



POLITECHNIKA GDAŃSKA
Wydział Elektroniki, Telekomunikacji
i Informatyki



Mateusz Kotarski

**Detekcja gazów za pomocą
zjawisk fluktuacyjnych
w czujnikach rezystancyjnych**

Rozprawa doktorska

Promotor:

dr hab. inż. Janusz Smulko, prof. nadzw. PG
Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki
Politechnika Gdańska

Gdańsk, 2012

SPIS TREŚCI

1. Wstęp.....	6
1.1. Cel, tezy i zakres pracy.....	7
1.2. Przegląd stosowanych czujników gazów	9
2. Parametry i technologia wytwarzania rezystancyjnych czujników gazów	12
2.1. Czujniki rezystancyjne dostępne na rynku.....	13
2.2. Prototypowe konstrukcje rezystancyjnych czujników gazów.....	17
2.3. Zjawiska losowe w rezystancyjnych czujnikach gazów	19
2.3.1. Model zmian rezystancji stałoprądowej czujnika	22
2.3.2. Model powstawania szumów m.cz.....	23
2.4. Podsumowanie	25
3. Pomiary szumów czujników gazów	26
3.1. Układy pomiarowe	26
3.2. Szумы własne układów pomiarowych.....	31
3.3. Układ do pomiarów oscylacji czujników kwarcowych.....	36
3.4. Podsumowanie	37
4. Metody charakteryzowania sygnałów losowych.....	39
4.1. Podział sygnałów losowych	39
4.2. Podstawowe parametry i funkcje sygnałów losowych.....	40
4.3. Estymacja gęstości widmowej mocy sygnałów losowych.....	44
4.4. Wyznaczanie nachylenia gęstości widmowej mocy	46
4.5. Estymacja funkcji bispektrum.....	48
4.6. Podsumowanie	51
5. Badania eksperymentalne.....	53
5.1. Pomiary parametrów rezystancyjnych czujników gazów	53
5.2. Wykrywanie siarkowodoru i amoniaku	56
5.2.1. Pomiary czujnikiem TGS 826.....	56
5.2.2. Pomiary czujnikiem TGS 825	61
5.3. Badania reakcji czujników gazów na zapachy olejków eterycznych.....	63

5.4. Pomiary szumów w czujnikach rezystancyjnych i kwarcowych	72
5.5. Badania czujników wykonanych z nanocząstek TiO ₂	75
5.6. Pomiary z modulacją temperatury warstwy gazoczułej	77
5.7. Podsumowanie	88
6. Algorytmy detekcji gazów	90
6.1. Charakterystyka algorytmów stosowanych do detekcji gazów.....	90
6.2. Detekcja wybranych gazów toksycznych	92
6.3. Ocena intensywności zapachów olejków eterycznych.....	96
6.4. Detekcja gazów przy modulacji temperatury pracy czujnika	103
6.5. Podsumowanie	109
7. Wnioski końcowe.....	110
Dodatek A. Sposób wytwarzania czujników z nanocząstek TiO ₂	113
Dodatek B. System do pomiarów szumów typu 1/f w czujnikach gazów	115
8. Literatura	119

Wykaz ważniejszych oznaczeń i skrótów

α	– stała Hooge’a
ε	– względny błąd losowy
δ	– efektywna powierzchnia przechwytywania cząstek gazów
γ_3	– współczynnik skośności (skośność)
γ_4	– współczynnik spłaszczenia (kurtoza)
μ	– ruchliwość nośników ładunku
μ_u	– wartość średnia sygnału $u(t)$
σ_u	– odchylenie standardowe sygnału $u(t)$
σ_u^2	– wariancja sygnału $u(t)$
ρ	– konduktywność (przewodność właściwa)
τ	– stała czasowa
Ψ_u^2	– wartość średniokwadratowa sygnału $u(t)$
Δf	– pasmo pomiarowe
Ag	– srebro
$B_{3u}(f_1, f_2)$	– funkcja bispektrum sygnału $u(t)$
C, C_p	– pojemność, pojemność pasożytnicza
CH ₄	– metan
CO	– tlenek węgla
e	– ładunek elektronu
E	– operator uśredniania
E_d	– energia wiązania molekuly
E_p	– energia bariery potencjału
f, f_s	– częstotliwość, częstotliwość próbkowania
FET	– tranzystor polowy (ang. Field-Effect Transistor)
$G_1, G_2, G_3,$ G_4, G_5	– parametry stosowane do detekcji gazów lub ich mieszanin
H ₂ S	– siarkowodór
I	– natężenie prądu
k	– stała Boltzmana

K	– wzmacnienie napięciowe wzmacniacza
m	– współczynnik określający zależność szumów m. cz. od częstotliwości
m_m	– masa molekuly gazu
$N_p(t)$	– gęstość powierzchniowa adsorbowanych na powierzchni molekuł gazów
N_{ac}	– gęstość powierzchniowa centr adsorpcji
NH_3	– amoniak
Ni	– nikiel
p	– ciśnienie gazu
$p(u)$	– gęstość prawdopodobieństwa rozkładu wartości chwilowych sygnału $u(t)$
P	– prawdopodobieństwo
Pd	– pallad
Pt	– platyna
R, R_s	– rezystancja, rezystancja stałoprądowa czujnika
R_{we}	– rezystancja wejściowa
R_g	– stała gazowa
RH	– wilgotność względna otoczenia (ang. Relative Humidity)
$R_u(\tau)$	– funkcja autokorelacji sygnału $u(t)$
$S(f), S_u(f),$ $S_i(f), S_r(f)$	– gęstość widmowa mocy, gęstość widmowa mocy fluktuacji napięcia, prądu, rezystancji
SnO_2	– tlenek cyny
$S_{us}(f)$	– gęstość widmowa mocy fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika
$S_{ut}(f)$	– gęstość widmowa mocy napięcia szumów termicznych
T	– temperatura
T_0	– czas uśredniania (obserwacji) sygnału losowego
TGS	– rezystancyjny czujnik gazu (ang. Taguchi Gas Sensor)
TiO_2	– tlenek tytanu
U, U_{DC}, U_C	– napięcie, napięcie stałe polaryzujące czujnik, napięcie zasilania
U_G, U_{ref}	– napięcie grzałki, napięcie odniesienia
UV	– promieniowanie ultrafioletowe
WO_3	– tlenek wolframu
ZnO	– tlenek cynku
\boxtimes	– symbol oznaczający element bezszumowy

1. Wstęp

Zmysł węchu jest bardzo istotnym źródłem bodźców środowiskowych, odbieranych przez człowieka i decydujących często o jego zachowaniu oraz bezpieczeństwie. Stąd warto, aby bodźce zapachowe były oceniane za pomocą odpowiedniego przyrządu pomiarowego. Taka potrzeba występuje szczególnie podczas oceny jakości produktów żywnościowych, w procesach ich przetwarzania oraz przy ocenie składu atmosfery otaczającej ludzi. Ponadto, ze względu na działalność gospodarczą człowieka istnieje konieczność wykrywania szeregu gazów niebezpiecznych (np. amoniak, siarkowodór), często bez zapachu (np. tlenek węgla, metan). Potrzeby detekcji tych substancji są główną przyczyną prowadzenia szeregu badań dotyczących budowy czujników gazów oraz metod pomiarów i przetwarzania sygnałów rejestrowanych za pomocą tych czujników [4, 19, 22, 24, 35, 53, 55, 63, 78, 101].

Temat pracy jest ściśle związany z obecnie prowadzonymi badaniami w Katedrze Metrologii i Optoelektroniki, Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Stanowi kontynuację prac rozpoczętych kilka lat temu w czołowych ośrodkach naukowych na świecie (Uppsala University, Texas A&M University), w których także prowadzi się badania dotyczące zjawisk fluktuacyjnych w rezystancyjnych czujnikach gazów oraz prace nad konstrukcją nowych czujników [38, 39].

Już od lat 80. XX wieku pojawiały się liczne rozwiązania urządzeń elektronicznych, które pełnią funkcje urządzenia rejestrującego i wykrywającego obecność przynajmniej kilku substancji zapachowych, w tym niektórych gazów toksycznych stosowanych w przemyśle [22, 55, 63, 101]. Obecnie, na rynku są dostępne urządzenia wykorzystujące różne typy czujników gazów i realizujące funkcje detekcji zapachów emitowanych przez produkty żywnościowe [59]. Podobnie, prototypowe urządzenia oceniają jakość atmosfery lub są wykorzystywane w diagnozowaniu chorób [24, 55, 78]. Wymienione urządzenia są często bardzo drogie i energochłonne. Charakteryzują się ograniczoną czułością i selektywnością wykrywanych gazów. Inne rozwiązania, stosowane do identyfikacji substancji chemicznych (np. spektroskopia Ramana, chromatografia gazowa), są bardziej precyzyjne niż poprzednio wymienione, ale wymagają drogiej i dużej gabarytowo aparatury [20, 41]. Stąd, możliwości poprawy parametrów detekcji, w szczególności jej czułości oraz selektywności, są głównymi

przyczynami poszukiwania nowych metod pomiarowych i ulepszonych konstrukcji czujników gazów.

1.1. Cel, tezy i zakres pracy

Zasadniczym celem pracy są pomiary i analiza szumów rezystancyjnych czujników gazów w celu poprawy czułości i selektywności detekcji wybranych gazów i ich mieszanin. Efekty pracy będą prowadziły do rozwiązań, wdrażanych w tanich i powszechnie stosowanych układach detekcji, co przyczyni się do poprawy standardu oraz jakości życia.

Obecnie istnieje potrzeba budowy tanich i przenośnych detektorów gazów i ich mieszanin, które pozwolą na szybką ocenę jakości środowiska człowieka, poprawiając standard i bezpieczeństwo jego życia. Dostępne na rynku konstrukcje rezystancyjnych czujników gazów charakteryzują się ograniczoną czułością oraz selektywnością. Ograniczona czułość wynika z detekcji gazów na podstawie pomiarów tylko jednej wielkości fizycznej – rezystancji stałoprądowej czujnika, która zmienia się w podobnym stopniu w obecności wielu różnych gazów.

Poprawę selektywności uzyskuje się najczęściej przez zastosowanie kilku różnych czujników i niezależny pomiar rezystancji stałoprądowej każdego z tych czujników. Takie podejście nie zawsze może być zaakceptowane, ze względu na zbyt duży, jak dla urządzeń przenośnych, pobór energii (każdy z czujników jest podgrzewany, aby warstwa gazoczuła uzyskała odpowiednią czułość) oraz duże wymiary i koszty.

Innym, proponowanym już od kilku lat rozwiązaniem, jest wykorzystanie zjawisk fluktuacyjnych, jakie zachodzą w wyniku adsorpcji oraz dyfuzji gazów do wnętrza warstwy gazoczułej czujnika. Pomiary szumów generowanych zjawiskami fluktuacyjnymi w czujnikach pozwalają wyznaczać gęstość widmową mocy lub spektra wyższych rzędów, które zawierają więcej informacji niż pojedyncza wartość – rezystancja stałoprądowa czujnika. Stąd, mogą istotnie poprawić czułość detekcji. Takie podejście jest stosowane w badaniach laboratoryjnych. Niestety, do chwili obecnej nie zaproponowano tanich i prostych metod pomiarów i sposobów charakteryzowania zjawisk fluktuacyjnych występujących w rezystancyjnych czujnikach gazów, które mogą być zastosowane w układach detekcji. Dlatego też do realizacji celu pracy proponuje się zastosować pomiary rezystancji stałoprądowej czujnika, jak również jej fluktuacji, pozwalających na znaczne zwiększenie czułości oraz selektywności wykrywanych gazów badanymi czujnikami. Metoda została zaproponowana już kilka lat temu [38, 39] i jest obecnie intensywnie rozwijana, aby mogła być powszechnie stosowana [46, 83].

Dysponując odpowiednią wiedzą, wynikającą z przeprowadzonych prób i pomiarów, można zaproponować relatywnie proste metody pomiarów i charakteryzowania zjawisk fluktuacyjnych w rezystancyjnych czujnikach gazów, które można zaimplementować stosując konstrukcje dostępne na rynku. Jako główne tezy pracy przyjęto, że:

1. **pomiary wartości skutecznej fluktuacji napięcia na zaciskach spolaryzowanego czujnika oraz jego rezystancji stałoprądowej pozwalają na detekcję jednym czujnikiem dwóch gazów, np. NH_3 i H_2S ,**
2. **analiza zjawisk fluktuacyjnych w czujniku pozwala zwiększyć skuteczność kontroli emisji zapachów olejków eterycznych, stosowanych w aromaterapii,**
3. **pomiary szumów typu $1/f$ oraz zmian rezystancji stałoprądowej przy modulacji temperatury pracy czujnika pozwalają uzyskać dodatkową informację, prowadzącą do skuteczniejszej detekcji występowania w atmosferze otaczającej czujnik kilku gazów.**

Rozprawę, poza pierwszym rozdziałem stanowiącym wstęp, podzielono na siedem rozdziałów. W rozdziale drugim **Parametry i technologia wytwarzania rezystancyjnych czujników gazów** przedstawiono właściwości rezystancyjnych czujników gazów dostępnych na rynku. Opisano ich budowę oraz zakres zastosowań, wraz z problemami eksploatacyjnymi i ograniczoną możliwością detekcji różnych gazów. W tym rozdziale przedstawiono także charakterystykę materiałów używanych do ich produkcji, jak również wyjaśniono przyczynę występowania zjawisk fluktuacyjnych w czujnikach pod wpływem zmian stężenia gazów w atmosferze ich otoczenia.

W rozdziale trzecim **Pomiary szumów czujników gazów** przedstawiono układy jakie należy stosować, aby obserwować szумы powodowane zjawiskami w porowatych strukturach rezystancyjnych czujników gazów. Prezentowane układy zostały przeanalizowane ze względu na problemy występujące podczas pomiarów sygnałów losowych oraz możliwość zastosowania ich w praktyce, w układach detekcji gazów stosowanych poza laboratorium.

Rozdział czwarty **Metody charakteryzowania sygnałów losowych** zawiera opis parametrów i funkcji charakteryzujących sygnały losowe. Poruszono także problem dokładności pomiarów oraz błędów, wynikających z ograniczonego czasu uśredniania podczas pomiarów.

W rozdziale piątym **Badania eksperymentalne** zawarto szczegółowy opis przeprowadzonych badań zjawisk fluktuacyjnych w wybranych czujnikach gazów. Pomiary zostały przeprowadzone za pomocą dostępnych na rynku, powszechnie stosowanych rezystancyjnych czujników gazów, jak również za pomocą konstrukcji prototypowych.

Pomiary przeprowadzono dla wybranych gazów toksycznych, olejków eterycznych oraz dla różnych wilgotności względnych powietrza. W pracy zostały przedstawione wyniki oddziaływania na warstwę gazoczułą czynników zewnętrznych, takich jak oświetlenie promieniowaniem UV czy modulacja temperatury czujnika, wpływających na intensywność obserwowanych fluktuacji.

W rozdziale szóstym **Algorytmy detekcji gazów** zostały opisane dotychczas stosowane metody detekcji gazów za pomocą czujników rezystancyjnych. Następnie zaproponowano, na podstawie badań eksperymentalnych, nowe parametry pozwalające zwiększyć czułość i selektywność detekcji przy jednocześnie ograniczonej liczbie działań matematycznych, niezbędnych do ich wyznaczenia. Zaproponowano układy pomiarowe, które można zaimplementować w tanich i możliwych do powszechnego stosowania układach detekcji.

W pracy, poza spisem wybranej i aktualnie dostępnej literatury dotyczącej opisywanej tematyki, załączono dwa dodatki. W dodatku A **Sposób wytwarzania czujników z nanocząstek TiO₂** opisano wybrane procesy wytwarzania prototypowych konstrukcji rezystancyjnych czujników gazów jakie badano w pracy. W dodatku B **System do pomiarów szumów typu 1/f w czujnikach gazów** przedstawiono wykorzystywany system pomiarowy oraz przyrząd wirtualny opracowany w środowisku LabVIEW, służący do jednoczesnej rejestracji napięcia stałego i składowej fluktuacyjnej na zaciskach czujnika oraz sterowania zmianami jego temperatury pracy.

1.2. Przegląd stosowanych czujników gazów

Obecnie na rynku występuje wiele rodzajów czujników stosowanych do wykrywania gazów, jak również ich mieszanin. Dostępne na rynku czujniki gazów wykorzystują zjawiska fizyczne, które prowadzą do zmian łatwych do pomiaru wielkości (prądu, częstotliwości drgań, rezystancji stałoprądowej), których wartość ulega zmianom pod wpływem zmiany składu atmosfery otaczającej czujnik. Wśród dostępnych czujników gazów można wyróżnić:

- czujniki rezystancyjne (TGS – Taguchi Gas Sensors),
- czujniki pojemnościowe,
- mikrowagi kwarcowe z aktywną chemicznie powierzchnią,
- czujniki z akustyczną falą powierzchniową,
- polimery przewodzące,
- tranzystory polowe,

- czujniki elektrolityczne.

Z podanych powyżej rodzajów czujników gazów, najbardziej popularne są obecnie czujniki rezystancyjne, zaproponowane już w latach 70. XX wieku [92]. Te czujniki wykorzystują właściwości porowatych struktur tlenków (np. SnO_2 , WO_3 , TiO_2), które podgrzane do temperatury rzędu kilkuset $^\circ\text{C}$ zmieniają swoją rezystancję pod wpływem składu otaczającej czujnik atmosfery.

Czujniki pojemnościowe wykorzystują zmianę właściwości dielektryka będącego elementem składowym czujnika pod wpływem składu otaczającej go atmosfery. Te zmiany prowadzą do zmian pojemności czujnika, które można mierzyć znanymi metodami, za pomocą względnie tanich układów pomiarowych.

Czujniki gazów wykorzystujące mikrowagę kwarcową, to typowe rezonatory kwarcowe, w kształcie cylindra o dużych powierzchniach bocznych i relatywnie małej wysokości. Powierzchnie boczne czujnika zostają pokryte warstwą aktywną, czułą na wybrane substancje chemiczne. Wówczas częstotliwość drgań rezonatora zmniejsza się, gdy w atmosferze otaczającej czujnik występuje gaz, którego cząsteczki są przechwytywane przez warstwę aktywną i zwiększają masę rezonatora [22, 30].

Czujniki z akustyczną falą powierzchniową wykorzystują zjawisko zmiany prędkości akustycznej fali powierzchniowej pod wpływem zewnętrznych czynników. Gdy powierzchnia czujnika jest pokryta odpowiednią warstwą aktywną, to obecność wykrywanego gazu zmieni tę prędkość. Zwykle dokonuje się pomiarów częstotliwości drgań układu, w którym w pętli sprzężenia zwrotnego występuje czujnik. Wartość tej częstotliwości zależy od prędkości akustycznej fali powierzchniowej [63].

Czujniki gazów wykonane z polimerów przewodzących działają na podobnej zasadzie jak czujniki TGS. Pod wpływem zmian w atmosferze otaczającej czujnik, zmienia się także przewodnictwo czujnika. Stąd, mierząc jego rezystancję można wykrywać obecność różnych gazów (np. NH_3 , NO_2 , I_2 , H_2S) [53]. Zmiany przewodnictwa pod wpływem zewnętrznej atmosfery można kształtować stosując różny sposób domieszkowania przewodzących polimerów. Ten typ czujników jest bardzo atrakcyjny dla szeregu zastosowań ze względu na brak konieczności podgrzewania czujnika i pracę w temperaturze pokojowej oraz małe koszty przygotowania czujników. Wadą tych czujników jest zwykle duża czułość na wilgotność oraz ich ograniczona trwałość. Uważana za zaletę praca w temperaturze pokojowej, bez potrzeby podgrzewania i wydatkowania energii, ogranicza wykorzystanie przemysłowe tych czujników, uniemożliwiając ich zastosowanie, gdy pomiary dotyczą składu gorących gazów (np. składu spalin wylotowych z silnika samochodowego). Podane

właściwości powodują, że obecnie buduje się matryce czujników z polimerów przewodzących, stanowiących główny element nosa elektronicznego [22, 24, 25].

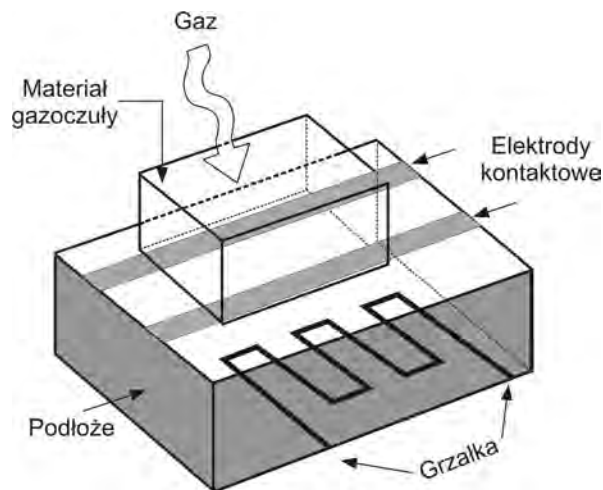
Wpływ otaczającej atmosfery na właściwości tranzystorów polowych dostrzeżono już w latach 70. XX wieku. Stwierdzono, że w tranzystorach polowych z bramką pokrytą warstwą palladu występuje efekt polowy, zależny od stężenia wodoru w otaczającej tranzystor atmosferze. Wodór adsorbowany na powierzchni metalu dyfunduje do jego głębszych warstw i zmienia rozkład pola w kanale tranzystora oraz liczbę nośników. Dzięki temu zjawisku zmienia się wartość napięcia progowego tranzystora. Obecnie są już opracowane tego typu czujniki, stosowane do wykrywania amoniaku, siarkowodoru i etanolu. Zaletą takich elementów jest możliwość wytwarzania w znanej technologii czujników wraz z układem pomiarowym. Ponadto, te czujniki nie wymagają pracy w podwyższonej temperaturze, co redukuje zużycie energii całego układu, ale jednocześnie ogranicza zastosowania do identyfikacji gazów w temperaturach znacznie wyższych od temperatury pokojowej [63].

Czujniki elektrolityczne są powszechnie stosowaną grupą czujników gazów, wykrywającą wiele różnych substancji [19]. Czujniki mierzą zwykle prąd, jaki płynie w wyniku reakcji utleniania lub redukcji na jednej z elektrod czujnika. Jako elektrolit stosowany jest kwas, chociaż rozwijane są czujniki na bazie elektrolitów stałych, mogących pracować w temperaturach nawet kilkuset °C [35]. Elektrochemiczne czujniki gazów cechują się dużą selektywnością oraz szerokim zakresem pomiarowym koncentracji gazów.

Opisane typy czujników gazów dostępnych na rynku posiadają szereg ograniczeń. Do najistotniejszych należy zaliczyć niewielką selektywność i ograniczoną czułość. W literaturze zaproponowano kilka metod, za pomocą których można zwiększyć skuteczność detekcji gazów (np. modulacja temperatury pracy czujnika [34, 57, 72, 75]). Dlatego za celowe należy uznać wykorzystanie zjawisk losowych, zachodzących w czujnikach, jako źródła informacji o otaczającej czujnik atmosferze. Takie możliwości posiada kilka typów czujników (np. fluktuacje rezystancji w czujnikach TGS oraz polimerowych, fluktuacje drgań mikrowagi kwarcowej, zjawiska fluktuacyjne w tranzystorach polowych), w których można obserwować szumy powodowane zjawiskami losowymi w ich strukturach. W prezentowanej rozprawie zostaną szczegółowo przedstawione możliwości wykorzystania zjawisk fluktuacyjnych w czujnikach rezystancyjnych do poprawy detekcji wykrywanych gazów, zarówno w zakresie zwiększenia czułości, jak i selektywności wykrywanych gazów.

2. Parametry i technologia wytwarzania rezystancyjnych czujników gazów

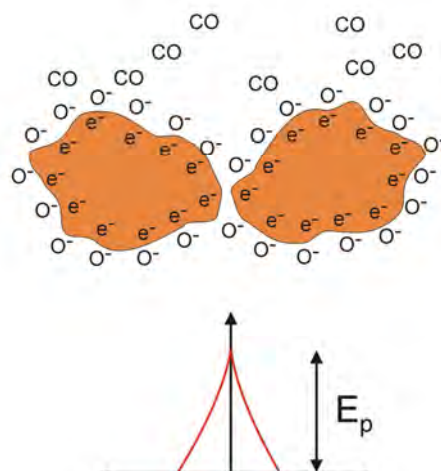
Zasadę działania rezystancyjnego czujnika gazów przedstawiono na rys. 2.1. Czujnik składa się z warstwy materiału gazoczułego, umieszczonego między dwiema elektrodami kontaktowymi na podłożu, zwykle ceramicznym, dostosowanym do pracy w wysokiej temperaturze. Materiał gazoczuły jest podgrzewany za pomocą niewielkiej grzałki, bardzo często umieszczonej na przeciwnej stronie podłoża niż warstwa gazoczuła.



Rys. 2.1. Zasada działania rezystancyjnego czujnika gazów

Materiał gazoczuły jest substancją składającą się z wielu ziaren (rys. 2.2), między którymi występuje bariera potencjału o energii E_p . Wartość E_p determinuje zaciskową rezystancję stałoprądową czujnika. Warstwa gazoczuła czujnika jest najczęściej wykonana z tlenku metalu (np. SnO_2 , WO_3 , TiO_2 , ZnO), która bardzo często w celu uzyskania lepszych parametrów pomiarowych, jest domieszkowana materiałami o właściwościach katalitycznych (Pt, Pd, Ni, Ag, itp.). Warstwy te są wykonywane zarówno w technologiach cienko, jak i grubowarstwowych. Takie struktury pracują w temperaturach rzędu $200\div 400^\circ\text{C}$ [53, 55]. Na powierzchni ziaren w atmosferze powietrza następuje adsorpcja cząstek tlenu. W przypadku pojawienia się w otaczającej atmosferze innego gazu następuje proces wypierania z powierzchni ziaren atomów tlenu. Część cząsteczek może wnikać do wnętrza materiału gazoczułego w wyniku procesu dyfuzji. Przebieg tego procesu zależy w sposób istotny od wielkości cząstek gazu i może doprowadzić do zużycia czujnika przez brak

możliwości usunięcia cząsteczek gazu, które trwale wniknęły w jego strukturę (np. wodoru wnikającego nawet w obszar metalowych elektrod czujnika).



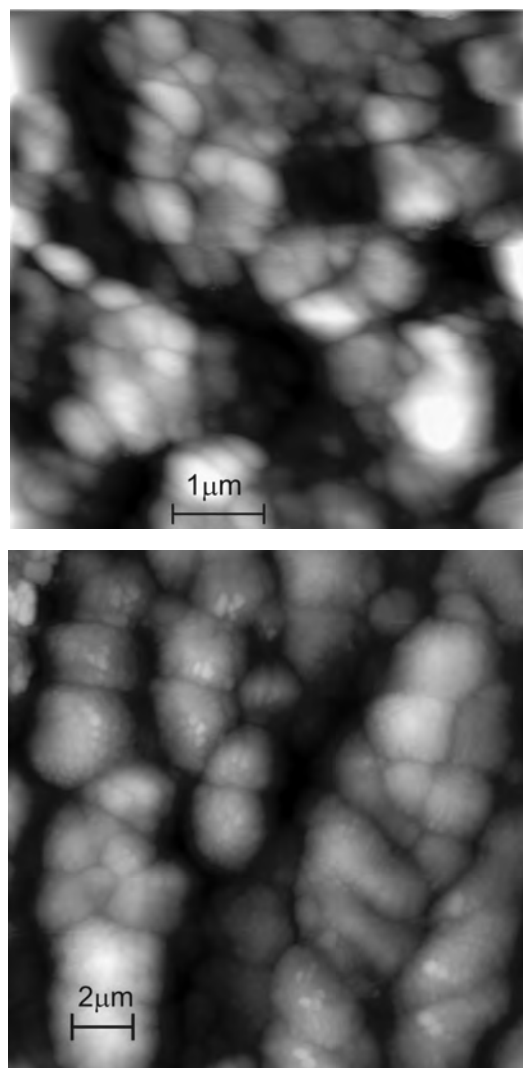
Rys. 2.2. Ilustracja bariery potencjału między ziarnami czujnika gazów umieszczonego w atmosferze tlenku węgla (CO)

W wielu przypadkach, prostą ale skuteczną metodą regeneracji czujnika (oczyszczenia porowatej struktury) jest podgrzanie do temperatury nieco wyższej niż jego temperatura pracy. W praktyce wystarczą często tylko kilkusekundowe impulsy podwyższonego napięcia grzania aby zregenerować czujnik.

2.1. Czujniki rezystancyjne dostępne na rynku

Obecnie najpopularniejszymi rezystancyjnymi czujnikami gazu dostępnymi komercyjnie są czujniki oferowane przez firmę Figaro. Jej założycielem jest Naoyoshi Taguchi, który jako pierwszy osiągnął sukces w rozwoju urządzeń potrafiących wykryć niewielkie stężenia gazów palnych przy użyciu bardzo prostego układu elektronicznego [92]. Czujniki dostępne na rynku są wytwarzane z pasty o ziarnach różnej wielkości, dochodzące swoimi rozmiarami nawet do kilkuset nm (rys. 2.3). Tak zbudowane czujniki charakteryzują się niewielką selektywnością. Ich rezystancja stałoprądowa zmienia się pod wpływem obecności różnych gazów w atmosferze otoczenia. Wzrost czułości tego typu czujników uzyskuje się przez zmianę temperatury pracy warstwy gazoczułej lub przez odpowiednie domieszkowanie warstwy gazoczułej. Innym rozwiązaniem poprawiającym selektywność jest zastosowanie materiału o większej powierzchni aktywnej [62]. Większą powierzchnię aktywną warstwy gazoczułej uzyskuje się przez wykonanie warstwy z mniejszych ziaren (np. jednorodnych nanocząstek o średnicy rzędu dziesiątek lub nawet pojedynczych nm [18, 94]).

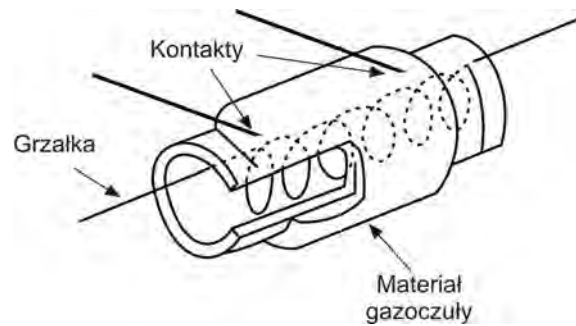
Czujniki TGS dostępne na rynku są wykonywane w nieco inny sposób niż przedstawiony na rys. 2.1, który ilustruje zasadę ich działania. Ze względu na ograniczenia związane z energią dostarczaną do czujnika (często czujniki tego typu pracują w urządzeniach przenośnych) w celu podgrzania warstwy gazoczułej, czujniki te buduje się w formie rurki wewnątrz której umieszcza się grzałkę (rys. 2.4). Czujniki oferowane na rynku są zamykane w metalowej obudowie, ograniczającej wnikanie pyłów i zapewniającej mniejsze turbulencje przepływu wokół warstwy gazoczułej oraz zmniejszającej prawdopodobieństwo zapłonu gazu (rys. 2.5).



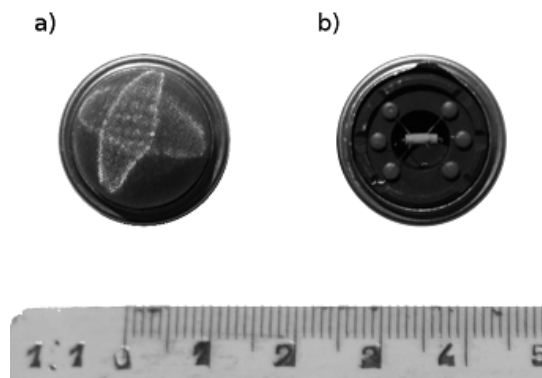
Rys. 2.3. Zdjęcie wykonane mikroskopem sił atomowych struktury warstwy gazoczułej: czujnika typu TGS 825 (górną), warstwy TiO_2 otrzymanej techniką napyłania magnetronowego (dół)

Rezystancja stałoprądowa R_{DC} czujników gazów zależy od grubości warstwy gazoczułej oraz od jej porowatości. Oba te czynniki są trudne do kontroli podczas procesu wytwarzania czujników. Stąd też produkty dostępne na rynku charakteryzują się dużym

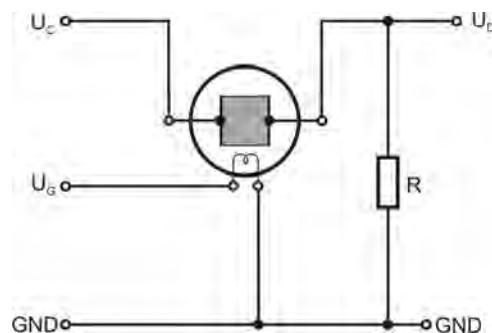
rozzrzutem wartości rezystancji stałoprądowej. Typowe jej wartości znajdują się w przedziale między kilkanaście a kilkaset $k\Omega$. Podane wartości pozwalają na polaryzację czujnika napięciem stałym 5 V. Czujniki TGS pracują w prostym układzie, gdzie pełnią rolę dzielnika napięciowego z rezystancją R o wartościach zbliżonych do wartości rezystancji stałoprądowej czujnika w atmosferze syntetycznego powietrza (rys. 2.6).



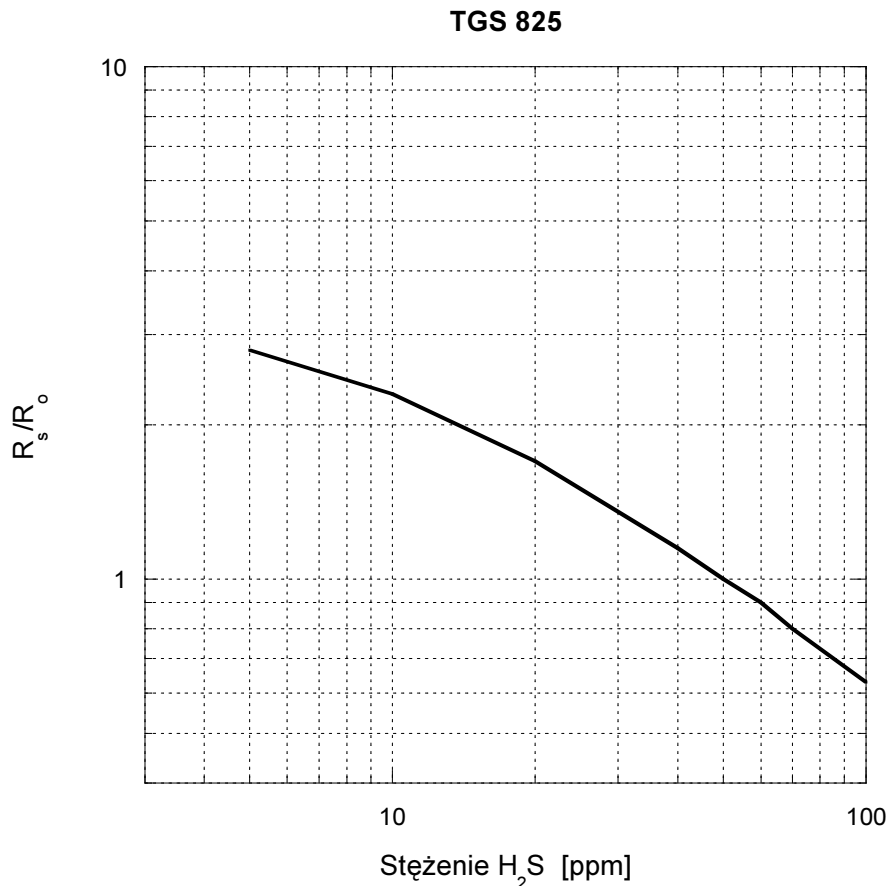
Rys. 2.4. Budowa rezystancyjnego czujnika gazów firmy Figaro



Rys. 2.5. Czujnik gazów: a) w obudowie metalowej, b) widoczna warstwa gazoczuła na zewnątrz rurki, w której umieszczono grzałkę zapewniającą jej odpowiednio wysoką temperaturę pracy

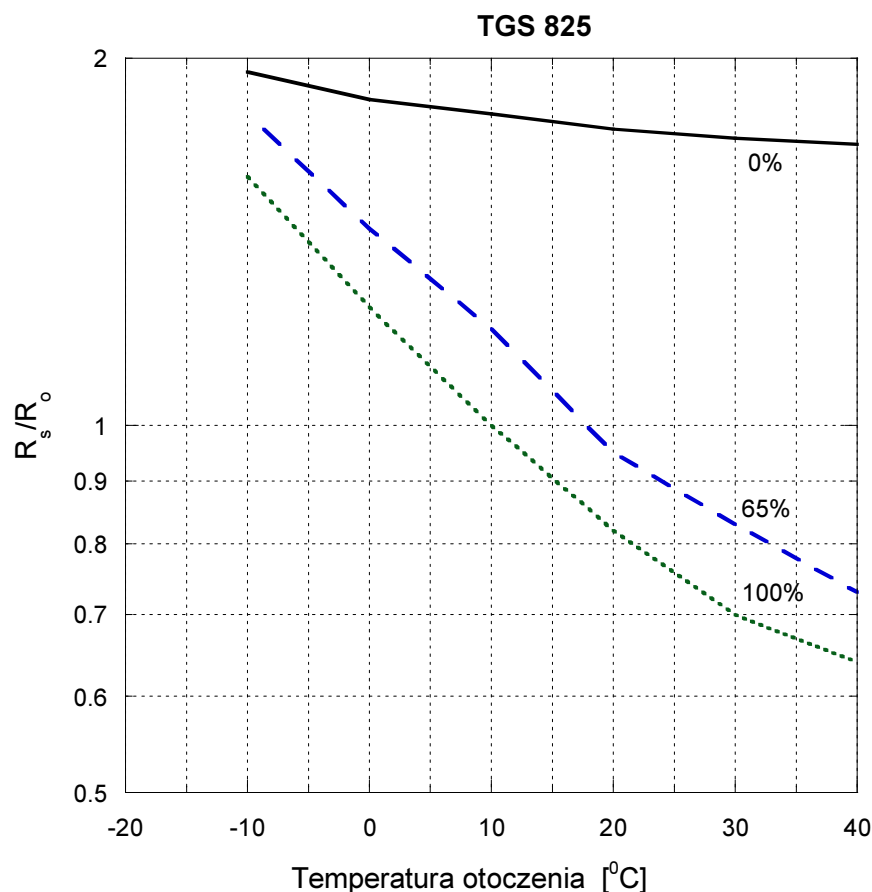


Rys. 2.6. Układ polaryzacji rezystancyjnego czujnika gazów przy pomiarach zmian jego rezystancji stałoprądowej



Rys. 2.7. Zmiana rezystancji stałoprądowej R_s czujnika gazów w atmosferze H₂S;
 R_0 – rezystancja czujnika mierzona w atmosferze 50 ppm H₂

Jako napięcie grzałki stosuje się zazwyczaj także napięcie 5 V. Prąd pobierany przez układ grzewczy zależy od typu czujnika i zazwyczaj nie przekracza 200 mA. Przy bardziej wydajnych energetycznie konstrukcjach czujniki pobierają prąd grzania rzędu kilkudziesięciu mA przy podobnej czułości. Przykładową charakterystykę zmian rezystancji pod wpływem zmian składu atmosfery otoczenia przedstawiono na rys. 2.7. Czujniki rezystancyjne zmieniają swoją rezystancję już przy stężeniach rzędu kilku ppm, co pozwala stosować proste układy detekcji. Zazwyczaj charakterystyka czułości jest indywidualną cechą każdego z typów czujników. Rezystancyjne czujniki gazów są również czule na zmiany wilgotności względnej (RH) atmosfery otoczenia. Na rys. 2.8 przedstawiono wpływ zmian wilgotności otoczenia na rezystancję czujnika TGS 825 [21]. Z przebiegu na rys. 2.8 wynika, że zmiany wilgotności mogą powodować podobny ilościowo efekt zmiany rezystancji stałoprądowej, jak w przypadku występowania wykrywanego gazu w atmosferze otaczającej czujnik.



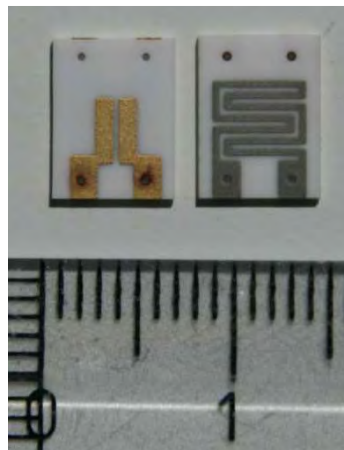
Rys. 2.8. Zmiana rezystancji stałoprądowej R_s czujnika gazów przy różnej temperaturze otaczającej atmosfery oraz jej wilgotności; R_0 – rezystancja czujnika mierzona w atmosferze 50 ppm H_2 i temperaturze otoczenia 0°C

Trwałość opisanych czujników TGS, stosowanych w różnych układach detekcji nie przekracza zwykle 2÷3 lat. Po tym okresie należy czujnik wymienić. Warto podkreślić, że obecność niektórych gazów może prowadzić do trwałego zanieczyszczenia, a w konsekwencji do utraty funkcjonalności czujnika po znacznie krótszym okresie niż wyżej podany. Dodatkowo czujniki tego typu wymagają często wstępnego wygrzewania w atmosferze syntetycznego powietrza, nawet przez okres 48 h przed rozpoczęciem właściwej pracy.

2.2. Prototypowe konstrukcje rezystancyjnych czujników gazów

Duże zapotrzebowanie na czujniki gazów posiadające coraz lepsze parametry pomiarowe powoduje, że prowadzone są prace nad konstrukcją doskonalszych czujników, przez zastosowanie innych warstw gazoczułych. Nowe konstrukcje przygotowuje się przez nanoszenie na ceramice cienkiej warstwy gazoczułej (rys. 2.9) o parametrach lepszych niż dotychczas stosowane. Istnieje kilka technik nanoszenia takich warstw [62, 94]. Bardzo

cienkie warstwy charakteryzują się znacznie szybszą reakcją, na zmianę składu atmosfery otoczenia, niż dotychczas stosowane konstrukcje. Ponadto, czujniki posiadające warstwę gazoczułą składającą się z bardzo małych ziaren, nawet rzędu kilku nm, posiadają znacznie większą powierzchnię aktywną czujnika. Można przypuszczać, że większym zmianom rezystancji stałoprądowej będą towarzyszyły także większe, niż dla dotychczasowych konstrukcji, zmiany intensywności szumów powodowanych zjawiskami fluktuacyjnymi, które występują w ich strukturach.



Rys. 2.9. Prototypowe konstrukcje czujników gazowych: układ złotych elektrod (lewa strona), między które napyla się warstwę gazoczułą oraz platynowy grzejnik (prawa strona) umieszczony po przeciwnej stronie ceramicznego podłoża

Przedstawione czujniki prototypowe posiadają warstwę gazoczułą o grubości rzędu kilku μm , co sprawia że taki czujnik posiada bardzo dużą rezystancję, rzędu nawet setek $\text{M}\Omega$. Tak duża rezystancja istotnie ogranicza możliwości pomiaru szumów generowanych w tej warstwie, ze względu na łatwość przenikania do układu pomiarowego zakłóceń zewnętrznych. Jednocześnie tak cienka warstwa gazoczuła pozwala łatwiej stosować różne techniki, takie jak modulacja temperatury czy naświetlanie promieniami UV w celu zwiększenia czułości i selektywności pomiarów za pomocą pojedynczego czujnika.

Czujniki prototypowe na bazie nanocząstek wybranych tlenków można przygotować bez posiadania specjalistycznej aparatury. Obecnie jest wiele ofert handlowych firm sprzedających nanocząstki różnych substancji, w tym posiadających właściwości gazoczułe. Takie cząstki, po rozcieńczeniu nawet w wodzie, można nanieść wielokrotnie pędzlem na powierzchnię przyszłego czujnika wytwarzając w ten sposób odpowiednio grubą warstwę gazoczułą.

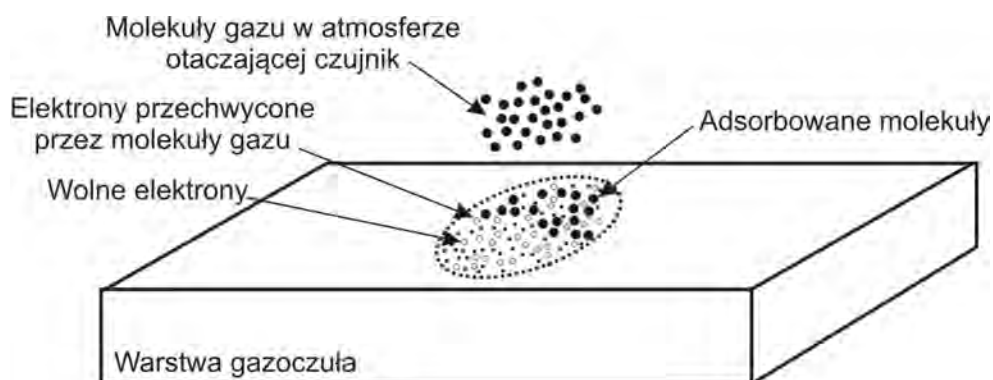
2.3. Zjawiska losowe w rezystancyjnych czujnikach gazów

Zjawiska losowe w rezystancyjnych czujnikach gazów są związane ze zjawiskami zachodzącymi między molekułami gazu otaczającego czujnik a ziarnami jego warstwy gazoczułej. Przyczyną tych zjawisk losowych są procesy adsorpcji i desorpcji cząsteczek gazów na powierzchni ziaren, dyfuzji cząsteczek do warstwy gazoczułej oraz szumów śrutowych prądu płynącego przez bariery potencjału między ziarnami [54]. Szumy obserwowane na zaciskach czujnika gazów są superpozycją wymienionych zjawisk.

Głównym zjawiskiem odpowiedzialnym za adsorpcję cząsteczek gazu do struktury czujnika jest chemisorpcja (tworzenie się wiązań chemicznych między adsorbentem i adsorbentem o energii rzędu $1 \div 10$ eV). Należy wspomnieć, że występuje także adsorpcja związana z występowaniem tylko sił van der Waals'a o energii oddziaływania poniżej 1 eV [102]. Zjawisko chemisorpcji opisuje teoria Langmuir-Wolkenstein'a, według której na powierzchni adsorbentu (warstwy gazoczułej), którym jest półprzewodnik typu n dla warstw gazoczułych SnO_2 i WO_3 , znajduje się określona liczba miejsc aktywnych przechwytyjących elektrony (rys. 2.10) [54]. Na każdym z tych miejsc może zostać zaadsorbowana tylko jedna cząsteczka gazu, co odpowiada przechwyceniu odpowiedniego ładunku wolnych elektronów. Na szybkość adsorpcji mają wpływ:

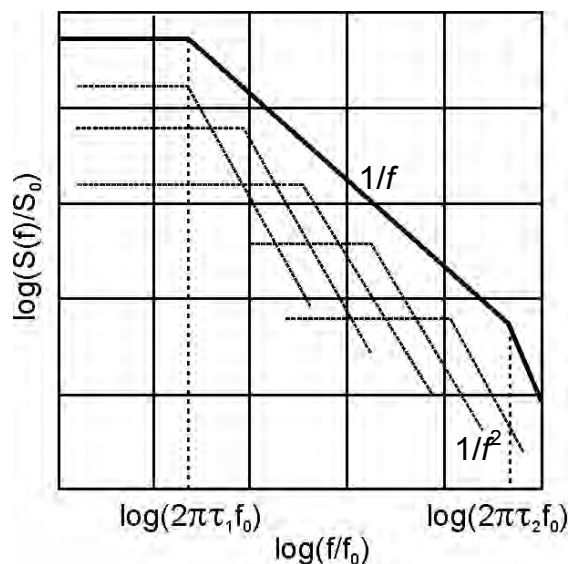
- częstość zderzeń cząstek gazu z powierzchnią adsorbentu – proporcjonalna do stężenia gazu w atmosferze oraz temperatury,
- liczba aktywnych centr – wprost proporcjonalna do porowatości powierzchni.

Odwrotnym procesem do adsorpcji jest desorpcja. Procesy te prowadzą do powstania składowej szumów typu $1/f$ obserwowanych na zaciskach czujnika w zakresie małych częstotliwości.



Rys. 2.10. Ilustracja procesów przechwytywania wolnych elektronów podczas procesów adsorpcji w warstwie gazoczułej czujnika gazów

Gdy czujnik polaryzujemy stałym prądem, to na jego zaciskach obserwuje się składową fluktuacyjną napięcia oraz składową stałą, wynikającą z przepływu prądu polaryzacji. Intensywność składowej fluktuacyjnej oraz jej widmo stanowią dodatkową informację, którą można wykorzystać do detekcji gazów w otoczeniu czujnika.



