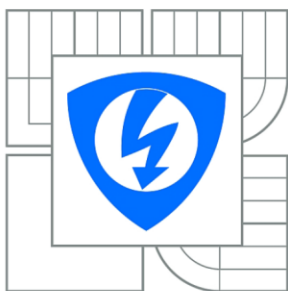




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

NANOSTRUKTUROVANÉ VRSTVY POLOVODIVÝCH OXIDŮ KOVŮ V PLYNOVÝCH SENZORECH

NANOSTRUCTURED LAYERS OF SEMICONDUCTING METAL OXIDES IN GAS SENSORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

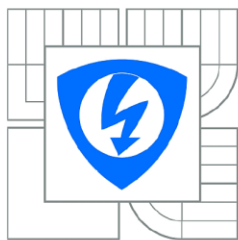
Bc. DUŠAN BARTOŠ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Dr.techn. Ing. MÁRIA BENDO VÁ

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Mikroelektronika

Student: Bc. Dušan Bartoš

ID: 119350

Ročník: 2

Akademický rok: 2012/2013

NÁZEV TÉMATU:

Nanostrukturované vrstvy polovodiivých oxidů kovů v plynových senzorech

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Cílem práce je vytvoření nanostrukturovaných povrchů z polovodiivých oxidů kovů (např. WO₃, TiO₂, SnO₂) pomocí přímého růstu nanosloupků při anodické oxidaci, které budou vhodné pro detekci plynů, a jejich charakterizace.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 11.2.2013

Termín odevzdání: 30.5.2013

Vedoucí práce: Dr.techn. Ing. Mária Bendová

Konzultanti diplomové práce:

prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Táto diplomová práca pojednáva o metóde prípravy plynového senzora pomocou procesu anodickej oxidácie kovu. Vymenúva typy senzorov, detailne sa zaoberá princípom citlivosti elektrochemických senzorov a predkladá jednotlivé parametre senzorov. Popisuje technológie prípravy a charakterizácie nanoštruktúr. V experimentálnej časti sa zameriava na metodiku merania senzorových parametrov a na výrobu elektrochemického senzora O₂ s povrchom pokrytým nanotyčkami oxidu titaničitého. V neposlednej rade diskutuje nadobudnuté výsledky výskumu.

Kľúčové slová

Polovodičový oxid kovu, anodická oxidácia, nanoštruktúry, nanotyčinky, aktívna vrstva, senzor plynu, plyn.

Abstract

This diploma thesis discusses the gas sensor preparation via anodic oxidation. It names sensor types, deals with the sensing principle of electrochemical sensors in detail and submits sensor parameters. It describes preparation technology and characterization technology methods. In the experimental part, it focuses on both the measurement methodology and the electrochemical oxygen sensor covered with titanium dioxide nanocolumns fabrication. Not the least it discusses acquired research results.

Keywords

Semiconducting metal oxide, anodic oxidation, nanostructures, nanocolumns, active layer, gas sensor, gas.

BARTOŠ, D. *Nanostrukturované vrstvy polovodivých oxidů kovů v plynových senzorech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 53 s. Vedoucí diplomové práce Dr.techn. Ing. Mária Bendová.



Táto práca vznikla v rámci CEITEC - Stredoeurópskeho technologického inštitútu s pomocou výskumnej infraštruktúry financovanej projektom CZ.1.05/1.1.00/02.0068 z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI



**OP Výzkum a vývoj
pro inovace**

Výskum popísaný v tejto diplomovej práci bol realizovaný v laboratóriách podporených z projektu SIX; registračné číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0072, operačný program Výskum a vývoj pre inovácie.

Prehlásenie

Prehlasujem, že svoju diplomovú prácu na tému *Nanostrukturované vrstvy polovodivých oxidů kovů v plynových senzorech* som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto diplomovej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, obzvlášť som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a/alebo majetkových a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovenia § 11 a nasledujúcich zákona č. 121/2000 Sb., o práve autorskom, o právach súvisiacich s právom autorským a o zmene niektorých zákonov (autorský zákon), v znení neskorších predpisov, vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákonníku č. 40/2009 Sb.

V Brne dňa

.....

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcej diplomovej práce Dr.techn Ing. Márií Bendovej, Ing. Radimovi Hrdému a doc. Ing. Jaromírovi Hubálkovi, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a cenné rady pri spracovávaní mojej diplomovej práce. Tiež ďakujem celému tímu LabSensNano za spoluprácu pri realizácii experimentálnej časti tejto práce.

Obsah

Úvod	3
Teoretická časť	4
1. Senzory plynu	4
1.1. Typy senzorov	4
1.2. Elektrochemické senzory	4
1.2.1. Vodivostné senzory plynu	5
1.2.2. Základný princíp	5
1.3. Konštrukcia senzora plynu	5
2. Senzory na báze polovodičových oxidov kovov	7
2.1. História	8
2.2. Parametre senzorov	8
2.2.1. Citlivosť	9
2.2.2. Selektivita	9
2.2.3. Časová odozva	10
2.2.4. Kalibračná krivka	10
2.2.5. Ďalšie parametre	10
3. Technológie prípravy	12
3.1. Hrubovrstvové technológie	12
3.1.1. Sieťotlač	12
3.1.2. Pellet-sintering	12
3.1.3. Sol-gel	12
3.2. Tenkovrstvové technológie	13
3.2.1. Physical vapor deposition (PVD)	13
3.2.2. Chemical vapor deposition (CVD)	15
3.3. Litografia	16
4. Nanoštrukturované vrstvy	17
4.1. Spôsoby prípravy nanoštruktúr	17
4.2. Anodická oxidácia	17
4.2.1. Dvojkroková anodizácia	20
4.3. Elektrodepozícia kovu	21
4.4. Odstránenie masky	22
4.5. Charakterizácia štruktúr	22
4.5.1. Transmission electron microscope (TEM)	23

4.5.2.	Scanning electron microscope (SEM)	24
4.5.3.	EDX.....	24
Experimentálna časť		25
5.	Metodika výroby a charakterizácie senzora	25
5.1.	Metodika výroby.....	25
5.1.1.	Príprava aktívnej vrstvy	25
5.2.	Metodika merania	27
5.2.1.	Stanica zmiešavania plynov	27
5.2.2.	Meranie plynového senzora	27
5.3.	Overenie metodiky merania	28
Výsledky a Diskusia.....		30
6.	Výroba senzora.....	30
6.1.	Vzorky 1N.....	30
6.2.	Vzorky 2N.....	32
6.3.	Vzorky 1F	33
6.4.	Vzorky 1R	35
6.5.	Vzorky 2R	36
6.6.	Vzorky 1A	37
6.7.	Vzorky 2A	38
6.8.	Vzorky 1M	40
6.9.	Vzorky 2M	42
7.	Záver	44
Literatúra.....		45
Zoznam symbolov, veličín a skratiek.....		47
Prílohy.....		49

Zoznam obrázkov

Obrázok 2.1 – Princíp citlivosti na plyn polovodiča typu p a typu n (2).....	7
Obrázok 2.2 – Kalibračná krivka senzora Figaro TGS 822 (5).....	10
Obrázok 3.1 – Zjednodušená schéma vákuového naparovania (6).....	14
Obrázok 3.2 – Zjednodušená schéma katódového naprašovania (1).....	15
Obrázok 4.1 – Schéma zapojenia anodizačnej aparatury.....	18
Obrázok 4.2 – Typický priebeh anodizačnej krivky.....	19
Obrázok 4.3 – Postup výroby volfrámového senzora (7).....	20
Obrázok 4.4 – Vysoko organizované štruktúry alumíny (dvojkroková anodizácia) (13).....	21
Obrázok 4.5 – Zrážkový model interakcie elektrónového lúča s povrchom látky (14).....	23
Obrázok 4.6 – EDX analýza vzorky 1A4.....	24
Obrázok 5.1 – Anodizačná aparatura LabSensNano.....	26
Obrázok 5.2 – Upravená komora zmiešavacej stanice.....	29
Obrázok 5.3 – Kalibračná krivka senzora Dima1 (závislosť citlivosti na koncentrácií O_2).....	29
Obrázok 6.1 – SEM snímka vzorky 1N2.....	31
Obrázok 6.2 – SEM snímka vzorky 1N2.....	31
Obrázok 6.3 – SEM snímka vzorky 1N3.....	31
Obrázok 6.4 – SEM snímka vzorky 1N4.....	31
Obrázok 6.5 – Anodizačné krivky vzoriek 2N1 a 2N2.....	32
Obrázok 6.6 – Vrstva Kubenka_773.....	33
Obrázok 6.7 – Vrstva Kubenka_773.....	33
Obrázok 6.8 – Nanoštruktúry na vzorke 1F1.....	34
Obrázok 6.9 – Cross snímka vzorky 1F1.....	34
Obrázok 6.10 – Polámané tyčinky (vzorka 1F3).....	34
Obrázok 6.11 – Polámané tyčinky (vzorka 1F4).....	34
Obrázok 6.12 – Priebehy anodizačných kriviek pri výrobe vzoriek 1R.....	35
Obrázok 6.13 – Polámané tyčinky na vzorke 1R3.....	36
Obrázok 6.14 – SEM snímka vzorky 1R3.....	36
Obrázok 6.15 – SEM snímka vzorky 2R1.....	37
Obrázok 6.16 – SEM snímka vzorky 2R4.....	37
Obrázok 6.17 – Vzorka 2A3-1 po odleptaní.....	39
Obrázok 6.18 – Vzorka 2A3-2 po odleptaní.....	39
Obrázok 6.19 – Vzorka 2A3-3 po odleptaní.....	39
Obrázok 6.20 – Vzorka 2A3-4 – šikmý pohľad.....	39
Obrázok 6.21 – Priebehy anodizačných kriviek vzoriek 1M1, 1M2 a 1M3.....	41
Obrázok 6.22 – SEM snímka vzorky 1M2.....	41
Obrázok 6.23 – Poškriabaný povrchu vzorky 1M3.....	41
Obrázok 6.24 – Anodizačné krivky vzoriek 2M (vrstva SP7).....	42
Obrázok 6.25 – Šikmý snímok vzorky 2M1.....	43
Obrázok 6.26 – Šikmý snímok vzorky 2M2.....	43
Obrázok 6.27 – Šikmý snímok vzorky 2M3.....	43
Obrázok 6.28 – Šikmý snímok vzorky 2M4.....	43

Úvod

Nároky na plynové senzory v súčasnosti rastú hlavne v oblasti príprav nanoštrukturovaných povrchov za účelom zlepšenia doterajších vlastností komerčných sensorov, či už sa jedná o zlepšenie citlivosti, zníženie nákladov pri ich výrobe, zníženie spotreby, zlepšenie ich reakčných dôb, zvýšenie selektivity, ale aj ich integrácia do sensorových polí detegujúcich viaceré plyny súčasne pri zachovaní malých rozmerov. Či sa jedná o spaľovacie agregáty automobilového priemyslu, protipožiarne systémy civilných a priemyselných stavieb, ale aj špecializované medicínske nástroje, trendy tlačia vývoj sensorov plynu do stále menších a stále viac efektívnejších riešení, pričom sa predpokladá a zároveň očakáva, že cena týchto riešení nebude výrazne vysoká.

Vývoj nanoštruktúr a nanočastíc, štúdium ich vlastností a špecifických výrobných procesov, to sú v dnešnej dobe oblasti v ktorých zaznamenávame najväčšie objavy modernej technológie. Každým dňom sa väčšmi približujeme k momentu, kedy budeme schopní vyrobiť zariadenia veľkosti atómu. A aj keď širšia verejnosť najčastejšie počúva o oblasti nanometrových vzdialeností prostredníctvom oblasti počítačových procesorov, sensorická oblasť zďaleka nie je oproti tejto pozadu.

Cieľom tejto práce je využitie relatívne známeho procesu priameho rastu oxidu polovodičového kovu pomocou anodickej oxidácie na vytvorenie nanoštrukturovaného povrchu - aktívnej vrstvy, ktorá bude vďaka svojej citlivosti na rôzne plyny použiteľná ako detektor plynu – plynový senzor. Materiálom vhodným na prípravu takejto vrstvy môže byť niektorý z polovodičových kovov s preukázateľnou citlivosťou na plyn – napr. SnO_2 , TiO_2 , WO_3 . Vlastnosti tejto aktívnej vrstvy, teda aj výsledného senzora by mali byť charakterizované a porovnané s vlastnosťami dostupných komerčných sensorov plynu. Pripravená aktívna vrstva by mala byť využiteľná hlavne ako kyslíkový senzor, z čoho vyplýva, že metodika charakterizácie vrstvy musí byť prispôbená tomuto predpokladu.

Táto práca sa zaoberá teoretickými aspektmi v príprave aktívnej vrstvy a výrobe plynového senzora, poskytuje stručný prehľad metód výroby aktívnej vrstvy. Pojednáva o možnostiach ovplyvňovania vlastností sensorov voľbou výrobných technológií. Popisuje základné postupy prípravy nanoštruktúr na povrchu kremikového substrátu a definuje metodiku merania charakteristík aktívnej vrstvy plynového senzora citlivého na kyslík. Popisuje postup experimentálneho výskumu vplyvu rôznych podmienok pri výrobe na kvalitu pripravených štruktúr.

Teoretická časť

1. Sensory plynu

Definícia senzora je relatívne všeobecná. Týmto slovom sa označuje akékoľvek zariadenie, ktoré sníma fyzikálny, chemický, alebo iný podnet a transformuje ho na výstupnú veličinu (merateľný signál) (1). Väčšinou sa jedná o elektrický signál, ktorý je potom pre nás zdrojom informácií. Sensory môžu byť rôzne, od tých najjednoduchších (napr. termočlánok), cez zložitejšie až po komplexné systémy sensorových polí.

1.1. Typy sensorov

Existuje niekoľko kritérií, podľa ktorých môžeme senzory, teda aj senzory plynu, rozdeliť. Podľa vstupnej veličiny, podľa princípu prevodu meranej veličiny na výstupnú, alebo podľa styku senzora s meraným prostredím. Jedným z týchto kritérií je aj rozdelenie sensorov podľa druhu výstupnej veličiny. Najčastejšie sa tu jedná o elektrický signál, ktorého zmena indikuje zmenu podmienok, v ktorých sa senzor nachádza. Podľa elektrickej veličiny reagujúcej na zmenu týchto podmienok hovoríme o rôznych typoch sensorov – odporové, kapacitné, indukčné, a iné. Každý z nich, ako už názov napovedá, mení pri zmene okolitého prostredia elektrickú veličinu, ktorou je charakterizovaný, či už rezistivitu, elektrickú kapacitu, indukčnosť, atď. My sme potom schopní vďaka všetkým častiam senzora túto zmenu zaznamenať na výstupe, ďalej spracovať a tým pádom budovať nad sensorom komplexné systémy.

Kategorizácia sensorov podľa typu prevodu vstupného vnemu na výstup predkladá tri typy – senzory s fyzikálnym prevodom, biochemické a elektrochemické senzory.

Senzory s fyzikálnym prevodom pracujú na princípoch mechanicko-elektrických prevodoch, tzn. na princípe napríklad fotoelektrického, termoelektrického, piezoelektrického javu a iných. Biochemické senzory k svojej činnosti využívajú látky inak označované ako biologicky aktívne. Medzi ne patria napríklad protilátky, enzýmy, alebo iné telesné tekutiny. Treťou, pre túto prácu najdôležitejšou, skupinou sensorov sú elektrochemické senzory.

1.2. Elektrochemické senzory

Ich schopnosť citlivosti je založená na chemických reakciách prebiehajúcich v senzore, či už sa jedná o oxidáciu, redukciu, adsorpciu prípadne iné reakcie, ktoré vo výsledku ovplyvňujú elektrické vlastnosti materiálu, z ktorého je senzor (alebo aspoň jeho aktívna časť) vyrobený. Skupina je dôležitou práve z toho dôvodu, že polovodičové oxidy kovov práve chemickou reakciou menia svoj elektrický odpor, kapacitu, alebo indukčnosť. O tom ale bližšie pojednávajú ďalšie kapitoly.

1.2.1. Vodivostné senzory plynu

Vodivostné senzory sú jedny z najpoužívanejších plynových sensorov. Elektrickou veličinou, ktorá pri vodivostných senzoroch deteguje zmenu prostredia, je, ako už názov napovedá, elektrická vodivosť. V praxi sa ale oveľa častejšie stretávame s meraním rezistivity/elektrického odporu aktívnej vrstvy. Dôvodov pre veľkú rozšírenosť tohto typu sensorov je niekoľko. V skratke sa využívajú hlavne z dôvodu nízkej ceny výroby, relatívne malých rozmerov a konštrukčnej jednoduchosti.

Vzhľadom na to, že pôsobenie určitého meraného plynu na senzor nemožno považovať priamo za reakciu elektrickej veličiny na plyn, práve z toho dôvodu tieto senzory radíme k elektrochemickým sensorom. V tomto prípade je teda zmena vodivosti (a rezistivity) vyvolaná chemickou reakciou povrchu senzora s plynovými časticami vyskytujúcimi sa v jeho blízkosti.

1.2.2. Základný princíp

Hlavným funkčným princípom elektrochemického vodivostného senzora je oxidačno-redukčná chemická reakcia prebiehajúca na povrchu aktívnej vrstvy medzi časticami povrchu a okolitými časticami plynu. Typ reakcie – oxidačná alebo redukčná – závisí od chemického zloženia plynu. Intenzita tejto vzájomnej reakcie závisí na koncentrácií a na vlastnostiach reagujúceho plynu.

Zmena vodivosti aktívnej vrstvy je vyvolaná adsorpciou molekúl plynu, ktorá priamo vedie k zmene koncentrácie elektrónov na povrchu vrstvy (ich odčerpávaním, alebo dodávaním). Zmena koncentrácie elektrónov potom priamo ovplyvňuje aj rezistivitu, teda elektrický odpor vrstvy.

Táto reakcia aktívnej vrstvy je vratná, tzn. že po odstránení pôsobenia plynu a po vystavení senzora pôvodnému prostrediu sa jeho vodivosť po ustálení vráti na hodnotu nameranú v tomto prostredí pred pôsobením plynu.

