chlorkyan na bázi
směsných oxidů**

(57) Anotace:
Předmětem řešení je senzor pro prokázání přítomnosti a stanovení koncentrace chlorkyanu, který obsahuje senzorový substrát (7) tvořený nosičem (1) opatřeným na jedné straně platinovými interdigitálními elektrodami (5) pro snímání výstupního signálu a na druhé straně opatřeným odporovým topením (2), přičemž platinové interdigitální elektrody (5) jsou opatřené kontakty (4) elektrod a odporové topení (2) je opatřené kontakty (3) topení, přičemž senzor dále obsahuje vyhodnocovací zařízení pro indikaci změny elektrického odporu, kde jsou platinové interdigitální elektrody (5) překryty oxidickou citlivou vrstvou, která mění elektrický odpor v důsledku změny koncentrace chlorkyanu v okolní atmosféře, přičemž oxidická citlivá vrstva je tvořena směsí oxidů In_2O_3 a Li_2O .

Senzorová vrstva pro chlorkyan na bázi směsných oxidů

Oblast techniky

5

Vynález má uplatnění v oblasti analytické chemie. Jedná se o chemorezistivní senzor určený pro detekci přítomnosti nízkých koncentrací chlorkyanu v plynné fázi, především v běžné atmosféře. Citlivá vrstva senzoru je tvořena směsnými oxidy (s výhodou je využit např. nestechiometrický oxid wolframový nebo oxid inditý dotovaný oxidem lithia) a nanáší se metodou Pulzní laserové depozice (PLD) za optimalizovaných podmínek.

10

Dosavadní stav techniky

Chlorkyan je za běžných podmínek snadno kondenzující bezbarvý plyn s nepříjemným zápachem. Je to vysoce toxický krevní jed, který při kontaktu s očima a s dýchacími orgány způsobuje okamžitou otravu. Využití nalézá především v průmyslové organické syntéze, kdy slouží jako prekurzor kyanidů sulfonylu a isokyanatanu chlorsulfonylu. Zájem o spolehlivou detekci chlorkyanu lze identifikovat ve dvou oblastech. Vzhledem k tomu, že se jedná o běžně průmyslově dostupnou chemikálii, lze jej potenciálně snadno zneužít jako bojovou chemickou látku, a to i k teroristickým útokům. Proto je vývoj nových detektorů chlorkyanu důležitý pro armádu a složky integrovaného záchranného systému. V samotném chemickém průmyslu je nutné chránit pracovníky včasným varováním v případě havárie; pokud navíc výrobce chlorkyanu tuto látku dodává dalšímu zákazníkovi, je povinen mu současně dodat nebo doporučit vhodný detektor. Zajištění rychlé a spolehlivé detekce chlorkyanu je tedy pro průmysl i bezpečnostní oblast velmi důležité.

V současné praxi využívané senzory pro detekci chlorkyanu mají zásadní nevýhodu, umožňují pouze jednorázové využití. Jedná se o senzory ve formě průkazníkových trubiček [GB 910926, CZ 8224 U1, CZ 22475 U1]. Trubičky obsahují dimedon rozpuštěný v 4-benzylpyridinu. Reakční mechanismus je založen na König-Zinckeho reakci, při níž dochází ke vzniku červeného produktu. Limit detekce průkazníkové trubičky firmy Oritest typ PT-145/2 je $5 \cdot 10^{-3}$ mg/l. Problém jednorázovosti senzoru je částečně řešen přístupem, kdy je senzitivní látka 4-benzylpyridin nanášena na celulózový pásek, který je postupně navíjen na cívky a jsou při tom měřeny jeho optické vlastnosti [JP 2008070197]. Další typ možného senzoru využívá interferometrický princip detekce a tyto senzory mohou být kombinovány jako senzorová pole [WO 2010/008789]. Při detekci – chemické reakci na vhodně funkcionalizovaném senzoru – dochází ke změně optické dráhy, což je pak interferometrem detekováno. Práh detekce je v řádu 10^{-3} mg/l až 10^{-6} mg/l.

40

Dalším používaným typem senzoru je chemorezistor na bázi uhlíkových nanotrubiček [US 2014 004618]. Mechanismus detekce je zde založen na reakci chlorkyanu s přidaným triethylendiaminem (TEDA), kdy vzniká řada produktů (kyselina kyanovodíková, oxid uhličitý, amoniak a další). Teprve tyto reakční produkty jsou pak detekovány chemorezistorem. Nevýhodou tohoto přístupu je nutnost přidávání TEDA a následné porovnávání získaných signálů.

Cílem předkládaného vynálezu je vytvořit senzor pro identifikaci a detekci koncentrace chlorkyanu, který by odstraňoval výše uvedené nedostatky. Byl by schopný detekovat chlorkyan v plynné fázi již v malých koncentracích, s rychlou odezvou a dlouhodobou stabilitou. Žádoucí charakteristikou je také schopnost detekovat chlorkyan v přítomnosti nejčastějšího interferentu, vodní páry. Sestavení senzoru podle vynálezu by mělo být ekonomicky výhodné.

