

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

Katedra technologií a měření

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Charakterizace tištěných senzorů vlhkosti

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Josef ŠLAUF**

Osobní číslo: **E16N0028P**

Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**

Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**

Název tématu: **Charakterizace tištěných senzorů vlhkosti**

Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Popište současný stav vývoje tištěných senzorů vlhkosti zahrnující hlavní směry v této oblasti a případně komerčně dostupná řešení.
2. Popište vhodné technologie pro výrobu tištěných senzorů vlhkosti v poloprovodních podmínkách.
3. Navrhněte metodiku charakterizace tištěných senzorů vlhkosti z poloprovodní výroby s využitím dostupné měřicí instrumentace.
4. Statisticky charakterizujte soubor vzorků z poloprovodní výroby s využitím navržené metodiky.
5. Proveďte zhodnocení dosažených výsledků a navrhněte metodu kalibrace senzorů.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah kvalifikační práce: 40 - 60 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Fraden, J.: Handbook of Modern Sensors (Physics, Designs, and Applications)
2. H. Farahani et al., Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review, Sensors 2014, 14, 7881-7939.
3. Zhi Chen, Chi Lu, Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms, Sensor Letters Vol. 3, 274-295, 2005
4. F. Molina-Lopez, D. Briand, N.F. de Rooij, All additive inkjet printed humidity sensors on plastic substrate, Sensors and Actuators B: Chemical 166-167 (2012) 212-222.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Petr Kuberský, Ph.D.

Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: 10. října 2017

Termín odevzdání diplomové práce: 24. května 2018

Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan



Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 10. října 2017

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce se zabývá charakterizací tištěných senzorů vlhkosti, rešerší jejich současného stádia vývoje, přehledu dostupných technologií pro výrobu tištěné elektroniky, respektive senzorů vlhkosti. Praktická část práce je zaměřena na návrh metodiky charakterizace senzorů, realizaci měřicí aparatury a následné zpracování a zhodnocení naměřených dat.

Klíčová slova

senzory, vlhkost, relativní vlhkost, tištěná elektronika, PEDOT:PSS, impedance, charakterizace, stabilita senzoru

Abstract

This diploma thesis deals with characterization of printed moisture sensors, research of the current stage of development and overview of available technologies for the production of printed electronics, in this case moisture sensors. The practical part of the thesis is focus on the design of the methodology of characterization of sensors, the implementation of the measuring apparatus and the subsequent processing and evaluation of the measured data.

Key words

sensors, humidity, relative humidity, printed electronics, PEDOT:PSS, impedance, characterization, sensor stability

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 23.5.2018

Bc. Josef Šlauf

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval především vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Kuberskému, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce. Rovněž mé poděkování patří všem, kteří se podíleli na prováděných pracích ať již formou konzultací či pomoci s prováděnými experimenty.

Obsah

PROHLÁŠENÍ	6
OBSAH	8
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
ÚVOD	10
1 TIŠTĚNÁ ELEKTRONIKA	11
1.1 VÝROBNÍ POSTUPY	12
1.1.1 <i>Velkonákladový tisk</i>	12
1.1.2 <i>Ink-Jet</i>	13
1.1.3 <i>Sítotisk</i>	13
2 VLHKOST	15
2.1 ABSOLUTNÍ VLHKOST	15
2.2 RELATIVNÍ VLHKOST	15
2.3 ROSNÝ BOD.....	16
3 SENZORY VLHKOSTI	17
3.1 KONVENČNÍ SENZORY	17
3.2 TIŠTĚNÉ SENZORY VLHKOSTI.....	18
3.2.1 <i>RH senzory EPI-Tec</i>	19
3.2.2 <i>RH senzory Sensprout</i>	19
4 TESTOVANÉ TIŠTĚNÉ RH SENZORY	20
4.1 POUŽITÉ ZNAČENÍ SENZORŮ	20
4.2 TECHNOLOGIE A MATERIÁLY POUŽITÉ PRO VÝROBU SENZORŮ.....	21
4.3 ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI SENZORŮ	22
5 NÁVRH METODIKY CHARAKTERIZACE SENZORŮ	23
5.1 METODA MĚŘENÍ	23
5.1.1 <i>Impedance</i>	26
5.1.2 <i>Čtyřvodičová metoda</i>	26
5.1.3 <i>Parametry měření</i>	27
5.2 EXPERIMENTY PROVÁDĚNÉ NA SENZORECH	27
5.2.1 <i>Namáhání proměnnou relativní vlhkostí prostředí</i>	28
5.2.2 <i>Namáhání elektrickými signály v konstantním prostředí</i>	34
5.2.3 <i>Namáhání skokovou změnou RH</i>	38
5.2.4 <i>Dlouhodobé měření RH v laboratoři</i>	40
5.2.5 <i>Vliv skladování senzorů v různých podmínkách</i>	43
5.2.6 <i>Teplotní závislost</i>	54
6 STATISTICKÁ CHARAKTERIZACE SENZORŮ	58
7 ZÁVĚR	68
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	70
SEZNAM PŘÍLOH	1

Seznam symbolů a zkratk

RH.....	Relativní vlhkost (relative humidity) [%]
Φ	Absolutní vlhkost [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
Φ_n	Absolutní vlhkost nasyceného plynu [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
φ	Relativní vlhkost ve vzorcích [%]
\bar{Z}	Komplexní impedance [Ω]
X	Reaktance [Ω]
R	Elektrický odpor [Ω]
M/m	Hmotnost vodní páry [g]
T.....	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]
T_{dp}	Teplota rosného bodu [$^{\circ}\text{C}$]
β	Konstanta pro výpočet rosného bodu [-]
λ	Konstanta pro výpočet rosného bodu [$^{\circ}\text{C}$]
V	Objem [m^3]
f.....	frekvence [Hz]
Obd.	Obdélníkový signál
Sin.....	Sinusový signál

Úvod

Poměrně masivní rozvoj tištěné elektroniky, který pozorujeme v poslední době se nevyhnul ani odvětví elektronických senzorů. I když vlastnosti dnes produkovaných tištěných senzorů a vlastně tištěné elektroniky obecně nesnesou srovnání s konvenčními výrobky obdobných funkcí, nelze tvrdit, že tištěná elektronika nemá své opodstatnění a využití. V odvětví sensoriky disponují tištěné senzory nespornými výhodami oproti těm vyráběným běžným konvenčním způsobem. Jedná se především o míru flexibility a výrobní náklady, které jsou v dobře zvládnutém výrobním procesu zlomkové oproti konvenčnímu způsobu výroby.

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na komplexní charakterizaci tištěných senzorů relativní vlhkosti. V úvodu práce jsou stručně shrnuty a popsány základní tiskové metody používané k produkci tištěné elektroniky, je zmíněna metoda tisku, topologie a použitý materiál zkoumaných RH senzorů. Větší část práce je věnována popisu provedených měření, experimentů a analýze dat z nich vzešlých.

Zkoumané RH senzory byly dodány v počtu 480 kusů, přičemž veškeré znalosti o jejich vlastnostech byly pouze teoretického charakteru. S využitím teoretických znalostí a předpokladů o fungování testovaných senzorů byla navržena metodika charakterizace, která spočívala v provedení série experimentů a měření s cílem získat základní poznatky o vlastnostech těchto senzorů. Mimo jiné byla provedena i mikroskopická analýza celého souboru dodaných senzorů, za účelem zhodnocení kvality tisku. Veškeré provedené experimenty, včetně použité metodiky jsou popsány v této diplomové práci.

Závěr diplomové práce je věnován statistickému popisu souboru senzorů s využitím dat, získaných z provedených měření. Na základě provedené statistické analýzy je stanovena míra přesnosti, které se s využitím zvolené metodiky podařilo u tištěných senzorů dosáhnout.

1 Tištěná elektronika

Tištěná elektronika, a tedy i tištěné senzory se v posledních několika dekáдах dočkaly masivního rozvoje a snahy dostat tyto výrobky do komerčně použitelného stavu. První reálné zmínky o možnosti výroby elektronických komponentů pomocí tisku jsou již z poloviny 20. století. V této době ovšem nebyly k dispozici technologie, a především tiskové materiály, které by umožnily realizaci záměru. [1] Prognózy nadnárodních koncernů, zabývající se vývojem elektroniky, nasvědčují tomu, že do konce 21. století dojde k poměrně masivnímu využití tištěné elektroniky v širokém spektru komerčních výrobků. Tento trend je patrný i na nemalých investicích největších světových společností právě do vývoje flexibilní tištěné elektroniky. Důvodem snahy o částečné nahrazení konvenčně vyráběné elektroniky tou tištěnou je nejenom snaha o lepší integraci, například v případě požadavku na specifický tvar a flexibilitu, ale také důvody ekonomické. Produkce tištěné elektroniky v dobře optimalizovaném výrobním postupu je oproti produkci konvenční elektroniky obdobné funkce ekonomicky výrazně efektivnější.

Nelze však předpokládat, že v nejbližší době dojde k úplnému nahrazení konvenční elektroniky tištěnou. Především z důvodu zatím nesrovnatelně horších vlastností. V oblasti vlhkostních senzorů jde především o dosahovanou přesnost, dynamiku ale i stabilitu senzoru. [2], [3] I přes to ale tištěné senzory vlhkosti najdou své využití především v aplikacích, kde je dynamika změny vlhkosti pomalá, vlhkost je poměrně stálá a není potřeba sledovat měřenou hodnotu příliš přesně. Například jako součást systému kontrolující podmínky uskladnění materiálu citlivého na změnu vlhkosti (potravin, medikamenty apod.). [3] Uvážíme-li nízké výrobní náklady, lze předpokládat budoucí využití těchto senzorů v obdobných aplikacích.

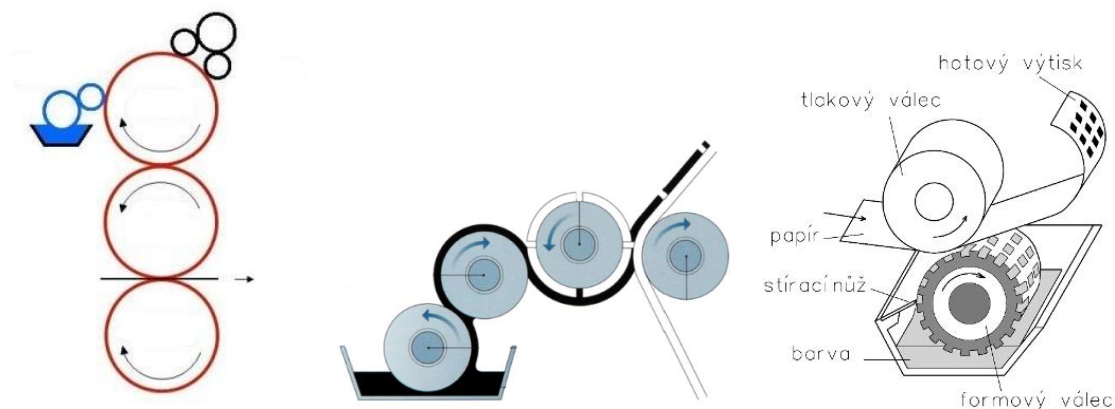
1.1 Výrobní postupy

V současnosti se lze setkat s několika základními výrobními postupy, kterými lze produkovat tištěnou elektroniku. Každá z níže popsanych technologií výroby má větší či menší rozdíly ohledně kvality, rychlosti, použitého tiskového materiálu a rozměrových omezení tisku (ve všech třech rozměrech).

Technologie níže uvedené jsou popisovány pouze z hlediska principiálního fungování, zejména z důvodu existence nespočtu větších či menších modifikací ze strany společností, zabývajících se vývojem tištěné elektroniky. Tyto společnosti investují do vývoje technologie nezanedbatelné finance a pokrok vývoje není v naprosté většině případů zveřejňován. Lze tedy popsat pouze základní principy metod, využívaných k produkci tištěné elektroniky.

1.1.1 Velkonákladový tisk

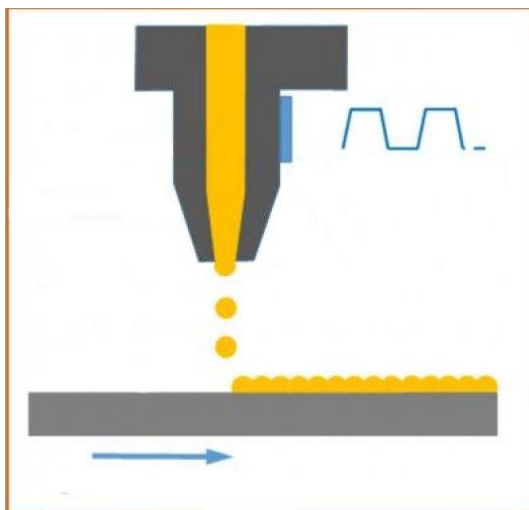
K velkonákladovým technologiím tisku patří především hlubotisk, ofset a flexotisk. Těmito metodami lze dosáhnout produktivity až 10 000 m²/hod, rovněž kvalita metod je při dobrém zvládnutí technologie na vysoké úrovni. Ofset a flexotisk jsou vhodné zejména pro nanášení anorganických i organických vodivých vrstev a dielektrik. Hlubotisk vyniká oproti metodám ofset a flexotisk lepší kvalitou tisku. Z tohoto důvodu je také využíván například pro tisk polovodičových materiálů, s cílem dosažení složitějších, plně tištěných struktur (součástek), kde kvalita tisku hraje zásadní roli a závisí na ní funkce součástky. [4], [5]



Obr. 1.1 Schematické znázornění tiskových metod (zleva Ofset, Flexotisk a Hlubotisk) (překresleno z [6]–[8])

1.1.2 Ink-Jet

Jedná se o metodu vhodnou pro tisk malých sérií, nebo k tisku experimentálních motivů. Existuje mnoho modifikací, nicméně základní princip spočívá v tlakovém protlačování nanášeného materiálu tryskou, která ho usměrní na definované místo nanesení. Nespornou výhodou je poměrně nenáročná změna tištěného motivu. Špičkové Ink-Jet tiskárny dosahují velmi dobrých přesností tisku. Základní princip spočívá v depozici tiskového materiálu pomocí trysky, která zaměřuje souřadnice dopadu materiálu. U velice přesných Ink-Jet tiskáren se lze setkat s možností ovlivnění dráhy tiskového materiálu i po depozici z trysky, a to pomocí elektrického pole. Množství tiskového materiálu je řízeno přesným ventilem, ve většině tiskových trysek se jedná o piezoelektrický převodník. [9], [10]



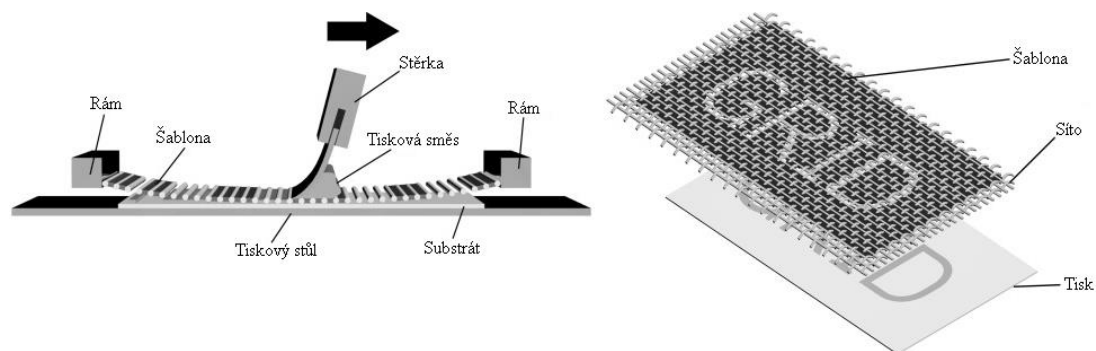
Obr. 1.2 Schematické znázornění funkce Ink-Jet metody (překresleno z [11])

1.1.3 Sítotisk

Metoda sítotisku je již dlouho známou a zdokonalovanou metodou, a díky své relativní jednoduchosti a technologické nenáročnosti se využívá k nanášení vodivých motivů, především z anorganických materiálů. Běžně se však také používá k nanášení izolačních, respektive ochranných vrstev. Oproti ostatním tiskovým metodám má sítotisk nejširší možnosti z hlediska použitelných tiskových substrátů. [12]

Principem sítotisku je nanášení tiskové pasty skrze síto, kde je vytvořen patřičný motiv. Na tiskovou pastu, která je rozprostřena na sítu se působí tlakem (pomocí stěrky), čímž dochází k protlačení pasty otvory v sítu, a tiskový materiál se takto přenáší v daném motivu na tiskový substrát. Principiální fungování sítotiskové metody je znázorněno na obrázku 1.3. [12]

V praxi se lze setkat se třemi základními modifikacemi sítotisku. Nejjednodušší metodou je použití ploché síťové šablony, přiložené na plochý tiskový substrát, tato metoda je také nejpomalejší a nehodí se pro tisk velkých sérií. Druhou modifikací je použití ploché síťové šablony, avšak tiskový substrát je umístěn na rotujícím válci. Třetí modifikace pak spočívá v použití válcové šablony, přičemž tiskový substrát prochází mezi válcovou šablonou (sítím) a přítlačným válcem, tato modifikace umožňuje oproti předcházejícím velkou rychlost tisku. [12]



Obr 1.3 Principiální znázornění fungování sítotiskové metody (překresleno z [12])

2 Vlhkost

Vlhkost je množství vodní páry přítomné ve vzorku plynu, lze ji vyjádřit jako hmotnost nebo objem vodní páry na jednotku hmotnosti nebo objemu plynu. [13]

Množství vodní páry ve vzduchu může ovlivnit lidský komfort i mnoho výrobních procesů v průmyslových odvětvích. Přítomnost vodní páry také ovlivňuje různé fyzikální, chemické a biologické procesy. Měření vlhkosti v průmyslových odvětvích je zásadní, protože může ovlivnit provozní náklady výrobku, zdraví a bezpečnost personálu. Proto je velmi důležité sledování vlhkosti, zejména v řídicích systémech pro průmyslové procesy a lidský komfort. [14]

Vzduch, který neobsahuje molekuly vody lze označit za suchý, opakem suchého vzduchu je mokřý vzduch. Jedná se o stav, kdy je určitý objem vzduchu plně nasycen molekulami vody, respektive počet vypařených molekul se rovná počtu zkondenzovaných molekul. V problematice měření vlhkosti jsou nejčastěji sledovány veličiny, které jsou popsány níže. [13], [14]

2.1 Absolutní vlhkost

Absolutní vlhkost (též hustota vodní páry nebo měrná hmotnost vodní páry) vyjadřuje hmotnost vodní páry obsažené v jednotce objemu vzduchu. V meteorologii se vyjadřuje nejčastěji v gramech vodní páry na metr krychlový vzduchu. [15], [16]

Je-li m hmotnost vodní páry v daném objemu V , pak absolutní vlhkost vzduchu lze vyjádřit jako [16]:

$$\Phi = \frac{m}{V} [g \cdot m^{-3}] \quad (1)$$

2.2 Relativní vlhkost

Jednou z nejčastěji uváděných veličin v problematice měření vlhkosti je právě relativní vlhkost. Udává poměr mezi okamžitým množstvím vodních par v plynu a množstvím par, které by měl plyn o stejném tlaku a teplotě při plném nasycení. Udává se v procentech. Relativní vlhkost se též někdy označuje jako poměrná vlhkost. [15], [16]

Je-li m hmotnost vodní páry, která je v plynu obsažena, a M hmotnost vodní páry, kterou by obsahoval stejný objem plynu, kdyby byl při stejné teplotě a tlaku vodními parami nasycen, pak lze relativní vlhkost vzduchu vyjádřit jako [16]:

$$\varphi = 100 \frac{m}{M} [\%] \quad (2)$$

Pokud implementujeme znalosti o absolutní vlhkosti vzduchu, lze vzorec přepsat takto [16]:

$$\varphi = \frac{\Phi}{\Phi_n} [\%] \quad (3)$$

Kdy Φ_n reprezentuje absolutní vlhkost plynu nasyceného vodními parami. Vzhledem k tomu, že množství sytých par závisí především na teplotě plynu, mění se relativní vlhkost plynu s jeho teplotou i přesto, že absolutní množství vodních par zůstává stejné. [16]

2.3 Rosný bod

Jedná se o teplotní bod, při kterém je plyn maximálně nasycen vodními parami, tedy relativní vlhkost je rovna 100 %. Pokud teplota klesne pod teplotu rosného bodu, dochází ke kondenzaci vodních par. Diference teploty plynu a rosného bodu se nazývá deficit teploty rosného bodu, ten je tím větší, čím je menší relativní vlhkost. [17]

Rosný bod vzduchu lze mimo jiné vypočítat s použitím teploty a relativní vlhkosti jako vstupních veličin. [18]

$$T_{dp} = \frac{\lambda \cdot \left(\ln\left(\frac{\varphi}{100}\right) + \frac{\beta \cdot T}{\lambda + T} \right)}{\beta - \left(\ln\left(\frac{\varphi}{100}\right) + \frac{\beta \cdot T}{\lambda + T} \right)} [^{\circ}\text{C}]; \beta = 17,62; \lambda = 243,12 \text{ } ^{\circ}\text{C} \quad (4)$$

Vzorec (4) obsahuje několik empiricky určených konstant (β, λ), při adekvátní přesnosti vstupních veličin (teplota T a relativní vlhkost φ) je odchylka výpočtu uváděna do 1 %. [18]

3 Senzory vlhkosti

3.1 Konvenční senzory

Naprostá většina konvenčních komerčně dostupných elektronických senzorů vlhkosti se nezaměřuje výlučně na měření vlhkosti vzduchu, ale obecně na měření vlhkosti plynů. Podle měřících jednotek jsou snímače vlhkosti rozděleny do dvou typů: Snímače relativní vlhkosti (RH) a snímače absolutní vlhkosti. Měřená veličina u většiny elektronických snímačů vlhkosti je relativní vlhkost, přičemž se lze setkat s poměrně širokou škálou využívaných principů měření. [14]

Některá nejčastěji využívaná řešení konvenčních (netištěných) čidel vlhkosti jsou popsána v tabulce 3.1.

Tab. 3.1 Parametry nejrozšířenějších typů konvenčních snímačů vlhkosti [14], [19]–[21]

Aktivní materiál	Reaktoplast	Termoplastický polymer	Termoplastický polymer	Objemový termoplast	Objemový AlO ₃	Lithium-chloridový film
Podklad	Keramika / křemík	Keramika / křemík	Polyester / mylarový film	N / A	N / A	Keramika
Snímaný parametr	Kapacita	Kapacita	Kapacita	Odpor	Odpor	Vodivost
Měř. param.	% RH	% RH	% RH	% RH	% RH	% RH
RH Změna	0 % až 100 %	0 % až 100 %	0 % až 100 %	20 % až 100 %	2 % až 90 %	15 % až <100 %
RH Přesnost	±1 % až ±5 %	±3 % až ±5 %	±3 % až ±5 %	±3 % až ±10 %	±1 % až ±5 %	±5 %
Hystereze	<1 % až 3 % RH	2 % až 5 % RH	2 % až 5 % RH	3 % až 6 % RH	<2 % RH	velmi špatná
Linearita	±1 % RH	±1 % RH	±2 % RH	špatná	špatná	velmi špatná
Čas odezvy	15 s až 60 s	15 s až 90 s	15 s až 90 s	2 min až 5 min	3 min až 5 min	3 min až 5 min
Teplota rozsah	-40 °C až 185 °C	-30 °C až 190 °C	-25 °C až 100 °C	10 °C až 40 °C	-10 °C až 75 °C	-
Dlouhodob. Stabilita	±1 % RH / 5 let	±1 % RH / rok	±1 % RH / rok	±3 % RH / rok	±3 % RH / rok	>1 % RH / °C

3.2 Tištěné senzory vlhkosti

Dnes nejrozšířenější a jak se zdá i nejperspektivnější směry vývoje tištěných senzorů vlhkosti jsou:

- Senzory s proměnnou kapacitou v závislosti na změně relativní vlhkosti
- Senzory s proměnnou rezistivitou v závislosti na změně relativní vlhkosti

Oba typy senzorů lze vyrobit s využitím obdobné topologie, která je tvořena interdigitální strukturou nanesenou na nosném substrátu. Nicméně kapacitní senzory jsou v převažující většině tvořeny takzvanou sendvičovou topologií. Senzory s využitím interdigitální topologie, kterou využívají i testované senzory popisované v této diplomové práci jsou z velké části natištěny na nosný substrát, kterým je zpravidla flexibilní tenká fólie s dostatečně dobrými vlastnostmi v oblasti mechanického namáhání, nízké degradace vlivem prostředí a vykazující známky dobrého elektrického izolantu. Citlivou vrstvou senzoru je tenká vrstva organických polymerů nanesená na interdigitální elektrody. Senzor se chová z elektrického hlediska jako kombinace odporu a kapacity. Vhodným rozložením struktury a elektrodové topologie senzoru lze zvýraznit reálnou složku impedance (senzory RH s proměnnou rezistivitou) či imaginární složku, respektive reaktanci (senzory RH s proměnnou kapacitou). [2], [22]–[24]

Senzorů na bázi interdigitálních elektrod s vrstvou organických polymerů existuje celá řada, většinou ve fázi výzkumu, ale v několika exemplářích i ve fázi komerčně dostupných produktů. Senzory se liší především v použitém organickém polymeru, rozložením a velikostí interdigitálních elektrod (IDE). [22], [24]

Tištěné senzory lze tisknout na široké spektrum nosných substrátů. Nejběžněji se lze setkat s použitím různých modifikací flexibilních substrátů na bázi plastů. Tyto materiály mají velmi dobrou odolnost vůči prostředí a velice nízkou míru degradace v čase. Lze se však setkat i se senzory natištěnými na textilní materiály, či na jiné materiály, které mohou být součástí jiného funkčního celku, senzor je tak přímo součástí stavebního materiálu a není potřeba přídavného nosného substrátu. [25], [26]

I když se odvětví tištěné elektroniky, senzory vlhkosti nevyjímaje velmi dynamicky rozvíjí, není v současnosti mnoho komerčně dostupných senzorů vyráběných tiskovou metodou. Přesto lze na současném trhu najít několik společností, nabízejících tištěné RH senzory určené přímo pro specifické aplikace. Dva zástupci těchto komerčně dostupných výrobků jsou uvedeny v podkapitolách 3.2.1. a 3.2.2.

3.2.1 RH senzory EPI-Tec

Rakouská společnost EPI-Tec nabízí flexibilní tištěné senzory výše zmíněné konstrukce k instalaci pod střešní krytinu, jakožto detektory netěsnosti, jak můžeme vidět na obrázku 3.1. Tato aplikace potvrzuje výše zmíněné možnosti tištěných senzorů, kdy detekce vlhkosti v této aplikaci nevyžaduje přílišnou přesnost a ke změně relativní vlhkosti nedochází skokově, nýbrž je dynamika změny relativně pomalá. [27]



Obr. 3.1 Instalace senzorů společnosti EPI-Tec pod střešní krytinu (převzato z [27])

3.2.2 RH senzory Sensprout

Japonská společnost Sensprout ve spolupráci s univerzitou v Tokiu v současné době uvedli na trh systém určený pro zemědělce, který mimo jiné s pomocí tištěných RH senzorů kontroluje hladinu vlhkosti v půdě. Jako podkladový substrát je použit speciální papír, k tisku obvodů je pak využíván inkoust na bázi stříbra. [28], [29]



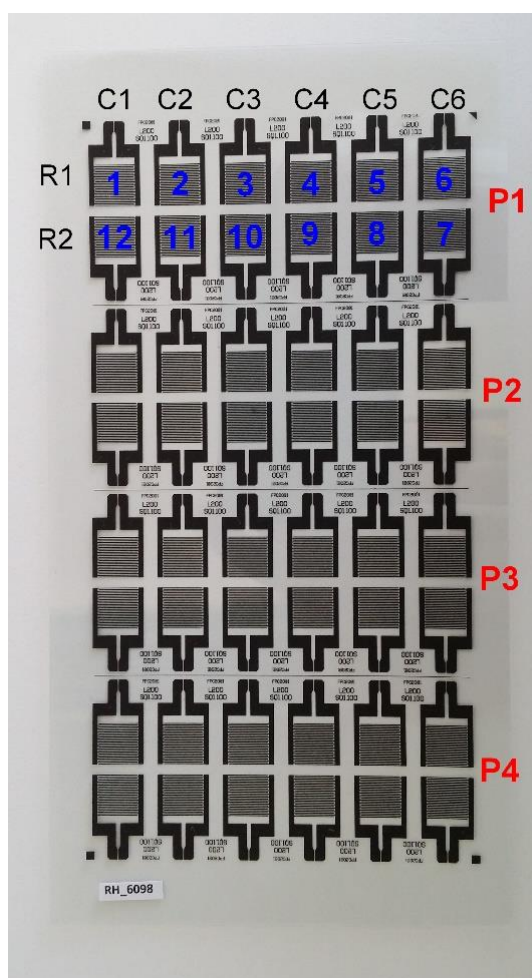
Obr. 3.2 Sada tištěných RH senzorů s RFID anténou Sensprout (převzato z [30])

4 Testované tištěné RH senzory

V této kapitole budou popsány testované senzory z hlediska výrobního postupu, použitého materiálu, elektrických vlastností a použitého značení senzorů.

4.1 Použité značení senzorů

Pro účely testování bylo dodáno celkem deset archů tištěných senzorů (Obr. 4.1). Každý arch obsahuje čtyři panely a každý panel obsahuje dvanáct senzorů. Pro účely charakterizace a opakovaného měření bylo nutné zavést jednotné značení. Každý arch byl označen kódem RH_6XXX například RH_6100. Na úrovni archu byl každý panel označen kódem ve tvaru PX například P1, poslední úroveň je označení samotných senzorů ve tvaru CHX například CH6. Celý kód označení konkrétního senzoru může vypadat například takto RH_6092_P2_CH1.