1.3. Konštrukcia senzora plynu

Typicky sa senzor skladá z viacerých konštrukčných častí, pričom každá má svoju funkciu. Rôzne typy sensorov majú tieto časti rôzne technologicky aj konštrukčne riešené, avšak principiálne zostávajú tri základné časti stále rovnaké. Ide o vstupnú, vnútornú a výstupnú časť.

Vstupná časť zabezpečuje vstup impulzu prostredia do oblasti senzora. Ide teda o určitý druh prevodníka, ktorý vonkajší vnem pretransformuje do zmeny fyzikálnej (napr. elektrickej) veličiny.

Vnútorná časť zabezpečí spracovanie tejto zaznamenatej zmeny obvodom, alebo mechanizmom senzora. Často sa jedná o kalibračné a diagnostické obvody.

A poslednou, nemenej dôležitou, výstupnou časťou sa spracované vnemy posielajú obvodom ďalej pre vyhodnotenie, grafické zobrazenie, prípadne opätovné spracovanie iným systémom.

Konštrukčne má takýto senzor stále tri spomenuté časti, ale z detailnejšieho pohľadu ho môžeme rozdeliť na niekoľko iných častí.

Hlavnou z nich je tzv. aktívna vrstva - elektrochemický prevodník v kvapalnej alebo pevnej fáze. Vlastnosťami tohto prevodníka je z veľkej časti určená účinnosť a samotné parametre celého senzora.

Aktívna vrstva býva deponovaná na nosnom substráte, a to z praktických dôvodov. Ide či už o ochranu, izoláciu, spevnenie konštrukcie alebo iné argumenty. Často sa na to využíva v elektronike veľmi používaný kremík (kremíkový *wafér*) s rôznymi kryštalografickými orientáciami.

Prevodník je pripojený na elektródy, ktoré vyhodnocujú výslednú zmenu elektrických veličín. Elektródy bývajú spravidla tvorené ušľachtilými kovmi (zlato, platina) ale môžu byť aj zakryté ochrannou vrstvou, aby nepodliehali oxidačno-redukčným chemickým reakciám s meraným plynom. Týmto riešením sa docieli zvýšenie životnosti a presnosti takéhoto senzora.

Vzhľadom na to, že elektrochemické senzory potrebujú určité podmienky pre dosiahnutie svojich ideálnych vlastností (hlavne čo sa teploty aktívnej vrstvy týka), je potrebné integrovať do konštrukcie aj vyhrievacie teleso – *heater* (z angl. *heat* - teplo), ktoré bude schopné zohriať aktívnu vrstvu na požadovanú teplotu. V reálnom riešení sa jedná o odporový meander, ktorý je charakterizovaný kalibračnou krivkou závislosti teploty povrchu na priloženom elektrickom napätí.

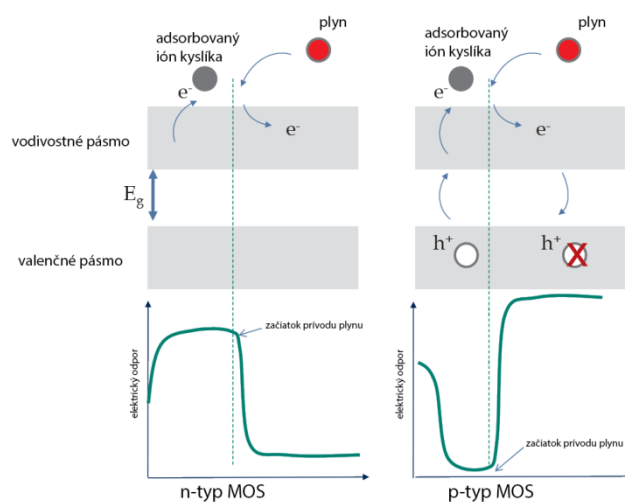
Neoddeliteľnou súčasťou každého senzora je tiež päťica s púzdom. Aby bolo sensorom ľahko manipulovateľné, zabránilo sa poškodeniu alebo znečisteniu funkčných prvkov a aby bol senzor ľahko pripojiteľný do meracieho systému, je výhodné keď je osadený na určitej dobre rozšírenej univerzálnej päťici.

2. Senzory na báze polovodičových oxidov kovov

Schopnosť oxidov kovov meniť svoje vlastnosti pri vystavení rôznym plynom je známa už od 50-tych rokov minulého storočia. Objavením tejto schopnosti sa naštartoval vývoj plynových senzorov s použitím aktívnej vrstvy na báze polovodičových oxidov kovov. Základom redoxných reakcií je v ich prípade aktívnou vrstvou adsorbovaný kyslík zo vzduchu. Adsorbovaním vzniká kladný náboj v priestore (potenciál), ktorý sa stane bariérou proti toku elektrónov. Bariéra takto vedie k zníženiu konduktivity, teda k zvýšeniu elektrického odporu aktívnej vrstvy.

Vodivosť polovodiča, daná z časti pohyblivosťami nosičov náboja, je rovnako ako pohyblivosť závislá na teplote, tým pádom nemôžeme teplotu pri uvažovaní o aktívnej vrstve senzora zanedbať. Z toho vyplýva, že pre použitie v plynových senzoroch nie je možné použiť každý oxid kovu. Treba počítať s tým, že merateľné reakcie na prítomnosť plynu nastanú iba v prípade niektorých oxidov.

Všeobecne polovodičové oxidy kovov podľa typu polovodiča (p/n) určujú, aká reakcia v senzore bude nastávať. Pre polovodičové oxidy typu *p* je charakteristický nárast elektrického odporu v prítomnosti redukujúcich plynov a pokles elektrického odporu v prítomnosti oxidujúcich plynov. Reakcie polovodičových oxidov typu *n* sú analogicky opačné, nárast elektrického odporu nastáva v prítomnosti oxidujúcich plynov a pokles v prítomnosti redukujúcich plynov (Obrázok 2.1).



Obrázok 2.1 – Princíp citlivosti na plyn polovodiča typu *p* a typu *n* (2)

Prehľad niektorých binárnych a ternárnych zlúčenín polovodičových oxidov kovov s uvedenými plynmi, na ktoré majú preukázateľné reakcie, je uvedený v Tabuľka 2.1.

Tabuľka 2.1 – Prehľad reakcií niektorých binárnych a ternárnych oxidov kovov na plyny (3)

Oxid	Reakcia na plyny	T _{max} [°C]	Výstupná energia [eV]	Odpor na vzduchu
SnO ₂	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , SO ₂	300-350	0.66	2.10 ⁵
TiO ₂	O ₂ , CO, H ₂ , SO ₂ , H ₂ S	450-500	0.77	2.10 ⁶
WO ₃	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	500	0.72	10 ³
SrTiO ₃	O ₂	700-1100	1.33	
CoTa ₂ O ₆	H ₂ , CO, NH ₃	550		2.10 ⁷
CuTa ₂ O ₆	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃ , SO ₂ , H ₂ S	380	0.74	2.10 ⁵
Ga ₂ O ₃	O ₂ , H ₂ , CH ₄ , NH ₃	550		10 ³

2.1. História

Prvé zmienky o polovodičových oxidoch kovov v súvislosti s citlivosťou na plyny, resp. pôsobenie rôznych plynov sa datuje do päťdesiatych a šesťdesiatych rokov dvadsiateho storočia. Vtedy bola objavená a skúmaná špecifická vlastnosť niektorých binárnych polovodičových oxidov kovov, ktorá spôsobovala v okolí rôznych plynov zmenu konduktivity danej látky, dokonca pre relatívne nízke teploty (pod 650 °C). Prvé experimenty skúmajúce detaily kinetiky tejto závislosti prebiehali na časticiach ZnO. Neskôr sa ale na základe prvotných výsledkov prešlo aj na iné oxidy, ktoré sú v súčasnosti najviac rozšírené – SnO₂ a TiO₂.

Rôzne výskumné skupiny sa podieľali na výsledkoch, ktoré viedli k vytvoreniu prvých plynových senzorov z SnO₂, ktoré boli citlivé na výbušné plyny. Tie našli svoje uplatnenie hlavne v Japonsku, kde bola bežne rozšírená kombinácia dreveného obydlija a pece, čo z pochopiteľných dôvodov nepridávalo domácnostiam na bezpečnosti. Vyrobené senzory boli navrhnuté tak, aby nemali vysokú cenu, tým pádom boli určené pre použitie masovou verejnosťou v každom príbytku.

Veľkým problémom týchto senzorov boli ale nevyriešené chyby – veľká citlivosť na zmeny vlhkosti vzduchu, dlhý *switch-on* čas, slabá selektivita,... Tieto základné problémy, aké bývajú prítomné pri nástupe každej novej technológie, sa už dávno podarilo vyriešiť. Dôležité pre oblasť sensoriky boli ale prvé komerčné senzory, ktoré stáli pri zrode technológie, ktorá bola základom aj pre nanoštrukturované plynové senzory, ktorými sa zaoberá táto práca.

Už vtedajšie použitie oxidu cíničitého (SnO₂) ale ukázalo, ktorý oxid bude po dlhé roky v tejto oblasti najviac používaný. (4)

2.2. Parametre senzorov

Každý senzor má určité vlastnosti, ktoré charakterizujú jeho správanie sa v prítomnosti meraných plynov. Z veľkej časti tieto vlastnosti určuje použitý oxid kovu, avšak dôležitými, a v niektorých prípadoch zásadnými vplyvmi na výsledné parametre sú aj spôsoby

realizácie aktívnej vrstvy, metódy depozície, dopovanie vrstvy, čistota povrchu substrátu, alebo iné technologické prvky využité pri výrobe, predovšetkým čo sa aktívnej vrstvy týka.

Najdôležitejšie parametre senzora sú v nasledujúcich podkapitolách popísané spoločne s možnosťami ich ovplyvňovania, teda zlepšovania výsledných vlastností.

2.2.1. Citlivosť

Citlivosť je jeden z najdôležitejších parametrov plynového senzora. Pre správne, presné a efektívne detegovanie prítomnosti určitého plynu by mala byť čo najvyššia.

Je určená ako podiel zmeny rezistivity po vystavení plynu, ku rezistivite nameranej pri východných podmienkach (zväčša v prostredí vzduchu – pri experimentoch v prostredí syntetického vzduchu z dôvodu presnosti koncentrácií) pri rovnakej teplote okolia a senzora. Častejšie ju ale vídať určenú ako podiel elektrického odporu vrstvy vo východzej atmosfére, ku elektrickému odporu vrstvy v prostredí danej koncentrácie plynu (platí pre redukujúce plyny, pre oxidujúce plyny je pomer analogicky opačný).

Pri citlivosti sú dôležité dva parametre – maximálna citlivosť senzora a teplota senzora, pri ktorej k maximálnej citlivosti dochádza. S už spomínanou teplotnou závislosťou rezistivity polovodičového oxidu kovu s prihliadnutím na maximálnu citlivosť sa dostávame ku otázke, ktorá zdôvodňuje použitie prvku v konštrukcii senzora – heatru.

Citlivosť senzora výrazne ovplyvňujú okolité podmienky pri meraní, najmä vlhkosť prostredia je kritickým faktorom na merané výsledky. Avšak citlivosť sa dá rôznymi metódami zvyšovať. Medzi tieto metódy môžeme zaradiť dopovanie materiálu aktívnej vrstvy, prídanie katalyzátora (ktorý má za následok zníženie aktivačnej energie chemickej reakcie) alebo napríklad zvýšením porézności aktívnej vrstvy. Poslednou spomenutou metódou docielime výrazné zvýšenie povrchu, teda aj plochy, na ktorej reakcia nastáva, pri zachovaní rovnakého objemu aktívnej vrstvy.

S citlivosťou úzko súvisí aj medza detekcie, ktorá určuje minimálnu koncentráciu plynu, ktorú je možné daným sensorom zistiť. Čím vyššia je citlivosť senzora, tým menšie koncentrácie je možné detegovať.

2.2.2. Selektivita

Každý senzor reaguje zároveň na prítomnosti rôznych plynov. Na každý plyn ale reaguje inou citlivosťou. Tým hrozí, že v určitej zmiešanej atmosfére by sa mohli tieto reakcie na rôzne plyny skresľovať, alebo v horšom prípade úplne potlačiť, ak by mali opačný charakter a rovnakú intenzitu.

Ovplyvňovanie selektivity súvisí s parametrom teploty maximálnej citlivosti. Každý plyn má spravidla túto teplotu maximálnej citlivosti inú, tým pádom kontrolovaním teploty senzora sa dá jednoducho zvoliť jeho čo najlepšia reakcia na daný plyn. Selektivitou určujeme relatívne porovnanie citlivostí na jednotlivé plyny pri danej teplote (prípadne pre daný teplotný rozsah), tým pádom definujeme, nakoľko je citlivosť na daný plyn nezávislá na prítomnosti iného plynu.

S využitím selektivity a dobre zvoleného poľa aktívnych vrstiev s rôznymi prevádzkovými teplotami môžeme ľahko detegovať viaceré plyny súbežne pomocou jediného senzora.

Zlepšiť selektivitu je okrem prevádzkovej teploty aktívnej vrstvy možné aj aplikáciou plynových filtrov, ktoré znížia prítomnosť niektorých plynov v oblasti aktívnej vrstvy a teda zabránia nechceným reakciám.

2.2.3. Časová odozva

Ďalšia z dôležitých vlastností senzora je jeho časová odozva. Senzor môže mať výbornú citlivosť, avšak pokiaľ nereaguje dostatočne rýchlo, na jeho funkčnosť to môže mať devastujúci účinok. Senzor oxidu uhličitého v budove napríklad nemôže mať dobu reakcie niekoľko hodín, inak by to malo v prípade požiaru fatálne následky.

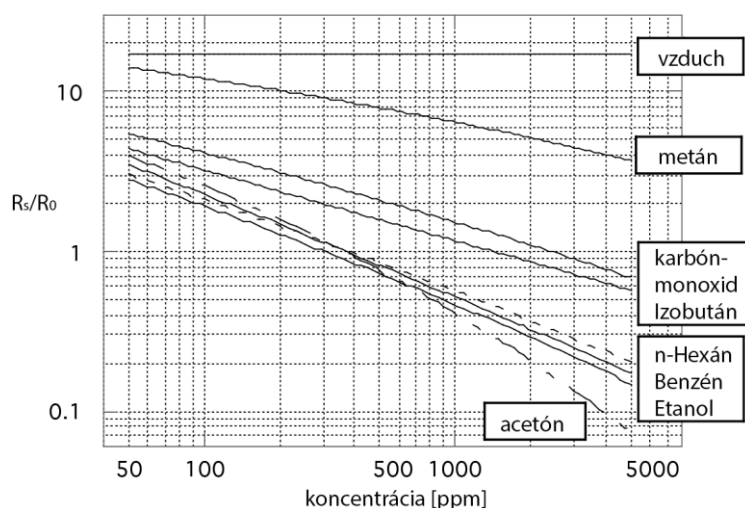
Odozva senzora sa označuje ako $t_{90\%}$ a zodpovedá času, za ktorý senzor pri skokovej zmene koncentrácie meraného plynu dosiahne 90 % zmeny meraného elektrického odporu.

Výrazne znížiť odozvu senzora môžeme napríklad pomocou katalyzátora, ktorý urýchli prebehnutie reakcie, alebo rovnako ako v prípade citlivosti zvýšením porézności aktívnej vrstvy, čo má taktiež za následok urýchlenie chemickej reakcie, prípadne v niektorých prípadoch je možné odozvu zlepšiť aj zmenou pracovnej teploty.

2.2.4. Kalibračná krivka

Táto krivka je grafickým zobrazením citlivosti ako funkcie koncentrácie plynu pre ktorý sa určuje. Určuje sa buď pre ideálnu pracovnú teplotu, alebo pre rôzne teplotné rozsahy použitia.

Kalibračná krivka je veľmi dôležitým parametrom pre ďalšie použitie senzora v praxi, hlavne z pohľadu konštrukcie väčšieho detekčného systému. Vďaka nej vedia konštruktéri určiť napríklad hranicu citlivosti, pri ktorej sa môže digitálna časť senzora prepínať medzi zopnutým a nezopnutým stavom. Príklad takejto kalibračnej krivky je zobrazený na obrázku (Obrázok 2.2).



Obrázok 2.2 – Kalibračná krivka senzora Figaro TGS 822 (5)

2.2.5. Ďalšie parametre

Senzory majú množstvo ďalších parametrov, z ktorých majú niektoré väčší a niektoré menší význam pre výsledné použitie.

Z tých dôležitejších stoja za zmienku napríklad *switch-on čas*, ktorý určuje, za akú dlhú dobu od zapnutia senzora pri meranej teplote dôjde k ustáleniu rezistivity na hodnote referenčnej (odpor vrstvy na vzduchu pri danej teplote), a časová stabilita, ktorá určuje, ako veľmi sa parametre menia v závislosti na veku senzora a je z veľkej časti daná chemickou stabilitou materiálu aktívnej vrstvy.

Medzi ďalšie parametre ale môžeme zaradiť aj elektrické vlastnosti senzora, či už sa jedná o jeho elektrický odpor v ustálenom stave na vzduchu pri izbovej teplote, jeho vodivosť, alebo aj elektrický príkon (čím je určená jeho spotreba v prevádzke).

3. Technológie prípravy

Dôležitou časťou výroby plynového senzora je príprava jeho aktívnej vrstvy. Existuje viacero metód, ktoré sa líšia hlavne tým, či sa vo výsledku jedná o hrubú (rádovo viac ako 1 μm), alebo tenkú vrstvu (rozmery rádovo pod 1 μm). Podľa týchto dvoch kategórií môžeme metódy depozície klasifikovať na hrubovrstvové a tenkovrstvové.

3.1. Hrubovrstvové technológie

Ako už bolo spomenuté, jedná sa o technológie a technologické postupy, pri ktorých vznikajú (sú vyrobené) vrstvy mikrometrových rozmerov. Existuje niekoľko, viac alebo menej známych, metód prípravy takejto „hrubej vrstvy“.