Rys. 2.11. Ilustracja powstawania szumów typu $1/f$ jako superpozycji szumów powstających podczas pojedynczych procesów pułkowania nośników ładunków o stałych czasowych od τ_1 do τ_2 ;
 $S(f)$ – gęstość widmowa mocy przy częstotliwości f ; S_0, f_0 – wartości odniesienia
 odpowiednio dla gęstości widmowej mocy i częstotliwości

Pojedynczy proces, adsorpcji lub desorpcji molekuly gazu (lub odpowiadające temu procesowi przechwytywania wolnych elektronów), o stałej czasowej τ charakteryzuje się widmem $S(f)$ które jest stałe dla częstotliwości $f < 1/2\pi\tau$. Natomiast dla większych częstotliwości wartość $S(f)$ maleje jak $1/f^2$. Odpowiedni rozkład stałych czasowych zapewnia, po zsumowaniu energii od poszczególnych zdarzeń, widmo, którego gęstość widmowa mocy $S(f)$ zależy od częstotliwości jak $1/f$ (rys. 2.11). Istnieje szereg teorii wyjaśniających przyczyny powstawania odpowiedniego rozkładu stałych czasowych tych zjawisk, aby uzyskać wynikowo szum typu $1/f$. W przypadku, gdy zjawisko ma charakter objętościowy, to gęstość widmowa mocy fluktuacji napięcia $S_u(f)$, prądu $S_i(f)$ lub rezystancji $S_r(f)$ na zaciskach rezystancji polaryzowanej stałym napięciem U lub stałym prądem I jest wyrażona empiryczną formułą Hooge'a [33]:

$$\frac{S_u(f)}{U^2} = \frac{S_i(f)}{I^2} = \frac{S_r(f)}{R^2} = \frac{\alpha}{N \cdot f^m} \quad (2.1)$$

gdzie N – liczba nośników ładunku biorących udział w procesie przepływu prądu, R – rezystancja stałoprądowa, f – częstotliwość, m – wykładnik bliski jedności dla badanych

czujników, α – stała Hooge’a zależna od rodzaju materiału oraz jego struktury. Wartość stałej α zależy od uporządkowania materii i może przyjmować wartości różne o kilka rzędów wielkości dla materiałów o tym samym składzie [33, 40, 97].

Obserwowana na zaciskach czujników składowa losowa jest szumem typu $1/f$, który dla badanych egzemplarzy dominuje w zakresie częstotliwości nawet do kilkunastu kHz [18, 47]. Opisany mechanizm powstawania szumów typu $1/f$ oznacza, że w przypadku wyróżnienia jednego z pokazanych na rys. 2.11 procesów przechwytywania nośników o ustalonej stałej czasowej τ w przebiegu gęstości widmowej mocy będzie obserwowane odchylenie od zależności jak dla szumu typu $1/f$ (podbicie wartości w ustalonym zakresie częstotliwości korespondujących z wartością tego czasu $\tau = 1/2\pi f$). Położenie na osi częstotliwości wspomnianego podbicia w przebiegu $S(f)$ zależy od właściwości gazów znajdujących się w atmosferze otaczającej czujnik i może być wykorzystane do istotnego zwiększenia skuteczności detekcji tych gazów. Sposób analizy przebiegu $S(f)$ pozwalający na identyfikację wartości τ przedstawiono w rozdziale czwartym pracy (rys. 4.3b). W takim przypadku szumy czujnika w zakresie małych częstotliwości można wyrazić zależnością:

$$S(f) = \sum_i \frac{S_o}{1 + \left(\frac{f}{f_i}\right)^2} \quad (2.2)$$

gdzie S_o zależy od liczby adsorbowanych molekuł na jednostkowej powierzchni dla procesów o poszczególnych stałych czasowych $\tau_i = 1/2\pi f_i$ i decyduje o intensywności obserwowanych szumów [14, 68]. Efekt wystąpienia pojedynczego procesu przechwytywania nośników ładunku o określonej stałej czasowej może wystąpić w przypadku czujnika, którego cała warstwa gazoczuła znajduje się w ustalonej temperaturze, a gradient temperatury w warstwie jest zaniedbywalny. W przypadku, gdy w czujniku występują w jego objętości różnice temperatur, to w widmie wystąpi szereg takich pojedynczych procesów przechwytywania ładunków o różnych stałych czasowych odpowiadających całemu zakresowi temperatur panujących w warstwie gazoczułej. W takim przypadku nie będzie można zidentyfikować gazu występującego w atmosferze czujnika na podstawie pojedynczej wartości τ . Wydaje się, że w takim przypadku dodatkową informację będzie można uzyskać modulując temperaturę czujnika (co jest znacząco prostsze technicznie niż stabilizacja temperatury całej warstwy gazoczułej) i obserwując wówczas zmiany intensywności szumów m.cz.

2.3.1. Model zmian rezystancji stałoprądowej czujnika

Proponowane w literaturze matematyczne modele opisujące zmiany rezystancji stałoprądowej czujnika pod wpływem zmiany zewnętrznej atmosfery wokół czujnika zakładają jednorodny rozkład centrów adsorpcji na powierzchni gazoczułej, które mogą być zajmowane przez pojedynczą molekułę gazu oraz niezależność energii adsorpcji od stanu obsadzenia sąsiednich centrów [26]. Oznaczając jako $N_p(t)$ gęstość adsorbowanych molekuł gazu przypadającą na jednostkę powierzchni, to jej zmiany, według przyjętego modelu matematycznego, można wyrazić liniową zależnością:

$$\frac{dN_p(t)}{dt} = ap(N_{ac} - N_p) - \frac{N_p}{\bar{\tau}} \quad (2.3)$$

gdzie N_{ac} oznacza gęstość powierzchniową centrów adsorpcji na powierzchni gazoczułej, p – ciśnienie gazu, a parametr a określa wzór:

$$a = \frac{P\delta}{\sqrt{2\pi m_m kT}} \quad (2.4)$$

w którym m_m – masa molekuły gazu, δ – efektywna powierzchnia przechwytywania, k – stała Boltzmanna, T – temperatura, P – prawdopodobieństwo z jakim molekuła zostanie przechwycona, gdy znajdzie się w sąsiedztwie centrum adsorpcji. Wartość średnia czasu przechwycenia molekuły gazu w centrum adsorpcji jest dana równaniem [64]:

$$\bar{\tau} = \tau_o \exp\left(\frac{E_d}{R_g T}\right) \quad (2.5)$$

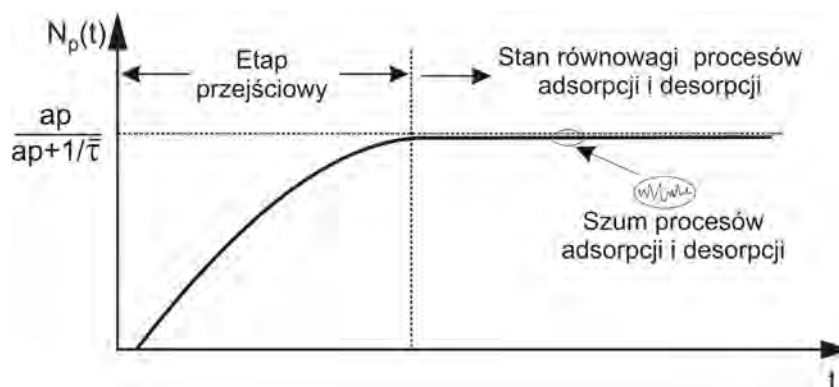
w którym τ_o odpowiada okresowi drgań jakim podlegają molekuły gazu pod wpływem energii termicznej, a E_d energią wiązania molekuły gazu z przechwytyjącym ją centrum adsorpcji. Symbolem R_g oznaczoną stałą gazową.

Rozwiązanie równania (2.3) przy warunku początkowym $N_p(0) = 0$ ma postać [26]:

$$N_p(t) = \frac{ap}{ap + 1/\bar{\tau}} N_{ac} \left[1 - \exp\left(-t\left(ap + 1/\bar{\tau}\right)\right)\right] \quad (2.6)$$

Przebieg tego równania (rys. 2.12) wskazuje, że stan równowagi dla wartości $N_p(t)$ po zmianie składu atmosfery otaczającej czujnik jest uzyskiwany po pewnym czasie [26], zależnym od rodzaju gazu (np. przez różną dla różnych gazów wartość E_d) oraz właściwości warstwy gazoczułej (np. jej temperatury T [103]). Przedstawiona zależność oznacza, że czujnik gazów pozwoli skuteczniej wykrywać różne gazy, gdy do detekcji gazów będzie się stosować pomiary przy różnej temperaturze warstwy gazoczułej. Dodatkowo, część parametrów

przyjętych w równaniu (2.6), to wartości średnie dla procesów fizycznych o losowym charakterze. To oznacza, że w przebiegu $N_p(t)$, nawet w warunkach równowagi, wystąpi składowa losowa, stanowiąca dodatkowe źródło informacji o składzie atmosfery, w której umieszczono czujnik.



Rys. 2.12. Przebieg zmian gęstości powierzchniowej $N_p(t)$ molekúl adsorbowanych z atmosfery otaczającej czujnik gazów w funkcji czasu

Należy podkreślić, że przytoczony z literatury model matematyczny jest tylko pewnym przybliżeniem procesów zachodzących w warstwie gazoczułej. Przykładowo, w podanym modelu dwa parametry, zgodnie z (2.4) oraz (2.5), zależą od temperatury warstwy gazoczułej. W rzeczywistości od temperatury zależy także stabilność różnych form tlenu (np. O_2^- , O^{2-} , O^-), występujących na powierzchni czujnika i decydujących o zmianie rezystancji stałoprądowej. Dodatkowo, na zależność rezystancji warstwy gazoczułej od temperatury mają istotny wpływ nawet niewielkie ilości domieszek, co może zmieniać tempo rozkładu gazów redukujących na powierzchni czujnika [70]. Ponadto, warunki pracy czujnika mogą wpływać na zmianę jego rzeczywistej temperatury pracy (szybkość przepływu gazów wokół czujnika, nagrzewanie warstwy gazoczułej pod wpływem prądu polaryzacji) [57].

2.3.2. Model powstawania szumów m.cz.

Mechanizm powstawania szumów m.cz. w warstwie gazoczułej nie jest do końca zbadany. Na podstawie wyników pomiarów wiadomo, że w zakresie m.cz. dominują szумы typu $1/f$, które mogą być opisane równaniem Hooge'a (2.1) lub w przypadku kilku dominujących centrów adsorpcji o określonych stałych czasowych równaniem (2.2).

W literaturze zaproponowano model teoretyczny powstawania obserwowanych szumów m.cz. w warstwie gazoczułej przyjmując za ich przyczynę fluktuacje koncentracji nośników ładunku w wyniku ich przechwytywania w centrach adsorpcji [26]. Ten model został

następnie rozszerzony o uwzględnienie także możliwości wystąpienia fluktuacji ruchliwości nośników ładunku [27].

Wymieniony model zakłada, że na konduktywność ρ warstwy gazoczułej (np. WO_3 , SnO_2) będącej półprzewodnikiem typu n:

$$\rho = en\mu \quad (2.7)$$

wpływa zarówno gęstość n elektronów (których jednostkowy ładunek oznaczono jako e), jak i ich ruchliwość μ . Stąd, fluktuacje zarówno n jak i μ będą obserwowane jako fluktuacje rezystancji na zaciskach rezystancyjnego czujnika gazów. Na podstawie równania (2.7), przyjmując, że dla stanu równowagi liczby N_p adsorbowanych molekuł gazu (rys. 2.12) zmiany konduktywności ρ można wyznaczyć z zależności [26]:

$$\frac{d\rho}{dN_p} = e \left[\mu_r \frac{dn}{dN_p} + n_r \frac{d\mu}{dN_p} \right] \quad (2.8)$$

gdzie μ_r oraz n_r oznaczają uśrednione wartości odpowiednio ruchliwości i koncentracji nośników dla stanu równowagi. Na podstawie (2.8) w literaturze [27] wykazano, że fluktuacje wspomnianych wielkości będą prowadziły, po przyjęciu szeregu założeń oraz po niezbędnych przekształceniach, do opisu fluktuacji konduktywności o gęstości widmowej mocy zgodnie z zależnościami:

$$S_\delta(f) = \frac{S_o}{1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^2} \quad (2.9)$$

gdzie f_c jest częstotliwością zależną od stałej czasowej charakteryzującej procesy przechwytywania swobodnych elektronów w centrach adsorpcji, S_o oznacza wartość stałą. Równanie (2.9) jest szczególnym przypadkiem równania (2.2) i jest modelem matematycznym gęstości widmowej mocy szumów obserwowanych w wielu rezystancyjnych czujnikach gazów w zakresie m.cz.

Należy podkreślić, że zależność (2.9) została uzyskana dla przypadku idealnego, gdy fluktuacje zachodzą w warstwie gazoczułej o tych samych właściwościach fizycznych w całej objętości i znajdującej się w tej samej temperaturze. W rzeczywistym czujniku, ze względu na domieszki i zanieczyszczenia warstwy gazoczułej jej właściwości będą różne w całej objętości. Podobnie, ze względu na sposób grzania (rys. 2.4) wystąpi w warstwie gazoczułej niezerowy gradient temperatury. Te czynniki spowodują, że zamiast równania (2.9) wystąpi suma takich widm o różnych, należących do pewnego zakresu, wartościach f_c

jak w równaniu (2.2) przyjętym na podstawie wyników eksperymentalnych. Warto dodać, że opisywany model sugeruje lepszą skuteczność zastosowania metod szumowych do detekcji gazów, gdy w czujniku nie wystąpi gradient temperatury, a jego warstwa gazoczuła jest wykonana w sposób możliwie jak najbardziej jednorodny. Wówczas dla różnych gazów można się spodziewać wystąpienia w przebiegu gęstości widmowej mocy szumów o różnej wartości częstotliwości f_c . Badane w rozprawie prototypowe konstrukcje z nanocząstek (rys. 2.9) spełniają ww. warunki w większym stopniu, niż czujniki dostępne na rynku i wykonywane z grubej warstwy pasty składającej się z ziaren o bardzo różnej średnicy.

2.4. Podsumowanie

W drugim rozdziale przedstawiono budowę rezystancyjnych czujników gazów. Opisano także układy polaryzacji takich czujników, stosowane w układach detekcji. Przytoczono typowe charakterystyki zmian rezystancji stałoprądowej wybranych czujników w funkcji koncentracji wykrywanego gazu lub w funkcji temperatury pracy. Podano sposoby przygotowania prototypowych konstrukcji czujników gazów, wykorzystujących różne techniki uzyskiwania warstw gazoczułych. Te konstrukcje, ze względu na brak optymalizacji zużycia energii przez czujnik, są wykonywane w formie warstwy gazoczułej na płaskim podłożu podgrzewanym od spodu grzałką.

Część rozdziału poświęcono opisowi mechanizmów powodujących występowanie zjawisk losowych w warstwie gazoczułej. Przedstawiono model powstawania szumów typu $1/f$ według formuły Hooge'a dla zjawisk losowych o charakterze objętościowym. Przytoczono także ogólny model powstawania szumów typu $1/f$ w wyniku występowania szeregu niezależnych procesów, charakteryzujących się odpowiednim rozkładem stałych czasowych opisujących te procesy. Opisano mechanizm zmiany rezystancji stałoprądowej warstwy gazoczułej przy zmianie składu atmosfery otaczającej czujnik oraz matematyczny model powstawania szumów typu $1/f$ w wyniku fluktuacji koncentracji i ruchliwości nośników w tej warstwie. Zwrócono uwagę, że metoda wykorzystująca pomiary szumów, zgodnie z przytoczonym modelem matematycznym, będzie skuteczniejsza dla czujników wykonanych z jednorodnych nanocząstek.

3. Pomiary szumów czujników gazów

3.1. Układy pomiarowe

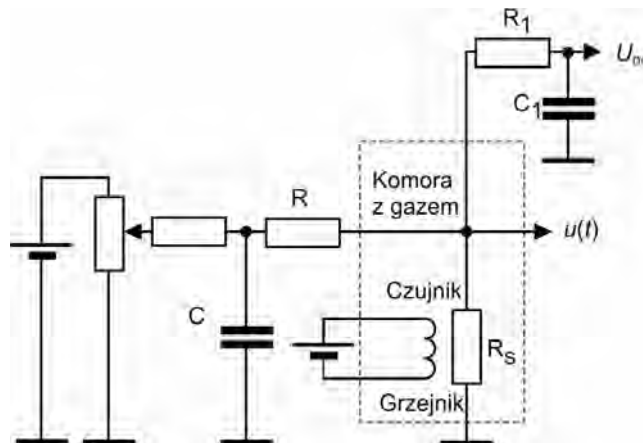
W rozprawie wykorzystano dwa różne układy do pomiarów szumów występujących w rezystancyjnych czujnikach gazów. Oddzielny układ stosowano do pomiarów komercyjnie dostępnych czujników gazów, które posiadają w atmosferze syntetycznego powietrza rezystancję stałoprądową R_s , typowo od kilku do kilkuset $k\Omega$. Drugi układ stosowano do pomiarów szumów w czujnikach prototypowych, wykonanych z warstwy TiO_2 , ze względu na ich bardzo dużą wartość rezystancji stałoprądowej, rzędu setek $M\Omega$. W rozprawie, w podrozdziale 3.3, przedstawiono także układ do pomiarów fluktuacji częstotliwości drgań występujących w czujnikach gazów wykonanych z kwarcu.

W komercyjnie dostępnych rezystancyjnych czujnikach gazów do detekcji gazów stosuje się bardzo prosty układ polaryzacji (rys. 2.6). Dla ww. zakresu wartości R_s jej fluktuacje można obserwować jako fluktuacje napięcia na zaciskach czujnika, gdy jest on połączony szeregowo z rezystancją R o podobnej wartości i dołączony do źródła napięcia stałego (rys. 3.1), polaryzującego taki układ. Napięcie polaryzacji czujnika nie powinno przekraczać kilku woltów, aby nie powodować dodatkowego, trudnego do oceny, nagrzewania się warstwy gazoczułej w wyniku przepływu prądu polaryzacji. Połączenie szeregowo obydwu rezystorów w celu zredukowania szumów zewnętrznych zasilane jest z baterii przez potencjometr. Dodatkowo, w układzie pomiarowym zastosowano rezystor zabezpieczający przed przypadkowym zwarcie baterii. W celu tłumienia ewentualnych szumów baterii oraz zakłóceń indukowanych na przewodach doprowadzających w układzie zastosowano kondensator C .

Fluktuacje napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika podawane są na wejście napięciowego wzmacniacza niskoszumowego, a następnie próbkowane w celu dalszego przetwarzania. Jako wzmacniacz o niskim poziomie szumów oraz wzmocnieniu do 1000 V/V w zakresie częstotliwości akustycznych można wykorzystać istniejące uniwersalne konstrukcje (np. Stanford low noise voltage preamplifier SR560) lub wzmacniacz na bazie niskoszumowego tranzystora FET (np. 2SK170) czy wzmacniacza operacyjnego. Istotna część zaprezentowanych w pracy pomiarów została przeprowadzona przy użyciu

wzmacniacza napięciowego z tranzystorem FET [86] lub z układem ze wzmacniaczem operacyjnym, opisanym w dodatku B.

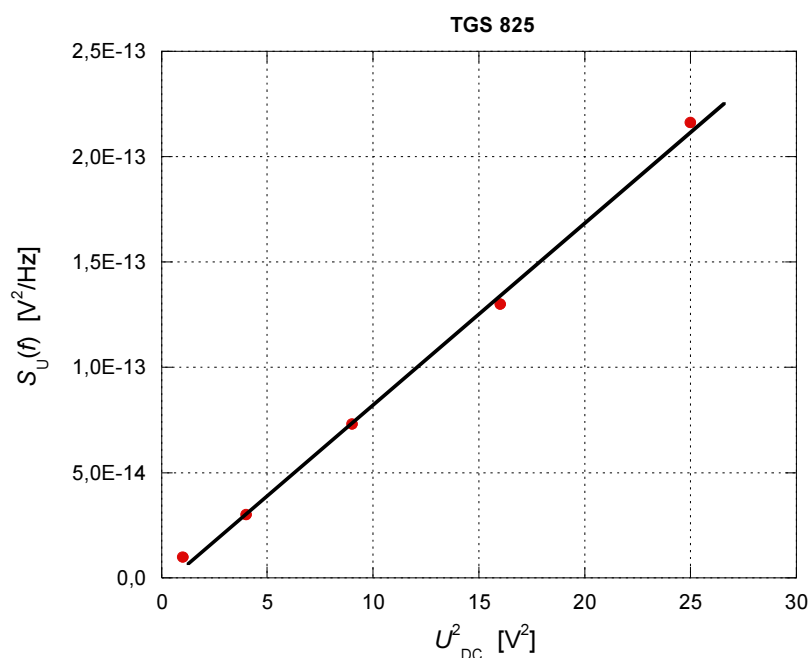
Koszt przygotowania wzmacniacza z tranzystorem FET jest relatywnie niski i może wykorzystywać zasilanie z jednej baterii, tak jak w przypadku zasilania czujnika. Poziom wejściowych szumów własnych wzmacniacza nie przekracza $1,5 \text{ nV/Hz}^{0.5}$ przy częstotliwości 1 kHz. Podobne zalety mają obecnie także niektóre wzmacniacze operacyjne, których konstrukcja umożliwia zasilanie tylko jednym napięciem.



Rys. 3.1. Układ do pomiarów fluktuacji napięcia na zaciskach rezystancyjnych czujników gazów o rezystancji stałoprądowej R_s rzędu kilkuset $k\Omega$

Układ rezystancji R_1 i pojemności C_1 (rys. 3.1) o stałej czasowej rzędu pojedynczych sekund zapewnia możliwość pomiarów składowej stałej napięcia na czujniku (równocześnie z pomiarem fluktuacji), bez wprowadzania do układu dodatkowych zakłóceń (wartość $R_1 \gg R_s$). W celu zminimalizowania innych niż czujnik źródeł szumów, w układzie polaryzacji czujnika zastosowano metalizowany rezystor R o wartościach zbliżonych do wartości R_s . Wówczas szумы m.cz. tego rezystora są zwykle znacząco mniejsze niż szумы czujnika.

Zgodnie ze wzorem (2.1), gęstość widmowa mocy fluktuacji napięcia mierzonego na zaciskach czujnika jest proporcjonalna do kwadratu napięcia U_{DC} polaryzującego ten czujnik (rys. 3.2). Eksperymentalne potwierdzenie tej zależności dowodzi, że źródło obserwowanych szumów m.cz. jest związane ze wspomnianymi wyżej fluktuacjami rezystancji, a nie z szumami własnymi układu pomiarowego lub szumami dołączonego do czujnika szeregowo rezystora R . Dla przykładu, możemy spodziewać się fluktuacji napięcia o intensywności powyżej $10^{-14} \text{ V}^2/\text{Hz}$ przy częstotliwości $f = 60 \text{ Hz}$ na zaciskach czujnika gazów typu TGS 825 spolaryzowanego napięciem $U = 1 \text{ V}$. Szczegółowe dane o poziomie szumów m.cz. dla kilku wybranych i przebadanych typów rezystancyjnych czujników gazów dostępnych na rynku zebrano w tab. 3.1.

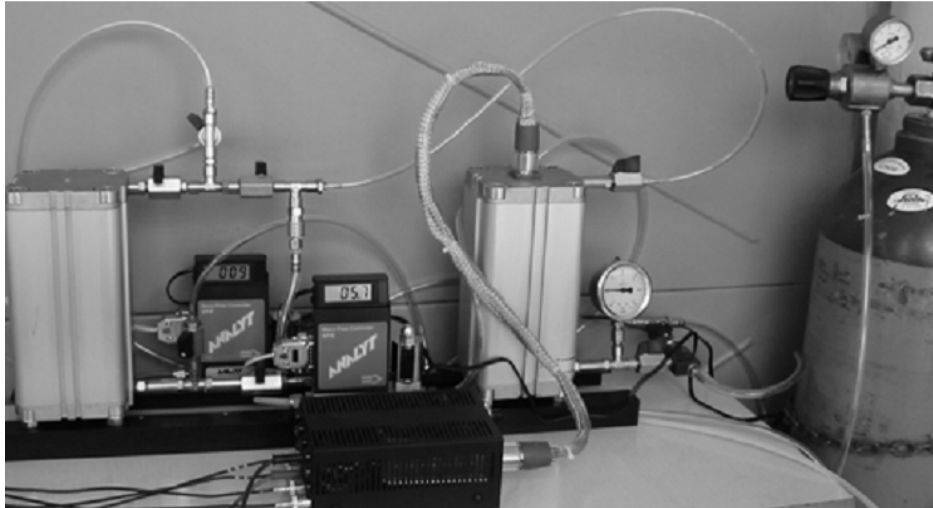


Rys. 3.2. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika TGS 825 spolaryzowanego napięciem U_{DC} w atmosferze syntetycznego powietrza przy częstotliwości $f = 60$ Hz

Pomiary laboratoryjne zjawisk fluktuacyjnych w rezystancyjnych czujnikach gazów (tab. 3.1) zostały przeprowadzone przy użyciu precyzyjnej karty akwizycji danych (NI-PCI 4474 z 24-bitowym przetwornikiem analogowo-cyfrowym) lub za pomocą analizatora widma (model SR760). Do pomiarów laboratoryjnych został użyty specjalny układ dystrybucji gazów, zapewniający uzyskanie zadanej koncentracji gazu, którego wpływ na zjawiska losowe w czujniku jest badany. Zdjęcie takiego układu, pozwalającego mieszać zadany gaz z powietrzem syntetycznym, wraz z układem polaryzacji czujnika przedstawiono na rys. 3.3. Układ dystrybucji pozwalał mieszać dwa gazy z dokładnością stężenia rzędu 1 ppm dla dostępnych gazów kalibracyjnych.

Tab. 3.1. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia na zaciskach przebadanych typów rezystancyjnych czujników gazów polaryzowanych napięciem $U_{DC} = 1$ V przy częstotliwości $f = 60$ Hz oraz przy różnym składzie atmosfery otaczającej czujnik

Typ czujnika (wykrywane gazy)	Atmosfera otoczenia	$S_u(f)$ [V ² /Hz]
TGS 2602 (NH ₃ , H ₂ S, C ₂ H ₅ -OH)	1,5 ppm H ₂ S	$4,0 \cdot 10^{-14}$
TGS 812 (propan, butan, CO)	Syntetyczne powietrze	$6,0 \cdot 10^{-14}$
RS 286-636 (CO)	380 ppm H ₂	$5,0 \cdot 10^{-12}$
RS 286-648 (NO)	70 ppm Etanol	$3,3 \cdot 10^{-13}$
TGS 816 (gazy wybuchowe)	Syntetyczne powietrze	$3,5 \cdot 10^{-14}$
TGS 823 (etanol, aceton)	Syntetyczne powietrze	$5,0 \cdot 10^{-13}$
TGS 825 (H ₂ S)	Syntetyczne powietrze	$1,0 \cdot 10^{-14}$



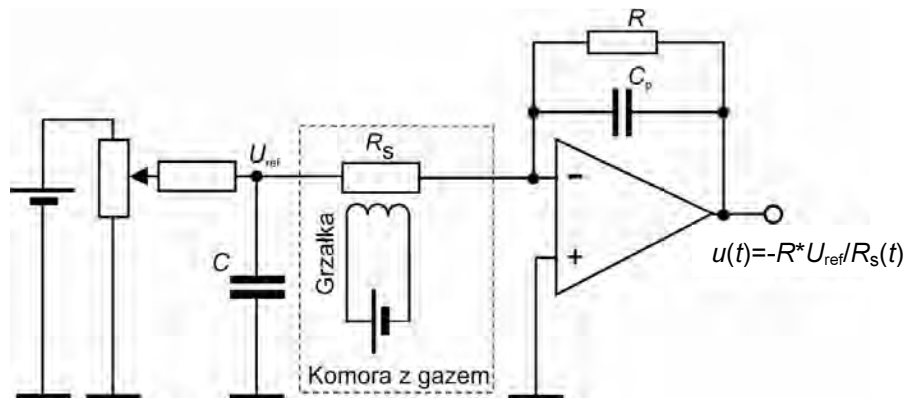
Rys. 3.3. Fotografia systemu do pomiarów fluktuacji napięcia na zaciskach spolaryzowanego stałym napięciem czujnika gazów oraz układu dystrybucji gazów kalibracyjnych

Po zdobyciu doświadczenia podczas wielu pomiarów oraz w wyniku kontaktów z innymi zespołami badawczymi zaczęto wykorzystywać także udoskonaloną, nową konstrukcję zminiaturyzowanego układu pomiarowego, sterowanego przyrządem wirtualnym opracowanym w środowisku LabVIEW. Szczegóły tej konstrukcji opisano w dodatku B. To rozwiązanie pozwala na programową kontrolę temperatury pracy czujnika oraz może być potencjalnie wykorzystane jako niezależny układ detekcji gazów.

Przytoczone rozwiązanie laboratoryjne, wykorzystujące precyzyjną kartę pomiarową NI-PCI 4474 lub analizator widma SR760, jest zbyt kosztowne dla przemysłowych zastosowań proponowanej metody identyfikacji gazów. Dlatego w pracy rozważono także możliwości zastosowania do detekcji gazów pomiarów fluktuacji napięcia za pomocą znacznie tańszego układu mikrokontrolera lub prostego procesora sygnałowego, wyposażonego w przetworniki A/C o mniejszej dokładności oraz realizującego możliwie najprostsze przetwarzanie rejestrowanych próbek sygnału losowego [3]. Taka realizacja najczęściej zasilana jest bateryjnie, co ogranicza możliwość przenikania zakłóceń do układu pomiarowego. Przykładowo, bardzo powszechne zasilacze impulsowe są zwykle źródłem istotnych zakłóceń w układzie pomiarowym. Występujące wówczas zakłócenia są często tak intensywne, że nie ma praktycznej możliwości ich redukcji za pomocą odpowiedniego ekranowania i uziemiania układu.

W celu przeprowadzenia oceny skuteczności detekcji gazów za pomocą prototypowych czujników, których rezystancja sięga nawet kilkuset $M\Omega$, został przygotowany dodatkowy układ przedstawiony na rys. 3.4. Wyjściowy przebieg napięcia $u(t)$ zależy od fluktuacji rezystancji czujnika R_s , który jest polaryzowany stałym napięciem U_{ref} . Układ pomiarowy

zapewnia stałe pasmo przenoszenia, niezależnie od zmian rezystancji R_s pod wpływem zmian otaczającej czujnik atmosfery.



Rys. 3.4. Układ do pomiarów fluktuacji napięcia w czujnikach gazów o dużej wartości rezystancji stałoprądowej R_s , rzędu kilkuset $M\Omega$

Rezystancja R umieszczona w pętli sprzężenia zwrotnego powinna być większa od rezystancji czujnika R_s , dzięki czemu można uzyskać w układzie pomiarowym wzmocnienie zjawisk fluktuacyjnych występujących w czujniku. Oznacza to, że dla rezystancji R_s rzędu setek $M\Omega$ zastosowany rezystor R powinien być rzędu pojedynczych $G\Omega$ oraz charakteryzować się niskim poziomem szumów własnych w zakresie m.cz. Dodatkowo, tak duże rezystancje powodują, że przez spolaryzowany czujnik płynie bardzo mały prąd i wówczas zastosowany wzmacniacz operacyjny musi charakteryzować się bardzo małymi prądami wejściowymi. Ten warunek jest spełniony dla wzmacniaczy operacyjnych, które na wejściu posiadają tranzystory FET (np. OPA129).

Tak duża wartość R jest możliwa do zastosowania w praktyce, ale powoduje że równoległy układ rezystancji R oraz pojemności pasożytniczej C_p (rys. 3.4) ogranicza pasmo zastosowanego wzmacniacza operacyjnego nawet do kilkudziesięciu Hz. Ponadto, przy tak dużych rezystancjach do układu będą łatwiej przenikać zakłócenia zewnętrzne, co oznacza konieczność bardziej starannego wykonania uziemienia i jego ekranowania. Jednak mimo tych niedogodności, proponowany układ należy do nielicznych, który daje możliwość obserwacji fluktuacji czujnika o tak dużej rezystancji stałoprądowej, chociaż w bardzo małym paśmie częstotliwości. Do dalszego wzmocnienia badanych fluktuacji można zastosować na wyjściu układu z rys. 3.4 niskoszumowy wzmacniacz napięciowy.

W celu redukcji zewnętrznych zakłóceń, poza bateryjnym zasilaniem, umieszczano badany czujnik oraz układ wzmacniacza niskoszumowego w ekranowanej obudowie, którą uziemiano. Sposób uziemienia dobierano eksperymentalnie, aby uzyskać jak największą

redukcję zewnętrznych zakłóceń, pochodzących głównie od sieci zasilania lub innych układów elektronicznych znajdujących się w laboratorium badawczym.

3.2. Szumy własne układów pomiarowych

Najważniejszym elementem układu do pomiarów szumów w zakresie małych częstotliwości (zakładając, że pozostałe elementy nie wnoszą istotnych zakłóceń) jest wzmacniacz niskoszumowy. W celu pomiarów fluktuacji napięcia na zaciskach badanych czujników zastosowano metodę, w której pomiary szumów czujnika odbywają się w pojedynczym torze pomiarowym (rys. 3.1, rys. 3.4). Istnieją bardziej złożone metody pomiarowe, które umożliwiają eliminację lub znaczne zmniejszenie szumów własnych toru pomiarowego. Do tych metod można zaliczyć: metodę porównawczą, metodę polegającą na oszacowaniu wzajemnej gęstości widmowej mocy oraz metodę polegającą na dodawaniu i odejmowaniu przebiegów szumowych z wyjść dwóch (lub nawet kilku) jednakowo wykonanych wzmacniaczy niskoszumowych [12, 13, 43, 87]. Wymienione techniki pomiarów fluktuacji są niestety trudne w realizacji oraz wymagają często większej liczby obliczeń, co uniemożliwia ich zastosowanie w przenośnym urządzeniu, bazującym na prostym mikrokontrolerze. Dlatego nie zdecydowano się na ich zastosowanie do prowadzonych badań.

Schemat blokowy ilustrujący zasadę pomiarów szumów rezystancyjnego czujnika gazów dostępnego na rynku przedstawiono na rys. 3.5. Wersję takiego układu można zastosować w prostym detektorze gazów wykorzystującym układ mikrokontrolera z wbudowanym przetwornikiem analogowo-cyfrowym. Ograniczenie szumów toru pomiarowego jest możliwe tylko przez odpowiedni dobór elementów i podzespołów wchodzących w jego skład.

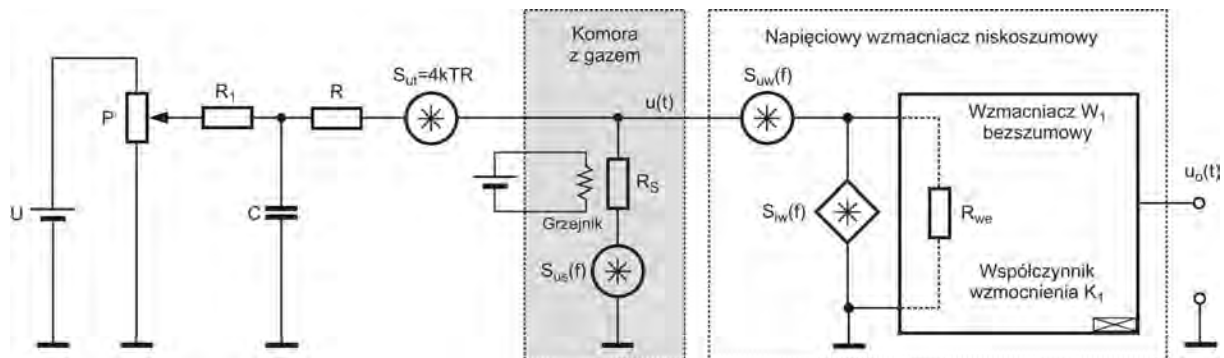
Aby zapewnić jak najefektywniejsze wykorzystanie zakresu przetwarzania zastosowanego przetwornika analogowo-cyfrowego, należy dobrać odpowiednio wzmocnienie zastosowanych wzmacniaczy tak, aby intensywność sygnału podawanego na przetwornik odpowiadała zakresowi przetwarzania równemu około $\pm 4\sigma_u$, gdzie σ_u jest odchyleniem standardowym rejestrowanych szumów (fluktuacji napięcia $u(t)$) o zerowej wartości średniej. Dodatkowo, przed przetwornikiem należy zastosować filtr dolnoprzepustowy, aby zredukować szumy powyżej częstotliwości, które nie wpływają na skuteczność detekcji gazów. Próbkę sygnału mogą być gromadzone w komputerze, który umożliwia bardziej złożoną analizę, lub mogą być przesłane do układu mikrokontrolera

realizującego prostsze niż komputer PC operacje matematyczne, ze względu na swoją skończoną moc obliczeniową. Taki układ pozwala na realizację względnie taniego i przenośnego urządzenia do detekcji gazów.



Rys. 3.5. Schemat blokowy układu do pomiarów szumów czujników gazów w zakresie m.cz.

W systemie pomiarowym z napięciowym wzmacniaczem niskoszumowym (rys. 3.5) czujnik gazów jest reprezentowany przez szumowy schemat zastępczy zawierający napięciowe źródło szumów o gęstości widmowej mocy $S_{us}(f)$ (rys. 3.6). Rezystancja zastępcza dołączana do wejścia wzmacniacza wynosi $R_z = R_s || R$. Natomiast w przypadku czujników prototypowych o względnie dużo większej rezystancji, niż czujniki komercyjne, (rys. 3.4) rezystancja zastępcza widziana od strony wejścia wzmacniacza operacyjnego wynosi $R_z = R_s$.



Rys. 3.6. Szumowy schemat zastępczy układu do pomiarów szumów czujnika gazów o rezystancji R_s

Prezentowane układy pomiarowe pozwalają przedstawić sposób wyznaczania gęstości widmowej mocy szumów $S_{us}(f)$ badanego czujnika gazów. Fluktuacje napięcia $u(t)$ obserwowane na zaciskach spolaryzowanego czujnika gazów są wzmacniane we wzmacniaczu W_1 o wzmocnieniu K_1 i rezystancji wejściowej R_{we} . Sygnał wyjściowy ze wzmacniacza jest podawany na wejście analizatora widma lub przetwornika analogowo-cyfrowego. Dalsze przetwarzanie sygnału odbywa się w komputerze lub w analizatorze widma. W obu tych przypadkach następuje estymacja gęstości widmowej mocy sygnału $u_o(t)$ (rys. 3.6), oznaczonej jako $S_{uo}(f)$. Przyjmuje się, że przy dużym wzmocnieniu wzmacniacza W_1 (rzędu kilkuset [V/V]) szumy własne w torze pomiarowym zależą jedynie od szumów własnych tego wzmacniacza W_1 [87]. W pracy przyjęto, że ze względu na stosowane

wzmocnienie wzmacniacza W_1 , zawsze powyżej 200 V/V, można zaniedbać szumy własne ewentualnych kolejnych stopni wzmacniaczy, obecnych w układzie pomiarowym.

Sygnał losowy $u_0(t)$ obserwowany na wyjściu wzmacniacza napięciowego (rys. 3.6) zależy między innymi od fluktuacji napięcia $u(t)$ występujących na zaciskach czujnika gazów oraz wzmocnienia napięciowego K_1 wzmacniacza W_1 . Wzmocnienie napięciowe K_u badanego sygnału losowego może być wyznaczone za pomocą równania:

$$K_u = K_1 \frac{R_{we}}{R_z + R_{we}} \quad (3.1)$$

gdzie R_{we} jest rezystancją wejściową wzmacniacza, a $R_z = R_s || R$ rezystancją zastępczą układu dołączonego do jego wejścia. Dla stosowanych wzmacniaczy napięciowych $R_z \ll R_{we}$, to wówczas $K_u \cong K_1$, jak przyjęto w pracy. Przy założeniu, że wyróżnione na schemacie zastępczym (rys. 3.6) źródła szumów nie są skorelowane, to gęstość widmowa mocy $S_{u_0}(f)$ fluktuacji napięcia $u_0(t)$ na wyjściu wzmacniacza można dla zakresu m. cz. zapisać w postaci:

$$S_{u_0}(f) = K_1^2 S_u(f) = K_1^2 [S_{us}(f) + S_{inw}(f) + S_{iw}(f) R_z^2] \quad (3.2)$$

Z zależności (3.2) wynika, że gęstość widmowa mocy $S_{u_0}(f)$ na wyjściu wzmacniacza W_1 zależy od szumów czujnika oraz od szumów własnych tego wzmacniacza. Stosując wzmacniacz o odpowiednio niskich szumach własnych można zapewnić, że obserwowane na wyjściu układu szumy są zdeterminowane przez szumy czujnika o rezystancji R_s . Wówczas estymator gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ mierzonych fluktuacji napięcia $u(t)$ można wyznaczyć z zależności:

$$S_u(f) = S_{us}(f) = \frac{S_{u_0}(f)}{K_1^2} \quad (3.3)$$

Do pomiarów zjawisk fluktuacyjnych w czujnikach gazów typu TGS stosowano między innymi wzmacniacz napięciowy zrealizowany przy zastosowaniu niskoszumowych tranzystorów JFET 2SK170 [86]. W tym przypadku równoważne wejściowe napięciowe źródło szumów własnych wzmacniacza jest mniejsze od $1,5 \text{ nV/Hz}^{0,5}$ przy częstotliwości 1 kHz. Porównując tę wartość (przy założeniu, że szumy własne wzmacniacza zależą od częstotliwości jak $1/f$) z mierzonymi szumami (tab. 3.1) można zauważyć, że wejściowe szumy napięciowe wzmacniacza są wielokrotnie mniejsze niż poziom mierzonych szumów.

W rozważanym układzie (rys. 3.6) czujnik gazów jest połączony równolegle z niskoszumowym (wykonanym z warstwy metalizowanej) rezystorem $R = 11 \text{ k}\Omega$. Badane, komercyjne czujniki TGS charakteryzują się rezystancją w granicach typowo od $3 \text{ k}\Omega$

aż do 300 kΩ, co powoduje, że wypadkowa rezystancja zastępcza R_s mieści się w przedziale od około 2 kΩ do 10,6 kΩ. Oszacowane wartości rezystancji zastępczej R_z są znacznie mniejsze od rezystancji wejściowej wzmacniacza. Dzięki temu, wpływ źródła prądowego $S_{iw}(f)$ jest pomijalny na wyniki pomiarów fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika gazów, gdy na wejściu wzmacniacza stosujemy tranzystory JFET.

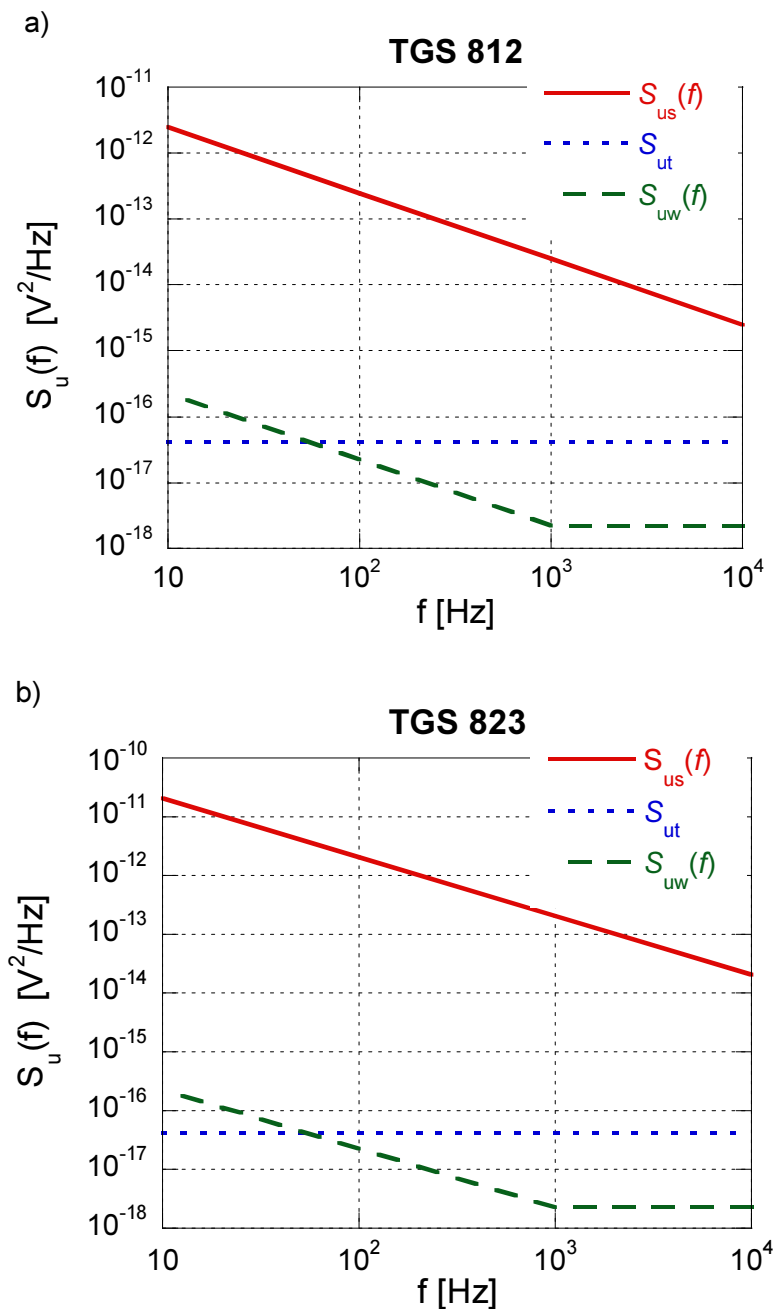
Aby oszacować szумы układu pomiarowego, należy wziąć pod uwagę także szумы rezystora R . Zastosowany rezystor niskoszumowy charakteryzowany jest głównie przez szумы termiczne, które w temperaturze pokojowej dla rezystancji 11 kΩ wynoszą:

$$S_{ut} = 4kTR \approx 1.8 \cdot 10^{-16} \frac{V^2}{Hz} \quad (3.4)$$

Ponieważ wartość rezystancji R jest porównywalna z rezystancją czujnika R_s , to korzystając z wyników pomiarów szumów dla kilku czujników (tab. 3.1) można porównać obie wartości i stwierdzić, że poziom szumów powodowany rezystorem R jest znacząco mniejszy niż obserwowane szумы typu $1/f$ badanych czujników, co potwierdza słuszność pominięcia w równaniu (3.2) źródła szumów cieplnych.

Mierzone szумы własne dla przykładowych egzemplarzy badanych typów czujników gazów zestawiono w tabeli 3.1. Zamieszczone w tabeli wartości obserwowano przy częstotliwości 60 Hz oraz przy napięciu polaryzacji czujnika wynoszącym 1 V [45, 48]. Zakładając, że pomiary mogą być przeprowadzane przy wyższych napięciach polaryzacji czujników, to wówczas na jego zaciskach gęstość widmowa mocy $S_{us}(f)$ obserwowanych fluktuacji będzie odpowiednio większa. Dla napięcia polaryzacji czujnika równemu 5 V wartości $S_{us}(f)$ obserwowane na zaciskach czujnika wzrosną $5^2 = 25$ razy w stosunku do wartości dla napięcia 1 V. Przyjmując takie korzystne warunki pomiarów oceniono wpływ szumów własnych układu pomiarowego wykreślając poszczególne gęstości widmowe mocy wyróżnianych składowych dla dwóch przykładowych przebadanych typów czujników TGS 812 i TGS 823 (rys. 3.7: S_{ut} reprezentującej szумы termiczne rezystora R , $S_{uw}(f)$ reprezentującej zastępcze napięciowe źródło szumów wejściowych wzmacniacza W_1 , $S_{us}(f)$ odpowiadającej gęstości widmowej mocy szumów na zaciskach czujnika gazów). W badanym zakresie częstotliwości (do kilkunastu kHz) gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ obserwowanych fluktuacji napięcia jest typu $1/f$, a dominującą składową jest $S_{us}(f)$. Przedstawione na rys. 3.7 wartości gęstości widmowej mocy fluktuacji napięcia na zaciskach czujników gazów są o co najmniej rząd wielkości większe przy częstotliwości 10 kHz niż pozostałe składowe. W przypadku zmniejszenia napięcia polaryzacji do 1 V, to przy

częstotliwości 10 kHz składową porównywalną z szumami czujnika będą szumy termiczne rezystora R , reprezentowane przez źródło o gęstości widmowej mocy S_{ut} (rys. 3.6).



Rys. 3.7. Intensywność wyróżnianych na wejściu wzmacniacza składowych gęstości widmowej mocy napięcia szumów własnych wzmacniacza $S_{uw}(f)$, czujnika $S_{us}(f)$, ciepłych S_{ut} rezystora R występujących w dwóch wybranych typach czujników gazów: a) TGS 812, b) TGS 823 przy napięciu polaryzacji $U_{DC} = 5\text{ V}$

Należy podkreślić, że obserwowane fluktuacje są indywidualną cechą zastosowanego w pomiarach czujnika gazów. Dlatego, przed właściwymi pomiarami zjawisk fluktuacyjnych w badanym czujniku gazów, należy sprawdzić, czy gęstość widmowa mocy fluktuacji napięcia na jego zaciskach jest proporcjonalna do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik,

zgodnie z formułą Hooge'a (2.1). Jeśli taka zależność występuje, to wówczas można przyjąć, że obserwowane szумы są zdominowane przez zjawiska jakie występują w czujniku, ponieważ wszystkie pozostałe składowe występujące w rejestrowanych na wyjściu wzmacniacza szumach nie zależą od polaryzacji czujnika. W trakcie prowadzonych badań przy użyciu szeregu komercyjnych czujników gazów TGS stwierdzono, że zwykle powyżej napięć $0,5 \div 1$ V, w paśmie częstotliwości nawet do kilkunastu kHz dominują szумы typu $1/f$ powodowane zjawiskami występującymi w czujnikach gazów.