Obr. 4.1 Značení všech úrovní RH senzorů

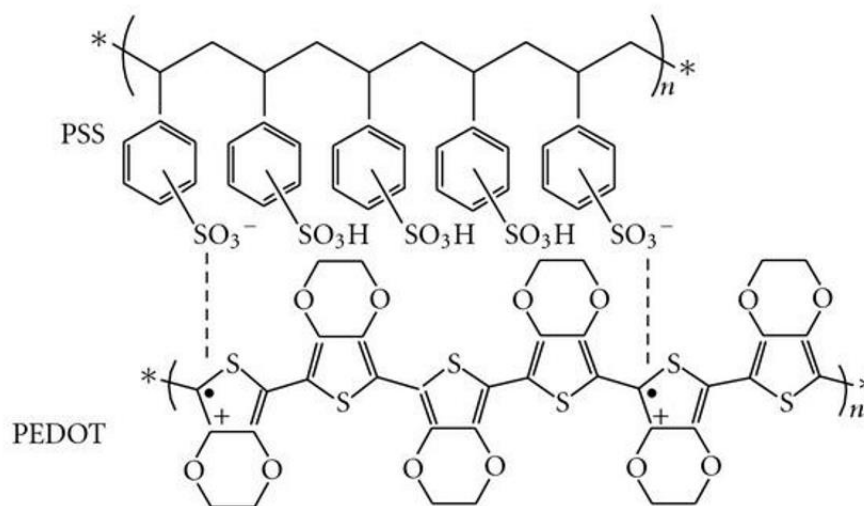
4.2 Technologie a materiály použité pro výrobu senzorů

Testované senzory jsou realizovány pomocí technologie „spiral bar coating“. Tato metoda byla popsána a předvedena již v roce 1905 Charlesem W. Mayerem. Původním využitím technologie byla výroba voskových papírů. V poslední době se lze s touto technikou setkat také u výroby tištěné elektroniky, její velkou výhodou je možnost nanášet velkoplošné motivy s tenkou vrstvou nanášeného materiálu. [31]

Použitým materiálem citlivé vrstvy senzorů je organický polymer PEDOT:PSS, kontaktovací plošky a interdigitální elektrody jsou vytištěny z uhlíku za pomoci sítotisku.

PEDOT:PSS tedy poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) se používá jako průhledný vodivý polymer v celé řadě aplikací. Díky svým fyzikálním, respektive, elektrických vlastnostem je vhodný k aplikacím v oboru tištěné elektroniky. Vodivost materiálu je možné ovlivnit procentním poměrem složek, případně lze upravovat vlastnosti takzvanými sekundárními příměsemi. [32]

Materiál se obvykle používá, respektive aplikuje ve formě gelové disperze ve vodě. Takto připravený materiál se nejčastěji aplikuje pomocí technologií Ink-Jet (speciální inkousty PEDOT:PSS), ofset a flexografií. [1]



Obr. 4.2 Struktura základního materiálu PEDOT:PSS (převzato z [33])

Poměr PEDOT:PSS použitý k tisku testovaných senzorů je 1:15 hmotnostních jednotek. Tloušťka tištěné vrstvy PEDOT:PSS se pohybuje v okolí hodnoty 200 nm.

4.3 Elektrické vlastnosti senzorů

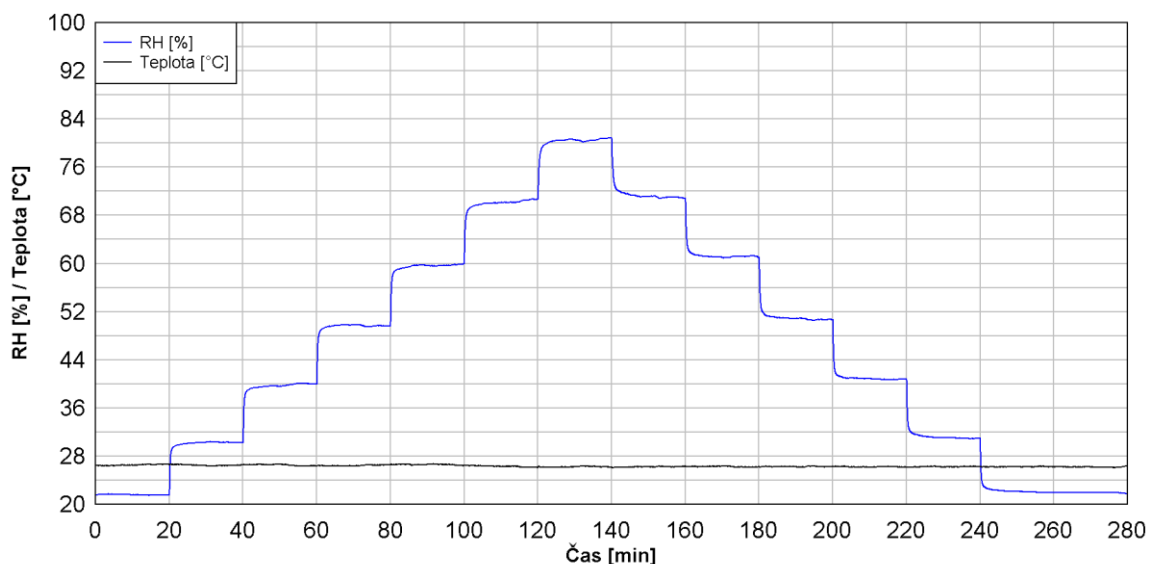
Z hlediska elektrických vlastností se senzor dle prvních elementárních experimentů chová jako impedance závislá na vlhkosti prostředí. Impedanční odezva se pohybuje v hodnotách jednotek $k\Omega$ v prostředí s vysokou relativní vlhkostí ($RH \approx 90\%$), v prostředí s nízkou hodnotou relativní vlhkosti je pak impedanční odezva v úrovních stovek $k\Omega$ ($RH \approx 20\%$). Je tedy zřejmé, že s rostoucí relativní vlhkostí impedance klesá (vykazuje inverzní průběh vůči relativní vlhkosti), toto chování je způsobeno vlivem sorpce vodních par do citlivé vrstvy senzoru. Výsledky prvních měření rovněž poukazují na kapacitní charakter impedance, úhel fázoru se průměrně pohybuje od -5° v úrovních nízké relativní vlhkosti ($RH \approx 20\%$) až do hodnot -35° ve vysokých úrovních ($RH \approx 90\%$).

5 Návrh metodiky charakterizace senzorů

Aby bylo možné senzory komplexně a přesně charakterizovat, bylo nutné zvolit nejenom vhodné experimenty, které budou provedeny, ale také způsob měření odezvy senzorů na změnu relativní vlhkosti. V této kapitole je popsán a zdůvodněn výběr použité metody měření odezvy senzorů a rovněž veškeré experimenty jímž byly senzory podrobeny.

5.1 Metoda měření

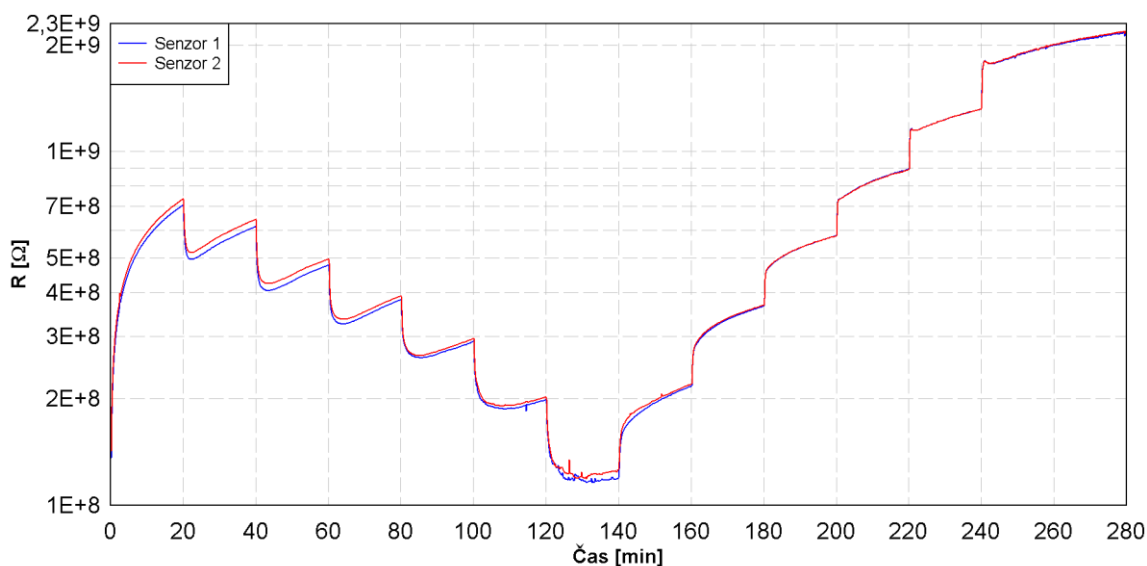
Již při výrobě senzorů se předpokládalo, že měřenou veličinou, která bude reagovat na změnu relativní vlhkosti v okolí senzorů bude elektrický odpor, případně impedance. Aby bylo možné zvolit vhodnou metodu měření a rovněž potvrdit citlivost elektrického odporu/impedance na změnu relativní vlhkosti, byl náhodně vybrán panel, ze kterého byly dva senzory podrobeny cyklu se schodovitě proměnnou vlhkostí a s paralelně prováděným periodickým měřením odporu/impedance. Měřicí cyklus byl zvolen v rozmezí 20 – 80 % RH při stálé teplotě 26 ± 1 °C s časovou náročností přibližně 5 hodin. Cyklus je znázorněn v grafu 5.1, tak jak byl změřen kombinovaným referenčním čidlem teploty a relativní vlhkosti. V případě záznamu elektrického odporu probíhalo měření při úrovni stejnosměrného napětí 1 V.



Graf 5.1 Nastavený cyklus použitý pro účely testování senzorů

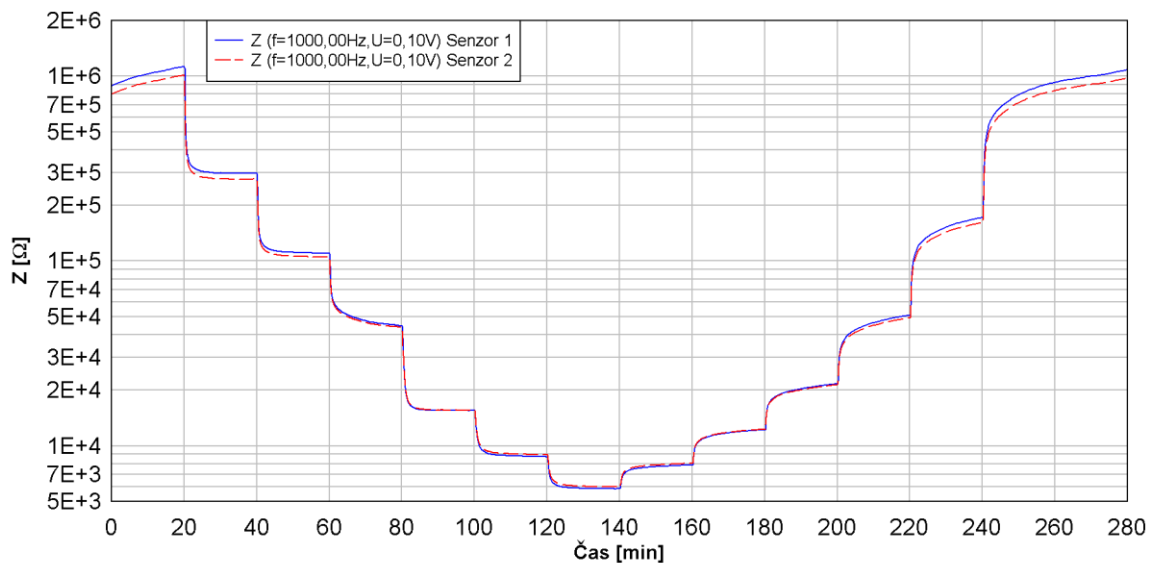
Výsledná odporová odezva senzorů je znázorněna v grafu 5.2. Je zřetelná nestabilita odporu, který neustále driftuje, ačkoli úroveň RH je v tomto intervalu konstantní. Tento jev je zřetelný u obou namáhaných senzorů, je tedy možné s dostatečnou mírou jistoty tvrdit, že

se nejedná o jev v důsledku poškozeného senzoru, ale pravděpodobně o důsledek použité metody měření stejnosměrným signálem, kdy patrně dochází k polarizaci v použitém materiálu PEDOT:PSS či na rozhraní materiál/elektroda. Dalším negativem měření stejnosměrným signálem je velikost měřeného odporu, ten se pohybuje v řádu jednotek $G\Omega$. Takto vysoké hodnoty odporu jsou poměrně obtížně měřitelné a při použití jednoduššího měřicího systému by mohl nastat problém s odečtem dat či s přesností tohoto měření.



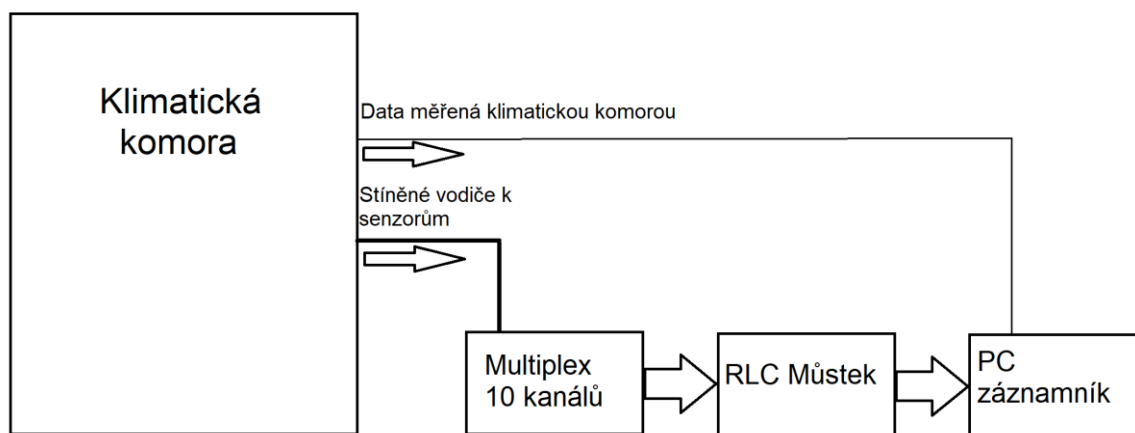
Graf 5.2 Odporová odezva senzorů na cyklus změny RH popsany výše

Aby byl v co největší míře eliminován odporový drift, bylo rozhodnuto o změně měřicího signálu na harmonický, s frekvencí 1 kHz o efektivním napětí 100 mV (více o zvolených parametrech měřicího signálu v kapitole 5.1.3). V tomto důsledku byla měřená data činného odporu nahrazena daty komplexní impedance. S modifikovaným měřicím signálem byly senzory opět podrobeny totožnému vlhkostnímu cyklu jako v předchozím případě. Výsledný průběh impedanční odezvy senzoru je znázorněn v grafu 5.3, kde je patrná částečná eliminace driftu impedance a celkově ustálenější impedanční průběh, který již věrněji odpovídá změnám relativní vlhkosti v kontrolovaném prostředí. Pro účely dalších charakterizačních měření bylo tedy zvoleno měření harmonickým signálem.



Graf 5.3 Impedanční odezva senzorů na cyklus změny RH popsany výše

Výběr metody měření impedance, použité k měření senzorů byl z hlediska celého testování velice důležitý. Při výběru špatné metodiky či aparatury by mohlo dojít důsledkem chyby měření ke zkreslení výsledků veškerých provedených experimentů, čímž by byly chybné i závěry vycházející právě z naměřených dat.



Obr. 5.1 Blokové schéma měřicí sestavy

Blokové schéma znázorněné na obrázku 5.1 zobrazuje použitou topologii aparatury u všech experimentů, s výjimkou experimentu nazvaném Namáhání elektrickými signály v konstantním prostředí, blíže popsáném v kapitole 5.2.2. V tomto experimentu nebyl použit multiplex, v ostatních ohledech zůstalo zapojení stejné. U experimentu nazvaném Dlouhodobé měření RH v laboratoři, blíže popsáném v kapitole 5.2.4, kde změna spočívala ve vynechání klimatické komory (senzory byly vystavovány prostředí v laboratoři). Detailní

informace o použité měřicí aparatuře jsou součástí této diplomové práce ve formě příloh v elektronické podobě.

5.1.1 Impedance

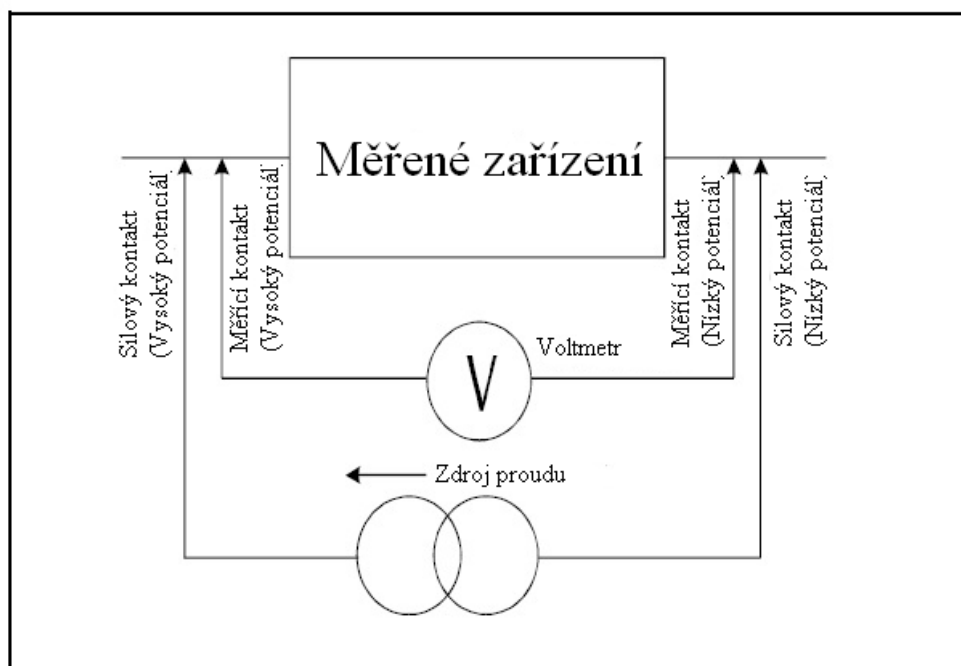
Impedance je vlastnost určitého obvodu, v němž se vyskytuje elektrický odpor, indukčnost či kapacita. Můžeme ji vyjádřit ve tvaru komplexního čísla.[34]

$$\bar{Z} = R \pm jX = |\bar{Z}|e^{j\varphi} \quad (5)$$

Činná složka impedance způsobuje v obvodu elektrického proudu ztrátu výkonu, imaginární (jalová) způsobuje fázový posun proudu vůči napětí. K měření impedancí, kapacity či indukčnosti se používají metody výchylkové či metody nulové (můstky). Při měření impedance napájíme obvod vždy střídavým sinusovým proudem, při napájení stejnosměrným proudem bychom změřili pouze činnou složku, tedy ohmický odpor.[34]

5.1.2 Čtyřvodičová metoda

Pro měření impedance senzorů byla zvolena tzv. čtyřvodičová metoda. Důvodem volby metody byla především její relativně vysoká dosahovaná přesnost a možnost automatizovaného měření. Blokové schéma na obr. 5.2 znázorňuje princip metody. Jak již název napovídá jsou použity čtyři vodiče. Běžně označované jako silový pár a měřicí pár, v anglicky psané literatuře pak vodiče Power HI/LO a Sense HI/LO. Silovými vodiči je přiváděn do obvodu definovaný proud, přičemž měřicími kontakty je měřen úbytek napětí na měřeném zařízení. Důvodem použití čtyř vodičů je snaha o eliminaci chyby, která by do systému byla zanášena při použití dvouvodičové metody, tedy v případě, kdy by byl použit stejný vodič jako silový a zároveň měřicí. V tomto případě by byla změřena i vlastní impedance vodičů, což je nežádoucí jev. [35]



Obr. 5.2 Blokové schéma principu čtyřvodičové metody (překresleno z [35])

5.1.3 Parametry měření

Pro měření byl zvolen harmonický signál o frekvenci 1 kHz a efektivní hodnotě napětí 100 mV. Frekvence měřicího signálu byla zvolena s ohledem na testovací, respektive měřící signály, využívané u komerčních senzorů, pracujících na principu impedanční odezvy. Hodnota napětí 100 mV byla zvolena poměrně nízká, tak aby bylo minimalizováno riziko destrukce, či degradace citlivé vrstvy senzoru vlivem napětí měřicího signálu.

5.2 Experimenty prováděné na senzorech

Jak již bylo v úvodu této práce zmíněno, jedním z primárních úkolů je navržení metody charakterizace tištěných senzorů vlhkosti (dále jen senzorů). Aby bylo možné získat komplexní charakteristiku, byly senzory podrobovány několika experimentům. Veškerá získaná data byla analyzována a závěry z nich vyvozené jsou popsány v této diplomové práci. Surová data jsou rovněž součástí diplomové práce ve formě příloh v elektronické podobě.

Před zahájením testování senzorů v experimentech popsaných v následujících kapitolách byl celý soubor senzorů podroben důkladné mikroskopické inspekci, při níž bylo zjištěno, že tiskové provedení u některých senzorů vykazuje značné nedostatky. Především se jednalo o nedodržení rozměrů interdigitálních elektrod, které může mít zásadní vliv

na impedanční odezvu RH senzoru. Mikroskopické snímky jsou rovněž součástí diplomové práce ve formě příloh v elektronické podobě.

5.2.1 Namáhání proměnnou relativní vlhkostí prostředí

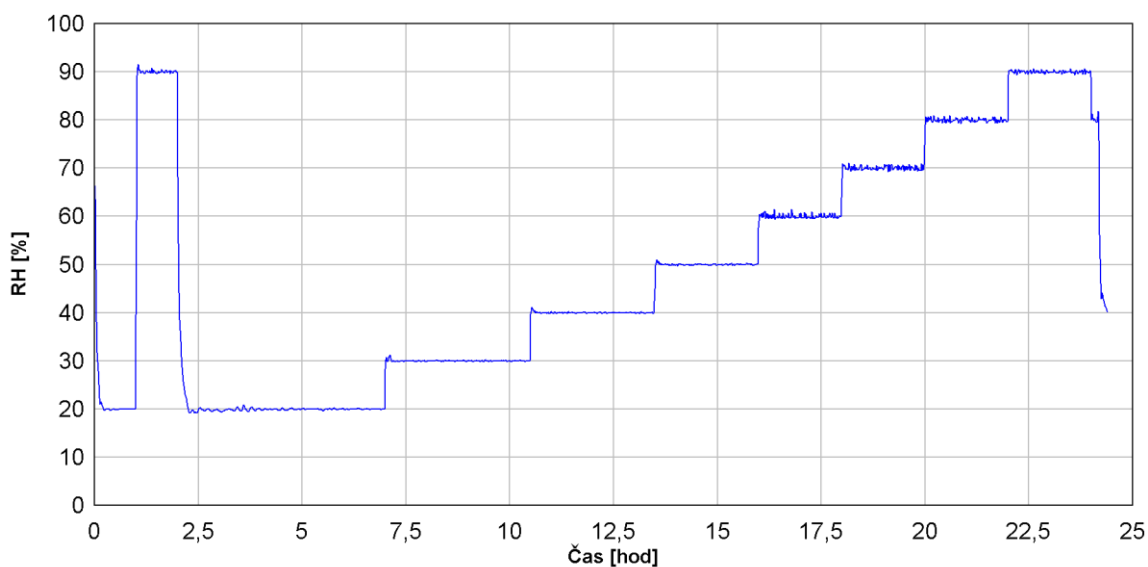
Jednalo se o první test, který byl proveden na všech dostupných senzorech. Získaná impedanční data poskytla informaci, zda je testovaný panel senzorů funkční a reaguje na změnu vlhkosti prostředí. Rovněž tento test poskytl výchozí data pro následnou statistickou analýzu, tedy impedanční odezvy, které vykazují nové senzory v závislosti na změně vlhkosti prostředí. Z tohoto důvodu byly tomuto testovacímu cyklu podrobeny veškeré dostupné senzory.

Testovací cyklus byl také používán k periodickému zjišťování změny impedanční odezvy senzorů, které byly uloženy v různých klimatických prostředích s různými úrovněmi relativní vlhkosti. Více informací o tomto experimentu v kapitole 5.2.5 nazvané Vliv skladování senzorů v různých prostředích.

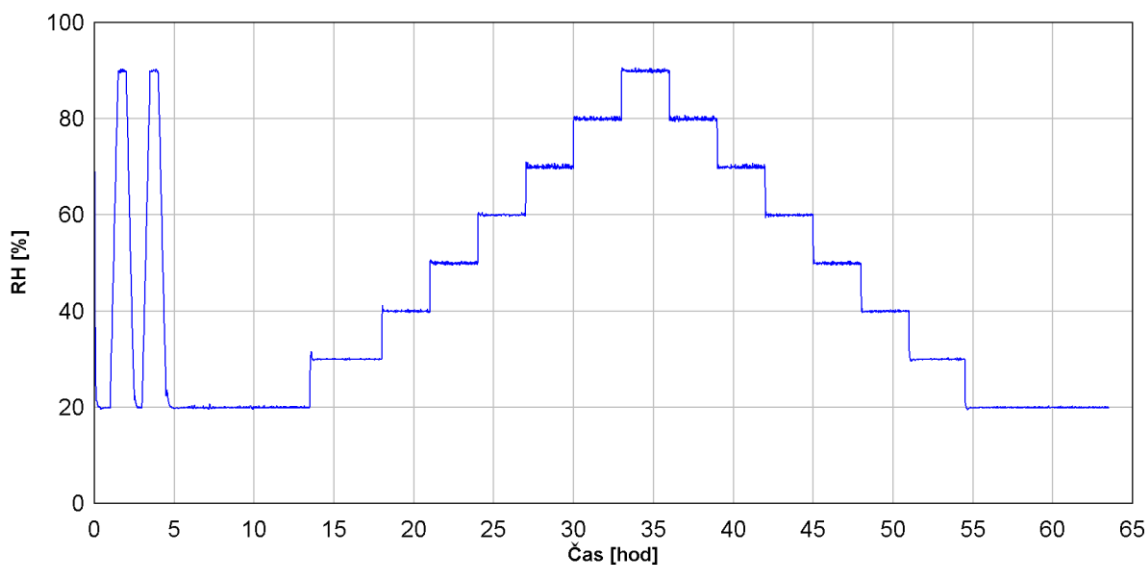
Samotný test probíhal v klimatické komoře, kde byl umístěn vždy jeden panel (panel obsahuje 12 senzorů), který byl namáhán změnou relativní vlhkosti a v průběhu tohoto testu byla periodicky (jednou za 60 sekund) měřena impedance senzorů. Z technických důvodů (použitá aparatura disponovala pouze deseti-kanálovým multiplexem) bylo možné kontinuální měření impedance v průběhu testu pouze na deseti senzorech z celkových dvanácti na panelu. Na každém panelu se vždy jednalo o senzory s čísly 1 až 10 viz. kapitola 5.1 nazvaná Použité značení senzorů. Jak je zřejmé z grafu 5.4 časová náročnost testovacího cyklu byla 24 hodin. Původním záměrem bylo zatěžovat senzory průběhem změny relativní vlhkosti v podobě 20 % - 90 % - 20 % RH s krokem 10 % RH, tak aby mohla být na všech změřených senzorech analyzována i míra hystereze. Od tohoto průběhu bylo upuštěno kvůli jeho časové náročnosti, která by se pohybovala, jak ukazuje graf 5.5 v okolí hodnoty 48 hodin. Z tohoto důvodu byl test zredukován do podoby 20 % - 90 % RH opět s krokem 10 % RH. Na počátku každého cyklu byla vždy provedena prostřednictvím klimatické komory rychlá změna RH, a to v celém měřeném rozsahu, tedy 20 % - 90 % - 20 % RH, tak jak je patrné z grafu 5.4. Účelem této téměř skokové změny přes celý zkoušený rozsah senzoru bylo zajištění stejné výchozí pozice všech senzorů, respektive panelů, a to bez ohledu na výchozí hodnotu RH v laboratoři při startu měřícího cyklu.

Rozsah relativní vlhkosti, jímž byly senzory podrobeny, tedy 20 % – 90 % byl volen především s ohledem na budoucí možné využití senzorů, tedy jako levné detektory vlhkosti, umístěné například na obalech medikamentů či potravin. Senzor doplněný o záznamník dat by mohl kontrolovat s dostatečnou přesností, zda nedošlo během skladování či přepravy k překročení povolených vlhkostních limitů. V této aplikaci se předpokládá pohyb vlhkosti ve zvoleném intervalu 20 % - 90 % RH. Rovněž dostupné klimatické komory, které byly používány pro testování senzorů mají určitá omezení v dostupném rozsahu generované relativní vlhkosti, a to především poměrně dlouhou dobu dosahování nízkých ($RH < 10\%$) či vysokých ($RH > 90\%$) úrovní relativní vlhkosti. Cyklické zatěžování v klimatické komoře hodnotou nižší než 20 % RH a větší než 90 % RH je tedy možné, ale s ohledem na časovou náročnost dosažení těchto úrovní se jeví pro harmonogram experimentů v této práci jako nereálné.

Teplota v klimatické komoře byla po celou dobu cyklu udržována na hodnotě 25 °C. Tato hodnota byla zvolena na základě informací, získaných z katalogových listů komerčních vlhkostních senzorů.