3.1.1. Sieťotlač

Najznámejšia z nich je pravdepodobne *sieťotlač*, z veľkej časti používaná hlavne pri výrobe HIO. Jej podstatou je použitie pást rôznych typov (odporová, vodivá, krycia) s rôznymi elektrickými vlastnosťami za účelom vytvorenia relatívne malých štruktúr s rovnakými, alebo podobnými vlastnosťami ako podstatne väčšie hotové fyzické súčiastky. Samozrejme sa nedá počítať s tým, že napríklad výkonová zaťažiteľnosť odporovej hrubej vrstvy bude na úrovni 3 cm veľkého rezistora. Avšak hlavne v oblasti mikroelektronických systémov sa jedná o dostačujúce a veľmi populárne riešenie, hlavne z pohľadu ušetrenej plochy DPS.

Nanášanie pasty prebieha cez sito s vopred vytvorenou maskou, po nanosení sa povrch vysušuje a následne pretavuje v peci s definovaným pretavovacím teplotným profilom. Vplyv na kvalitu vrstvy majú parametre sieťotlače – odtrh sita, tlak stierky, rýchlosť stierky, viskozita pasty, atď. Nevýhody tejto metódy spočívajú hlavne v tom, že pre každý obrazec musí byť vytvorená vlastná šablóna.

3.1.2. Pellet-sintering

Ďalšou z používaných metód je *pellet-sintering*, voľne preložiteľná ako spekanie granúl. Jej výsledkom je porézna vrstva, jednotlivé prvky elektród a heatru môžu byť súčasťou granulového prášku alebo môžu byť integrované až po spekaní.

3.1.3. Sol-gel

Poslednou spomenutou metódou je *sol-gel*. Podstatou tejto technológie je premena koloidného roztoku (sol) na poréznu trojrozmernú štruktúru (gel), následné vysušenie na xerogel a žíhanie na výslednú vrstvu pevnej fáze. Podľa prostredia reakcie hovoríme o vodných a bezvodných procesoch.

3.2. Tenkovrstvové technológie

V súčasnosti oveľa využívanějšími technológiami výroby plynových senzorov, ale nielen nich, sú práve metódy prípravy tenkých vrstiev. Má to svoje opodstatnenie v mnohých výhodách oproti senzorom vytvorených vo forme hrubých vrstiev. V prvom rade, ako už ich názov napovedá, majú menšiu hrúbku, čo uľahčuje ich implementáciu do senzorových polí, alebo iných meracích sústav, znižuje spotrebu materiálu pri ich výrobe, ale na druhú stranu robí ich výrobu technicky náročnejšiu. S veľkosťou taktiež súvisí zmenšenie energetickej spotreby (veľkosť heatru a objem vyhrievanej plochy), zvýšenie citlivosti (nanoštrukturované povrchy dovoľujú na rovnakom objeme vytvoriť vysoko porézny povrch s mnohonásobne väčším povrchom oproti hrubým vrstvám), skrátenie časovej odozvy (dôsledok väčšieho povrchu). Taktiež pri rôznych modifikáciách depozičných metód môžu byť výsledkom rôzne vlastnosti nanoštrukturovaného povrchu v súvislosti s rastom atómových vrstiev.

Z hľadiska princípu nanášania sa dajú tenkovrstvové technológie rozdeliť na dve základné skupiny metód, metódu fyzikálneho nanášania (PVD) a metódu chemického nanášania (CVD).

3.2.1. Physical vapor deposition (PVD)

Fyzikálne metódy prípravy tenkých aktívnych vrstiev sú založené na princípoch depozície, kedy sa priamo využíva kinetika častíc. Jedná sa najmä o dve najdôležitejšie princípy príprav – vákuové naparovanie a katódové naprašovanie. Obe metódy využívajú počas svojho procesu oblasť zmenšeného tlaku - vykonávajú sa vo vákuových sústavách a tenké vrstvy sa vytvárajú na substráte umiestnenom v spáde vybudených častíc. Metódy sú veľmi ekologické, pretože sa nepoužívajú žiadne reaktívne chemikálie, ale môžu byť energeticky náročné, napríklad z dôvodu potreby neustáleho čerpania vývevy a tým udržiavaním vákua, alebo z dôvodu vysokej spotreby materiálu vzhľadom na nanosené množstvo. Metódy nevyžadujú vysokú teplotu substrátu, tým pádom sa dajú ako substráty použiť materiály od klasických odolných materiálov pre depozície (kovov) až po menej odolné, či už teplotne, alebo chemicky, látky (plasty, polyméry).

Vákuové naparovanie

Vákuové naparovanie je založené na kondenzácií pár materiálu na substráte umiestnenom v uzavretej oblasti zníženého tlaku – vákua. Tento uzavretý priestor má zvyčajne tvar zvonu, vnútri ktorého sú umiestnené výparník, vyhrievací systém a držiak substrátov (Obrázok 3.1).

Naparovaný materiál je najprv umiestnený v zásobníku (lodičke), ktorý je zároveň vyhrievacím telesom. Väčšinou sa jedná o odporový materiál, ktorým sa nechá pretekať elektrický prúd. Tento prúd je regulovateľný, aby bolo možné nastavovať teplotu vyhrievacieho telesa. Pracovná teplota sa volí tak, aby bola nad bodom tavenia naparovaného materiálu, tým pádom musí byť lodička dostatočne teplotne odolná, aby pri tavení nevznikli zmiešané pary materiálu lodičky s parami materiálu naparovania.

V určitom momente nastáva v uzavretom systéme tenzia nasýtených pár. Tým pádom substrát osadený v držiaku nad lodičkou, ktorý má menšiu teplotu ako jeho okolie, začne narúšať rovnováhu uzavretého systému, v tejto oblasti zníženej teploty začnú pary

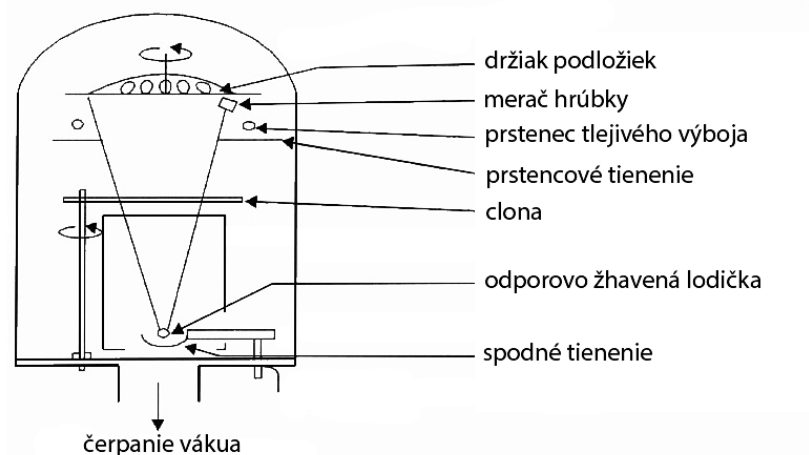
kondenzovať a vytvárať zárodky naparovaného materiálu a následne súvislej vrstvy napareného materiálu.

Zo vzorca (1) pre výpočet pravdepodobnosti dosiahnutia úrovne substrátu časticami, je zrejmé, že stredná voľná dráha molekúl λ je závislá na hodnote vákua, tým pádom aj kvalita výslednej vrstvy bude závisieť od tlaku v uzavretej nádobe.

$$p \approx \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \right] \quad (1)$$

Limitom tejto metódy je spomínaný materiál zásobníku (lodička), ktorý sa pri vyšších teplotách môže odparovať spolu s deponovaným materiálom a tým ho znečisťovať. Hrúbka vrstvy sa určuje v reálnom čase použitím oscilátoru, ktorého vlastná frekvencia klesá s množstvom zachytenej látky na jeho povrchu. Z dôvodu čo najväčšej presnosti sa oscilátor umiestňuje vo vzdialenosti od zásobníku približne rovnakej, ako substrát.

Kvalitu vrstvy môžeme čiastočne ovplyvniť voľbou parametrov naparovania. Rýchlosťou naparovania je možné ovplyvňovať homogenitu, adhéziu, morfológiu a odolnosť výslednej vrstvy. Na jej odolnosť má taktiež veľký vplyv čistota substrátu. Celkovo avšak tenké vrstvy vytvorené naparením vykazujú veľký počet porúch a nemajú príliš veľkú mechanickú odolnosť.



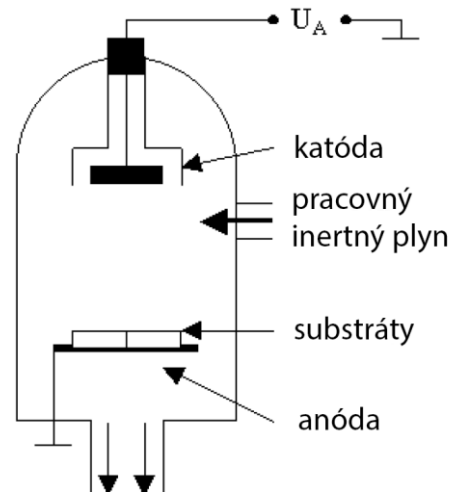
Obrázok 3.1 – Zjednodušená schéma vákuového naparovania (6)

Katódové naprašovanie

Naprašovanie je založené na ostreľovaní terča (katódy). V uzavretom systéme pôsobí tlejivý výboj, pri ktorom nie je rozloženie náboja medzi elektródami rovnomerné. Terč bombardujú ióny pracovného plynu (inertné plyny – napr. Ar). Nerovnomerné rozloženie náboja vytvára katódový spád v oblasti katódy, ktorý urýchľuje dopadajúce ióny a tie spôsobujú vyrážanie častíc katódy. Vyrazené častice sa následne šíria vákuom a usádzajú sa na substráte (Obrázok 3.2)

Odprašované častice majú oveľa vyššiu energiu ako pri naparovaní a teda aj nimi vzniknuté vrstvy majú lepšiu adhéziu, homogenitu a odolnosť voči okolitým vplyvom, ako vrstvy vytvorené naparovaním.

Poznáme niekoľko rôznych metód naprašovania, medzi ktoré patria napr. klasické katódové, magnetronové, vysokofrekvenčné (rf-sputtering) alebo jednosmerné (dc).



Obrázok 3.2 – Zjednodušená schéma katódového naprašovania (1)

3.2.2. Chemical vapor deposition (CVD)

Vrstvy vytvorené chemickými metódami nanášania sa vyznačujú hlavne svojou odolnosťou voči opotrebeniu. Nanášaný materiál sa privádza v plynnej fáze, reakcia prebieha pri relatívne vysokej teplote (stovky °C) a používajú sa reaktívne látky, tým pádom spôsoby nie sú ekologicky vhodné. Avšak je možné nanášanie aj v neprístupných častiach substrátu, kde by sa inak nanášaný materiál pri PVD nedostal.

Depozícia vrstvy je výsledkom chemickej (rozdiel v princípe oproti PVD) reakcie pri vysokej teplote. Reakcie formovania pevnej fáze sa nie vždy vyskytujú iba v blízkosti zahriateho substrátu (heterogénne reakcie), ale môžu vznikať aj v oblasti plynnej fáze (homogénne reakcie). Z dôvodu malej hustoty, nízkej adhézie a vysokej chybovosti pri homogénnych reakciách je snaha o docielenie a preferovanie práve heterogénnych reakcií.

Metóda CVD má viaceré modifikácie, medzi ktoré patria napríklad:

- Plasma Enhanced CVD (PECVD) využíva zvýšenie energie atmosféry v komore pomocou jej ionizácie, čo vedie k možnosti znížiť teplotu procesu. To vedie k lepšiemu výberu materiálu substrátu (teplota cca do 350 °C). Metóda je ale omnoho zložitejšia ako CVD, prebieha počas nej množstvo reakcií a presné chemické zloženie vrstvy nie je jasné až do testovania dosiahnutého výsledku.

- Low Pressure CVD (LPCVD) prebieha za nižších tlakov, čo ovplyvňuje homogenitu výslednej vrstvy. Používa sa pri výrobe pasivačných vrstiev.

- Atomic Layer Deposition (ALD) spočíva v nanosení prekursora na pripravený substrát, jeho rozkladom spôsobeným účinkom reakčného plynu a následne rastom tenkej vrstvy požadovaného zloženia.

3.3. Litografia

Táto technológia spočíva v prenášaní obrazcov na materiál a umožňuje tvarovať vrstvy na substráte do požadovaných tvarov. Postup zahŕňa dve časti, prvou sa na materiál naniesie fotorezist v tvare, ktorý je daný pozitívnou, alebo negatívnou maskou. Typ fotorezistu určuje, či sa v oblasti danej maskou rozpustí vo vývojke, alebo spolymerizuje ožiarením UV svetlom. Následne nadväzujúca druhá časť procesu podľa kombinácie masky a fotorezistu spočíva buď v deponovaní materiálu (napr. elektród), alebo v leptaní nechránených častí materiálu (1).

Litografia sa využíva v oboch hore uvedených technológiách, v tenkovrstvových aj hrubovrstvových. Podľa spôsobu prenosu obrazovej informácie na povrch substrátu môžeme rozlíšiť napríklad oblasť fotolitografie, kedy sa maska získava osvetlením svetlo citlivého materiálu (fotorezist) UV žiarením, alebo viditeľným svetlom. Ďalšou oblasťou je elektrónová litografia, ktorá na prenos informácie využíva digitálnu masku a zväzok urýchlených elektrónov. Táto technológia je novšia ako fotolitografia, avšak tiež drahšia a technologicky náročnejšia.

4. Nanoštrukturované vrstvy

Súčasný trendy mikrosenzorov vedú k zlepšovaniu citlivosti a zároveň zmenšovaniu ich rozmerov a spotreby. Z tohto dôvodu dochádza k rozmachu rôznych spôsobov depozície nanoštrukturovaných povrchov, ktorých hlavnou výhodou je dosiahnutie vysokej porézności pri zachovaní rovnakého objemu. Z toho dôvodu majú omnoho väčšiu aktívnu plochu a tým pádom aj výrazne zlepšené parametre senzora - citlivosť, selektivita a odozva - oproti aktívnym vrstvám iných senzorov.

4.1. Spôsoby prípravy nanoštruktúr

Metódy vytvárania cez masku (*template-based*) patria medzi najčastejšie používané pri výrobe vysoko organizovaných nanoštruktúr. Vo všeobecnosti sa skladajú z dvoch základných krokov.

Prvým krokom je vytvorenie masky (šablóny), ktorá je určená ako podporná vrstva určujúca tvar budúcich štruktúr, a druhým krokom je následná depozícia materiálu (kovu) do vzniknutých nanopórov. Depozícia môže byť realizovaná či už vložením materiálu do pripravenej šablóny, alebo jeho rastom z vopred pripravenej spodnej vrstvy pod maskou. Následne po odstránení masky zostáva povrch pokrytý iba nanoštruktúrami s požadovanými rozmermi a vlastnosťami.

Tieto postupy tvorby pomocou masky kombinujú dva základné prístupy k tvorbe nanoštruktúr, *top-down* a *bottom-up* prístup.

Prvá časť, teda vytvorenie masky, býva väčšinou realizovaná z kompaktnéj vrstvy vytvorenej na substráte. Táto vrstva je postupom vytvárania štruktúr (napríklad oxidáciou) modifikovaná pre použitie ako šablóna. Využíva sa pri tom prístup *top-down*, kedy póry ako keby vrastajú z povrchu materiálu masky do jeho vnútra, takže rast postupuje zhora nadol.

Následná depozícia ale postupuje smerom opačným, buď nanoštruktúry vyrastajú oxidáciou vrstvy pod maskou, alebo sa deponujú elektrolyticky. V oboch prípadoch ale rast prebieha zdola nahor do vytvorených pórov. Tento prístup sa nazýva *bottom-up*.

4.2. Anodická oxidácia

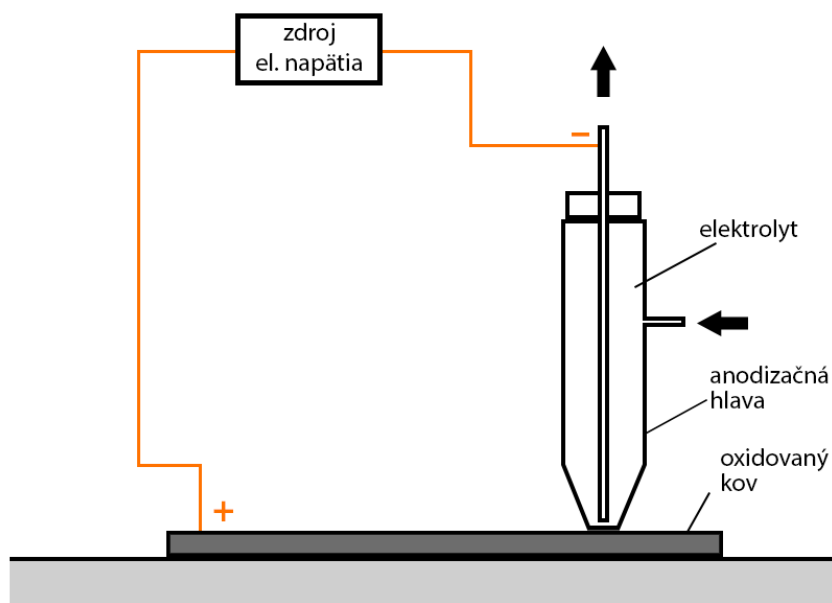
Anodizácia (anodická oxidácia) je veľmi často používaná metóda pri výrobe nanoštruktúr hlavne pre svoju jednoduchosť a nízku cenu. V princípe sa jedná o proces veľmi podobný elektrolýze. Prebieha v určitom médiu - kyseline (elektrolyt) - medzi dvoma elektródami, pričom ako anóda je použitý materiál, na ktorom majú byť vytvorené štruktúry nanometrových rozmerov (typicky Al, Ti, W, Sn, Ta).

Hlavný rozdiel anodizácie oproti elektrolýze je v tom, že pri prechode prúdu uzavretým anodizačným obvodom sa anóda nerozkladá, ale viaže na seba častice kyslíka za vzniku porézneho povrchu (napr. z hliníkovej anódy vznikne porézna keramika Al_2O_3). Na katóde sa zároveň chemickou reakciou vylúči vodík.