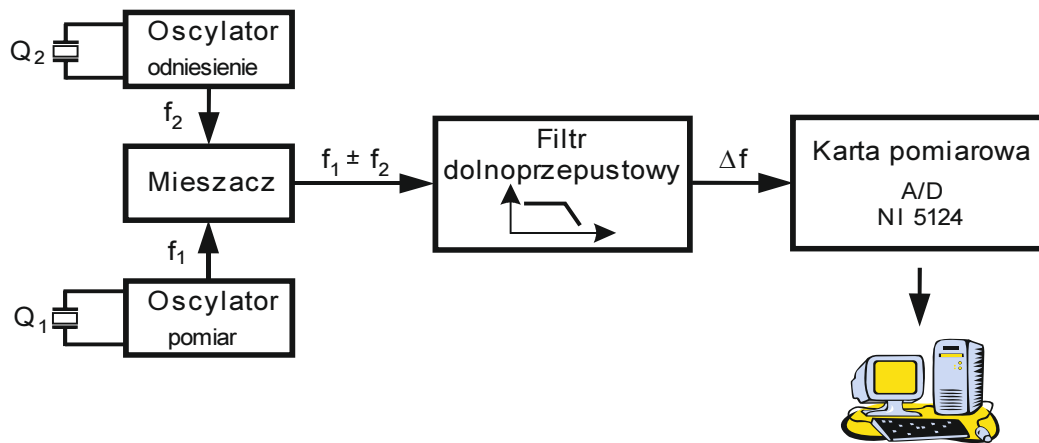
Do pomiarów fluktuacji napięcia na zaciskach prototypowych konstrukcji czujników gazów zastosowano niskoszumowy wzmacniacz operacyjny OPA129, w układzie pomiarowym z rys. 3.4. Zastosowany wzmacniacz charakteryzuje się bardzo małym równoważnym wejściowym źródłem prądowym szumów własnych. Według danych katalogowych dla wzmacniacza OPA129 wejściowy prąd szumów wynosi $0,1 \text{ fA/Hz}^{0,5}$ przy częstotliwości 1 kHz. Ponieważ rezystancja czujników prototypowych sięga wartości kilkuset $\text{M}\Omega$ i więcej, to szумы na wejściu wzmacniacza operacyjnego w układzie pomiarowym z rys. 3.4 można przedstawić (dla $R_s = 100 \text{ M}\Omega$) za pomocą zależności:

$$S_u(f) = S_{iw}(f) \cdot R_s^2 + S_{us} = 10^{-16} + S_{us} \left[\frac{\text{V}^2}{\text{Hz}} \right] \quad (3.5)$$

Przy częstotliwości 1 kHz intensywność fluktuacji badanych czujników gazów wynosiła typowo od $10^{-11} \text{ V}^2/\text{Hz}$ aż do $10^{-9} \text{ V}^2/\text{Hz}$. Podane wartości gwarantują, że pomiar fluktuacji napięcia prototypowych czujników za pomocą niskoszumowego wzmacniacza operacyjnego OPA129 pozwoli uzyskać wiarygodne wyniki.

3.3. Układ do pomiarów oscylacji czujników kwarcowych

Układ pomiarowy czujników kwarcowych, z aktywowaną chemicznie powierzchnią, mierzy częstotliwość drgań czujnika. Układ składa się z czujnika oraz z oscylatora pełniącego rolę oscylatora odniesienia. Są one pobudzane dwoma niezależnymi układami oscylacji, regulującymi częstotliwość każdego z rezonatorów kwarcowych. Różnica częstotliwości Δf , tych dwóch oscylatorów jest wynikiem procesu miksowania sygnałów f_1 i f_2 , a następnie filtracji dolnoprzepustowej. Przetworzony sygnał jest doprowadzony na wejście karty akwizycji danych (NI 5124), co pozwala wyznaczyć wartość poszukiwanej różnicy częstotliwości (rys. 3.8).



Rys. 3.8. Układ do pomiarów fluktuacji częstotliwości drgań kwarcowego czujnika gazów

W przedstawionym układzie obserwowane różnice w częstotliwości drgań, w wyniku przechwytywania na powierzchni jednego z rezonatorów cząstek otaczającego gazu, nie przekraczały wartości kilkuset Hz. Przedstawiony układ pomiarowy został opracowany w Zespole z Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication, Czechy i był wykorzystywany do badań porównawczych, oceniających dwie różne metody badania zjawisk fluktuacyjnych przy detekcji gazów: intensywności wahań częstotliwości Δf oraz fluktuacji rezystancji czujników typu TGS [30].

3.4. Podsumowanie

W trzecim rozdziale rozprawy przedstawiono szczegółowo układy stosowane do pomiarów zjawisk fluktuacyjnych w rezystancyjnych czujnikach gazów. Przedstawiono układ dystrybucji gazów kalibracyjnych, stosowany podczas pomiarów czujników umieszczonych w atmosferze różnych gazów. Przytoczono także uwagi praktyczne, dotyczące sposobów redukcji zakłóceń powodowanych stosowanym zasilaniem lub sposobem uziemienia i ekranowania całego systemu pomiarowego.

Zastosowane układy pozwalają na pomiary sygnałów losowych w czujnikach o rezystancji stałoprądowej rzędu dziesiątek $k\Omega$ lub o znacznie większych rezystancjach, rzędu setek $M\Omega$. Zaprezentowano szumowe schematy zastępcze układów pomiarowych oraz przytoczono wyniki analizy szumów własnych tych układów.

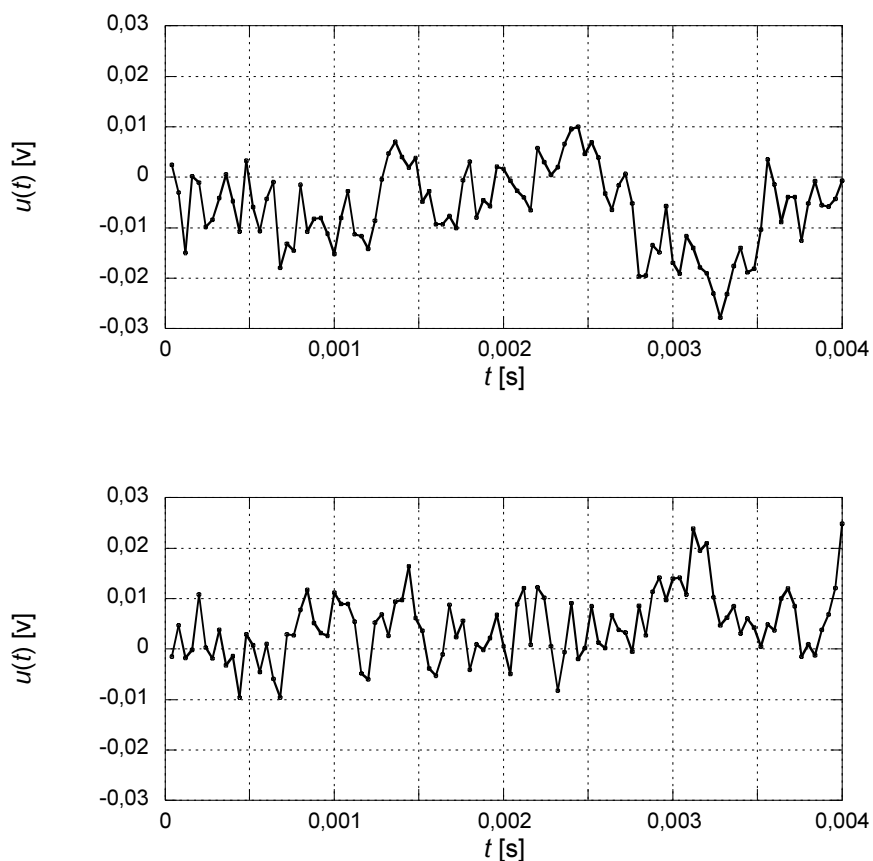
Wyniki przeprowadzonej analizy oraz wstępnych pomiarów potwierdzają poprawność wyboru podzespołów stosowanych układów pomiarowych. Stwierdzono, że mierzone na wyjściu układów fluktuacje napięcia, przy polaryzacji komercyjnych czujników TGS

napięciem powyżej 1 V, są zdominowane przez fluktuacje jakie zachodzą w warstwie gazoczułej.

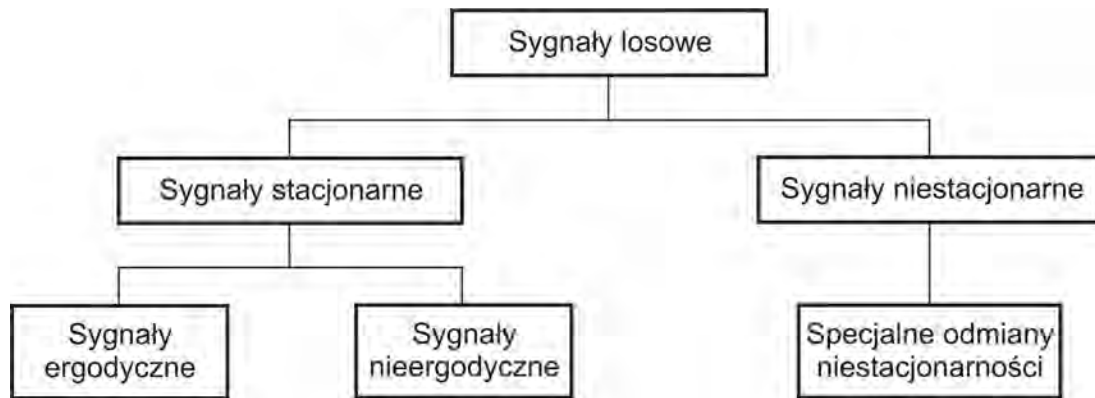
4. Metody charakteryzowania sygnałów losowych

4.1. Podział sygnałów losowych

Wartości chwilowe sygnałów losowych obserwowanych podczas zachodzenia zjawisk fizycznych są zmiennymi losowymi. Wyniki pomiarów tych wartości chwilowych są jednymi z wielu, które mogą wystąpić z ustalonym prawdopodobieństwem. Na rys. 4.1 przedstawiono dwa zarejestrowane, przykładowe przebiegi napięcia na zaciskach rezystancyjnego czujnika gazów typu TGS 823, przez który przepływał ustalony prąd stały. Sygnały te zostały zarejestrowane w odstępie około jednej sekundy, po umieszczeniu czujnika w atmosferze syntetycznego powietrza.



Rys. 4.1. Przykładowe przebiegi fluktuacji napięcia $u(t)$ rejestrowanego na zaciskach czujnika gazów TGS 823 umieszczonego w atmosferze syntetycznego powietrza i polaryzowanego stałym prądem; pomiary wykonano w odstępie czasu około 1 s



Rys. 4.2. Klasyfikacja sygnałów losowych

Na podstawie wartości chwilowych zarejestrowanych przebiegów losowych nie można wyciągnąć wniosków, dotyczących właściwości tych sygnałów. Dopiero wyznaczenie parametrów statystycznych rejestrowanych sygnałów pozwoli na ich scharakteryzowanie. Podczas wyznaczania parametrów statystycznych sygnałów losowych dokonuje się operacji uśredniania, pozwalającej na ograniczenie błędu losowego wyznaczanego parametru [6]. Metody wyznaczania estymatorów parametrów statystycznych sygnałów losowych są znane dla sygnałów losowych, których właściwości statystyczne (momenty [6, 87]) nie zmieniają się w czasie. Takie sygnały są nazywane sygnałami losowymi stacjonarnymi. Sygnały stacjonarne mogą być procesami ergodycznymi, dla których dowolna statystyczna charakterystyka, otrzymana ze zbioru jego realizacji w dowolnej chwili jest równa tej charakterystyce otrzymanej z jednej realizacji procesu, ale wyznaczonej jako średnia w dostatecznie długim czasie. W literaturze istnieje szereg podziałów sygnałów losowych, o różnym poziomie szczegółowości [31, 105]. W bieżącej pracy przyjęto, że rejestrowane sygnały losowe są sygnałami stacjonarnymi ergodycznymi, ograniczając się do podziału według pozycji (rys. 4.2) [6]. Podane założenie sprawdzano wielokrotnie podczas prowadzonych eksperymentów, badając zmienność w czasie pomiarów estymatorów wariancji rejestrowanych fluktuacji. Takie założenie jest zwykle przyjmowane w przypadku szumów typu $1/f$, gdy szумы m.cz. są obserwowane w ograniczonym paśmie częstotliwości [88].

4.2. Podstawowe parametry i funkcje sygnałów losowych

Sygnały losowe stacjonarne i ergodyczne są charakteryzowane za pomocą ich parametrów statystycznych, uśrednianych po czasie podczas pojedynczej realizacji analizowanego zjawiska losowego. Obecnie sygnały rejestruje się najczęściej za pomocą

przetworników A/C w momentach czasu o ustalonym odstępie czasu Δt przez skończony przedział czasu T_0 .

Sygnaly losowe są charakteryzowane najczęściej za pomocą następujących parametrów oraz funkcji [6]:

- wartość średniokwadratowa lub wariancja,
- gęstość prawdopodobieństwa,
- funkcja autokorelacji,
- gęstość widmowa mocy.

Między podanymi parametrami i funkcjami występują zależności. Na podstawie gęstości prawdopodobieństwa można wyznaczyć wariancję sygnału losowego, natomiast funkcja autokorelacji i gęstości widmowej mocy są powiązane między sobą za pomocą transformacji Fouriera. Podane funkcje i parametry dla sygnałów losowych są wyznaczane w zależności od potrzeb charakteryzowania badanych sygnałów losowych.

Poza wymienionymi parametrami sygnałów losowych wyznacza się często wartość średnią. Dla analizowanego sygnału $u(t)$ wartość średnią μ_u wyznacza się na podstawie zarejestrowanych N próbek $u(t_k)$ ($k = 1, 2, \dots, N$; $T_0 = N \cdot \Delta t$) według zależności:

$$\mu_u = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N u(t_k) \quad (4.1)$$

natomiast wariancję tego sygnału określa zależność:

$$\sigma_u^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (u(t_k) - \mu_u)^2. \quad (4.2)$$

Podane równania (4.1) oraz (4.2) opisują nieobciążone, zgodne i najefektywniejsze estymatory wartości średniej i wariancji analizowanego sygnału. Błąd losowy wyznaczanych estymatorów maleje ze wzrostem liczby N uśrednianych próbek sygnału. W wielu przypadkach, jedynie te parametry sygnału losowego są wyznaczane do scharakteryzowania jego właściwości.

Funkcja autokorelacji określa w jakim stopniu wartości sygnału zależą od jego wartości jakie występowały wcześniej w czasie o wartość τ . Funkcję autokorelacji $R_u(\tau)$ wyznacza się z zależności:

$$R_u(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N u(t_k) u(t_k + \tau). \quad (4.3)$$

Na podstawie funkcji autokorelacji można wyznaczyć wartość średnią sygnału:

$$\mu_u = \sqrt{R_u(\infty)} \quad (4.4)$$

oraz wariancję według zależności (gdy opóźnienie $\tau=0$):

$$R_u(0) = \mu_u^2 + \sigma_u^2. \quad (4.5)$$

Poza zdefiniowanymi parametrami oraz funkcją autokorelacji sygnały losowe, jak już podano wcześniej, można charakteryzować za pomocą funkcji gęstości widmowej mocy oraz gęstości prawdopodobieństwa [6, 42, 43]. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ sygnału $u(t)$ może być wyznaczona jednoznacznie na podstawie jego funkcji autokorelacji $R_u(\tau)$ za pomocą transformacji Fouriera [6]:

$$S_u(f) = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} R_u(\tau) e^{-j2\pi f\tau} d\tau. \quad (4.6)$$

Funkcja $S_u(f)$ określa rozkład mocy analizowanego sygnału dla poszczególnych częstotliwości. Istnieje szereg metod estymacji wartości $S_u(f)$ [6, 9]. W rozprawie ograniczono się do metody Welch'a, stosowanej powszechnie i przedstawionej szczegółowo w niniejszym podrozdziale.

Kolejną funkcją charakteryzującą sygnały losowe jest funkcja gęstości prawdopodobieństwa $p(u)$. Ta funkcja określa prawdopodobieństwo z jakim wartości badanego sygnału $u(t)$ w dowolnej chwili czasu są zawarte w zadanym przedziale wartości. Prawdopodobieństwo to można wyznaczyć za pomocą stosunku czasów T_u/T_o , gdzie T_u oznacza sumę przedziałów czasu w których wartości znajdują się w przedziale $(u, u+\Delta u)$ podczas trwania obserwacji w czasie T_o :

$$\Pr[u < u(t) \leq u + \Delta u] = \lim_{T_o \rightarrow \infty} \frac{T_u}{T_o}. \quad (4.7)$$

Gęstość prawdopodobieństwa $p(u)$ jest wyznaczana jako iloraz prawdopodobieństwa według zależności (4.7) przez szerokość przedziału Δu do którego mogą należeć obserwowane wartości.

Pomiary szumów typu $1/f$ prezentowane w literaturze i dotyczące szeregu bardzo różnych obiektów i zjawisk wskazują, że gęstość prawdopodobieństwa rozkładu ich wartości chwilowych może być różna od rozkładu normalnego [43, 87, 100]. Taka sytuacja jest często obserwowana w przypadku struktur przyrządów półprzewodnikowych, gdy w zakresie m.cz. występują szумы wybuchowe. W przypadku pomiarów szumów m.cz. generowanych w porowatej strukturze rezystancyjnego czujnika gazów, w wyniku zachodzenia zjawisk dyfuzji oraz adsorpcji cząsteczek gazów, obserwuje się głównie szумы typu $1/f$ o rozkładzie

normalnym. Należy jednocześnie podkreślić, że istnieje szereg doniesień o występowaniu w badanych szumach rezystancyjnych czujników gazów składowej różnej od rozkładu normalnego [18, 80]. Ta składowa może być związana ze zjawiskami zachodzącymi na powierzchni gazoczułej o podobnym charakterze jak w przypadku szumów wybuchowych obserwowanych w półprzewodnikach [10, 84, 98].

Intensywność składowej o rozkładzie różnym od rozkładu normalnego można charakteryzować za pomocą momentów rzędu wyższego niż dwa, które dla rozkładu normalnego są równe zero. W takiej analizie wykorzystuje się najczęściej dwa parametry: skośność i kurtozę, będące odpowiednio trzecim i czwartym momentem centralnym rozkładu badanego sygnału $u(t)$. Skośność jest zdefiniowana równaniem:

$$\gamma_3 = \frac{1}{\sigma_u^3} E\left[\left(u(t) - E[u(t)]\right)^3\right] \quad (4.8)$$

gdzie operator E oznacza uśrednianie. Skośność jest równa zero dla składowej losowej o rozkładzie normalnym. Jest miarą asymetrii rozkładu analizowanego sygnału. Drugi wymieniony parametr, kurtoza jest miarą spłaszczenia rozkładu prawdopodobieństwa badanego sygnału i także wynosi zero dla rozkładu normalnego:

$$\gamma_4 = \frac{1}{\sigma_u^4} E\left[\left(u(t) - E[u(t)]\right)^4\right] - 3. \quad (4.9)$$

Dotychczasowe wyniki badań szumów m.c.z. w czujnikach gazów potwierdzają występowanie składowej różnej od rozkładu normalnego, głównie w zakresie małych częstotliwości. Ta składowa jest intensywniejsza i dotyczy zakresu wyższych częstotliwości, gdy czujniki gazów były wykonanych z jednorodnych nanocząstek o średnicy rzędu kilku nm niż w przypadku czujników dostępnych na rynku, wykonanych z ziaren o średnicy nawet kilkuset nm [80, 82].

Zdefiniowane parametry γ_3 , γ_4 są obliczeniowo łatwe do wyznaczenia. Nie wymagają większej liczby rejestrowanych próbek sygnału niż potrzebna przy wyznaczaniu wartości średniej i wariancji, aby błąd losowy estymatora był porównywalnie ograniczony. W przypadku estymacji funkcji gęstości prawdopodobieństwa $p(u)$ liczba próbek sygnału losowego zależy od zakresu wartości dla których jest wyznaczana. Względny błąd losowy ε estymatora $p(u)$, gdy zaniedbamy błąd obciążenia, zależy od szerokości przedziału Δu dla którego jest wyznaczana estymowana wartość oraz od liczby próbek N wykorzystanych do jej estymacji [6]:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{N\Delta u p(u)}}. \quad (4.10)$$

Przyjmując, że mierzony histogram jest bliski rozkładowi normalnemu o gęstości prawdopodobieństwa równej:

$$p(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_u^2}} \exp\left(-u^2/2\sigma_u^2\right). \quad (4.11)$$

Wówczas, przyjęcie zakresu wartości u równego $\pm 3\sigma_u$ z szerokością pojedynczego przedziału $\Delta u = \sigma_u/10$ dla których wyznacza się $p(u)$ oznacza, że dokładność estymacji na poziomie 5% w całym badanym zakresie zmian wartości $u(t)$ wymaga rejestracji około 6 mln. próbek sygnału losowego [6]. Podana wartość błędu jest największa dla skrajnych rozpatrywanych wartości $u(t)$ i znacząco maleje gdy $u(t) \approx 0$ ($\varepsilon \approx 0,4\%$).

4.3. Estymacja gęstości widmowej mocy sygnałów losowych

Gęstość widmowa mocy sygnałów losowych jest powszechnie wyznaczaną funkcją charakteryzującą właściwości sygnałów losowych. W przypadku pomiarów szumów m.c.z. ta funkcja zawiera istotną informację pozwalającą zidentyfikować przyczynę ich powstawania, głównie przez badanie nachylenia gęstości widmowej mocy w funkcji częstotliwości. Aby przeprowadzić takie badania należy dokonać estymacji gęstości widmowej mocy z odpowiednią dokładnością oraz określić jej nachylenie w funkcji częstotliwości.

Gęstość widmowa mocy opisuje charakterystykę częstotliwościową badanego sygnału losowego za pomocą jego wartości średniokwadratowej, wyznaczonej w paśmie Δf dążącym do zera. Gdy czas obserwacji T_o badanego sygnału dąży do nieskończoności, to wartość średniokwadratowa składnika analizowanego sygnału $u(t)$ leżącego w przedziale częstotliwości od f do $f + \Delta f$ jest definiowana za pomocą zależności:

$$\Psi_u^2(f, \Delta f) = \lim_{\substack{T_o \rightarrow \infty \\ \Delta f \rightarrow 0}} \frac{1}{T_o} \int_0^{T_o} u^2(t, f, \Delta f) dt. \quad (4.12)$$

Gęstość widmową mocy sygnału oblicza się normalizując wyznaczoną według (4.12) wartość średniokwadratową przez szerokość pasma Δf . Podana definicja była podstawą do wyznaczania gęstości widmowej mocy za pomocą metod analogowych, stosujących przestrajany filtr o częstotliwości środkowej f oraz paśmie Δf do którego dołączano detektor wartości średniokwadratowej.

Obecnie gęstość widmową mocy $S_u(f)$ wyznacza się na podstawie rejestrowanych próbek sygnału losowego w układach cyfrowych ze względu na ich cenę i popularność. W tym przypadku stosuje się dyskretną transformację Fouriera, realizowaną za pomocą algorytmu szybkiej transformacji Fouriera (FFT). Istnieje szereg metod wyznaczających estymator gęstości widmowej mocy. Powszechnie stosowaną metodą jest metoda polegająca na uśrednianiu kolejnych wyznaczonych widm [5, 6]. Dzięki temu każdy próbek estymatora gęstości widmowej mocy jest wyznaczany z tym samym błędem losowym, malejącym wraz ze wzrostem liczby uśrednień. Stosowana metoda składa się z następujących etapów:

- zarejestrowany ciąg N próbek sygnału losowego jest dzielony na K segmentów, każdy o długości M ,
- dla każdego segmentu wyznacza się widmo przez poddanie ciągu M próbek dyskretnej transformacji Fouriera i podniesieniu do kwadratu uzyskanych wartości,
- uśrednienia wszystkich wyznaczonych widm dla zbioru K .

Operacja uśredniania po zbiorze o liczebności K oznacza, że każda wyznaczona wartość gęstości widmowej charakteryzuje się błędem losowym równym $1/K^{1/2}$. Wartość błędu losowego można zredukować dokonując dalszego uśredniania po sąsiednich próbkach, co oznacza redukcję rozdzielczości funkcji $S_u(f)$ w dziedzinie częstotliwości.

Bardzo często podczas wyznaczania gęstości widmowej mocy stosuje się okna, inne niż prostokątne, przemnażając kolejne segmenty analizowanego sygnału przez współczynniki wybranego okna. Taka operacja powoduje tłumienie sygnału na krańcach każdego analizowanego przedziału. Dlatego, aby bardziej ograniczyć błąd losowy można wyznaczać widma na podstawie kolejnych ciągów próbek zachodzących na siebie nawet o 50% swojego czasu trwania [43].

Opisana powyżej metoda wyznaczania gęstości widmowej mocy pozwala na szacunkowe określenie wymagań dotyczących liczby próbek szumów jakie należy zarejestrować podczas pomiarów szumów typu $1/f$. Zwyczajowo, w publikacjach opisujących wyniki pomiarów szumów typu $1/f$ przytacza się przebiegi gęstości widmowej mocy w zakresie odpowiadającym zwykle trzem dekadom częstotliwości [30, 40]. Taki zakres częstotliwości pozwala na jednoznaczne określenie nachylenia gęstości widmowej mocy w funkcji częstotliwości i wyeliminowanie błędów powodowanych ewentualną niestacjonarnością badanego sygnału losowego. Przykładowo, aby uzyskać błąd losowy estymatora gęstości widmowej mocy równy 10% to należy wyznaczyć gęstość widmową mocy $S_u(f)$ na podstawie uśredniania po 100 widmach. Jeśli każde widmo jest wyznaczane z rozdzielczością 512 próbków w paśmie m.cz do 10 kHz, w którym dominują zwykle szумы typu $1/f$

dla rezystancyjnych czujników gazów, to do wyznaczenia widma potrzeba zarejestrować $2 \cdot 512 \cdot 100 = 102\,400$ próbek sygnału z częstotliwością próbkowania co najmniej $f_s = 20$ kHz. Taka liczba próbek jest rejestrowana przez czas nieco ponad 5 s. Oszacowana wartość czasu potrzebnego na pomiar gęstości widmowej mocy jest na tyle krótka, że w wykorzystywanym układzie dystrybucji gazów można przyjmować stałość warunków pomiarów i tym samym stacjonarność analizowanych sygnałów losowych.

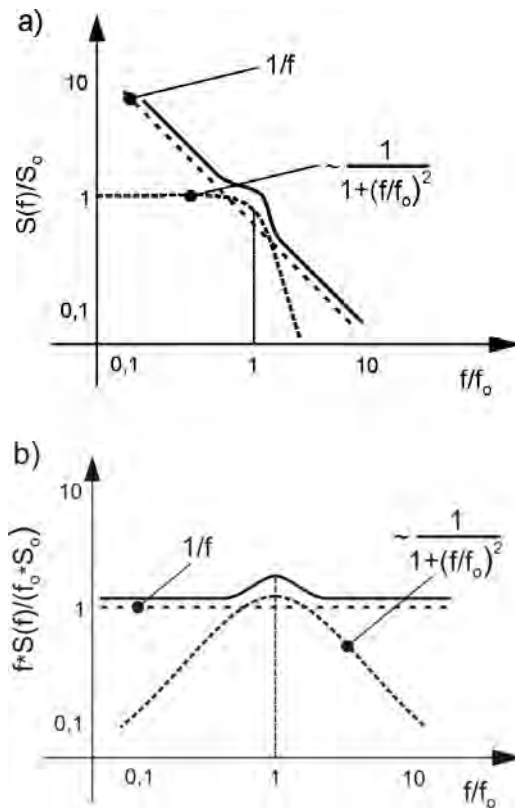
4.4. Wyznaczanie nachylenia gęstości widmowej mocy

Jednym z istotnych parametrów gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ jest jej zależność od częstotliwości. Jak podano, w przypadku szumów m.cz. można oczekiwać zależności $S_u(f)$ jak $1/f^m$, gdzie wykładnik m może przyjmować różne wartości, najczęściej z zakresu $0,8 \div 2$ [32, 98, 99]. Na podstawie wartości parametru m można wnioskować o procesach fizycznych generujących obserwowany szum. Dodatkowo, wartość m może zmieniać się w kolejnych pasmach częstotliwości. Informacja zawarta w zmianach wartości m może być wykorzystana do zwiększenia czułości detekcji wykrywanych gazów za pomocą pomiarów fluktuacji na zaciskach rezystancyjnych czujników gazów [11]. Z podanych względów warto, aby nachylenie gęstości widmowej mocy w funkcji częstotliwości było określone możliwie jak najdokładniej.

Jedną z powszechnie stosowanych metod pozwalających wykryć nawet niewielkie odchylenia w przebiegu gęstości widmowej mocy od szumu, którego gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ zależy od częstotliwości jak $1/f$, jest wykreślanie w funkcji częstotliwości f iloczynu $S_u(f) \cdot f$. Wówczas wykres takiego iloczynu jest linią prostą, a każde odstępstwo wartości parametru m od jedności będzie łatwe do identyfikacji. Na rys. 4.3 przedstawiono wystąpienie lokalnego maksimum dla opisaney sytuacji. Gdy w szumach, w badanym zakresie m.cz. będzie występować składowa szumów termicznych (białych), to wystąpi wzrost wartości iloczynu $S_u(f) \cdot f$ przy zwiększaniu częstotliwości i wystąpienie lokalnego minimum, zamiast maksimum pokazanego na rys. 4.3.

Wartość parametru m określającego nachylenie gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ można wyznaczyć, gdy znamy wartości $S_u(f)$ dla kilku częstotliwości za pomocą metody regresji liniowej [65]. Taką metodę stosuje się dla punktów na płaszczyźnie o położeniu odpowiadającym logarytmom wartości $S_u(f)$ oraz f , gdy zależność między $\log(S_u(f))$ oraz $\log(f)$ jest liniowa. Ponieważ wartości $S_u(f)$ są obecnie najczęściej wyznaczone za pomocą algorytmu FFT, to odległości między kolejnymi częstotliwościami w skali

logarytmicznej nie są rozmieszczone równomiernie. Taki nierównomierny rozkład punktów na płaszczyźnie będzie wpływał na dokładność określenia współczynnika m . Ten problem był prezentowany w literaturze [85]. W takim przypadku nieco lepsze rezultaty uzyskuje się stosując transformację falkową analizowanych szumów. Warunkiem zastosowania transformacji falkowej jest określenie gęstości widmowej mocy dla odpowiednio szerokiego pasma, gdy różnice między kolejnymi punktami stosowanymi w metodzie regresji liniowej będą bardzo różne. W przypadku wyników analizowanych w pracy, nie korzystano z metody stosującej transformację falkową, ponieważ zmiany we współczynniku nachylenia rejestrowanych szumów dotyczyły względnie niewielkiego zakresu częstotliwości.



Rys. 4.3. Ilustracja wykrywania zmian w nachyleniu przebiegu gęstości widmowej mocy $S(f)$ szumów typu $1/f^m$ o zmiennym nachyleniu w funkcji częstotliwości f jako sumy szumu $1/f$ (linia przerywana) i szumu podczas procesu pułapkowania (linia kropkowana): a) gęstości widmowej mocy $S(f)$, b) iloczynu $S_u(f); f; S_0, f_0$ – wartości odniesienia gęstości widmowej mocy, częstotliwości

Dla pomiarów szumów m.cz., obserwowanych w zakresie częstotliwości rzędu kilkudziesięciu kHz, proponuje się często stosowanie jako parametru zwiększającego skuteczność detekcji gazów nachylenia w poszczególnych pasmach (nie mniejszych niż połowa dekady) rozłożonych równomiernie w skali logarytmicznej [11]. Takie rozwiązanie jest możliwe, gdy szumy typu $1/f$ dominują w odpowiednio dużym paśmie częstotliwości i ich nachylenie ulega zmianie. Wówczas proponuje się zapis wartości nachyleń gęstości

widmowej mocy w funkcji częstotliwości lub ich zmian na kilku bitach, stanowiących liczbę wykorzystywaną jako kryterium detekcji w prostym układzie elektronicznym, nie wymagającym złożonych obliczeń.

4.5. Estymacja funkcji bispektrum

Do charakteryzowania składowej losowej o rozkładzie różnym od rozkładu normalnego w badanych szumach można wykorzystać funkcję bispektrum. Ta funkcja jest wyznaczana jako dwuwymiarowa transformacja Fouriera kumulanty drugiego rzędu sygnału $u(t)$. Dla sygnału $u(t)$ o zerowej wartości średniej kumulanta drugiego rzędu jest zdefiniowana zależnością:

$$C_{3u}(\tau_1, \tau_2) = E[u(t) \cdot u(t + \tau_1) \cdot u(t + \tau_2)] \quad (4.13)$$

gdzie operator E oznacza operację uśredniania.

Podana funkcja zależy od dwóch zmiennych (opóźnień) τ_1, τ_2 . Po przeprowadzeniu dwuwymiarowej transformacji Fouriera staje się funkcją dwóch częstotliwości f_1, f_2 i nazywana jest bispektrum [66]:

$$B_{3u}(f_1, f_2) = \sum_{\tau_1=-\infty}^{\infty} \sum_{\tau_2=-\infty}^{\infty} C_{3u}(\tau_1, \tau_2) \exp(-j2\pi(f_1\tau_1 + f_2\tau_2)). \quad (4.14)$$

Funkcję bispektrum można przedstawić także za pomocą iloczynu odpowiednich transformat Fouriera $U(f_1), U(f_2)$ sygnału $u(t)$, według wyrażenia:

$$B_{3u}(f_1, f_2) = U(f_1)U(f_2)U^*(f_1 + f_2), \quad (4.15)$$

gdzie $*$ oznacza funkcję zespoloną, sprzężoną do funkcji $U(f_1+f_2)$. Podana zależność przewiduje wystąpienie w funkcji $B_{3u}(f_1, f_2)$ komponentu $U^*(f_1+f_2)$ oraz zachowania informacji o zależnościach fazowych sygnału, w przeciwieństwie do funkcji gęstości widmowej mocy $S_u(f)$.

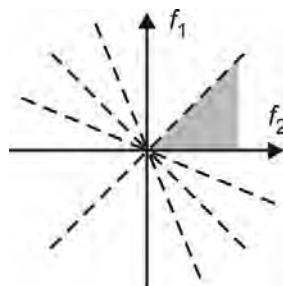
Bispektrum jest funkcją dwóch częstotliwości f_1, f_2 i pozwala także testować stacjonarność badanego sygnału losowego. Dla sygnału o rozkładzie normalnym funkcja $B_{3u}(f_1, f_2)$ przyjmuje stałą wartość lub jest równa zero. W przypadku, gdy analizowany sygnał jest sumą sygnału losowego o rozkładzie normalnym oraz sygnału o rozkładzie różnym od normalnego, to funkcja bispektrum tego sygnału będzie stała dla składowej normalnej, co pozwoli wykryć występowanie składowej o rozkładzie różnym od normalnego.

Funkcja bispektrum posiada szereg osi symetrii (rys. 4.4), gdy analizowany sygnał jest stacjonarny [66]. Występowanie osi symetrii wynika z możliwości zamiany miejscami zmiennych τ_1, τ_2 w definicji według (4.14) i odpowiadających im częstotliwości f_1, f_2 .

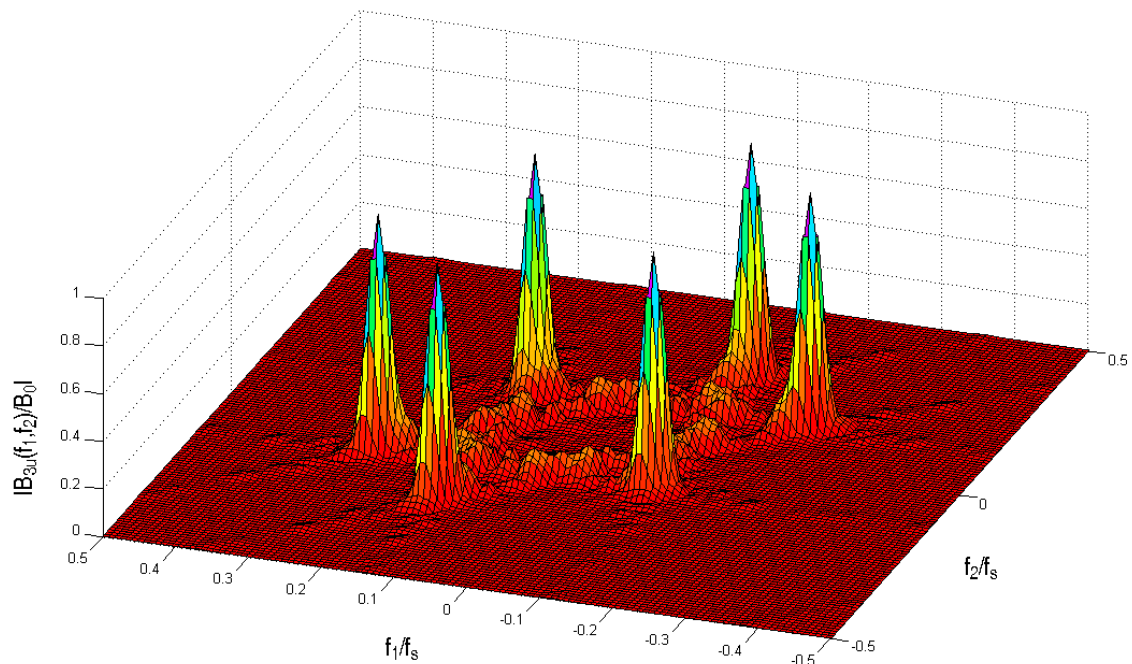
Ta cecha funkcji bispektrum może być wykorzystana do oceny stacjonarności analizowanego sygnału. Brak jakiegokolwiek osi symetrii z przewidywanych według rys. 4.4 oznacza niestacjonarność analizowanego przebiegu.

Na rys. 4.5 przedstawiono przebieg modułu funkcji bispektrum, uzyskany dla próbek sygnału deterministycznego $u(t) = \sin(f_s \cdot t)$. Na tym rysunku można także wyróżnić wszystkie wspomniane wcześniej osie symetrii. Dodatkowo, w środkowej części rysunku widać składowe o niewielkiej intensywności, jakie się pojawiają w wyniku skończonej dokładności prowadzonych obliczeń oraz przyjętej do obliczeń liczby próbek analizowanego sygnału. Funkcję bispektrum wyznaczono za pomocą algorytmu FFT oraz operacji uśredniania modułu wyznaczonych widm, podobnie jak w przypadku metody stosowanej do wyznaczania gęstości widmowej mocy [6]. Podany sposób wykorzystuje dwuwymiarową dyskretną transformację Fouriera, co oznacza względnie długi czas obliczeń, niezbędnych do wyznaczenia tej funkcji. Ponadto, przy wyznaczaniu funkcji bispektrum trzeba znacznie większej liczby próbek, aby uzyskać porównywalny błąd losowy jak przy wyznaczaniu gęstości widmowej mocy [91]. Przykładowo, na podstawie N próbek badanego sygnału można wyznaczyć gęstość widmową mocy o liczbie prążków $K = N/M$, gdy wartości prążków uśredniamy po M widmach. W przypadku estymacji funkcji bispektrum, dla tej samej liczby N próbek można wyznaczyć $K \times K$ wartości, ale uśredniając tylko po zbiorze $M = N/(K \cdot K)$ funkcji. Wymieniona uwaga oznacza konieczność prowadzenia znacznie dłuższych pomiarów, aby uzyskać porównywalny błąd losowy estymatora, co w wielu praktycznych przypadkach ogranicza możliwości wyznaczania funkcji bispektrum do analizy uzyskanych wyników pomiarów.

Błąd losowy można ograniczyć stosując przy wyznaczaniu bispektrum operację filtracji, która ogranicza błąd losowy wyznaczania tej funkcji kosztem jej rozdzielczości w dziedzinie częstotliwości [91]. Najczęściej stosuje się filtry uśredniające funkcję bispektrum dla najwyżej kilku sąsiednich wartości.



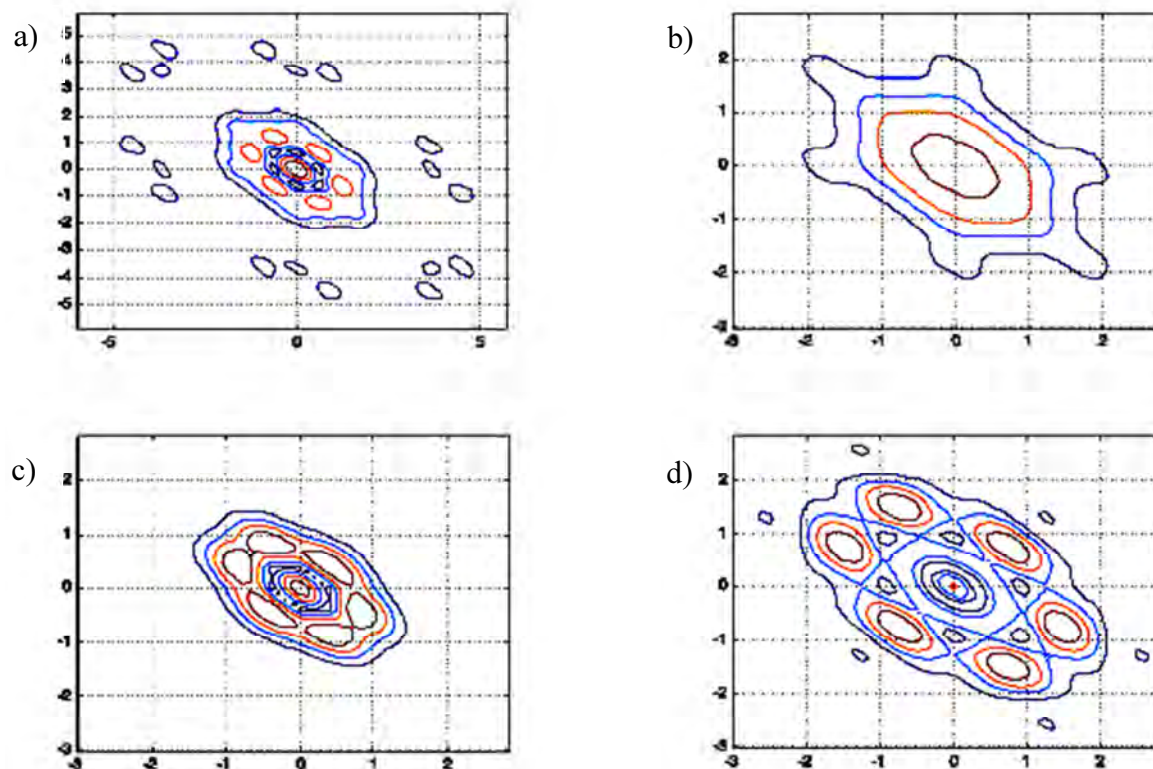
Rys. 4.4. Ilustracja osi symetrii funkcji bispektrum $B_{30}(f_1, f_2)$; szary fragment płaszczyzny określa jednoznacznie zachowanie się bispektrum dla sygnałów losowych stacjonarnych [84]



Rys. 4.5. Przebieg unormowanego modułu funkcji bispektrum dla sygnału $u(t) = \sin(f_s \cdot t)$; f_s – częstotliwość próbkowania

Na rys. 4.6 przedstawiono wykresy przekrojów z modułu funkcji bispektrum, wyznaczonej dla fluktuacji m.cz. obserwowanych w rezystancyjnych czujnikach gazów, które umieszczono w różnej atmosferze. Załączone przekroje uzyskano dzieląc zakres między wartością maksymalną wyznaczonego modułu a zerem na pięć równych przedziałów, a wartościom granicznym w tych przedziałach przypisując odpowiedni kolor odzwierciedlający intensywność modułu bispektrum [82].

Jak widać, uzyskane przekroje posiadają kształty charakterystyczne dla poszczególnych gazów i mogą służyć jako wzorce dla ich detekcji [79]. Jedynym praktycznym ograniczeniem tej metody jest konieczność względnie długiego czasu rejestracji sygnału losowego oraz niezbędne obliczenia przy wyznaczaniu dwuwymiarowej dyskretnej transformaty Fouriera, co oznacza konieczność stosowania złożonego układu obliczeniowego, o dużym poborze energii. Należy podkreślić, że prezentowane na rys. 4.6 wyniki uzyskano dla częstotliwości równej pojedynczym Hz, co oznacza pomiar o czasie co najmniej kilkunastu minut.



Rys. 4.6. Przekroje modułu funkcji bispektrum dla fluktuacji napięcia na zaciskach rezystancyjnego czujnika gazów obserwowane w atmosferze: a) syntetycznego powietrza, b) wodoru 380 ppm, c) par etanolu w powietrzu, d) etanolu 70 ppm [80]

W przypadku czujników wykonanych z nanocząstek o średnicy pojedynczych nanometrów, składową niegaussowską można zaobserwować już przy znacznie większych częstotliwościach, rzędu nawet pojedynczych kHz, co istotnie skraca czas pomiaru i daje potencjalne możliwości praktycznego wykorzystania tej funkcji do detekcji wielu gazów [82].

4.6. Podsumowanie

W bieżącym rozdziale przedstawiono podział sygnałów losowych, a następnie scharakteryzowano parametry oraz funkcje tych sygnałów. Podano także sposób wyznaczania ich estymatorów. Zwrócono uwagę na dokładność wyznaczanych wartości estymatorów, uwzględniając liczbę próbek rejestrowanego sygnału losowego, niezbędną do zapewnienia błędu losowego wyznaczanego estymatora na zadanym poziomie.

Pokazano, że ze względu na zapewnienie krótkiego czasu pomiarów, najkorzystniejsze jest wyznaczanie wariancji sygnału losowego lub jego gęstości widmowej mocy. Gęstość prawdopodobieństwa badanych sygnałów wymaga rejestracji bardzo dużej liczby próbek, co oznacza zwykle zbyt długi, nie do zaakceptowania dla praktycznych aplikacji czas

pomiaru. Podobne ograniczenia dotyczące czasu pomiaru obowiązują dla funkcji bispektrum, identyfikującej składową niegaussowską. W przypadku relatywnie krótkich pomiarów korzystniej jest wyznaczyć zamiast funkcji bispektrum tylko wartość takich parametrów jak skośność lub kurtoza.

Podane wnioski dotyczą zjawisk losowych rejestrowanych w dostępnych na rynku rezystancyjnych czujnikach gazów. Dla konstrukcji prototypowych, gdy czujnik jest wykonany z bardzo małych ziaren (np. o średnicy kilku nm [80]), można się spodziewać znacznie szybszej reakcji czujnika oddziaływującego z cząsteczkami gazów w otaczającej czujnik atmosferze. Także poziom i zakres częstotliwości w którym dominują szумы typu $1/f$ będzie większy. Dzięki temu można próbkować badane sygnały ze znacznie większą częstotliwością i skrócić całkowity czas ich pomiarów.

5. Badania eksperymentalne

5.1. Pomiary parametrów rezystancyjnych czujników gazów

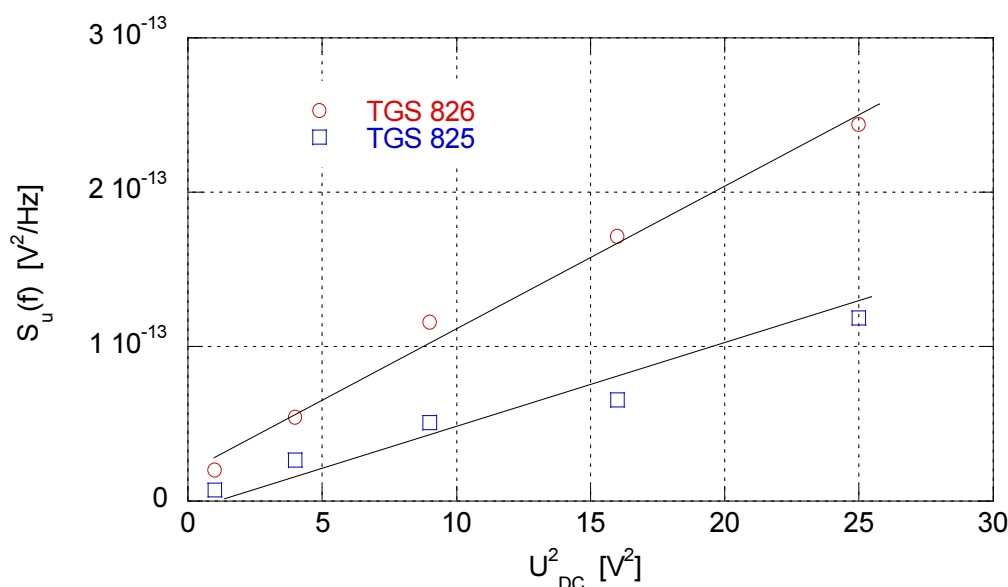
W rezystancyjnych czujnikach gazów detekcja odbywa się najczęściej jedynie za pomocą pomiaru ich rezystancji stałoprądowej. Ta wartość zależy od składu mieszaniny gazów otaczającej czujnik atmosfery, a także np. od wilgotności. Dlatego w przypadku mieszaniny gazów należałoby stosować matrycę czujników, co jest kosztowne i powoduje zwiększone zużycie energii. Wartość rezystancji stałoprądowej czujnika wyznacza się zwykle na podstawie pomiaru spadku napięcia na szeregowym połączeniu czujnika z rezystorem o rezystancji zbliżonej do wartości rezystancji czujnika w atmosferze syntetycznego powietrza. Układ detekcji mierzy spadek napięcia (rys. 2.6) na czujniku gazów, gdy cały układ jest polaryzowany stałym napięciem, równym zwykle 5 V. Dodatkową informację, umożliwiającą skuteczniejszą detekcję stężenia oraz rodzaju wykrywanego gazu, mogą dostarczyć pomiary i odpowiednia analiza fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika polaryzowanego stałym prądem.