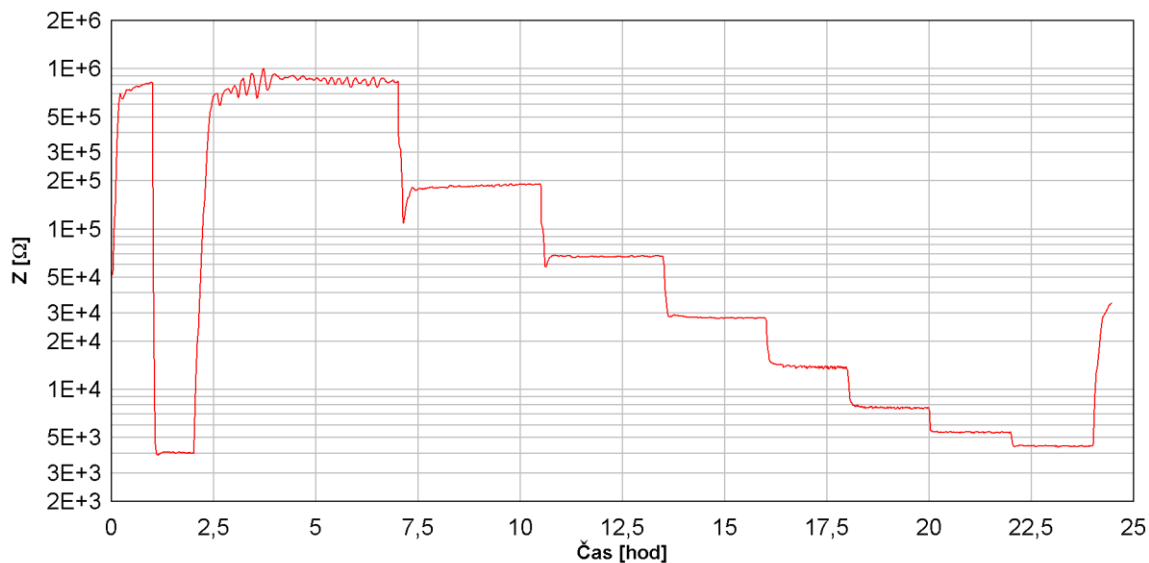
Graf 5.4 Průběh RH v klimatické komoře



Graf 5.5 Původně plánovaný průběh RH v klimatické komoře

Časové intervaly na jednotlivých hodnotách RH nejsou konstantní na všech úrovních. Na nízkých úrovních RH jsou intervaly, ve kterých se udržuje daná hodnota delší oproti vyšším úrovním RH, kdy je možné interval zkrátit. Toto je způsobeno především poměrně dlouhou dobou desorpce vodních par z citlivé vrstvy senzorů v přechodu z vyšší hladiny RH na nižší. Dalším důvodem k volbě různých časových intervalů na jednotlivých úrovních RH, byla také snaha zajistit ustálení hodnoty RH minimálně 30 minut na každé úrovni, i v případě použití klimatické komory s horšími dynamickými parametry v oblasti změny a následném ustálení relativní vlhkosti.

Pokud vykreslíme získaná impedanční data do grafu, získáme u funkčního senzoru průběh odpovídající křivce v grafu 5.6. Impedanční data jsou vykreslena s použitím logaritmické vertikální osy tak, aby byla zřetelná i změna impedance ve vyšších úrovních RH. Kde je impedanční změna v absolutních hodnotách poměrně nižší.

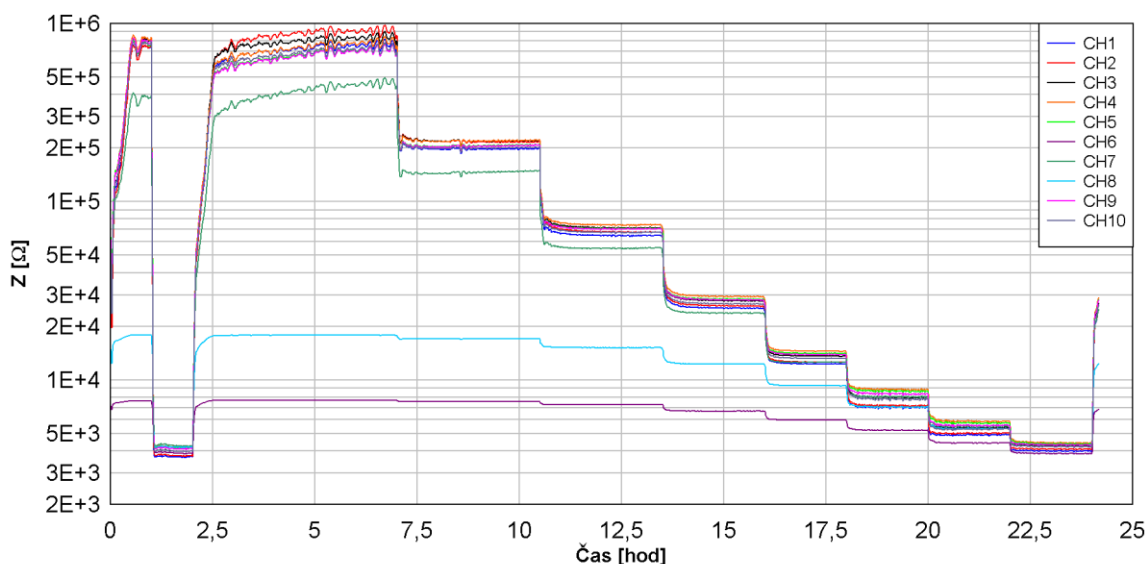


Graf 5.6 Impedanční odezva senzoru v logaritmickém průběhu impedanční osy

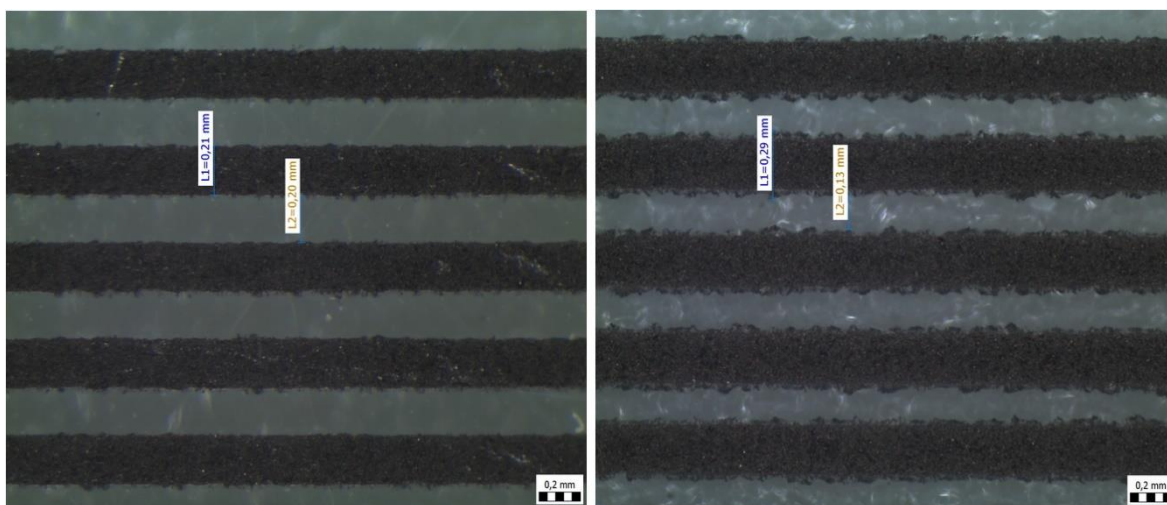
Impedanční odezva senzorů v nízkých úrovních relativní vlhkosti je oproti odezvam na vyšší úrovně RH relativně neustálená, především na úrovni RH, odpovídající 20 % je zřetelná neustálenost hladiny impedance. Tato neustálenost je patrná i na ostatních úrovních RH, nicméně se zvyšující se hladinou RH se projevy neustálenosti zmenšují. Tento jev je přisuzován poměrně rychlejší sorpci vodních par do citlivé vrstvy oproti desorpci, která nastává při přechodu na nižší hladiny RH z vyšších. Z výsledků tohoto experimentu lze tedy předpokládat, že z hlediska dynamických parametrů bude senzor reagovat rychleji na přechod z nízkých úrovní RH na vyšší.

Z jednoho provedeného měřicího cyklu byla získána data, odpovídající impedanční odezvě deseti senzorů z celkového počtu dvanácti na panelu, jak bylo zmíněno výše. Jelikož tomuto cyklu byl podroben kompletní soubor dostupných senzorů a bylo tedy nutné zpracovat poměrně velké množství dat, byla pro tyto účely vytvořena poloautomatická šablona, sloužící k exportu a částečnému automatickému zpracování dat v tabulkovém procesoru MS Excel. Jedním z prvků automaticky zpracované šablony je vykreslení průběhů všech deseti senzorů a možnost jejich vizuálního porovnání, a tedy odhalení případných vadných či špatně změřených senzorů, například chybným kontaktem, ještě před zařazením dat do celkové analýzy. Příklad chybného měření patrně způsobeného vadnými vodiči na kanálech, respektive senzorech CH6 a CH8 je znázorněn na grafu 5.7. Rovněž je v grafu 5.7 u kanálu CH7 patrná odchylka od impedančního průměru ostatních senzorů. Tento jev pravděpodobně způsobuje nedokonalé tiskové provedení senzoru, především

nedodržení rozměrů interdigitálních elektrod senzoru. Mikroskopické srovnání interdigitálních elektrod nedokonale tiskové provedeného senzoru RH_6101_P1_CH7 se senzorem RH_6092_P3_CH1, který nevykazuje známky defektního provedení je viditelné na obr 5.3.



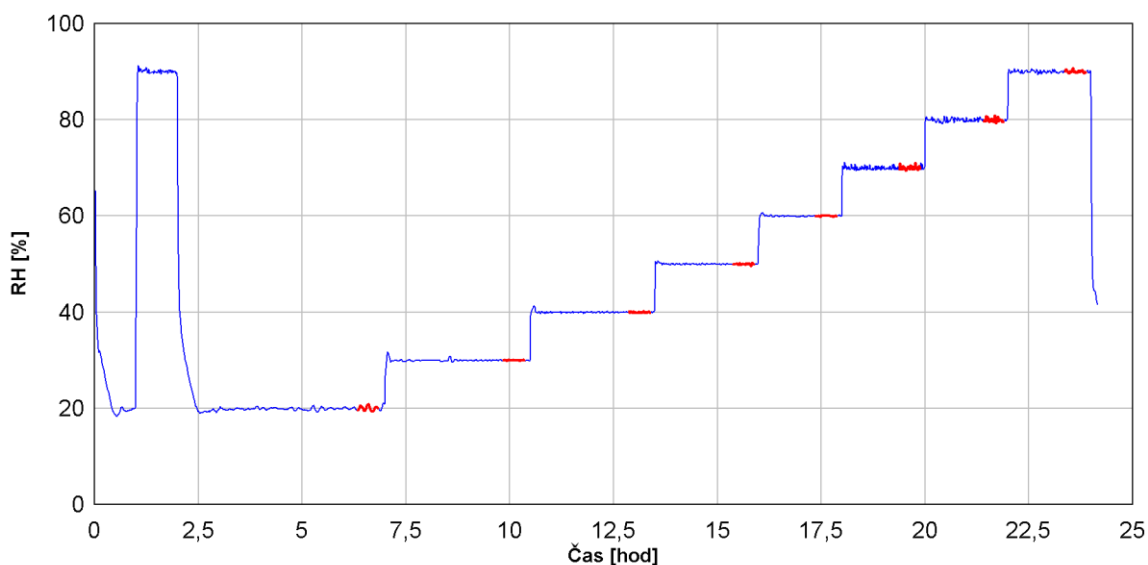
Graf 5.7 Příklad srovnání impedanční odezvy všech měřených senzorů v jednom měřicím cyklu panelu RH_6101_P1



Obr. 5.3 Srovnání detailních mikroskopických snímků dobře provedeného tisku interdigitálních elektrod (vlevo) a nedokonale provedeného tisku (vpravo)

Data zkreslená chybným měřením, například vadným kontaktem byla vyřazena ze zpracování, jelikož by zatížila chybou další analýzu, sestavenou z datových výsledků celého souboru. Díky časové rezervě v průběhu měření mohly být veškeré panely, vykazující známky chybného měření, podrobeny opakování měřicího cyklu. Již s vyloučením ojedinělých chyb zapříčiněných konstrukcí měřicí sestavy.

Pro účely další analýzy bylo nutné z každého měřeného senzoru získat reprezentativní hodnotu impedanční odezvy pro každou úroveň RH, které byl v rámci testovacího cyklu vystaven. Impedance byla z každého senzoru získávána v intervalu jedné minuty a k získání jediné reprezentativní hodnoty byl zvolen výpočet mediánu těchto hodnot. Medián byl zvolen z důvodu necitlivosti na případné ojedinělé výskyty chybně změřených dat, které se při četnosti měření mohou v souboru vyskytovat a jejich manuální odfiltrování by znamenalo neúměrné časové zatížení. Rovněž byla z dat použitých k výpočtu hodnoty mediánu každé úrovně odfiltrována data na počátku úrovně. Tedy data, která byla měřena v době přechodu úrovně RH v klimatické komoře tak, aby výsledná hodnota impedance nebyla ovlivněna nestálým prostředím, respektive relativní vlhkostí v klimatické komoře. Oblast používaných dat k další analýze byla zvolena na základě hodnot RH v klimatické komoře, měřených přesným psychrometrem, na konečných 30 minut každé úrovně RH, jak je znázorněno v grafu 5.8. Jednalo se tedy o hodnotu mediánu vypočtenou přibližně z 30 hodnot impedančních dat.



Graf 5.8 Intervaly používaných dat pro výpočet mediánu každé úrovně RH vyznačené červeně v průběhu RH klimatické komory

5.2.2 Namáhání elektrickými signály v konstantním prostředí

Tímto testem již neprošel celý soubor vzorků, ale pouze vybrané panely. Panely byly vybrány na základně nízkého variačního koeficientu (určeného z daných 12 ks senzorů na panelu), aby jednotlivé vzorky v rámci daného panelu zařazené do tohoto testu měly co možná nejpodobnější vlastnosti (hodnotu impedance), minimálně v rámci panelu.

Test spočíval v uložení třech panelů do klimatické komory, která po celou dobu udržovala definovanou teplotu a relativní vlhkost ($T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 40\text{ }%$). Dále byly panely spojitě zatěžovány různými druhy elektrických signálů o různé amplitudě. Sensory byly rozděleny v rámci panelu vždy do tří skupin po čtyřech senzorech. Sensory ve skupině byly vždy namáhány shodným signálem. Cílem experimentu bylo zjištění vlivu tohoto zatěžování senzorů na jejich vlastnosti, především stabilitu impedanční odezvy v čase, za výše popsaných konstantních podmínek.

Signály a jejich amplitudy přiřazené k jednotlivým senzorům jsou znázorněny v tabulce 5.1. Rovněž je v této tabulce uvedeno rozdělení senzorů do jednotlivých skupin.

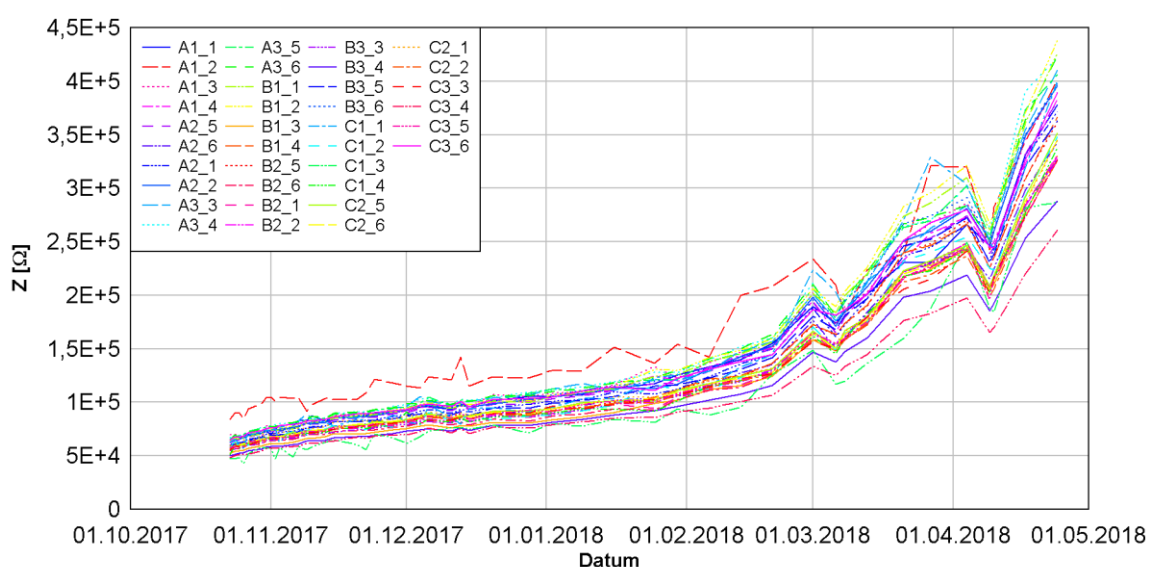
Tab. 5.1 Zatěžovací signály jednotlivých senzorů

Panel A			RH_6092_P1		
Skupina	Svazky	Označení	Signál	Amplituda	Frekvence
1	1,2,3,4	1 pruh	Obd.	100 mV	120 Hz
2	5,6,1,2	2 pruhy	Sin.	100 mV	120 Hz
3	3,4,5,6	3 pruhy	Obd.	100 mV	1 kHz
Panel B			RH_6096_P1		
Skupina	Svazky	Označení	Signál	Amplituda	Frekvence
1	1,2,3,4	1 pruh	Sin.	100 mV	1 kHz
2	5,6,1,2	2 pruhy	Obd.	1 V	1 kHz
3	3,4,5,6	3 pruhy	Bez zátěže	Bez zátěže	Bez zátěže
Panel C			RH_6096_P3		
Skupina	Svazky	Označení	Signál	Amplituda	Frekvence
1	1,2,3,4	1 pruh	Obd.	1 V	120 Hz
2	5,6,1,2	2 pruhy	Sin.	1 V	120 Hz
3	3,4,5,6	3 pruhy	Sin.	1 V	1 kHz

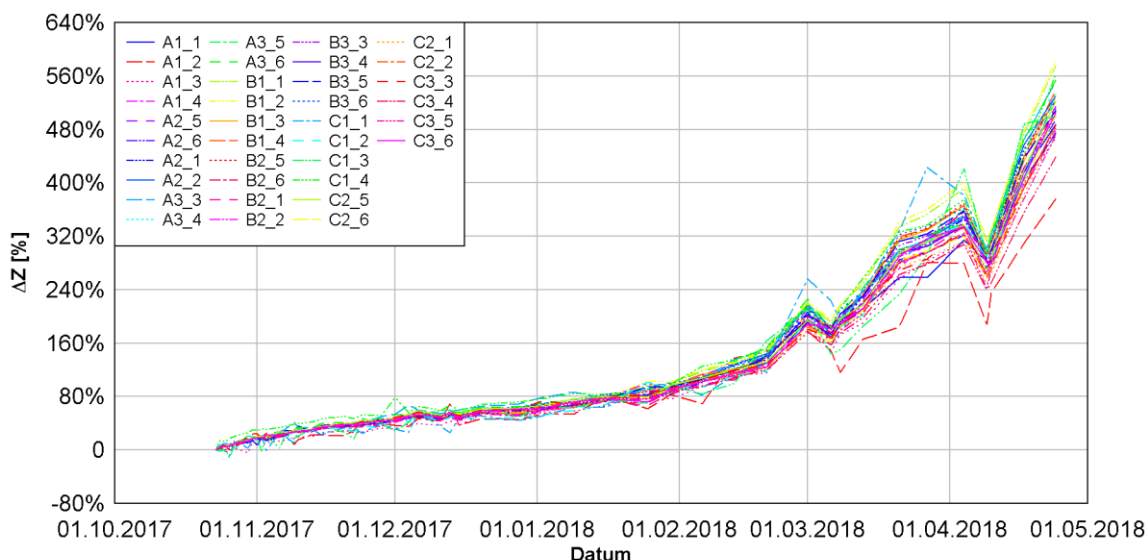
V počátku testu probíhal sběr dat (měření impedance) jedenkrát denně. Po několika měřeních bylo rozhodnuto, že vzhledem k dosavadnímu zjištěnému trendu vývoje impedance, bude dostačující provádět sběr dat v intervalu jedenkrát týdně. Samotné měření

impedance probíhalo poloautomaticky, pomocí můstku HIOKI. Po manuálním připojení konektoru k měřenému senzoru můstek automaticky změřil dvacet hodnot intervalem jedné sekundy. Tyto hodnoty byly následně uloženy do souboru csv. Měření probíhalo na frekvenci 1 kHz s napětím 100 mV. Hodnoty napětí i frekvence měřicího signálu byly zvoleny v souladu s experimentem blíže popsáném v kapitole 5.2.1 nazvaném Namáhání proměnnou relativní vlhkostí prostředí. Měření dvaceti vzorků impedance jednoho senzoru je odůvodněno snahou eliminovat možné chybové hodnoty, způsobené například vnějšími vlivy v průběhu měření a podobně. Naměřená data se analyzují prostřednictvím programových šablon, vytvořených softwarem MS Excel. Pomocí šablony se naměřená data z jednotlivých csv souborů sloučí a proběhne výpočet hodnoty mediánů, z již zmiňovaných 20 hodnot pro každý senzor. Důvod volby výpočtů mediánů hodnot, byl podobně jako u analýzy experimentu popsáném v kapitole 5.2.1, volen z důvodu necitlivosti mediánu na ojedinělé odskočené, respektive chybně změřené hodnoty.

Senzory byly podrobovány zátěži kontinuálně od 23. 10. 2017 do 24. 4. 2018, kdy byl experiment ukončen. V průběhu testu bylo několikrát nutné z různých důvodů otevření klimatické komory, rovněž došlo v několika případech ke krátkodobému přerušení dodávky elektrické energie. Ovšem ve všech případech byl zásah do experimentu natolik časově omezený, že nemohl vážně ovlivnit výsledky experimentu. Již v prvním týdnu měření dat bylo zjištěno, že všechny senzory podrobené experimentu začaly zvyšovat svou impedanci, a to téměř shodně, bez ohledu na typ zatěžovacího signálu, jak je vidět v grafu 5.9 a 5.10.



Graf 5.9 Absolutní změna impedanční odezvy senzorů podrobené experimentu



Graf 5.10 Procentuální změna impedanční odezvy od počáteční hodnoty senzorů podrobených experimentu

V průběhu měření byla ve dvou případech u různých senzorů naměřena impedanční odezva o několik řádů vyšší než při předchozím měření. Tyto odlehle hodnoty jsou přisuzovány chybnému provedení měření, například špatnému kontaktu u propojení s měřicím můstkem, a byly z grafu odfiltrovány. Rovněž je možné si všimnout dvou mírných poklesů a to 6. 3. a 9. 4. 2018. Jedná se o poklesy vlivem otevření klimatické komory bezprostředně před měřením. Tyto poklesy se ovšem ihned po ustálení klimatu v komoře eliminovaly a další naměřená data již vykazovala obdobný trend, jako data před otevřením komory.

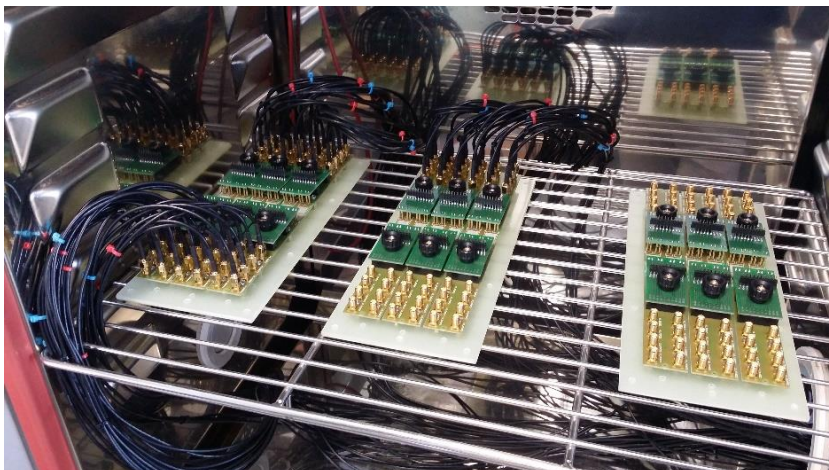
Důvod takto výrazného impedančního růstu, kdy konečná hodnota impedance některých senzorů byla zvýšena o více než 550 % ve srovnání s počáteční hodnotou nelze jednoznačně určit. S téměř absolutní jistotou lze tvrdit, že impedanční nárůst není důsledkem zatěžování elektrickými signály, protože obdobný trend nárůstu vykazovala i sada senzorů, která nebyla žádným signálem zatěžována.

Vzhledem k tomu, že takto velký nárůst impedance v čase za konstantních podmínek nebyl očekáván, správnost měřených hodnot byla ověřena měřením konstantního rezistoru za stejných podmínek. Příčinou neočekávaného chování mohlo být chybné měření, a to jak v důsledku dekalibrace měřicího můstku, tak například degradace kontaktních segmentů. Tato hypotéza byla vyvrácena umístěním jedné sady kontaktního přípravku, používaného pro měření senzorů do klimatické komory, na který byl připojen rezistor s řádově obdobnou

hodnotou odporu, který vykazovaly senzory v době instalace, tedy 81,4 k Ω . Tento rezistor byl od 7. 11. 2017 měřen paralelně se senzory. Z naměřených dat jednoznačně vyplynulo, že kontaktační přípravky i měřicí můstek nejsou zdrojem růstu impedance, jelikož rezistor po celou dobu měření, tj. od 7.11 až do 24. 4. 2018 vykazoval konstantní hodnotu.

Jako další možný důvod takto prudkého a kontinuálního nárůstu impedančních hodnot senzorů, bylo uvažováno působení světelného záření na citlivou vrstvu senzorů, která by mohla vlivem toho degradovat a měnit své elektrické, respektive impedanční vlastnosti. I když v prostorách laboratoře není intenzita slunečního ani umělého svítání nikterak vysoká, byla na průzor klimatické komory, v níž probíhal experiment, umístěna fólie s UV filtračním faktorem. Bohužel ani toto opatření se nijak neprojevovalo změnou trendu růstu impedance. Pro ujištění byl do klimatické komory umístěn světlo nepropustný box se čtyřmi senzory, tyto byly v pravidelných desetiminutových intervalech automaticky měřeny. Nicméně začaly vykazovat obdobný trend, jako ostatní senzory v experimentu, a to i přes nepřístup světla a absenci elektrického zatěžování.

Ze všech získaných poznatků a provedených opatření je pravděpodobné, že růst impedance není způsoben vlivem působení elektrických signálů na senzory v průběhu experimentu nebo v důsledku udržovaného prostředí uvnitř klimatické komory, které nebylo nijak extrémní, a naopak bylo voleno tak, aby bylo zamezeno negativnímu ovlivnění senzorů. Možnou příčinou impedančního růstu může být pomalá desorpce vodních par z citlivé vrstvy senzorů nebo nestabilita použitého polymeru PEDOT:PSS, která probíhá i u senzorů nepodrobených tomuto experimentu. Nicméně vlivem použitého měřicího cyklu blíže popsaného v kapitole 5.2.1, kterým byly vyjma tohoto experimentu proměřovány senzory zařazené v ostatních experimentech se tento jev neprojevil. Patrně v důsledku počáteční strmé změny 20 – 90 – 20 % RH, použité u zmiňovaného cyklu, kterou došlo k masivní sorpci do citlivé vrstvy senzorů, čímž byla impedance senzorů vrácena na počáteční hodnotu. Tato hypotéza však nebyla z časových důvodů potvrzena a je třeba na ni tak pohlížet.