50

Podstata vynálezu

5 Nevýhody stávajícího stavu techniky odstraňuje chemorezistivní senzor pro detekci chlorkyanu podle vynálezu. Senzor má citlivou vrstvu na bázi směsných oxidů, nanesených na senzorový substrát metodou Pulzní laserové depozice (PLD).

10 Chemorezistory jsou pasivní senzorové prvky, které jsou založeny na změnách elektrického odporu (výstupní veličina) v závislosti na složení okolní atmosféry (vstupní veličina). Jejich detekční mechanismus je založený na chemické interakci mezi molekulou detekovaného plynu a materiálem citlivé vrstvy, při které dojde ke změně elektrotransportních vlastností citlivé vrstvy (koncentrace nebo pohyblivost nosičů náboje, šířka zakázaného pásu, výstupní energie elektronu).

15 Pro zajištění správné funkce senzoru je klíčové zajištění specifických vlastností tenké citlivé vrstvy (složení, strukturní vlastnosti, morfologie povrchu). Toho je možné dosáhnout přípravou vrstev na senzorový substrát pomocí Pulzní laserové depozice při nastavení vhodných parametrů (způsob instrumentace). Pulzní laserová depozice je metoda nanášení tenkých zpravidla anorganických vrstev založená na působení svazku záření výkonového laseru na terč (target) 20 vylišovaný ze zdrojového materiálu. Depozice probíhá ve vakuové komoře v atmosféře pracovního plynu o tlaku typicky v řádu jednotek Pa, hustota energie laserového svazku dosahuje řádově desetin až jednotek $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, laser je provozovaný v pulsním režimu. Interakcí s laserovým svazkem se target zdrojového materiálu silně lokálně zahřívá, přechází do plynné fáze, vytváří oblak ablačních produktů (plazmový obláček), které se deponují na senzorový substrát umístěný 25 ve vzdálenosti jednotek cm. Vhodnou netriviální variací depozičních podmínek (parametry laseru, hustota energie, složení a tlak pracovního plynu, geometrie uspořádání v komoře, teplota substrátu) je možné výhodně cíleně ovlivňovat vlastnosti vznikajících tenkých vrstev pro aplikace v senzorech plynů.

30 Způsob výroby senzoru podle vynálezu zahrnuje následující kroky:

1) Příprava senzorového substrátu

35 Jako substrát chemorezistoru se použije nosič z keramiky, křemene nebo skla, na jehož horní straně jsou uspořádány interdigitální platínové elektrody a na spodní straně platinový topný meandr. Příprava tohoto senzorového substrátu byla již patentována, viz patentový dokument číslo CZ 308343.

2) Příprava citlivé vrstvy senzoru

40 Citlivá vrstva chemorezistoru je složena z granulárního nestechiometrického WO_3 , který vlivem depozičních podmínek na povrchu zrn obsahuje určité množství oxidu v nižším oxidačním stavu – WO_2 , čímž vzniká tzv. struktura core-shell. Protože WO_2 je kovovým vodičem, teče při měření odezvy chemorezistoru měrný proud preferenčně povrchem zrn, tedy oblastí, kde dochází k 45 interakci detekovaného chlorkyanu s citlivou vrstvou. Tato okolnost přispívá ke zvýšení citlivosti senzoru. Dalším unikátním mechanismem zvýšené citlivosti takového systému na chlorkyan je fakt, že oba oxidy wolframu za podmínek detekce spontánně reagují s molekulami obsahujícími chlór za vzniku oxo-chloridů wolframu o obecném složení WOCl_x , kde $x = 2$ nebo 4. Zmíněná reakce je vratná a je provázena výraznou změnou elektrického odporu citlivé vrstvy.

50 Alternativně může být citlivá vrstva pro detekci chlorkyanu složena ze směsi oxidů $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$. V tomto případě se využívá synergie obou složek, kdy In_2O_3 je prověřeným materiálem pro detekci oxidujících plynů. Role lithia v systému je unikátní, protože ionty Li^+ dávají možnost snadno nastavit velikost elektrického odporu citlivé vrstvy a současně podporují interakci citlivé

vrstvy s chlorkyanem za vzniku LiCl. Žádný jiný kationt není schopen obě zmíněné role naplnit v takové míře jako Li^+ .

5 Nanášení citlivých vrstev z terče zdrojového materiálu (WO_3), se provádí metodou Pulzní laserové depozice (s využitím 4. harmonické frekvence pevnolátkového laseru Nd:YAG, $\lambda = 266$ nm), přičemž pracovní atmosféra obsahuje směs O_2 s těžším vzácným plynem (Kr, Xe), čímž se dosáhne tvorby nižších oxidačních stavů (zejména WO_2) na povrchu zm. citlivé vrstvy. Tradičně se tohoto efektu při depozici oxidů wolframu dosahovalo snížením absolutního tlaku kyslíku v (jednosložkové) pracovní atmosféře. Při způsobu výroby podle vynálezu se s výhodou využívá
10 speciální depoziční atmosféry s obsahem těžkého inertního plynu, například kryptonu nebo xenonu. Pak se snižuje parciální tlak kyslíku ve směsi $\text{O}_2 + \text{Kr}$, resp. $\text{O}_2 + \text{Xe}$ při zachování tlaku celkového, což má příznivý dopad na stabilitu depozičního procesu a na možnosti jeho přesného řízení. Sensorový substrát je během depozice udržován při laboratorní teplotě.