Badania zjawisk fluktuacyjnych w czujnikach gazów były zawsze poprzedzone pomiarem zależności gęstości widmowej mocy fluktuacji napięcia od napięcia polaryzacji czujnika. Celem pomiaru było potwierdzenie, że mierzone fluktuacje są powodowane fluktuacjami rezystancji czujnika, a nie innymi źródłami szumów m.cz., które występują w układzie pomiarowym (np. szumy własne toru pomiarowego, rezystancji bocznikującej czujnik gazów).

Podczas pomiarów rejestrowano próbki sygnałów losowych z częstotliwością próbkowania rzędu maksymalnie kilkudziesięciu kHz (zwykle 25÷35 kHz), co pozwalało na wyznaczanie gęstości widmowej mocy w zakresie częstotliwości, w których dominowała składowa szumu typu $1/f$. Pomiary przeprowadzono stosując układy pomiarowe, które opisano w trzecim rozdziale rozprawy. Część pomiarów wykonano przy różnej temperaturze pracy czujnika, aby uzyskać dodatkową informację o jego zachowaniu w atmosferze różnych gazów i tym sposobem poprawić skuteczność ich detekcji.

Jeżeli mierzone w stosowanych układach pomiarowych fluktuacje napięcia na zaciskach czujnika są wprost proporcjonalne do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik (rys. 5.1),

to można przyjąć, że są one powodowane fluktuacjami rezystancji czujnika [39, 81]. W przypadku czujników dostępnych na rynku taką zależność obserwowano dla badanych fluktuacji napięcia z zakresu aż do około 10 kHz oraz przy odpowiednio dużych wartościach napięcia polaryzującego czujnik. Przykładowe zależności intensywności gęstości widmowej mocy przy częstotliwości 1 kHz dla dwóch wybranych czujników typu TGS 825 oraz TGS 826 przytoczono na rys. 5.1. Prezentowane wyniki oznaczają, że w pomiarach można stosować napięcie polaryzacji czujnika nawet poniżej 1 V, aby poprawnie zmierzyć fluktuacje jego rezystancji. W przeprowadzanych pomiarach stosowano zwykle napięcie polaryzacji z zakresu 2÷5 V. Ze względu na możliwość wzrostu temperatury pracy czujnika gazów pod wpływem jego napięcia polaryzacji (niezależnie od układu podgrzewania warstwy gazoczułej) nie przekraczano wartości 5 V.



Rys. 5.1. Gęstość widmowa mocy fluktuacji napięcia $S_u(f)$ występujących na zaciskach czujników gazów typu TGS 825 i TGS 826 w funkcji kwadratu napięcia polaryzacji czujnika U_{DC} przy częstotliwości $f=1$ kHz; czujniki zostały umieszczone w atmosferze syntetycznego powietrza

W rozdziale piątym przedstawiono wyniki pomiarów fluktuacji występujących w dostępnych na rynku kilku typach rezystancyjnych czujników gazów oraz także przy wykorzystaniu konstrukcji prototypowych, wykonanych w ramach współpracy z laboratorium Nanoparticle Angstrom Laboratory, Uppsala University w Szwecji (czujniki z warstwy TiO₂). Dla tych czujników mierzono nie tylko zmiany intensywności ich szumów pod wpływem zmian atmosfery otaczającej czujnik, ale również zastosowano nową metodę, wykorzystującą modulację warunków pracy czujnika przez oświetlenie diodą UV jego powierzchni. Przeprowadzono także pomiary czujników z grafenu, wykonanych w Instytucie Technologii

Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Jednak ze względu na obserwowaną bardzo małą intensywność szumów typu $1/f$ w grafenie i trudności z jej prawidłowym pomiarem zrezygnowano z zamieszczenia wyników.

W badaniach skoncentrowano się na pomiarach, które mogą być wykorzystane w praktycznych aplikacjach detekcji gazów za pomocą fluktuacji napięcia, w tanich i przenośnych urządzeniach pomiarowych. Podany warunek oznacza, że stosowane układy pomiarowe oraz metody przetwarzania powinny być możliwe do zaimplementowania w relatywnie tanich urządzeniach, sterowanych mikrokontrolerem o ograniczonych możliwościach obliczeniowych oraz o małym poborze energii.

Do pomiarów wybrano czujniki optymalizowane pod względem wykrywania siarkowodoru (TGS 825), amoniaku (TGS 826), zanieczyszczeń powietrza (TGS 2600) w postaci tlenku węgla lub wodoru, wybranych gazów toksycznych (TGS 2602), metanu (TGS 2611) lub par rozpuszczalników organicznych (TGS 823). Optymalizację właściwości tych czujników uzyskuje się przez wybór temperatury pracy oraz wprowadzenie niewielkiej ilości domieszek do stosowanej warstwy gazoczułej. Wymienione sposoby polepszają selektywność dostępnych na rynku czujników gazów. Jednak pomimo tego, ten typ czujników wykazuje nadal zmiany rezystancji stałoprądowej pod wpływem obecności w otaczającej atmosferze wielu różnych gazów.

W pracy przeprowadzono pomiary fluktuacji napięcia w obecności takich gazów toksycznych jak siarkowodor (H_2S) lub amoniak (NH_3), ze względu na praktyczne zapotrzebowanie wykrywania pojedynczym czujnikiem obu wymienionych gazów (np. w przemyśle spożywczym, podczas inspekcji kanalizacji). W badaniach stosowano również metan (CH_4) i tlenek węgla (CO), jako gazy, które także ze względów praktycznych trzeba często wykrywać lub towarzyszą wcześniej podanym gazom toksycznym, wpływając niekorzystnie na ich detekcję.

Drugą grupę wykrywanych gazów stanowiły zapachy olejków eterycznych, stosowane podczas aromaterapii. W tym przypadku wykorzystano zbudowane na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej urządzenie emitujące zapachy olejków eterycznych, sterowane komputerem. Pomiary fluktuacji napięcia w zastosowanych czujnikach gazów pozwoliły na zwiększenie czułości wykrywania małych stężeń tych zapachów, co pozwala istotnie poprawić powtarzalność warunków panujących w trakcie kolejnych seansów aromaterapii.

Podczas pomiarów zwrócono uwagę na takie praktyczne aspekty wykorzystania pomiarów fluktuacji napięcia w czujnikach gazów, jak powtarzalności wyników pomiarów

oraz czas potrzebny na wykrycie określonego gazu. Dodatkowo, porównano metodę wykorzystującą zjawiska losowe w rezystancyjnych czujnikach gazów z wynikami uzyskiwanymi dla czujników zbudowanych z warstwy krzemu, która zmienia częstotliwość drgań pod wpływem zewnętrznych gazów. Takie porównanie przeprowadzono badając wpływ wilgotności na uzyskane wyniki dla obu wymienionych rodzajów czujników. Badania przeprowadzono we współpracy z Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication, Czechy.

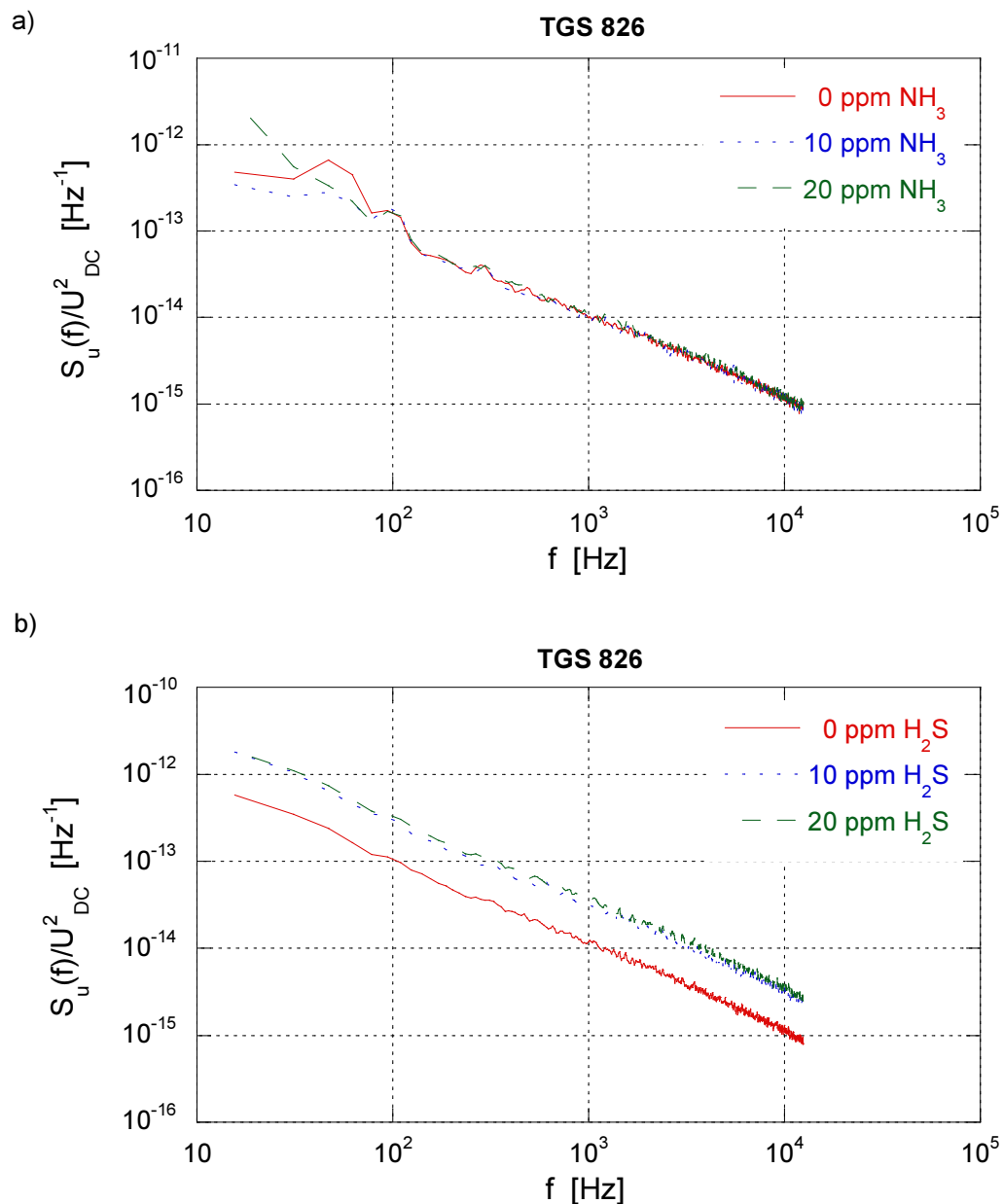
5.2. Wykrywanie siarkowodoru i amoniaku

Do pomiarów stężenia amoniaku i siarkowodoru zastosowano dwa typy rezystancyjnych czujników gazu: TGS 825 oraz TGS 826. Mimo optymalizacji tych czujników do detekcji odpowiednio siarkowodoru oraz amoniaku, każdy z nich zmienia swoją rezystancję stałoprądową w obecności każdego z wymienionych gazów. Z tego względu badano odpowiedź obu typów czujników, oddzielnie w atmosferze każdego z wymienionych gazów.

Badania możliwości detekcji gazów przeprowadzono wyznaczając gęstość widmową mocy fluktuacji napięcia na zaciskach czujników gazów. Pomiarzy pozwoliły określić czas pomiarów, niezbędny do identyfikacji gazu oraz zapewnienia odpowiedniej powtarzalności otrzymywanych rezultatów. Prezentowane wyniki badań uzyskano dla czujników umieszczonych w atmosferze H_2S lub NH_3 zmieszanego z syntetycznym powietrzem w różnym stężeniu, rzędu maksymalnie kilkudziesięciu ppm. Pomiarzy prowadzono dla kilku egzemplarzy tych samych typów czujników wielokrotnie, w różnych odstępach czasu, aby ocenić powtarzalność uzyskiwanych wyników. Częstotliwość próbkowania badanych fluktuacji dobrano tak, aby składowa szumów typu $1/f$ dominowała nad składową szumów białych w całym badanym zakresie częstotliwości, do kilkunastu kHz.

5.2.1. Pomiary czujnikiem TGS 826

Czujniki typu TGS 826 charakteryzują się wysoką czułością na amoniak i jego związki. Potrafią wykrywać za pomocą pomiarów rezystancji stałoprądowej czujnika stężenia NH_3 tak małe jak kilkanaście ppm. Znajdują zastosowanie w systemach bezpieczeństwa oraz monitorowania atmosfery, jak detektory wycieku amoniaku w systemach chłodniczych oraz detektory popularnie stosowane w rolnictwie i przemyśle przetwórstwa żywności.



Rys. 5.2. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ obserwowanych na zaciskach czujnika TGS 826 znormalizowana do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik U_{DC} umieszczonego w atmosferze syntetycznego powietrza zmieszanego z: a) amoniakiem (NH_3), b) siarkowodorem (H_2S) przy ich różnych koncentracjach

Na rys. 5.2 przedstawiono przebiegi gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika TGS 826 w atmosferze mieszaniny syntetycznego powietrza i jednego z gazów kalibracyjnych NH_3 lub H_2S . W celu uniezależnienia prezentowanych danych pomiarowych od warunków polaryzacji czujnika wartość gęstości widmowej mocy znormalizowano do kwadratu napięcia stałego U_{DC} polaryzującego czujnik. Składowa szumów typu $1/f$ dominuje w obserwowanym widmie, co najmniej do częstotliwości rzędu

kilkunastu kHz. Wpływ składowej szumu białego obserwowano zwykle już poniżej kilkudziesięciu kHz, co zależało od właściwości poszczególnych egzemplarzy czujników.

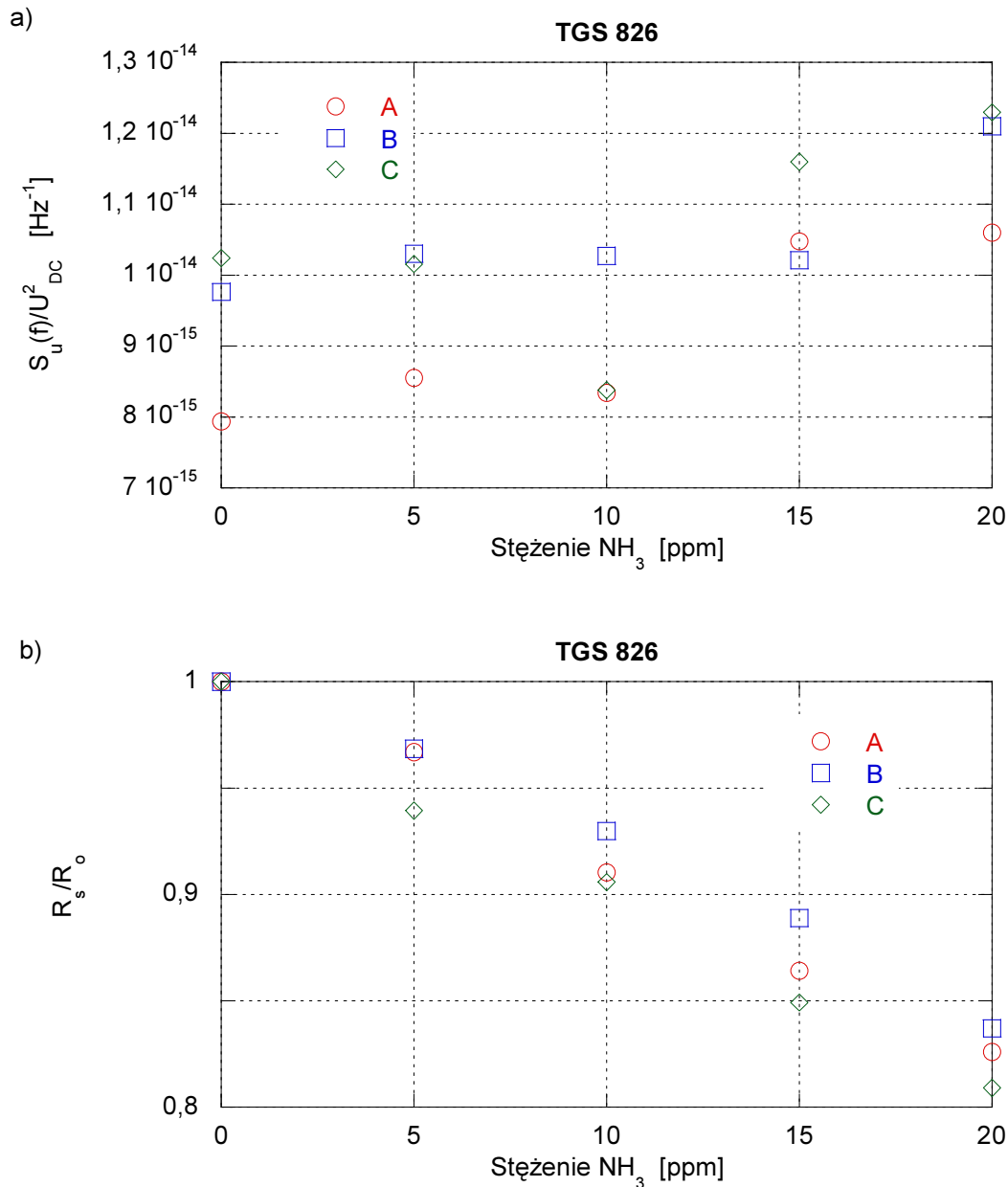
Obserwowano wyraźny wzrost intensywności szumów m.cz. przy wzroście stężenia siarkowodoru. Ten wzrost występował już przy stężeniu kilku ppm. Stwierdzono, że umieszczenie czujnika TGS 826 w atmosferze amoniaku nie powoduje istotnych zmian w intensywności szumów typu $1/f$. Przytoczone wyniki uzyskano uśredniając gęstość widmową mocy po 200 wyznaczonych widmach, co odpowiada błędowi losowemu estymatora $S_u(f)$ równemu 7% [6]. Stąd przy częstotliwości próbkowania $f_s = 25$ kHz oraz rozdzielczości 512 prążków w każdym widmie, czas obserwacji potrzebny do wyznaczenia gęstości widmowej mocy wynosił tylko 8 s.

W celu udowodnienia tezy, że szумы m.cz. czujników rezystancyjnych mogą być skutecznym wskaźnikiem poprawiającym czułość oraz selektywność detekcji wybranych gazów w stosunku do wyników detekcji uzyskiwanych tylko na podstawie pomiarów rezystancji stałoprądowej czujników, oceniono powtarzalność pomiarów intensywności tych szumów. Dlatego przeprowadzono trzy pomiary w następującej kolejności:

- pomiar początkowy (A),
- pomiar po upływie 20 minut (B),
- pomiar wykonany następnego dnia (C).

Uzyskane wartości gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ przy częstotliwości $f = 1$ kHz dla kolejnych pomiarów przytoczono na rys. 5.3. Obserwowany błąd losowy estymowanej gęstości mocy przez uśrednienie 200 widm, jest nieco wyższy niż oczekiwany błąd losowy równy 7% [6], co może wynikać ze skończonej dokładności oraz stabilności układu dystrybucji gazów o zadanej koncentracji [86]. Mimo tej różnicy uzyskane rezultaty potwierdzają dostateczną dla wielu praktycznych zastosowań powtarzalność pomiarów intensywności szumów oraz użyteczność metody wykorzystującej zjawiska fluktuacyjne do określania stężenia badanego gazu. Identyczne pomiary przeprowadzono także dla dwóch losowo wybranych czujników typu TGS 826. Podobnie jak dla poprzednio badanego typu czujnika otrzymane wyniki potwierdzają przypuszczenie, że rezystancja stałoprądowa oraz poziom szumów m.cz. obserwowanych w ustalonej atmosferze otaczającej czujnik są indywidualną cechą badanego egzemplarza czujnika (rys. 5.4). Taki wynik jest powodowany technologią wytwarzania rezystancyjnych czujników gazu, gdy trudno kontrolować parametry warstwy gazoczułej, w szczególności wielkości powierzchni eksponowanej na oddziaływanie zewnętrznej atmosfery. Zgodnie z informacją zawartą przez producenta czujników w karcie katalogowej, poszczególne egzemplarze czujników mogą

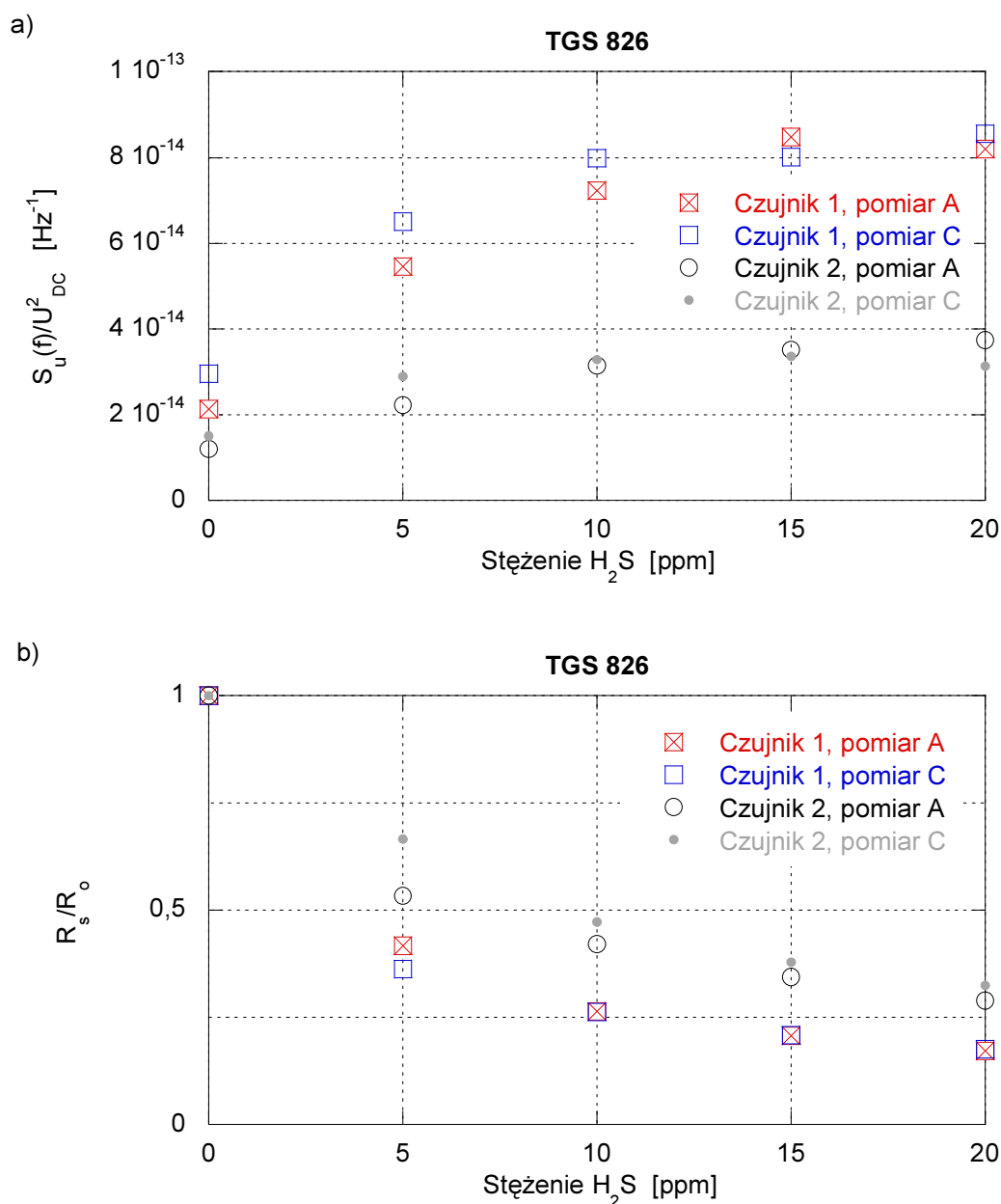
różnić się między sobą wartością rezystancji stałoprądowej mierzonej w ustalonych warunkach nawet o rząd wielkości [2]. Dlatego w elektronicznych układach detekcji gazów należy przeprowadzić kalibrację czujnika przed jego pierwszym użyciem.



Rys. 5.3. Badania powtarzalności pomiarów czujnikiem typu TGS 826 umieszczonym w atmosferze amoniaku (NH₃): a) gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ unormowanej do kwadratu jego napięcia polaryzacji U_{DC} przy częstotliwości $f = 1$ kHz, b) unormowanej rezystancji stałoprądowej R_s czujnika do wartości tej rezystancji obserwowanej w atmosferze syntetycznego powietrza R_0 ; (pomiar początkowy – A, pomiar po upływie 20 minut – B, pomiar następnego dnia – C)

Warto zauważyć, że przeprowadzone pomiary potwierdzają powtarzalność pomiarów, także gdy są przeprowadzane w kolejnych dniach. Powtarzalność uzyskanych wyników jest

porównywalna jak w przypadku pomiarów w atmosferze każdego ze stosowanych gazów: amoniaku (rys. 5.3) lub siarkowodoru (rys. 5.4).



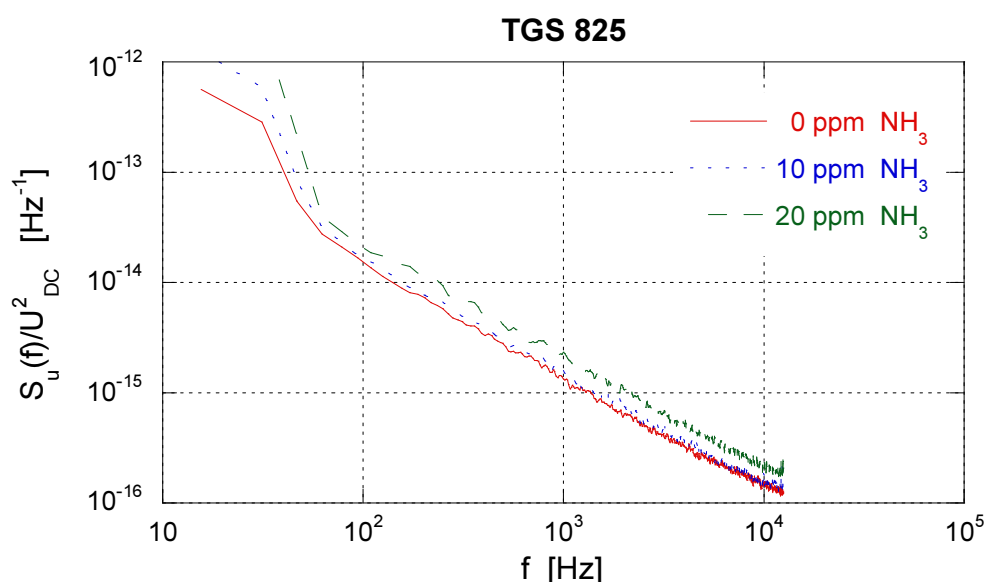
Rys. 5.4. Badania powtarzalności pomiarów czujnikami typu TGS 826 umieszczonymi w atmosferze siarkowodoru (H_2S): a) gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ unormowanej do kwadratu napięcia polaryzacji czujników U_{DC} przy częstotliwości $f=1$ kHz, b) unormowanej rezystancji stałoprądowej R_s czujników do wartości tej rezystancji w atmosferze syntetycznego powietrza R_0 ; pomiary powtórzone dla dwóch czujników (czujnik 1, czujnik 2) w dwóch kolejnych dniach (pomiar początkowy – A, pomiar następnego dnia – C)

Przedstawione wyniki pomiarów potwierdzają jednoznacznie, że obserwowane fluktuacje stanowią dodatkowe, obok rezystancji stałoprądowej, źródło informacji które może być wykorzystane do propozycji nowego parametru zwiększającego selektywność oraz czułość

detekcji amoniaku i siarkowodoru. Sposób wyznaczania takiego parametru, uwzględniającego możliwości obliczeniowe przenośnego detektora gazów sterowanego mikrokontrolerem, przedstawiono w szóstym rozdziale rozprawy.

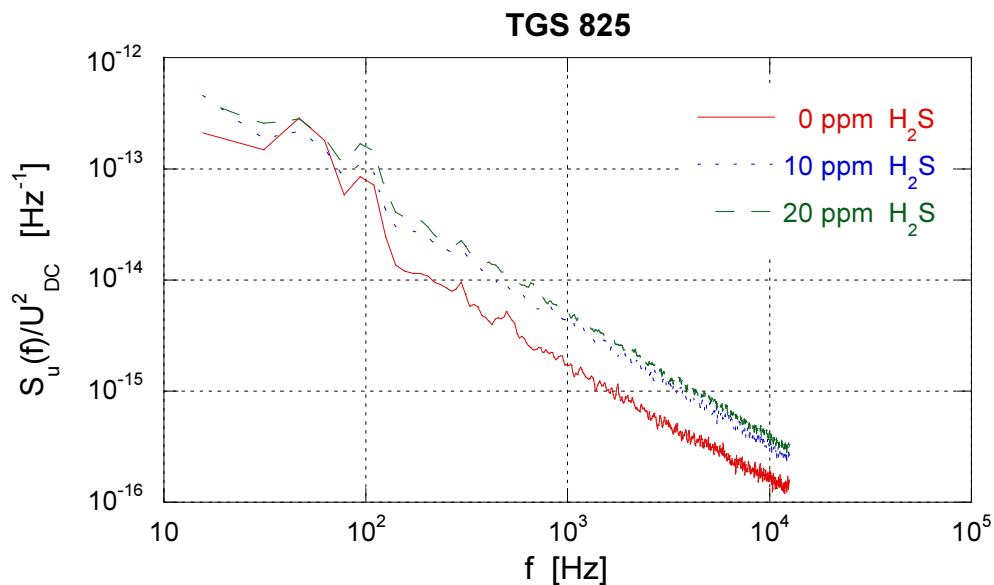
5.2.2. Pomiary czujnikiem TGS 825

Podczas badań pomierzono szумы występujące w czujniku TGS 825, w obecności mieszaniny syntetycznego powietrza z amoniakiem lub siarkowodorem, uzyskując stężenia tych gazów o wartościach jak dla pomiarów z czujnikiem TGS 826, prezentowanych w rozdziale 5.2.1. Zarejestrowane fluktuacje posiadają składową typu $1/f$ w zakresie częstotliwości przynajmniej do kilkunastu kHz (rys. 5.5, rys. 5.6). Intensywność szumów typu $1/f$ zwiększa się ze wzrostem koncentracji każdego z toksycznych gazów, zarówno H_2S jak i NH_3 .



Rys. 5.5. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika TGS 825 znormalizowana do kwadratu jego napięcia polaryzacji U_{DC} w atmosferze amoniaku (NH_3) przy różnej koncentracji

Zmiany intensywności szumów obserwowane w przypadku zmian stężenia siarkowodoru są porównywalne do zmian rejestrowanych za pomocą już wcześniej badanego typu czujnika TGS 826. Obserwowaną różnicą między reakcją badanych czujników typu TGS 825 oraz TGS 826 jest względnie niewielka zmiana intensywności szumów m.c.z. w przypadku obecności amoniaku w atmosferze otaczającej czujnik TGS 826 (rys. 5.2a), która była znacznie większa w przypadku czujnika typu TGS 825 (rys. 5.5).



Rys. 5.6. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika TGS 825 znormalizowana do kwadratu jego napięcia polaryzacji U_{DC} w atmosferze siarkowodoru (H_2S) przy różnej koncentracji

Zaobserwowano, że pomiary gęstości widmowej mocy szumów oraz rezystancji stałoprądowej dla czujników TGS 825 są powtarzalne w takim samym stopniu jak zaobserwowano w przypadku pomiarów czujnikami typu TGS 826 (rys. 5.3, rys. 5.4). Obserwowane różnice między kolejnymi pomiarami nie przekraczały 10%, co może wynikać z niedokładności zastosowanych w układzie dystrybucji gazów przepływomierzy oraz przyjętej liczby 200 widm uśrednianych przy wyznaczaniu gęstości widmowej mocy. Wyniki potwierdzają, że czujniki typu TGS 825 mogą być, podobnie jak poprzednio prezentowany typ TGS 826, wykorzystane do detekcji zarówno amoniaku, jak i siarkowodoru. W przypadku obu typów czujników, zgodnie z danymi producenta, obserwowano zmianę ich rezystancji stałoprądowej pod wpływem występowania w otaczającej atmosferze każdego ze stosowanych gazów toksycznych. Natomiast pomiary szumów m.cz. wskazują na możliwość ich wykorzystania do poprawy skuteczności oraz selektywności detekcji. Obserwowane zmiany w intensywności szumów powinny pozwolić na detekcję badanych gazów przy stężeniach równych wartościom pojedynczych ppm, co jest wynikiem znacznie lepszym niż w przypadku pomiarów tylko rezystancji stałoprądowej czujnika, która zmienia się często względnie słabiej niż intensywność obserwowanych szumów.

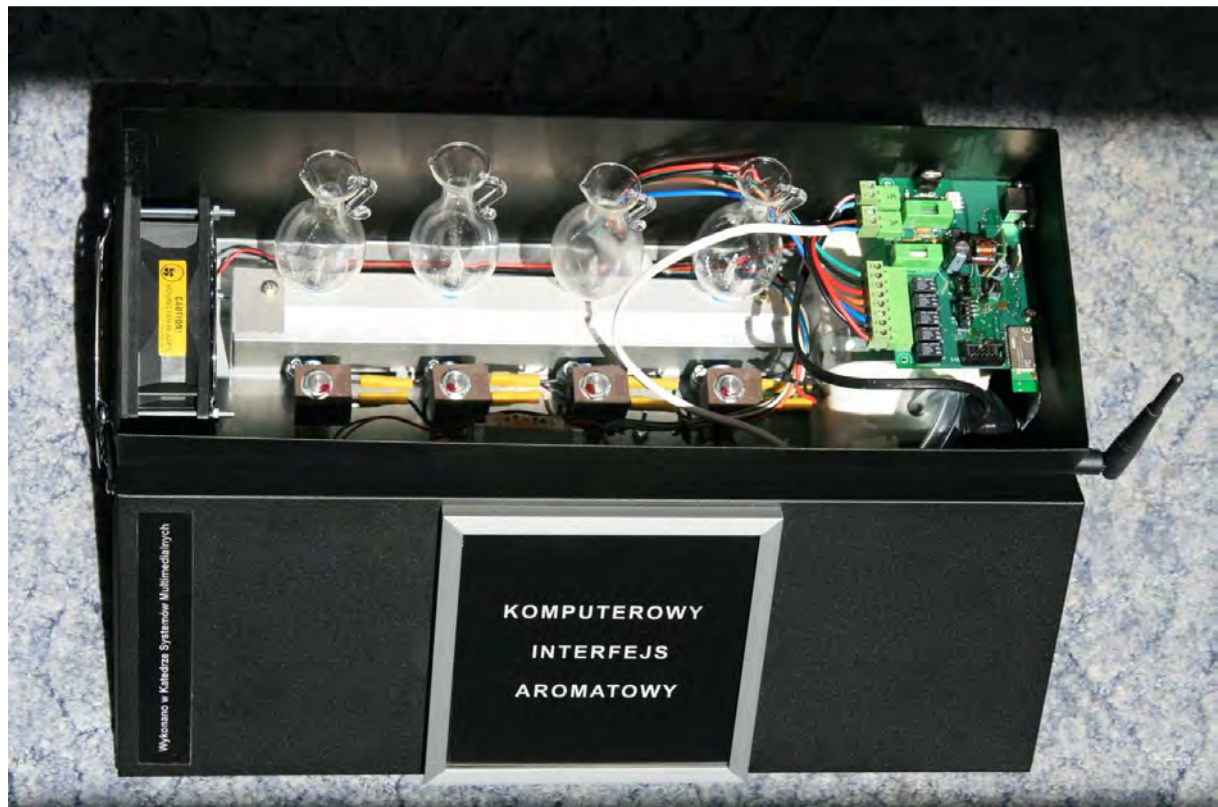
5.3. Badania reakcji czujników gazów na zapachy olejków eterycznych

Wybrane typy rezystancyjnych czujników gazów zostały przebadane pod względem możliwości detekcji intensywności oraz rodzaju zapachu, jakie towarzyszą rozpylaniu olejków eterycznych podczas aromaterapii. Badania zostały przeprowadzone w trakcie opracowywania interfejsu aromatowego, sterowanego komputerem i wykorzystywanego podczas aromaterapii, jako urządzenie pomocnicze w procesie uczenia się [17]. Celem badań było określenie metody wykrywania nawet niewielkich stężeń emitowanych zapachów, co prowadzi do zapewnienia powtarzalności warunków podczas aromaterapii. Uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie zgłoszenia patentowego opisującego oryginalne rozwiązanie detekcji zapachów olejków eterycznych przy ich małej intensywności [P2].

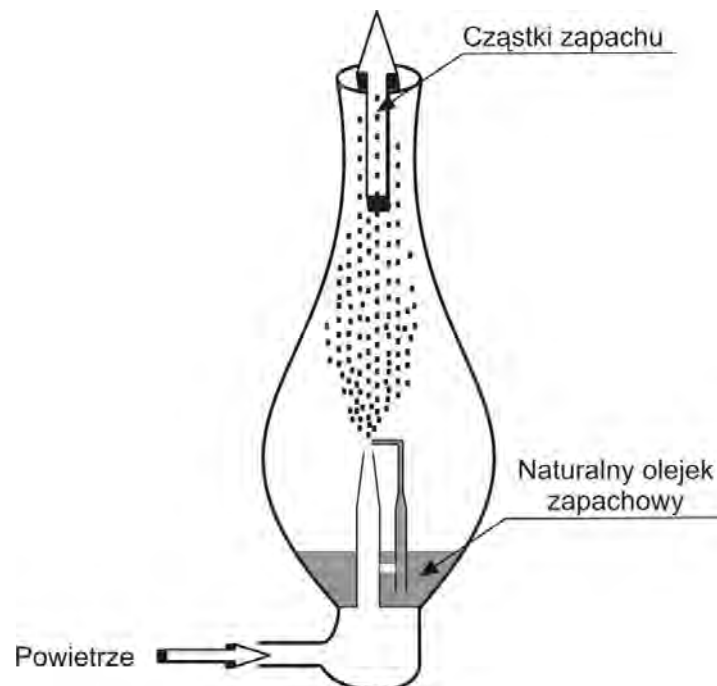
Badania przeprowadzono wykorzystując opracowane urządzenie (rys. 5.7), które do emisji zapachów olejków eterycznych wykorzystuje układ szklanego nebulizatora (rys. 5.8), wytwarzającego mechanicznie przez przepływ powietrza kropelki oleju o odpowiednio małej średnicy (rzędu pojedynczych mikronów). Za pomocą pompki wymuszano przepływ powietrza w otoczeniu szklanej rurki, której drugi koniec był zanurzony w olejku eterycznym. Podciśnienie tworzące się przy wylocie rurki powoduje odrywanie się niewielkich cząsteczek olejku eterycznego i rozpylanie go w otaczającej atmosferze. Za pomocą tej metody można bardzo szybko emitować zapach, który rozprzestrzenia się w pomieszczeniu. W urządzeniu stosowano dodatkowo wentylator wymuszający ruch powietrza. Rozbijanie olejku eterycznego na odpowiednio małe krople zapewnia utrzymywanie się zapachu w pomieszczeniu przez pewien czas, nawet po wyłączeniu urządzenia.

Do pomiarów wykorzystano popularne, dostępne na rynku czujniki gazów typu TGS 2600, TGS 2602 oraz TGS 823. Wymienione czujniki, jak już podano na wstępie bieżącego rozdziału, są czułe na szereg różnych gazów decydujących o jakości powietrza (metan, etanol, tlenek węgla, rozpuszczalniki organiczne), co odpowiada najbardziej potrzebom wykrywania substancji zapachowych stosowanych w aromaterapii.

Wstępne próby potwierdziły, że rezystancja stałoprądowa czujników zmienia się nawet pod wpływem niewielkich ilości substancji zapachowych, których obecność jest ledwo wyczuwalna zmysłem węchu. Czujnik gazu umieszczono w odległości kilkunastu centymetrów od wentylatora zapewniającego ruch powietrza wokół szklanego nebulizatora.



Rys. 5.7. Widok komputerowego interfejsu aromatowego emitującego cząsteczki zapachów olejków eterycznych i sterowanego komputerem



Rys. 5.8. Układ szklanego nebulizatora stosowany do rozpylania cząsteczek olejków eterycznych o różnym zapachu

Podczas pomiarów rejestrowano napięcie na zaciskach czujnika, w jednym kanale składową fluktuacyjną a w drugim napięcie polaryzacji czujnika. Do pomiarów wykorzystano

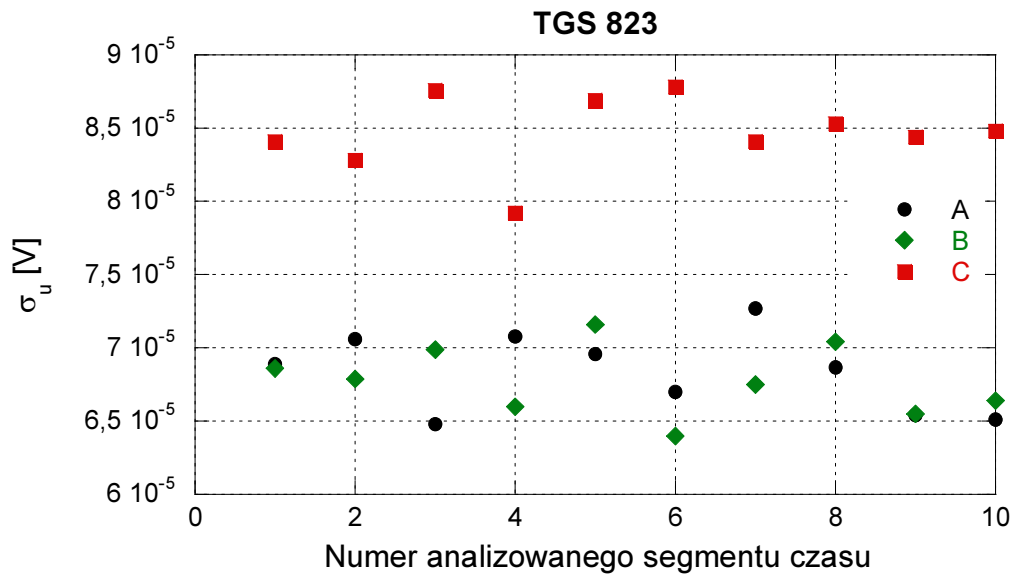
analyzer widma, model Stanford SR760, oraz precyzyjną 24-bitową kartę akwizycji danych NI-PCI 4474, pozwalającą na próbkowanie sygnałów z częstotliwością przynajmniej do 100 kHz.

Pomiary zostały przeprowadzone dla kilku wybranych ze względu na popularność w aromaterapii olejków eterycznych, odpowiadających zapachowi melisy, cytryny, piżma, cynamonu oraz sosny. Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone w identyczny sposób. W każdym przypadku badania trwały około dwudziestu minut. Przez pierwsze dziesięć minut emitowano zapach za pomocą włączonej pompki powietrza oraz wentylatora, które następnie wyłączono. Czujnik gazu umieszczano w komorze o objętości około 1 dm^3 , przez który za pomocą dodatkowej pompki o niewielkiej wydajności, przepływało swobodnie powietrze z zewnątrz. Co minutę dokonywano pomiaru rezystancji stałoprądowej czujnika oraz wyznaczano gęstość widmową fluktuacji napięcia na jego zaciskach. Gęstość widmową mocy wyznaczano uśredniając wyniki po 100 widmach, co zapewniało ograniczenie błędu losowego do wartości 10%. Wyznaczenie gęstości widmowej mocy z podaną dokładnością wymagało rejestracji 100 000 próbek z częstotliwością próbkowania 25 kHz, co odpowiadało czasowi obserwacji 4 s.

Ze względu na zmianę intensywności emitowanego zapachu w trakcie eksperymentu, należało określić czy obserwowane fluktuacje napięcia można uznać za przebiegi sygnałów losowych stacjonarnych podczas rejestracji, czyli w przedziałach o skończonym czasie trwania równym 4 s. Dlatego rejestrowane ciągi próbek zostały podzielone na dziesięć równej długości segmentów, każdy po 10 000 próbek, a następnie dla każdego z segmentów w poszczególnych przedziałach wyznaczano estymatory wartości odchylenia standardowego σ_u oraz funkcji autokorelacji $R_u(\tau)$ (funkcje *std*, *xcorr* w programie Matlab). Te operacje miały na celu ocenę zmienności estymowanych wartości dla poszczególnych obserwacji.

Funkcja autokorelacji została obliczona dla maksymalnego opóźnienia τ odpowiadającego czasowi rejestracji 1 000 próbek z częstotliwością próbkowania 25 kHz oraz unormowana w ten sposób, aby jej wartość przy $\tau = 0$ wynosiła jeden. Na rys. 5.9 przedstawiono estymatory wartości σ_u wyznaczone dla kolejnych segmentów danych. Przedstawione wyniki odpowiadają następującym obserwacjom:

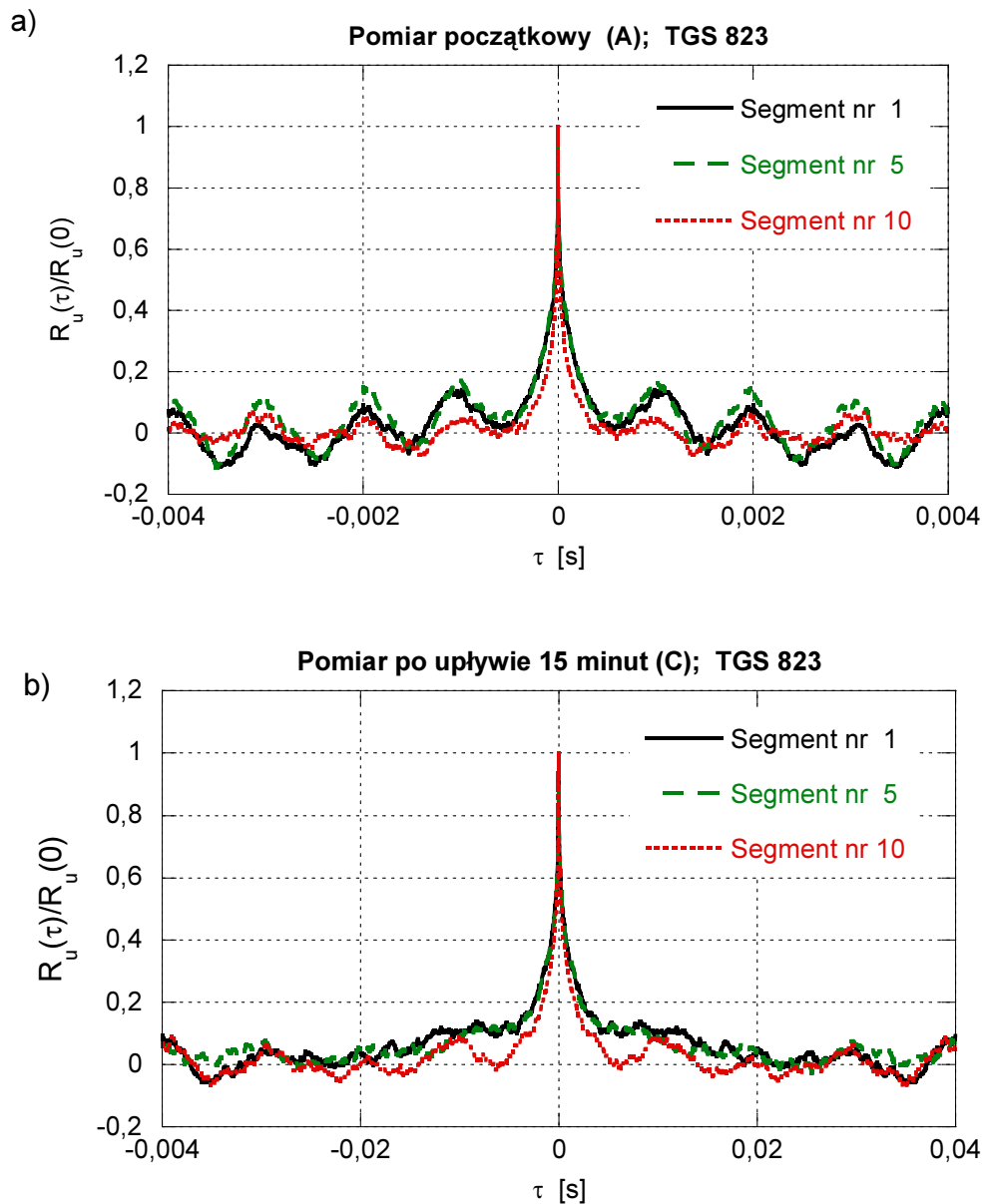
- pomiar początkowy zaraz po rozpoczęciu emisji zapachu (A),
- pomiar po upływie 8 minut od rozpoczęcia emisji zapachu (B),
- pomiar po upływie 15 minut od rozpoczęcia emisji zapachu (C).