Obr. 5.4 Umístění kontaktních polí senzorů v klimatické komoře (v průběhu propojování)

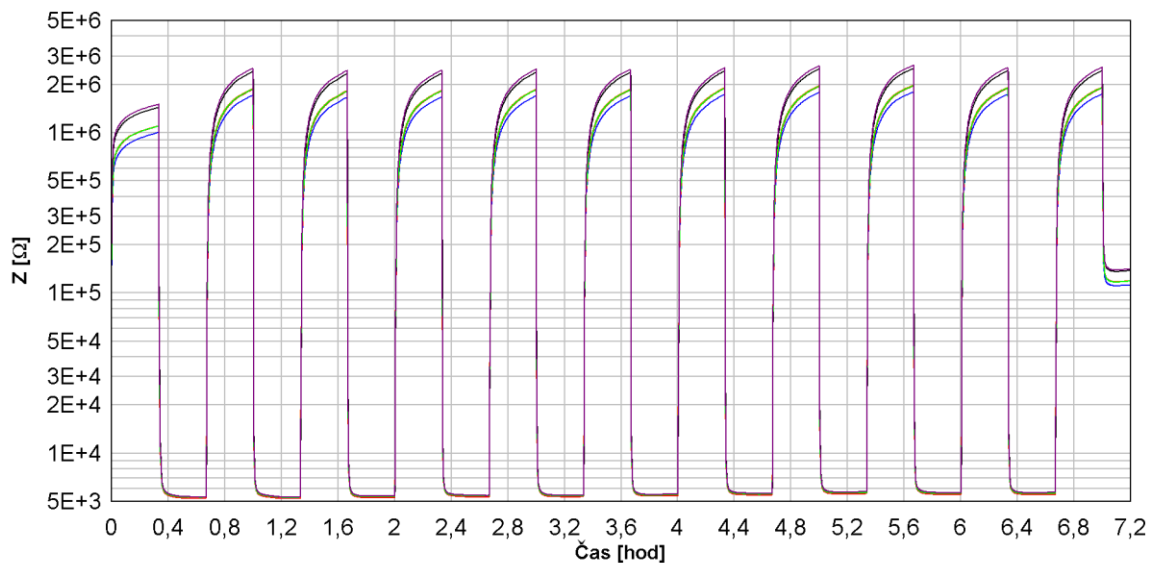


Obr. 5.5 Přípravky používané pro propojení senzorů s generátory signálů a měřícím můstkem

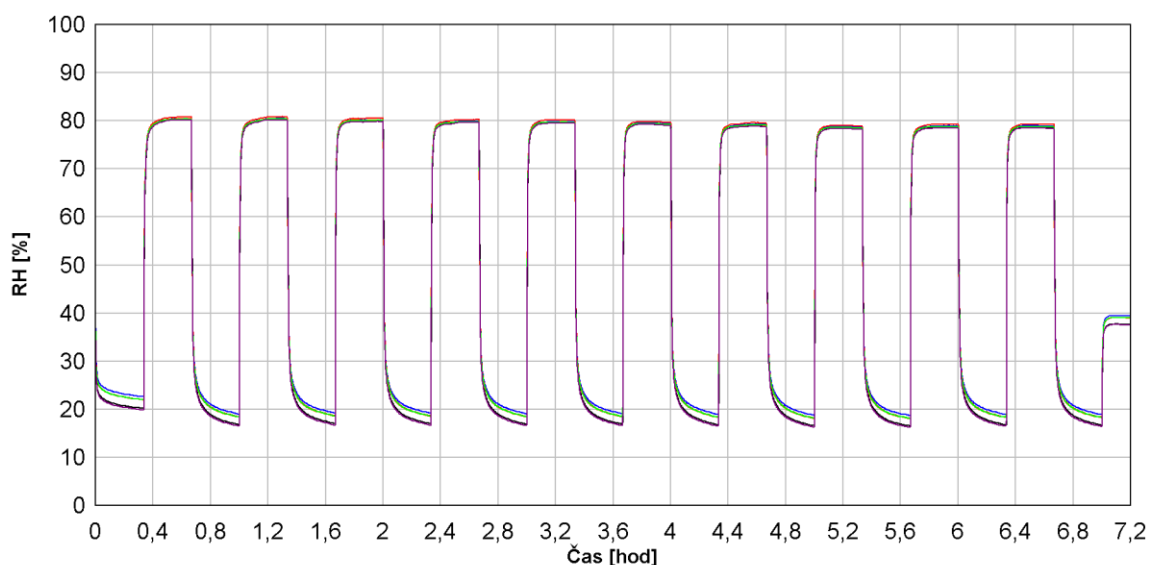
5.2.3 Namáhání skokovou změnou RH

Tento experiment byl proveden pro zjištění dynamických vlastností senzorů. Testu nebyl z časových důvodů podroben celý soubor, ale pouze vybraný panel (RH_6100_P2). Panel byl rozdělen na dvě části po šesti senzorech. Každá část prošla cyklem samostatně.

Senzory byly podrobeny testovacímu cyklu s rozsahem 20 % až 80 % RH a konstantní teplotou 25 °C. Odezva senzorů na tento cyklus je zobrazena v grafu 5.11.



Graf 5.11 Impedanční odezva všech 6 senzorů na skokový cyklus 20 % - 80 % RH



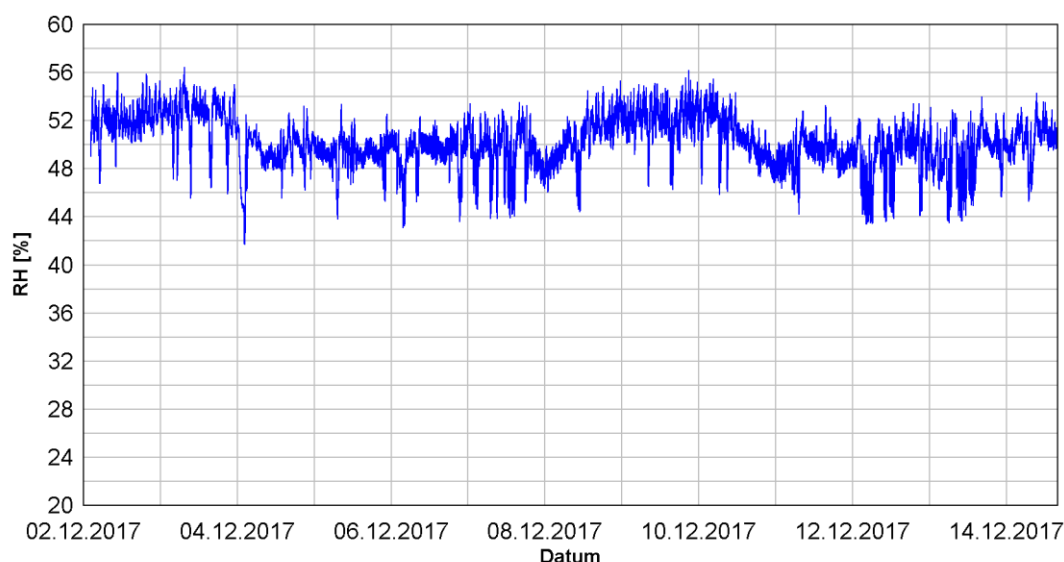
Graf 5.12 Přepočtená impedanční odezva všech senzorů podrobených experimentu na procenta RH

Z důvodu vyšší vypovídací hodnoty byla impedanční data přepočítána za použití metodiky popsané v kapitole 6 na odpovídající úroveň RH. Z analýzy získaných, respektive přepočtených dat bylo zjištěno, že průměrná hodnota rychlosti odezvy na téměř skokovou změnu relativní vlhkosti prostředí, byla při přechodu z vysoké hladiny (RH = 80 %) na nízkou (RH = 20 %) 145 sekund. Při přechodu z nízkých úrovní RH na vyšší činila průměrná doba 42 sekund. Zmiňované doby jsou uváděné pro přechod o 80 % celkové měřené hodnoty, tedy pro analýzu přechodu z vysokých hladin RH se jedná o přechod z 90 % rozsahu na 10 % rozsahu, což odpovídá změně o 48 % RH. U analýzy přechodu z nízkých hladin na vyšší obdobně z 10 % rozsahu na 90 % rozsahu.

5.2.4 Dlouhodobé měření RH v laboratoři

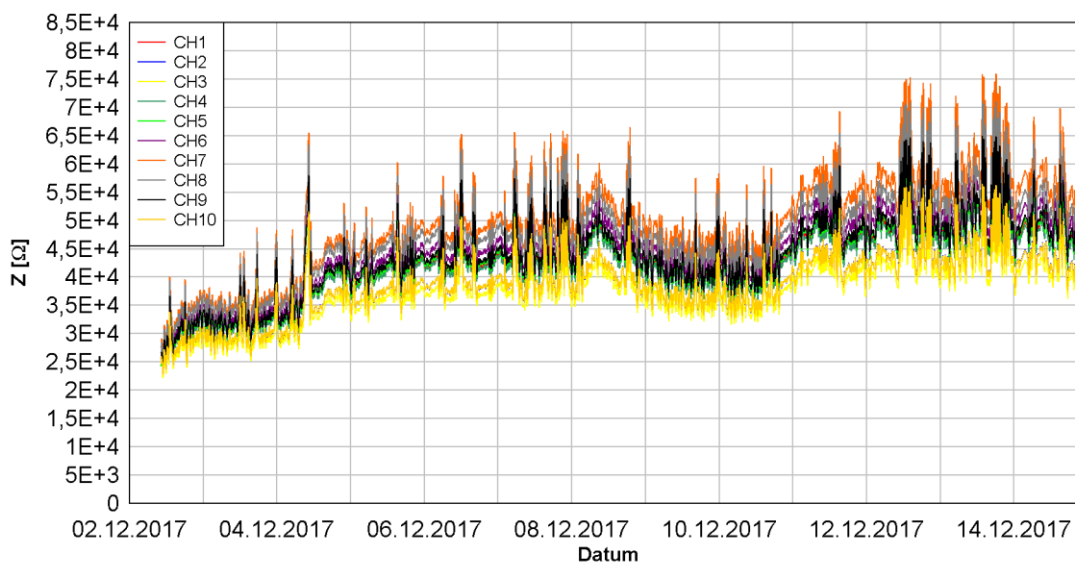
Panel senzorů byl umístěn v laboratoři, kde byla periodicky měřena impedanční odezva. V laboratoři probíhalo paralelně měření relativní vlhkosti a teploty pomocí komerčního senzoru. Cílem experimentu bylo zjistit míru přesnosti tištěných RH senzorů, umístěných v prostředí s nestabilní relativní vlhkostí, kterému by byly patrně vystaveny při zamýšleném použití. Měření probíhalo pomocí typově shodné aparatury, jako měření v případě experimentu popsaném v kapitole 5.2.1, tedy měřicí můstek a deseti kanálový multiplex. Právě v důsledku použitého multiplexu byla impedanční data získávána pouze z deseti senzorů na panelu. Nastavení měřicího signálu bylo opět shodné s nastavením popsaném v kapitole 5.1.3, tedy harmonický signál o frekvenci 1 kHz a efektivní napěťové úrovni 100 mV.

Experiment probíhal nepřetržitě od 2. 12. 2017 až do ukončení měření 22. 2. 2018. Periodické impedanční měření probíhalo v intervalech 5 minut a bylo získáno 233 690 impedančních vzorků. Měření komerčního vlhkoměru Sensirion probíhalo v již zmíněném období periodou 1 minuta. Četnost dat získaných komerčním měřidlem dosáhla hodnoty 475 832 získaných vzorků. V důsledku rozdílné periody měření bylo nutné pro analýzu dat použít software OriginPro, který dokáže automaticky s využitím časových značek srovnat data tak, aby je bylo možné vykreslit do grafu a porovnat.



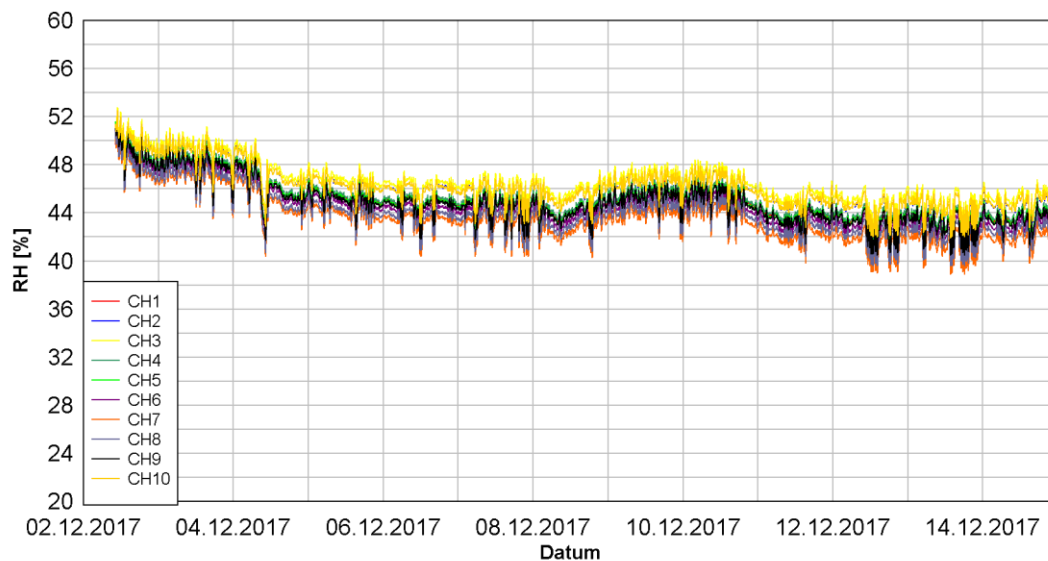
Graf 5.13 Úsek záznamu hodnot RH naměřených komerčním měřidlem v laboratoři

V grafu 5.13 je částečně vykreslen průběh relativní vlhkosti naměřen komerčním senzorem v prostoru laboratoře. Z důvodu přehlednosti je vykreslen pouze úsek trvání experimentu, konkrétně od 2.12. 2017 do 15. 12. 2017. Souběžně se záznamem dat o relativní vlhkosti, byla zaznamenávána data o teplotě okolního prostředí, ta se v průběhu experimentu pohybovala v intervalu od 21 °C do 24 °C.



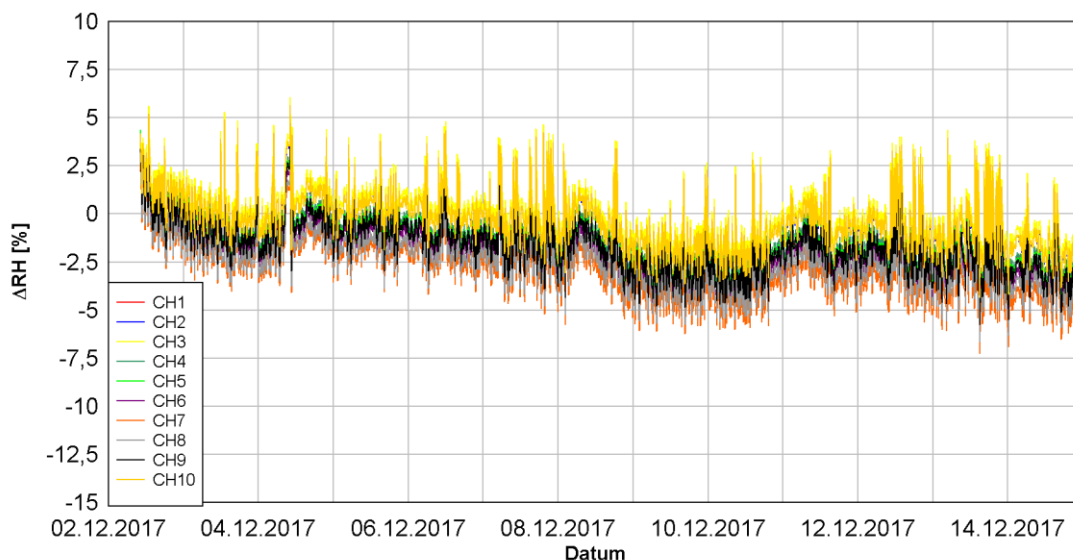
Graf 5.14 Impedanční odezva tištěných senzorů na prostředí v laboratoři v určeném intervalu od 2.12. 2017 do 15. 12. 2017

Impedanční odezva tištěných senzorů na změny prostředí v laboratoři, v časovém úseku shodném s grafem 5.13 je znázorněna v grafu 5.14. Je zřejmé, že impedanční průběh přibližně odpovídá inverznímu průběhu relativní vlhkosti, zaznamenaném prostřednictvím komerčního vlhkoměru Sensirion. Aby bylo možné provést kvalifikované srovnání tištěných senzorů s použitým komerčním, je nutné převést impedanční odezvu na procenta RH. Toho bylo docíleno za použití výpočetního postupu popsáném v kapitole 6. Přepočtená impedanční data jsou vynesena v grafu 5.15. Jedná se opět o data ze všech deseti měřených senzorů. Srovnáním grafů 5.13 a 5.15 je patrné, že senzory se po celou dobu měření pohybují řádově v obdobných hodnotách RH, které byly naměřeny komerčním vlhkoměrem. Drobná odchylka je způsobena teplotním ofsetem, kdy byly tištěné senzory kalibrovány při teplotě 25 °C, nicméně teplota v laboratoři oscilovala v již zmiňovaném intervalu 21 °C až 24 °C. Z časových důvodů nebyla u získaných dat z tištěných senzorů provedena teplotní korekce, což může být zdrojem mírné chyby.



Graf 5.15 Přepočtené hodnoty RH z naměřených impedančních hodnot v určeném intervalu od 2.12. 2017 do 15. 12. 2017

K získání konkrétních chybových hodnot bylo provedeno odečtení dat. Naměřených komerčním senzorem a dat přepočtených z impedančních hodnot, naměřených na tištěných senzorech. Získané výsledky jsou vykresleny v grafu 5.16. Jedná se opět o výseč zvoleného časového intervalu, a to z důvodu větší přehlednosti grafu.



Graf 5.16 Rozdíl RH naměřené komerčním senzorem a RH získané z tištěných senzorů v určeném intervalu od 2.12. 2017 do 15. 12. 2017

Z grafu 5.16 je zřejmé, že rozdíl mezi hodnotami, získanými komerčním senzorem a hodnotami relativní vlhkosti, získané z tištěných senzorů se většinu doby pohybuje v intervalu ± 5 % RH, přičemž v některých případech se hodnota rozdílu přiblížila k 10 % RH. Tyto jevy nastaly mimo zobrazený úsek v grafu. Výkyvy však nemusejí být

způsobeny výhradně nižší přesností tištěných senzorů, ale rozdílnými dynamickými vlastnostmi obou srovnávaných senzorů.

Veškerá data získaná měřeními jsou opět v důsledku své extrémní obsáhlosti součástí této diplomové práce pouze ve formě příloh v elektronické podobě. Součástí příloh jsou rovněž grafy vykreslující plný interval průběhu experimentu.

5.2.5 Vliv skladování senzorů v různých podmínkách

Cílem experimentu bylo zjištění vlivu skladovacího prostředí na senzory, respektive na jejich schopnost detekce relativní vlhkosti. Prostor, jímž byly senzory vystavovány byla volena tak, aby pokrývala veškeré reálné klimatické podmínky, s nimiž se lze v běžném použití setkat. V tabulce 5.2 jsou uvedeny všechny prostředí, kterým byly senzory dlouhodobě vystaveny. Experimentu nebyl podroben celý soubor senzorů, ale pouze osm panelů, přičemž každý panel byl umístěn v jednom z prostředí.

Tab. 5.2 Seznam klimatických prostředí zahrnutých v experimentu a jejich parametry

Umístění	Ovlivnění RH	Teplota [°C]	RH [%]	Panel
Laboratoř	Bez ovlivnění	Laboratorní 23±5	Laboratorní	RH_6092_P3
	Zvýšená vlhkost	Laboratorní 23±5	85±5	RH_6099_P4
	Snížená vlhkost	Laboratorní 23±5	<10	RH_6100_P1
Pec	Zvýšená vlhkost	50±1	85±5	RH_6092_P2
	Snížená vlhkost	50±1	<10	RH_6095_P4
Lednice	Zvýšená vlhkost	7±2	85±5	RH_6098_P4
	Snížená vlhkost	7±2	<10	RH_6093_P2
Mrazák	Bez ovlivnění	<0	Nekontrolované	RH_6097_P1

Mimo panely bez ovlivnění relativní vlhkosti, byly všechny senzory zahrnuté do experimentu umístěny v plastových hermeticky uzavřených nádobách. V případě umělého zvyšování relativní vlhkosti byla nádoba z části naplněna nasyceným solným roztokem, v opačném případě byl použit silikagel. Senzory byly v nádobce umístěny na zvýšeném držáku tak, aby nedošlo k přímému mechanickému kontaktu se solným roztokem či silikagelem. Tyto nádoby se senzory, respektive panelem senzorů byly umístěny do prostředí dle tabulky 5.2 a periodicky vždy jedenkrát za kalendářní měsíc podrobeny měření v klimatické komoře, s využitím cyklu popsaného v kapitole 5.2.1. Výsledná data byla zpracována šablonou, vytvořenou pro částečně automatickou analýzu výstupních dat právě z používaného cyklu. Výsledkem byly hodnoty mediánů pro každý senzor a každou úroveň RH vyskytující se v cyklu. Zatěžování senzorů prostředím bylo zahájeno 16. 10. 2017.

Ukončeno pak bylo během měsíce dubna roku 2018, kdy probíhaly práce na posledním měření panelů zatěžovaných prostředím.

Kvantifikace prostředí uvedených v tabulce 5.2 byla provedena na základě měření prostředí, za pomoci komerčních záznamníků relativní vlhkosti a teploty okolního prostředí. Záznam dat probíhal před začátkem experimentu v trvání kalendářního měsíce s četností záznamu jednou za hodinu. Výsledná data pak ověřila stabilitu uměle ovlivňovaného prostředí tak, aby bylo možné deklarovat toleranci teploty, ale především relativní vlhkosti v nádobkách.

V průběhu experimentu byl zničen jeden z panelů, konkrétně panel RH_6092_P2, umístěný v prostředí se zvýšenou vlhkostí a teplotou, tedy v peci. Důvodem zničení nebyly klimatické podmínky prostředí, ale pád panelu do solné lázně, patrně vlivem chybné manipulace s nádobkou, v níž byly senzory skladovány. Přímý kontakt s kapalinou nasycenou solí, podporovaný zvýšenou teplotou započal okamžitou destrukci citlivé vrstvy a potažmo i interdigitálních uhlíkových elektrod senzorů. V okamžiku zjištění tohoto faktu vykazoval panel poškození již při pohledu pouhým okem. Nicméně i přes to byl podroben naplánovanému měřicímu cyklu, který jen potvrdil destrukci celého panelu. Naštěstí byl panel zničen až v okamžiku, kdy již byl k dispozici dostatečný počet dat, potřebný k určení vlivu prostředí na senzory. V následujících podkapitolách budou popsány data získána z měření senzorů v různých prostředích.

V každé podkapitole reprezentující vždy jedno z prostředí, budou vždy zobrazeny dva grafy. První graf bude zobrazovat vývoj impedanční odezvy v čase, přičemž každá křivka zobrazuje impedanční odezvu na dané úrovni relativní vlhkosti v měřicím cyklu, který je blíže popsán v kapitole 5.2.1. Jednotlivé body reprezentují medián z 10 měřených vzorků, při dané úrovni relativní vlhkosti na každém panelu. Z důvodu nezřetelné absolutní změny impedance v prvním grafu, v důsledku širokého zobrazovaného intervalu impedance je vždy přidán druhý graf. Ten zobrazuje procentuální impedanční změnu rovněž pro každou měřenou úroveň relativní vlhkosti, kdy počáteční bod grafu byl získán z měření panelu před zařazením do experimentu a v grafu je reprezentován hodnotou 0 %.

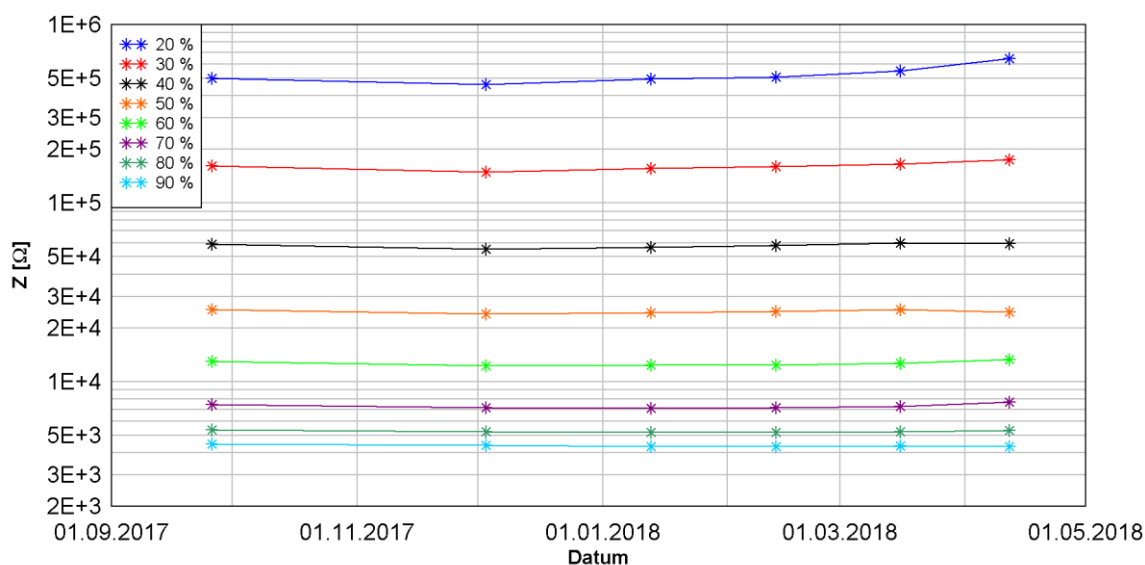
5.2.5.1 Laboratorní podmínky bez ovlivnění klimatu

Panel senzorů byl umístěn v prostoru laboratoře, a tedy vystaven klimatickým vlivům vyskytujících se v místnosti. Jediným realizovaným ochranným opatřením bylo umístění senzoru mimo světelný svit tak, aby získávaná data nebyla ovlivněna možnou degradací citlivé vrstvy senzorů vlivem světelného záření.

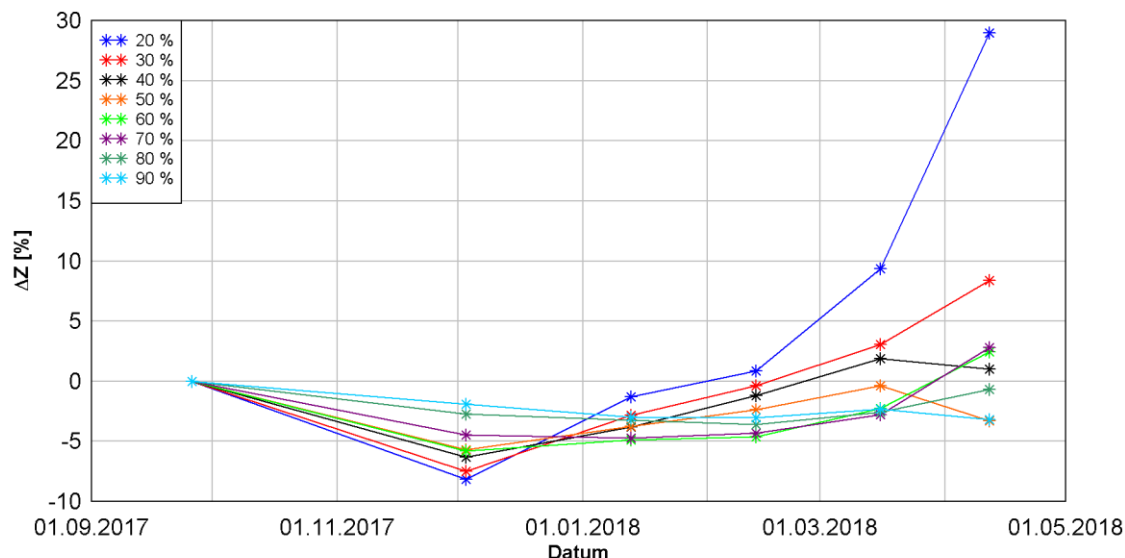
V grafu 5.17 je patrný mírně rostoucí impedanční trend při hodnotě relativní vlhkosti 20 %. Tento jev pravděpodobně není způsoben skladovacím prostředím, ale vlastností senzorů, kdy v nízkých hodnotách relativní vlhkosti, dochází patrně vlivem dlouhé desorpční doby k neustálému mírnému nárůstu impedance. Tento jev je blíže popsán v kapitole 5.2.1.

V grafu 5.18 je již jasně patrné, že vyjma hodnoty RH 20 % se senzory u všech dalších úrovní RH pohybují s maximální impedanční změnou $\pm 10\%$.

Z výše popisovaných dat je patrné, že prostředí laboratoře nemá výrazný degradační vliv na citlivou vrstvu senzorů, které změnili svou impedanční odezvu v průběhu šesti měsíců jen minimálně. Číselná data, z nichž vycházejí grafy 5.17 a 5.18 jsou součástí příloh této diplomové práce v elektronické podobě.



Graf 5.17 Vývoj impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při laboratorní teplotě bez ovlivnění klimatu



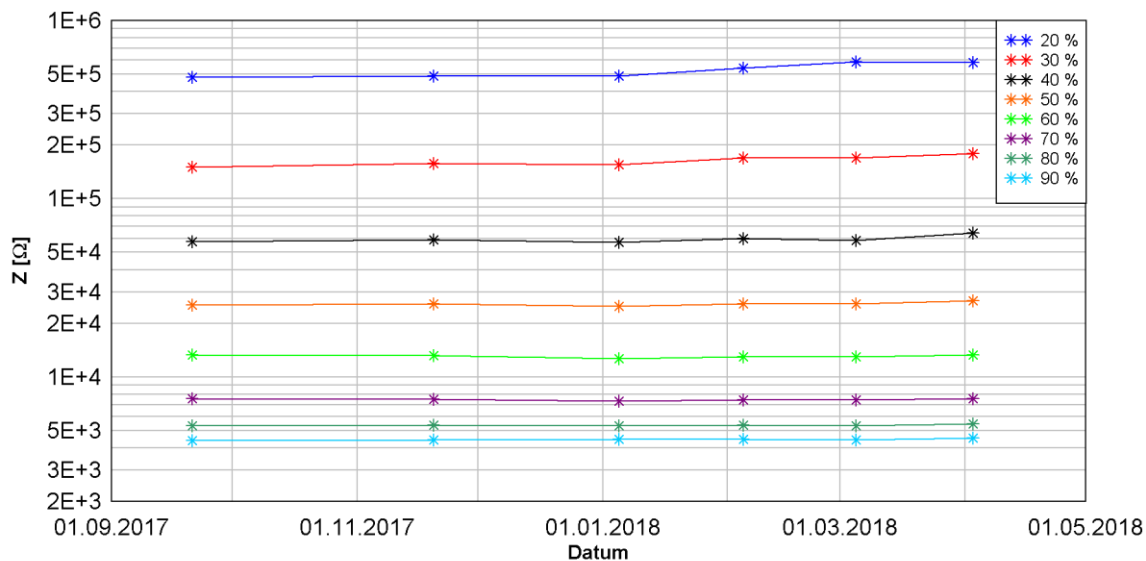
Graf 5.18 Vývoj procentuální změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při laboratorní teplotě bez ovlivnění klimatu

5.2.5.2 Laboratorní teplota snižená vlhkost

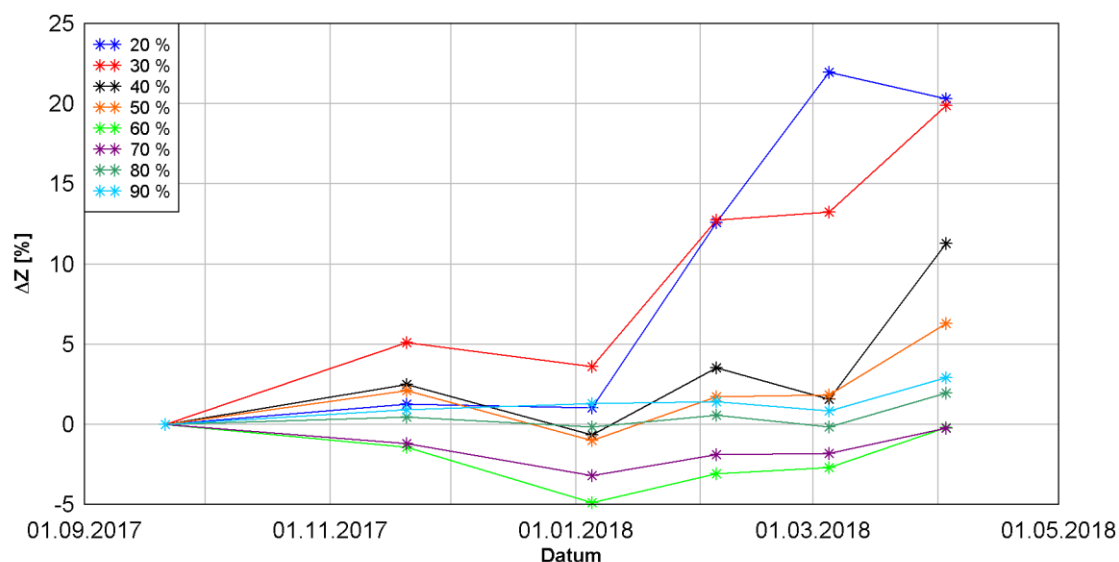
Panel senzorů byl umístěn opět v prostoru laboratoře bez přístupu světelného záření, podobně jako panel popisovaný v kapitole 5.2.5.1 s tím rozdílem, že u tohoto panelu bylo uměle dosaženo snížení okolní vlhkosti prostředí. Teplota zůstávala nekontrolována a byla shodná s teplotou v laboratoři.