15 Nanášení citlivých vrstev určených pro detekci chlorkyanu z obou výše zmíněných druhů materiálů, tedy WO_3 a $\text{In}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$, metodou Pulzní laserové depozice se provádí při speciální geometrii uvnitř depoziční komory. Terč a substrát nejsou umístěny naproti sobě rovnoběžně, jako je tomu u typického PLD systému. Jde o speciální případ tzv. mimoosé geometrie. Úhel mezi povrchem targetu zdrojového materiálu a substrátem, a zároveň úhel mezi povrchem targetu
20 a dopadajícím laserovým svazkem jsou časově proměnné, viz obr. 3. Toto uspořádání zajišťuje výhodnou variaci hustoty laserové energie na terči, tedy energie plazmatických částic a zároveň prostorového rozptylu jednotlivých složek (prvků) v plazmovém obláčku vzhledem k sensorovému substrátu, čímž se dosáhne větší polydisperzity deponované vrstvy a členitější morfologie, což je u senzoru výhodnější pro detekční proces.

25 Sensor dále obsahuje vyhodnocovací zařízení pro indikaci změny elektrického odporu.

30 Sensor podle vynálezu je schopen opakovaně detekovat chlorkyan v plynné fázi již v malých koncentracích (od $x_{\text{Cl-CN}} = 10^{-6}$), s rychlou odezvou (řádově v desítkách sekund) a dlouhodobou stabilitou. Sensor má schopnost detekovat chlorkyan v přítomnosti vodní páry jako interferentu (ověřeno do relativní vlhkosti vzduchu 55 %). Koncepce senzoru s využitím substrátu s prokovenými a kontaktními plochami pouze na jeho jedné straně umožňuje jednodušší integraci senzorů do sensorových polí. Sensor chlorkyanu s takovými vlastnostmi nebyl doposud k dispozici. Celkové sestavení senzoru podle vynálezu je navíc ekonomicky výhodné.

35

Objasnění výkresů

40 Obr. 1 – Horní strana sensorového substrátu podle vynálezu.

Obr. 2 – Dolní strana sensorového substrátu podle vynálezu.

Obr. 3 – Schéma PLD systému pro přípravu sensorové vrstvy.

45 Obr. 4 – Odezva senzoru na bázi nestechiometrického oxidu wolframu na $x_{\text{Cl-CN}} = 100 \cdot 10^{-6}$ (resp. $x_{\text{Cl-CN}} = 70 \cdot 10^{-6}$ reference: atmosférický vzduch a $x_{\text{Cl-CN}}$ značí molární zlomek chlorkyanu ve vzduchu).

50 Obr. 5 – Citlivost senzoru ($S = R_{\text{chlorkyan}}/R_{\text{atmosféra}}$) na bázi nestechiometrického oxidu wolframu naměřená pro různé koncentrace chlorkyanu (reference: atmosférický vzduch).

Obr. 6 – Citlivost senzoru ($S = R_{\text{relat. vlhkost}}/R_{\text{relat. vlhkost} = 45\%}$) na bázi nestechiometrického oxidu wolframu naměřená pro různé hodnoty relativní vlhkosti vzduchu (reference: atmosférický vzduch o relativní vlhkosti 45 %).

55

Obr. 7 – Odezva senzoru na bázi oxidu inditého dotovaného oxidem lithia na $x_{Cl-CN} = 50 \cdot 10^{-6}$ (reference: atmosférický vzduch a x_{Cl-CN} značí molární zlomek chlorkyanu ve vzduchu).

5 Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1 – detekce chlorkyanu na chemorezistoru s citlivou vrstvou na bázi nestechiometrického oxidu wolframu

10 Příprava senzorového substrátu

Senzorový substrát 7, viz obr. 1 a obr. 2, byl připraven postupem podle patentového dokumentu číslo CZ 308343. Senzorový substrát 7 obsahuje nosič 1 opatřený na jedné straně platinovými interdigitálními elektrodami 5 pro snímání výstupního signálu a na druhé straně opatřený odporovým topením 2. Platinové interdigitální elektrody 5 jsou opatřené kontakty 4 elektrod a odporové topení 2 je opatřené kontakty 3 topení.

Skrz kontakty 4 elektrod, nosič 1 a kontakty 3 topení prochází otvor, jehož stěny jsou potaženy kovovým materiálem a tvoří tak prokov vodivě spojující horní stranu se spodní stranou nosiče.