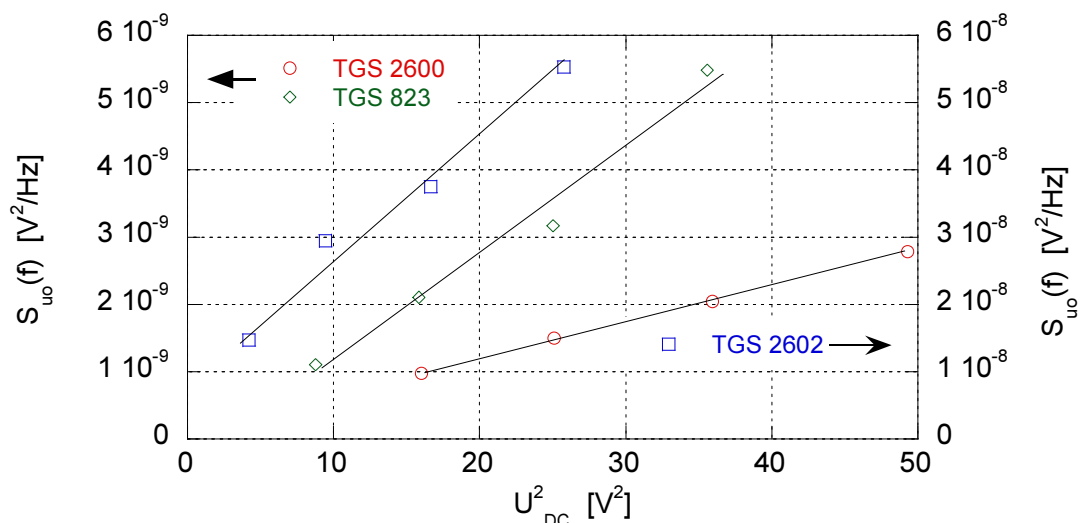
Rys. 5.9. Wartość odchylenia standardowego σ_u fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika typu TGS 823 wyznaczona dla dziesięciu segmentów czasowych, dla kolejnych obserwacji: zaraz po rozpoczęciu emisji zapachu (A), po upływie 8 min. od rozpoczęcia emisji zapachu (B), po upływie 15 min. od rozpoczęcia emisji zapachu (C) dla czujnika spolaryzowanego napięciem 5 V

Na rys. 5.10 zamieszczono przebiegi estymowanej funkcji autokorelacji dla trzech wybranych z dziesięciu segmentów czasowych, należących do obserwacji oznaczonych opisanymi wyżej symbolami A (rys. 5.10a) oraz C (rys. 5.10b). Wartość σ_u jak również przebiegi funkcji $R_u(\tau)$ nie różnią się znacząco dla kolejnych segmentów czasowych, co potwierdza słuszność założenia o stacjonarności mierzonego sygnału w przyjętym przedziale czasu obserwacji równym 4 s. Przebiegi $R_u(\tau)$ mają postać wąskiego impulsu z szybkim zanikiem do wartości bliskiej zeru, co jest charakterystyczne dla szerokopasmowego sygnału losowego [6, 43]. Widoczne zafalowania dla relatywnie dużych $|\tau|$ są wynikiem występowania harmonicznnych zakłóceń od sieci zasilania w rejestrowanych próbkach.

Podobnie jak w przypadku pomiarów w atmosferze amoniaku i siarkowodoru także podczas tych pomiarów sprawdzono czy mierzone fluktuacje napięcia są wprost proporcjonalne do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik. Zależność ta była obserwowana aż do częstotliwości rzędu kilkunastu kHz, dla napięcia polaryzującego czujnik $U_{DC} \geq 1$ V i wszystkich badanych typów czujników (rys. 5.11). Jedynie w przypadku czujnika typu TGS 2602 stosowano nieco wyższe napięcia polaryzacji U_{DC} , ze względu na niski poziom szumów typu $1/f$.

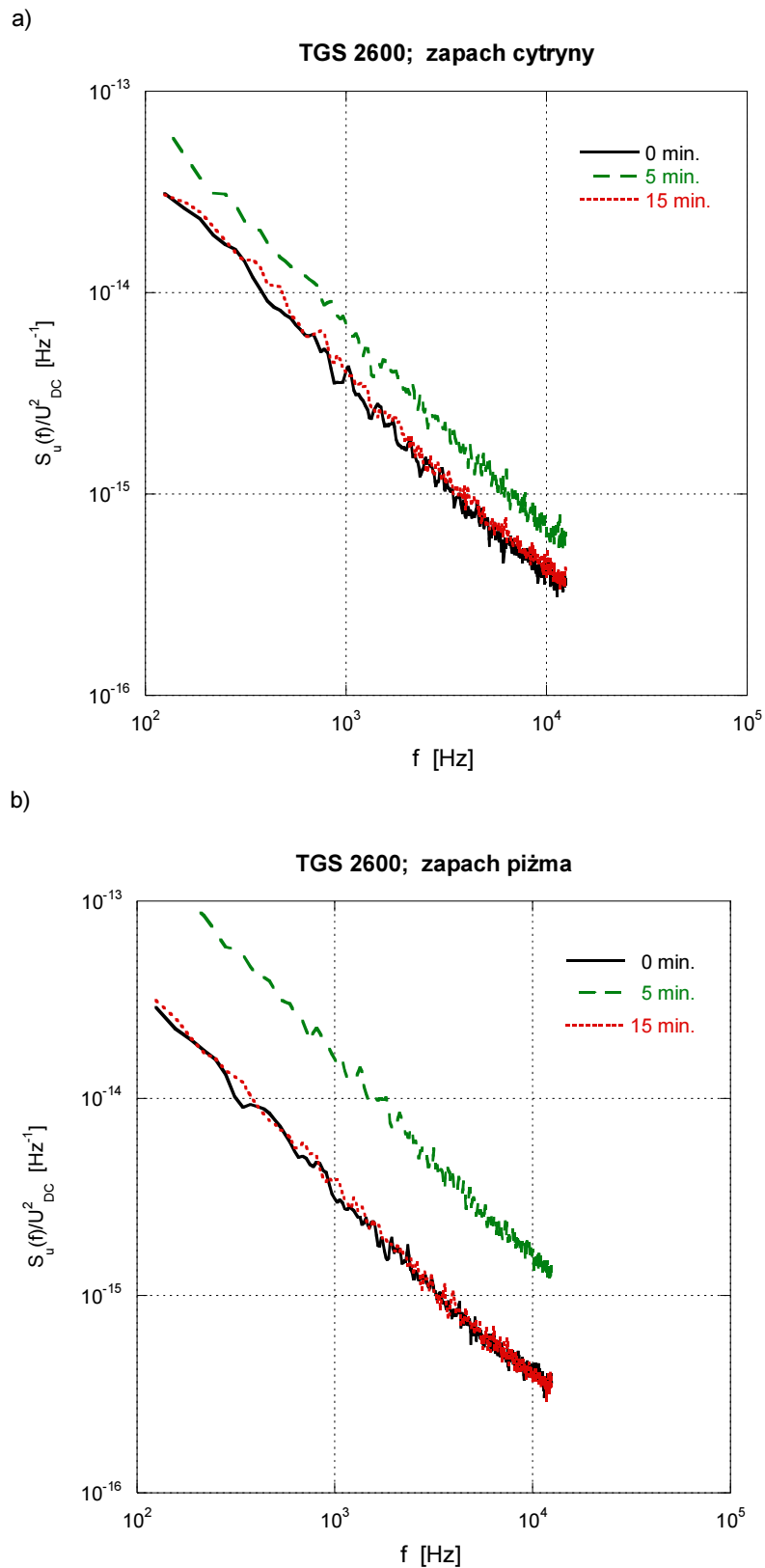


Rys. 5.10. Przebiegi znormalizowanej funkcji autokorelacji $R_u(\tau)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ obserwowanych na zaciskach czujnika TGS 823, dla dwóch wyszczególnionych faz pomiarów: zaraz po rozpoczęciu emisji zapachu (A) oraz po upływie 8 min. od rozpoczęcia emisji zapachu (B); dla każdej fazy wyniki podzielono na dziesięć kolejnych i równych segmentów czasu

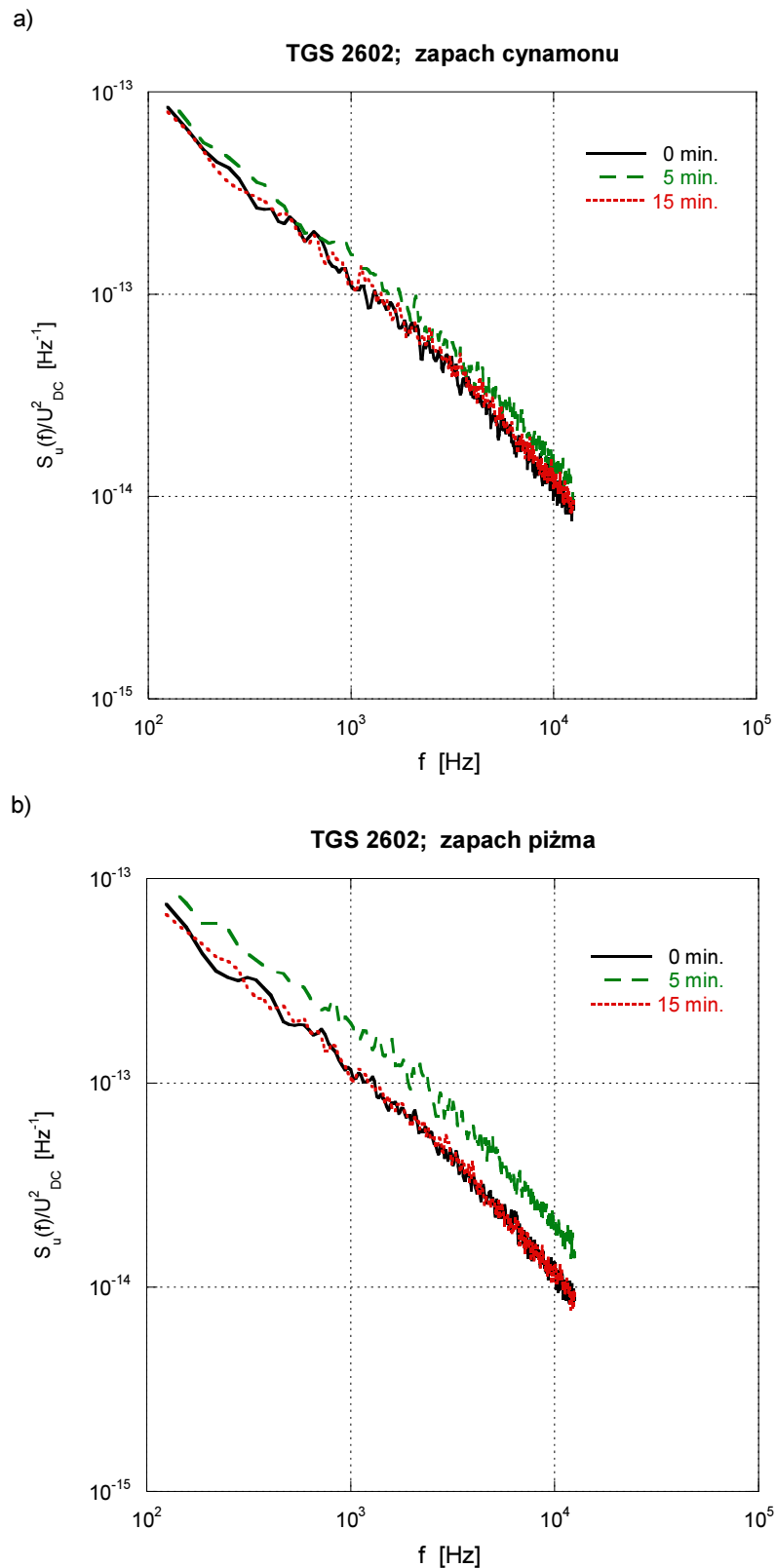


Rys. 5.11. Gęstość widmowa mocy $S_{u_0}(f)$ fluktuacji napięcia $u_0(t)$ (rys. 3.6) na wyjściu wzmacniacza o wzmacnieniu 200 V/V dla czujników gazów typu TGS 2600, TGS 2602 i TGS 823, odniesiona do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik U_{DC} ; częstotliwość $f = 2,5$ kHz, pomiary wykonano w atmosferze syntetycznego powietrza

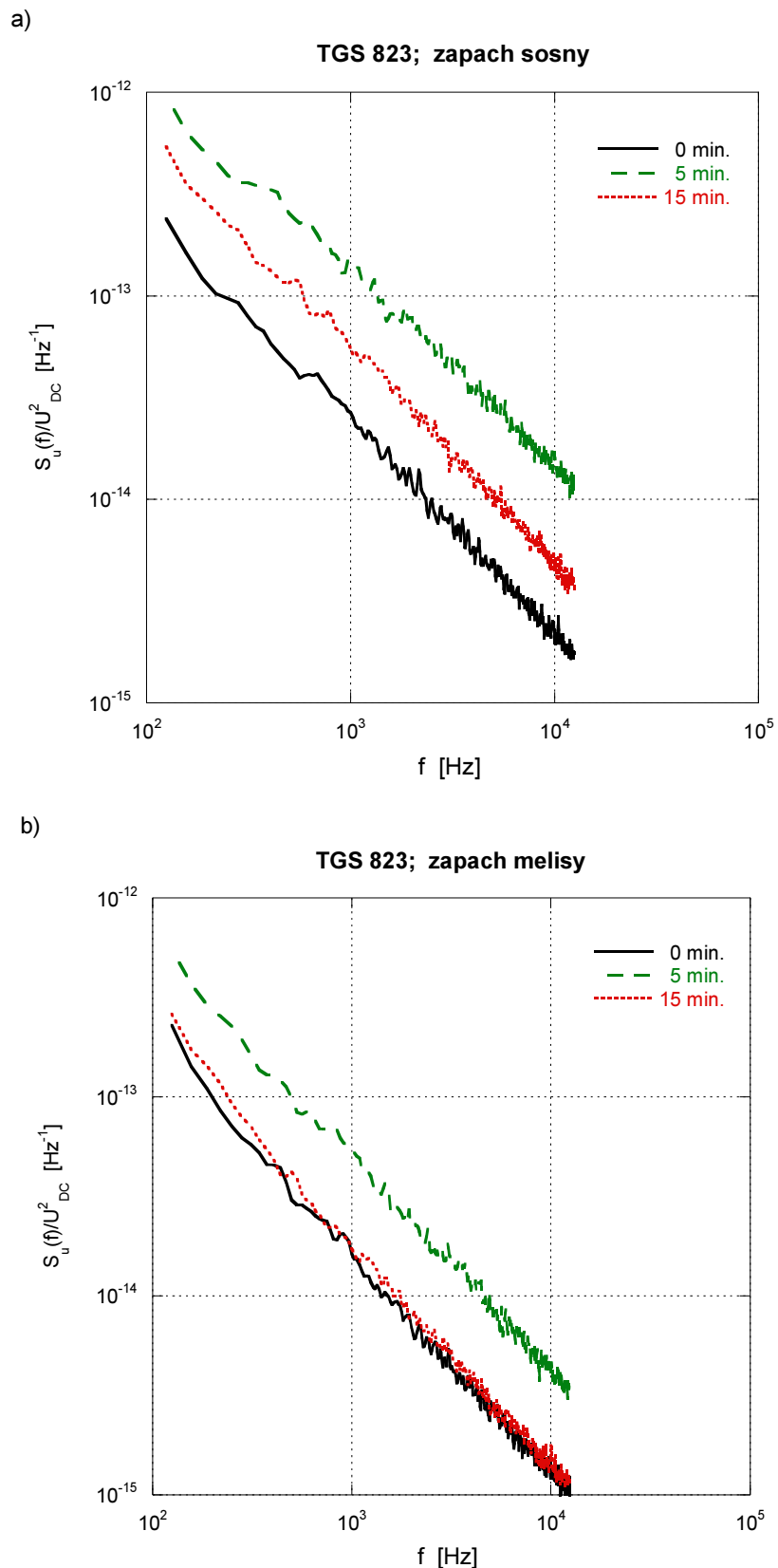
Na rys. 5.12÷5.14 przedstawiono wybrane przebiegi gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia na zaciskach czujników typu TGS 2600, TGS 2602 oraz TGS 823 umieszczonych w atmosferze różnych rodzajów emitowanych zapachów. W celu uniezależnienia się od warunków polaryzacji czujników, wartość $S_u(f)$ została unormowana względem kwadratu napięcia polaryzującego czujnik U_{DC} . Na wykresach przedstawiono przebiegi odpowiadające pomiarowi w fazie początkowej, po upływie 5 minut od rozpoczęcia rozpylania oraz po upływie 5 minut od zakończenia rozpylania (15 minut od początku pomiaru). Na obserwowane fluktuacje napięcia mają wpływ dwa czynniki: czas rozpylania oraz rodzaj zapachu. Prezentowane pomiary gęstości widmowej mocy oznaczają, że wyniki mogą zostać skutecznie zaimplementowane w celu oceny intensywności, a także rodzaju zapachu. Należy przypuszczać, że także inne parametry szumowe, poza przytoczoną gęstością widmową mocy, mogą być zastosowane do zwiększenia skuteczności detekcji zapachów olejków eterycznych, w stosunku do dotychczasowej metody wykorzystującej tylko pomiary rezystancji stałoprądowej czujnika. Poprawa skuteczności detekcji będzie zależała od rodzaju wykrywanego zapachu, co widać po obserwowanych różnicach w przebiegu gęstości widmowej mocy dla poszczególnych olejków, gdy obserwowane różnice w intensywności $S_u(f)$ między kolejnymi pomiarami wynoszą nawet rząd wielkości.



Rys. 5.12. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika gazów typu TGS 2600 unormowana do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik U_{DC} podczas wybranych momentów emisji zapachu: a) olejku cytrynowego, b) olejku o zapachu piżma



Rys. 5.13. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika gazów typu TGS 2602 unormowana do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik U_{DC} podczas wybranych momentów emisji: a) olejku o zapachu cynamonu, b) olejku o zapachu piżma



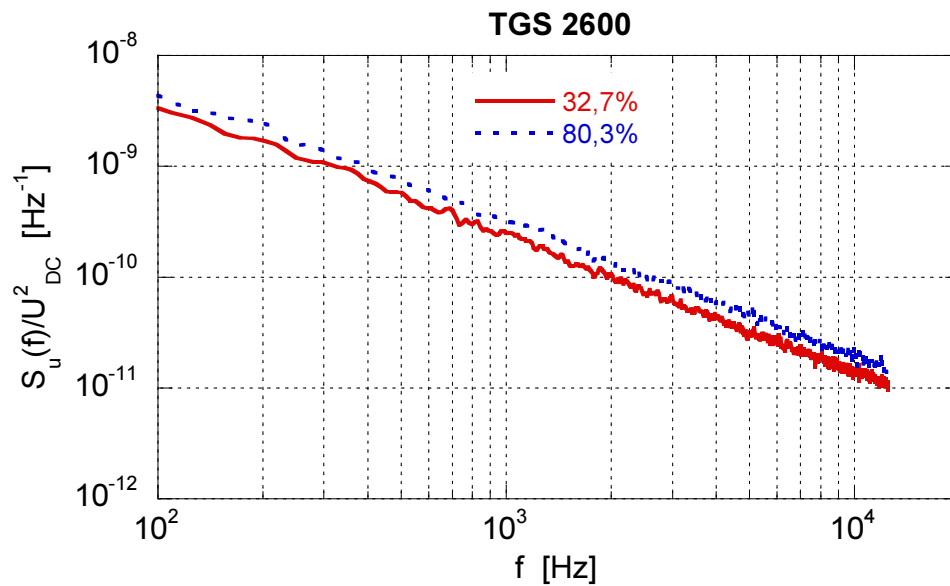
Rys. 5.14. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ czujnika gazów typu TGS 823, unormowana do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik U_{DC} podczas wybranych momentów emisji: a) olejku sosnowego, b) olejku melisy

5.4. Pomiary szumów w czujnikach rezystancyjnych i kwarcowych

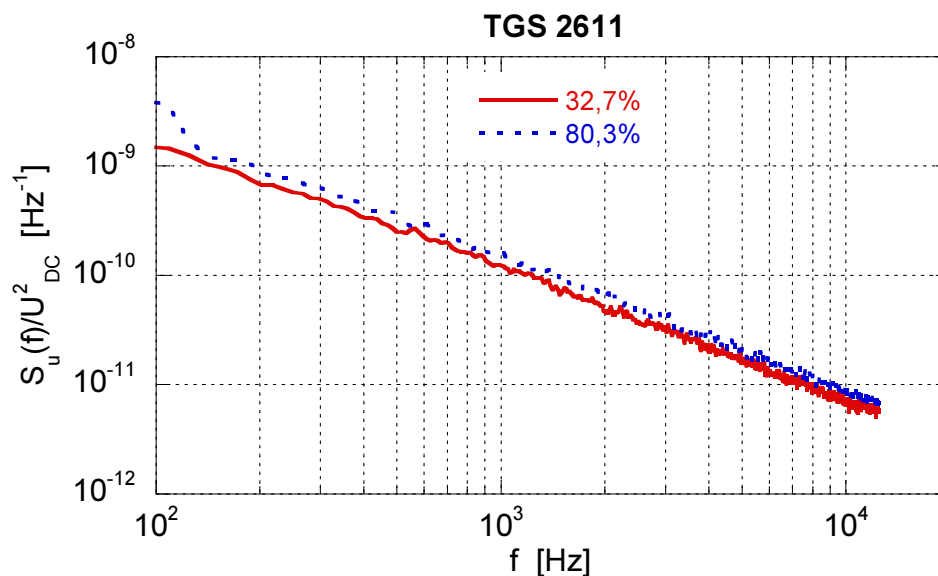
Zjawiska fluktuacyjne, jakie występują w rezystancyjnych czujnikach gazów mogą być wykorzystane jako dodatkowe źródło informacji o otaczającej czujnik atmosferze. W podobny sposób można rozpatrywać zjawiska fluktuacyjne jakie występują w innych typach czujników gazowych. Takim przykładem są czujniki kwarcowe, działające jak mikrowaga. Czujnik pracuje w układzie jako oscylator, drgający z częstotliwością rezonansową, zależną od wymiarów i właściwości mechanicznych. Gdy powierzchnia kwarcu jest pokryta warstwą zdolną przechwytywać cząstki z otoczenia, to częstotliwość rezonansowa czujnika w wyniku wspomnianego zjawiska ulegnie zmianie. Należy dodać, że częstotliwość drgań takiego kwarcowego oscylatora podlega niewielkim fluktuacjom, które nazywa się często szumem typu $1/\Delta f$ [58]. Informacja o intensywności tych fluktuacji może być wykorzystana do detekcji gazów otaczających czujnik.

W trakcie prowadzonych badań porównano skuteczność detekcji wilgotności w powietrzu za pomocą czujników rezystancyjnych oraz czujników wykorzystujących oscylatory kwarcowe. Pomiary ograniczono do wykrywania wilgotności ze względu na dostępne czujniki kwarcowe, których powierzchnia została tak przygotowana, aby wykrywać wilgotność w powietrzu. Pomiary oscylatorów kwarcowych zostały przeprowadzone w Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication, Czechy, w Zespole dysponującym odpowiednią aparaturą pomiarową. Pomiary czujników rezystancyjnych przeprowadzono w Politechnice Gdańskiej, dla dwóch typów TGS 2600 oraz TGS 2611. Te typy czujników charakteryzują się rezystancją rzędu dziesiątek $k\Omega$ w atmosferze powietrza syntetycznego i są popularnie stosowane do detekcji zanieczyszczeń powietrza (TGS 2600) oraz metanu (TGS 2611). Są także czułe na zmiany wilgotności w otaczającej je atmosferze.

Obydwa wybrane typy czujników rezystancyjnych wykazywały zmiany intensywności szumów typu $1/f$ w zakresie małych częstotliwości, gdzie ta składowa szumów była dominująca. Intensywność szumów znacznie bardziej zmienia się w pomiarach wilgotności względnej przy użyciu czujnika TGS 2600 (rys. 5.15) niż w przypadku czujnika TGS 2611 (rys. 5.16). Podczas opisywanych pomiarów rejestrowano również rezystancję stałoprądową czujnika. Zaobserwowany względny spadek rezystancji stałoprądowej czujników przy zwiększaniu wilgotności w otoczeniu czujnika nie przekroczył 20% (rys. 5.17). Wilgotność względna była zmieniana przez zastosowanie nasyconych roztworów soli, zapewniających ustaloną wilgotność w atmosferze nad roztworem.

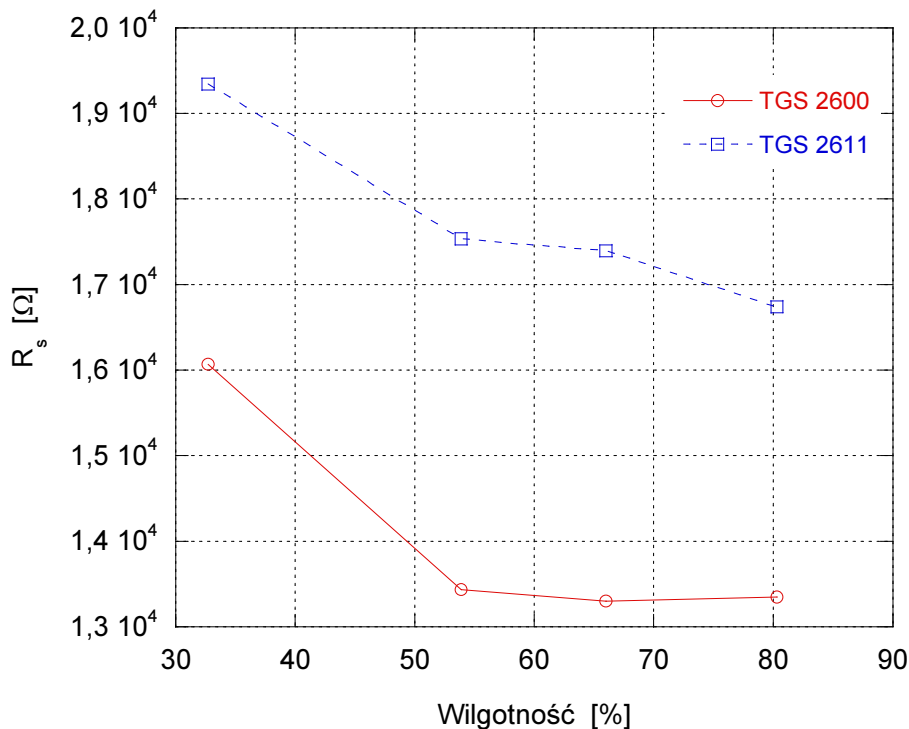


Rys. 5.15. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika typu TGS 2600 unormowana do kwadratu napięcia jego polaryzacji U_{DC} ; pomiary przeprowadzono w atmosferze powietrza o różnej wilgotności

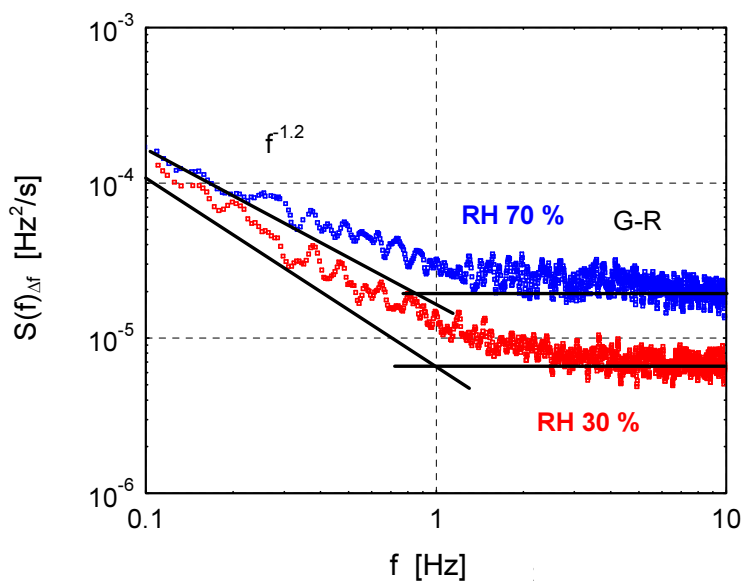


Rys. 5.16. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika typu TGS 2611 unormowana do kwadratu napięcia jego polaryzacji U_{DC} ; pomiary przeprowadzono w atmosferze powietrza o różnej wilgotności

Zastosowane w badaniach czujniki kwarcowe posiadały na swojej powierzchni warstwę aktywną, składającą się z cząsteczek polipyrolu. Taka budowa powoduje, że czujnik wykrywa różnice w wilgotności otaczającej go atmosfery. Badania wykazały, że zmiany wilgotności względnej w przedziale od 0% do 25% powodują zmianę częstotliwości rezonansowej czujnika w zakresie 50÷150 Hz [30].



Rys. 5.17. Zmiany rezystancji stałoprądowej R_s dwóch typów rezystancyjnych czujników gazów TGS 2600 i TGS 2611 w funkcji wilgotności atmosfery otoczenia



Rys. 5.18. Gęstość widmowa $S_{\Delta f}(f)$ fluktuacji częstotliwości drgań czujnika kwarcowego przy wilgotności względnej (RH) 30% lub 70% [30]

Szumy typu $1/f$, szumy termiczne oraz szumy generacyjno-rekombinacyjne są głównymi składowymi fluktuacji częstotliwości obserwowanymi w czujnikach kwarcowych, w zakresie małych częstotliwości (rys. 5.18). Można założyć, że szumy termiczne oraz szumy typu $1/f$ są związane głównie z właściwościami kryształu kwarcu.

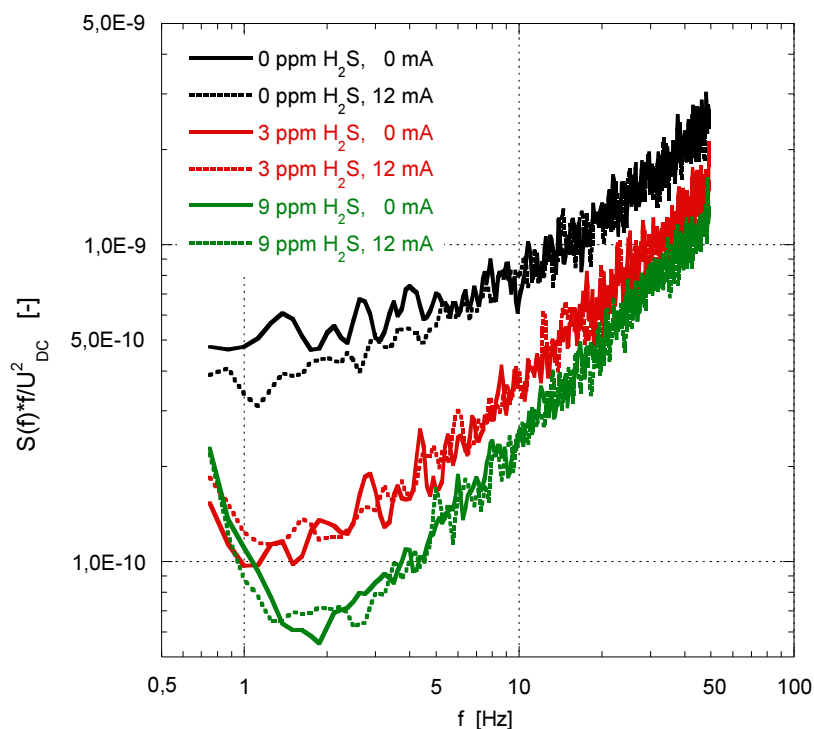
Natomiast szumy generacyjno-rekombinacyjne (g-r) są powodowane procesami adsorpcji, zachodzącymi na aktywnej powierzchni czujnika. Na rys. 5.18 przedstawiono zmiany gęstości widmowej mocy $S_{\Delta f}(f)$ fluktuacji częstotliwości drgań kwarcu pod wpływem procesów oddziaływania powierzchni czujnika z molekułami pary wodnej. Jak widać, wzrost wilgotności względnej powoduje nieznaczny wzrost poziomu szumów typu $1/f$ oraz znaczący wzrost poziomu szumów g-r. Można założyć, że wzrost intensywności szumów g-r jest powodowany zwiększeniem liczby cząsteczek uczestniczących w procesach zachodzących na powierzchni czujnika. Dlatego obserwowane zmiany gęstości widmowej mocy $S_{\Delta f}(f)$ przy różnych wilgotnościach względnych atmosfery otoczenia czujnika pozwalają identyfikować poziom wilgotności.

5.5. Badania czujników wykonanych z nanocząstek TiO_2

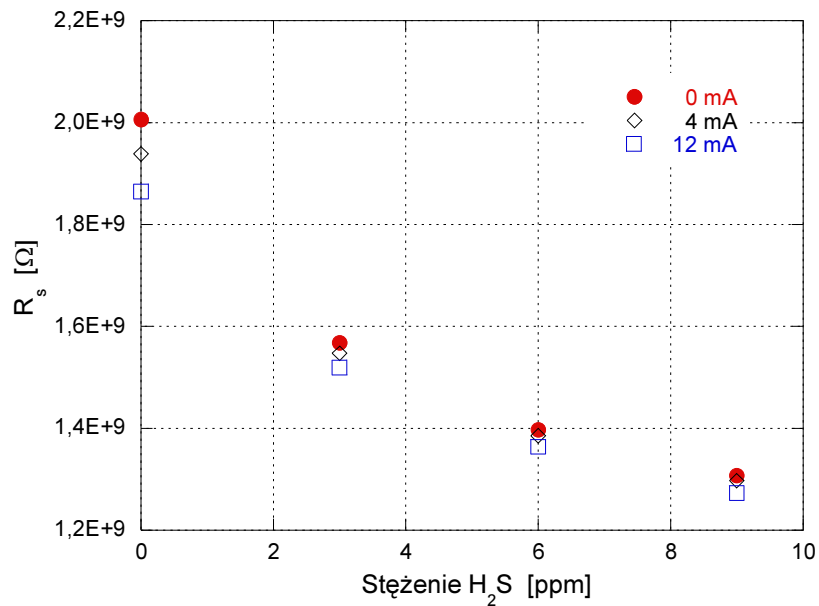
Czujniki wykonane z jednorodnych nanocząstek, o średnicach rzędu pojedynczych nm charakteryzują się większą czułością niż czujniki dostępne na rynku, wykonane np. z warstwy SiO_2 o różnym rozmiarze ziaren, nawet rzędu kilkuset nm [18]. Z tych względów ważnym jest badanie takich czujników prototypowych, które mogą prowadzić do znaczącej poprawy czułości wykrywanych gazów. Drugą, istotną cechą takich prototypowych konstrukcji jest stosowanie bardzo cienkich warstw nanocząstek, które mogą być pobudzane zewnątrz do zmiany swoich właściwości gazoczułych. Takim przykładem są warstwy wykonane z TiO_2 , których właściwości fizyczne można zmieniać w łatwy i praktyczny sposób oświetlając półprzewodnikową diodą emitującą promieniowanie UV. Z literatury wiadomo, że w warstwach TiO_2 można obserwować efekt wzrostu czułości wykrywania gazów pod wpływem ich oświetlenia promieniowaniem UV, np. w obecności H_2S [94, 104]. Wiadomo, że przy temperaturze warstwy w zakresie $200\div 300^\circ\text{C}$ dochodzi do zjawiska utrwalenia promieniowaniem UV (ang. photofixation) atomów siarki w warstwie TiO_2 , co może prowadzić do zmian w materiale warstwy gazoczułej [93]. Ze względu na możliwość wykorzystania tego efektu w czujnikach wykonano wstępne badania takiej warstwy o grubości poniżej $3\ \mu\text{m}$, aby istniała możliwość zaobserwowania efektu utrwalania atomów siarki w warstwie gazoczułej pod wpływem oświetleniem promieniowaniem UV. Tak cienka warstwa charakteryzowała się bardzo dużą rezystancją stałoprądową, nawet $2\ \text{G}\Omega$ w temperaturze 375°C .

Z tego powodu pomiar odbywał się w układzie wzmacniacza operacyjnego, posiadającego wejście FET o bardzo małym prądzie wejściowym. Ze względu na rezystancję czujnika pasmo pomiarowe było ograniczone tylko do kilku Hz.

Badana warstwa TiO_2 wykazywała zmiany swoich właściwości w obecności siarkowodoru, nawet w stężeniach równych pojedynczym ppm, przy jednocześnie niewielkich zmianach intensywności szumów pod wpływem oświetlenia promieniowaniem UV (rys. 5.19, rys. 5.20). Taki wynik pomiarów sugeruje, że wcześniej odnotowany w literaturze efekt wpływu promieniowania UV na właściwości badanej warstwy gazoczułej był powodowany najprawdopodobniej efektem przechwytywania atomów siarki do warstwy TiO_2 indukowanym pod wpływem promieniowania UV, który w wyższych temperaturach pracy czujnika zanikał. Ze względu na tak dużą rezystancję stałoprądową badanej warstwy nie było możliwości przeprowadzenia pomiarów szumów generowanych w warstwie TiO_2 przy jej niższych temperaturach, jak dotychczas prezentowano w literaturze [94], ze względu na jeszcze większe wartości tej rezystancji niż mierzona podczas przytoczonych wyników pomiarów szumów.



Rys. 5.19. Iloczyn gęstości widmowej mocy fluktuacji napięcia $S_u(f)$ prototypowego czujnika z warstwy nanocząstek TiO_2 przez częstotliwość f , unormowanej do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik U_{DC} przy różnych prądach płynących przez diodę UV oświetlającą warstwę gazoczułą o temperaturze $375\text{ }^\circ\text{C}$



Rys. 5.20. Rezystancja stałoprądowa R_s prototypowego czujnika z warstwy nanocząstek TiO_2 mierzona przy różnych prądach płynących przez diodę UV oświetlającą warstwę gazoczułą o temperaturze 375°C

Należy dodatkowo podkreślić, że obserwowany szum może być powodowany zjawiskami losowymi w warstwie TiO_2 lub szumami obszaru kontaktów między warstwą TiO_2 a wykonanymi ze złota elektrodami. Stąd, aby jednoznacznie sformułować wnioski dotyczące wykorzystania modulacji właściwości warstwy TiO_2 promieniowaniem UV należy tą tematykę kontynuować dla domieszkowanych w różny sposób warstw TiO_2 , pozwalających na zmniejszenie jej rezystancji stałoprądowej przy odpowiednich temperaturach pracy.

5.6. Pomiary z modulacją temperatury warstwy gazoczułej

Właściwości gazoczułe rezystancyjnych czujników gazów są w dużym stopniu uzależnione od przyjętych warunków ich pracy. Zmiana temperatury warstwy gazoczułej wpływa na możliwości detekcji poszczególnych gazów. Jedną z najprostszych metod stosowanych przez producentów do uzyskania lepszej selektywności czujników na poszczególne grupy wyróżnianych gazów jest zmiana temperatury pracy warstwy gazoczułej. Zjawiska towarzyszące zmianom temperatury tej warstwy scharakteryzowano krótko w rozdziale 2.3.1 rozprawy. Istnieje szereg wyników badań, w których dowodzi się wysokiej skuteczności detekcji gazów za pomocą modulacji temperatury warstwy gazoczułej [34, 57, 72, 75]. W pracy przedstawiono wyniki pomiarów zarówno szumów w ustalonych warunkach dla dwóch przyjętych napięć zasilających grzałkę i odpowiadających im różnym

temperaturom warstwy gazoczułej, jak i zmian rezystancji stałoprądowej czujników podczas skokowej zmiany napięcia grzania.

Pomiary zostały przeprowadzone w celu zbadania możliwości wykrywania metanu lub amoniaku w obecności tlenku węgla, towarzyszącego w praktyce tym gazom i ograniczającym możliwości ich skutecznej detekcji pojedynczym czujnikiem. Przeprowadzono pomiary dla dwóch typów czujników TGS 2600 oraz TGS 2602, które są czułe na szereg różnych gazów, decydujących o jakości powietrza (np. składniki dymu papierosowego). Wszystkie pomiary były przeprowadzone w ten sam sposób. Cały cykl pomiarowy trwał 6 minut i odbywał się w ustalonym składzie atmosfery otaczającej czujnik. Podczas pomiarów rezystancja stałoprądowa oraz jej fluktuacje były rejestrowane za pomocą komputera, wyposażonego w układ pomiarowy opisany w dodatku B i umożliwiający akwizycję danych z częstotliwością do kilkudziesięciu kHz. W pierwszej fazie pomiarów, po stabilizacji warunków pomiarów (ustaleniu składu atmosfery otaczającej czujnik, stabilizacji temperatury czujnika, którego grzałkę w tej fazie zasilano napięciem 5 V) przez kilkanaście minut od rozpoczęcia przepływu gazu kalibracyjnego, rozpoczynano właściwe pomiary trwające 6 minut. W dwóch pierwszych minutach przy napięciu grzałki 5 V mierzono fluktuacje napięcia na zaciskach spolaryzowanego czujnika. Następnie obniżano skokowo napięcie grzałki do wartości 4,7 V. Po upływie około 100 s od zmiany napięcia grzania rejestrowano fluktuacje napięcia na zaciskach czujnika przez około 20 s, gdy nie obserwowano już istotnych zmian rezystancji stałoprądowej czujnika. Po zakończeniu pomiarów fluktuacji napięcia ponownie zmieniano skokowo napięcie grzałki do pierwotnej wartości 5 V. Zakres zmian napięcia grzania czujnika dobrano eksperymentalnie, jako kompromis między uzyskaniem dostatecznie krótkiego czasu pomiarów oraz zapewnieniem odpowiedniej czułości wybranych czujników na identyfikowane podczas badań gazy.

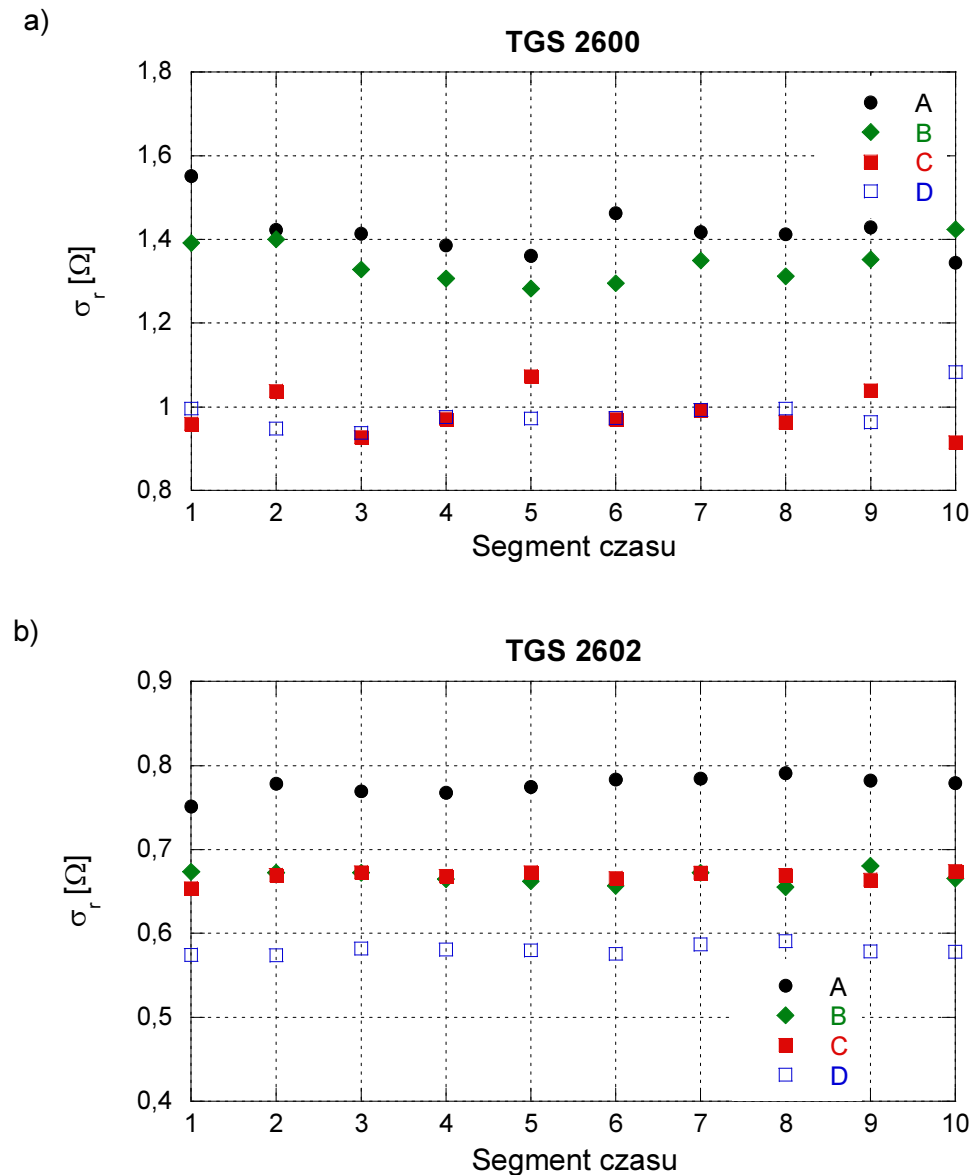
Ze względu na zmianę warunków pracy czujnika podczas trwania eksperymentu, należało sprawdzić czy mierzone fluktuacje napięcia $u(t)$ są sygnałem losowym stacjonarnym. W układzie pomiarowym sygnał $u(t)$ był wzmacniany we wzmacniaczu odcinającym składową wolnozmienną w zakresie częstotliwości do kilkunastu Hz. W prezentowanej analizie mierzone wartości chwilowe napięcia $u(t)$ przeskalowano do wartości fluktuacji rezystancji $r(t)$ czujnika dzieląc $u(t)$ przez wartość prądu stałego $I = U_{DC}/R_s$ płynącego przez czujnik (rys. 3.1). Część wyników odnoszono także do wartości rezystancji stałoprądowej R_0 obserwowanej, gdy czujnik umieszczono w atmosferze syntetycznego powietrza. Dla badanych czujników zmierzono $R_0 = 29\ 600\ \Omega$ dla czujnika TGS 2600 oraz $R_0 = 21\ 700\ \Omega$ dla czujnika TGS 2602. Rejestrowane sygnały losowe zostały podzielone

na 10 przedziałów czasu o jednakowej długości, a następnie dla każdego z przedziałów wyznaczono estymatory odchylenia standardowego σ_r dla fluktuacji rezystancji $r(t)$ w kolejnych segmentach czasu (rys. 5.21). Uzyskane wyniki odpowiadają następującym przeprowadzonym obserwacjom fluktuacji $r(t)$:

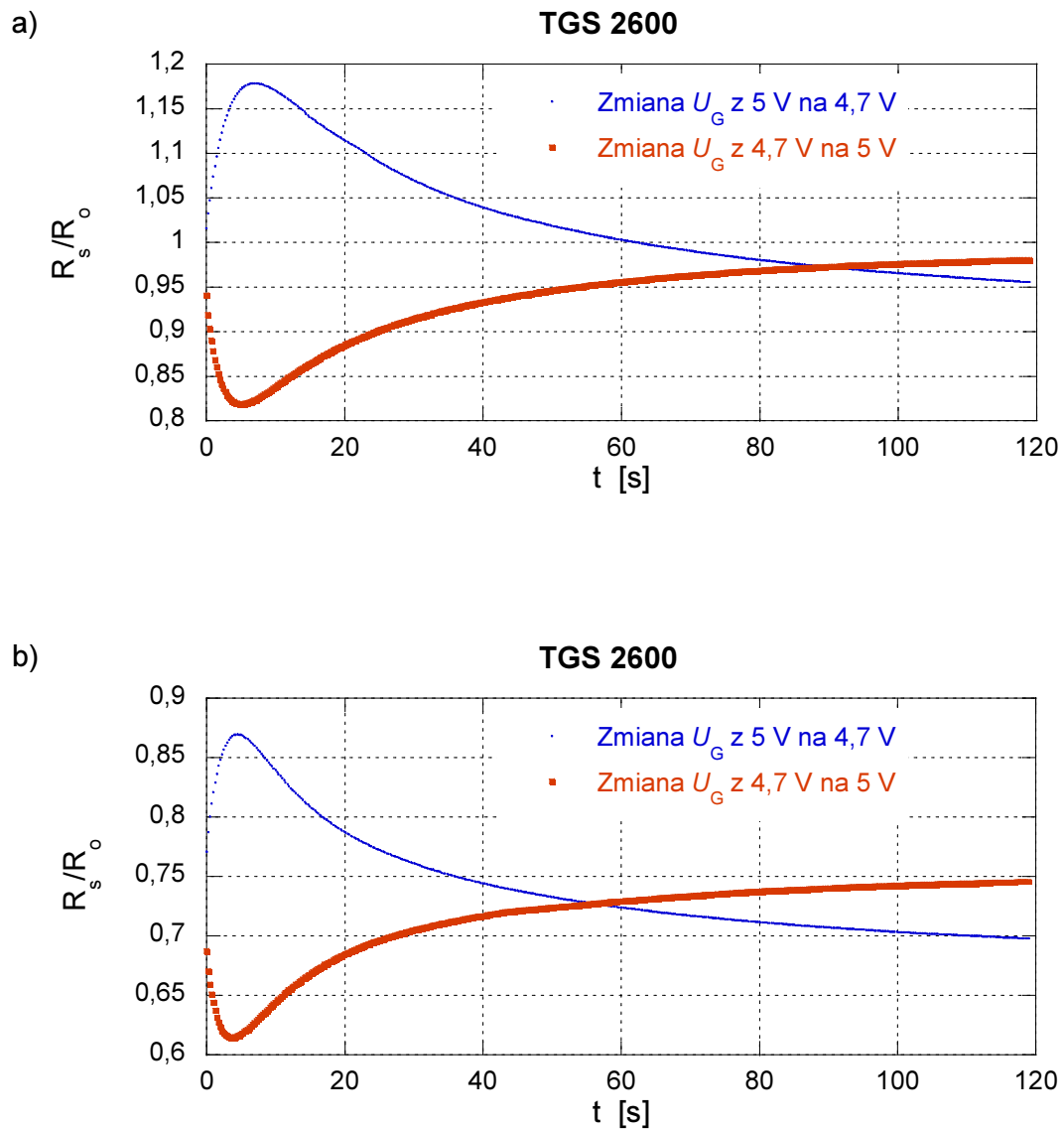
- pomiar po upływie minuty od zmiany napięcia grzałki U_G z 5 V na 4,7 V w atmosferze syntetycznego powietrza (A),
- pomiar po upływie minuty od zmiany U_G z 4,7 V na 5 V w atmosferze syntetycznego powietrza (B),
- pomiar po upływie minuty od zmiany U_G z 5 V na 4,7 V w atmosferze 30 ppm CO (C),
- pomiar po upływie minuty od zmiany U_G z 4,7 V na 5 V w atmosferze 30 ppm CO (D).