V grafu 5.19 není patrný žádný výrazný impedanční drift, podobně jako u panelu popsaném v kapitole 5.2.5.1. V grafu 5.20 je také patrný největší drift u impedanční odezvy, získané měřením při nízkých úrovních relativní vlhkosti. Získaná impedanční data jsou s určitou mírou odchylky srovnatelná s daty získanými u panelu vystaveného laboratornímu prostředí blíže popsaném v kapitole 5.2.5.1.

Lze tedy předpokládat, že skladování senzorů v prostředí s laboratorní teplotou a sníženou vlhkostí nemá žádný nebo jen velmi zanedbatelný degradační vliv citlivé vrstvy senzorů.



Graf 5.19 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při laboratorní teplotě se sníženou relativní vlhkostí



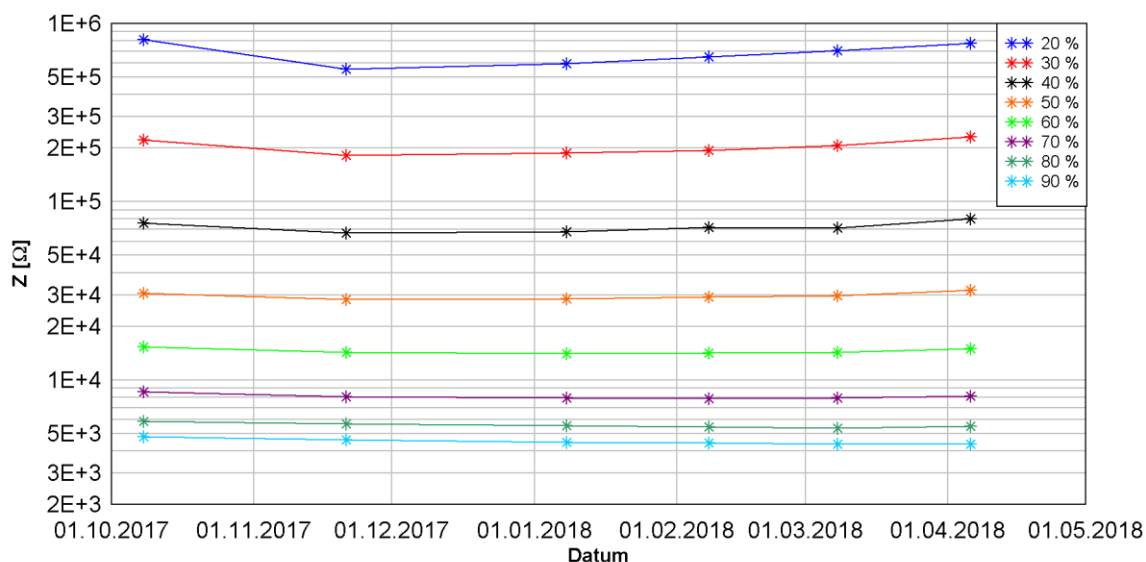
Graf 5.20 Vývoj procentuální změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při laboratorní teplotě se sníženou relativní vlhkostí

5.2.5.3 Laboratorní teplota zvýšená vlhkost

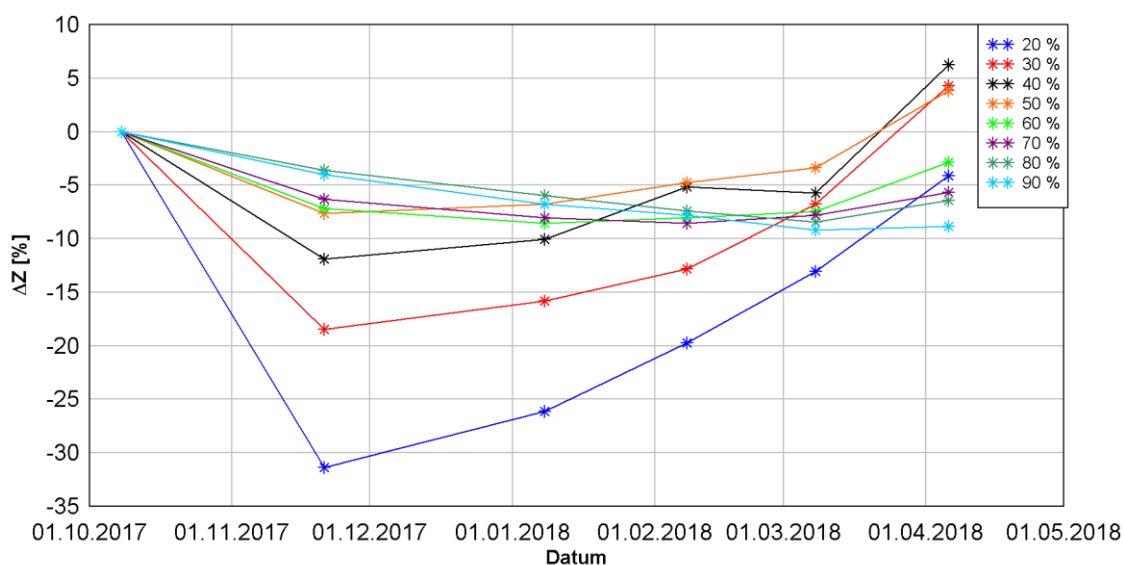
Panel senzorů byl umístěn obdobně, jako předcházející dva popisované panely v místnosti s laboratorní teplotou, bez přístupu světelného záření. Oproti předcházejícím byla v jeho okolí uměle zvýšena relativní vlhkost.

Jak je zřejmé z grafů 5.21 a 5.22, oproti senzorům umístěným při stejné teplotě v prostředí se sníženou vlhkostí a laboratorní vlhkostí, došlo u těchto senzorů k poměrně prudkému poklesu impedanční odezvy, získaných v nízkých úrovních RH. Tento jev je patrně způsoben nasycením citlivé vrstvy senzoru vodními parami, kdy při započítání cyklu

měření nedošlo k plné desorpci, důsledkem pomalé dynamiky „vysychání“ citlivé vrstvy. V dalších měřeních je již patrný mírný impedanční nárůst, který odpovídá nárůstu vyskytujících se ve všech ostatních panelech skladovaných při laboratorní teplotě. Pouze je vlivem popisované pomalé desorpce posunut na vertikální ose níže.



Graf 5.21 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při laboratorní teplotě se zvýšenou relativní vlhkostí

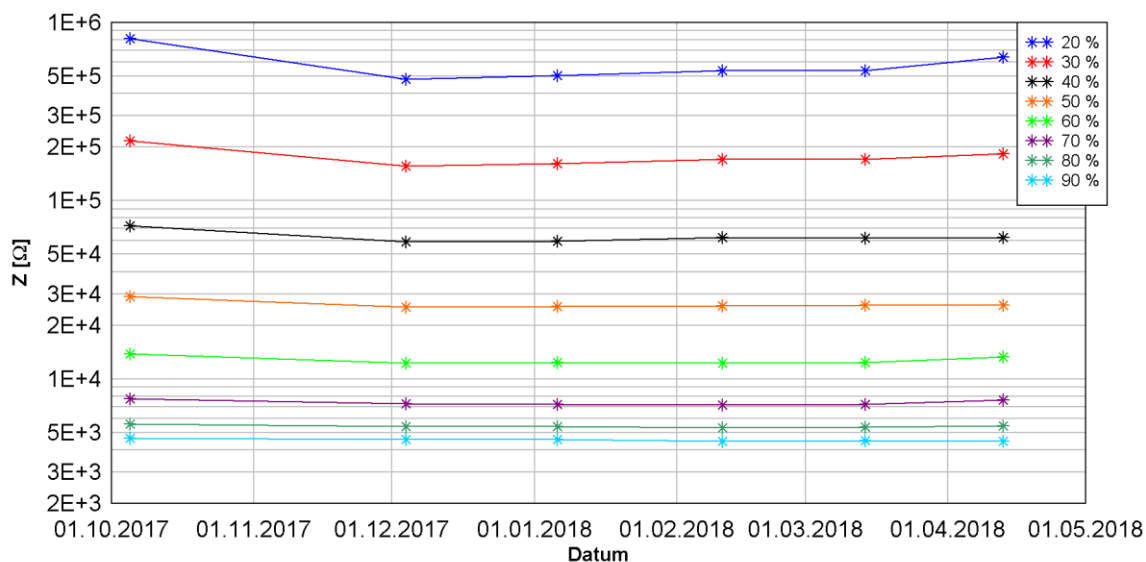


Graf 5.22 Vývoj procentuální změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při laboratorní teplotě se sníženou relativní vlhkostí

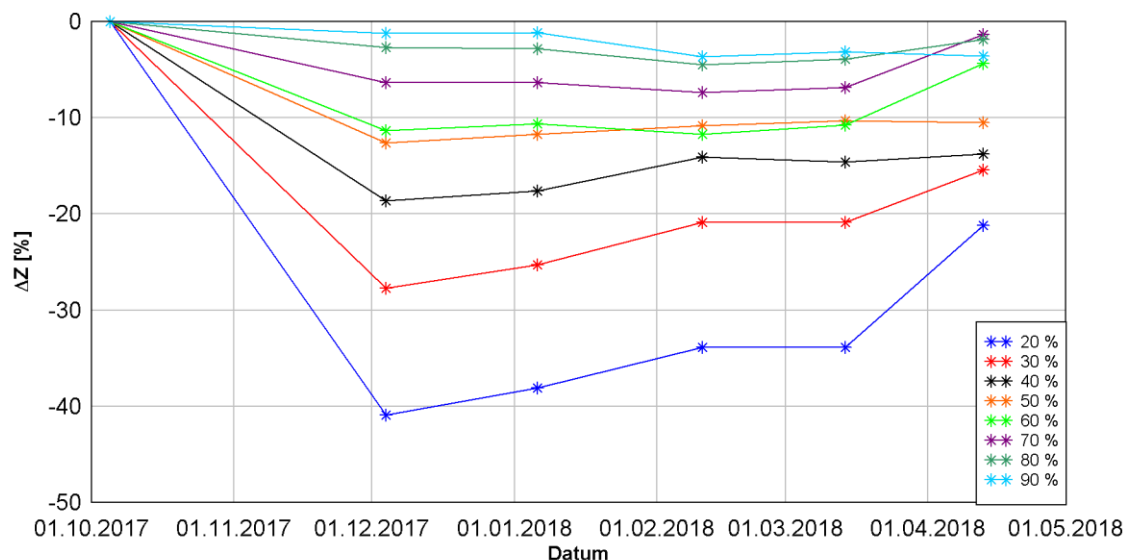
5.2.5.4 Prostředí s teplotou pod bodem mrazu

Panel senzorů byl umístěn v mrazáku, kde se okolní teplota pohybovala pod bodem mrazu a relativní vlhkost nebylo možné nijak kontrolovat. Z hlediska senzorů se jednalo o poměrně extrémní prostředí a bylo předpokládáno zničení, či rozsáhlé poškození citlivé vrstvy senzorů vlivem zamrznutí zkondenzovaných vodních par v citlivé vrstvě senzorů.

K tomu nedošlo a po počátečním relativně prudkém impedančním poklesu, zřetelném v grafech 5.23 a 5.24 došlo k opětovnému mírnému impedančnímu nárůstu, tak jako v případě senzorů skladovaných při laboratorní teplotě. Lze tedy konstatovat, že po dobu experimentu nedošlo k destrukci citlivé vrstvy senzorů, vlivem skladovacího prostředí s teplotou pod bodem mrazu.



Graf 5.23 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při teplotě pod bodem mrazu s nekontrolovanou úrovní vlhkosti



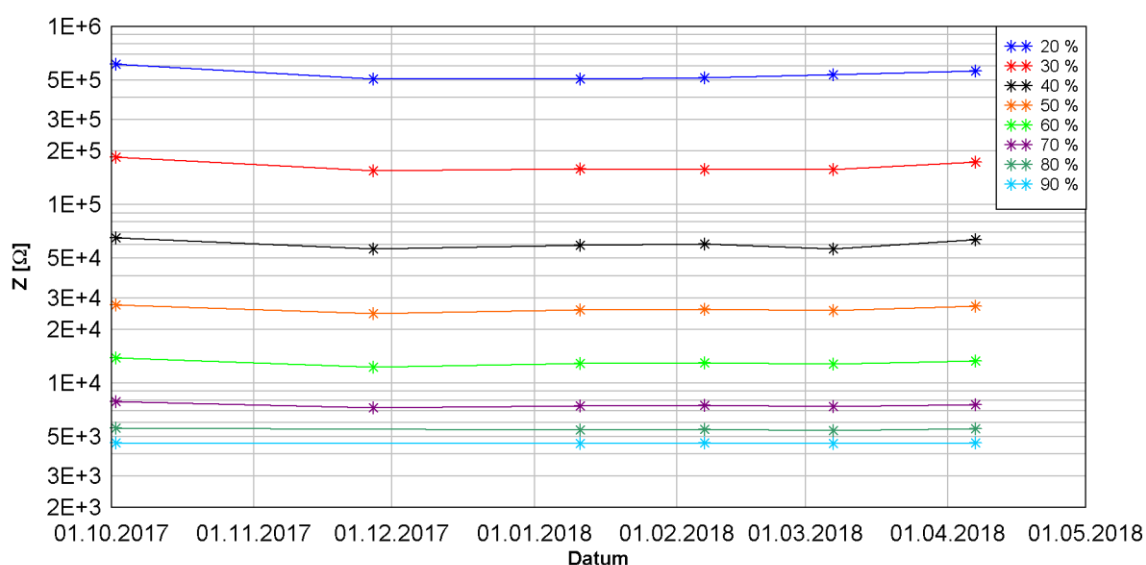
Graf 5.24 Vývoj procentuální změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při teplotě pod bodem mrazu s nekontrolovanou úrovní vlhkosti

5.2.5.5 Snížená teplota a vlhkost

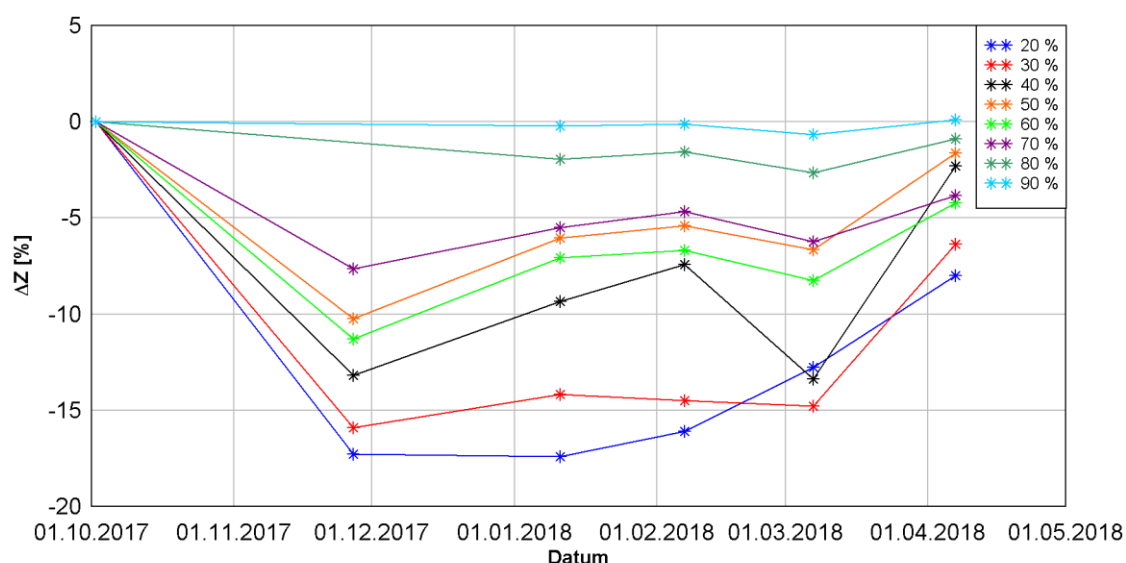
Sada senzorů byla umístěna do chladničky, kde za snížené teploty byla rovněž snížena vlhkost. Při prvním měření po umístění senzorů do prostředí (27. 11. 2017), bohužel došlo k problému na měřicí soustavě a měřicí cyklus nebyl zaznamenán kompletně tak, jak je

zřejmé z grafu 5.25. Avšak tento problém postihl pouze soustavu měřícího můstku, konkrétně software provádějící záznam dat. Cyklus v klimatické komoře proběhl kompletně, takže i přes absenci impedančních dat z úrovní RH 80 % a 90 % byly senzory vystaveny obdobné zátěži, jako ostatní senzory zařazené do experimentu.

V grafu 5.26 je opět patrný počáteční impedanční pokles, který při dalším měření přechází v mírný nárůst, a to napříč téměř všemi úrovněmi relativní vlhkosti. Lze předpokládat, že v případě déletrvajícího experimentu by senzory získaly obdobný rostoucí trend, se kterým se setkáváme u všech panelů zařazených do experimentu.



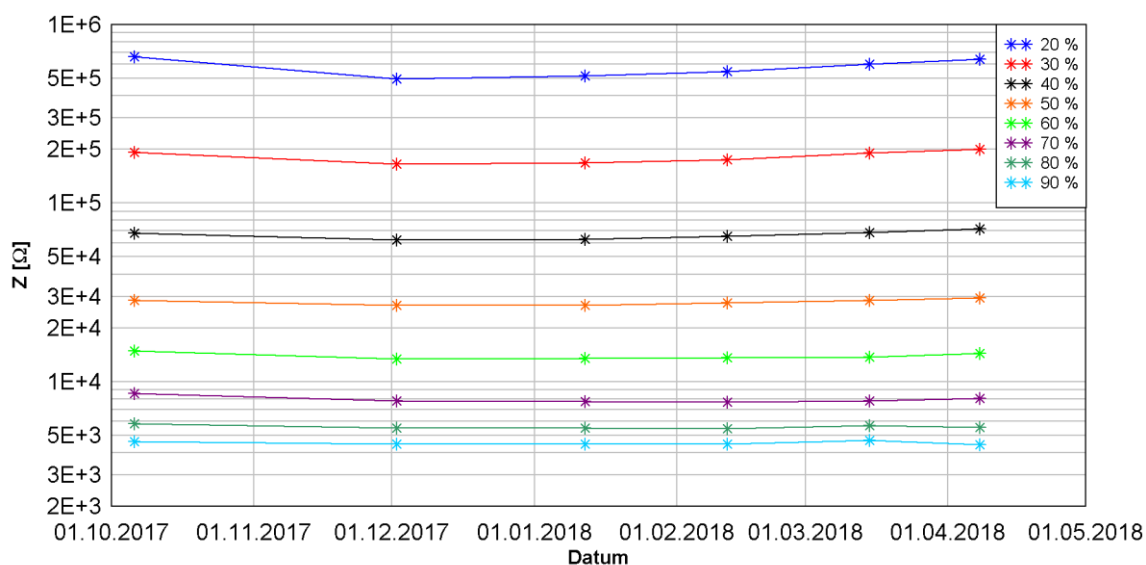
Graf 5.25 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při nízké teplotě a snížené úrovni vlhkosti



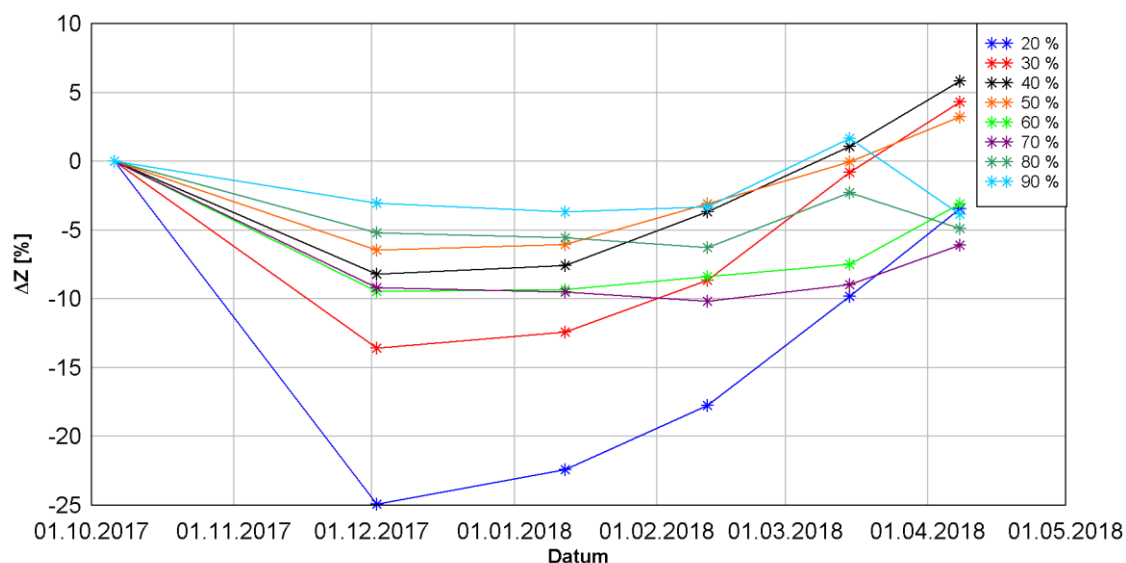
Graf 5.26 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při nízké teplotě se sníženou úrovní vlhkosti

5.2.5.6 Snížená teplota a zvýšená vlhkost

Senzory byly umístěny v chladničce, kde se teplota pohybovala dle tabulky 5.2 v intervalu 5 až 8 °C, relativní vlhkost v okolí senzorů byla uměle zvýšena. Data z prvního měření po zařazení do experimentu potvrzují trend počátečního poklesu impedance, který se projevuje v určité míře u všech senzorů umístěných v prostředí se sníženou teplotou. Počáteční pokles impedance je zřetelný v grafu 5.28. V dalších měřeních je již patrný rostoucí trend, který se v různé míře vyskytuje u všech senzorů podrobených testu a umístěných v ovlivňovaném prostředí.



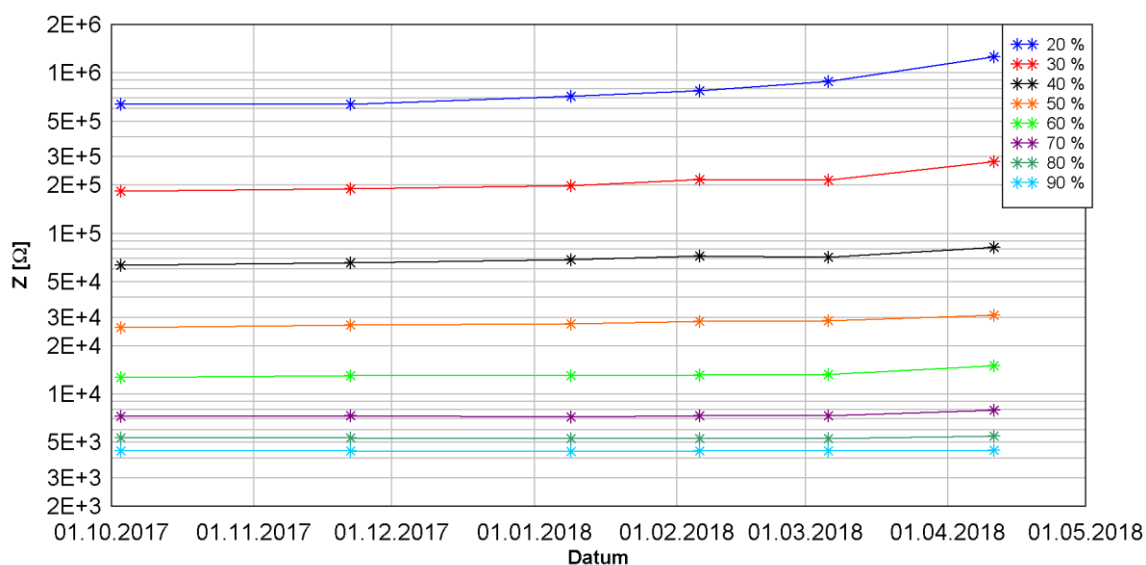
Graf 5.27 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při nízké teplotě a zvýšené úrovni vlhkosti



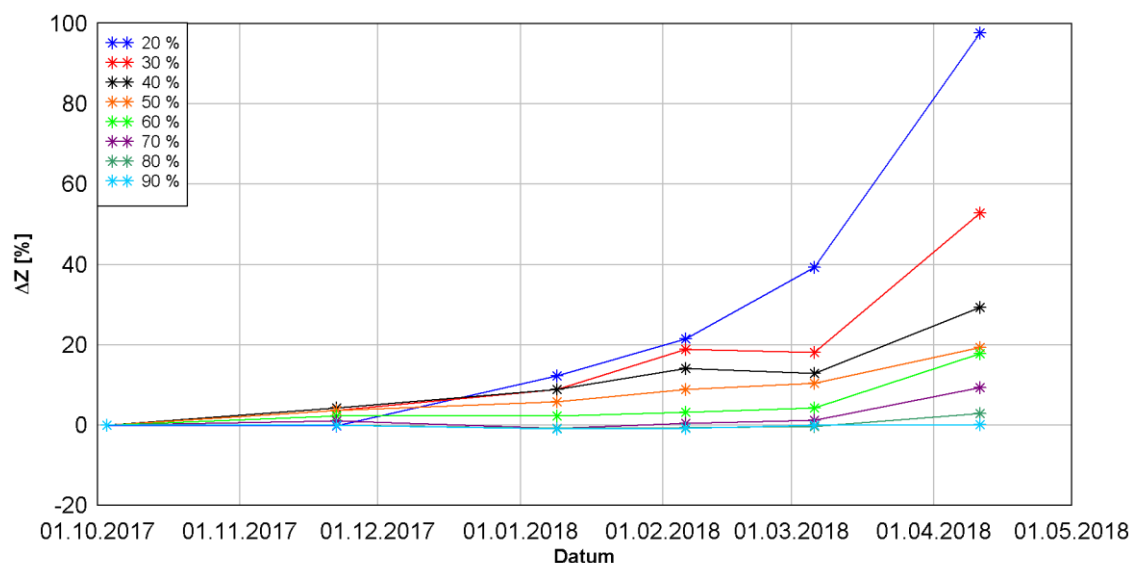
Graf 5.28 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při nízké teplotě se zvýšenou úrovní vlhkosti

5.2.5.7 Zvýšená teplota a snížená vlhkost

Senzory byly skladovány v peci za zvýšené teploty 50 °C a snížené okolní vlhkosti. Oproti senzorům umístěným v podmínkách s nízkou teplotou, nevykazují počáteční impedanční pokles. Trend nárůstu impedance je zřejmý ihned od počátku a oproti senzorům umístěných v prostředích dosud popsaných je nárůst velice prudký. V nízkých úrovních relativní vlhkosti, 20 % a 30 % RH je nárůst zřetelný i v grafu 5.29. V grafu 5.30 lze pozorovat rozdílný procentuální přírůstek u všech úrovní RH, kdy impedanční odezva pro úroveň RH 20 % roste nejvíce, a naopak odezva na úrovni RH 90 % nejméně.