20 Příprava citlivé vrstvy

Práškový WO_3 čistoty 99,9% a typické velikosti zrna 2 až 4 μm (Sigma-Aldrich) byl vložen do ocelové lisovací matrice a pod tlakem 85 MPa bez externího zahřívání vylisován do tablet o průměru 12 mm a tloušťce 3 mm. Objemová kontrakce materiálu během lisování byla cca 1/3. Tableta zdrojového materiálu, která tvoří terč 6 pro depozici, byla vložena do držáku 17 terče do vakuové komory pro Pulzní Laserovou Depozici, viz obr. 3, naproti němu do vzdálenosti 35 mm byl na stolku 9 s možností rotace fixován senzorový substrát 7 tím způsobem, aby strana nosiče 1 s platinovými interdigitálními elektrodami 5 byla nahoře.

Po evakuaci pomocí vakuového čerpacího systému 18 na zbytkový tlak 10^{-4} Pa, který byl měřen pomocí měřky 11 vakua Peningovy, byly do komory současně připouštěny: kyslík o čistotě 99,99%, průtok $13,3 \cdot 10^{-8}$ m³/s, pomocí hmotnostního kontroléru 13 průtok kyslíku a krypton o čistotě 99,99%, průtok $3,3 \cdot 10^{-8}$ m³/s, pomocí hmotnostního kontroléru 12 průtoku inertního plynu. Celkový tlak byl udržován pomocí vakuového čerpacího systému 18 a ventilu 19 na 10 Pa, který byl měřen pomocí měřky 10 vakua kapacitní. Depozice citlivé vrstvy byla pak provedena pomocí pevnolátkového laseru Nd:YAG pracujícím na čtvrté harmonické frekvenci, vlnová délka emitovaného záření $\lambda = 266$ nm, kdy byl jeho laserový svazek 15 fokusován na terč 6 pomocí fokusačního optického systému 14, za těchto podmínek: pulzní režim, délka trvání pulsu $\tau = 4$ ns, opakovací frekvence $f_{REP} = 10$ Hz, počet pulsů 2000, rozměry laserové stopy na terči 6 2,3 až 2,8 x 1,4 až 1,6 mm²; hustota energie laserového záření $E_L = 1,1$ až 1,5 J.cm⁻². Úhel mezi terčem 6 a senzorovým substrátem 7 osciloval mezi -5° až 5°, při frekvenci rotace terče 6 1 Hz, zajišťující analogickou oscilaci směru – centra laserového plazmatu 8 vzhledem k senzorovému substrátu 7 (proměnná off-axis geometrie). Stolek 9 s možností rotace se senzorovým substrátem 7 rotoval s frekvencí 3 Hz. Rotace terče 6 a stolku 9 s možností rotace byla řízena elektronicky, kdy řídicí signál byl přiváděn k příslušným motorizovaným držákům pomocí kabelu procházejícího do vakuové komory přes elektrickou průchodku 16. Tloušťka nadeponované citlivé vrstvy byla 100 nm.

50 Detekce analytu

Graf na obr. 4 ukazuje výsledek detekce $x_{Cl-CN} = 100 \cdot 10^{-6}$, resp. $x_{Cl-CN} = 70 \cdot 10^{-6}$ kde x_{Cl-CN} značí molární zlomek chlorkyanu ve vzduchu, na nestechiometrickém oxidu wolframu. Absolutní doba odezvy je sice delší ($\tau_{90} \sim 10$ min), ale pokud se vyhodnocuje derivace odporu chemorezistoru v čase, vyjde doba odezvy řádově v desítkách sekund, což je pro potřeby detekce chlorkyanu

postačující. Z obr. 4 rovněž plyne, že odezva senzoru je vratná a senzor je schopen pracovat cyklicky.

5 Graf na obr. 5 ukazuje závislost naměřené citlivosti senzoru na koncentraci chlorkyanu $x_{Cl-CN} = 30 \cdot 10^{-6}$, $60 \cdot 10^{-6}$ a $100 \cdot 10^{-6}$. Je patrné, že citlivost je rostoucí funkcí koncentrace, přičemž limit detekce chlorkyanu ve vzduchu při použití připraveného senzoru lze odhadnout na cca $x_{Cl-CN} = 1 \cdot 10^{-6}$.

10 Graf na obr. 6 ukazuje závislost naměřené citlivosti senzoru na nejdůležitější interferent – vodní páru, a sice pro relativní vlhkosti atmosféry 38 %, 45 % a 55 %. Citlivost je sice rostoucí funkcí koncentrace vodní páry, ale absolutní velikost citlivosti na vodní páru je značně menší, než citlivost vybuzená chlorkyanem – viz obr. 5. Proto lze konstatovat, že vodní pára nemá podstatnější vliv na detekci chlorkyanu popsáným senzorem.