Oszacowane wartości (rys. 5.21) nie wykazują trendu, zmieniają się w sposób losowy. Można przyjąć, że obserwowane zjawiska losowe mają charakter stacjonarny, gdy są obserwowane po upływie przynajmniej minuty od zmiany napięcia grzałki U_G między przyjętymi w prowadzonych pomiarach wartościami 4,7 V i 5 V.

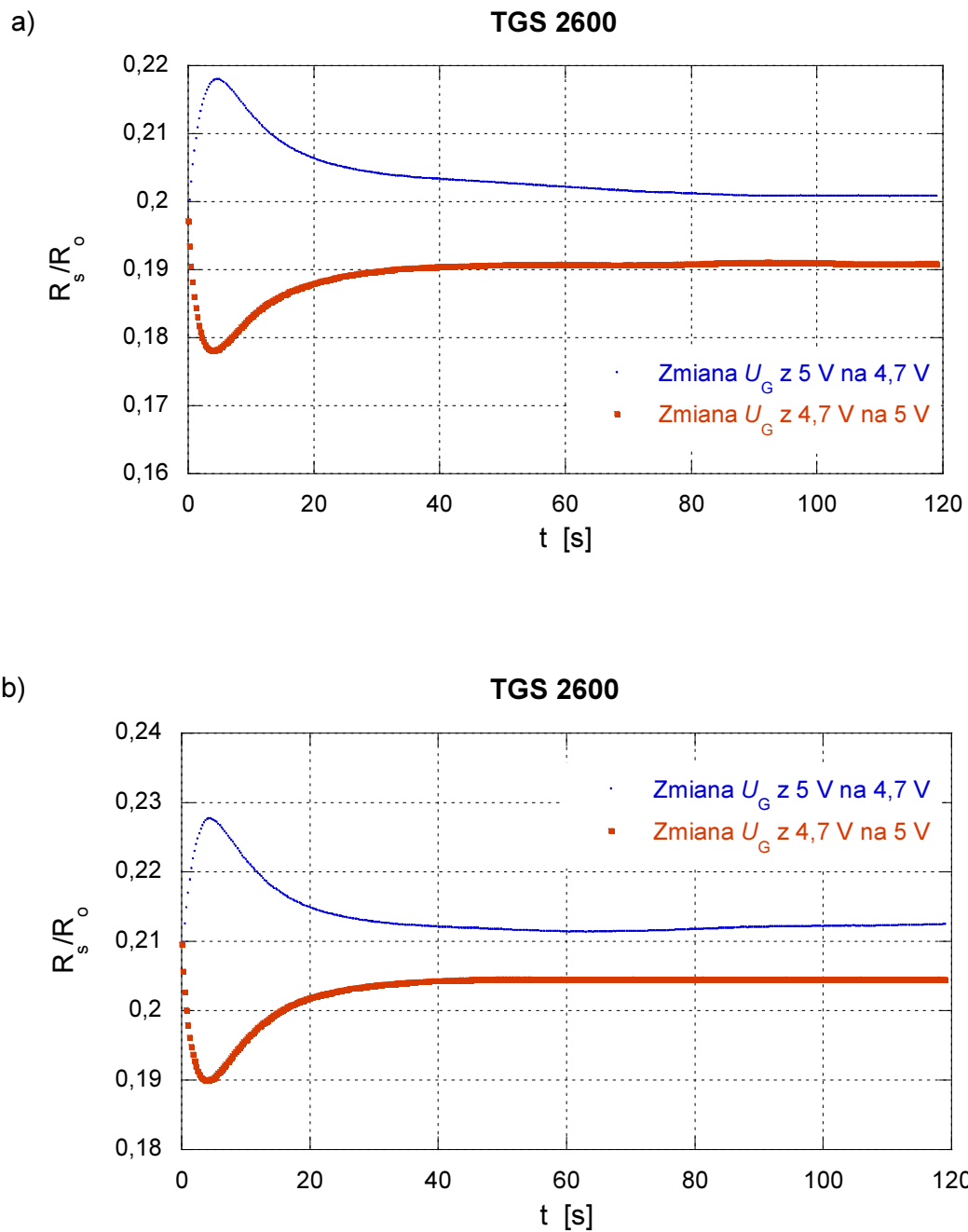
Na rysunkach 5.22÷5.25 przedstawiono zarejestrowane zmiany rezystancji stałoprądowej R_s czujników w funkcji czasu trwania eksperymentu, dla dwóch wybranych typów czujników (TGS 2600, TGS 2602). Eksperyment przeprowadzono w atmosferze różnych gazów. Moment początkowy na osi czasu odpowiada momentowi zmiany napięcia grzałki U_G (z 5 V na 4,7 V lub odwrotnie). Zarejestrowane przebiegi charakteryzują się różną szybkością zmian rezystancji stałoprądowej czujnika w czasie, w zależności od składu otaczającej atmosfery oraz typu czujnika. W celu porównania uzyskanych wyników, rezystancja R_s czujnika została unormowana do wartości jego rezystancji R_0 mierzonej w atmosferze syntetycznego powietrza, przy napięciu grzałki $U_G = 5$ V. Pomiary wykonano w obecności mieszaniny jednego lub dwóch wybranych gazów w syntetycznym powietrzu (CH_4 lub NH_3 wraz z CO).



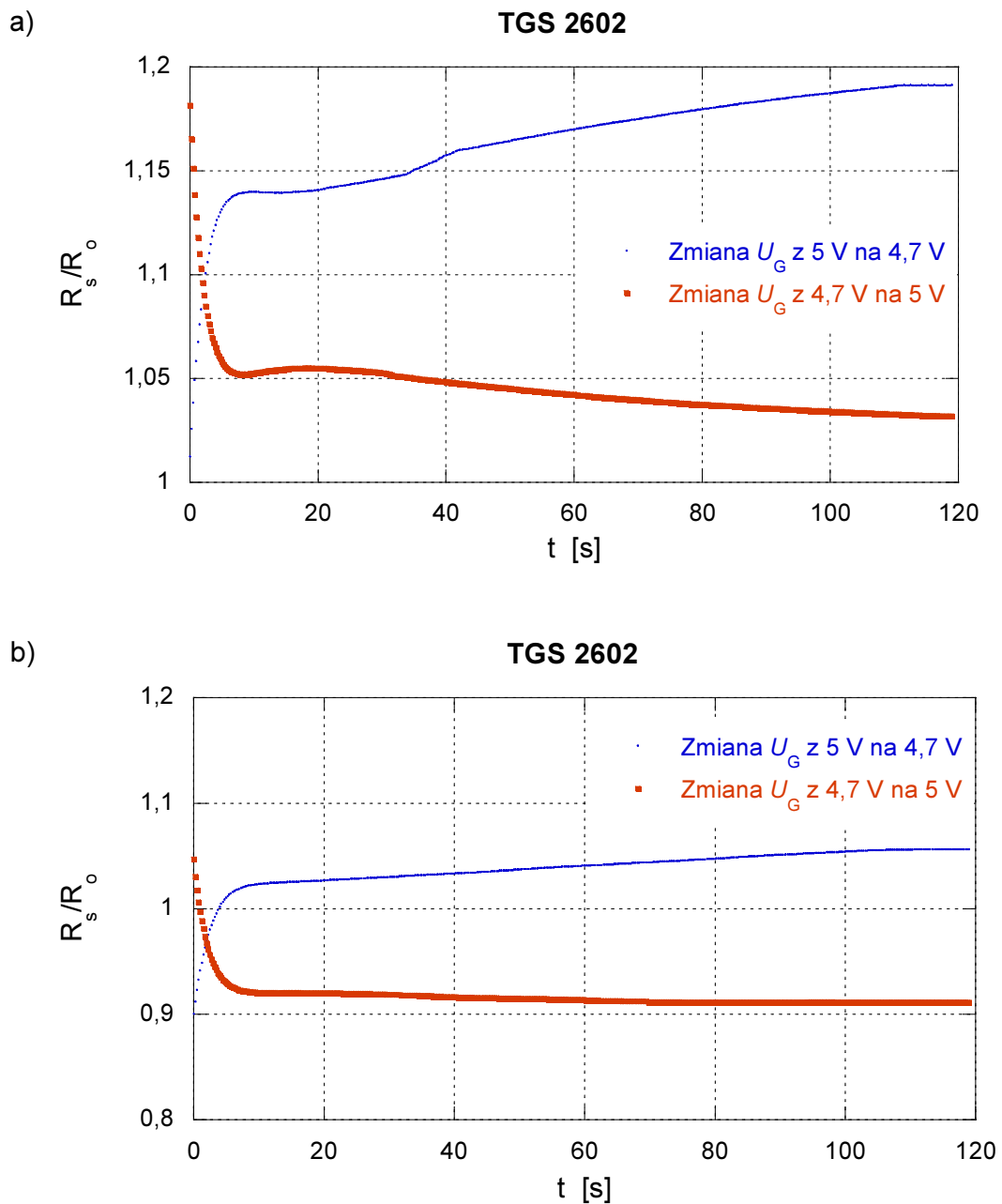
Rys. 5.21. Wartości odchylenia standardowego σ_r fluktuacji rezystancji $r(t)$ obserwowanych w czujnikach typu: a) TGS 2600, b) TGS 2602, w atmosferze syntetycznego powietrza, przy zmianie napięcia grzałki U_G z 5 V na 4,7 V (A) lub zmianie z 4,7 V na 5 V (B) oraz w atmosferze 30 ppm CO i zmianie z 5 V na 4,7 V (C) lub zmianie z 4,7 V na 5 V (D); wartości σ_r wyznaczono dla kolejnych dziesięciu segmentów czasowych o długości 6 s każdy, rozpoczynając pomiary po upływie minuty od skokowej zmiany napięcia grzałki; sygnały próbkowano z częstotliwością 31,25 kHz



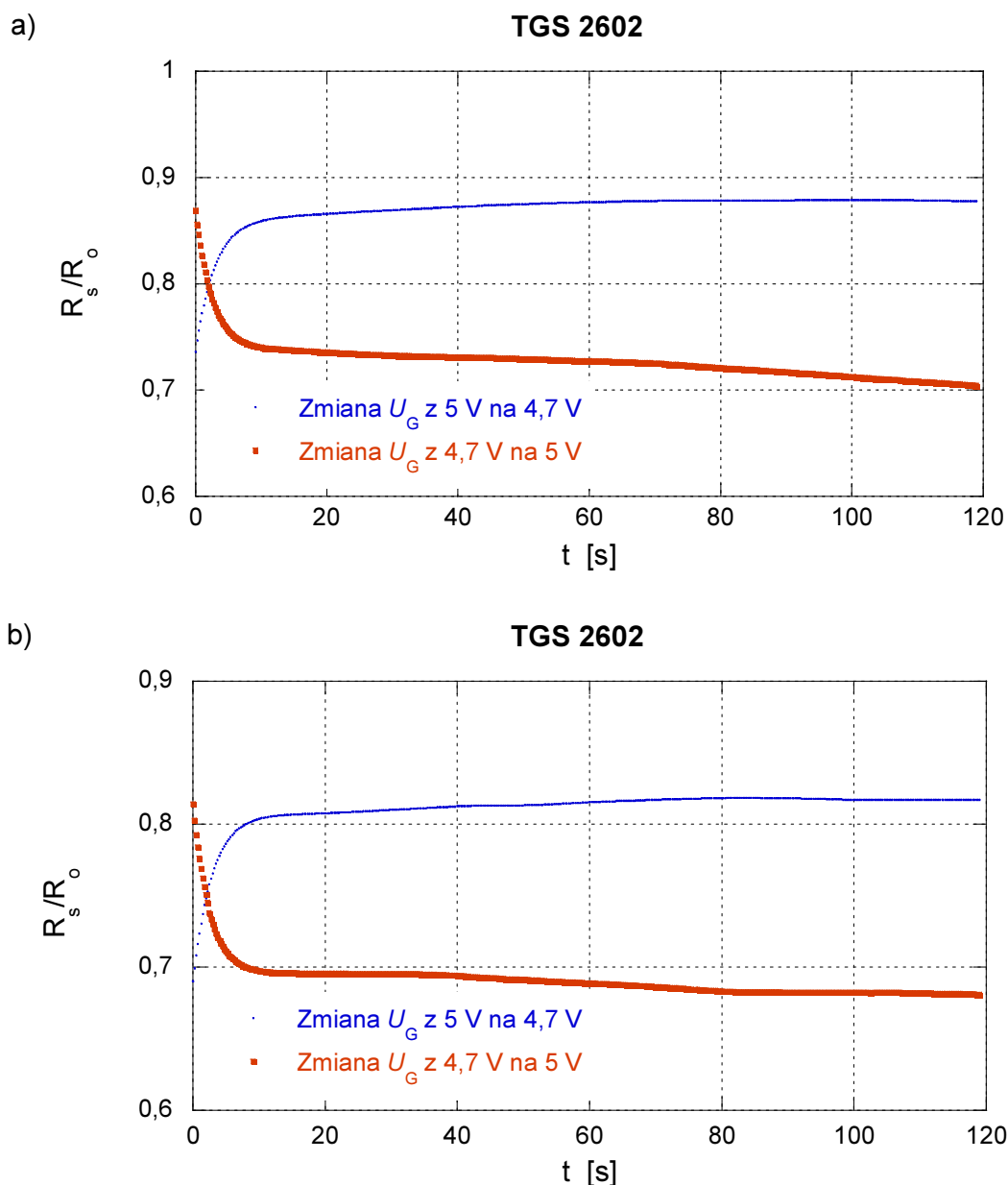
Rys. 5.22. Zmiany rezystancji stałoprądowej R_s czujnika typu TGS 2600 przy skokowej zmianie napięcia grzania U_G w atmosferze: a) syntetycznego powietrza oraz b) 30 ppm CO; wartości R_s odniesiono do rezystancji R_0 mierzonej w atmosferze syntetycznego powietrza



Rys. 5.23. Zmiany rezystancji stałoprądowej R_s czujnika typu TGS 2600 przy skokowej zmianie napięcia grzania U_G w atmosferze: a) 10 ppm CH_4 oraz b) mieszaniny 10 ppm CH_4 i 30 ppm CO ; wartości R_s odniesiono do rezystancji R_0 mierzonej w atmosferze syntetycznego powietrza



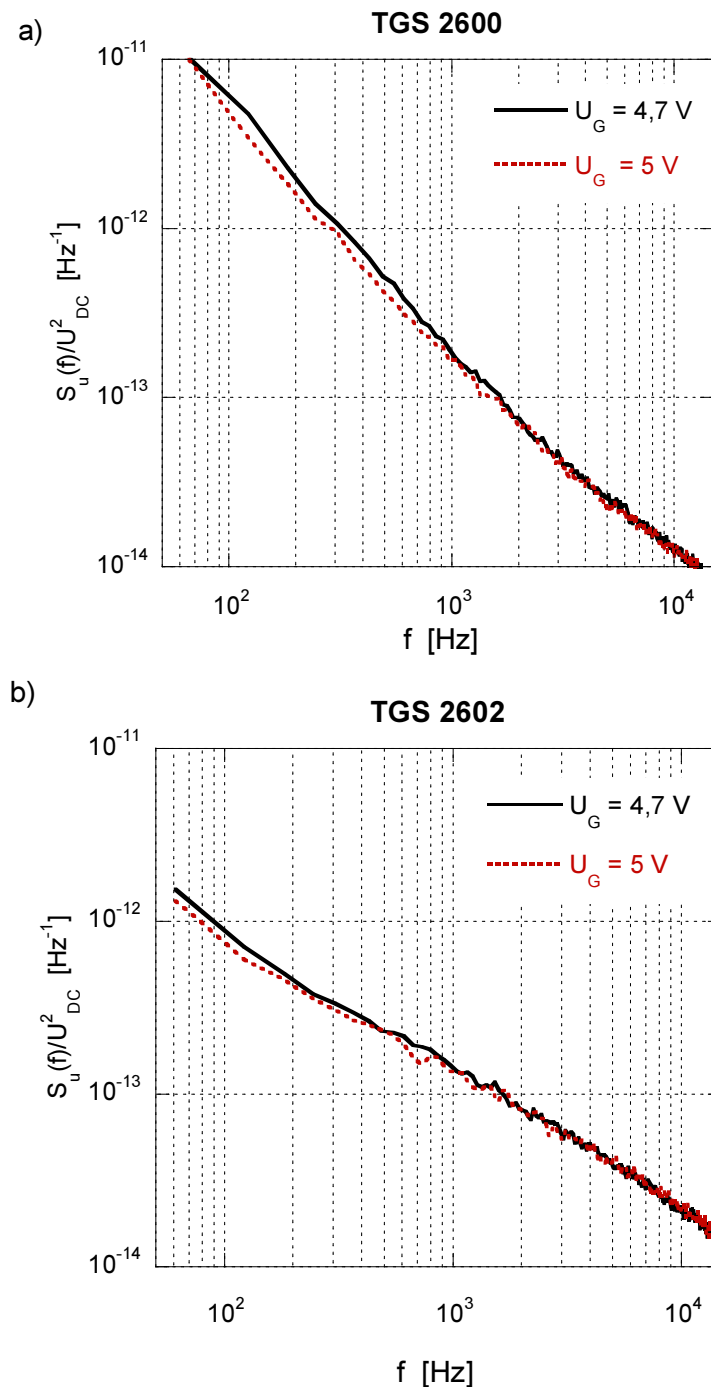
Rys. 5.24. Zmiany rezystancji stałoprądowej R_s czujnika typu TGS 2602 przy skokowej zmianie napięcia grzania U_G w atmosferze: a) syntetycznego powietrza oraz b) 300 ppm CO; wartości R_s odniesiono do rezystancji R_0 mierzonej w atmosferze syntetycznego powietrza



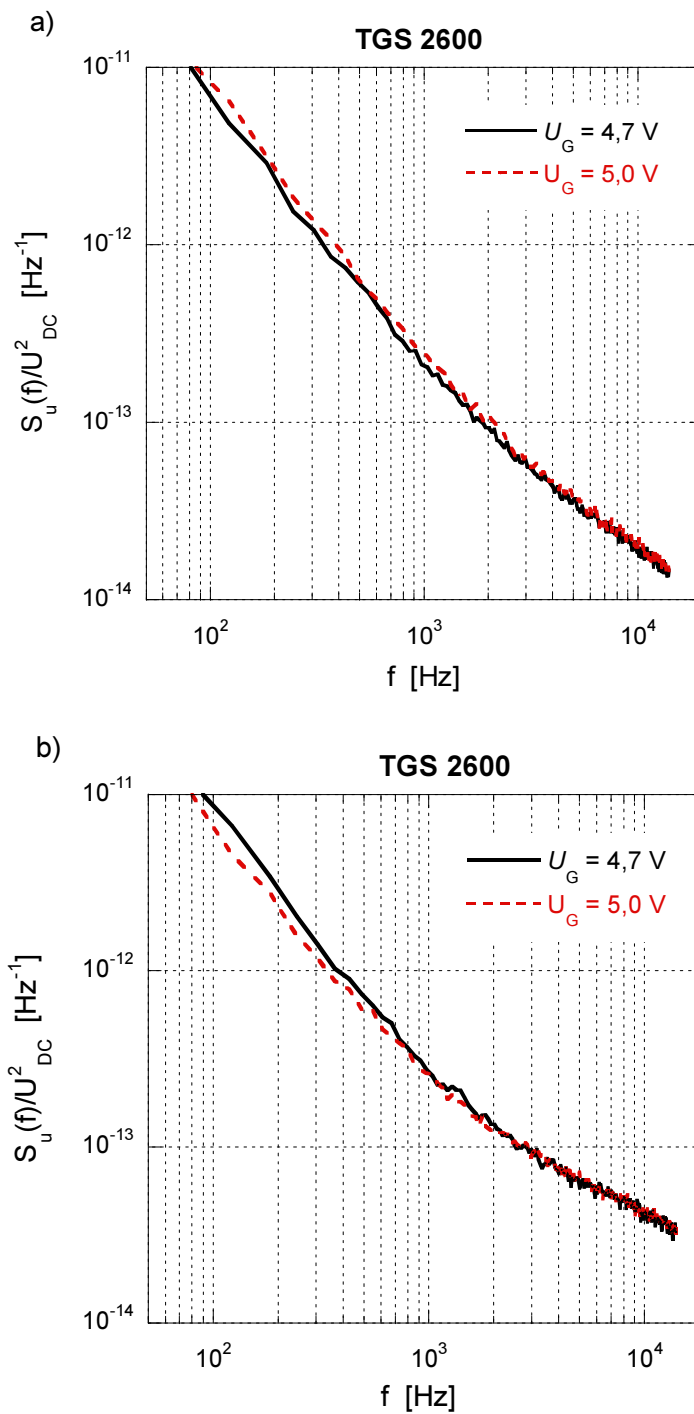
Rys. 5.25. Zmiany rezystancji stałoprądowej R_s czujnika typu TGS 2602 przy skokowej zmianie napięcia grzania U_G w atmosferze: a) 20 ppm NH_3 oraz b) 20 ppm NH_3 i 300 ppm CO ; wartości R_s odniesiono do rezystancji R_0 mierzonej w atmosferze syntetycznego powietrza

Opisane warunki pomiarów przyjęto w celu przebadania możliwości detekcji zadanego gazu toksycznego w obecności drugiego gazu, co występuje często w praktyce. Poza rejestracją zmian rezystancji stałoprądowej czujnika modulowanej temperaturą jego pracy (skokową zmianą napięcia grzania U_G) rejestrowano fluktuacje napięcia na zaciskach spolaryzowanych czujników. Na kolejnych wykresach (rys. 5.26÷5.28) przedstawiono przebiegi gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia unormowane do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik U_{DC} i rejestrowane przy identycznych mieszaninach gazów, jak w przypadku pomiarów rezystancji stałoprądowej R_s . Fluktuacje napięcia mierzono

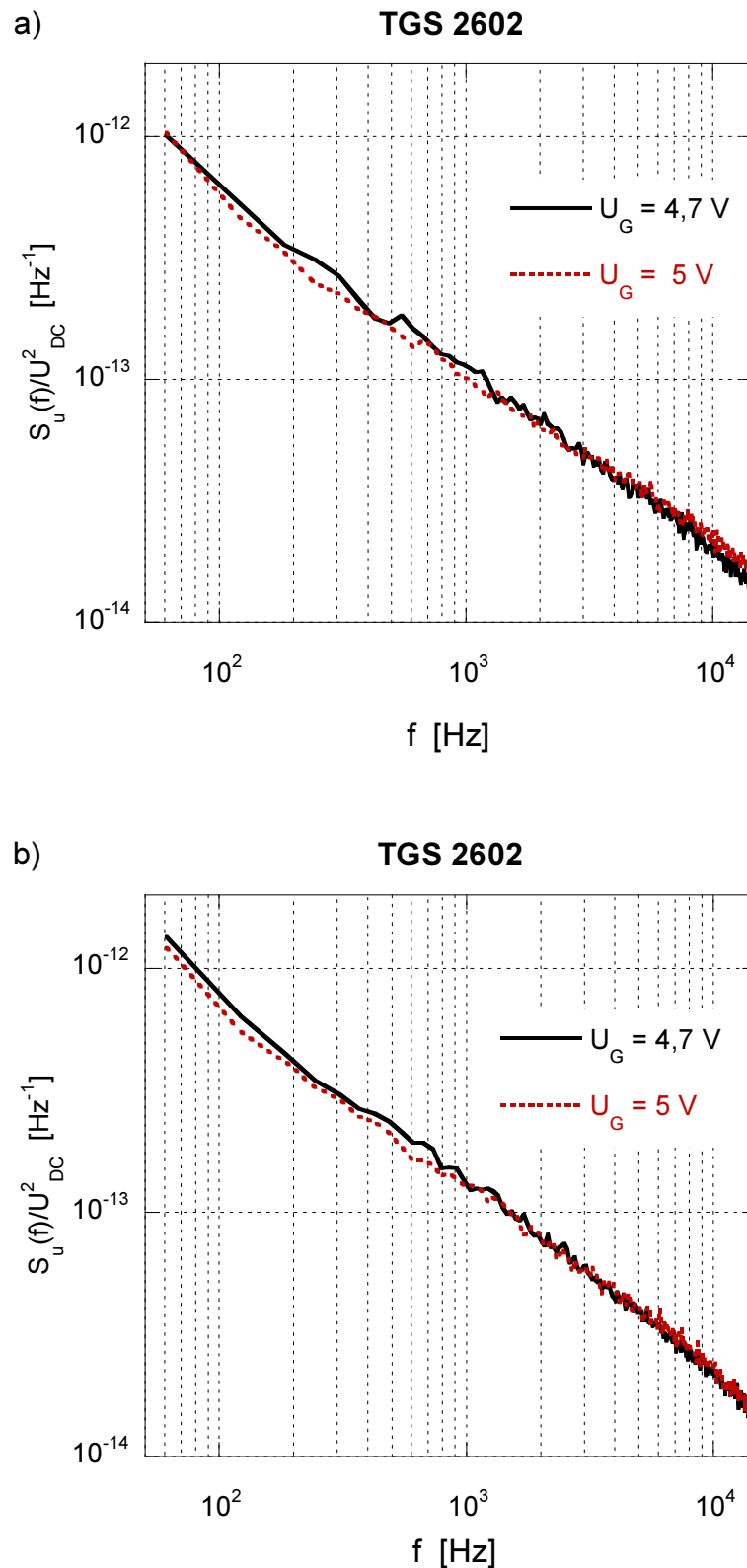
w ustalonych warunkach, przy dwóch napięciach zasilania grzałki, równych $U_G = 4,7 \text{ V}$ lub $U_G = 5 \text{ V}$.



Rys. 5.26. Przebieg gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika unormowany do kwadratu napięcia U_{DC} jego polaryzacji w atmosferze syntetycznego powietrza dla typów: a) TGS 2600, b) TGS 2602 przy różnych napięciach zasilania U_G grzałki



Rys. 5.27. Przebieg gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika typu TGS 2600, unormowany do kwadratu napięcia U_{DC} jego polaryzacji i obserwowanych w atmosferze: a) 10 ppm CH₄, b) mieszaniny 10 ppm CH₄ i 30 ppm CO przy różnych napięciach zasilania U_G grzałki czujnika



Rys. 5.28. Gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika gazów typu TGS 2602 polaryzowanego napięciem U_{DC} w atmosferze: a) 20 ppm NH_3 oraz b) 20 ppm NH_3 i 300 ppm CO przy różnych napięciach zasilania U_G grzałki

Składowa szumów typu $1/f$ w przytoczonych widmach dominuje aż do kilkunastu kHz. Pomiarów przeprowadzono zawsze w ustalonych warunkach, gdy obserwowane szумы były sygnałem losowym stacjonarnym, dla dwóch napięć grzania U_G równych 4,7 V oraz 5 V. Wyniki potwierdzają, że przebieg $S_u(f)$ zależy od składu atmosfery otaczającej czujnik. Widać wyraźne zmiany w nachyleniu przebiegu $S_u(f)$ w funkcji częstotliwości (np. rys. 5.27b). Znacznie mniejsze zmiany w przebiegach $S_u(f)$ są obserwowane, gdy zmieniano tylko wartości U_G . Poza różnym nachyleniem $S_u(f)$ w funkcji częstotliwości obserwuje się także zmiany intensywności tej funkcji w zależności od składu atmosfery otaczającej czujnik (np. rys. 5.28). Takie zachowanie oznacza, że do przeprowadzenia detekcji różnych gazów można wykorzystać zarówno zmiany rezystancji stałoprądowej, jak i wybrane parametry rejestrowanych sygnałów losowych. Przyjęty szczegółowy sposób detekcji występowania w atmosferze czujnika poszczególnych użytych gazów został opisany w rozdziale szóstym rozprawy.

5.7. Podsumowanie

W rozdziale piątym przedstawiono wyniki pomiarów szumów m.cz. dla wybranych typów rezystancyjnych czujników gazów dostępnych na rynku oraz konstrukcji prototypowej, powstałej we współpracy z Uppsala University, Nanoparticle Angstrom Laboratory, Szwecja. Prezentowane wyniki dotyczyły pomiarów zarówno fluktuacji napięcia, jak i rezystancji stałoprądowej lub ich zmian. Dla wybranych typów czujników dostępnych na rynku przeprowadzono pomiary kilkakrotnie oraz dla kilku egzemplarzy tego samego typu. Stwierdzono powtarzalność uzyskiwanych wyników, nawet podczas pomiarów przeprowadzanych w kolejnych dniach, co potwierdza możliwość zastosowania pomiarów sygnałów losowych do detekcji gazów w praktyce. Pomiary potwierdziły także, że poziom szumów typu $1/f$ w czujnikach, podobnie jak wartość ich rezystancji stałoprądowej, jest indywidualną cechą czujnika i może się znacznie różnić między kolejnymi egzemplarzami. Oznacza to, że wymagane jest przeprowadzenie kalibracji czujników w układzie pomiarowym.

Pomiary przeprowadzono dla kilku, wybranych ze względu na możliwe praktyczne zastosowania proponowanej metody, wybranych gazów toksycznych oraz zapachów olejków eterycznych emitowanych podczas aromaterapii. Uzyskane wyniki pomiarów pozwoliły na zaproponowanie w kolejnym rozdziale kryteriów detekcji poszczególnych gazów. Podczas przeprowadzania pomiarów dobierano wyznaczone parametry sygnałów losowych oraz czasy

obserwacji tych sygnałów tak, aby istniała możliwość zastosowania proponowanej metody detekcji w tanich i popularnych układach wykorzystujących mikrokontrolery jako układy sterujące i wykonujące niezbędne obliczenia.

W rozdziale przedstawiono także wyniki pomiarów rezystancyjnych czujników gazów przy modulacji temperatury ich warstwy gazoczułej. Celem tych pomiarów było przebadanie możliwości detekcji wybranych gazów za pomocą pojedynczego czujnika przy obecności w atmosferze czujnika jeszcze innego gazu, ograniczającego skuteczność detekcji przeprowadzanej dotychczasowymi metodami. Taka sytuacja jest spotykana bardzo często w praktyce. Stąd istnieje potrzeba opracowania metody pomiarów, która pozwoli określić wpływ innych gazów na skuteczność detekcji wykrywanego, często toksycznego składnika atmosfery otaczającej czujnik. W pracy, na drodze doświadczalnej, wybrano zakres zmian napięcia grzania czujnika, aby uzyskać różne przebiegi zmian jego rezystancji stałoprądowej przy różnym składzie atmosfery wokół czujnika.

Ponadto, podano wyniki uzyskane dla czujników kwarcowych, w których do detekcji gazów mierzy się częstotliwość ich drgań oraz jej fluktuacje. Te wyniki pozwolą ocenić skuteczność dwóch metod wykorzystujących zjawiska losowe dla różnych typów czujników. Ostatnie opisane wyniki badań prowadzono we współpracy z Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication, Czechy.

6. Algorytmy detekcji gazów

6.1. Charakterystyka algorytmów stosowanych do detekcji gazów

Wykorzystując do detekcji gazów pomiary szumów typu $1/f$ można wyznaczyć jedną z funkcji charakteryzujących szumy (np. gęstość widmową mocy), według opisu podanego w rozdziale czwartym rozprawy. To oznacza, że do detekcji można wykorzystać zbiór danych stanowiących kilka, często powiązanych ze sobą, zmiennych. W przypadku detekcji gazów na podstawie takiego zbioru wyznacza się skład atmosfery otaczającej czujnik – wartości koncentracji gazu lub poszczególnych składników gazowych wchodzących w jej skład. Jedną z metod stosowanych do detekcji na podstawie takiego zbioru danych jest metoda analizy głównych składowych (ang. Principal Component Analysis – PCA). Ta metoda umożliwia przeprowadzenie w sposób liniowy transformacji danych do nowego układu współrzędnych, w którym maksymalizuje się wariancję kolejnych współrzędnych [37, 51]. Następnie, odrzucając część współrzędnych o najmniejszej wariancji, dokonuje się redukcji liczby zmiennych, które są wykorzystywane w kolejnym etapie do podejmowania decyzji o wykryciu zadanego gazu w atmosferze otaczającej czujnik. W tym celu stosuje się kilka metod klasyfikacji, takich jak sieci neuronowe, algorytmy genetyczne [1, 23, 89].

Opisana metoda postępowania jest powszechnie stosowana w analizie danych rejestrowanych dla matryc bardzo różnych typów czujników gazów [25, 35, 57, 60, 61]. Jej zastosowanie wymaga przeprowadzenia szeregu obliczeń algebraicznych na macierzach i zwykle może być przeprowadzone przez urządzenia zawierające procesory sygnałowe, umożliwiające szybką realizację operacji mnożenia i dodawania w sposób równoległy [3, 49].

Nową, ale znacznie bardziej złożoną obliczeniowo metodą, jest metoda maszyny wektorów nośnych (ang. Support Vector Machine – SVM) która umożliwia przeprowadzenie transformacji zbioru analizowanych danych do nowego układu współrzędnych za pomocą funkcji nieliniowej (np. potęgowej, funkcji Gaussa) [15]. W tej metodzie transformacji za pomocą wybranej funkcji nieliniowej wyznacza się nowy układ współrzędnych, który rozdziela dane na grupy klasyfikacyjne, maksymalizując margines odległości jaki wystąpi między nimi. Taka metoda jest bardzo atrakcyjna w zastosowaniu do analizy danych z czujników gazów, ponieważ ich reakcja na skład atmosfery otaczającej czujnik ma

zazwyczaj charakter nieliniowy, co zostało potwierdzone dla wielu praktycznych przykładów identyfikacji różnych mieszanin gazów [8, 28]. Stąd, metoda detekcji wykorzystująca metodę SVM będzie prowadzić w wielu przypadkach do znacznie korzystniejszych rezultatów, niż w przypadku metody PCA. Lepsze wyniki uzyskiwane dla tej metody są okupione bardziej złożonymi obliczeniami, niż w przypadku metody PCA. Ponadto, wymagają wyboru optymalnych wartości parametrów dla niektórych stosowanych funkcji bazowych (np. funkcji Gaussa), co dodatkowo zwiększa złożoność obliczeń, ponieważ nie są znane obecnie szybkie metody optymalizacji tych parametrów.

Warto dodać, że dla obu podanych metod są dostępne algorytmy realizujące regresję [36, 90], co oznacza (poza wspomnianą już możliwością detekcji wystąpienia w atmosferze czujnika danego gazu powyżej zadanego progowego stężenia) możliwość określenia praktycznie dowolnej wartości stężenia wykrywanego gazu lub nawet kilku gazów wchodzących w skład atmosfery wokół czujnika. Istnieje oprogramowanie realizujące poszczególne algorytmy regresji według PCA lub SVM, dostępne dla środowiska obliczeń matematycznych Matlab [73, 74]. Podane algorytmy wymagają przeprowadzenia fazy nauki, wykonywanej dla danych kalibracyjnych, a następnie estymacji stężenia wykrywanego gazu dla fazy predykcji stężenia tego gazu. Wstępne próby obliczeniowe przeprowadzone dla wyników badań w ramach pracy (faza nauki na podstawie widm szumów typu $1/f$ rejestrowanych dla czujnika w atmosferze o pięciu różnych stężeniach NH_3) wykazały, że czas obliczeń podczas fazy nauki dla komputera z procesorem Intel Core 2 Duo 2,53 GHz w systemie Windows XP dla algorytmu regresji SVM realizowanego w programie Matlab wymagał czasu rzędu pojedynczych sekund. Taki czas obliczeń oznacza, że nie ma realnej możliwości realizacji tak złożonego algorytmu przez mikrokontroler stosowany typowo w układach detekcji gazów, taktowany zegarem o częstotliwości zwykle do kilkudziesięciu MHz. Dlatego w dalszych pracach, ze względu na przewidywane wykorzystanie wyników prowadzonych badań do zastosowania w tanich układach detekcji o ograniczonych możliwościach obliczeniowych, zdecydowano się na zaproponowanie znacznie prostszych algorytmów, nie wymagających tak złożonych obliczeń jak wyżej wymienione. Przyjęto, że rozpatrywane algorytmy powinny się ograniczyć jedynie do takich operacji jak wyznaczanie transformaty Fouriera za pomocą algorytmu FFT lub poszukiwania lokalnego ekstremum analizowanej funkcji. Takie podejście oznacza, że proponowane algorytmy nie będą mogły być stosowane w tak ogólny sposób jak wyżej wymienione algorytmy SVM lub PCA, ale będą mogły być wykorzystane w wybranych przypadkach o dużym znaczeniu w praktyce (np. rozróżnienie między występowaniem H_2S a NH_3).

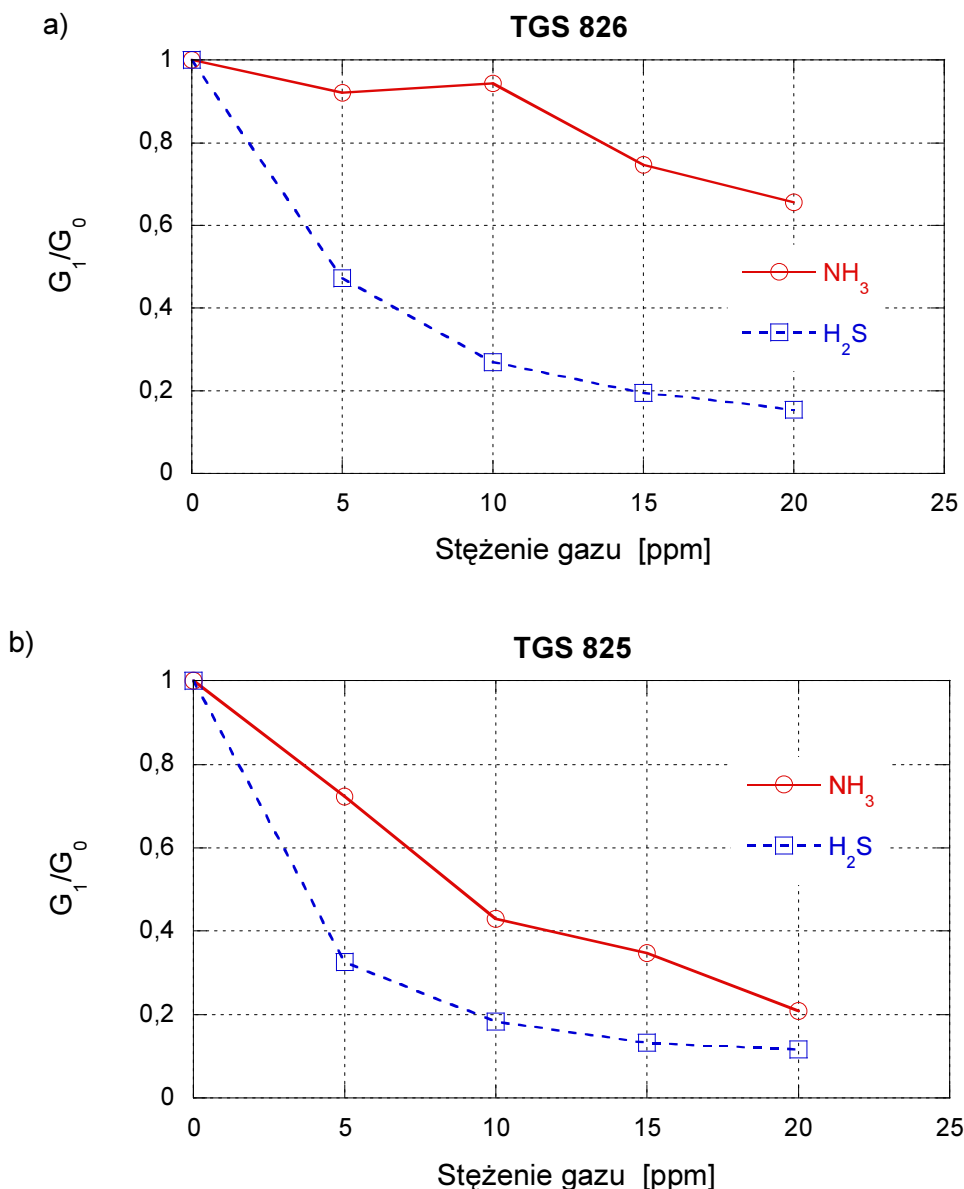
6.2. Detekcja wybranych gazów toksycznych

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki pomiarów rezystancji stałoprądowej oraz jej fluktuacji dla czujników typu TGS 826 oraz TGS 825, umieszczonych w atmosferze amoniaku lub siarkowodoru o stężeniu rzędu maksymalnie kilkudziesięciu ppm. Uzyskane wyniki wykazały, że pomiary rezystancji stałoprądowej pozwalają na określenie stężenia wymienionych gazów od wartości rzędu kilku ppm. Jednocześnie, uzyskane wyniki pomiarów potwierdzają, że niemożliwym jest odróżnienie występowania w atmosferze czujnika siarkowodoru od amoniaku tylko za pomocą pomiarów rezystancji stałoprądowej, ponieważ ta sama wartość rezystancji może być wynikiem występowania każdego z podanych gazów tylko o różnym stężeniu. Dlatego detekcja podanych gazów za pomocą jednego czujnika musi się odbywać jednocześnie w oparciu o pomiary rezystancji stałoprądowej oraz o pomiary szumów m.cz. Dzięki obu rodzajom pomiarów można zaproponować parametry, które umożliwią określenie rodzaju gazu, a następnie jego stężenia. Co więcej, do wyznaczenia takich parametrów nie są konieczne złożone obliczenia, jak w przypadku wspomnianych w rozdziale 6.1 metod wykorzystujących algorytm PCA lub SVM.

Pierwszy proponowany parametr G_1 został zdefiniowany jako iloraz rezystancji stałoprądowej R_s czujnika przez gęstość widmową mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia obserwowanych na spolaryzowanym napięciem U_{DC} czujnika gazów i unormowaną do kwadratu tego napięcia [47]:

$$G_1 = \frac{R_s}{S_u(f)/U_{DC}^2}. \quad (6.1)$$

Aby umożliwić ocenę zmian G_1 pod wpływem zmian atmosfery otaczającej czujnik, jego wartość można odnieść do wartości G_0 wyznaczonej dla czujnika umieszczonego w atmosferze składającej się jedynie z syntetycznego powietrza. Przykładowe, unormowane wartości G_1 wyznaczone dla dwóch badanych typów czujników (TGS 826 oraz TGS 825) w funkcji stężenia amoniaku lub siarkowodoru przedstawiono na rys. 6.1.



Rys. 6.1. Wartości parametru G_1 wyznaczone jako iloraz rezystancji stałoprądowej R_s i gęstości widmowej mocy napięcia szumów $S_u(f)$ przy częstotliwości $f = 1$ kHz unormowanej do kwadratu napięcia polaryzującego czujnik U_{DC} ; wartości G_1 zostały znormalizowane do wartości G_0 wyznaczonej dla czujnika umieszczonego w atmosferze syntetycznego powietrza

Przedstawione przebiegi wartości G_1 są różne dla różnych składów atmosfery, w której znajdował się badany czujnik. Dla czujnika typu TGS 826 występowały większe różnice w zakresie wartości zaproponowanego parametru G_1 między dwoma badanymi gazami przy wzroście ich stężenia niż w przypadku pomiarów wykonanych przy użyciu czujnika typu TGS 825. Obserwowane zmiany, z pewnością mogłyby poprawić skuteczność detekcji dzięki zwiększeniu czułości czujnika. Niestety, wykonując pomiary jednym czujnikiem oraz stosując tylko wartości parametru G_1 nie można jednoznacznie stwierdzić, który z badanych toksycznych gazów znajduje się w atmosferze otaczającej czujnik,

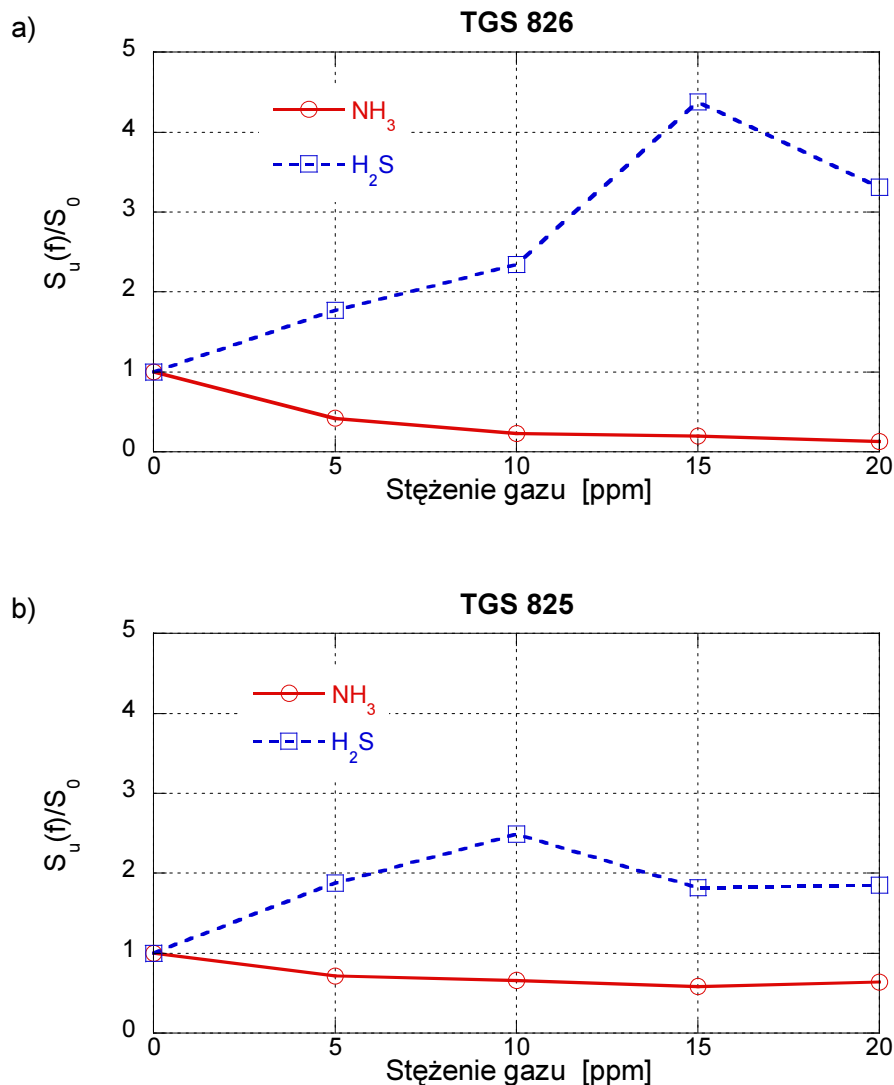
ponieważ G_1 może przyjmować te same wartości w obecności każdego z użytych w badaniach gazów toksycznych, ale przy ich różnym stężeniu. Należy więc poszukać innego parametru, który pozwoli jednoznacznie wykryć jaki z obu wymienionych gazów znajduje się w atmosferze otaczającej czujnik.