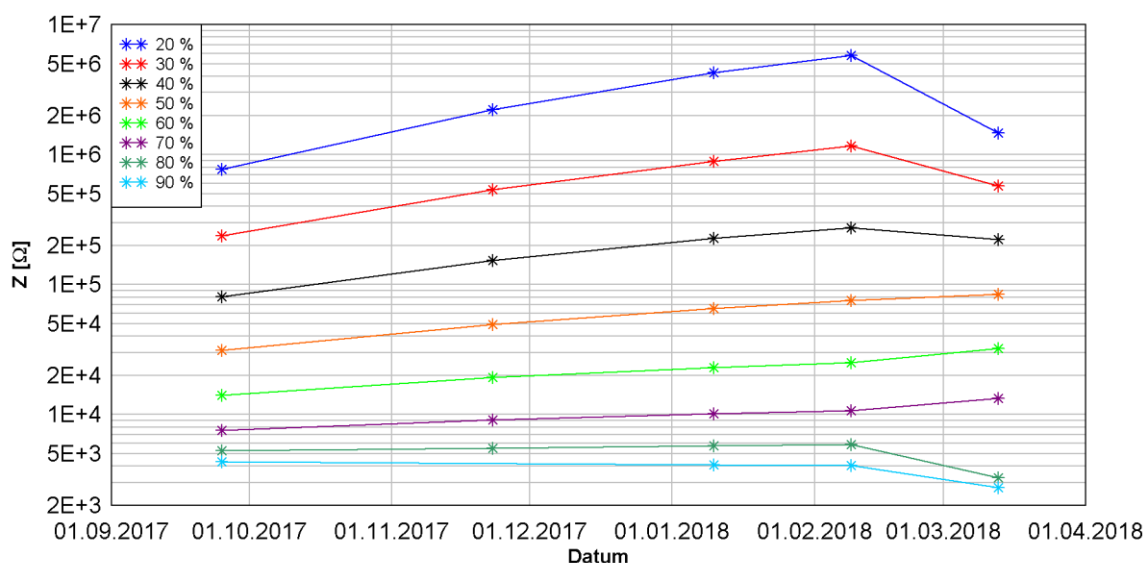
Graf 5.29 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při zvýšené teplotě a snížené úrovni vlhkosti



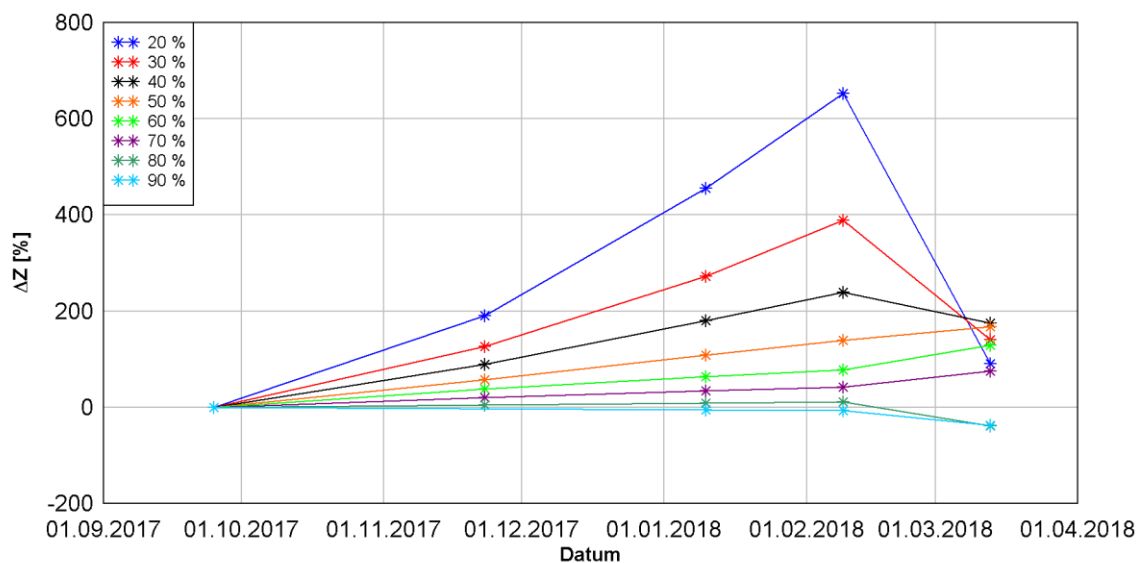
Graf 5.30 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při zvýšené teplotě se sníženou úrovní vlhkosti

5.2.5.8 Zvýšená teplota a vlhkost

Panel umístěný v peci za zvýšené teploty 50 °C a zvýšené vlhkosti, vykazoval již od počátečního měření prudký nárůst impedanční odezvy na všech úrovních tak, jak zobrazují grafy 5.31 a 5.32. Bohužel při prvním měření po začátku experimentu se vyskytla chyba v zápisu dat a nebyla zapsána data z úrovně relativní vlhkosti 90 %. I když data nebyla zapsána, dle údajů z klimatické komory proběhl cyklus kompletně a panel byl tedy podroben celému cyklu tak, jako ostatní měřené panely. Z tohoto důvodu není křivka pro 90 % RH úplná. Pokles, který nastal mezi předposledním a posledním měřením není způsoben vlivem prostředí, ale nehodou, kdy pravděpodobně vlivem neopatrné manipulace došlo k pádu senzorů do solné lázně. To mělo za následek rozsáhlou degradaci senzorů, v některých místech došlo k rozpuštění struktury interdigitálních elektrod. Panel byl i přes toto poškození podroben plánovanému cyklickému měření, přičemž výsledná data vykazovala značný impedanční pokles napříč všemi úrovněmi měřených RH. Lze předpokládat, že pokud by panel nebyl zničen v důsledku nehody jeho impedanční odezva by i nadále stoupala.



Graf 5.31 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při zvýšené teplotě a úrovni vlhkosti

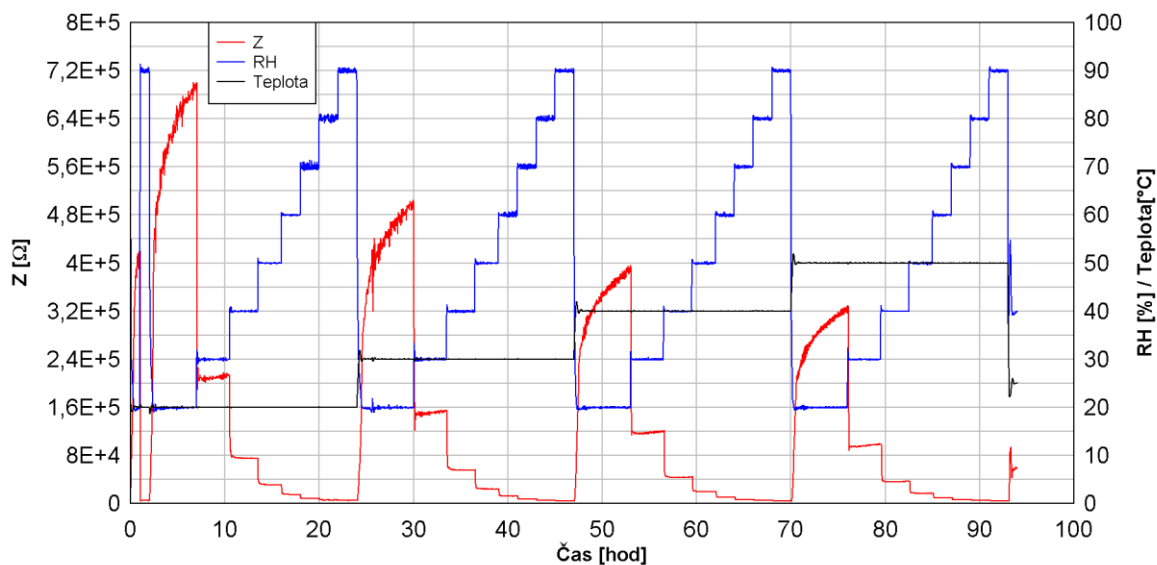


Graf 5.32 Vývoj změny impedanční odezvy v měřených hladinách RH senzorů skladovaných při zvýšené teplotě a úrovni vlhkosti

5.2.6 Teplotní závislost

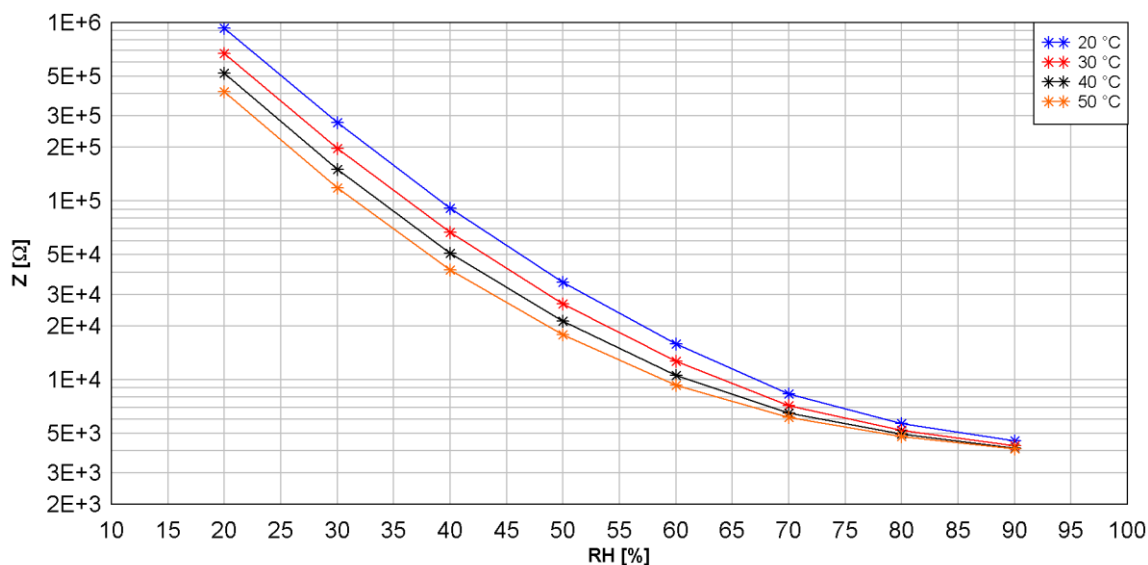
Experiment provedený pro účely zjištění vlivu teploty prostředí na impedanční odezvu senzorů. Byl využit obdobný testovací cyklus v klimatické komoře, který je popsán v kapitole 5.2.1. Jedná se o schodovitý průběh RH v klimatické komoře. Pro účely tohoto experimentu byl cyklus proveden ve čtyřech opakováních, které na sebe bezprostředně navazovali. Drobnou modifikací cyklu bylo odstranění počáteční skokové změny RH od druhého opakování tak, jak je patrné z grafu 5.33. Při každém opakování byla v klimatické komoře zvýšena teplota o 10 °C, přičemž první část cyklu proběhla při teplotě 20 °C. Teplotní závislost byla tedy měřena pro teploty 20, 30, 40 a 50 °C. Teploty byly voleny na základě provedené rešerše katalogových listů komerčních vlhkostních senzorů, a také s ohledem na možné reálné vystavení teplotám v předpokládaném použití. Celková časová náročnost jednoho cyklu odpovídala přibližně 93 hodinám.

Jelikož paralelně s tímto experimentem probíhaly ostatní zde popisované experimenty, a také s ohledem na značnou časovou náročnost měřicího cyklu, nebylo možné provést měření teplotního vlivu na celém souboru senzorů. Z tohoto důvodu probíhalo testování na jediném panelu, konkrétně RH_6100_P2. Ten byl podroben měřicímu cyklu celkem ve třech případech.



Graf 5.33 Použitý cyklus testování teplotní závislosti s vykreslením relativní vlhkosti, teploty a získanými impedančními daty senzorů (modrá a černá křivka náleží pravé ose, červená křivka levé ose)

Ze získaných dat je zřejmé, že impedanční odezva senzorů s rostoucí teplotou okolí značně klesá. Tento jev je pozorovatelný v grafu 5.33, ve kterém jsou vykreslena impedanční data získaná měřením. Pro možnost srovnání změny impedanční odezvy, v závislosti na teplotě, byla pro každou teplotní úroveň a senzor vykreslena kalibrační křivka.



Graf 5.34 Kalibrační křivky pro jednotlivé teploty

Jednotlivé body kalibračních křivek jsou získány z hodnot mediánů každé měřené úrovně RH. Hodnota mediánu každé úrovně je získávána z impedančních dat každého senzoru, pro posledních 30 minut trvání úrovně, obdobně jako v experimentu popsáném v kapitole 5.2.1. Tyto hodnoty jsou následně v grafu vyneseny k patřičné úrovni relativní

vlhkosti. Kalibrační křivky vykreslené v grafu 5.34 jsou vykresleny s použitím dat, získaných opětovným výpočtem mediánu všech deseti senzorů, které jsou na panelu měřeny, tedy jde o výpočet celkového mediánu z deseti dílčích mediánů (jeden pro každý senzor). Příklady používaných dat k vykreslení kalibrační křivky jsou uvedeny v tabulce 5.3. Tato data jsou použita k vykreslení křivky pro teplotu 20 °C. Kalibrační křivky byly vytvořeny i na úrovni senzoru, tedy pro každý z deseti měřených senzorů. Tyto kalibrační křivky i společně s daty z nichž byly vytvořeny, jsou součástí diplomové práce ve formě příloh v elektronické podobě.

Tab. 5.3 Data použitá pro vytvoření kalibrační křivky senzorů naměřených při teplotě 20 °C

T = 20 °C									
RH [%]	20	30	40	50	60	70	80	90	
CH1	6,87E+05	2,14E+05	7,52E+04	3,09E+04	1,48E+04	8,10E+03	5,66E+03	4,66E+03	Hodnoty mediánů z posledních 30 min úrovně RH
CH2	6,35E+05	2,03E+05	7,28E+04	3,03E+04	1,46E+04	8,05E+03	5,66E+03	4,66E+03	
CH3	6,16E+05	1,98E+05	7,16E+04	3,00E+04	1,45E+04	8,08E+03	5,72E+03	4,72E+03	
CH4	9,47E+05	2,78E+05	9,20E+04	3,51E+04	1,58E+04	8,30E+03	5,60E+03	4,52E+03	
CH5	1,00E+06	2,91E+05	9,57E+04	3,62E+04	1,61E+04	8,43E+03	5,66E+03	4,55E+03	
CH6	1,07E+06	3,05E+05	9,88E+04	3,69E+04	1,65E+04	8,56E+03	5,65E+03	4,49E+03	
CH7	1,06E+06	3,04E+05	9,88E+04	3,70E+04	1,65E+04	8,61E+03	5,66E+03	4,46E+03	
CH8	1,06E+06	3,05E+05	9,91E+04	3,71E+04	1,65E+04	8,58E+03	5,69E+03	4,51E+03	
CH9	9,19E+05	2,72E+05	9,07E+04	3,48E+04	1,58E+04	8,32E+03	5,59E+03	4,47E+03	
CH10	6,22E+05	2,00E+05	7,22E+04	3,01E+04	1,47E+04	8,15E+03	5,71E+03	4,67E+03	
Medián ze všech kanálů	932990,5	274704	91375,6	34972,8	15778,15	8308,825	5663,03	4531,64	

U kalibračních křivek vykreslených v grafu 5.34 lze rovněž pozorovat teplotní drift senzorů, kdy s rostoucí teplotou klesá impedanční odezva senzorů. Jelikož z grafů 5.33 a 5.34 není zřetelná míra driftu, jsou v tabulce 5.4 uvedeny absolutní i procentuální změny impedance (impedanční data jsou mediánem celého panelu). Absolutní i procentuální změna je uváděna k impedancím, naměřených při teplotě 20 °C, ta tedy v případě absolutní změny reprezentuje hodnotu impedance naměřené a v případě procentuální změny reprezentuje hodnotu 0 %.

Tab. 5.4 Absolutní a procentuální změna impedančních hodnot získaných pro uvedené teploty vztahených k hodnotám pro teplotu 20 °C

RH [%] / T [°C]	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	
20 °C	932990	274704	91375	34972	15778	8308	5663	4531	Absolutní změna Z [Ω]
30 °C	-259996	-77803	-24710	-8402	-3125	-1183	-482	-289	
40 °C	-410360	-124003	-40422	-13669	-5239	-1809	-725	-395	
50 °C	-522507	-156114	-50303	-17088	-6495	-2157	-866	-440	
20 °C	0	0	0	0	0	0	0	0	Procent. změna [%]
30 °C	-27,87	-28,32	-27,04	-24,03	-19,81	-14,24	-8,52	-6,38	
40 °C	-43,98	-45,14	-44,24	-39,09	-33,21	-21,78	-12,81	-8,74	
50 °C	-56,00	-56,83	-55,05	-48,86	-41,17	-25,97	-15,31	-9,73	

Z dat uvedených v tabulce 5.4 je zřejmé, že teplotní drift není pro všechny úrovně RH konstantní, ale jeho míra se zvětšuje s klesající vlhkostí. Zatímco teplotní drift při změně teploty z 20 °C na 50 °C pro úroveň 90 % RH odpovídá poklesu impedanční odezvy o 9,73 % pro úroveň 20 % RH se již jedná o pokles 56 %, tedy jde o pokles více než o polovinu impedanční hodnoty naměřené při 20 °C.

6 Statistická charakterizace senzorů

Pro účely statistické charakterizace senzorů byla využita především data, získaná z experimentu popsaném v kapitole 5.2.1. Data z tohoto experimentu byla využita, jelikož experimentem prošel celý soubor senzorů a k dispozici tak byla impedanční odezva všech senzorů získána při stejných podmínkách. Pro základní analýzu dat byla použita již zmiňovaná šablona, vytvořená v softwaru MS Excel, která automaticky vykreslila impedanční odezvu, ze všech měřených senzorů na panelu (deset senzorů z celkových dvanácti), proběhl výpočet hodnot mediánu a aritmetického průměru pro každý senzor a úroveň RH, také výpočet mediánu a aritmetického průměru celého panelu a rovněž výpočet směrodatné odchylky v rámci panelu.

Pro účely statistického srovnání byly ze zmiňované šablony, u každého měřeného panelu exportovány hodnoty mediánů, každého měřeného senzoru na panelu, pro každou úroveň RH měřicího cyklu. Tyto hodnoty byly vypočítávány z impedančních dat, každého senzoru, získaných v posledních 30 minutách úrovně RH v cyklu, důvod tohoto opatření je blíže popsán v kapitole 5.2.1. Z každého panelu bylo tedy získáno 80 hodnot impedančních mediánů (deset měřených senzorů na 8 úrovních RH, pro každou úroveň a senzor získána jedna hodnota). Tabulka je z důvodu neúměrné obsáhlosti součástí této diplomové práce pouze ve formě přílohy v elektronické podobě. Z hodnot mediánů byl opětovně vypočten aritmetický průměr, medián, směrodatná odchylka a variační koeficient. Výsledky těchto výpočtů jsou uvedeny v tabulce 6.1.

Tab. 6.1 Vypočtené hodnoty ze všech dat získaných experimentem popsaném v kapitole 5.2.1

Úroveň RH [%]	20	30	40	50	60	70	80	90
Aritmetický průměr [Ω]	720703,96	199278,35	68307,40	27924,04	13785,67	7824,57	5486,73	4483,24
Medián [Ω]	697909,00	195763,50	67033,85	27571,60	13663,30	7709,15	5460,00	4483,12
Směrodatná odchylka [Ω]	173966,96	34920,30	8989,22	2697,97	1179,43	606,95	250,96	161,66
Variační koeficient [%]	24,14	17,52	13,16	9,66	8,56	7,76	4,57	3,61

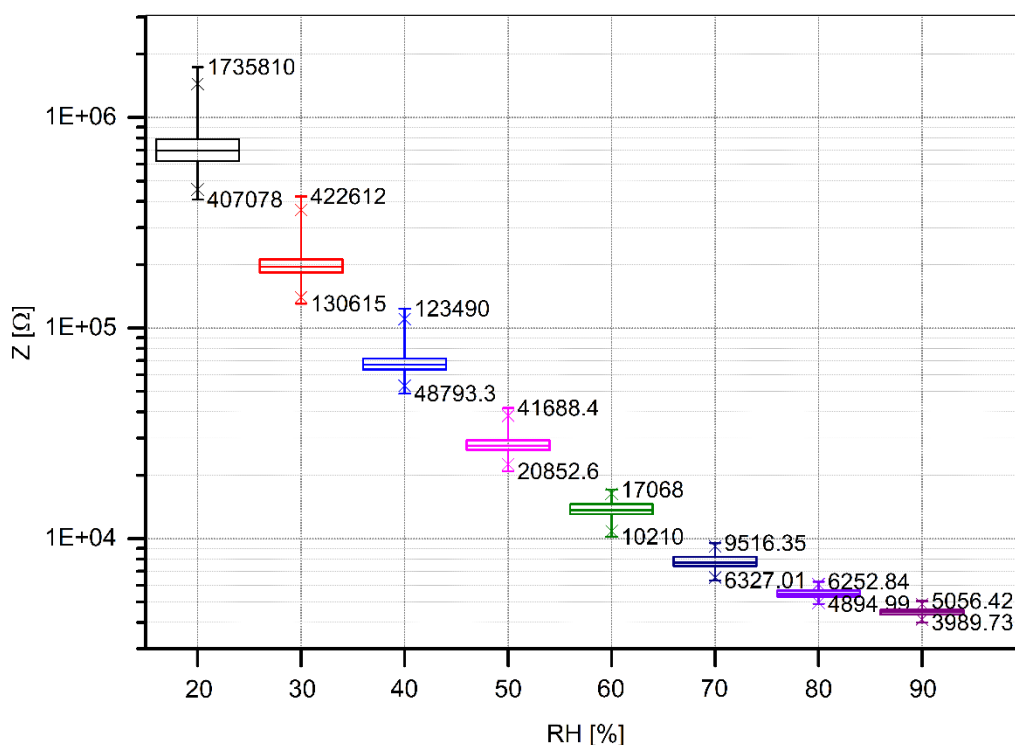
Z hodnot variačních koeficientů i směrodatných odchylek, zobrazených v tabulce 6.1 lze usoudit, že senzory mají stabilnější impedanční odezvu pro vyšší úrovně relativní vlhkosti. Tento trend byl předznamenán již po získání prvních impedančních dat z testovacího cyklu, použitého následně k testování celého souboru senzorů, kdy při

vykreslení do grafu lze bez jakékoli úpravy vidět značnou neustálenost impedančních hodnot pro nízké úrovně RH. Oproti poměrně ustáleným impedančním hodnotám, získaných při vyšších úrovních RH. Z tabulky dat celého souboru byly také separovány hodnoty nejnižší i nejvyšší naměřené impedanční odezvy, rovněž pro každou měřenou úroveň relativní vlhkosti. Tyto hodnoty jsou zobrazeny v tabulce 6.2.

Tab. 6.2 Separované mezní hodnoty z tabulky dat celého souboru

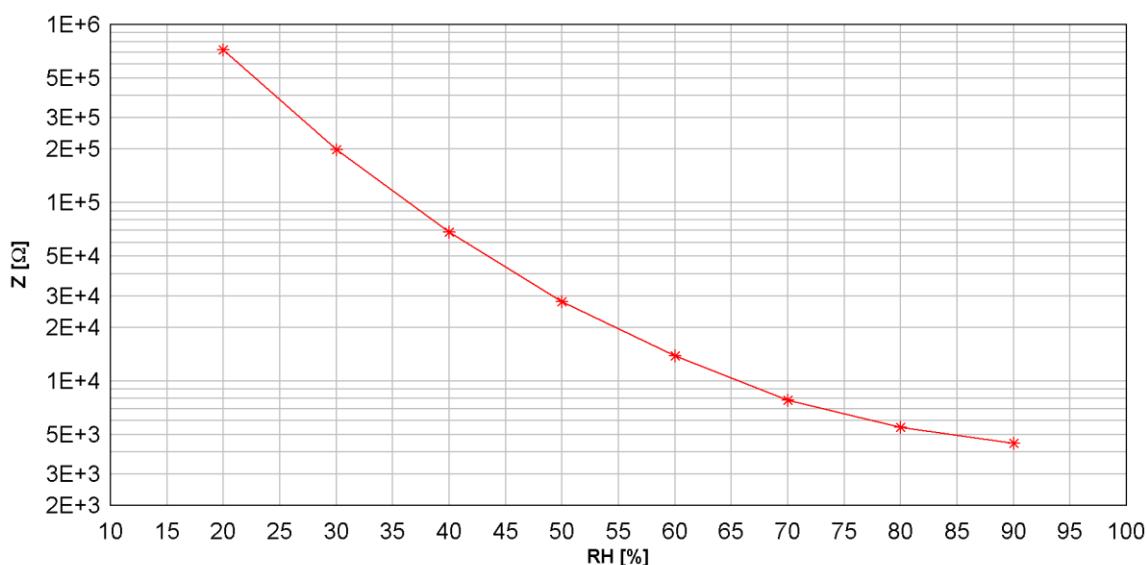
Úroveň RH [%]	20	30	40	50	60	70	80	90
Maximální imp. odezva [Ω]	1735810	422612	123490	41688,4	17068	9516,35	6252,84	5056,42
Minimální imp. odezva [Ω]	407078	130615	48793,3	20852,6	10210	6327,01	4894,99	3989,73

Snižující se rozptyl impedanční odezvy s rostoucí úrovní relativní vlhkosti lze jednoznačně pozorovat i v tabulce 6.2. Z důvodu větší přehlednosti byl z dat celého souboru vytvořen krabicový graf (Graf 6.1), který přehledně zobrazuje rozptyl hodnot na všech úrovních RH, konkrétně střední hodnotu, percentil 25 % a 75 %, a odlehlé hodnoty.



Graf 6.1 Krabicový graf z hodnot mediánů každého senzoru pro každou úroveň RH

Statistickou analýzu senzorů lze sice provádět s impedančními daty, nicméně ze srovnání impedance vůči úrovni RH není možné určit, jakou změnu RH představuje určitá změna impedance. Z tohoto důvodu bylo nutné provést přepočítání impedance na procenta relativní vlhkosti, k tomuto účelu byly vytvořeny kalibrační křivky. Nejprve byla vytvořena kalibrační křivka z dat všech senzorů, tedy byly použity hodnoty mediánů (Tab. 6.1) vypočteny z těchto dat. Kalibrační křivky byly vyneseny i pro každý panel, nicméně z důvodu velké obsáhlosti jsou tyto křivky součástí diplomové práce pouze ve formě příloh v elektronické podobě. Po vynesení hodnot impedančních mediánů, pro každou měřenou úroveň RH do grafu vznikla kalibrační křivka (Graf 6.2). Impedanční body jsou v této křivce proloženy lineárně.



Graf 6.2 Kalibrační křivka vytvořená z hodnot mediánů všech měřených senzorů

Tuto kalibrační křivku bylo nutné matematicky popsat tak, aby bylo možné dopočítat i nezměřené úrovně RH, tedy veškeré úrovně v intervalu 20 % - 90 % RH. Po několika pokusech, kdy byla křivka prokládána lineárně, exponenciálně a polynomičtce, byl na základě srovnání souřadnic známých bodů (měřené úrovně RH) s průběhem vytvořené křivky zvolen polynomičtý popis křivky. K proložení bylo použito polynomu druhého řádu v semilogaritmických souřadnicích (7), tj. matematický zápis by obecně odpovídal formulaci uvedené v rovnici (6), který dosahoval přesnosti v definovaných bodech 99,995 %. Před volbou polynomu druhého řádu proběhlo proložení polynomy třetího, čtvrtého a pátého řádu, přičemž dosažená míra shody byla v případě polynomu třetího řádu 99,996 % u polynomu vyšších řádů pak 99,997 %. I když shoda vypočtené křivky v definovaných bodech byla u polynomů vyšších řádů větší, docházelo k deformacím křivky

mezi definovanými body, a především v konečných intervalech křivky. Z toho důvodu byla zvolena k dalším výpočtům křivka popsaná polynomem druhého řádu.

Formální zápis a přesná formulace zkoušených polynomů:

$$\log(y) = C_0 + C_1 \cdot x + C_2 \cdot x^2 \quad (6)$$

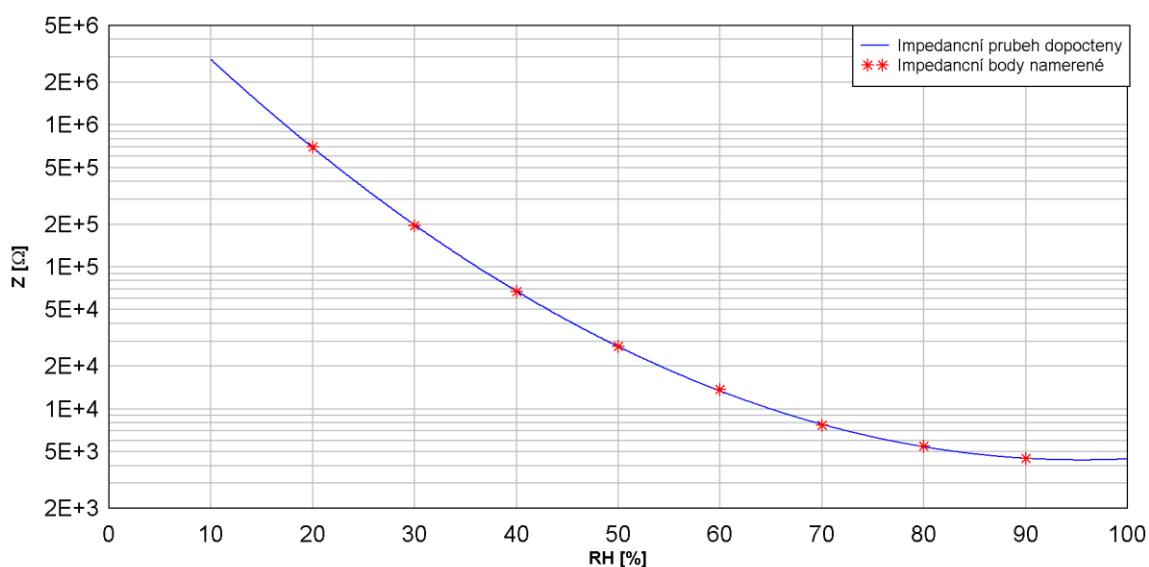
$$y = 10^{7,1659 - 0,0738 \cdot x + 3,86091E-4 \cdot x^2} \quad (7)$$

$$y = 10^{7,21538 - 0,07671 \cdot x + 4,43063E-4 \cdot x^2 - 3,42736E-7 \cdot x^3} \quad (8)$$

$$y = 10^{7,29112 - 0,08398 \cdot x + 6,76719E-4 \cdot x^2 - 3,38956E-6 \cdot x^3 + 1,38492E-8 \cdot x^4} \quad (9)$$

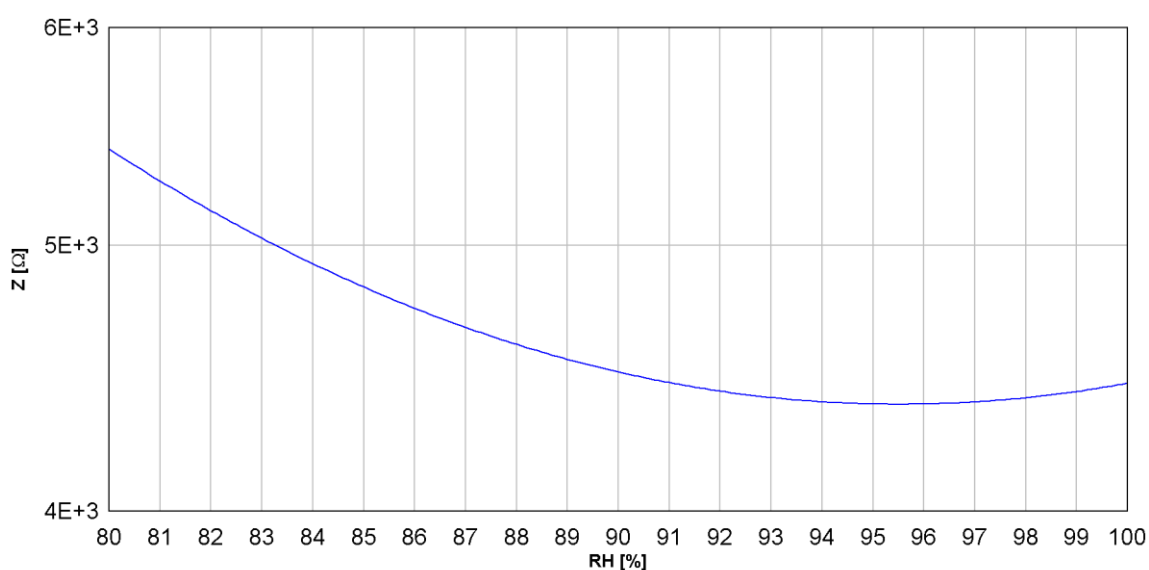
$$y = 10^{7,4232 - 0,09982 \cdot x + 0,00137 \cdot x^2 - 1,76465E-5 \cdot x^3 + 1,50617E-7 \cdot x^4 - 4,97336E-10 \cdot x^5} \quad (10)$$

S použitím vybraného polynomu (7) byla dopočtena tabulka s rozlišením desetiny procenta relativní vlhkosti a přiřazenou úrovní impedanční odezvy v rozsahu 10 % až 100 % RH. Tabulka je v důsledku své obsáhlosti součástí této diplomové práce pouze ve formě přílohy. V grafu 6.3 je vykreslena polynomická křivka se zvýrazněnými body, které reprezentují naměřenou impedanční odezvu. Lze tedy vidět, že křivka protíná všechny naměřené body.