15 **Příklad 2 – detekce chlorkyanu na oxidu inditém dotovaném oxidem lithia**

Příprava citlivé vrstvy

20 Práškový In_2O_3 čistoty 99,5% a typické velikosti zrna 2 až 4 μm (Sigma-Aldrich) a práškový Li_2O čistoty 98% a typické velikosti zrna 2 až 5 μm (Sigma-Aldrich) byly smíseny v hmotnostním poměru 49:1. Vzniklá směs byla vložena do kulového mlýnku a při frekvenci 30 otáček. min^{-1} homogenizována po dobu 10 min. Další postup depozice vrstev pomocí pulzní laserové depozice se prováděl instrumentací podle příkladu 1. Rozdíly nastaly jen v tom, že pracovní atmosféra byla pouze jednosložková – kyslík čistoty 99,99% byl připouštěn do komory
25 pomocí hmotnostního kontroléru 13 průtoku kyslíku s průtokem $16,7 \cdot 10^{-8} m^3/s$. Tlak v komoře byl udržován pomocí vakuového čerpacího systému 18 a ventilu 19 na 10 Pa. Tloušťka nadeponované citlivé vrstvy byla 120 nm.

Detekce analytu

30 Graf na obr. 7 ukazuje výsledek detekce chlorkyanu o $x_{Cl-CN} = 50 \cdot 10^{-6}$ na oxidu inditém dotovaném oxidem lithia. Dobu odezvy a dobu zotavení lze odhadnout na $\tau_{90} \sim 300 s$, resp. $\tau^*_{90} \sim 500 s$. Senzor má tedy lepší dynamiku, než jaké bylo dosaženo v příkladu 1, a to bez nutnosti využívat derivaci odporu chemorezistoru v čase.

35

Citlivost (S) chemorezistoru na bázi $In_2O_3+Li_2O$ na chlorkyan	
koncentrace chlorkyanu $x_{Cl-CN} (\cdot 10^{-6})$	$S = R_{chlorkyan} / R_{atmosféra}$
10	1,28
20	1,37
50	1,40
100	1,42

Tabulka 1: Citlivost chemorezistoru na bázi $In_2O_3+Li_2O$ na různé koncentrace chlorkyanu

40 Průmyslová využitelnost

Chemorezistivní senzor podle vynálezu je založený na aktivní vrstvě na bázi směsných oxidů, je využitelný pro detekci plynného chlorkyanu. Umožňuje snadnou aplikaci v průmyslovém prostředí v oblasti analytické chemie.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Senzor pro prokázání přítomnosti a stanovení koncentrace chlorkyanu, který obsahuje senzorový substrát (7) tvořený nosičem (1) opatřeným na jedné straně interdigitálními elektrodami (5) pro snímání výstupního signálu a na druhé straně opatřeným odporovým topením (2), přičemž platinové interdigitální elektrody (5) jsou opatřené kontakty (4) elektrod a odporové topení (2) je opatřené kontakty (3) topení, přičemž senzor dále obsahuje vyhodnocovací zařízení pro indikaci změny elektrického odporu, **vyznačující se tím**, že platinové interdigitální elektrody (5) jsou překryty oxidickou citlivou vrstvou pro změnu elektrického odporu v důsledku změny koncentrace chlorkyanu v okolní atmosféře, přičemž oxidická citlivá vrstva je tvořena směsí oxidů In_2O_3 a Li_2O .

2. Způsob výroby senzoru pro prokázání přítomnosti a stanovení koncentrace chlorkyanu, **vyznačující se tím**, že se:

a) připraví senzorový substrát (7), který obsahuje nosič (1) z keramiky, křemene nebo skla, na jehož horní straně jsou uspořádány platinové interdigitální elektrody (5) a na spodní straně odporové topení (2),

b) připraví oxidická citlivá vrstva tvořená směsí oxidů In_2O_3 a Li_2O na senzorovém substrátu (7) z kroku a).

3. Způsob výroby senzoru podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že příprava oxidické citlivé vrstvy se provede nanášením z terče (6) zdrojového materiálu metodou Pulzní laserové depozice.

4. Způsob výroby senzoru podle nároku 2 až 3, **vyznačující se tím**, že nanášení citlivé vrstvy metodou Pulzní laserové depozice se provede s využití depoziční atmosféry s obsahem těžkého inertního plynu, s výhodou kryptonu nebo xenonu.