Priebeh formovania a tvar pórov sa dá veľmi presne regulovať zvolenými parametrami anodizácie – anodizačným napätím, dobou reakcie, zvoleným roztokom

(kyselinou), koncentráciou roztoku a okolitou teplotou. Proces anodizácie je známy už dlhé roky, takže vplyv rôznych parametrov na výsledné štruktúry je dobre známy. Rozmery štruktúr sa môžu pohybovať od niekoľkých nm po stovky nm.

Zapojenie elektrického obvodu v anodizačnom systéme je podstatou veľmi jednoduché. Schéma zapojenia je zobrazená na obrázku (Obrázok 4.1). Anodizačná hlava, ktorá predstavuje zápornú elektródu musí byť pripojená na záporný potenciál elektrického zdroja, substrát s maskou (kladná elektróda) musí byť nakontaktovaný na kladný pól zdroja, tzn. vyšší elektrický potenciál. Z elektrotechnického pohľadu je možné anodickú oxidáciu uskutočňovať dvoma technikami.

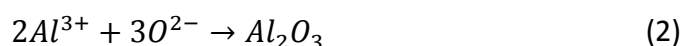


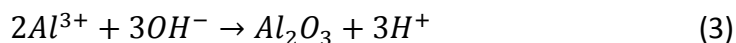
Obrázok 4.1 – Schéma zapojenia anodizačnej aparatury

Jednou z nich je metóda konštantného elektrického napätia (tiež nazývaná potenciostatická), kedy sa medzi dvoma elektródami udržiava konštantný rozdiel potenciálov a elektrolytom preteká rôzny prúd. Tento prúd je meraný a jeho priebeh označujeme ako anodizačnú krivku, ktorá má spravidla tvar podobný tomu, zobrazenému na obrázku (Obrázok 4.2).

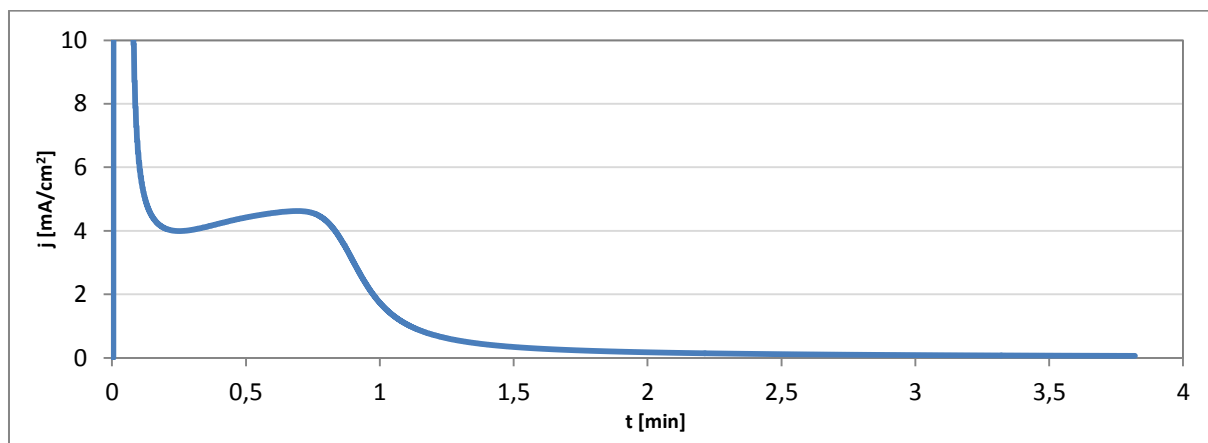
Druhou možnou metódou je metóda galvanostatická, kedy elektrolytom tečie konštantný prúd a meria sa zmena elektrického napätia medzi elektródami. Táto metóda je ale oveľa menej využívaná ako predchádzajúca.

Rast nanoštruktúr spočíva v chemickej reakcií (pre hliník sa jedná o rovnice chemických reakcií (2) a (3)) aniónov O^{2-} a OH^- prítomných v elektrolyte s kovovým povrchom za prítomnosti priloženého externého elektrického potenciálu.





Pri týchto reakciách vzniká na povrchu daného kovu oxid, ktorý vytvorí polovodičovú bariéru a produkt reakcie vodík je vylúčený do elektrolytu, cez ktorý putuje až ku katóde, na ktorej sa vylúči. Z tohto dôvodu musí byť katóda z odolného materiálu (vzácne kovy, platina, zlato,...).



Obrázok 4.2 – Typický priebeh anodizačnej krivky

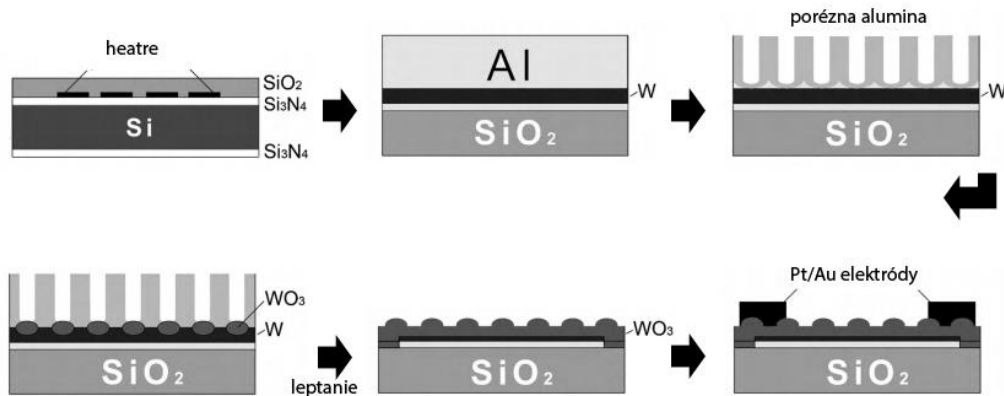
Cez oxidovú bariéru naďalej pôsobením driftového poľa prechádzajú katióny kovu až k rozhraniu oxid-elektrolyt, kde opäť reagujú s aniónmi kyslíka a tvoria ďalšie vrstvy oxidu. Pôsobením mechanického pnutia sa štruktúry oxidu samé prenikaním do hĺbky usporadúvajú do vysoko organizovaných útvarov (hexagonálne usporiadanie podobné včelím plastom - *honeycomb*), v ktorých dochádza k rovnováhe pôsobiacich síl. Pri dostatočne dlhom pôsobení externého napätia začnú štruktúry prenikať do hĺbky masky.

Dôležitým krokom pri anodizácii je okrem výberu správneho elektrolytu (väčšinou kyseliny fosforečná, sírová alebo šťaveľová) aj jeho predpríprava (starnutie), avšak na výslednú kvalitu pórov majú výrazný vplyv už spomenuté parametre anodizácie a v neposlednom rade aj počet krokov anodizácie. Z dôvodu usporiadania, pravidelnosti a malej chybovosti pórov sa k príprave vysoko organizovaných masiek využíva hlavne dvojkroková anodizácia.

Vzhľadom na to, že vytvorené nanopóry sú nepriechodné, je potrebné pred ďalším použitím masky odleptať zostávajúcu bariéru. Podľa konkrétnej metodiky výroby sa môže následne opätovne pokračovať v anodizácii (tento krát už oxidácia požadovaného kovu na oxid kovu), alebo môžu byť štruktúry vytvorené depozíciou do vzniknutej masky. Jeden z takýchto postupov výroby, konkrétne senzorového poľa oxidu volfrámového, je zobrazený na obrázku (Obrázok 4.3).

Pri ďalšom anodizovaní, teda štruktúrovaní spodnej kovovej vrstvy pod maskou, je reakcia kovu s elektrolytom v podstate rovnaká, ale výsledné chovanie trochu iné. Po dosiahnutí dna masky spodnou časťou póru nastáva preniknutie elektrolytu do oblasti kovu. Na anodizačnej krivke sa dá tento moment odpozorovať typickým poklesom hodnoty prúdu. V rôznych prípadoch môže byť tento pokles rôzne strmý, jedná sa o to, že jednotlivé póry nedosahujú túto úroveň v rovnaký čas, ale postupne, preto zmena nie je úplne skoková.

Výsledná strmosť závisí hlavne od rýchlosti oxidácie, čím bude táto rýchlosť menšia, tým dlhšie bude trvať, kým všetky póry dosiahnu spodný kov.



Obrázok 4.3 – Postup výroby volfrámového senzora (7)

Po jeho dosiahnutí sa začína prejavovať oxidácia kovovej vrstvy. Miesto vzniku oxidu - koreň - je najdôležitejšie na celej oblasti štruktúry. Práve v ňom totiž prebieha migrácia iónov počas celej doby anodizácie. Napriek tomu ešte v súčasnosti nie sú presne známe procesy, ktoré na tomto mieste pri formovaní oxidu prebiehajú. Každopádne sú ale známe v procese tvorby oxidu minimálne dve veci. Jednou z nich je rýchlosť rastu. Táto je v počiatku reakcie (zlomky sekundy) výrazne veľká, avšak takmer hneď exponenciálne klesá. Druhou skutočnosťou je, že tvorený oxid sa pôsobením prechádzajúceho prúdu čiastočne v elektrolyte rozkladá. Z tohto dôvodu v určitom momente v tvorbe štruktúry dochádza k ustáleniu hodnoty prúdu (pri potenciostatickej metóde), čo je spôsobené vzniknutím rovnováhy medzi rýchlosťou rozpúšťania oxidu a jeho ďalším rastom. V tomto momente už pri rovnakom priloženom napätí všetky štruktúry dosiahli svoju maximálnu výšku a anodizáciu je možné ukončiť.

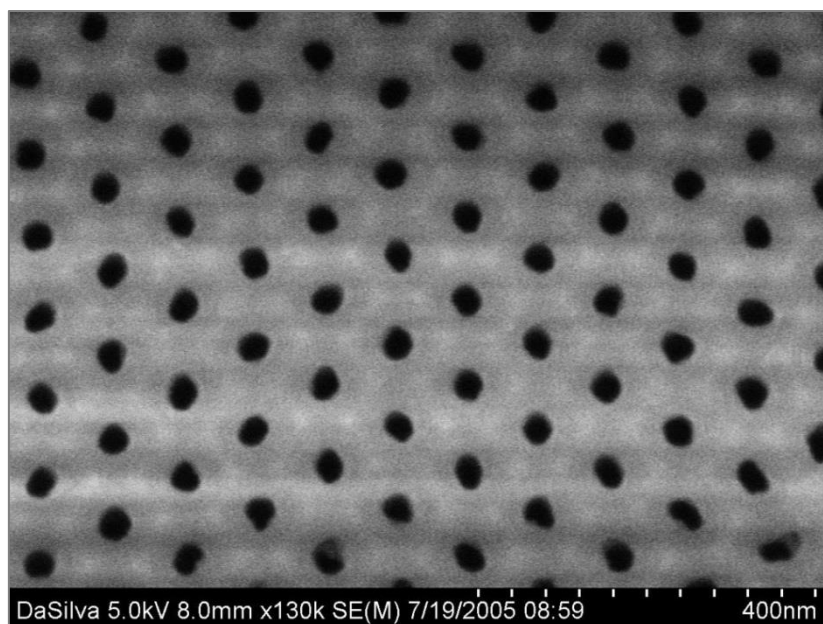
4.2.1. Dvojkroková anodizácia

Ako už bolo spomenuté, práve rozdelenie anodickej oxidácie hliníkovej masky na viacero častí priaznivo vplyva na vysokú pravidelnosť a usporiadanosť pórov masky. Toto experimentálne zistenie vychádza z výsledkov niekoľkých nezávislých odborných štúdií (8) (9) (10) (11) (12), ktoré zároveň ukázali, že zásadný vplyv na kvalitu masky má hlavne druhý krok anodizácie. Ďalšie opakované kroky už majú iba zanedbateľný vplyv na pravidelnosť pórov, ktoré sú už z väčšej časti po druhom kroku usporiadané v rohoch pravidelného šesťuholníka. Táto metóda prípravy spočíva v následnom špecifickom postupe.

Prvý krok, teda úplný začiatok anodizácie má za následok, že na chemicky vyleštenom povrchu hliníkovej masky sa náhodne začínajú vytvárať póry. Čím dlhšie sa tvoria, tým širšie sú ich základne, až kým sa už nemajú vzhľadom na svoje rozmiestnenie kam rozširovať. V tomto momente začnú póry intenzívne rásť smerom nadol a svoje takmer hexagonálne usporiadanie už ďalej nemenia. Tieto vytvorené póry sú ale nepravidelné a vysoko chybové.

Anodizácia sa v tejto časti procedúry zastaví a vytvorené póry sa ultrazvukovo odstránia. Tým síce stratíme nepravidelné póry celé, ale v koreňoch pórov ostanú veľmi dôležité zárodky pórov, ktorých výskyt je vitálny pre ďalší postup dvojkrokovej anodizácie.

Druhý krok anodizácie využíva práve tieto už usporiadané zárodky s prítomnosťou vysokého lokálneho elektrického poľa. Toto pole spôsobuje, že následným opätovným anodizovaním masky sa póry začnú vytvárať práve v týchto miestach, z ktorých následne vyrastajú vysoko usporiadané, pravidelné štruktúry hexagonálneho tvaru s veľmi malou chybovosťou (Obrázok 4.4). Dvojkrokovým procesom ale okrem usporiadaných pórov môžeme regulovať aj tvar týchto pórov. Vychádzajúc z poznatku, ktoré anodizačné parametre ovplyvňujú aké vlastnosti póru, je veľmi jednoduché vytvoriť póry, ktoré majú napríklad prvú polovicu v tvare hladkého valca a v druhej časti prechádzajú do vrúbkovaného tvaru.



Obrázok 4.4 – Vysoko organizované štruktúry aluminu (dvojkroková anodizácia) (13)

4.3. Elektrodepozícia kovu

Ďalšou z možností prípravy nanoštruktúr je elektrodepozícia kovu cez anodicky vytvorenú poréznu masku, ktorá je z jednej strany pokrytá vodivou vrstvou. V tomto prípade sa kov deponuje na vodivú vrstvu skrz vzniknuté nanopóry v maske, čím ich vyplňa. Čas depozície v tomto prípade ovplyvňuje výsledný tvar štruktúr.

Elektrodepozícia je vo svojej podstate iba skratka pomenovania elektrolytická depozícia. To znamená, že princíp je veľmi podobný anodickej oxidácii, ale s tou zmenou, že dôležité chemické a fyzikálne deje prebiehajú na katóde. V praxi ide ale o trochu zložitejší proces, ako iba jednoduché rozloženie elektrolytu na katióny a anióny. Vplyvom priloženého napätia vytvára preskupenie iónov v blízkosti elektródy tzv. Helmholtzovu dvojvrstvu, nad ktorou sa tvorí difúzna vrstva.

Pri procese elektrodepozície sú dôležitými parametrami hlavne teplota a typ elektrolytu, prúdová hustota a napätie.

4.4. Odstránenie masky

Po úspešnom vytvorení nanoštruktúr v póroch masky je potrebné odstránenie tejto masky, nakoľko jej funkcia bola čisto podporná pri tvorbe polovodičového oxidu kovu. Spravidla sa porézna maska odstraňuje selektívnym leptadlom, ale výnimočne nie je ani použitie ultrazvukového čistenia. Pre spomínaný, často používaný hliník, teda masku z aluminy (porézna keramika Al_2O_3), sa k tomuto účelu používa zlúčenina kyseliny fosforečnej (H_3PO_4) s oxidom chrómovým (CrO_3). Koncentrácia roztoku závisí od odolnosti aluminy. Dôležité ale je venovať dostatočnú opatrnosť zaobchádzaniu s leptadlom, nakoľko oxid chrómový je pre ľudský organizmus jedovatý. Tiež je dôležité z technologického hľadiska zabezpečiť dostatočne vysokú teplotu leptadla, inak pri teplotách pod $50\text{ }^\circ\text{C}$ svoju účinnosť stráca.

4.5. Charakterizácia štruktúr

K skúmaniu štruktúr nanometrových rozmerov, určovaniu ich rozmerov, tvarov a ich charakterizácii sa využíva oblasť elektrónovej mikroskopie. Pri takýchto malých rozmeroch (nm, μm) už optické metódy skúmania nestačia a narážajú na hranice svojich možností (rozlišovacia schopnosť v ráde mikrometrov), tým pádom je potrebné využívať elektronické metódy reprodukcie zväčšeného obrazu pre ľudské oko. Pri použití optických metód by bolo problematických niekoľko faktorov, či už správne zaostrenie na dostatočne malý bod, veľkosť sústavy šošoviek, ktoré by boli potrebné na vyrobenie zariadenia na skúmanie, a taktiež presnosť, s akou sme schopní vyrobiť zakrivenia šošoviek.

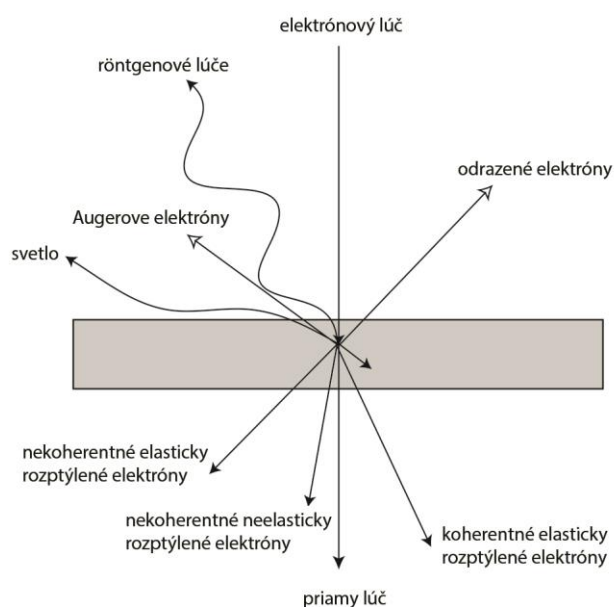
Z dôvodov vyššie spomenutých bol v roku 1931 vytvorený prvý elektrónový mikroskop, za ktorého vývojom stáli Max Knoll a Ernst Ruska. Tento prvý mikroskop používajúci zväzok elektrónov bol principiálne rovnaký, ako doposiaľ používané optické mikroskopy, namiesto svetla ale používal práve urýchlenný zväzok elektrónov. Z dnešného rozdelenia na dve základné skupiny elektrónových mikroskopov ho môžeme zaradiť medzi TEM (*transmission electron microscope*). Jeho mladší brat, mikroskop SEM (*scanning electron microscope*) bol vyvinutý o niečo neskôr, v roku 1942. Toto oneskorenie bolo spôsobené hlavne vývojom elektroniky snímania elektrónového lúča.