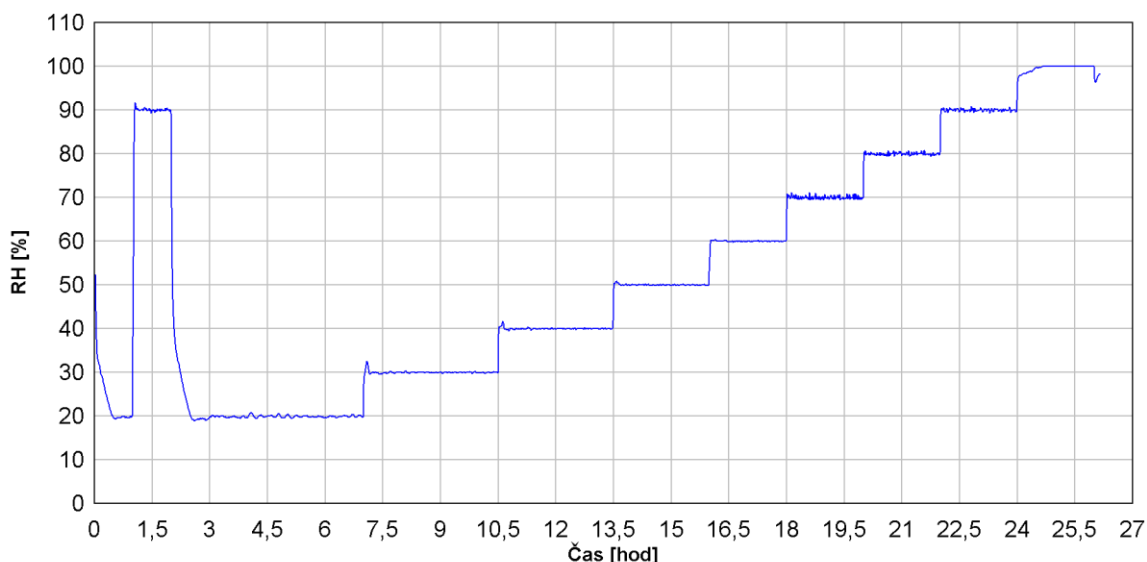
Graf 6.3 Kalibrační křivka vypočtená polynomem 2. řádu (modrý průběh) s naměřenými vykreslenými impedančními body (červené body)

Převod impedanční hodnoty na hodnotu RH byl prováděn za pomoci již zmiňované tabulky, vypočtené s pomocí polynomu. Po provedení prvního testovaného převodu náhodných dat se ukázalo, že v intervalu od 20 % RH do přibližně 85 % RH bylo vyhledávání funkční a nalezená hodnota relativní vlhkosti vždy odpovídala s určitou mírnou odchylkou, způsobenou přesností senzoru relativní vlhkosti, které byl senzor vystaven. Problém nastal při převodu impedancí přiřazených k vyšším úrovním RH. Tento problém se objevil v důsledku polynomického proložení naměřených impedančních bodů, kdy mezní bod naměřené impedanční odezvy odpovídal relativní vlhkosti 90 %. Za hodnotou 90 % RH, konkrétněji nad 95 % RH, začíná docházet k nárůstu dopočtené impedance. Nejen že z fyzikálního hlediska je tento trend nesmyslný, ale v důsledku něho došlo ke zdvojení dat v dopočtené tabulce. Tedy například byla k hodnotám 91 % a 97 % RH přiřazena shodná impedanční hodnota, což znemožnilo jednoznačnou identifikaci naměřené hodnoty. I když jsou všechny senzory navrhovány pro měření v intervalu 20 % až 90 % RH, čemuž také odpovídají testovací cykly použité v experimentech, dopočtení převodní tabulky za tento interval bylo nutné, z důvodu použití kalibrační křivky, vytvořené s použitím hodnot mediánů celého souboru a poměrně značné variability impedanční odezvy senzorů. Tedy i v případě, že reálná úroveň RH, které byl senzor vystaven, odpovídala 90 %, může v důsledku použitého přepočtu a senzoru s vyšší odchylkou impedanční odezvy od mediánu souboru být tato hodnota interpretována výše, například 93 % RH. V grafu 6.4 je zobrazen detail polynomické křivky, vykreslené v grafu 6.3 v intervalu 80 % až 100 % RH, kde je jasně patrný nárůst dopočtené impedance pro hodnoty vyšší než 95 % RH.



Graf 6.4 Detail polynomické křivky v intervalu 80 % až 100 % RH

Bylo proto rozhodnuto o provedení dodatečného měření, a to cyklem s obdobným schodovitým průběhem, který byl použit k získání veškerých dat, používaných k statistické charakterizaci, blíže popsaném v kapitole 5.2.1. Jedinou modifikací bylo přidání „schodu“ relativní vlhkosti pro úroveň 100 % RH. Průběh tak, jak byl naměřen referenčním čidlem relativní vlhkosti v klimatické komoře, je vykreslen v grafu 6.5.



Graf 6.5 Průběh relativní vlhkosti v modifikovaném cyklu zaznamenaný referenčním čidlem integrovaným v klimatické komoře

Z grafu 6.5 jsou zřetelné problémy klimatické komory s dosažením hodnoty relativní vlhkosti 100 %. Po skončení cyklu se v klimatické komoře nacházelo velké množství zkondenzované vodní páry, což by mohlo způsobit poškození měřeného panelu senzorů a rovněž byl tento cyklus neúměrně časově náročný. Z těchto důvodů bylo provedeno měření pouze jedenkrát, a to na panelu RH_6093_P3, ze získaných dat (Tab. 6.3) byl vypočten medián, obdobně jako v případě standardního cyklu.

Tab. 6.3 Vypočtené hodnoty mediánů z impedanční odezvy senzoru RH 6093 P3 na cyklus 20 % - 100 % RH

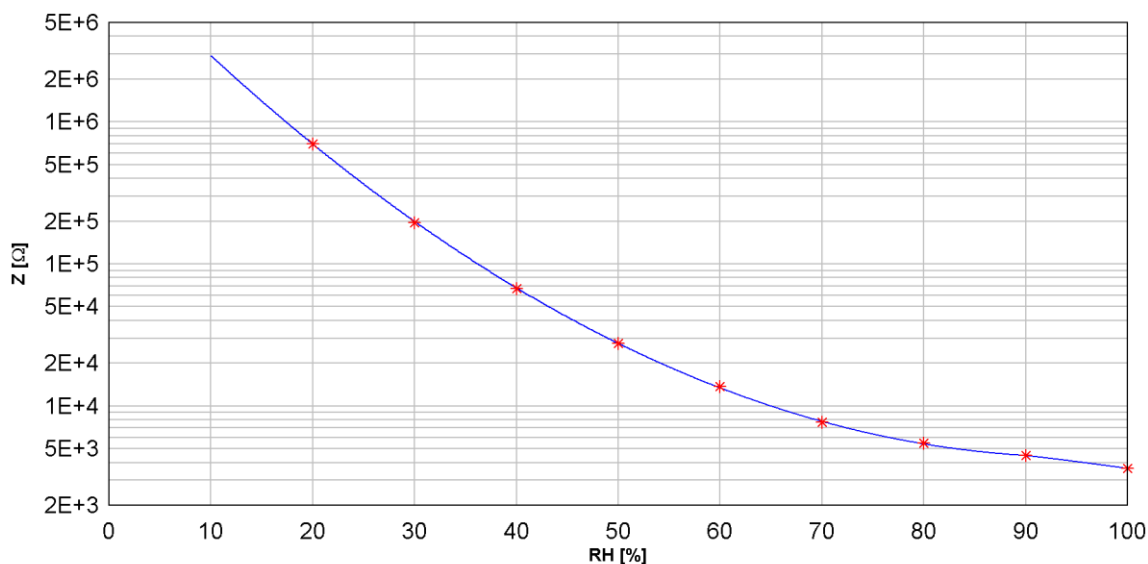
RH [%]	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Z CH1 [Ω]	532201	168386	61990,6	26482,6	13273,1	7536,42	5399,3	4435,7	3580,13
Z CH2 [Ω]	508752	162270	60298,5	26025,9	13130,8	7511,65	5413,05	4468,66	3599,07
Z CH3 [Ω]	489564	157026	58670,1	25449,9	12815,4	7409,73	5417,12	4518,09	3686,16
Z CH4 [Ω]	501642	161029	60194,8	26087,8	13202,4	7585,74	5480,83	4533,69	3658,07
Z CH5 [Ω]	504265	161747	60445,2	26225,4	13341,2	7675,54	5548,89	4601,48	3754,66
Z CH6 [Ω]	526174	168115	62723,7	27236,7	14146,9	8120,89	5642,57	4570,49	3713,86
Z CH7 [Ω]	543745	172461	64001,9	27665	14299	8126,59	5654,29	4596,42	3736,04
Z CH8 [Ω]	506993	162113	60565,1	26295,2	13402,5	7654,8	5490,61	4542,73	3739,98
Z CH9 [Ω]	492477	157913	59116,3	25671,9	12949,8	7437,05	5404,47	4502,74	3654,12
Z CH10 [Ω]	492035	157431	58797,2	25469,2	12790	7366,77	5377,51	4485,78	3643,44

Z tabulky 6.3 je patrné, že impedanční odezva na úrovni relativní vlhkosti 100 % je u všech senzorů velice podobná a lze předpokládat, že nedošlo k poškození citlivé vrstvy senzorů. Následně byl vypočítán procentuální úbytek hodnoty impedanční odezvy mezi úrovněmi relativní vlhkosti 90 % a 100 %, tak aby bylo možné výsledná data implementovat do tabulky reprezentující hodnoty mediánů impedanční odezvy celého souboru. K tomuto účelu byly vypočteny hodnoty mediánů impedanční odezvy, pro každou úroveň RH, a to z hodnot uvedených v tabulce 6.3. Vypočtená data jsou uvedeny v tabulce 6.4.

Tab. 6.4 MED daného panelu pro dané RH (vypočítán z MED jednotlivých vzorků)

RH [%]	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Z [Ω]	505629	161930	60371,85	26156,6	13237,75	7561,08	5448,975	4525,89	3672,115

Výsledný procentuální úbytek mezi úrovní relativní vlhkosti 90 % a 100 % činí 18,86 %. Na základě získaného procentuálního úbytku byl upraven matematický popis kalibrační křivky, který byl nyní v intervalu 10 % až 90 % RH popsán polynomem druhého řádu (7) a v intervalu 90 % až 100 % bylo použité lineární proložení (11) koncového bodu polynomu a bodu získaného odečtením 18,86 % od koncového bodu polynomu. Výsledná křivka je zobrazena v grafu 6.6. Nutno podotknout, že tento postup byl aplikován pro lepší extrapolaci průběhu nad horní hranici definovaného měřicího rozsahu, tj. nad 90 % RH, z důvodu smysluplného stanovení variability odezvy senzorů na této úrovni relativní vlhkosti.



Graf 6.6 Kalibrační křivka vypočtená polynomem 2. řádu s linearizací v intervalu 90 % až 100 % RH

Matematický popis linearizované části v rozsahu od 90 % do 100 % RH:

$$y = 12145,588 - 85,1532 \cdot x \quad (11)$$

S implementovanou linearizací křivky v intervalu 90 % až 100 % RH byla přepočtena srovnávací převodní tabulka, tato tabulka je z důvodu své obsáhlosti součástí této diplomové práce ve formě příloh. S použitím tabulky se již nevyskytl žádný problém v přiřazení impedance k relativní vlhkosti.

Za pomoci zmiňované přepočtové tabulky byla převedena všechna impedanční data, každého měřeného senzoru získána měřením v experimentu, popsaném v kapitole 5.2.1 na procentuální hodnoty relativních vlhkostí. Tabulka s přepočtenými hodnotami je opět součástí této diplomové práce ve formě přílohy v elektronické podobě. Z přepočtených dat byl opět vypočten aritmetický průměr, medián, směrodatná odchylka a variační koeficient, výsledné hodnoty jsou zobrazeny v tabulce 6.5.

Tab. 6.5 Výsledné hodnoty ze všech impedančních dat získaných experimentem 5.2.1 převedených na RH

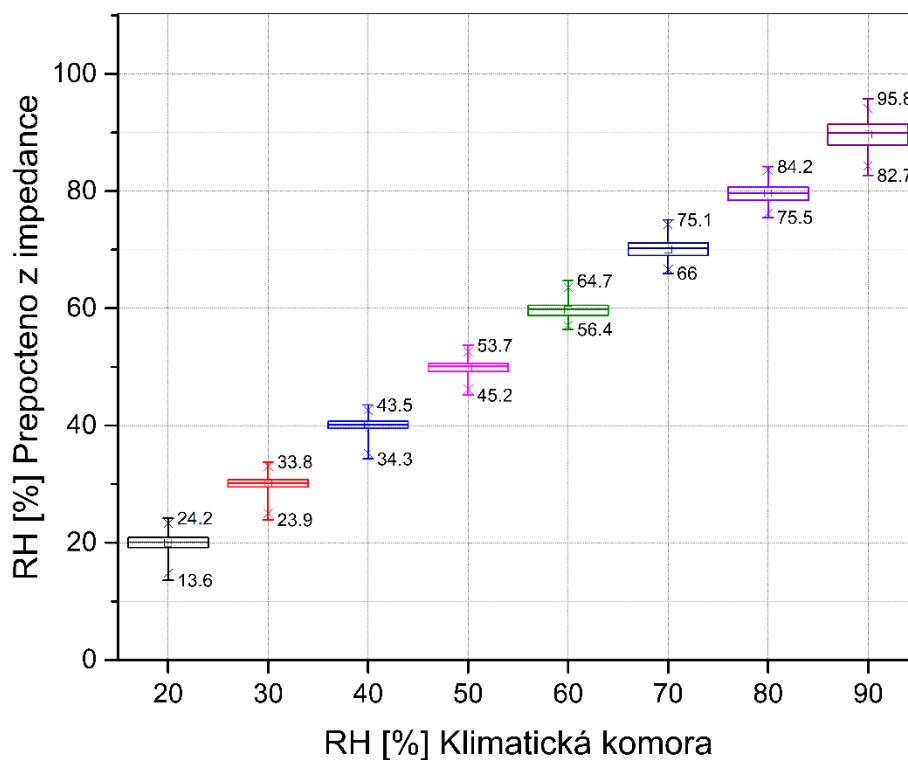
Úroveň RH [%]	20	30	40	50	60	70	80	90
Aritmetický průměr [%]	20,02	30,18	40,07	49,98	59,71	70,09	79,64	89,65
Medián [%]	20,10	30,20	40,20	50,10	59,80	70,30	79,70	90,00
Směrodatná odchylka [%]	1,61	1,34	1,20	1,14	1,36	1,69	1,61	2,28
Variační koeficient [%]	8,06	4,43	2,98	2,27	2,28	2,41	2,02	2,54

Z vypočtených hodnot v tabulce 6.5 je zřejmé, že systém provádění přepočtu impedanční odezvy je funkční a senzory s určitou mírou odchylky naměřily úroveň relativní vlhkosti, která odpovídala reálné úrovni RH v okolí senzoru. Z celkové tabulky přepočtených dat byla rovněž vyseparována maxima a minima pro každou měřenou úroveň RH, tato data jsou zobrazena v tabulce 6.6.

Tab. 6.6 Separované mezní hodnoty z tabulky dat celého přepočteného souboru

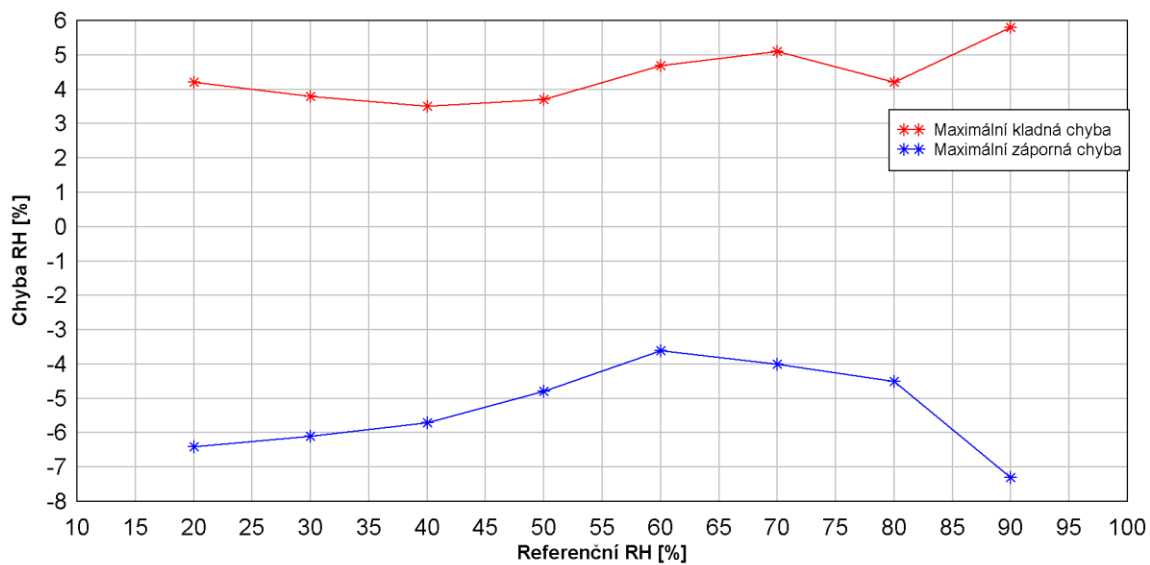
Úroveň RH [%]	20	30	40	50	60	70	80	90
Maximální naměřená úroveň RH [%]	24,2	33,8	43,5	53,7	64,7	75,1	84,2	95,8
Minimální naměřená úroveň RH [%]	13,6	23,9	34,3	45,2	56,4	66	75,5	82,7

Z přepočtených dat byl pro názornost opět vytvořen krabicový graf, který znázorňuje střední hodnotu, percentily 25 % a 75 % i odlehlé hodnoty (Graf 6.7).



Graf 6.7 Krabicový graf ze všech přepočtených impedančních dat pro každou měřenou úroveň RH

K určení dosažené přesnosti testovaných senzorů byl vytvořen graf 6.8, v němž jsou vykresleny chybové křivky. Červená křivka znázorňuje maximální kladnou odchylku všech testovaných senzorů (400 ks) od referenční hodnoty, to je hodnoty, které byl senzor v době měření reálně vystaven. Modrá křivka znázorňuje maximální zápornou odchylku od referenční hodnoty.



Graf 6.8 Chybové úsečky vykreslené z maximální kladné (červená křivka) a maximální záporné (modrá křivka) naměřené (přepočtené) odchylky pro každou testovanou úroveň relativní vlhkosti

7 Závěr

Z provedené rešerše stavu vývoje tištěných senzorů vlhkosti vyplývá, že je možné dohledat, převážně ve vědeckých publikacích, široké spektrum návrhů a řešení tištěných senzorů vlhkosti. Tyto návrhy se liší v použité topologii, sledované veličině reagující na změnu vlhkosti, použitém citlivém materiálu či nosném substrátu. Většina těchto senzorů je buď ve fázi návrhu nebo jsou vyrobené pouze prototypové testovací série. Komerčně dostupných tištěných senzorů vlhkosti se v praxi objevuje minimum. Nicméně na základě poměrně dynamického vývoje odvětví tištěné elektroniky a vlastních poznatků z této diplomové práce předpokládám, že by v nejbližších letech mohlo dojít k nárůstu komerčně nabízených tištěných senzorů vlhkosti, avšak jen pro konkrétní aplikace, pro které by představovaly specifické možnosti tištěných senzorů výhodu.

Z analýzy dat získaných sérií provedených experimentů lze vyvodit, že řešení testovaných senzorů, tedy použitá topologie a materiál použitý k tisku senzorů je funkční. Jinými slovy je patrná jasná reakce sledovaných elektrických parametrů, v tomto případě impedance na změnu okolní vlhkosti. Dosahovaná přesnost senzorů s použitím navržené metodiky testování vzorků první poloprovozní série dosahuje průměrné hodnoty $\pm 5\%$ RH. Tato hodnota se s přihlédnutím k velice nízké výrobní ceně a zamýšlenému okruhu aplikací těchto senzorů (nízkonákladové snímače hlídající vlhkostní podmínky například skladování medikamentů, potravin a podobně) jeví jako poměrně příznivá. Lze také předpokládat, že při zlepšení kvality tisku, a tím snížení variability šířky mezery mezi interdigitálními elektrodami, se dosahovaná přesnost senzorů ještě zvýší.

Data získaná z dlouhodobě prováděných experimentů naznačují, že proces degradace senzorů je výrazně urychlen v prostředí se zvýšenou teplotou, a to bez ohledu na hladinu relativní vlhkosti prostředí. Rovněž bylo dokázáno, že kontinuální elektrické zatěžování senzorů signály s různou amplitudou, frekvencí a tvarem nemá na míru degradace žádný nebo jen zanedbatelný vliv. Výsledná data z experimentu namáhání elektrickými signály ovšem poukázala na skutečnost, že u všech senzorů bez ohledu na typ zatěžovacího signálu, a to i u senzorů bez zátěže, docházelo k jasnému a kontinuálnímu nárůstu impedanční odezvy. Nicméně je potřeba poznamenat, že efekt byl pozorován pouze u senzorů zařazených do tohoto experimentu. Tento jev přetrvával po celou dobu běhu experimentu tj. 6 měsíců až do jeho ukončení. Z časových důvodů nebylo možné určit původ tohoto

impedančního nárůstu a v případě dalšího vývoje těchto senzorů bude potřeba se tímto efektem hlouběji zabývat.

Z výsledků statistické analýzy lze pro potřeby kalibrace senzorů doporučit testovací cyklus se schodovitě proměnnou relativní vlhkostí, popsany v kapitole 5.2.1. Tento měřicí cyklus, z něhož lze získat relevantní data k vykreslení kalibrační křivky a následnou tvorbu převodní tabulky (případně převodní funkce) mezi impedancí a relativní vlhkostí, lze považovat za základ metody kalibrace. Lze oprávněně namítnout, že popsany kalibrační cyklus by byl v průmyslové praxi časově zdlouhavý a nákladný. Nicméně, v současné chvíli nelze s jistotou tvrdit, zda by jednodušší postup, s méně kalibračními body, byl s ohledem na charakter a vlastnosti senzorů použitelný. K tomuto konstatování by bylo lepší provést další testování a analýzu, jenž překračuje rozsah této diplomové práce. Současně je nutné opět připomenout, že senzory jsou zamýšleny jako nízkonákladová orientační čidla a nelze tudíž předpokládat, že kalibračnímu měření bude vystaven každý jednotlivý senzor tiskové série. Nezbytnou podmínkou pro uplatnění takovýchto senzorů v praxi je zvládnutí tiskové metody do té míry, že odezva senzorů v rámci tiskové série bude natolik shodná, že v tomto důsledku bude možné kalibračnímu měření podrobovat vždy zlomek senzorů z celé tiskové série. V případě, kdy by bylo uvažováno o použití senzorů v prostředí s výrazně se měnící teplotou (např. venkovní prostředí), je potřeba vzít v úvahu i teplotní závislost impedanční odezvy a doporučit v tomto ohledu opakování základního testovacího cyklu při více teplotách, jak je uvedeno v kapitole 5.2.6 popisující stanovení teplotní závislosti odezvy senzorů.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] Z. Cui, *Printed Electronics: Materials, Technologies and Applications*. John Wiley & Sons, 2016.
- [2] A. S. G. Reddy, B. B. Narakathu, M. Z. Atashbar, M. Rebros, E. Rebrosova, a M. K. Joyce, „Fully Printed Flexible Humidity Sensor“, *Procedia Engineering*, roč. 25, s. 120–123, 2011.
- [3] S. Ali, A. Hassan, G. Hassan, J. Bae, a C. H. Lee, „All-printed humidity sensor based on graphene/methyl-red composite with high sensitivity“, *Carbon*, roč. 105, s. 23–32, srp. 2016.
- [4] R. Szentgyörgyvölgyi, „12 - Gravure Printing“, in *Printing on Polymers*, William Andrew Publishing, 2016, s. 199–215.
- [5] H. A. D. Nguyen, C. Lee, a K.-H. Shin, „Approach to optimizing printed conductive lines in high-resolution roll-to-roll gravure printing“, *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing*, roč. 46, s. 122–129, srp. 2017.
- [6] „Hlubotisk – základní rozdělení – literadesign.cz“.
- [7] „color - What kind of black should I use when designing for CMYK print?“, *Graphic Design Stack Exchange*. [Online]. Dostupné z: <https://graphicdesign.stackexchange.com/questions/2984/what-kind-of-black-should-i-use-when-designing-for-cmyk-print>. [Viděno: 19-kvě-2018].
- [8] „Flexotisk | Reprodukční grafik pro média“. [Online]. Dostupné z: <http://grafikpromedia.spspzin.cz/tec-vsp/flexotisk>. [Viděno: 19-kvě-2018].
- [9] B. K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, a J. S. Kim, „Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing“, *Thin Solid Films*, roč. 515, č. 19, s. 7706–7711, čvc. 2007.
- [10] S. Sim, Y. Lee, H.-L. Kang, K.-Y. Shin, S.-H. Lee, a J.-M. Kim, „RF performance of ink-jet printed microstrip lines on rigid and flexible substrates“, *Microelectronic Engineering*, roč. 168, s. 82–88, led. 2017.
- [11] „Inkjet printing process for kesterite solar cells“. [Online]. Dostupné z: <https://phys.org/news/2015-05-inkjet-kesterite-solar-cells.html>. [Viděno: 19-kvě-2018].
- [12] D. Novaković, N. Kašiković, G. Vladić, a M. Pál, „15 - Screen Printing“, in *Printing on Polymers*, William Andrew Publishing, 2016, s. 247–261.
- [13] A. Wilkes a D. Williams, „Measurement of humidity“, *Anaesthesia & Intensive Care Medicine*, roč. 19, č. 4, s. 198–201, dub. 2018.
- [14] EngineersGarage, „Humidity Sensor“, 6-2012. [Online]. Dostupné z: <https://www.engineersgarage.com/articles/humidity-sensor>. [Viděno: 27-dub-2018].
- [15] *Annalen der Physik und Chemie*. J.A. Barth, 1846.
- [16] „Vlhkost vzduchu“, *Wikipedie*. 09-úno-2018.
- [17] J. Fexa a Široký, Karel, *Měření vlhkosti*, roč. 1983. SNTL.
- [18] „Humidity Sensors | Sensirion“. [Online]. Dostupné z: <https://www.sensirion.com/en/environmental-sensors/humidity-sensors/>. [Viděno: 15-kvě-2018].
- [19] „Humidity Transmitters for High Measurement Accuracy in Industrial Applications“. [Online]. Dostupné z: https://www.epluse.com/en/products/humidity-instruments/industrial-humidity-transmitters/?gclid=CjwKCAjwiurXBRAnEiwAk2GFZjw1OAYkE1pEB_vIHBaNQKzDfEHsDW8UQsgAOt6kDpGtR9Lxg347mRoCSqUQAvD_BwE. [Viděno: 15-kvě-2018].
- [20] „SHT3x (RH/T) - Digital Humidity Sensor | Sensirion“. [Online]. Dostupné z: <https://www.sensirion.com/en/environmental-sensors/humidity-sensors/digital-humidity-sensors-for-various-applications/>. [Viděno: 15-kvě-2018].
- [21] „Humidity Sensors | Overview | Sensing Products | TI.com“. [Online]. Dostupné z: <http://www.ti.com/sensing-products/humidity-sensors/overview.html?keyMatch=humidity%20sensor&tisearch=Search-EN-Everything>. [Viděno: 15-kvě-2018].
- [22] F. Molina-Lopez, D. Briand, a N. F. de Rooij, „All additive inkjet printed humidity sensors on plastic substrate“, *Sensors and Actuators B: Chemical*, roč. 166–167, s. 212–222, kvě. 2012.
- [23] A. Rivadeneyra, J. Fernández-Salmerón, M. Agudo-Acemel, J. A. López-Villanueva, L. F. Capitan-Vallvey, a A. J. Palma, „Printed electrodes structures as capacitive humidity sensors: A comparison“, *Sensors and Actuators A: Physical*, roč. 244, s. 56–65, čer. 2016.
- [24] H. Farahani, R. Wagiran, a M. N. Hamidon, „Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review“, *Sensors*, roč. 14, č. 5, s. 7881–7939, dub. 2014.
- [25] J. Weremczuk, G. Tarapata, a R. Jachowicz, „Humidity Sensor Printed on Textile with Use of Ink-Jet Technology“, *Procedia Engineering*, roč. 47, s. 1366–1369, led. 2012.
- [26] P.-G. Su a C.-F. Chang, „Fabrication and electrical and humidity-sensing properties of a flexible and stretchable textile humidity sensor“, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, roč. 87, s. 36–43, čer. 2018.
- [27] „Printed Humidity Sensor | EPI PHS“. [Online]. Dostupné z: <https://www.epi-phys.at/printed-humidity-sensor>. [Viděno: 03-kvě-2018].