Na mierzoną wartość $S_u(f)$ na wyjściu układu pomiarowego (rys. 3.1) mają wpływ zarówno zmiany intensywności fluktuacji napięcia, jak również spadek rezystancji R_s czujnika występujący przy wzroście koncentracji gazu. Gdy szeregowe połączenie rezystancji R i R_s jest polaryzowane napięciem U_o , to gęstość widmowa fluktuacji napięcia na wyjściu układu wyraża się zależnością:

$$S_u(f) = \frac{S_u(f)}{U_{DC}^2} \cdot U_{DC}^2 = \frac{S_u(f)}{U_{DC}^2} \cdot U_o^2 \left(\frac{R_s}{R + R_s} \right)^2. \quad (6.2)$$

Intensywność fluktuacji napięcia wyrażona za pomocą gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ zależy zarówno od ilorazu $S_u(f)/(U_{DC})^2$ (który wzrasta wraz ze wzrostem koncentracji gazu z różną szybkością w zależności od jego rodzaju i typu zastosowanego czujnika) oraz ilorazu $R_s/(R+R_s)^2$, który maleje gdy $R \geq R_s$, co ma miejsce przy wzroście stężenia badanego gazu. Dlatego też można przypuszczać, że iloczyn obu czynników zgodnie z zależnością (6.2) będzie zmieniać się w różny sposób (maleć lub wzrastać) w zależności od tego, który z badanych gazów był obecny w atmosferze otaczającej czujnik. W takim przypadku, za pomocą wartości $S_u(f)$ obserwowanej podczas pomiarów wykonywanych dla jednego czujnika gazów można wykryć rodzaj występującego gazu, a jednocześnie za pomocą wartości rezystancji czujnika R_s określić jego stężenie.

Na rys. 6.2 przedstawiono przebiegi gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ przy $f = 1$ kHz zmierzone dla dwóch badanych czujników. Różnice w wartościach $S_u(f)$, wyznaczone w obecności NH_3 lub H_2S o stężeniu 5 ppm, są prawie czterokrotne dla czujnika typu TGS 825 i ponad dwukrotne dla typu TGS 826. Podana różnica jest na tyle znacząca, że pozwala jednoznacznie wykryć czy w atmosferze wystąpił NH_3 lub H_2S . W przypadku obecności gazu H_2S wartości $S_u(f)$ rosną ze wzrostem jego koncentracji, a w obecności NH_3 wartości $S_u(f)$ maleją przy zwiększaniu się koncentracji tego gazu. Co więcej, przedstawiony wynik uzyskano dla gęstości widmowej mocy przy jednej wybranej częstotliwości. Wykorzystując kilka ustalonych częstotliwości lub wybrane pasmo w zakresie m.cz., można znacznie skrócić czas pomiarów, przy porównywalnym błędzie losowym jak dla wyznaczonej wartości $S_u(f)$.



Rys. 6.2. Znormalizowana gęstość widmowa mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika przy częstotliwości 1 kHz dla dwóch typów czujników: a) TGS 826 oraz b) TGS 825 w atmosferze różnych gazów (H_2S lub NH_3) o różnym stężeniu

Względnie złożone (jako zadanie numeryczne dla taniego mikrokontrolera w jaki jest wyposażony popularny układ detekcji) zadanie wyznaczenia gęstości widmowej mocy $S_u(f)$, dla określonego pasma, można istotnie uprościć ograniczając się do próbkowania odpowiednio wzmacnionego napięcia $u(t)$, obserwowanego na zaciskach czujnika i filtrowanego przez odpowiedni filtr (rys. 3.1). Następnie należy próbkowane wartości napięcia podnieść do kwadratu oraz uśrednić. Wyznaczona wartość jest proporcjonalna do wartości gęstości widmowej mocy $S_u(f)$. Wymienione operacje nie są trudne obliczeniowo, co pozwala na konstrukcję taniego i energooszczędnego układu pomiarowego przy zachowaniu wysokiej skuteczności detekcji.

Prezentowane wyniki badań otrzymano tylko dla dwóch wybranych gazów (NH_3 oraz H_2S), ponieważ takie praktyczne potrzeby były zgłaszane przez odbiorców układów detekcji gazów w sektorze przedsiębiorstw przetwórstwa żywności. Można jednak przypuszczać, że podobny algorytm detekcji będzie skuteczny także dla innych rodzajów gazów. Podany sposób detekcji stał się przedmiotem opracowanego zgłoszenia patentowego [P1].

6.3. Ocena intensywności zapachów olejków eterycznych

Aromaterapia jest jedną z powszechnie stosowanych technik wykorzystywania naturalnych zapachów, uzyskiwanych z wyciągów roślin, do stymulacji zachowania się człowieka. Uważa się, że aromaterapia może mieć pozytywne efekty w walce z demencją starczą, może zmniejszyć niepokój i bezsenność [7]. Duże znaczenie na popularność aromaterapii ma również niski koszt takiej kuracji. Innym przykładem wykorzystania aromaterapii jest stosowanie zapachu mięty w celu zredukowania apetytu, co jest skutecznie wykorzystywane w procesie odchudzania [77]. Zostało również udowodnione, że percepcja oraz proces uczenia się człowieka mogą zostać poprawione przez wybrane zapachy uzyskiwane z naturalnych olejków eterycznych. Badania wskazują, że aromat cytryny lub lawendy użyty podczas zajęć lekcyjnych lub egzaminów spowoduje zwiększenie osiągnięć uczniów, a stosowany podczas przerw między zajęciami zmniejszy ich nadaktywność [52]. Podobne efekty obserwuje się stosując olejki zapachowe w centrach handlowych, co niewielkim kosztem zwiększa skuteczność sprzedaży [29]. Te przykłady potwierdzają, że aromaterapia może mieć duży wpływ na ludzkie zachowanie. Jednym z ograniczeń i wątpliwości stosowania tej popularnej i względnie taniej metody jest brak powtarzalności warunków podczas aromaterapii, co uniemożliwia wyciągnięcie często jednoznacznych wniosków, co do rzeczywistego stopnia jej skuteczności. Stąd, istotnym jest, aby w urządzeniach emitujących zapach oceniać jak najdokładniej intensywność emisji substancji zapachowych.

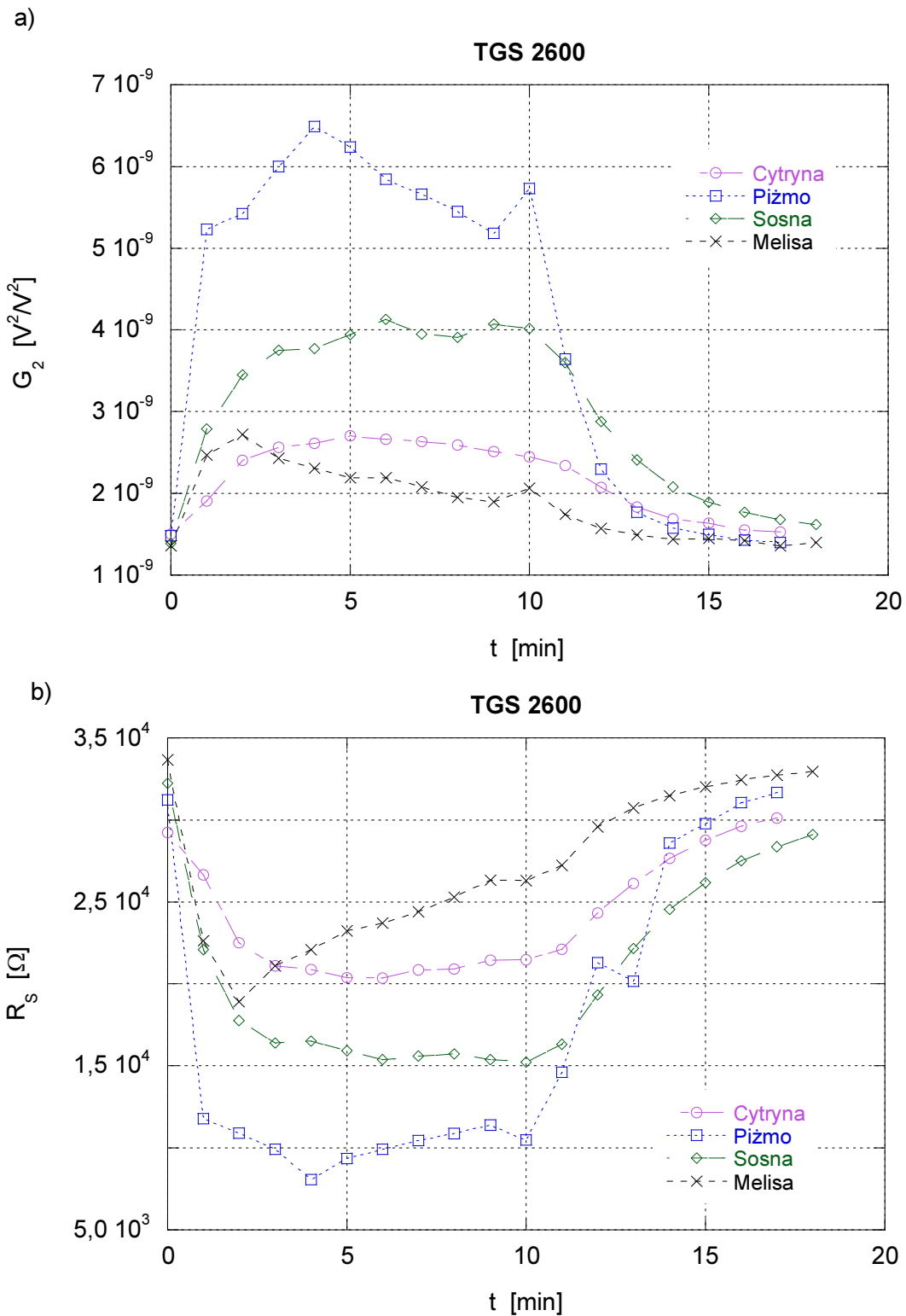
W celu zbadania możliwości detekcji stężenia zapachów emitowanych za pomocą olejków eterycznych użyto urządzenia przedstawionego w rozdziale piątym (rys. 5.7) [44]. O intensywności zapachu decyduje szereg czynników, takich jak ciśnienie powietrza wpływającego z pompki, ilość substancji zapachowych w użytym olejku zapachowym, temperatura otoczenia. Do oceny intensywności zapachów wykorzystano pomiary, których wyniki zostały zaprezentowane w rozdziale 5.3. Obserwowane sygnały losowe były szumem typu $1/f$ w zakresie częstotliwości do kilkunastu kHz. Aby porównać wyniki zmian

rezystancji stałoprądowej pod wpływem emisji olejków zapachowych z intensywnością szumów m.cz. w celu określenia, która metoda jest bardziej czuła na zmiany intensywności zapachów, posłużono się parametrem G_2 wyznaczonym jako unormowana względem kwadratu napięcia polaryzacji czujnika U_{DC} suma iloczynów gęstości widmowej mocy $S_u(f_i)$ przez częstotliwość f_i , dla której ta wartość została wyznaczona:

$$G_2 = \frac{\sum_i S_u(f_i) \cdot f_i}{U_{DC}^2}. \quad (6.3)$$

Mierzony sygnał losowy jest szumem typu $1/f$, dlatego operacja mnożenia wartości $S_u(f_i)$ przez f_i odpowiada operacji wybielania szumu – uzyskiwania gęstości widmowej mocy, która nie zależy od częstotliwości [71]. Wówczas operacja dodawania tych iloczynów odpowiada operacji uśredniania, co ogranicza błąd losowy tego parametru. Dodatkowo, wynik sumowania został znormalizowany do kwadratu U_{DC} napięcia polaryzującego czujnik, co zapewnia niezależność wyników pomiarów od warunków jego polaryzacji. Uśrednianie przeprowadzano dla częstotliwości do 12,5 kHz, dla których wyznaczano $S_u(f_i)$, odrzucając pięć początkowych wartości $S_u(f_i)$ określonych przy najniższych częstotliwościach.

Wyniki badań dla czujnika typu TGS 2600, który jest powszechnie stosowany do oceny jakości powietrza w systemach wentylacji oraz filtrach powietrza, dla czterech wybranych zapachów olejków przedstawiono na rys. 6.3. Ten typ czujnika wykrywa względnie małe stężenia substancji zanieczyszczających powietrze, takich jak wodór czy tlenek węgla, stanowiący składnik dymu papierosowego. W trakcie pomiarów zaobserwowano, że względne zmiany parametru G_2 wyznaczanego na podstawie pomiarów szumów m.cz. są większe (rys. 6.3a) niż rezystancji stałoprądowej czujnika R_s (rys. 6.3b). Jednocześnie, obserwowane zmiany rezystancji R_s są na tyle duże, że jej wartość może być skuteczną miarą intensywności badanych zapachów. Zarówno rezystancja R_s , jak i wartości parametru G_2 zmienia się w tych samych momentach podczas emisji zapachu, co stanowi także dowód poprawności wykonanych pomiarów. Warto dodać, że relatywnie większe zmiany wartości G_2 niż rezystancji R_s pozwalają sądzić, że metoda detekcji wykorzystująca zjawiska losowe w czujnikach będzie korzystniejsza przy wykrywaniu zapachów o niewielkiej intensywności, przez zwiększenie czułości detekcji.



Rys. 6.3. Wyniki badania intensywności emisji naturalnych olejków zapachowych czujnikiem typu TGS 2600 za pomocą: a) parametru G_2 wyznaczonego na podstawie gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika oraz b) rezystancji stałoprądowej R_s czujnika

Drugim badanym czujnikiem był czujnik typu TGS 2602, także optymalizowany do wykrywania zanieczyszczeń powietrza. Charakteryzuje się on wysoką czułością na niskie stężenia toksycznych gazów, takich jak amoniak czy siarkowodór. Pomiarzy zostały

przeprowadzone dla trzech wybranych zapachów olejków eterycznych (piżmo, melisa, cynamon). Badany czujnik, podobnie jak poprzedni, charakteryzował się dużą czułością na obecność stosowanych zapachów. Dla tego typu czujnika pomiary wykazały, że względne zmiany rezystancji stałoprądowej pod wpływem zapachów były większe niż względne zmiany parametru G_2 (rys. 6.4).

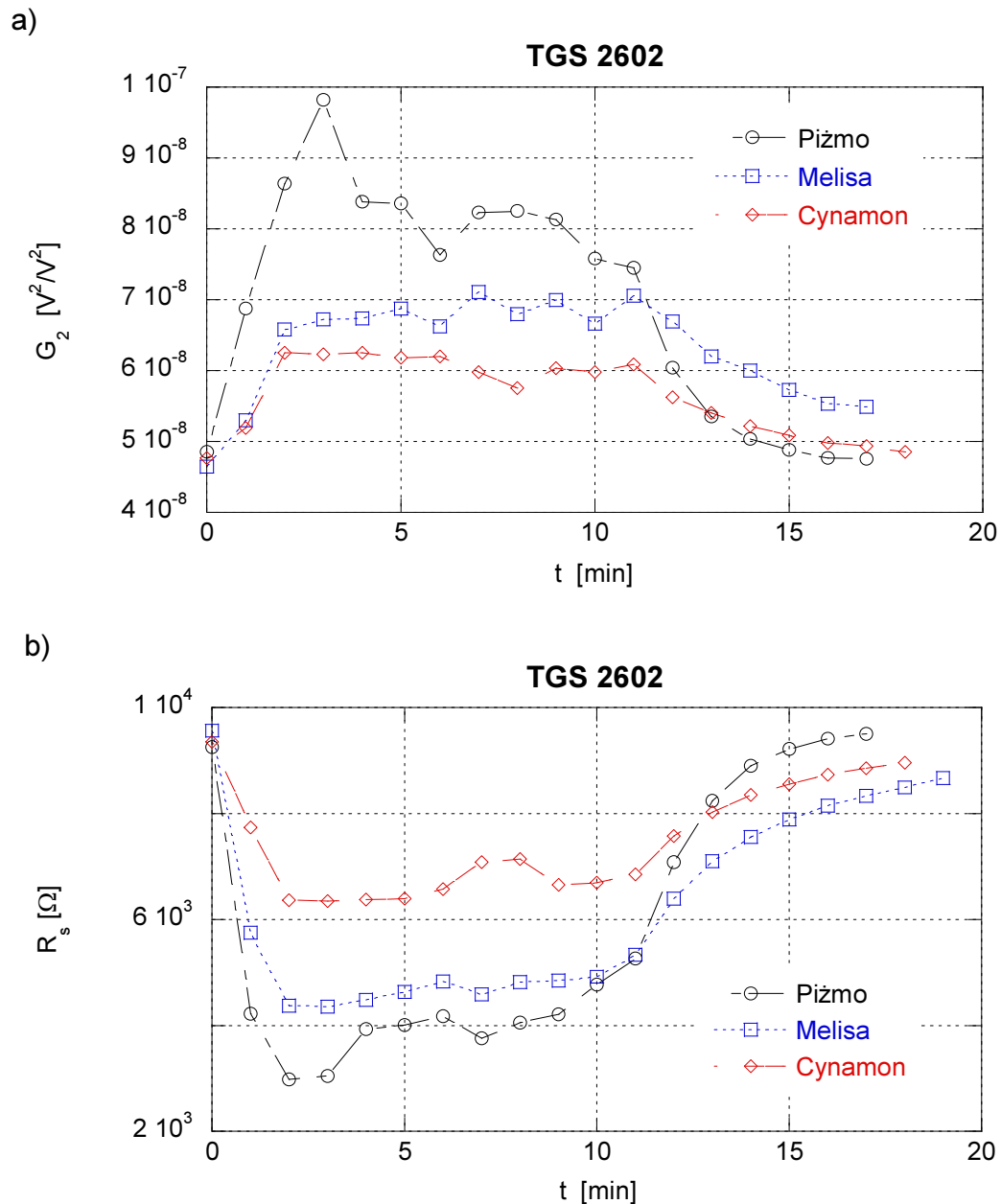
Kolejnym typem czujnika, którego przydatność do detekcji zapachów olejków eterycznych przebadano był czujnik typu TGS 823. Ten czujnik jest optymalizowany do wykrywania oparów rozpuszczalników organicznych oraz gazów wybuchowych. Pomiary potwierdziły, że za pomocą tego typu czujnika możemy wykrywać występowanie wszystkich wcześniej badanych zapachów. Rezystancja R_s , jak również zaproponowany parametr G_2 , zmieniają się w znacznie większym zakresie niż dla poprzednio badanych czujników (rys. 6.5). Podczas emisji olejków o zapachu piżma lub cynamonu obserwowano największy, wśród dotychczas analizowanych danych, wzrost wartości G_2 , który zmniejszał się po zakończeniu emisji zapachu do wartości rejestrowanej przed rozpoczęciem eksperymentu.

Wyniki pomiarów, przytoczone dla kilku wybranych typów czujników oraz olejków zapachowych potwierdzają, że obie wykorzystywane metody detekcji mogą być stosowane do oceny intensywności zapachów podczas rozpylania cząsteczek olejków eterycznych. Jednocześnie stwierdzono, że względne zmiany rezystancji R_s oraz intensywności rejestrowanych szumów m.cz. zależą od rodzaju emitowanego zapachu oraz zastosowanego czujnika. Wydaje się zasadnym, aby do oceny intensywności emisji zapachu zaproponować parametr zależny zarówno od intensywności szumów, jak i od rezystancji stałoprądowej, ponieważ pomiary szumów zawierają inną informację niż pomiary rezystancji stałoprądowej i jednocześnie stosowane mogą poprawić skuteczności detekcji.

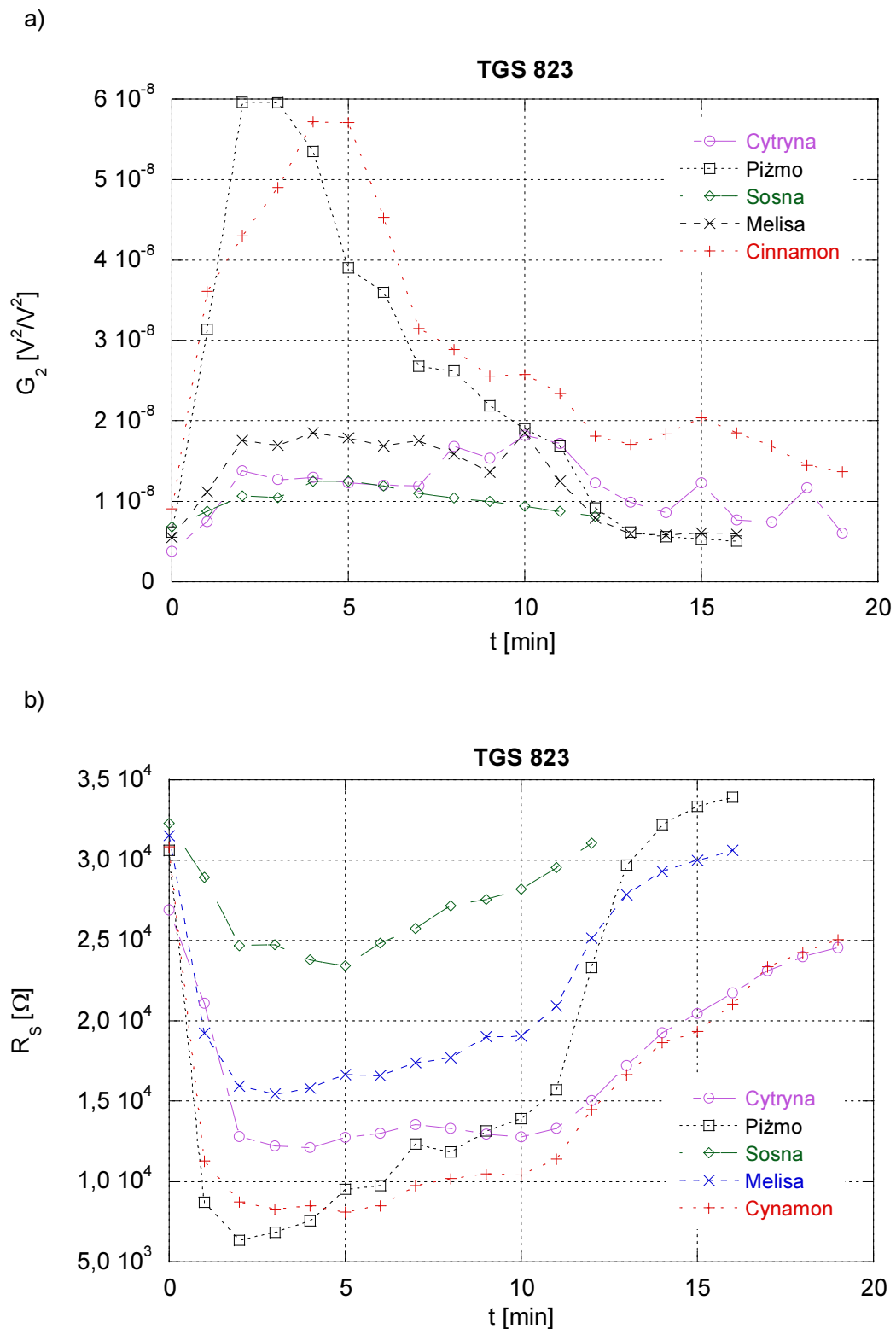
Wraz z emisją zapachu maleje wartość rezystancji R_s czujnika. W tym samym czasie, obserwuje się wzrost intensywności szumów m.cz., których miarą może być proponowany parametr G_2 . Rozpatrując różny charakter zmian obu wielkości proponuje się zastosować nowy wskaźnik G_3 , uwzględniający obie metody oceny intensywności zapachów, jako iloraz R_s przez G_2 , unormowany do wartości obserwowanych w powietrzu, w momencie tuż przed rozpoczęciem emisji zapachu:

$$G_3 = \frac{R_s/G_2}{(R_s/G_2)_{t=0}}. \quad (6.4)$$

Wartości G_3 , jakie wyznaczono na podstawie przeprowadzonych pomiarów dla poszczególnych, badanych typów czujników przedstawiono na rys. 6.6÷6.8.



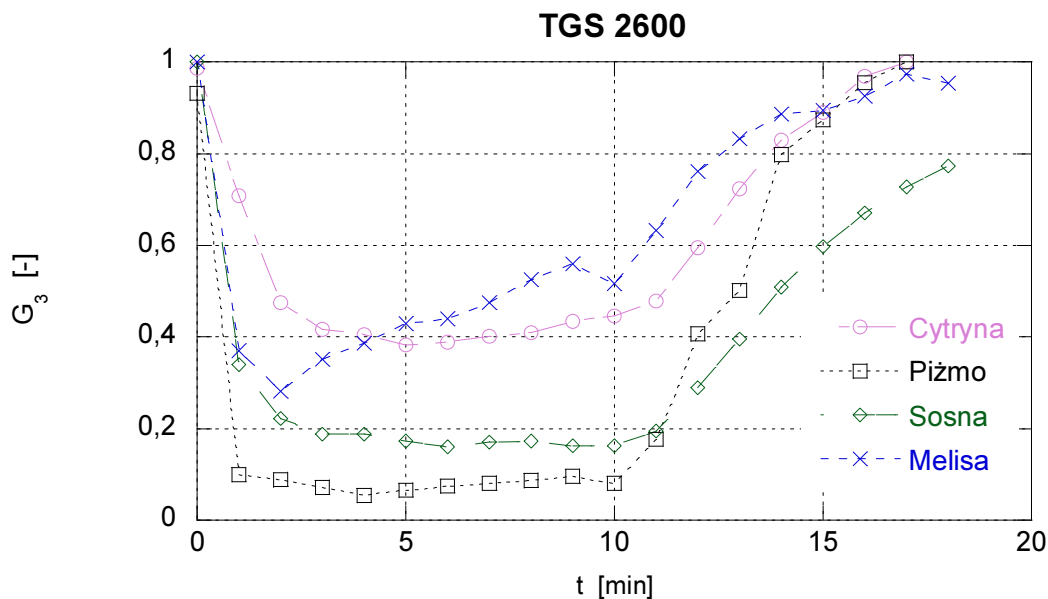
Rys. 6.4. Badania intensywności emisji zapachów olejków eterycznych czujnikiem typu TGS 2602 za pomocą: a) parametru G_2 wyznaczonego na podstawie gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ występujących na zaciskach czujnika oraz b) rezystancji stałoprądowej R_s czujnika



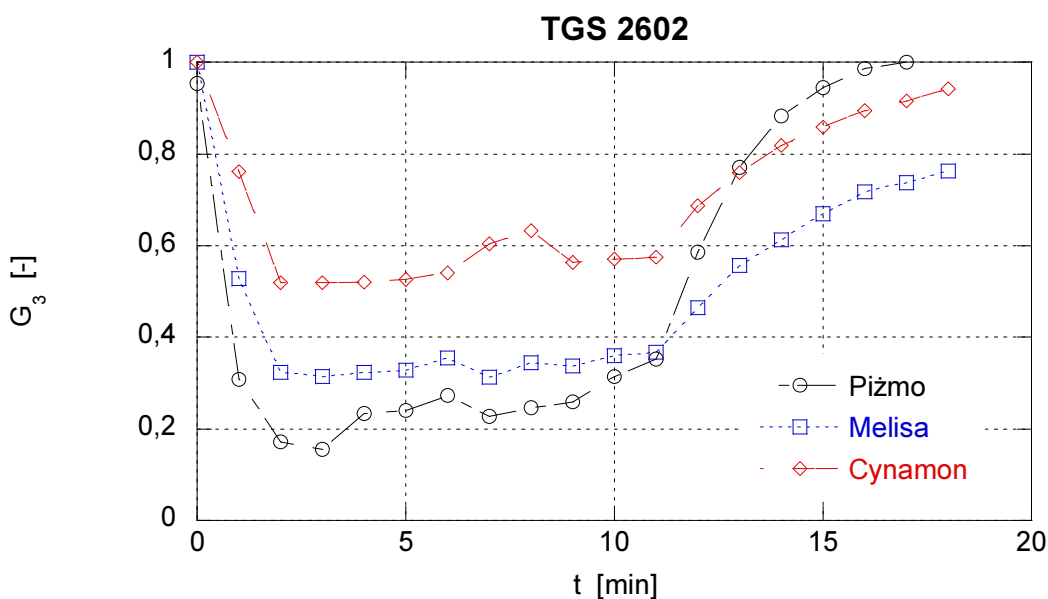
Rys. 6.5. Badania intensywności emisji zapachów olejków eterycznych czujnikiem typu TGS 823 za pomocą: a) parametru G_2 wyznaczonego na podstawie gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ na zaciskach czujnika oraz b) rezystancji stałoprądowej R_s czujnika

Przebiegi wartości G_3 są różne dla poszczególnych zapachów podczas procesu ich emisji. Po rozpoczęciu rozpylania zapachu obserwuje się zmniejszanie G_3 , a następnie w większości

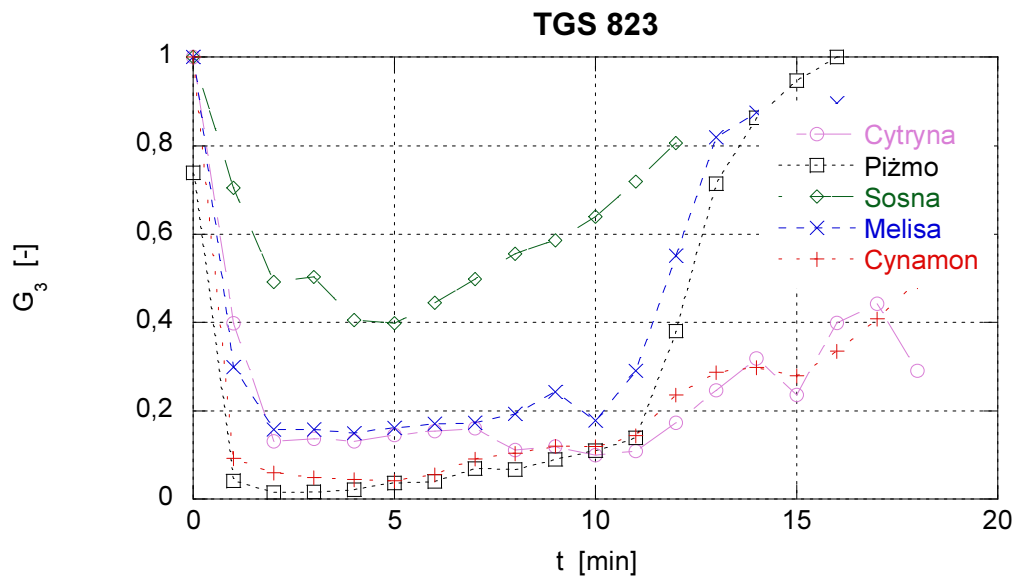
przypadków utrzymywanie się na ustalonym poziomie, charakterystycznym dla danego zapachu. Można sądzić, że ta wartość odpowiada stanowi nasycenia czujnika, przy którym zwiększanie intensywności emitowanego zapachu nie powoduje już dalszej zmiany wartości G_3 . Takie zachowanie pozwala na podstawie minimalnej wartości G_3 wykrywać jaki zapach jest emitowany, co w podanym przypadku nie jest potrzebne, ponieważ o wyborze emitowanego zapachu decyduje program sterujący urządzeniem (rys. 5.7).



Rys. 6.6. Zależność parametru G_3 wyznaczanego na podstawie pomiarów czujnikiem typu TGS 2600 podczas emisji zapachów wybranych olejków stosowanych w aromaterapii



Rys. 6.7. Zależność parametru G_3 wyznaczanego na podstawie pomiarów czujnikiem TGS 2602 podczas emisji zapachów wybranych olejków stosowanych w aromaterapii



Rys. 6.8. Zależność parametru G_3 wyznaczonego na podstawie pomiarów czujnikiem typu TGS 823 podczas emisji zapachów wybranych olejków stosowanych w aromaterapii

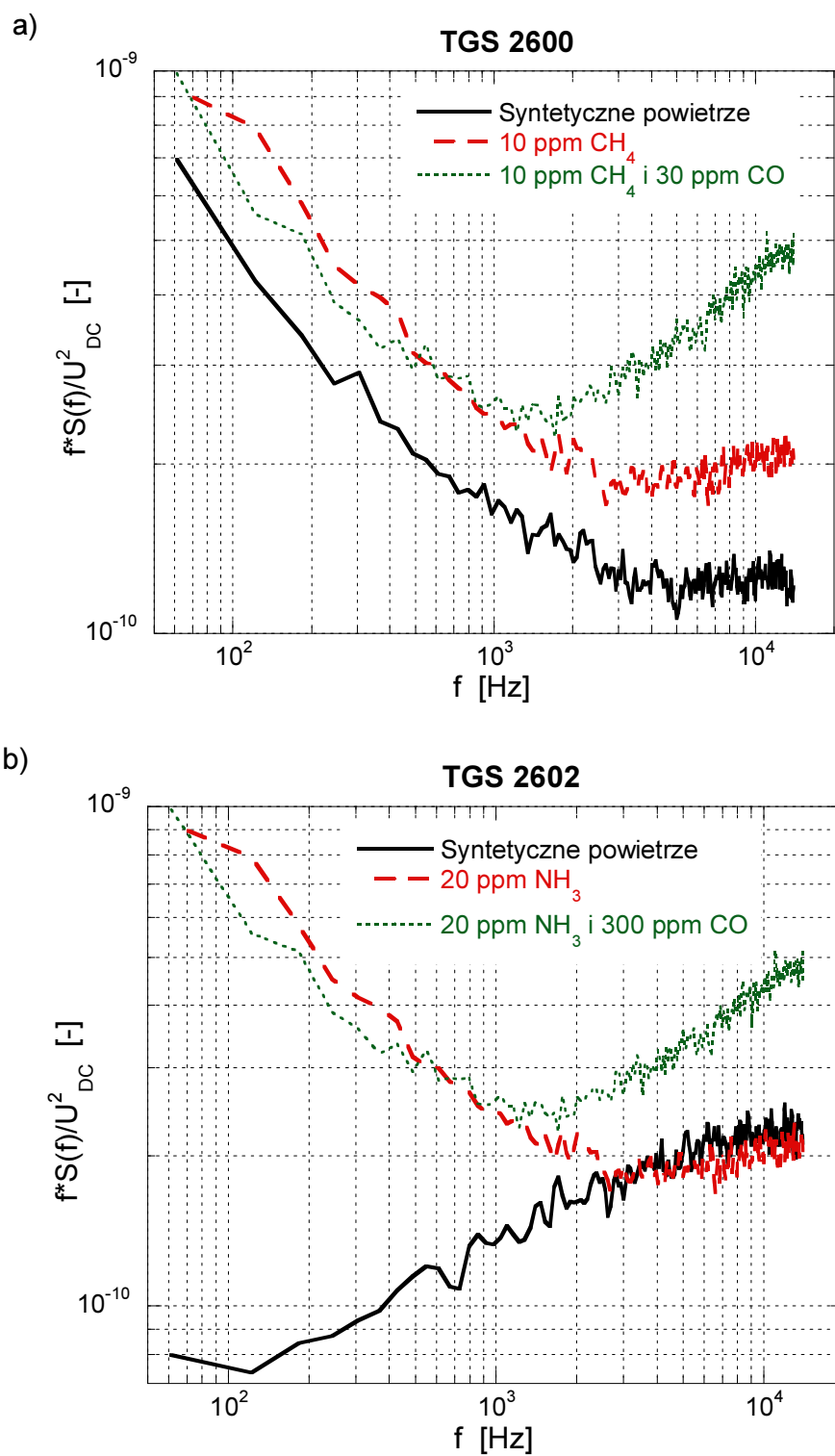
Zaproponowana metoda, w porównaniu z wynikami pomiarów tylko rezystancji R_s , pozwala istotnie zwiększyć czułość detekcji zapachu. Ponadto, parametr G_3 można wyznaczyć w podobny sposób, jak w zaprezentowanej w rozdz. 6.2 rozprawy metodzie wykrywania NH_3 oraz H_2S , za pomocą niewielkiej liczby obliczeń, stosując do tego celu tani układ mikrokontrolera. Warto dodać, że czas pomiaru, zgodnie z metodą wykorzystującą pomiary szumów m.c., wynosił około 3 s i może być nawet nieco krótszy przy przyjęciu większej częstotliwości próbkowania rejestrowanych fluktuacji napięcia, niż dla przytoczonych w pracy wyników badań. Uzyskane wyniki dowiodły drugiej tezy pracy, że analiza zjawisk fluktuacyjnych w czujniku pozwala zwiększyć skuteczność kontroli emisji zapachów olejków eterycznych.

6.4. Detekcja gazów przy modulacji temperatury pracy czujnika

Na podstawie szczegółowych wyników pomiarów szumów typu $1/f$ oraz zmian rezystancji stałoprądowej czujników gazów przy skokowej zmianie napięcia zasilania grzałki, opisanych szczegółowo w rozdziale 5.6 rozprawy, zaproponowano do przeprowadzenia detekcji gazów dla uzyskanych wyników pomiarów kilka różnych parametrów. Zgodnie z rozpatrywanym modelem szumów podczas procesów zachodzących w warstwie gazoczułej (rozdział 2.3) do detekcji można wykorzystać wartość częstotliwości f oraz iloczynu $f \cdot S_u(f) / (U_{DC})^2$ których przebieg posiada lokalne ekstremum – w badanych przypadkach

minimum $\{f_{\min}; f_{\min} \cdot S_u(f_{\min}) / (U_{DC})^2\}$ (rys. 6.9), charakterystyczne dla składu atmosfery w jakiej umieszczono czujnik, według opisu z rozdziału 4.4. Nie obserwowano istotnych różnic w wynikach wartości $S_u(f) / (U_{DC})^2$ przy obu stosowanych napięciach grzałki, więc do detekcji przyjęto dane uzyskane tylko dla $U_G = 5$ V. Podobnie, dla przebiegów zmian unormowanej wartości rezystancji stałoprądowej R_s/R_0 czujnika można wyznaczyć wartości w momencie $t = 0$, gdy zmieniano skokowo napięcie grzałki oraz po odpowiednio długim czasie, gdy ustaliły się warunki pracy dla nowej wartości napięcia U_G . Wyznaczone w ten sposób parametry zamieszczono w tab. 6.1 dla czujnika TGS 2600 oraz w tab. 6.2 dla czujnika TGS 2602, gdy napięcie U_G zmieniano z 4,7 V na 5 V. W przypadku czujnika TGS 2600 podano jako parametr także wartość minimalną $(R_s/R_0)_{\min}$ jaka występowała dla tego typu czujnika oraz czas t_{\min} , po upływie którego obserwowano wystąpienie podanego minimum (rys. 5.22, rys. 5.23).

Wyszczególnione wyżej parametry dla każdego z badanych czujników wyznaczono przy trzech różnych składach atmosfery otaczającej czujnik (tab. 6.1, tab. 6.2). W skład atmosfery wchodziły podczas tego samego pomiaru nawet dwa różne gazy. Taki stan odpowiada sytuacji, która występuje bardzo często w praktyce, gdy jednemu z wykrywanych gazów towarzyszą inne gazy, powodując problemy ze skuteczną detekcją właściwego gazu. Ze względu na ograniczenia aparatury stosowanej do wytwarzania mieszaniny gazów kalibracyjnych nie można było w badaniach uzyskać mieszanin o dowolnej koncentracji użytych gazów. Jednak już tylko na podstawie prezentowanych rezultatów widać, że zastosowanie pomiarów szumów oznacza możliwość wyznaczenia wartości dodatkowych parametrów (np. f_{\min} oraz iloczynu $f_{\min} \cdot S_u(f_{\min}) / (U_{DC})^2$), które zmieniają się w sposób charakterystyczny dla poszczególnych przebadanych składów atmosfery. To pozwala sądzić, że stosując wymienione na początku bieżącego rozdziału algorytmy (np. PCA lub SVM) można będzie zaproponować kryterium, które pozwoli na detekcję poszczególnych gazów pojedynczym czujnikiem. Takie rozwiązanie jest atrakcyjne, jednak ze względu na dużą złożoność obliczeniową proponowanych algorytmów nie może być zastosowane w przypadku popularnych układów detekcji, wykorzystujących tanie mikrokontrolery. Jednak nawet w takim przypadku można proponować uproszczone rozwiązanie. Przykładowo, dla czujnika TGS 2600 zaobserwowano, że wartości R_s/R_0 wyznaczone w różnych momentach czasu (tab. 6.1) nie zmieniają się znacząco, gdy w atmosferze otaczającej czujnik występował poza metanem (CH_4) także tlenek węgla (CO). Takie zachowanie oznacza, że stężenie CH_4 można określać tylko na podstawie pomiarów R_s/R_0 , niezależnie od wystąpienia w atmosferze otaczającej czujnik dodatkowo CO .



Rys. 6.9. Iloczyn częstotliwości f i gęstości widmowej mocy $S_u(f)$ fluktuacji napięcia $u(t)$ obserwowanych na zaciskach czujnika gazów, unormowanej do kwadratu napięcia U_{DC} jego polaryzacji w atmosferze o różnym składzie i przy napięciu grzania $U_G = 5$ V dla czujnika typu: a) TGS 2600, b) TGS 2602

Tab. 6.1. Wybrane parametry szumów m.cz. dla napięcia grzania $U_G = 5$ V (rys. 6.9a) oraz parametry zmian rezystancji R_s czujnika typu TGS 2600 przy zmianie napięcia grzania U_G z 4,7 V na 5 V dla różnych składów atmosfery według danych z rys. 5.22 oraz rys. 5.23; R_0 – rezystancja czujnika w atmosferze syntetycznego powietrza i dla $U_G = 5$ V, t_{\min} – czas po którym wartość R_s/R_0 osiąga lokalne minimum po skokowej zmianie napięcia U_G

Skład atmosfery	f_{\min} [Hz]	$f_{\min} S_u(f_{\min})/(U_{DC})^2$	$R_s/R_0 _{t=0}$	$(R_s/R_0)_{\min}$	$R_s/R_0 _{t=\infty}$	t_{\min} [s]
Syntetyczne powietrze	500	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0,94	0,82	0,98	5
10 ppm CH ₄	300	$1,9 \cdot 10^{-10}$	0,2	0,18	0,19	4
10 pm CH ₄ + 30 ppm CO	160	$2,3 \cdot 10^{-10}$	0,2	0,19	0,205	4

Tab. 6.2. Wybrane parametry szumów dla napięcia grzania $U_G = 5$ V (rys. 6.9b) oraz parametry zmian rezystancji R_s czujnika typu TGS 2602 przy zmianie U_G z 4,7 V na 5 V dla składu atmosfery według danych z rys. 5.24 oraz rys. 5.25; R_0 – rezystancja czujnika w atmosferze syntetycznego powietrza i dla $U_G = 5$ V

Skład atmosfery	f_{\min} [Hz]	$f_{\min} S_u(f_{\min})/(U_{DC})^2$	$R_s/R_0 _{t=0}$	$R_s/R_0 _{t=\infty}$
Syntetyczne powietrze	120	$7,5 \cdot 10^{-11}$	1,18	1,03
20 ppm NH ₃	250	$1,8 \cdot 10^{-10}$	0,69	0,82
20 ppm NH ₃ + 300 ppm CO	150	$2,5 \cdot 10^{-10}$	0,814	0,68

W przypadku czujnika typu TGS 2602 zmieniły się wszystkie rozpatrywane parametry dla badanych składów atmosfery (tab. 6.2). To oznacza, że posiadając odpowiednią liczbę pomiarów przy różnych koncentracjach obu, wchodzących w skład atmosfery czujnika, gazów oraz stosując bardziej złożony algorytm, istnieje możliwość określenia niezależnie koncentracji każdego z dwóch składników mieszaniny za pomocą pomiarów tylko jednym czujnikiem.

Dodatkowo zaproponowano dwa nowe wskaźniki G_4 i G_5 , które uwzględniają zarówno rezystancję stałoprądową czujnika, przy zmianie napięcia grzałki, jak również intensywność jej fluktuacji obserwowanych przy ustalonym napięciu grzałki. Obydwa zaproponowane wskaźniki bazują na bezwymiarowym parametrze G_2 , zdefiniowanym jako suma iloczynów częstotliwości i odpowiadającej jej gęstości widmowej mocy unormowanej do kwadratu napięcia polaryzacji czujnika według (6.3).

Parametr G_2 zależy od przebiegu gęstości widmowej mocy mierzonych fluktuacji. Stosując go w połączeniu z rezystancją stałoprądową czujnika, przy zmianie temperatury

grzałki, można wyznaczyć wartości parametrów G_4 oraz G_5 jako liniową kombinację wymienionych wyżej wielkości:

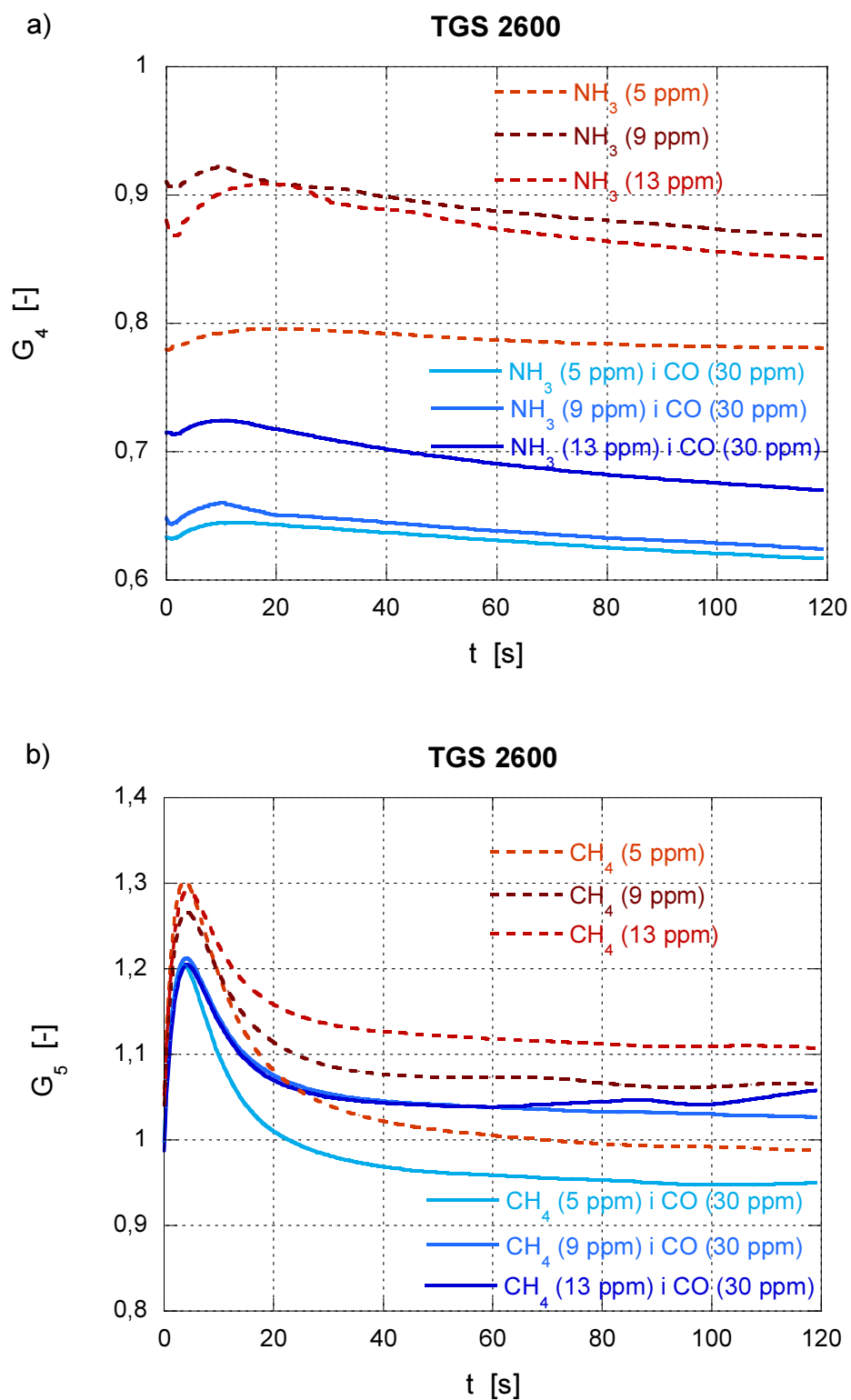
$$G_4 = \frac{R_{s(5V \rightarrow 4,7V)}}{R_{s(s.a.)}} \cdot \frac{G_{2(5V)}}{G_{2(s.a.)}} \cdot \frac{R_{s(4,7V \rightarrow 5V)}}{R_{s(s.a.)}} \cdot \frac{G_{2(4,7V)}}{G_{2(s.a.)}} \quad (6.5)$$

$$G_5 = \frac{R_{s(5V \rightarrow 4,7V)}}{R_{s(4,7V \rightarrow 5V)}} \cdot \frac{G_{2(5V)}}{G_{2(4,7V)}} \quad (6.6)$$

gdzie $R_{s(5V \rightarrow 4,7V)}$ – rezystancja czujnika po skokowej zmianie napięcia U_G z 5 V na 4,7 V, $R_{s(4,7V \rightarrow 5V)}$ – rezystancja czujnika po skokowej zmianie U_G z 4,7 V na 5 V, $R_{s(s.a.)}$ – rezystancja czujnika umieszczonego w atmosferze syntetycznego powietrza przy napięciu $U_G = 5$ V, $G_{2(5V)}$ – parametr G_2 wyznaczony dla $U_G = 5$ V, $G_{2(4,7V)}$ – parametr G_2 wyznaczony dla $U_G = 4,7$ V, $G_{2(s.a.)}$ – parametr G_2 wyznaczony dla czujnika umieszczonego w atmosferze syntetycznego powietrza przy $U_G = 5$ V.