Princípy fungovania oboch typov mikroskopov sú rovnaké. Ako už bolo spomenuté, použitie svetla nahradzuje elektrónový lúč. Ten je generovaný elektrónovým delom, z ktorého je urýchlenný a zaostrený magnetickými šošovkami a následne dopadá ako úzky, monochromatický lúč na skúmanú vzorku. Dopadaním na vzorku dochádza k interakciám s elektrónmi. Tieto interakcie sú potom v detektore analyzované, vyhodnocované a správnymi algoritmi prevádzané do obrázkov v digitálnej podobe.

Elektrónové delo použité v mikroskope je tým pádom hlavnou časťou celého mikroskopu. Pracuje v oblasti vákua a väčšinou je riešené ako vlákno v tvare písmena V (môže byť napríklad volfrámové), ktoré môže byť buď žhavené, alebo autoemisné. Rozdiely v nich sú okrem principiálnych hlavne funkčné. Autoemisné delo má lepšiu

monochromatickosť lúča, omnoho väčšiu žiarivosť (viac ako 1000 krát väčšiu v porovnaní s konvenčným, žhaveným vláknom), avšak tiež vyššiu náročnosť na vákuum (asi 10^{-7} Pa).

Interakcia lúča elektrónov s molekulami skúmanej látky má rôzne efekty a následky. Zrážky molekúl, ktoré nastávajú, vyvolávajú pružné a nepružné rozptyly. Zrážkový model je zobrazený na obrázku (Obrázok 4.5), kde vo vrchnej časti (nad skúmaným predmetom) sú vyobrazené produkty zrážky pozorovateľné skenovacím mikroskopom a v spodnej časti (pod skúmaným predmetom) produkty pozorovateľné transmisným mikroskopom.



Obrázok 4.5 – Zrážkový model interakcie elektrónového lúča s povrchom látky (14)

4.5.1. Transmission electron microscope (TEM)

V transmisnom mikroskope nás zaujímajú hlavne reakcie, pri ktorých sú produkty vyžarované do priestoru za materiál (z pohľadu dopadajúceho lúča). Ide hlavne o tri produkty. Nerozptýlené elektróny, elasticky rozptýlené elektróny a neelasticky rozptýlené elektróny.

Nerozptýlenými elektrónmi (možno označovať aj transmisné) označujeme tie, ktoré prejdú cez materiál bez akejkoľvek interakcie, tzn. zachovávajú si svoju energiu, trajektóriu a rýchlosť. Počet týchto častíc závisí nepriamo úmerne na hrúbke materiálu. Čím hrubší materiál budeme skúmať, tým menej týchto elektrónov sa objaví.

Častice, ktoré naopak pri prechode interagujú s materiálom, patria do druhej a tretej skupiny – rozptýlene elasticky a neelasticky. To sú práve tie, ktoré po prechode zmenia svoju trajektóriu. Podľa toho, či zmenia aj svoju energiu, sa potom rozdeľujú do spomenutých dvoch skupín. Práve rozptýlené častice, hlavne tie elasticky rozptýlené, tvoria výsledný obraz, ktorý z transmisného mikroskopu dostaneme. Náročnosť tejto techniky je teda samozrejme vyššia, nakoľko príprava vzorky býva náročná. Je totiž potrebné pripraviť dostatočne tenkú vzorku, cez ktorú je možné pozorovať rozptýlené elektróny s dostatočnou energiou. Taktiež náročnosť na použité vákuum je dosť vysoká.

4.5.2. Scanning electron microscope (SEM)

Skenovací elektrónový mikroskop skúma interakcie s materiálom, ktoré vyúsťujú do emisie produktov v polpriestore dopadu elektrónového lúča. Týchto produktov je niekoľko.

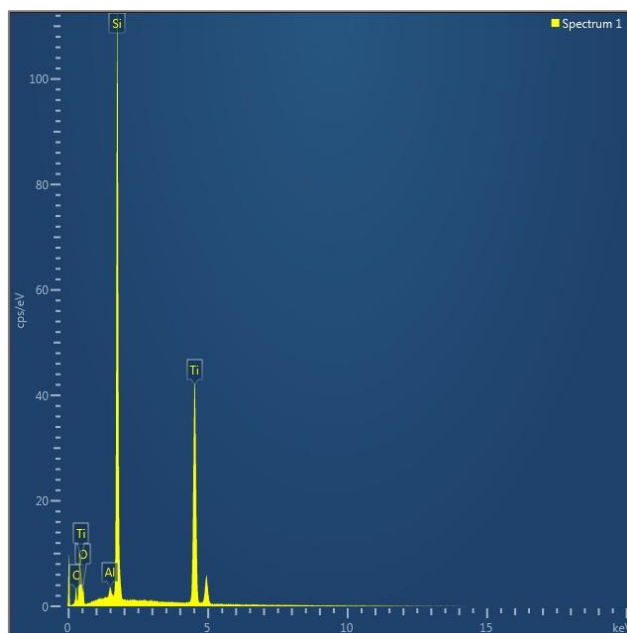
Jedným z týchto produktov sú sekundárne elektróny. Tie vznikajú pri dopade a pri prechode dopadajúceho lúča materiálom, konkrétne tým spôsobom, že prechádzajúci elektrón sa dostane do blízkosti vnútorného elektrónu, ktorému pri zrážke predá časť svojej energie, čím ho vybudí do excitovaného stavu. Tento vybudený elektrón sa začne pohybovať smerom k povrchu materiálu, pričom ak má po jeho dosiahnutí dostatočne veľkú energiu, môže povrch opustiť. Z tohto dôvodu je zrejmé, že z povrchu uniknú iba elektróny, ktoré sú v dostatočne malej hĺbke.

Odrazené elektróny pozostávajú s vysoko-energetických elektrónov lúča, ktoré boli hmotou skúmaného objektu odrazené naspäť do roviny dopadu. Počet týchto odrazených častíc sa priamo mení s meniacim sa atómovým (protónovým) číslom. Prvky s vyšším protónovým číslom sa vplyvom tohto efektu javia pre detektor mikroskopu jasnejšie ako tie s menším číslom.

Ako už bolo spomenuté, dopadaním lúča na povrch vznikajú vybudené (excitované) častice. Týmto časticiam sa z času na čas podarí vrátiť do rovnovážneho stavu, a to za vyžiarenia energie. Relaxačné elektróny sú častice vyžiarené do okolia práve touto energiou. Patria medzi ne röntgenové, katodoluminiscenčné a Augerove elektróny.

4.5.3. EDX

EDX (energy dispersive x-ray spectroscopy) analýza využíva detektor röntgenových častíc vyžiarovaných z povrchu v polpriestore dopadu elektrónového lúča. Detektor meria množstvo vyžiarového röntgenového žiarenia a jeho energiu. Práve energia je charakteristická pre každý prvok periodickej tabuľky. Tým pádom sa dá táto analýza veľmi jednoducho použiť pre elementárnu analýzu skúmanej vzorky a relatívne početnosti jednotlivých prvkov (Obrázok 4.6).



Obrázok 4.6 – EDX analýza vzorky 1A4

Experimentálna časť

5. Metodika výroby a charakterizácie senzora

V tejto časti je predstavená meracia stanica senzorov plynu na ktorej bolo uskutočňované meranie a charakterizácia senzorov, popísaná zvolená metodika merania hlavných parametrov plynových senzorov a porovnanie nameraných výsledkov rôznych senzorov.

5.1. Metodika výroby

Praktickou časťou Diplomovej práce je vytvorenie nanoštrukturovaného plynového senzora na báze polovodičových oxidov kovu, akými sú napríklad TiO_2 , WO_3 , alebo SnO_2 .

Pre prvotnú prípravu aktívnej vrstvy a štúdium parametrov anodizácie boli zvolené kovové vrstvy oxidu titaničitého (TiO_2) a oxidu volfrámového (WO_3) na kremíkovom (Si) substráte s tenkou adhézo-izolačnou vrstvou termického oxidu kremičitého (SiO_2).

Počas experimentálnej časti sa používali vrstvy od externých dodávateľov - z rôznych zdrojov a rôznymi metódami prípravy, čím sa okrem vplyvu technologických parametrov prípravy vyšetrila aj závislosť na príprave (kvalite) dodanej vrstvy.

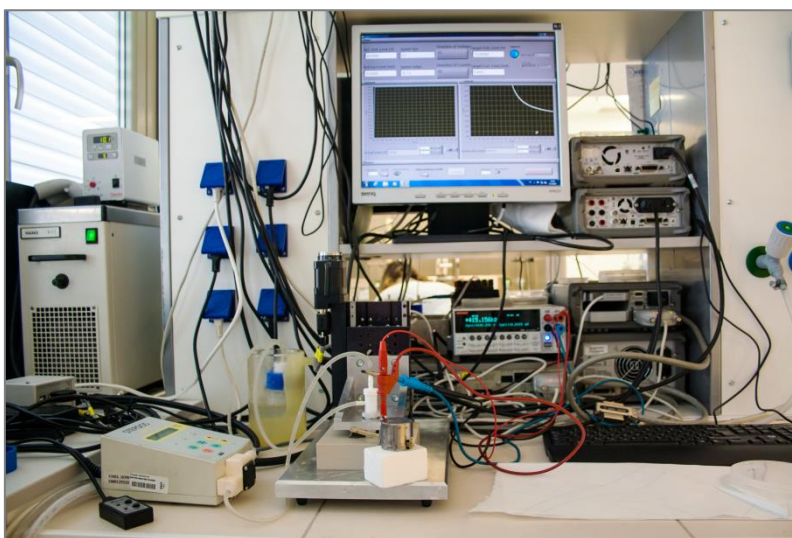
5.1.1. Príprava aktívnej vrstvy

Všetky experimenty a technologické postupy výroby aktívnych vrstiev boli uskutočňované na anodizačnej aparatúre LabSensNano. Použité bolo štandardné vybavenie aparatúry – polohovacie zariadenie so servo motorom, termostat s chladiacou nádobou pre reguláciu teploty elektrolytu, membránové čerpadlo elektrolytu, regulovaný zdroj Agilent, teflonová anodizačná hlava so silikónovým tesnením s priemerom 6 mm, zlatá elektróda, PC software pre ovládanie parametrov a priebehu anodizácie pomocou programu LabView a drobné príslušenstvo (silikónové hadičky, káble s potrebnými koncovkami,...). Pracovisko je zobrazené na obrázku (Obrázok 5.1). Podrobný popis tohto vybavenia je možné nájsť na internetových stránkach laboratória LabSensNano.

Anodizácia prebiehala v rovnakom elektrolyte – 0,3 M kyselina šťaveľová ($(\text{COOH})_2$). Jej prietok anodizačnou hlavou bol nastavený na 60 ml/min, prívod kyseliny bol pripojený na spodný otvor hlavy, odtok bol pripojený na vrchný koniec trubice. Elektrolyt bol chladený na konštantnú hodnotu teploty 10 °C. Z dôvodu použitia inej anodizačnej hlavy, ako pri semestrálnom projekte (6 mm oproti 3 mm) bolo potrebné zvýšiť hodnotu prúdového obmedzenia, približným odhadom a započítaním dostatočnej rezervy bolo toto určené na 10 mA. Tieto podmienky anodizácie boli použité z dôvodu porovnateľnosti dosiahnutých výsledkov rovnako aj pri všetkých nasledujúcich pokusoch.

Jednotlivé vrstvy, na ktorých prebiehali pokusy, sú v tejto práci označované kódovými označeniami vzoru číslo-písmeno-číslo. V tomto značení prvé dva znaky určujú vrstvu

(kódové označenie vzorky) a posledná číslica určuje poradie. Preto je pri kategorizovaní vrstiev použité rozdelenie na kapitoly iba podľa prvých dvoch znakov.



Obrázok 5.1 – Anodizačná aparatúra LabSensNano

Tabuľka 5.1 – Prehľad vytvorených vzoriek, vrstiev na ktorých boli pripravené a rozmerov štruktúr

Vzorky	Vrstva	El. napätie	Výška štruktúr	Komentáre
1N	W-Al	40 V	40-80 nm	veľké zrná, kryštalické poruchy
		70 V	50-100 nm	veľké zrná, kryštalické poruchy
		100 V	80-150 nm	veľké zrná, kryštalické poruchy
2N	SP1	40-70 V	neznáma	odtrhávajú masky
1F	Kubenska_773	40-150 V	X	rozpúšťanie/lámanie štruktúr
1R	Kubenska_773	120 V	X	rozpúšťanie/lámanie štruktúr
2R	Kubenska_773	100 V	X	rozpúšťanie/lámanie štruktúr
1A	Kubenska_773	40-100 V	X	rozpúšťanie/lámanie štruktúr
2A	SP4	40 V	neznáma	neskúmané SEM
		70 V	60-100 nm	pravidelné
		100 V	200-260 nm	vrchné časti deformované
1M	SP6	40 V, 70 V	neznáma	iba kolmé snímky, pravidelné
		100 V	150-200 nm	pravidelné
2M	SP7	40 V	70-100 nm	pravidelné
		70 V	130-170 nm	pravidelné
		100 V	160-200 nm	pravidelné
		130 V	200-250 nm	pravidelné

5.2. Metodika merania

Pre správne možnosti charakterizácie vlastností polovodičového kovu v prostredí rôznych plynov bolo potrebné zvoliť vhodnú metodiku merania týchto vlastností. V rámci tohto výskumu bolo na stanici zmiešavania plynov na ústave mikroelektroniky VUT vyvinutá metodika, ktorá bola neskôr využitá pre overenie vhodnosti použitia vrstvy TiO_2 na detekciu koncentrácie O_2 v dusíkovej atmosfére.

5.2.1. Stanica zmiešavania plynov

Stanica testovania plynových senzorov použitá pre vývoj metodiky a meranie parametrov senzorov bola vyrobená Ing. Pytlíčkom a jej detailný popis je uvedený v jeho diplomovej práci (15). Stanica umožňuje zmiešavanie dvoch plynov a následné vpúšťanie zmesi do priestoru komory, v ktorej sa nachádzajú dve päťice TO-12 pre osadenie až ôsmich senzorov v rámci jedného merania. Zmiešavanie prebieha pomocou dvoch regulátorov prietoku plynu, jedného s maximálnym prietokom 500 ml/min a druhého s maximálnym prietokom 2 l/min. Prívod plynu k regulátorom a k zmiešavacej komore zabezpečujú prietokové ventily.

Na zachytenie zmeny rezistivity senzorov sú použité dva kombinované zdroje Agilent U3606A, ktoré umožňujú popri meraní prúdového odberu zdroja tiež merať odpor medzi ďalšími dvoma svorkami.

Užívateľské rozhranie zabezpečuje software Lab View od firmy National Instruments, pod ktorým beží kompletný modulový program pre ovládanie stanice, meranie výsledkov a ich zobrazenie v reálnom čase, s možnosťou následného uloženia do zvoleného formátu.

5.2.2. Meranie plynového senzora

Metodika testovania plynových senzorov bola vyvíjaná na dvoch plynových senzoroch. Prvým bol komerčný senzor TGS 822 od firmy Figaro (5) a druhým bol prototypový TLV senzor vyrobený na ústave mikroelektroniky.

Napájacie napätie heatru bolo pre komerčný senzor zvolené 5,5 V oproti 5 V zadaným v katalógovom liste z dôvodu lepšej odozvy (overené experimentálne v spolupráci s Bc. Gablechom). Napájacie napätie prototypového senzora bolo zvolené podľa experimentálneho merania závislosti odozvy senzora na pracovnej teplote heatru. Najlepšia odozva a citlivosť boli namerané pre teplotu 380 °C (určená podľa TCR vyhrievacej vrstvy a prúdového odberu z napájacieho zdroja), ktorá zodpovedá napájaciemu napätiu 9,65 V.

Testovaním vplyvu celkového prietoku na výsledné odozvy senzorov bolo zistené, že najlepšie výsledky boli namerané pri prietokoch blízkych 400 ml/min. Z tohto dôvodu bola pre ďalšie merania, testovanie a porovnávanie výsledkov zvolená práve táto hodnota prietoku.

Samotné testovanie parametrov spočívalo v skokovej zmene koncentrácie plynu pri zachovaní konštantného prietoku zmesi. Ako nosný plyn pre meranie bol určený čistý dusík (N_2), ktorý zaručuje pri dostatočne dlhom ustálení bezkyslíkaté prostredie potrebné pre desorpciu molekúl O_2 z povrchu. Ako sekundárny plyn primiešavaný do dusíka bol zvolený syntetický vzduch (zmes dusíka s koncentráciou 20 % kyslíka). Meranie prebiehalo zisťovaním odozvy jednotlivých senzorov na zmenu koncentrácie kyslíka (O_2) v celkovej zmesi s dusíkom.

Podrobnejší popis vývoja metodiky spolu s nameranými závislosťami jednotlivých senzorov je uvedený v semestrálnom projekte (16).

5.3. Overenie metodiky merania

Overenie vyvinutej metodiky pre použitie s nanoštruktúrovanou aktívnou vrstvou TiO_2 prebiehalo na senzore (aktívnej vrstve) vytvorenej skupinou plynových senzorov LabSensNano. Tento senzor mal označenie Dima1. Podľa dostupných údajov bola vrstva pokrytá štruktúrovanými nanotyčinkami TiO_2 , pričom vrstva bola anodizovaná v 0,6M kyseline šťaveľovej pri napätiach 32 V (hliník) a 40 V (titán). Na vzorke boli následne odleptané zvyšky Al_2O_3 masky a na TiO_2 boli deponované zlaté hrebeňové elektródy. Po deponovaní bola vzorka oxidovaná pre zabránenie negatívneho vplyvu Ti a prípadných zvyškov Al na meranie.