- [28] „Služby SenSprout". [Online]. Dostupné z: <https://sensprout.net/>. [Viděno: 19-kvě-2018].
- [29] „Sensprout and Techrice, Japanese prototypes for agriculture", *Makery*. [Online]. Dostupné z: <http://www.makery.info/en/2015/11/16/sensprout-et-techrice-protos-dagriculture-connectee-a-la-japonaise/>. [Viděno: 19-kvě-2018].
- [30] „SenSprout", *Chivas*. [Online]. Dostupné z: <http://www.chivas.com/es-es/the-venture/alumni/2015/sensprout?v=2018051908>. [Viděno: 19-kvě-2018].
- [31] P. H. Lau *et al.*, „Fully Printed, High Performance Carbon Nanotube Thin-Film Transistors on Flexible Substrates", *Nano Letters*, roč. 13, č. 8, s. 3864–3869, srp. 2013.
- [32] Jonathan Griffin, Ryan, J. Anthony, a Lidzey G. David, „Solution modification of PEDOT:PSS inks for ultrasonic spray coating", in *Organic Electronics*, roč. 2017, s. 245–250.
- [33] „Fig. 1 Chemical structure of PEDOT:PSS", *ResearchGate*. [Online]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-PEDOTPSS_fig1_273320727. [Viděno: 19-kvě-2018].
- [34] L. Kubica a Hana Züglarová, „Měření impedancí", in *Elektrotechnická měření*, roč. 2002, Praha: BEN - technická literatura, s. 135–140.
- [35] „2 Principles of Kelvin Connections". [Online]. Dostupné z: http://www.voltech.com/Articles/098-028/2_Principles_of_Kelvin_Connections. [Viděno: 28-dub-2018].

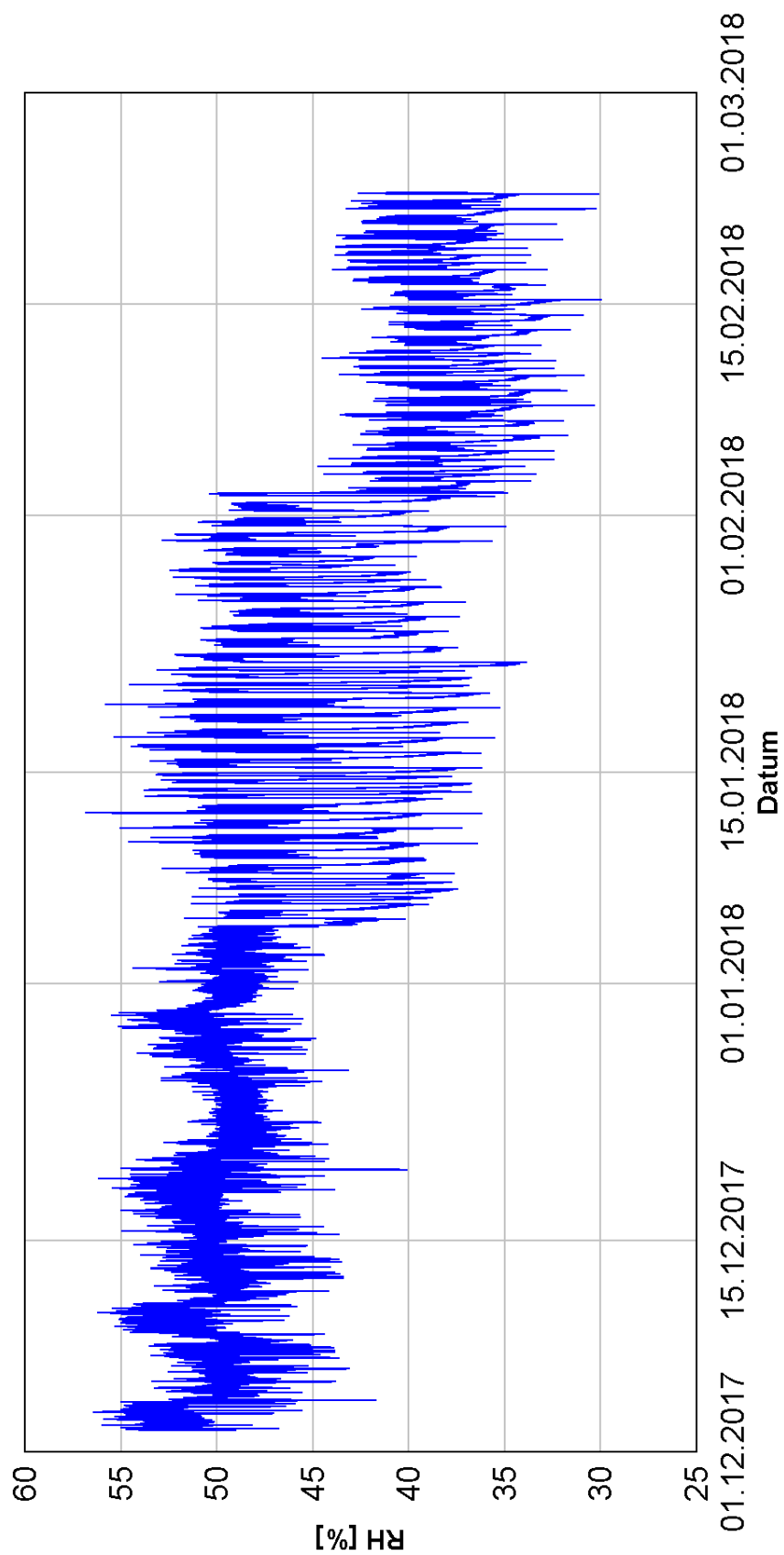
Seznam příloh

Přílohy obsahující surová a zpracovaná data všech provedených experimentů jsou z důvodu extrémní obsáhlosti přiložena pouze v elektronické podobě na CD, které je součástí této diplomové práce

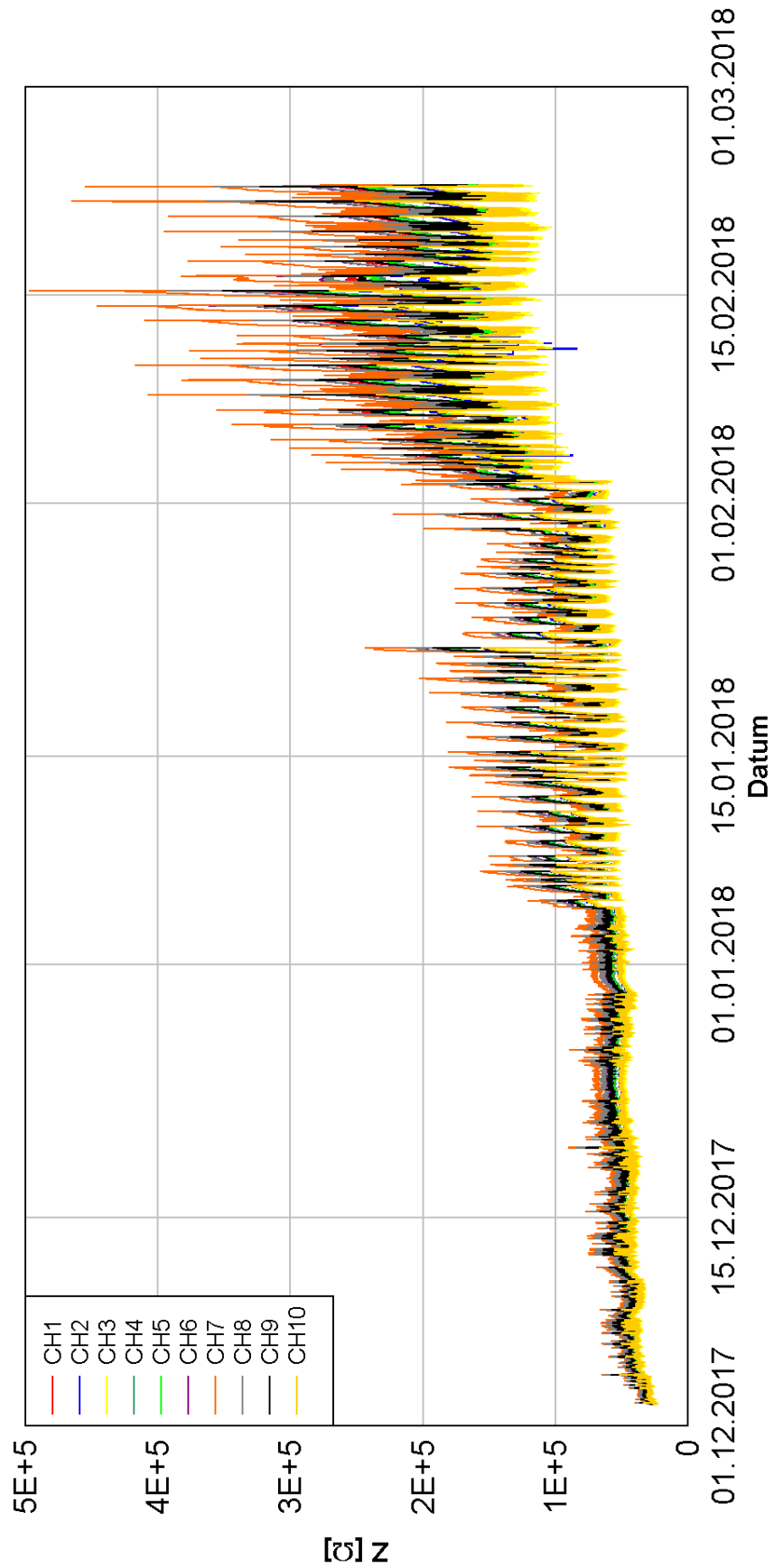
Příloha A Grafy vykreslující celý interval dat z experimentu 5.2.4

Příloha B Přepočtová tabulka vytvořená na základě proložení dat

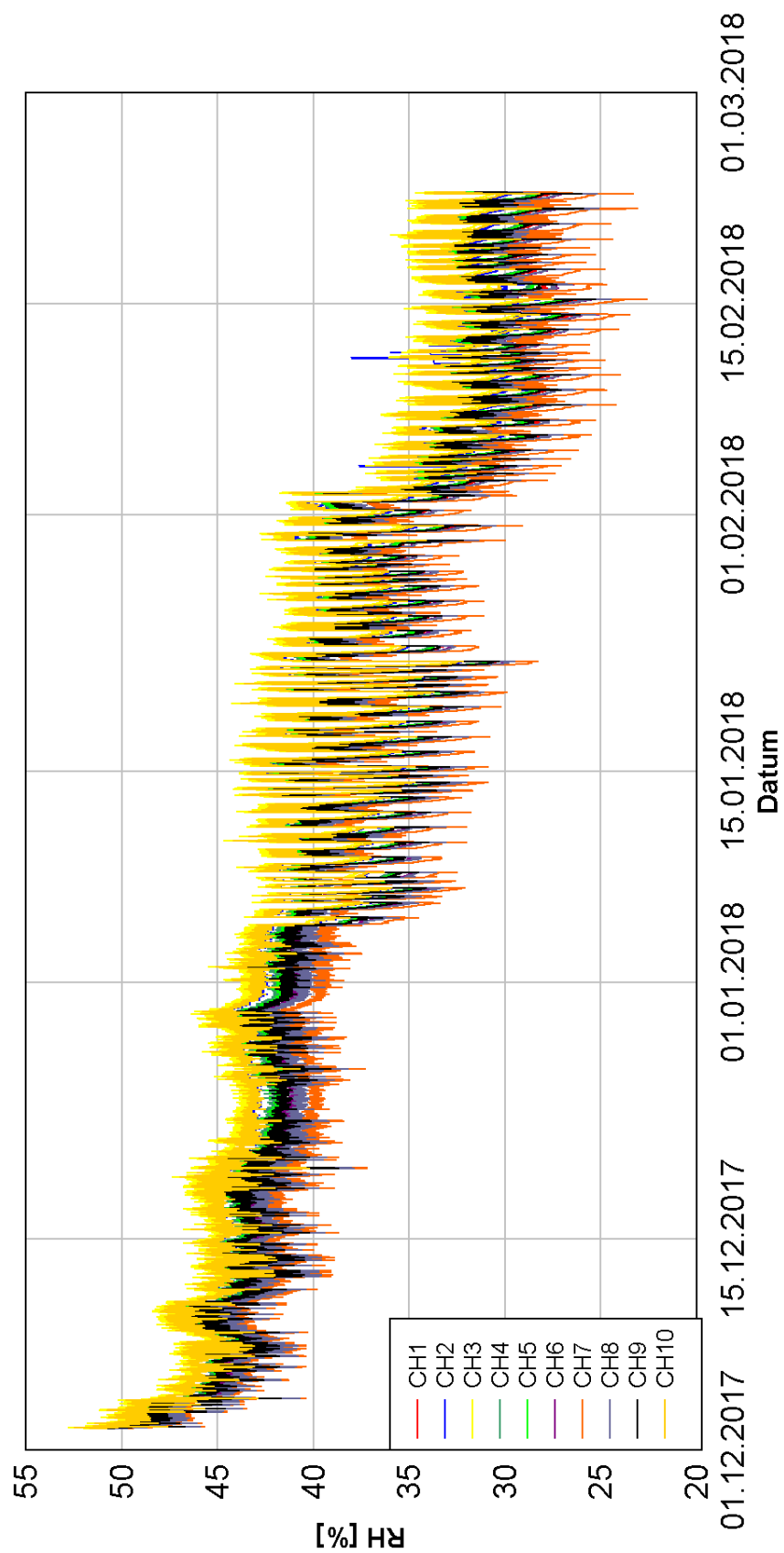
Příloha A



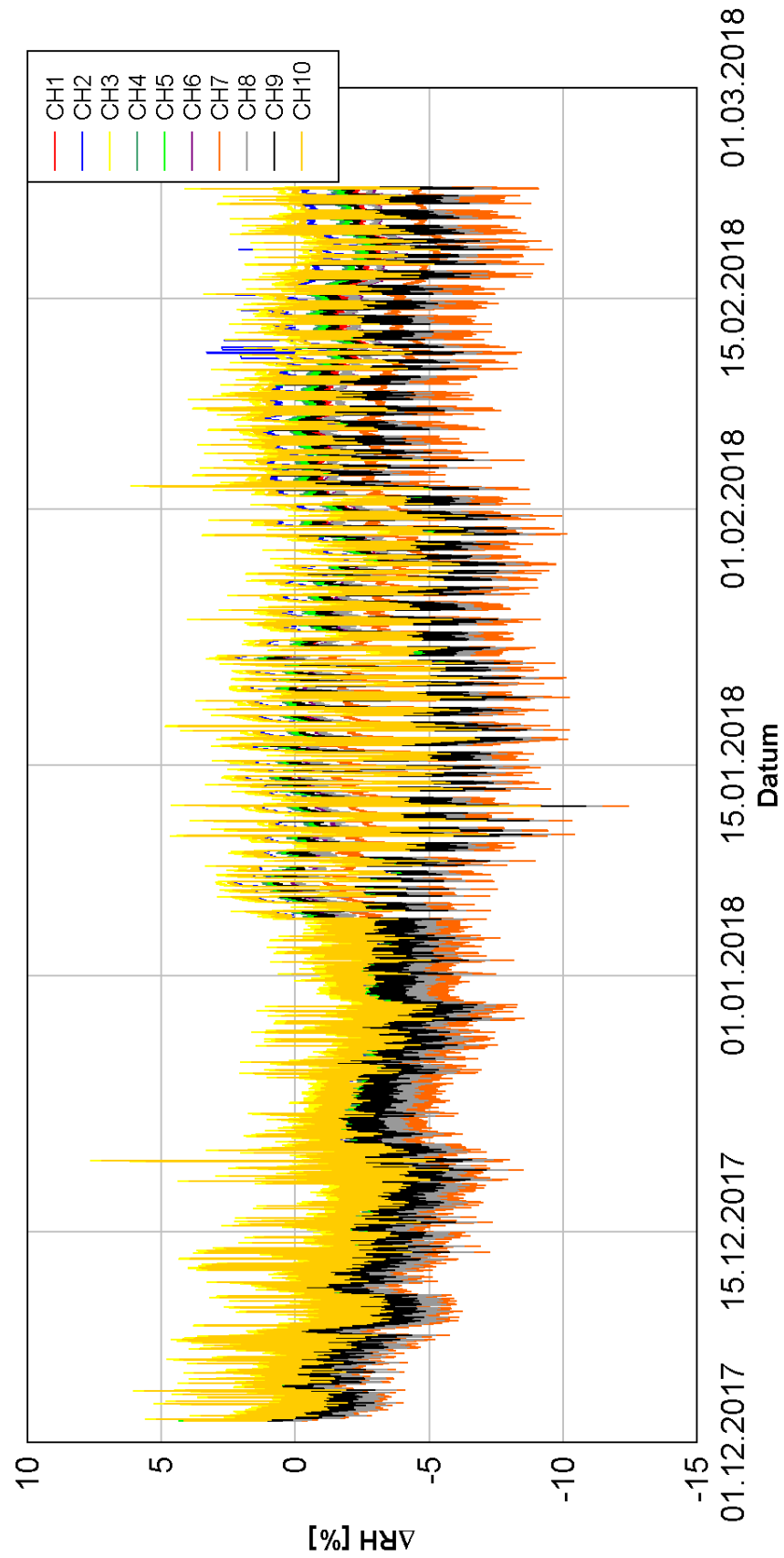
Graf 1 Záznam hodnoty RH naměřený komerčním měřidlem v laboratoři



Graf 2 Impedanční odezva tištěných senzorů na prostředí v laboratoři po dobu trvání experimentu



Graf 3 Přepočtené hodnoty RH z naměřených impedančních hodnot v průběhu experimentu



Graf 4 Rozdíl RH naměřené komerčním senzorem a RH získané z tištěných senzorů

Příloha B

Tab. 1 Přepočební tabulka Z-RH vytvořená s použitím polynomu 2. řádu a lin. prolož. v intervalu 90-100 % RH

Z [Ω]	RH [%]	Z [Ω]	RH [%]	Z [Ω]	RH [%]	Z [Ω]	RH [%]	Z [Ω]	RH [%]
2927582	10	199242	30	27613,7	50	7793,65	70	4479,49	90
2883401	10,1	196934	30,1	27391,1	50,1	7758,36	70,1	4473,28	90,1
2839938	10,2	194657	30,2	27170,8	50,2	7723,37	70,2	4464,77	90,2
2797179	10,3	192409	30,3	26952,7	50,3	7688,68	70,3	4456,25	90,3
2755113	10,4	190191	30,4	26736,9	50,4	7654,27	70,4	4447,74	90,4
2713729	10,5	188001	30,5	26523,2	50,5	7620,16	70,5	4439,22	90,5
2673013	10,6	185840	30,6	26311,7	50,6	7586,33	70,6	4430,71	90,6
2632955	10,7	183707	30,7	26102,4	50,7	7552,78	70,7	4422,19	90,7
2593544	10,8	181602	30,8	25895,2	50,8	7519,52	70,8	4413,68	90,8
2554767	10,9	179524	30,9	25690,1	50,9	7486,54	70,9	4405,16	90,9
2516616	11	177473	31	25487,1	51	7453,83	71	4396,65	91
2479078	11,1	175449	31,1	25286,1	51,1	7421,4	71,1	4388,13	91,1
2442143	11,2	173450	31,2	25087,2	51,2	7389,25	71,2	4379,62	91,2
2405802	11,3	171478	31,3	24890,2	51,3	7357,36	71,3	4371,1	91,3
2370043	11,4	169531	31,4	24695,3	51,4	7325,74	71,4	4362,59	91,4
2334858	11,5	167609	31,5	24502,3	51,5	7294,38	71,5	4354,07	91,5
2300235	11,6	165712	31,6	24311,3	51,6	7263,29	71,6	4345,55	91,6
2266167	11,7	163839	31,7	24122,2	51,7	7232,46	71,7	4337,04	91,7
2232642	11,8	161991	31,8	23934,9	51,8	7201,89	71,8	4328,52	91,8
2199653	11,9	160166	31,9	23749,6	51,9	7171,58	71,9	4320,01	91,9
2167190	12	158364	32	23566,1	52	7141,52	72	4311,49	92
2135244	12,1	156585	32,1	23384,4	52,1	7111,71	72,1	4302,98	92,1
2103806	12,2	154829	32,2	23204,6	52,2	7082,15	72,2	4294,46	92,2
2072868	12,3	153096	32,3	23026,5	52,3	7052,85	72,3	4285,95	92,3
2042421	12,4	151385	32,4	22850,2	52,4	7023,78	72,4	4277,43	92,4
2012457	12,5	149695	32,5	22675,7	52,5	6994,97	72,5	4268,92	92,5
1982968	12,6	148027	32,6	22502,9	52,6	6966,39	72,6	4260,4	92,6
1953946	12,7	146380	32,7	22331,8	52,7	6938,05	72,7	4251,89	92,7
1925382	12,8	144754	32,8	22162,4	52,8	6909,96	72,8	4243,37	92,8
1897270	12,9	143149	32,9	21994,7	52,9	6882,09	72,9	4234,86	92,9
1869602	13	141564	33	21828,6	53	6854,47	73	4226,34	93
1842370	13,1	139999	33,1	21664,2	53,1	6827,07	73,1	4217,83	93,1
1815567	13,2	138453	33,2	21501,4	53,2	6799,91	73,2	4209,31	93,2
1789186	13,3	136928	33,3	21340,2	53,3	6772,97	73,3	4200,79	93,3
1763219	13,4	135421	33,4	21180,6	53,4	6746,26	73,4	4192,28	93,4
1737660	13,5	133934	33,5	21022,6	53,5	6719,77	73,5	4183,76	93,5
1712502	13,6	132465	33,6	20866,1	53,6	6693,51	73,6	4175,25	93,6
1687739	13,7	131014	33,7	20711,1	53,7	6667,47	73,7	4166,73	93,7
1663363	13,8	129582	33,8	20557,7	53,8	6641,65	73,8	4158,22	93,8
1639368	13,9	128168	33,9	20405,7	53,9	6616,05	73,9	4149,7	93,9
1615748	14	126771	34	20255,3	54	6590,66	74	4141,19	94

1592497	14,1	125392	34,1	20106,3	54,1	6565,49	74,1	4132,67	94,1
1569608	14,2	124030	34,2	19958,8	54,2	6540,52	74,2	4124,16	94,2
1547076	14,3	122685	34,3	19812,6	54,3	6515,77	74,3	4115,64	94,3
1524894	14,4	121357	34,4	19668	54,4	6491,23	74,4	4107,13	94,4
1503057	14,5	120045	34,5	19524,7	54,5	6466,9	74,5	4098,61	94,5
1481559	14,6	118749	34,6	19382,8	54,6	6442,77	74,6	4090,1	94,6
1460394	14,7	117470	34,7	19242,3	54,7	6418,85	74,7	4081,58	94,7
1439558	14,8	116207	34,8	19103,1	54,8	6395,12	74,8	4073,06	94,8
1419044	14,9	114959	34,9	18965,3	54,9	6371,6	74,9	4064,55	94,9
1398847	15	113726	35	18828,8	55	6348,28	75	4056,03	95
1378962	15,1	112509	35,1	18693,6	55,1	6325,16	75,1	4047,52	95,1
1359384	15,2	111307	35,2	18559,7	55,2	6302,23	75,2	4039	95,2
1340108	15,3	110119	35,3	18427,1	55,3	6279,5	75,3	4030,49	95,3
1321129	15,4	108946	35,4	18295,8	55,4	6256,96	75,4	4021,97	95,4
1302441	15,5	107788	35,5	18165,8	55,5	6234,61	75,5	4013,46	95,5
1284041	15,6	106644	35,6	18037	55,6	6212,46	75,6	4004,94	95,6
1265923	15,7	105513	35,7	17909,4	55,7	6190,49	75,7	3996,43	95,7
1248083	15,8	104397	35,8	17783	55,8	6168,71	75,8	3987,91	95,8
1230516	15,9	103294	35,9	17657,9	55,9	6147,11	75,9	3979,4	95,9
1213219	16	102205	36	17533,9	56	6125,7	76	3970,88	96
1196185	16,1	101129	36,1	17411,1	56,1	6104,47	76,1	3962,37	96,1
1179412	16,2	100066	36,2	17289,5	56,2	6083,43	76,2	3953,85	96,2
1162894	16,3	99016,4	36,3	17169	56,3	6062,56	76,3	3945,33	96,3
1146629	16,4	97979,2	36,4	17049,7	56,4	6041,88	76,4	3936,82	96,4
1130610	16,5	96954,6	36,5	16931,5	56,5	6021,37	76,5	3928,3	96,5
1114836	16,6	95942,4	36,6	16814,4	56,6	6001,04	76,6	3919,79	96,6
1099301	16,7	94942,5	36,7	16698,5	56,7	5980,88	76,7	3911,27	96,7
1084002	16,8	93954,7	36,8	16583,6	56,8	5960,9	76,8	3902,76	96,8
1068935	16,9	92978,8	36,9	16469,8	56,9	5941,08	76,9	3894,24	96,9
1054096	17	92014,7	37	16357,1	57	5921,44	77	3885,73	97
1039481	17,1	91062,2	37,1	16245,4	57,1	5901,97	77,1	3877,21	97,1
1025087	17,2	90121,2	37,2	16134,8	57,2	5882,67	77,2	3868,7	97,2
1010911	17,3	89191,4	37,3	16025,3	57,3	5863,54	77,3	3860,18	97,3
996948	17,4	88272,9	37,4	15916,7	57,4	5844,57	77,4	3851,67	97,4
983196	17,5	87365,3	37,5	15809,2	57,5	5825,77	77,5	3843,15	97,5
969651	17,6	86468,6	37,6	15702,7	57,6	5807,13	77,6	3834,64	97,6
956309	17,7	85582,7	37,7	15597,2	57,7	5788,65	77,7	3826,12	97,7
943167	17,8	84707,3	37,8	15492,6	57,8	5770,33	77,8	3817,61	97,8
930223	17,9	83842,4	37,9	15389,1	57,9	5752,18	77,9	3809,09	97,9
917473	18	82987,7	38	15286,5	58	5734,18	78	3800,57	98
904913	18,1	82143,3	38,1	15184,8	58,1	5716,34	78,1	3792,06	98,1
892542	18,2	81308,9	38,2	15084,1	58,2	5698,66	78,2	3783,54	98,2
880355	18,3	80484,4	38,3	14984,3	58,3	5681,14	78,3	3775,03	98,3
868350	18,4	79669,6	38,4	14885,5	58,4	5663,77	78,4	3766,51	98,4
856524	18,5	78864,6	38,5	14787,6	58,5	5646,55	78,5	3758	98,5

844874	18,6	78069	38,6	14690,5	58,6	5629,48	78,6	3749,48	98,6
833397	18,7	77282,9	38,7	14594,4	58,7	5612,57	78,7	3740,97	98,7
822091	18,8	76506	38,8	14499,2	58,8	5595,81	78,8	3732,45	98,8
810952	18,9	75738,2	38,9	14404,8	58,9	5579,19	78,9	3723,94	98,9
799979	19	74979,6	39	14311,3	59	5562,73	79	3715,42	99
789168	19,1	74229,8	39,1	14218,7	59,1	5546,41	79,1	3706,91	99,1
778517	19,2	73488,8	39,2	14126,9	59,2	5530,23	79,2	3698,39	99,2
768024	19,3	72756,6	39,3	14035,9	59,3	5514,21	79,3	3689,88	99,3
757685	19,4	72032,9	39,4	13945,8	59,4	5498,32	79,4	3681,36	99,4
747499	19,5	71317,6	39,5	13856,6	59,5	5482,58	79,5	3672,84	99,5
737463	19,6	70610,8	39,6	13768,1	59,6	5466,99	79,6	3664,33	99,6
727575	19,7	69912,1	39,7	13680,4	59,7	5451,53	79,7	3655,81	99,7
717832	19,8	69221,7	39,8	13593,6	59,8	5436,21	79,8	3647,3	99,8
708232	19,9	68539,2	39,9	13507,5	59,9	5421,04	79,9	3638,78	99,9
698773	20	67864,7	40	13422,2	60	5406	80	3630,27	100