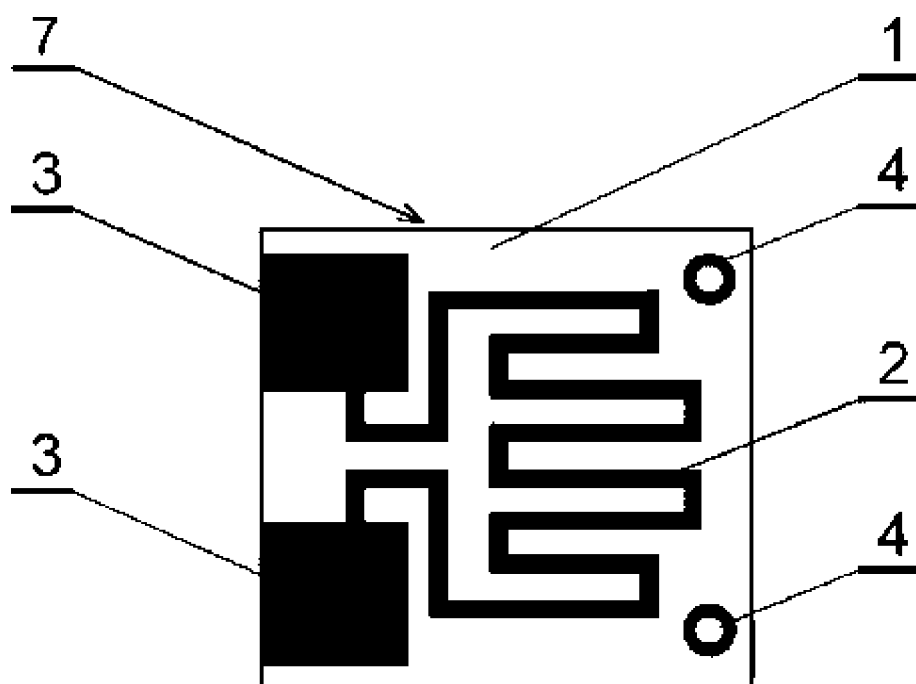
5. Způsob výroby senzoru podle nároku 2 až 4, **vyznačující se tím**, že při nanášení citlivé vrstvy metodou Pulzní laserové depozice se využije mimoosé geometrie, kdy terč (6) a senzorový substrát (7) nejsou rovnoběžné, úhel mezi povrchem terče (6) zdrojového materiálu a senzorovým substrátem (7) a zároveň také úhel mezi povrchem terče (6) zdrojového materiálu a dopadajícím laserovým svazkem jsou časově proměnné.

4 výkresy

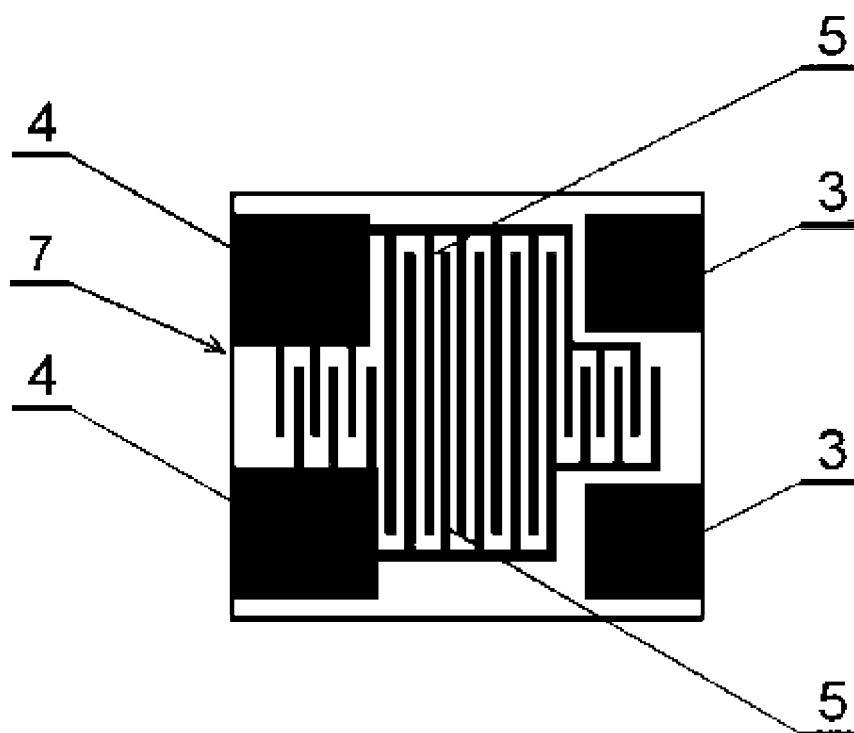
Seznam vztahových značek:

- 1 – nosič
- 2 – odporové topení
- 3 – kontakt topení
- 4 – kontakt elektrod
- 5 – platinové interdigitální elektrody
- 6 – terč
- 7 – senzorový substrát
- 8 – laserové plazma
- 9 – stůl s možností rotace
- 10 – měřka vakua kapacitní
- 11 – měřka vakua Penningova
- 12 – hmotnostní kontrolér průtoku inertního plynu
- 13 – hmotnostní kontrolér průtoku kyslíku