Parametr G_4 pozwala na odróżnienie dwóch sytuacji, w których atmosfera otoczenia czujnika składa się tylko z amoniaku od sytuacji, w której atmosfera otoczenia czujnika składa się z mieszaniny amoniaku i tlenku węgla (rys. 6.10a). Zauważalna jest wyraźna granica między położeniem krzywych odpowiadających różnym składom atmosfery ($G_4 \cong 0,75$).

Drugi proponowany wskaźnik G_5 (rys. 6.10b) może być zastosowany do rozróżnienia przypadków, gdy atmosfera otaczająca czujnik składa się tylko z metanu (CH_4) lub z mieszaniny metanu i tlenku węgla (CO). Wartości G_5 , jak również położenie jego maksimum, pozwalają na odróżnienie między dwoma podanymi mieszaninami gazów, chociaż różnice są mniej wyraźne, niż w przypadku opisanym powyżej [50].



Rys. 6.10. Zmiany parametrów G_4 oraz G_5 wyznaczonych dla czujnika typu TGS 2600 umieszczonego w atmosferze: a) amoniaku (NH_3), b) mieszaniny amoniaku i tlenku węgla (CO)

6.5. Podsumowanie

W rozdziale szóstym przedstawiono szczegółowo kilka różnych metod detekcji wybranych gazów lub ich mieszanin, wykorzystując równoległe pomiary rezystancji stałoprądowej czujnika oraz pomiary szumów typu $1/f$. Proponowane metody detekcji podzielono na trzy odrębne przypadki. W każdym z opisanych przypadków zwrócono uwagę na złożoność obliczeniową stosowanych metod. W szczególności proponowano metody o możliwie jak najmniejszej liczbie niezbędnych obliczeń, aby mogły być stosowane w tanich układach detekcji, wykonujących wszelkie operacje matematyczne za pomocą prostego układu mikrokontrolera. Zaproponowano także sposób parametryzacji wyników pomiarów szumów oraz zmian rezystancji stałoprądowej czujnika przy modulacji temperatury jego pracy, co potencjalnie pozwoli na zastosowanie bardziej zaawansowanych algorytmów detekcji, wymagających złożonych obliczeń.

W pierwszym z opisywanych przypadków zaproponowano wykorzystać wartości $S_u(f)/S_0$ (rys. 6.2). Te wartości pozwalają na identyfikację za pomocą pojedynczego czujnika gazów występowania jednego z dwóch różnych gazów toksycznych (NH_3 lub H_2S) w atmosferze wokół czujnika. Jednoczesny pomiar rezystancji stałoprądowej R_s czujnika pozwala wyznaczyć koncentrację zidentyfikowanego gazu.

W drugim przypadku, przy określaniu intensywności emitowanych podczas aromaterapii zapachów olejków eterycznych, zaproponowano wykorzystać pomiary szumów typu $1/f$, aby zwiększyć czułość detekcji, szczególnie przy małych intensywnościach tych zapachów. Dzięki temu można bardziej precyzyjnie kontrolować emisję zapachów i uzyskać większą powtarzalność warunków podczas kolejnych seansów aromaterapii.

W trzecim opisywanym przypadku, gdy stosowano modulację temperatury pracy czujnika, zaproponowano zbiór parametrów charakteryzujących obserwowane szумы typu $1/f$ oraz zmiany rezystancji stałoprądowej czujnika, co pozwala na wykrywanie obecności dwóch różnych gazów tylko jednym czujnikiem. Zaproponowano dwa nowe parametry G_4 oraz G_5 , które pozwalają określić skład atmosfery otaczającej czujnik dla przebadanych przypadków mieszanin dwóch gazów o określonej koncentracji. Do bardziej szczegółowej analizy wydaje się jednak niezbędnym zastosowanie bardziej złożonego algorytmu, co wymaga dodatkowych pomiarów (przy różnych koncentracjach obu gazów wchodzących w skład atmosfery wokół czujnika). Te pomiary, ze względu na ograniczenia dostępnej aparatury pomiarowej, nie zostały dotychczas przeprowadzone.

7. Wnioski końcowe

Rezystancyjne czujniki gazów są obecnie powszechnie stosowane w układach detekcji gazów. Są względnie niezawodne i relatywnie tanie. Ich największą wadą jest niewielka selektywność detekcji różnych gazów oraz ograniczona czułość, co znacząco zmniejsza ich skuteczność. Dlatego, ze względów praktycznych są bardzo pożądane metody prowadzące do wzrostu selektywności i czułości tego typu czujników. Dodatkowo, wzrost selektywności pojedynczego czujnika pozwala identyfikować więcej różnych gazów i ich mieszanin, gdy w urządzeniu do detekcji stosujemy matrycę o zadanej liczbie czujników. Z podanych wyżej względów zaproponowanie nowej metody detekcji gazów na podstawie analizy szumów typu $1/f$ w rezystancyjnych czujnikach gazów jest bardzo atrakcyjne.

Zasadniczym celem pracy było określenie parametrów i charakterystyk szumów m. cz. w rezystancyjnych czujnikach gazów oraz warunków ich pomiarów w celu poprawy czułości i selektywności detekcji wybranych gazów i ich mieszanin. Podany cel pracy został osiągnięty przez zaproponowanie takich metod analizy obserwowanych szumów, które będą mogły być wdrożone w przenośnych układach detekcji, bez konieczności stosowania bardzo złożonych metod obliczeniowych. Proponowane metody powinny przyczynić się do poprawy standardu oraz jakości życia, przez możliwość skuteczniejszego wykrywania wybranych gazów toksycznych oraz oceny stanu atmosfery otoczenia człowieka.

W pracy postawiono trzy główne tezy:

1. pomiary wartości skutecznej fluktuacji napięcia na zaciskach spolaryzowanego czujnika oraz jego rezystancji stałoprądowej pozwalają na detekcję jednym czujnikiem dwóch gazów, np. NH_3 i H_2S ,
2. analiza zjawisk fluktuacyjnych w czujniku pozwala zwiększyć skuteczność kontroli emisji zapachów olejków eterycznych, stosowanych w aromaterapii,
3. pomiary szumów typu $1/f$ oraz zmian rezystancji stałoprądowej przy modulacji temperatury pracy czujnika pozwalają uzyskać dodatkową informację, prowadzącą do skuteczniejszej detekcji występowania w atmosferze otaczającej czujnik kilku gazów.

Podane tezy zostały w pracy udowodnione na podstawie uzyskanych wyników pomiarów szumów typu $1/f$ w wybranych czujnikach gazów, a następnie zaproponowanych metod detekcji gazów dla poszczególnych prezentowanych wyników badań.

W pracy, po określeniu celu i tezy pracy, przedstawiono budowę rezystancyjnych czujników gazów (rozdział drugi) a następnie scharakteryzowano układy jakie stosowano do pomiarów sygnałów losowych w tego typu czujnikach (rozdział trzeci). Kolejny, czwarty rozdział poświęcono prezentacji metod analizy sygnałów losowych stacjonarnych, ze szczególnym uwzględnieniem ich złożoności obliczeniowej oraz czasu pomiarów, niezbędnego do uzyskania parametrów i funkcji badanych szumów o odpowiednio małym błędzie losowym.

W piątym rozdziale pracy przedstawiono w poszczególnych podpunktach wyniki przeprowadzonych badań eksperymentalnych, odpowiadających wykrywaniu siarkowodoru i amoniaku (rozdział 5.2), zapachów olejków eterycznych (rozdział 5.3) oraz mieszanin wybranych gazów z wykorzystaniem zmian temperatury warstwy gazoczułej (rozdział 5.6). Dodatkowo, w piątym rozdziale załączono wyniki badań wpływu promieniowania UV na właściwości prototypowego czujnika z warstwy TiO_2 (rozdział 5.4) oraz porównanie wyników pomiarów szumów w czujnikach rezystancyjnych z pomiarami fluktuacji częstotliwości drgań czujników gazów zbudowanych na bazie rezonatorów kwarcowych (rozdział 5.5).

Szósty rozdział pracy zawiera propozycje metod detekcji wybranych gazów, jakie zostały opracowane na podstawie analizy pomiarów szumów m.cz. oraz rezystancji stałoprądowej, opisanych szczegółowo w poprzednim rozdziale rozprawy. Na wstępie rozdziału scharakteryzowano wybrane algorytmy stosowane do detekcji gazów za pomocą rezystancyjnych czujników gazów, w szczególności uwzględniając zakres obliczeń niezbędny do ich realizacji. W kolejnych punktach tego rozdziału zaproponowano nowe parametry.

Wyniki prezentowane w rozdziale 6.2 potwierdziły pierwszą tezę pracy o możliwości wykrywania NH_3 i H_2S tylko jednym czujnikiem. Stwierdzono, że mierzona gęstość widmowa mocy fluktuacji napięcia $S_u(f)$ na zaciskach czujnika typu TGS 825 lub TGS 826 jest kilka razy większa (rys. 6.2), gdy czujnik jest umieszczony w atmosferze siarkowodoru niż amoniaku już przy stężeniach powyżej 5 ppm. To pozwala jednoznacznie określić który z podanych wyżej dwóch gazów znajduje się w atmosferze otaczającej czujnik.

W rozdziale 6.3 wykazano słuszność drugiej tezy pracy o zwiększeniu czułości detekcji olejków zapachowych za pomocą nowego parametru. W przypadku zaproponowanego parametru G_3 , wyznaczanego na podstawie pomiarów rezystancji czujnika R_s i fluktuacji

napięcia na jego zaciskach według równania (6.4), obserwowano w trakcie emisji tego samego zapachu kilka razy większe względne zmiany wartości G_3 niż dla rezystancji R_s .

W rozdziale 6.4 zaproponowano zestaw kilku parametrów (tab. 6.1, tab. 6.2), który pozwala wykryć w atmosferze czujnika obecność jednocześnie przynajmniej dwóch wybranych w prowadzonych badaniach gazów, co potwierdza trzecią tezę rozprawy. Takim parametrem, wyznaczanym na podstawie pomiarów szumów m. cz. jest minimum iloczynu $f \cdot S_u(f) / (U_{DC})^2$ (rys. 6.9), przyjmującego różne wartości dla zadanych w badaniach składach atmosfery otaczającej czujnik.

Do rozprawy dołączono także dwa dodatki. W dodatku A opisano sposób przygotowania czujników gazów z cienkiej warstwy nanocząstek TiO_2 , których właściwości można modulować oświetlając warstwę gazoczułą promieniowaniem UV. W dodatku B przedstawiono szczegóły techniczne układu do pomiarów szumów m.cz. w czujnikach gazów.

Podsumowując, udokumentowanym efektem przeprowadzonych badań jest:

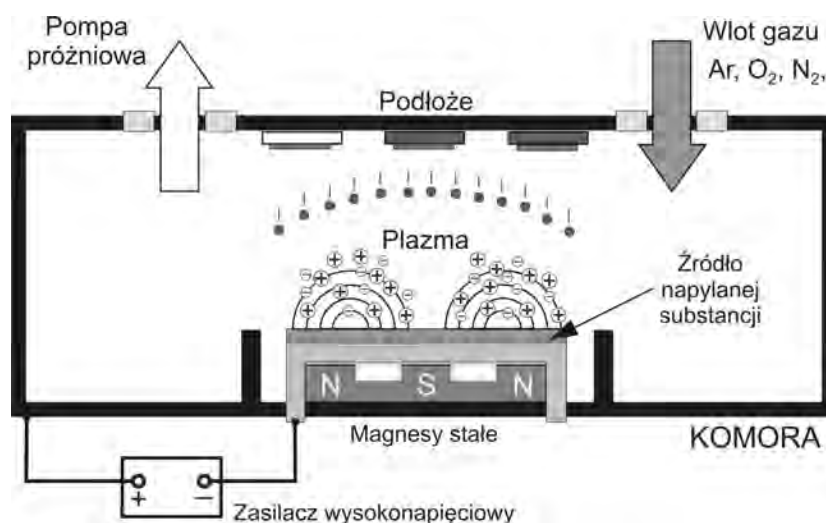
- opracowanie dwóch zgłoszeń patentowych,
- wygłoszenie i opublikowanie siedmiu artykułów w materiałach konferencyjnych lub zeszytach naukowych,
- opracowanie rozdziału książki,
- opublikowanie trzech artykułów w czasopismach wyróżnionych w JCR, o sumarycznym wskaźniku *impact factor* równym 4,2.

W następstwie przeprowadzonych prac badawczych i analiz otrzymanych wyników, autor rozprawy uważa, że prowadzone prace warto kontynuować w kilku kierunkach. Do najważniejszych należy zaliczyć:

- badania sygnałów losowych w czujnikach wykonanych z cienkich i jednorodnych warstw nanocząstek, w tym z zewnętrznym pobudzeniem (np. oświetlenie promieniowaniem UV),
- zastosowanie złożonych obliczeniowo, nieliniowych algorytmów detekcji (np. maszyny wektorów nośnych – SVM) przy identyfikacji mieszanin gazów.

Dodatek A. Sposób wytwarzania czujników z nanocząstek TiO_2

W pracy wykorzystano prototypowe czujniki gazów wykonane z warstwy nanocząstek tlenku tytanu (TiO_2) w ramach współpracy z Nanoparticle Angstrom Laboratory, Uppsala University w Szwecji. Czujniki wykonano za pomocą osadzania z fazy gazowej cienkiej warstwy cząstek na podłożu ceramicznym w warunkach wysokiej próżni (ang. DC magnetron sputtering). Do tego celu zastosowano system Balzers UTT 400, przedstawiony szczegółowo w literaturze [56]. Zasadę działania systemu przedstawiono na rys. A.1. Napyłanie warstwy odbywa się w atmosferze bliskiej próżni (aby zapewnić odpowiednio długą drogę swobodną cząsteczek gazu), przy zapewnieniu przepływu niewielkiej ilości dodatkowych gazów (argonu, tlenu lub azotu). Fazę gazową tytanu uzyskiwano za pomocą przepływu prądu stałego pod wpływem dużego napięcia w polu magnetycznym wytwarzanym przez stały magnes. Emitowane cząstki były osadzane na podłożu ceramicznym, umieszczonym po przeciwnej stronie niż źródło nanoszonej warstwy.



Rys. A.1. Schemat działania układu wykorzystanego do wytworzenia warstwy nanocząstek TiO_2 w prototypowych czujnikach gazów

Podczas procesu wytwarzania czujników stosowano dwa źródła cząstek Ti, w postaci metalicznych krążków o czystości 99,99% i średnicy 51 mm oraz grubości 5,6 mm. Początkowo w systemie ustalano próżnię ($\sim 10^{-7}$ Tr) za pomocą systemu pomp i dokonywano wstępnej emisji cząstek w atmosferze argonu przez 10 min., aby usunąć z układu wszelkie

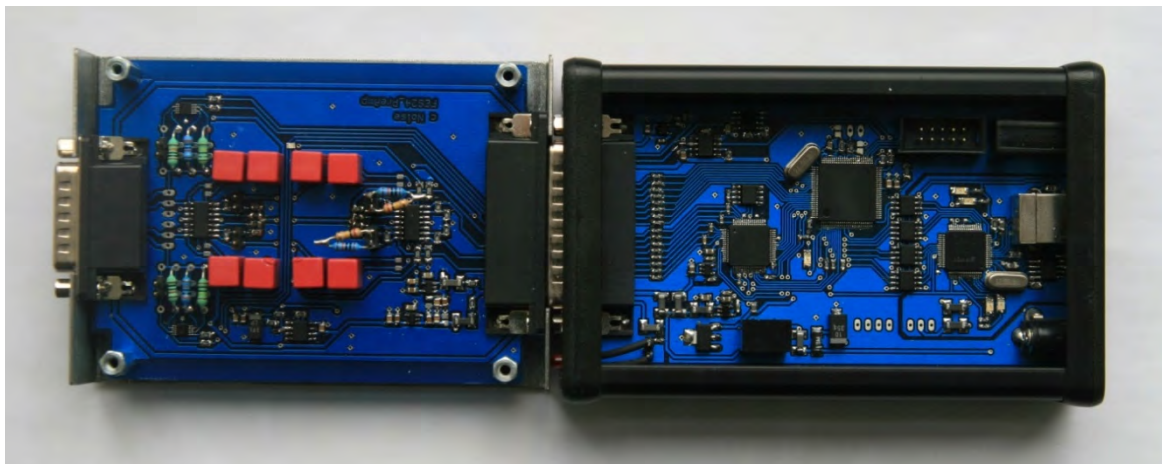
tlenki i ewentualne inne zanieczyszczenia ze źródła Ti. W następnym kroku ustalano przepływ mieszanki czystego tlenu (99,998%) i argonu (99,998%) o stosunku O_2/Ar równym 0,072. Podczas tego procesu utrzymywano stałe ciśnienie w systemie równe 40 mTr. Plazma była generowana przy zapewnieniu przepływu stałego prądu 750 mA. Do napyłania wykorzystano gotowe podłoża ceramiczne z wcześniej naniesionymi dwiema złotymi elektrodami odseparowanymi szczeliną o szerokości 0,2 mm. Po drugiej stronie podłoża był wcześniej naniesiony platynowy grzejnik, wykorzystywany do zmian temperatury pracy czujnika. Następnie przygotowane warstwy były wygrzewane w atmosferze powietrza w piecu przez 4,5 h w temperaturze 450°C, a następnie przez 1h w temperaturze 500°C.

Czujniki przygotowane w podany sposób charakteryzowały się grubością warstwy równą 2,7 μm , co ustalono za pomocą profilometru Tencor Alpha-Step. Średnicę cząstek TiO_2 wytworzonych w opisany wyżej sposób określono za pomocą dyfraktometru Siemens D5000, stosując formułę Scherrer'a, jako równą 15,8 nm (po wygrzaniu tylko w temperaturze 450°C), która rosła do 17,8 nm po kolejnym etapie wygrzewania w podwyższonej temperaturze (500°C) [16, 94].

Dodatek B. System do pomiarów szumów typu $1/f$ w czujnikach gazów

W pracy, do przeprowadzenia części pomiarów szumów m.cz. wykorzystano układ pomiarowy opracowany i zrealizowany we współpracy z Zespołem badawczym z Szeged University na Węgrzech. Możliwości pomiarowe tego układu, wykonanego w Zespole prof. Zoltána Gingl'a, uwzględniają doświadczenia zdobyte podczas dotychczasowych pomiarów (np. określenie pasma pomiarów szumów m.cz., zakresu stosowanego wzmocnienia napięciowego) i pozwalają na rejestrację fluktuacji napięcia na zaciskach czujnika oraz sterowanie jego temperaturą pracy i napięciem polaryzacji. Tak przygotowany układ może być potencjalnie odrębnym urządzeniem stosowanym do detekcji różnych gazów.

Wykorzystywany układ składa się z układu akwizycji danych oraz modułu kondycjonowania sygnału napięcia panującego na czujniku [69]. Cały układ komunikuje się z komputerem PC za pomocą interfejsu USB. Pomiar kontrolowany jest za pomocą opracowanego przyrządu wirtualnego w oprogramowaniu LabVIEW, według potrzeb wynikających z zakresu przygotowanej rozprawy doktorskiej.



Rys. B.1. Zdjęcie układu do pomiarów szumów w rezystancyjnych czujnikach gazów: modułu akwizycji (prawy) i modułu kondycjonowania (lewy)

Część układu przedstawiono na rys. B.1. Układ akwizycji danych może być użyty w standardowych urządzeniach pomiarowych, próbujących napięcie występujące na zaciskach różnego typu czujników. Urządzenie zostało wyposażone w układ scalony pozwalający na konwersję urządzenia USB na wirtualny port szeregowy lub równoległy

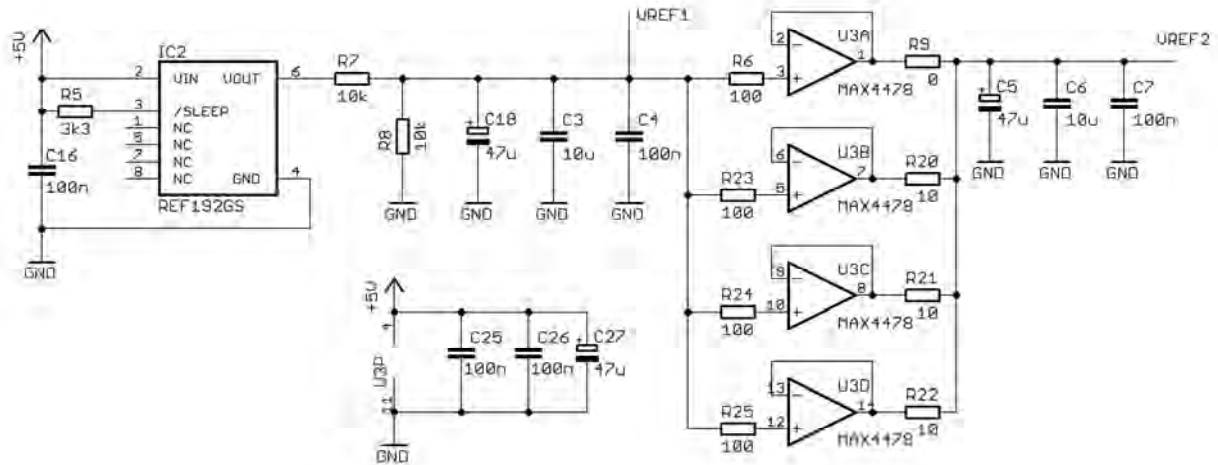
(w bieżącym rozwiązaniu wykorzystano port szeregowy) [95], co pozwala na sprawną łączność z komputerem PC. Komunikacja odbywa się w standardzie USB 2.0, z prędkością 6 Mb/s. Całe urządzenie kontrolowane jest za pomocą mikrokontrolera C8051F120 firmy Silcon Labs [67]. Aby modulować temperaturę czujnika zastosowano przetworniki cyfrowo-analogowe, w które wyposażony jest zastosowany mikrokontroler. Pozwala to regulować napięcie grzałki w zakresie 0÷5 V przy maksymalnym prądzie równym 100 mA. Dodatkowo, ten układ został wyposażony w zewnętrzny przetwornik analogowo-cyfrowy charakteryzujący się 24-bitową rozdzielczością i częstotliwością próbkowania do 90 kHz oraz stosunkiem sygnału do szumu około 111 dB [76]. Ten przetwornik jest wykorzystywany do pomiarów napięcia na zaciskach czujnika.

Dodatkowy moduł kondycjonowania sygnału (rys. B.1) zawiera układ wzmacniacza oraz układ służący do wytwarzania napięcia odniesienia. Tor analogowy tego układu przedstawiono na rys. B.2. Napięcie referencyjne, o wartości 2,5 V, jest generowane w układzie Analog Devices (REF192GS), charakteryzującym się bardzo dużą dokładnością (± 2 mV) oraz bardzo małym współczynnikiem zmian powodowanych temperaturą. Zastosowany układ jest często wykorzystywany w przenośnych układach pomiarowych ze względu na mały pobór mocy [96]. W celu poprawy parametrów sygnału wyjściowego VOUT z układu stabilizatora zastosowano filtrację, przez układ RC równoległego połączenia kondensatorów oraz rezystorów, na wyjściu którego uzyskano sygnał VREF1 (rys. B.2). Dodatkowo, w celu uzyskania drugiego napięcia odniesienia VREF2 o dużej stabilności i odpowiedniej wydajności prądowej zastosowano wcześniej bufor składający się z czterech równolegle połączonych wzmacniaczy operacyjnych, co powoduje zmniejszenie intensywności szumów o połowę. Na wyjściu wymienionych buforów zastosowano ponownie baterię kondensatorów tłumiących składowe losowe jakie mogłyby wystąpić w układzie.

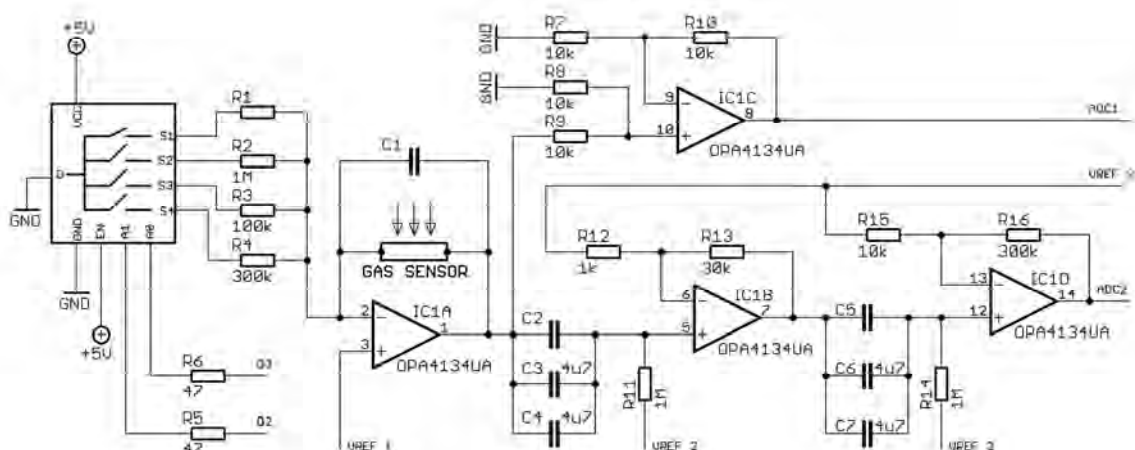
Układ wzmacniacza stosowanego do ustalenia napięcia panującego na zaciskach czujnika gazu przedstawiono na rys. B.3. Prąd płynący przez czujnik dobierany jest za pomocą klucza analogowego. Zastosowane wartości rezystancji pozwalają dobrać następujące prądy: 12,5 μ A, 4,16 μ A lub 1,25 μ A. Dodatkowo, można zastosować określoną przez użytkownika rezystancję (R_1 – rys. B.3), co pozwala na swobodny dobór prądu płynącego przez czujnik, w zależności od jego rezystancji stałoprądowej. Napięcie na wyjściu układu IC1A (rys. B.3) wynosi:

$$U = I \cdot R_s \quad (\text{B.1})$$

gdzie R_s – rezystancja czujnika, I – prąd płynący przez czujnik (dobierany za pomocą klucza analogowego). Tak wyznaczone napięcie jest następnie buforowane i dołączane na wejście przetwornika analogowo-cyfrowego (ADC1 – rys. B.3).



Rys. B.2. Schemat układu do generacji napięć odniesienia VREF1 i VREF2



Rys. B.3. Tor kondycjonowania napięcia na zaciskach czujników gazów

Dodatkowo, to samo napięcie jest przekazywane na wejście dwóch szeregowo połączonych wzmacniaczy operacyjnych. Z sygnału wejściowego filtruje się składową stałą za pomocą filtru górnoprzepustowego RC. Wzmocnienie układu jest ustalane za pomocą wartości rezystancji R13 oraz R16 i dla przytoczonej konfiguracji (rys. B.3) wynosi 900 V/V. Wzmocnione napięcie zmienne obserwowane na zaciskach czujnika gazów jest doprowadzane na wejście przetwornika analogowo-cyfrowego. Masą analogową

przetwornika jest napięcie VREF2, wynoszące 2,5 V. Obydwa napięcia ADC1 oraz ADC2 są próbkowane względem wartości napięcia VREF2 równego 2,5 V.

Sterowanie całym urządzeniem odbywa się za pomocą interfejsu użytkownika, przygotowanego jako przyrząd wirtualny w środowisku programu LabVIEW. Program sterujący składa się z panelu (ang. Front Panel), pełniącego rolę płyty czołowej wirtualnego przyrządu pomiarowego, oraz diagramu (ang. Block Diagram), który jest graficznym zapisem kodu programu.



Rys. B.4. Panel czołowy przyrządu wirtualnego opracowanego w środowisku LabVIEW kontrolującego układ do pomiarów szumów w rezystancyjnych czujnikach gazów – widok podglądu rejestrowanych przebiegów czasowych

Na rys. B.4 przedstawiono fragment panelu czołowego opracowanego przyrządu wirtualnego, za pomocą którego można oglądać także rejestrowane przebiegi czasowe. Komunikacja z urządzeniem odbywa się za pomocą interfejsu szeregowego. Do urządzenia wysyłane są komendy, które wymuszają zadaną akcję. Tak przygotowany przyrząd wirtualny odczytuje dane wysyłane przez urządzenie i zapisuje je do pliku lub pomocniczo prezentuje na panelu czołowym, co jest przydatne przy wstępnej ocenie prawidłowości prowadzonych pomiarów. Dzięki takiemu rozwiązaniu można na bieżąco korygować wybrane parametry czujnika. Programy zaprojektowane w środowisku LabVIEW są łatwe do modyfikowania. Dlatego przedstawiony przyrząd wirtualny można wzbogacić także o bardziej złożone algorytmy detekcji.

8. Literatura

1. Aleixandre M., Sayago I., Horrillo M.C., Fernández M.J., Arés L., Garcia M., Santos J.P., Gutiérrez J.: *Analysis of neural networks and analysis of feature selection with genetic algorithm to discriminate among pollutant gas*. Sensors & Actuators B, 103, 1–2, s. 122–128 (2004).
 2. Applications notes for Taguchi Gas Sensors, Figaro USA Inc.: www.figarosensor.com.
 3. Bachora Ł., **Kotarski M.**, Józwiak K., Smulko J.: *Dwa zastosowania procesorów sygnałowych w układach przetwarzania i akwizycji danych*. Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej, nr 25, s. 13–16 (2008).
 4. Bai H., Shi G.I.: *Gas sensors based on conducting polymers*. Sensors, 7, s. 267–307 (2007).
 5. Bartlett, M.S.: *Smoothing periodograms from time-series with continuous spectra*. Nature, 161, s. 686–687 (1948).
 6. Bendat J.S., Piersol A.G.: *Metody analizy i pomiaru sygnałów losowych*. PWN, Warszawa (1976).
 7. Bowles E.J., Cheras, P., Stevens J., Myers S.: *A survey of aromatherapy practices in aged care facilities in northern NSW, Australia*. Int. J. of Aromatherapy, 15, s. 42–50 (2005).
 8. Brudzewski K., Osowski S., Markiewicz T.: *Classification of milk by means of an electronic nose and SVM neural network*. Sensors & Actuators B, 98, 2–3, s. 291–298 (2004).
 9. Brzózka J.: *Regulatory i układy automatyki*. Warszawa: Wydawnictwo Mikom (2004).
 10. Buckingham M J.: *Noise in electronic devices and systems*. John Wiley & Sons, New York, USA (1983).
 11. Chang H., Kish L.B., King M.D., Kwan Ch.: *Binary fingerprints at fluctuation-enhanced sensing*. Sensors, 10, s. 361–373 (2010).
 12. Ciofi, C., Scandurra, G., Merlino, R., Cannata, G., Giusi, G.: *A new correlation method for high sensitivity current noise measurements*. Review of Scientific Instruments, 78 (11) s. 114702.1–114702.6 (2007).
-

13. Ciofi, C., Scandurra, G., Merlino, R., Cannata, G., Giusi, G.: *Four channels cross correlation method for high sensitivity current noise measurements*. Art. no. 660012. In M. Macucci, L. K. J. Vandamme, C. Ciofi, M. B. Weissman (Eds.), *Noise and Fluctuations in Circuits, Devices, and Materials*, 6600, s. 60012–60012 (2007).
14. Contraret T., Florido T., Seguin J.L., Aguir K.: *A Physics-based noise model for metallic oxide gas sensors characterization*. *Procedia Engineering* 25, s. 375–378 (2011).
15. Cristianini N., Shawe-Taylor J.: *An Introduction to support vector machines and other kernel-based learning methods*. Cambridge University Press (2000).
16. Cullity B.D., Stock S.R.: *Elements of X-ray diffraction*, 3rd Ed., Prentice-Hall Inc., s. 167–171 (2001).
17. Czyżewski A., Ody P., Smulko J., Lentka G., Kostek B., **Kotarski M.**: *Scent emitting multimodal computer interface for learning enhancement*. Workshops on Database and Expert Systems Applications. 30 August – 3 September, Bilbao, Spain (2010).
18. Ederth J., Smulko J., Kish L., Heszler P., Granqvist C.: *Comparison of classical and fluctuation-enhanced gas sensing with Pd_xWO₃ nanoparticle films*. *Sensors & Actuators B*, 113, s. 310–315 (2005).
19. Electrochemical Sensors DrägerSensor: <http://www.draeger.com/>.
20. Ferraro J.R., Nakamoto K., Brown C.W.: *Introductory Raman spectroscopy*. Academic Press, USA (2008).
21. Figaro Company: <http://www.figaro.co.jp>.
22. Gardner J.W., Bartlett P.N., *Electronic Noses: Principles and Applications*. Oxford University Press, Oxford (1999).
23. Gardner J.W., Boilot P., Hines E.L.: *Enhancing electronic nose performance by sensor selection using a new integer-based genetic algorithm approach*. *Sensors & Actuators B*, 106, 1, s. 114–121 (2005).
24. Gardner J.W., Hyun W.S., Hines E.L.: *An electronic nose system to diagnose illness*. *Sensors & Actuators B*, 70, s. 19–24 (2000).
25. Gardner J.W.: *Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition Part 1. Principal component and cluster analysis*. *Sensors & Actuators B*, 4, 1–2, s. 109–115 (1991).
26. Gomri S., Seguin J., Guerin J., Aguir K.: *Adsorption–desorption noise in gas sensors: Modelling using Langmuir and Wolkenstein models for adsorption*. *Sensors & Actuators B*, 114, s. 451–459 (2006).

27. Gomri S., Seguin J.L., Aguir K.: *A mobility and free carriers density fluctuations based model of adsorption–desorption noise in gas sensor*. J. Phys. D: Appl. Phys., 44, 065501 (2008).
28. Gualdrón O., Brezmes J., Llobet E., Amari A., Vilanova X., Bouchikhi B., Correig X.: *Variable selection for support vector machine based multisensor systems*. Sensors & Actuators B, 122, 1, s. 259–268 (2007).
29. Guéguen N., Petr Ch.: *Odors and consumer behavior in a restaurant*. Hospitality Management, 25, s. 335–339 (2006).
30. Hasse L., **Kotarski M.**, Smulko J., Majzner J., Sedlakova V., Sedlak P., Sikula J.: *Comparison of effectiveness of gas sensing by low frequency fluctuations in resistance and microbalance quartz gas sensors*. 21st International Conference on Noise and Fluctuations, June 12–16, Toronto, Canada (2011).
31. Hasse L.: *Klasyfikacja sygnałów pomiarowych losowych*. Materiały dydaktyczne do przedmiotu „Zastosowanie cyfrowego przetwarzania sygnałów w metrologii”, Gdańsk, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej (2010).
32. Hooge F.N., Kleinpenning T.G.M., Vandamme L.K.J.: *Experimental studies on 1/f noise*. Rep. Prog. Phys. 44 479–532 (1981).
33. Hooge F.N.: *1/f noise is no surface effect*. Phys. Lett. A29, s. 139–140 (1969).
34. Ionescu R., Hoel A., Granqvist C.G., Llobet E., Heszler P.: *Low-level detection of ethanol and H₂S with temperature-modulated WO₃ nanoparticle gas sensors*. Sensors & Actuators B, 104, s. 132–139 (2005).
35. Jasiński G., Jasiński P., Chachulski B., Nowakowski A.: *Electrocatalytic gas sensors based on Nasicon and Lisicon*. Materials Science-Poland, 24, 1 s. 261–268 (2006).
36. Johnson R.A., Wichern D.W.: *Applied multivariate statistical analysis*. Prentice Hall (2007).
37. Jolliffe I.T.: *Principal component analysis (Springer series in statistics)*. Springer Verlag (2010).
38. Kish L.B., Chang H., King M.D., Kwan Ch., Jensen J.O., Schmera G., Smulko J., Gingl Z., Granqvist C.: *Fluctuation-enhanced sensing for biological agent detection and identification*. IEEE T. Nanotechnology, 10, 6, s. 1238–1242 (2011).
39. Kish L.B., Vajtai R., Granqvist C.G.: *Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues*. Sensors & Actuators B, 71, 1–2, s. 55–59 (2000).

40. Kleinpenning T.G.M.: *1/f noise in thermo EMF of intrinsic and extrinsic semiconductors*. Physica 77 s. 78–98 (1974).
41. Kolb B., Ettre L.S.: *Static headspace-gas chromatography. Theory and practice, second edition*, John Wiley & Sons (2006).
42. Kolek A.: *Szumy niskoczęstotliwościowe, metody badań eksperymentalnych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej (2006).
43. Konczakowska A.: *Szumy z zakresu małych częstotliwości. Metody pomiaru, zastosowanie do oceny jakości przyrządów półprzewodnikowych*. Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa (2006).
44. **Kotarski M.**, Smulko J., Czyżewski A., Melkonyan S.: *Fluctuation-enhanced scent sensing using a single gas sensor*. Sensors & Actuators B: Chemical, 157, s. 85–91 (2011).
45. **Kotarski M.**, Smulko J.: *Detekcja gazów za pomocą rezystancyjnych czujników gazów*. Zeszyty Naukowe Wydziału ETI Politechniki Gdańskiej, Seria Technologie Informacyjne, nr 8, s. 439–444 (2010).
46. **Kotarski M.**, Smulko J.: *Detekcja gazów za pomocą zjawisk fluktuacyjnych w rezystancyjnych czujnikach gazów*. Problemy Metrologii Elektronicznej i Fotonicznej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 4, s. 79–126 (2011).
47. **Kotarski M.**, Smulko J.: *Hazardous gases detection by fluctuation-enhanced gas sensing*. Fluctuations and Noise Letters, 4, s. 359–371 (2010).
48. **Kotarski M.**, Smulko J.: *Noise measurement setups for fluctuations enhanced sensing*. Metrology and Measurement System, 16, 3, s. 457–464 (2009).
49. **Kotarski M.**, Smulko J.: *Assessment of synchronic detection at low frequencies through DSP-based board and PC sound card*. XIX IMEKO World Congress Fundamental and Applied Metrology, September 6–11, 2009, Lisbon, Portugal, s. 960–963 (2009).
50. **Kotarski M.**, Smulko J.: *Fluctuation enhanced gas sensing at modulated temperature of gas sensor*. XX IMEKO World Congress, 9–14 September 2012, Bexco, Busan, South Korea, przyjęte do druku.
51. Krzanowski W.J.: *Principles of multivariate analysis: a user's perspective*. Oxford University Press (2000).
52. Kutlu A.K., Yılmaz E., Çeçen C.: *Effects of aroma inhalation on examination anxiety*. Teaching and Learning in Nursing, 3, s. 125–130 (2008).
53. Lalauze R.: *Physico-chemistry of solid-gas interfaces: concepts and methodology for gas sensor development*. Wiley (2008).

54. Langmuir I.: *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Am. Chem. Soc., 40, 9, s. 1361–1403 (1918).
55. Lantto V.: *Physical and chemical behavior of thick film semiconductive gas sensors*. In: G. Sberveglieri (Ed.), *Gas Sensors*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1992).
56. Le Bellac D., Niklasson G.A., Granqvist C.G.: *Angular-selective optical transmittance of anisotropic inhomogeneous Cr-based films made by sputtering*. J. Appl. Phys. 77, s. 6145–6151 (1995).
57. Lee A.P., Reedy B.J.: *Temperature modulation in semiconductor gas sensing*. Sensors & Actuators B, 60, s. 55–59 (1999).
58. Lee, T.H.; Hajimiri, A.: *Oscillator phase noise: a tutorial*. IEEE J. of Solid-State Circuits, 35, 3, s. 326–336 (2000).
59. Lia Ch., Krewerb G.W., Jic P., Schermd H., Kays S.J.: *Gas sensor array for blueberry fruit disease detection and classification*. Postharvest Biology and Technology, 55, 3, s. 144–149 (2010).
60. Llobet E., Brezmes J., Vilanova X., Sueiras J.E., Correig X.: *Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array*. Sensors & Actuators B, 41, 1–3, s. 13–21 (1997).
61. Lu Y., Partridge Ch., Meyyappan M., Li J.: *A carbon nanotube sensor array for sensitive gas discrimination using principal component analysis*. J. of Electroanalytical Chemistry, 593, 1–2, s. 105–110 (2006).
62. Maciak E.Ł.: *Badanie rezystancyjnego półprzewodnikowego czujnika gazu typu MOS*. Instytut Fizyki Politechniki Śl.– Laboratorium Sensory i Aktuatory Mikroelektroniczne.
63. Madou M.J., Morrison S.R.: *Chemical Sensing with Solid State Devices*. Academic Press, San Diego, USA (1989).
64. Maissel I.L., Glang R.: *Handbook of thin film technology*. McGraw-Hill, NewYork, (1970).
65. Majchrzak E., Mochnacki B.: *Metody numeryczne, podstawy teoretyczne, aspekty praktyczne i algorytmy*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2001).
66. Mendel J.M.: *Tutorial on higher-order statistics (spectra)*. In *signal processing and system theory: Theoretical Results and Some Applications*. Proc. IEEE, 79, 3, s. 278–305 (1991).
67. Mikrokontroler sterujący układem do pomiarów szumów m.cz. i temperatury czujnika: http://www.silabs.com/Support%20Documents/TechnicalDocs/C8051F120_Short.pdf

68. Milliken F.P., Koch R.H.: *1/f noise in insulating $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Phys. Rev. B 64, 014505 (2001).
69. Mingesz R., Gingl Z., Kukovecz A., Konya Z., Kordas K., Molianen H.: *Compact USB measurement and analysis system for real-time fluctuation enhanced sensing*. 21st International Conference on Noise and Fluctuations, June 12–16, Toronto, Canada (2011).
70. Mizsei J.: *How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made?*. Sensors & Actuators B, 23, s. 173–176 (1995).
71. Ng A.E.J., Sewell J.I.: *Direct noise analysis of log-domain filters*. IEEE T. Circuits and Systems – II: Analog and Digital Signal Processing, 49, 2, s. 101–109 (2002).
72. Ngo K.A., Lauque P., Aguir K.: *High performance of a gas identification system using sensor array and temperature modulation*. Sensors & Actuators B, 124, s. 209–216 (2007).
73. Oprogramowanie dla środowiska Matlab Principal Component Analysis Toolbox: www.mathworks.com/help/toolbox/stats/princomp.html.
74. Oprogramowanie dla środowiska Matlab Support Vector Machines Toolbox: www.esat.kuleuven.be/sista/lssvmlab/.
75. Ortega A., Marco S., Perera A., Šundić T., Pardo A., Samitier J.: *An intelligent detector based on temperature modulation of a gas sensor with a digital signal processor*. Sensors & Actuators B, 78, s. 32–39 (2001).
76. Przetwornik A/C 24-bitowy, model ADS1274: <http://www.ti.com/product/ads1274>.
77. Reed J.A., Alemida J., Wershing B., Raudenbush B.: *Effects of peppermint scent on appetite control and caloric intake*. T.H. Moran/Appetite, 51, s. 350–412 (2008).
78. Ryan M.A., Zhou H., Buehler M.G.: Manatt K.S., Mowrey V.S., Jackson S.P., Kisor A.K., Shevade A.V., Homer M.R.: *Monitoring space shuttle air quality using the jet propulsion laboratory electronic nose*. IEEE Sensor Journal, vol. 4, no. 3, s. 337–347 (2004).
79. Schmera G., Kish L.B., Smulko J.: *Method of pattern generation for gas recognition*. Patent USA nr US7680607, March (2010).
80. Smulko J., Ederth J., Yingfeng L., Kish L.B., Heszler P., Granqvist C.G.: *Higher-order spectra in nanoparticle gas sensors*. Fluctuation and Noise Letters, 4, 4, s. L597–L603 (2004).

81. Smulko J., Ederth J., Yingfeng L., Kish L.B., Kennedy M., Krus F.: *Gas-sensing by thermoelectric voltage fluctuations in SnO₂ nanoparticle films*. Sensors & Actuators B, 106, s. 708–712 (2005).
82. Smulko J., Kish L.B.: *Higher-order statistics for fluctuation-enhanced gas sensing*. Sensors and Materials. 16, s. 291–299 (2004).
83. Smulko J., **Kotarski M.**, Topalian Z., Niklasson G.A., Granqvist C.G., Kish L.B.: *Fluctuation-enhanced gas sensing in practice*. 21st International Conference on Noise and Fluctuations, June 12–16, Toronto, Canada (2011).
84. Smulko J., *Problemy pomiarów i analizy szumów elektrochemicznych*. Zeszyty Naukowe, seria Elektronika, Monografie 77, Politechnika Gdańska, Gdańsk (2006).
85. Smulko J.: *Methods of slope estimation of noise power spectral density*. Proc. of the 16th Int. Conf. on Noise in Physical Systems and 1/f fluctuations ICNF 2001, Gainesville, Florida, USA, 22-25 October, 2001, Ed. G. Bosman. New York: World Sci. Publ., s. 725–728 (2001).
86. Smulko J.: *The measurement setup for gas detection by resistance fluctuations of gas sensors*. IMTC 2006 Instrumentation and Measurement Technology Conference Sorrento, Italy, 24–27 April, s. 2028–2031 (2006).
87. Spiralski L., Hasse L.: *Szумы elementów i układów elektronicznych*. Warszawa, WNT (1981).
88. Stoisiek M., Wolf D.: *Recent investigations on stationarity of 1/f noise*. J. Applied Phys., 47, 1, s. 362–364 (1976).
89. Sundgren H., Winqvist F., Lukkari I., Lundstrom I.: *Artificial neural networks and gas sensor arrays: quantification of individual components in a gas mixture*. Measurement Science & Technology, 2, 5, s. 464–469 (1991).
90. Suykens, J.A.K., Van Gestel, T., De Brabanter, D., De Moor, B., Vandewalle, J.: *Least squares support vector machines*. World Scientific, Singapore (2002).
91. Swami A., Mendel J.M., Nikias C.H.: *Higher-order spectral analysis toolbox for use with matlab. User's guide*. Natick: The MathWorks Inc. (1998).
92. Taguchi N.: *Japan patent 45-38200* (1962).
93. Topalian Z., Niklasson G.A., Granqvist C.G., Österlund L.: *Photo-fixation of SO₂ in nanocrystalline TiO₂ films prepared by reactive DC magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 518, s. 1341–1344 (2009).

94. Topalian Z., Smulko J., Niklasson G., Granqvist C.: *Resistance noise in TiO₂-based thin film gas sensors under ultraviolet irradiation*. Journal of Physics: Conf. Series, 76, s. 1–5 (2007).
95. Układ firmy Future Technology Devices Int. Ltd FT2232H do transmisji USB/UART: http://www.ftdichip.com/Support/Documents/DataSheets/ICs/DS_FT232H.pdf.
96. Układ stabilizowanego napięcia odniesienia REF192GS firmy Analog Devices: http://www.analog.com/static/imported-files/data_sheets/REF19xSeries.pdf.
97. Van Der Ziel A., Handel P.H., Zhu X.C., Duh K.H.: *A theory of the Hooge parameters of solid-state devices*. IEEE T. on Electron Device, ED-32, s. 667–671 (1985).
98. Van der Ziel A.: *Unified presentation of 1/f noise in electron devices: fundamental 1/f noise sources*. Proc. of the IEEE, 76, 3, s. 233–258 (1988).
99. Voss R.F., Clarke J.: *Flicker (1/f) noise: equilibrium temperature and resistance fluctuations*. Phys. Rev. B, 13, 2, s. 556–573 (1976).
100. Voss R.F.: *Linearity of 1/f noise mechanisms*. Phys. Rev. Lett. 40, s. 913–916 (1978).
101. Willers H., De Gijssle P., Ogink N., D’Amico A., Martinelli E., Di Natele C., Van Ras N., Van Der Waarde J.: *Monitoring of biological odour filtration in closed environments with olfactometry and an electronic nose*. Water Science and Technology. 50, s. 93–100 (2004).
102. Wolkenstein T.: *Electronic processes on semiconductor surfaces during chemisorption*. Consultants Bureau Ed., New York (1991).
103. Yamazoe N., Miura N.: *Some basic aspects of semiconductor gas sensors*. In: S. Yamauchi (Ed.), Chemical Sensor Technology, Kodansha, Tokyo, 4, s. 19–42 (1992).
104. Yang T.Y., Lin H.M., Wei B.Y., Wu C.Y., Lin C.K.: *UV enhancement of the gas sensing properties of nano-TiO₂*. Rev. Adv. Mater. Sci. 4, s. 48–54 (2003).
105. Zieliński T.P.: *Cyfrowe przetwarzanie sygnałów*. WKiŁ (2007).

Zgłoszenia patentowe

- [P1] Smulko J., **Kotarski M.**: *Sposób i układ do wykrywania gazów o właściwościach kwasotwórczych i zasadotwórczych za pomocą zjawisk fluktuacyjnych*. Zgłoszenie patentowe nr P.389461 (2009).
- [P2] Smulko J., Czyżewski A., **Kotarski M.**: *Sposób i układ do emisji substancji zapachowych*. Zgłoszenie patentowe nr P.390329 (2010).