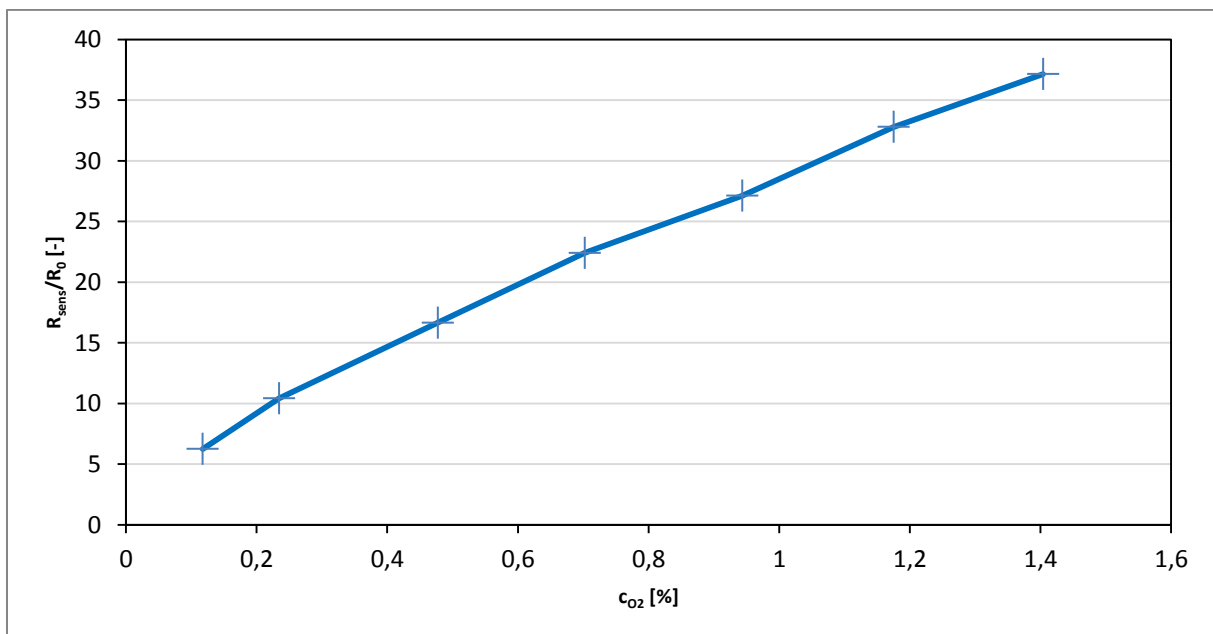
Po obdržaní tejto vzorky prebehlo na zmiešavacej stanici niekoľko pokusov. Pre možnosť použitia stanice na meranie aktívnej vrstvy bez nutnosti púzdrenia bola komora s päťicami mierne upravená. V prvej päťici bol umiestnený nakontaktovaný TV heater so známou napäťovo-teplotnou závislosťou (experimentálne zistená Bc. Gablechom), a v druhej päťici boli osadené meracie ihly, ktoré sa po usadení aktívnej vrstvy na heater nakontaktovali na elektródy vrstvy (Obrázok 5.2).

Experimentálne bolo zistené, že najlepšia odozva senzora na koncentrácie v rozsahu 0-1,5 % bola nameraná pre teplotu vrstvy približne 330 °C. Pri tejto teplote boli merané jednak dostatočne rýchle časové odozvy na zmenu koncentrácie ($t_{90\%}$ v rádoch 15-25 minút) a zároveň boli pri tomto meraní hodnoty odporu vrstvy v rozmedzí merateľných hodnôt meracieho prístroja Agilent (0-120 M Ω). Akékoľvek iné teploty, či už menšie, alebo väčšie od 330 °C, spôsobovali buď zvýšenie odporu nad merateľnú hranicu, alebo predĺženie doby ustálenia po zmene koncentrácie nad rozumné hodnoty (v rádoch jednotiek hodín).

Testovanie prebiehalo spôsobom, pri ktorom bola najprv vzorka vystavená vysokej teplote v dusíkovej atmosfére, čím sa desorboval všetok kyslík naviazaný na vrstve zo vzduchu. Následne bolo napätie heatru znížené na hodnotu, pri ktorej bola teplota vrstvy približne 330 °C (18 V). Do systému začal byť pripúšťaný syntetický vzduch, a to v koncentráciách od 0,1 % (1000 ppm) po 1,5 % (15000 ppm). Cieľom bolo otestovať citlivosť senzora na stredné koncentrácie kyslíka. Výstupom z merania sú grafy priložené v prílohe, ale hlavnou časťou výsledkov bola kalibračná krivka (Obrázok 5.3), vďaka ktorej sú najlepšie viditeľné vlastnosti senzora v prítomnosti O_2 .



Obrázok 5.2 – Upravená komora zmiešavacej stanice



Obrázok 5.3 – Kalibračná krivka senzora Dima1 (závislosť citlivosti na koncentrácií O_2)

Výsledky a Diskusia

6. Výroba senzora

V tejto kapitole sú detailne popísané postupy prípravy jednotlivých vzoriek na rôznych vrstvách, výsledky týchto experimentov a závery z nich plynúce.

6.1. Vzorky 1N

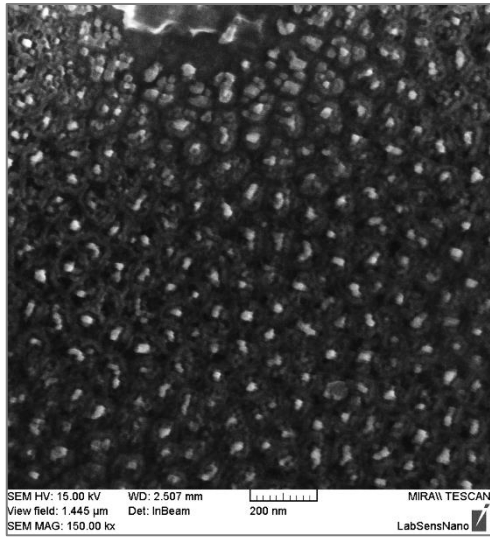
Vzorky 1N priamo nadväzovali na experimenty vykonané v rámci semestrálneho projektu (16). Vzorky boli pripravené z toho istého wafera (kremíkový wafer s 300 nm SiO_2 , 20 nm adhéznu vrstvou Ti, 200 nm vrstvou Volfrámu a 1 μm hliníkovej masky).

Na vrstve boli úspešne vykonané tri pokusy, pri ktorých boli vyrobené vzorky 1N2, 1N3 a 1N4. Vrstva 1N2 bola anodizovaná konštantným napätím 40 V v oblasti masky aj v oblasti volfrámu. Približne po 18 minútach nastal typický pokles prúdu, čo značí dosiahnutie rozhrania Al-W. Toto značí priemernú rýchlosť anodizácie hliníka na približne 55 nm/min. Anodizácia bola zastavená po asi 33 minútach, kedy sa prúdová hustota v elektrolyte ustálila tesne pod hranicou 1 mA/cm^2 . Počas anodizácie masky dosahovala táto hustota približne 4,5-4,7 mA/cm^2 . Druhá vzorka (1N3) bola v prvej fáze anodizovaná taktiež pri napätí 40 V, ale v druhej časti (volfrám) bolo priložené napätie postupne zvyšované krokom 0,2 V/s až na konečnú hodnotu 70 V. Začiatok tohto zvyšovania bol práve pri dosiahnutí rozhrania, tzn. pri poklese prúdu na približne 90% hodnoty počas prvej fáze (maska). Po dosiahnutí konečného napätia bola ešte dodatočne ustálená prúdová hustota, tento krát na hodnote asi 1,55 mA/cm^2 , a po 22 minútach bolo napätie odpojené. Posledná vzorka – 1N4 – bola pripravená rovnako ako 1N3, iba s tým rozdielom, že napätie bolo zvyšované až do hodnoty 100 V. Anodizácia trvala celkovo 22 minút a prúdová hustota po ustálení dosahovala 1,75 mA/cm^2 .

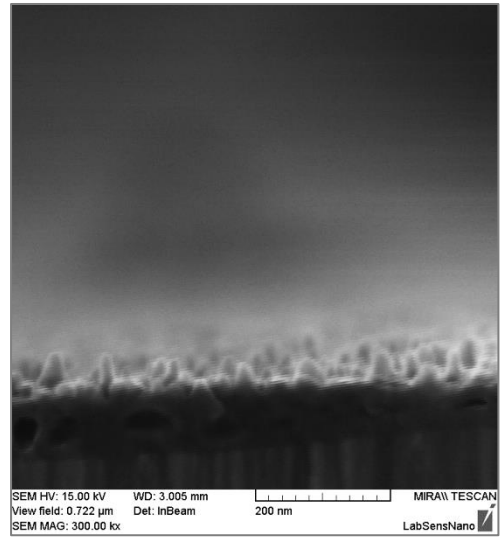
Všetky tri vzorky boli následne po anodizovaní leptané v selektívnom leptadle oxidu hlinitého (Al_2O_3), ktorým bola zlúčenina oxidu chrómového (Cr_2O_6) a kyseliny fosforečnej (H_3PO_4) zahriata na 60 °C. Leptanie prebiehalo po dobu 35 minút.

Štruktúra všetkých vzoriek bola skúmaná skenovacím elektrónovým mikroskopom, kolmým aj bočným pohľadom. Na vzorke 1N2 boli pozorované nanoguličky oxidu volfrámového (WO_3) priemeru 20-50 nm a výšky 40-80 nm (Obrázok 6.1, Obrázok 6.2). Vzorku 1N3 pokrývali ostrovčeky oxidu veľkostí 60-80 nm v priemere základne a 50-100 nm výšky (Obrázok 6.3). A na povrchu vzorky 1N4 boli pozorované nanostĺpčeky s pyramídovou základňou priemeru 70-100 nm a výšky 80-150 nm (Obrázok 6.4).

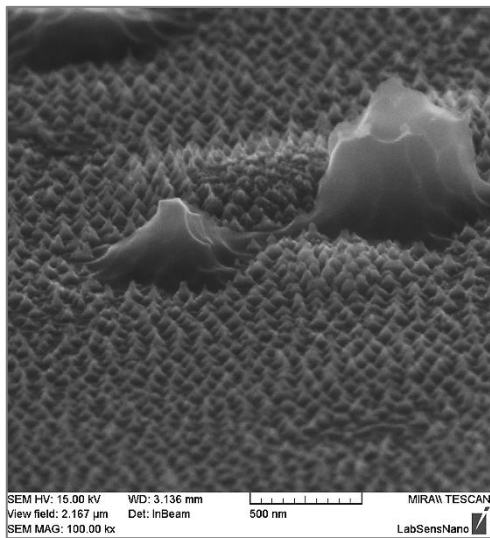
Na všetkých troch vzorkách boli ale pozorované výrazne veľké kryštalické poruchy, ktoré svedčili o nekvalitnej vrstve (možné aj znečistenie pri výrobe), z čoho vyplynula nevhodnosť pre ďalšie experimenty alebo použitie.



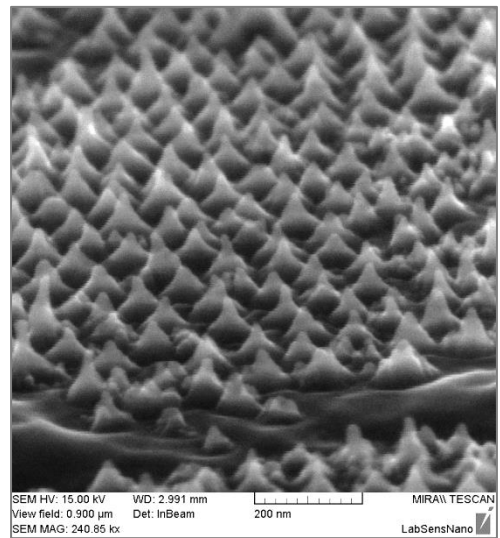
Obrázok 6.1 – SEM snímka vzorky 1N2



Obrázok 6.2 – SEM snímka vzorky 1N2



Obrázok 6.3 – SEM snímka vzorky 1N3



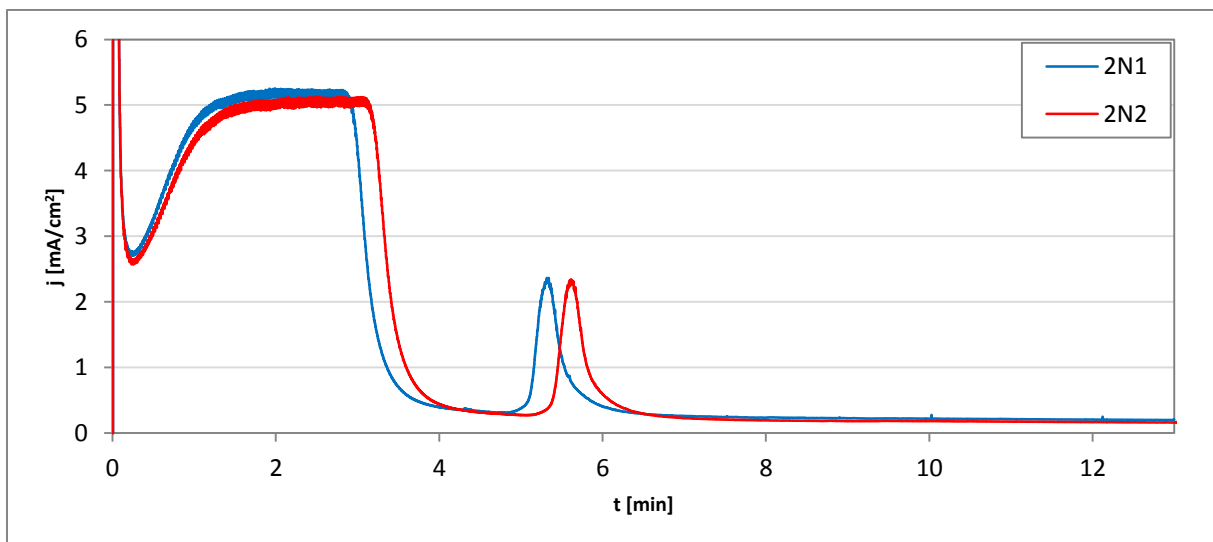
Obrázok 6.4 – SEM snímka vzorky 1N4

6.2. Vzorky 2N

Všetky ostatné vzorky počnúc vzorkami 2N boli pripravované z vrstiev titánu. Na rozdiel od volfrámu má titán málo odlišné vlastnosti, ktoré sa prejavujú hlavne pri formovaní tvaru nanoštruktúr. Taktiež má iné vlastnosti citlivosti na plyny, takže predpokladané výsledky merania hotového senzora sú trochu iné, avšak titán sa predchádzajúcimi výskumami skupiny LabSensNano ukázal ako vhodnejší pre prípravu plynového senzora kyslíku.

Na tejto vrstve boli pripravené tri vzorky – 2N1, 2N2 a 2N3. Prvé dve vzorky boli pripravené s rovnakými parametrami anodizácie, a to pri konštantnom napätí 40 V počas oboch kovových vrstiev, masky aj titánu. Obe vzorky mali veľmi podobné časové priebehy prúdu elektrolytom (anodizačné krivky, Obrázok 6.5). Prúdová hustota pri anodizácii masky dosahovala v oboch prípadoch hodnotu mierne presahujúcu 5 mA/cm², po 12-13 minútach a ustálení rastu TiO₂ dosahovala približne 0,2 mA/cm².

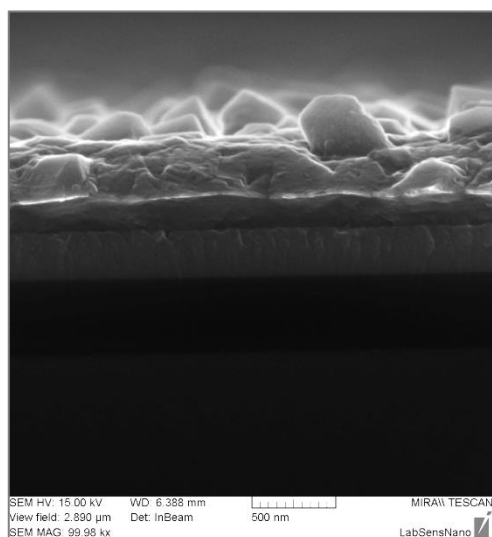
Krivky už počas anodizácie vykazovali vznik určitého problému, pri anodizácii titánovej vrstvy vznikla v čase okolo piatej minúty anomália krivky, ktorá síce mala pravidelný a hladký priebeh (pripomínajúci zvyšovanie priloženého napätia), ale v konečnom dôsledku sa vôbec nemala objaviť. Po ukončení anodizácie a následnej optickej inšpekcii vzorky bol voľným okom (a následne aj optickým mikroskopom) odhalený dôvod anomálie. Na vzorke boli viditeľné farebné kruhy (podobné olejovým škvrnám) a v niektorých oblastiach chýbali malé úlomky materiálu (pravdepodobne masky). Táto skutočnosť mohla byť spôsobená nedostatočnou adhéziou titánovej a hliníkovej vrstvy, pričom anodizáciou sa do tejto oblasti dostal elektrolyt, ktorý sa následne roztekol na rozhraní vrstiev. Každopádne táto vrstva bola označená za nekvalitnú a po tretej vyrobenej vzorke (2N3 - rovnaké podmienky, napätie 40 V, pri poklese prúdu zvyšovanie krokom 0,2 V/s na hodnotu 70 V) bola táto hypotéza potvrdená odtrhávaním celých kusov masky. Vrstva bola nevhodná pre ďalšie použitie.



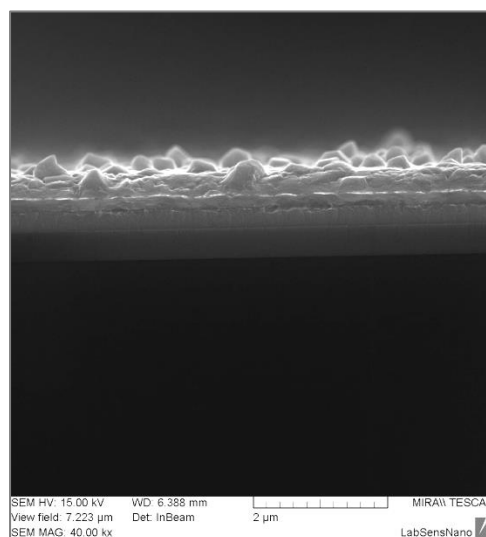
Obrázok 6.5 – Anodizačné krivky vzoriek 2N1 a 2N2

6.3. Vzorky 1F

Vzorky 1F boli pripravované na dodanej vrstve (Kubenka_773) titánu s hliníkovou maskou. Vrstvy boli deponované na kremíkovom waferi s tenkou vrstvou SiO₂. Pred anodizáciou boli skúmané elektrónovým mikroskopom. Na snímkach (Obrázok 6.6, Obrázok 6.7) vidno zrnitý povrch hliníkovej masky, pod ktorým je viditeľná asi 300 nm vrstva titánu a pod ňou približne 500 nm vrstva SiO₂.