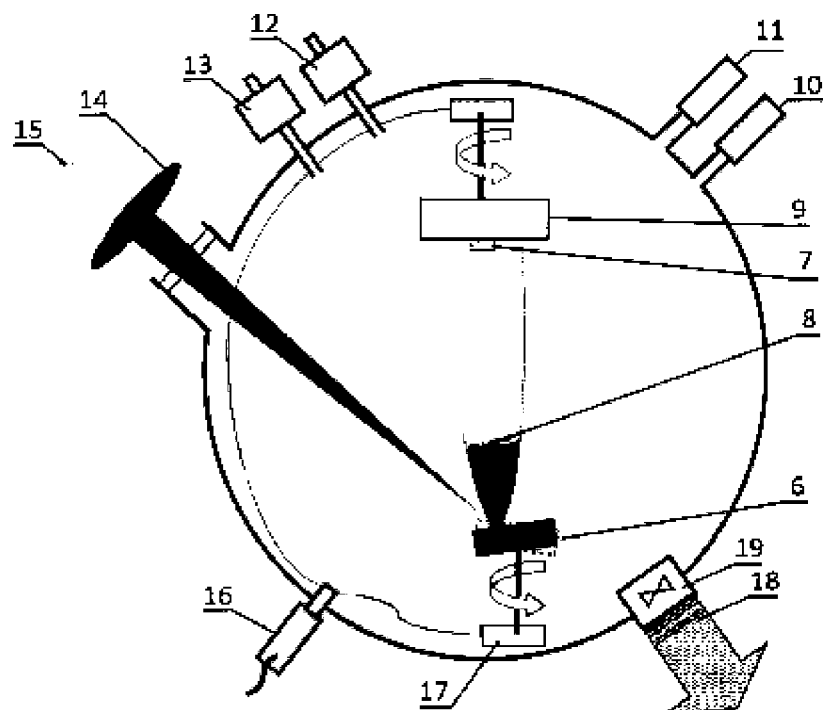
- 14 – fokusační optický systém
- 15 – laserový svazek
- 16 – elektrická průchodka
- 17 – držák terče
- 18 – vakuový čerpací systém
- 19 – ventil



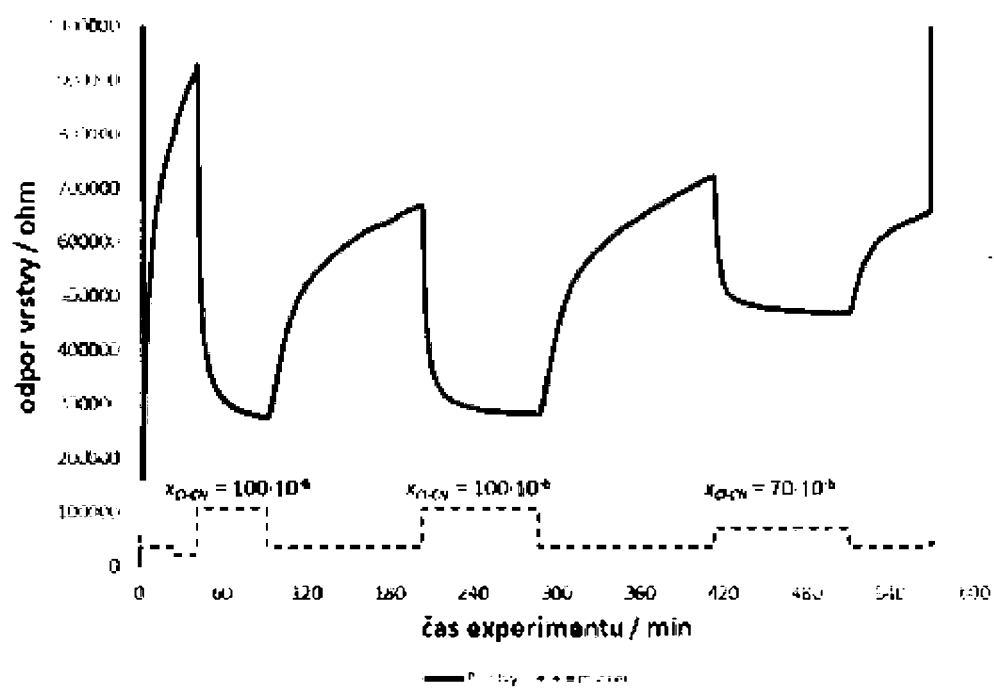
Obr. 1



Obr. 2

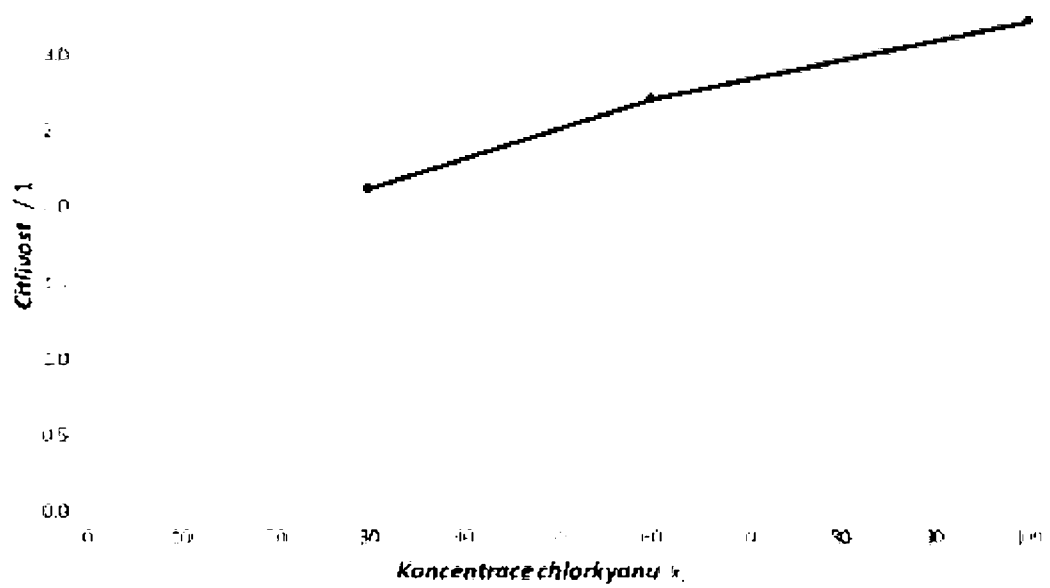


Obr. 3



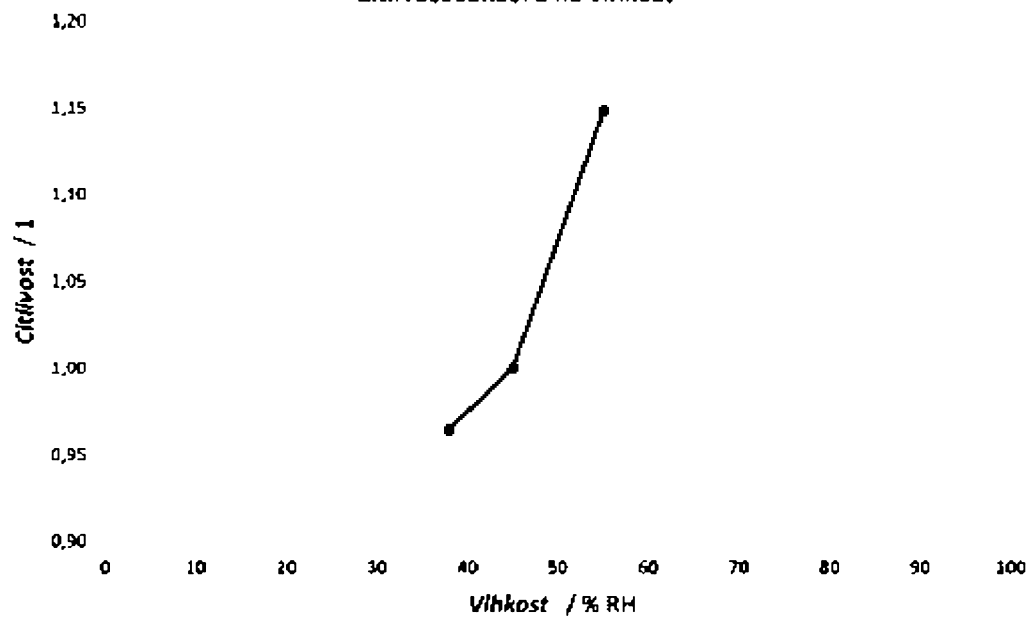
Obr. 4

Citlivost senzoru na chlorkyan pro $x_{Cl^-} \cdot \gamma_{\pm} = 100 \cdot 10^{-6}$, $60 \cdot 10^{-6}$ a $30 \cdot 10^{-6}$

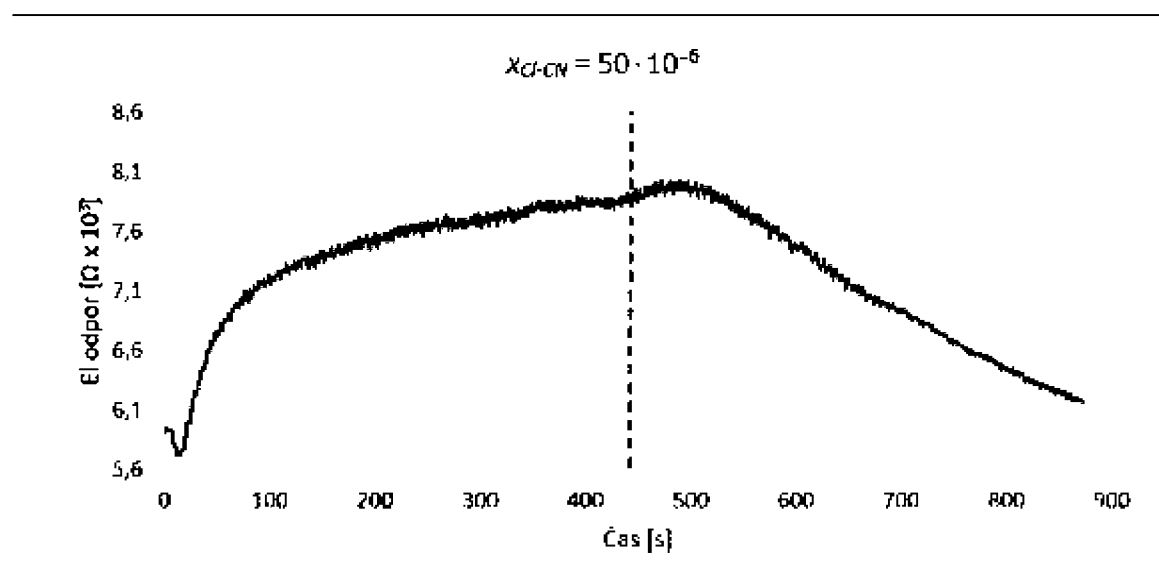


Obr. 5

Citlivost senzoru na vlhkost



Obr. 6



Obr.7