Obrázok 6.6 – Vrstva Kubenka_773



Obrázok 6.7 – Vrstva Kubenka_773

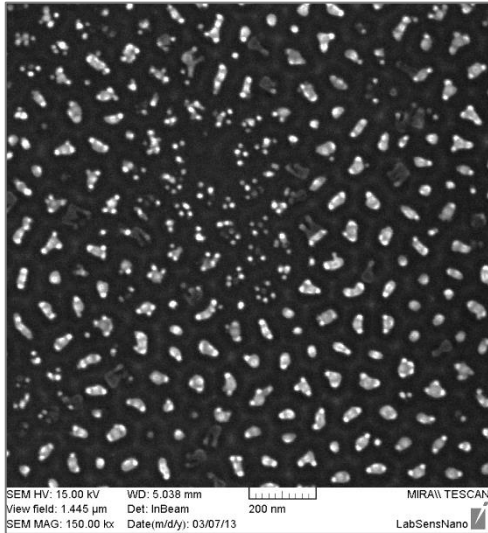
Na úlomku vrstvy boli vykonané štyri pokusy (vzorky 1F1 až 1F4). Prvé dva z nich boli pripravené s rovnakými anodizačnými parametrami, napätie bolo pri anodizácii masky aj titánu rovnaké – a to 40 V. V prvom prípade (1F1) prebiehala anodizácia masky približne 5 minút, počas ktorých mal prúd neštandardný priebeh. Ku koncu 3. minúty sa ale priebeh prúdu ustálil a nasledujúcich 10 minút oxidácie titánu prebehlo podľa predpokladov.

Druhá vzorka (1F2) bola pripravená za rovnakých podmienok ako vzorka 1F1, avšak umiestnenie bolo ďalej od okraja wafera. Tento pokus bol uskutočnený hlavne kvôli eliminácii vplyvu nekvalitného okraja wafera na výsledky a porovnanie výsledkov. Priebeh anodizačnej krivky už bol oproti prvému pokusu miernejší a viac sa podobal typickej krivke.

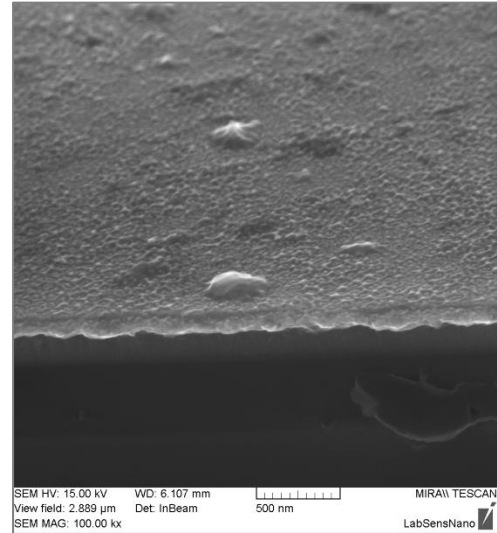
Pri skúmaní elektrónovým mikroskopom vyzerali obe vzorky rovnako. Z vrchného pohľadu (Obrázok 6.8) boli zreteľné nanoguličky veľkostí 10-80 nm v priemere. Z bočného pohľadu (Obrázok 6.9) boli ale guľičky nevýrazné a vytvárali iba nepatrné výbežky na povrchu.

Tretí pokus bol uskutočnený pri rovnakom napätí anodizácie masky, avšak po dosiahnutí titánovej vrstvy bolo napätie zvyšované krokom 0,2 V/s až po dosiahnutí hodnoty 100 V. Priebeh prúdu mal až na malé výchylky ideálny priebeh. Pri skúmaní vrstvy bola ale viditeľne ulomená väčšina štruktúr, po ktorých ostali iba kruhové základne (Obrázok 6.10). Na bočnom pohľade neboli viditeľné žiadne štruktúry. Je pravdepodobné, že sa mohli pri lámaní vzorky poškodiť a odtrhnúť.

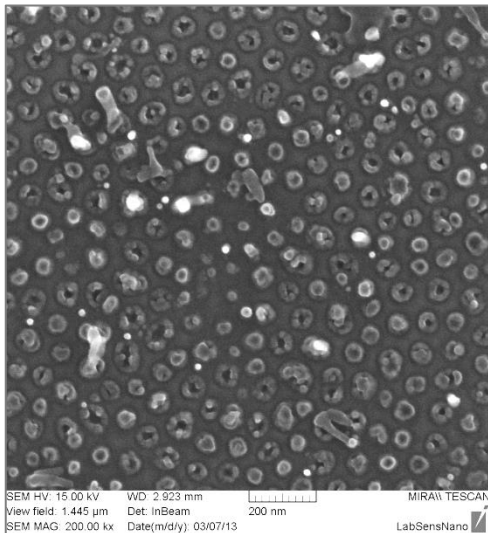
Posledná vrstva (1F4) bola pripravená opäť anodizáciou masky pri 40 V, ale následná oxidácia titánu prebiehala pri zvyšujúcom sa napätí z predchádzajúcich 40 V na konečných 150 V (krok 0,2 V/s). Priebeh prúdu bol viditeľne deformovaný a po ustálení napätia sa začal deformovať dosť výrazne. Takýto prípad zodpovedá situácií, kedy sa kusy vrstvy odtrhávajú od povrchu. Predpoklad bol potvrdený ako optickou, tak aj kontrolou mikroskopom. Na vrstvách boli ale viditeľné pozostatky neutrhnutých nanoštruktúr výšky cca. 230 nm (Obrázok 6.11).



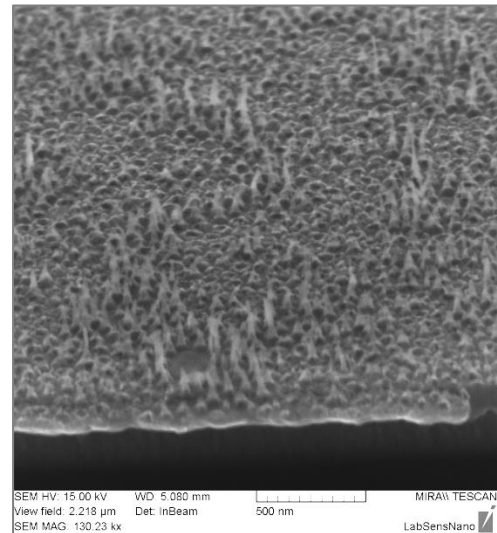
Obrázok 6.8 – Nanoštruktúry na vzorke 1F1



Obrázok 6.9 – Cross snímka vzorky 1F1



Obrázok 6.10 – Polámané tyčinky (vzorka 1F3)

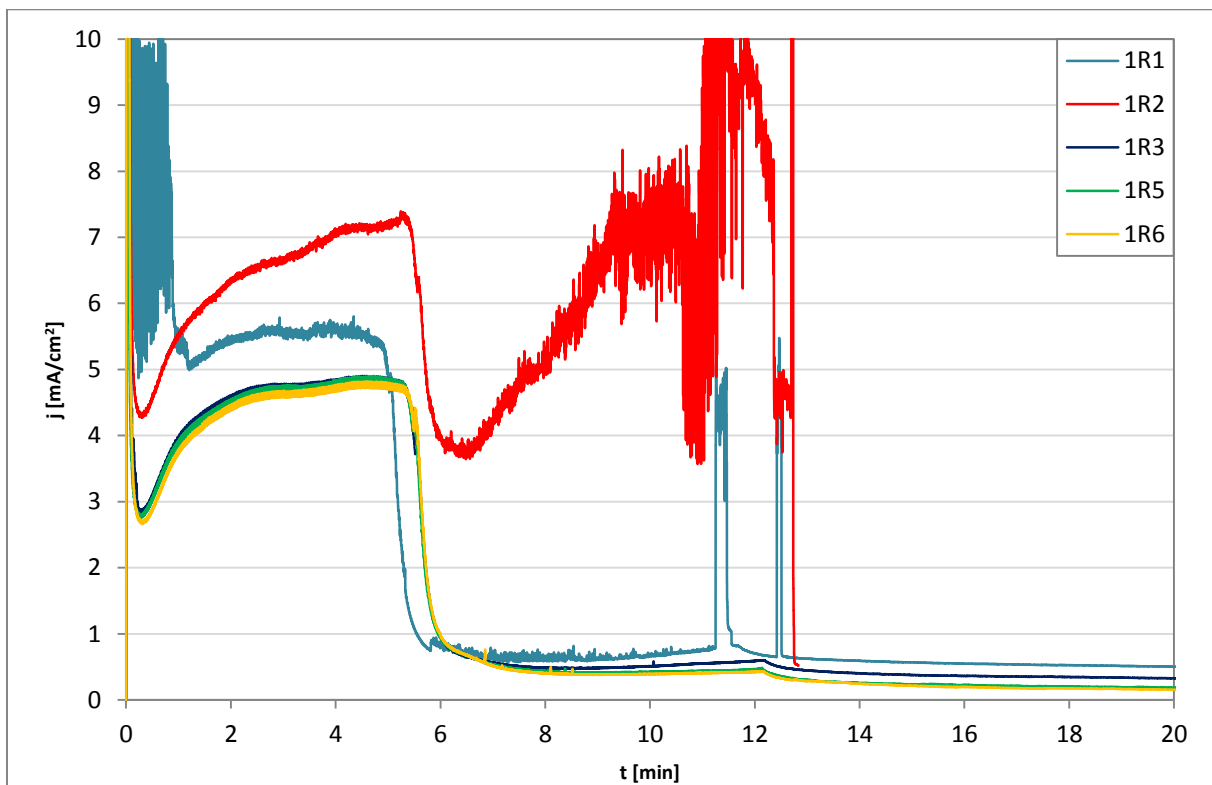


Obrázok 6.11 – Polámané tyčinky (vzorka 1F4)

6.4. Vzorky 1R

Vzorky 1R boli pripravené, rovnako ako 1F, na vrstve Kubenka_773. Bolo pripravených 5 vzoriek s rovnakými parametrami anodizácie – 1R1, 1R2, 1R3, 1R5 a 1R6. Na vzorky bolo privedené napätie 40 V, po dosiahnutí hranice medzi hliníkom a titánom bolo postupne zvyšované krokom 0,2 V/s až po hodnotu 120 V. Cieľom bolo overiť maximálnu dosiahnuteľnú výšku titánových tyčiniek.

Napriek tomu, že podmienky prípravy boli rovnaké, priebehy prúdu boli pri niektorých vzorkách mierne odlišné (Obrázok 6.12). Pri vzorkách 1R1 a 1R2 bol prúd pretekajúci elektrolytom počas anodizácie masky vyšší, ako pri ostatných vzorkách (1R1 – 1,6 mA, 1R2 – 2,0 mA), ostatné tri vzorky mali tento prúd veľmi podobný (1R3 – 1,4 mA, 1R5 – 1,4 mA, 1R6 – 1,35 mA). Taktiež pri anodizácii titánovej vrstvy sa ukázala odlišnosť vzoriek, kedy vzorky 1R1 a 1R2 rôznymi nepravidelnými výchyľkami od ideálneho priebehu ukazovali, že niečo s nimi nebude v poriadku. Takéto priebehy bývajú typické pri vrstvách, kde jednak vrstvy medzi sebou nemajú dostatočnú adhéziu a taktiež v situáciách, kedy sa maska pnutím rozpadáva a jej kusy sa odtrhávajú od povrchu. Toto bolo pozorované práve na vzorke 1R2, ktorej prúdová krivka má výrazne veľa týchto výkyvov. Voľným okom a rovnako aj optickým mikroskopom boli pozorované poodtŕhané kusy hliníkovej masky v oblasti, kde dosadalo na vzorku tesnenie anodizačnej hlavy.



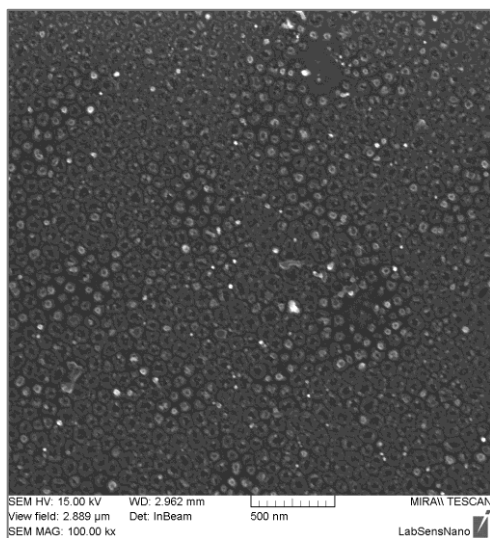
Obrázok 6.12 – Priebehy anodizačných kriviek pri výrobe vzoriek 1R

Všetky vzorky boli následne leptané po dobu 35 minút v selektívnom leptadle oxidu hlinitého (Al_2O_3), v rovnakom ako všetky ostatné vzorky vyrobené predtým. Opticky vypadali všetky vzorky po odleptaní masky rovnako – farba, charakter povrchu, odrazivosť spektra. Na elektrónovom mikroskope bola skúmaná iba jedna vzorka – 1R3 (Obrázok 6.13, Obrázok

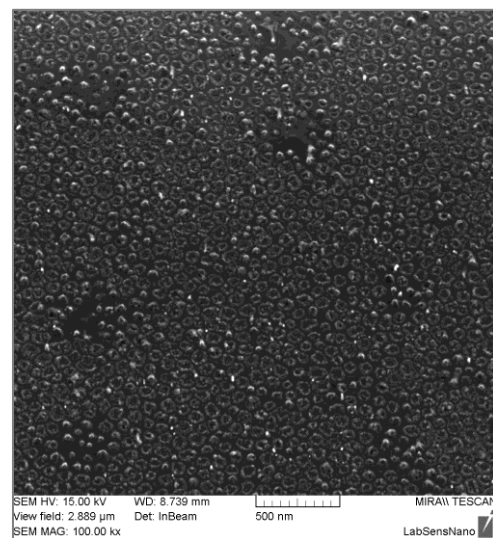
6.14). Na snímkach je viditeľné, že tyčinky na povrchu vyrástli, dokonca na niektorých miestach aj ostali, ale na drvivej väčšine povrchu boli buď polámané, alebo rozpustené a ostali po nich iba kruhové korene.

Jedným z predpokladaných dôvodov pre takýto výsledok bolo nadmerné leptanie masky, pri čom sa mohli rozpustiť aj samotné tyčinky, do ktorých sa pri raste oxidu titaničitého primiešavala aj časť oxidu hlinitého, čo mohlo spôsobiť vznik inter-metalickej zlúčeniny Al-Ti-O, ktorá nedokázala odolávať selektívnemu leptadlu tak, ako tyčinky TiO₂.

Druhým možným vysvetlením bolo nadmerné mechanické zaobchádzanie s tyčinkami, čo mohlo spôsobiť ich polámanie pri manipulácií, oplachu, alebo iných činnostiach.



Obrázok 6.13 – Polámané tyčinky na vzorke 1R3



Obrázok 6.14 – SEM snímka vzorky 1R3

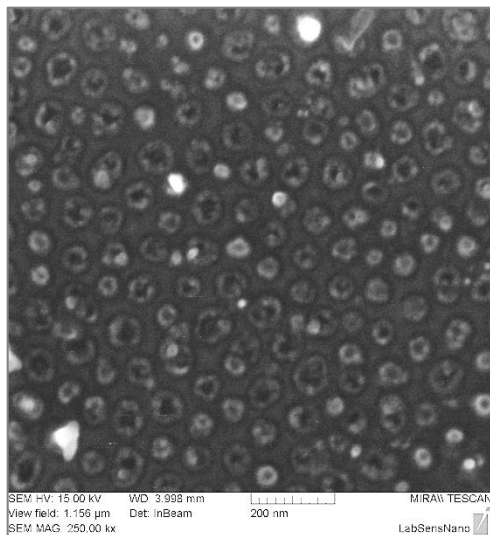
6.5. Vzorky 2R

Po skúmaní vzoriek 1R bolo ďalším cieľom eliminovať rozpúšťanie, resp. lámanie tyčínok. Jedným z možných riešení mohlo byť aj zníženie anodizačného napätia titánu, čo malo teoreticky spôsobiť vytvorenie nižších tyčínok, ktoré by mali vyššiu pevnosť a nemuseli by sa pri manipulácií a odleptávaní polámať. Týmto pokusom mal byť dokázaný, alebo vylúčený práve mechanický vplyv na poškodenie štruktúr. Pri manipulácií s týmito vzorkami bolo obzvlášť starostlivo prihliadané na opatrnú manipuláciu so vzorkami a jemné narábanie s nimi.

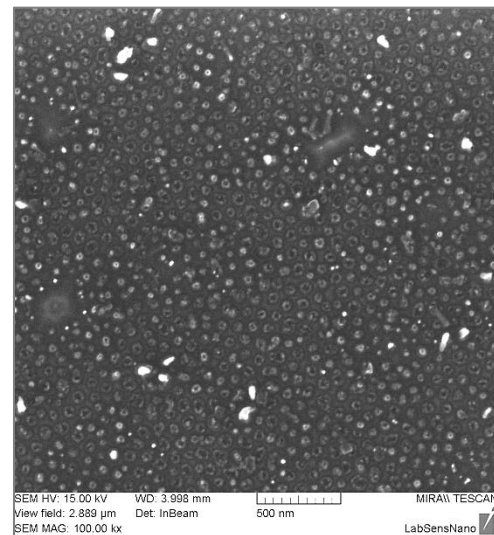
Vyrobených bolo 5 vzoriek, všetky opäť na vrstve Kubenka_773 a pri rovnakých podmienkach. Pre dosiahnutie nižších tyčínok bolo zvolené anodizačné napätie titánu 100 V. Krok zvyšovania napätia ostal rovnaký, teda 0,2 V/s. Priebehy anodizácie boli veľmi podobné pri všetkých piatich vzorkách, takže môžeme predpokladať, že všetky vzorky boli po anodizácií v rámci možností rovnaké (štruktúrou a vlastnosťami). Vzorky boli leptané tento krát počas kratšej doby – 20 minút. Kvôli spomínanej eliminácii mechanických vplyvov boli vzorky v leptadle uložené v umelohmotnej vaničke pre minimalizáciu prúdenia leptadla. Po leptaní boli uložené postupne v dvoch krokoch do čistiacich nádob (eliminácia poškodenia

prúdom vody) a následne osušené jemným prikrytím obrúskom. Ten odsal väčšinu vody a zvyšok bol osušený v digestore, čo malo zabrániť polámaniu prudkým ofukovaním stlačeným vzduchom.

Zo vzoriek boli pod mikroskopom skúmané 2R1 a 2R4. Obe ale na snímkach (Obrázok 6.15, Obrázok 6.16) vyzerali úplne rovnako ako predchádzajúce vzorky 1R. Tyčinky boli opäť poškodené, tým pádom bolo veľmi pravdepodobné, že toto poškodenie nevzniklo mechanickým vplyvom, ale pravdepodobne chemickým pri leptaní.



Obrázok 6.15 – SEM snímka vzorky 2R1



Obrázok 6.16 – SEM snímka vzorky 2R4

6.6. Vzorky 1A

Vzorky 1A boli pripravené taktiež na vrstve Kubenka_773. Po vylúčení vplyvu mechanickej manipulácie bolo najpravdepodobnejšie vysvetlenie problému polámaných tyčínok ich nadmerné odleptávanie spolu s vytváraním ternárnej zlúčeniny Ti-Al-O. Zvoleným teoretickým riešením tohto problému mohlo byť optimalizácia času leptania a využitie efektu, kedy tenká spodná časť masky ostane na vzorke a bude podporným systémom krehkých tyčínok. K tomuto predpokladu viedli výsledky niektorých odborných článkov, v ktorých sa pri experimentoch vrstva masky využila práve pre takýto účel (17) (18).

Toto riešenie malo fungovať hlavne z dôvodu, že štruktúry vyrastené do pórov v maske sú konštrukciou najslabšie práve v mieste koreňa, kde sa oxid začína formovať do výšky. Posilnením tyčínok práve v tomto mieste by malo zabrániť ich ulomeniu, ale zároveň by nemalo výrazne ovplyvniť citlivostné vlastnosti na zmenu koncentrácie prítomného plynu. Za účelom overenia tejto hypotézy bolo vytvorených 7 vzoriek (1A1 – 1A7).

Pre všetky vzorky bola v rámci potenciálneho zlepšenia homogenity TiO₂ použitá trochu odlišná metóda prípravy. Pri zvyšovaní anodizačného napätia nebola táto zmena zahájená pri poklese na 90 % prúdu počas anodizácie hliníka, ale až po krátkom čase ustálenia, kedy sa anodizačný prúd takmer ustálil. Krok zvyšovania napätia bol stále rovnaký, teda spomenutých 0,2 V/s.

Prvé štyri vzorky (1A1 – 1A4) boli pripravené pri rôznych napätiach. Masky bola vo všetkých prípadoch anodizovaná napätím 40 V ako vo všetkých predchádzajúcich prípadoch, menilo sa iba napätie pri štruktúrovaní titánovej vrstvy.

Vzorka 1A1 bola vytvorená pri konštantnom priloženom napätí (40 V), takže zvyšovanie napätia nebolo nutné a priebeh bol zastavený po prvotnom ustálení prúdu. Pri vzorke 1A2 bolo použité napätie 60 V, pri 1A3 80 V a pri 1A4 bolo použité napätie 100 V. Účelom tejto prvej časti vzoriek 1A bola skúmaná možnosť objavenia maximálneho možného napätia anodizácie pre zachovanie štruktúr aj po odleptaní.

Vzorky 1A5, 1A6 a 1A7 boli vyrobené použitím rovnakého napätia 70 V (vrstva titánu) a boli priamo určené na optimalizáciu času leptania s predpokladom rovnakých vlastností pre všetky tri vzorky.

Pre optimalizáciu času leptania bol použitý leptací roztok nižšej koncentrácie, ako v predchádzajúcich prípravách, aby bolo možné presnejšie určiť hranicu kompletného odleptania Al_2O_3 masky. Roztok bol namiešaný s koncentraciami 2 g/100 ml CrO_3 a 3,5 ml/100 ml H_3PO_4 . Teplota roztoku pri leptaní bola štandardných 65 °C.

Testy prebiehali na vzorkách 1A2, 1A3, 1A4 a 1A6. Vzorka 1A1 bola vynechaná vzhľadom na to, že pri napätí 40 V boli tyčinky ešte dostatočne malé a dostatočne pevné, aby aj po odleptaní zostali nezlomené na povrchu vrstvy. Všetky vzorky boli rozdelené na štyri časti a každá z týchto častí bola leptaná rôzne dlhý čas. Vzorky 1A2 a 1A4 boli leptané 4, 6, 10 a 20 minút (pre jednotlivé časti) a vzorky 1A3 a 1A6 po dobu 4, 6, 8 a 10 minút. Skúmaním vrstiev po odleptaní bolo zistené, že vrstva alumíny sa odleptá v úrovni koreňov tyčínok v rozsahu 4-6 minút. Optimálny čas pre zachovanie spodnej opornej vrstvy alumíny by teda pri tejto hrúbke alumíny mal byť pod 5 minút.

6.7. Vzorky 2A

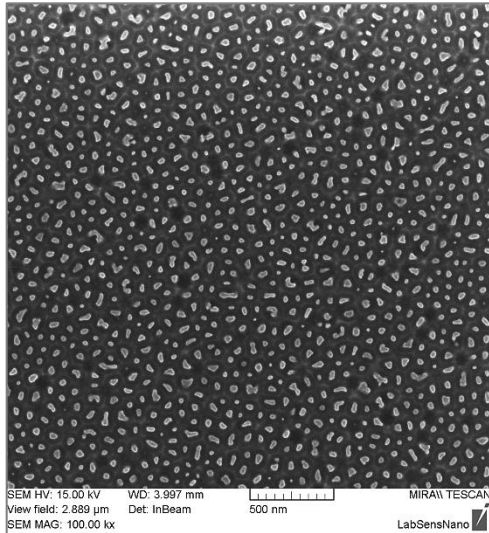
Vzorky 2A boli po neúspešných pokusoch na vrstve Kubenka_773 pripravované na inej vrstve. Tou bola SP4, vyrobená dvojkrokovým (Zatloukal - Svatoš) naprašovaním. Wafer mal na sebe naprášenú vrstvu titánu hrubú približne 170 nm a na tejto vrstve asi 150 nm hliníka. Dalo sa teda očakávať, že anodizácia masky bude veľmi rýchla (v porovnaní s dovtedajšími pokusmi) a vyrastené štruktúry výšky väčšej ako 150 nm nebudú mať dobrú oporu, teda ani presný tvar.

Podobne, ako tomu bolo pri predchádzajúcich experimentoch, pre dosiahnutie rôznych výšok štruktúr boli zvolené rôzne napätia. Boli vytvorené tri vzorky – 2A2, 2A3 a 2A5 – pre napätia anodizácie titánu 40, 70 a 100 V. Predpoklad rýchleho priebehu oxidácie masky bol potvrdený, dosiahnutie vrstvy titánu trvalo pri týchto vzorkách 1,2-1,4 minúty. Maximálny prúd pred typickým poklesom pri tom dosahoval približne 1 mA vo všetkých troch prípadoch.

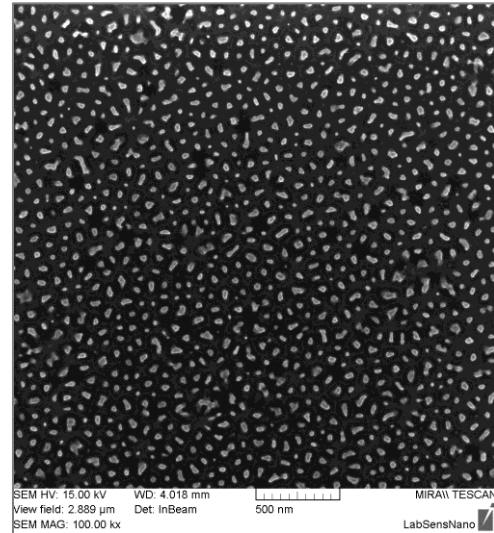
Vzorky (2A3, 2A5) boli opäť rozdelené na 4 časti, z ktorých každá bola leptaná selektívne (slabšia koncentrácia roztoku) rôznu dobu. Časy leptania boli 4, 6, 8 a 10 minút (\pm 5 sekúnd).

Na snímkach z elektrónového mikroskopu je viditeľné, že množstvo zostávajúceho hliníka alebo alumíny v oblasti hraníc organizovaných šesťuholníkov sa s pribúdajúcim časom leptania znižuje (Obrázok 6.17, Obrázok 6.18, Obrázok 6.19). Napriek tomu zo šikmého

pohľadu vidno, že tyčinky majú aj po odleptaní stále vhodnú veľkosť (Obrázok 6.20). Rozdiel medzi vzorkami 2A3-3 a 2A3-4 je na snímkach minimálny, z čoho vyplýva, že ideálny čas leptania by sa mohol pohybovať v hodnotách mierne pod 8 minút.

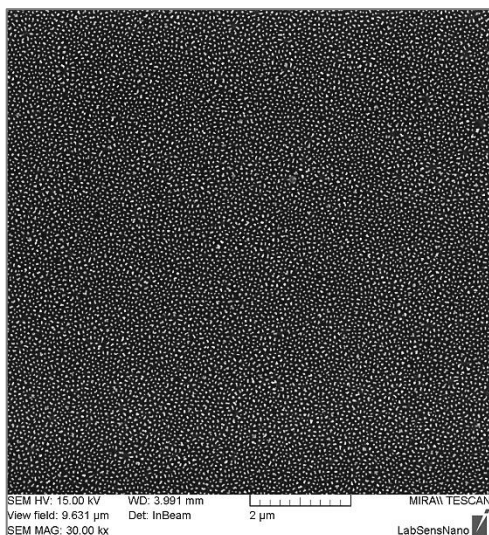


Obrázok 6.17 – Vzorka 2A3-1 po odleptaní

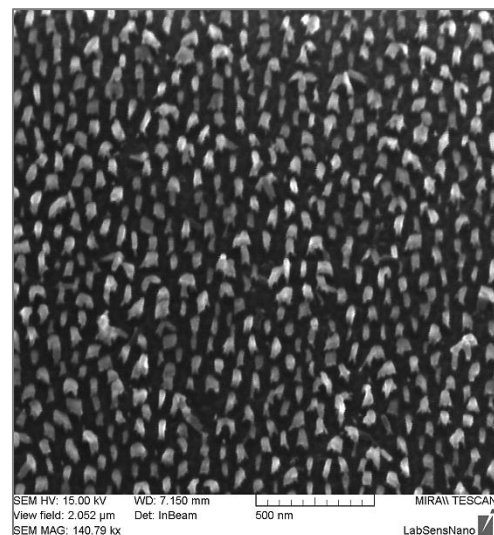


Obrázok 6.18 – Vzorka 2A3-2 po odleptaní

Na vzorke 2A3 pod šikmým pohľadom (30 ° náklon substrátu) je možné približne určiť výšku tyčínok. Za predpokladu, že tyčinky vyrastajú takmer kolmo na povrch možno podľa sínusovej vety určiť podľa pozorovanej vertikálnej veľkosti skutočnú veľkosť vydelením tejto hodnoty sínusom uhla náklonu. Pre daný uhol tým pádom pozorujeme polovicu skutočných rozmerov. Podľa tohto princípu sme schopní odhadnúť výšku tyčínok na 60-100 nm.



Obrázok 6.19 – Vzorka 2A3-3 po odleptaní



Obrázok 6.20 – Vzorka 2A3-4 – šikmý pohľad

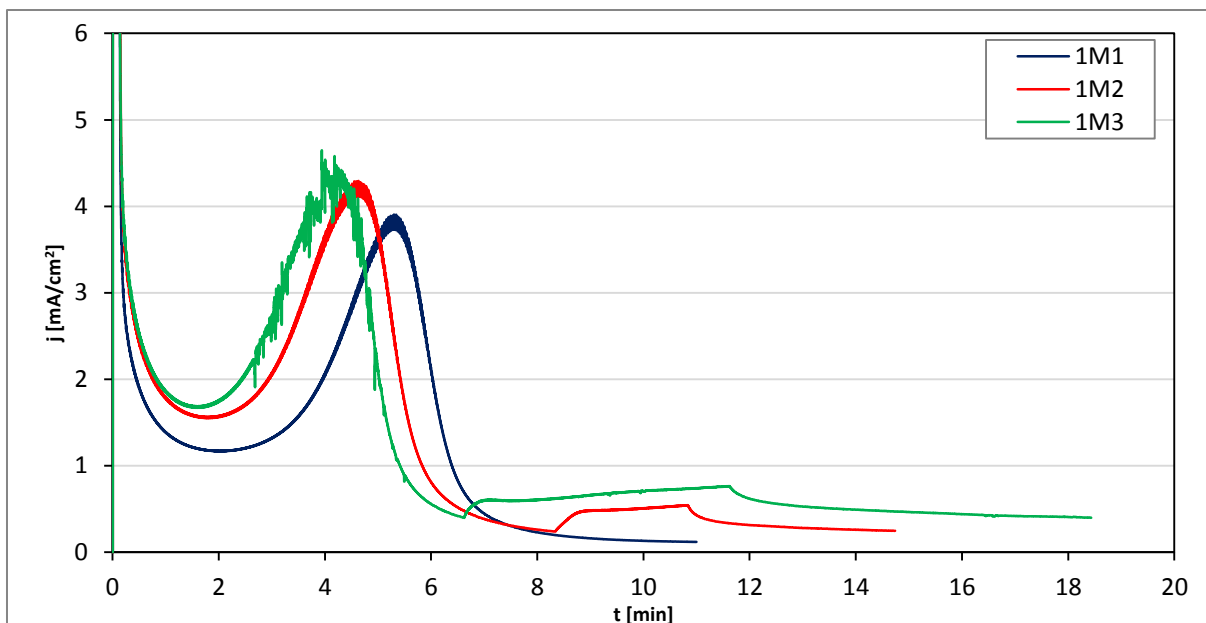
Rozmery základne je možné určiť aj priamo z kolmého pohľadu. Jej priemer sa pohybuje z rozmedzí 20-50 nm. Rovnakým spôsobom sme boli schopní odhadnúť výšku tyčínok na vzorke 2A5. Táto bola 200-260 nm, avšak vrchné časti tyčínok boli viditeľne

deformované, čo mohlo byť spôsobené nedostatočnou výškou masky. Štruktúry po dosiahnutí tejto výšky pokračovali v raste, avšak bez opory začali v týchto oblastiach pravdepodobne nadobúdať náhodné tvary, resp. rýchlosť rastu v bočných smeroch sa prispôsobila chýbajúcej prekážke. Toto mohlo mať za následok aj spojenie niektorých koncov tyčiniek. Pre ďalšie postupy bolo teda vhodnejšie použiť vyššiu vrstvu hliníka.

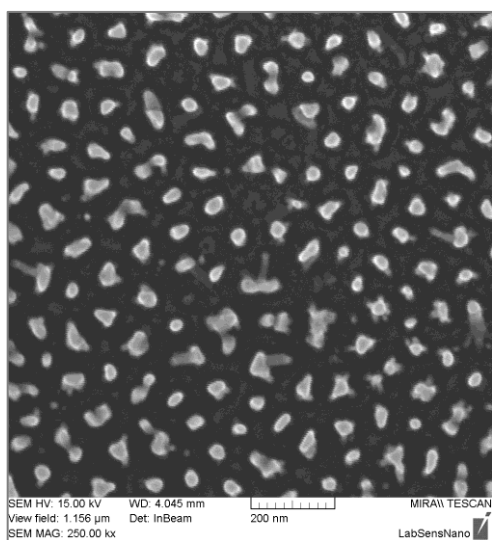
6.8. Vzorky 1M

Po predchádzajúcom zistení o nedostatku hliníka na vrstve 2A (150 nm) bola na naprašovačke pripravená (opäť spoluprácou Zatloukal - Svatoš) vrstva s označením SP6. Hrúbky vrstiev na tomto waferi boli - 100 nm titánu a 400 nm hliníka. Vrstva bola viditeľne sfarbená do žltá, čo mohlo byť spôsobené nechceným primiešaním sa nejakého prvku pri procese naprašovania (pravdepodobne meď). Na vrstve boli pripravené 3 vzorky (1M1, 1M2, 1M3), pre 40 V, 70 V a 100 V napätie (priložené na vrstvu titánu).

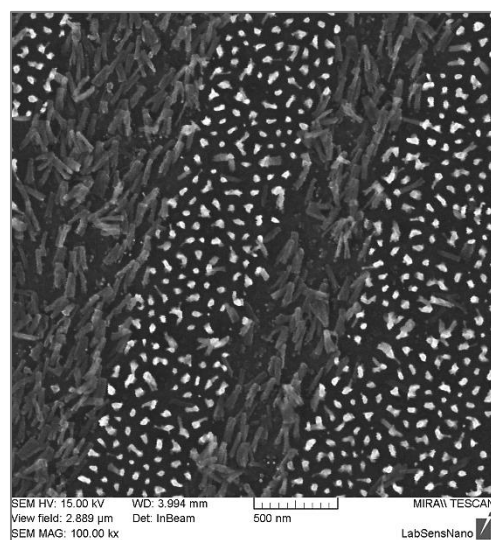
Predpokladu primiešaného prvku by zodpovedali aj priebehy anodizačných kriviek. Pri každej vzorke bol totiž začiatok anodizačnej krivky pomerne zvláštny. Oproti typickému priebehu mala krivka výrazne iný tvar, hlavne teda čo sa oblasti hliníka týka. Po typickom poklese po vrstve povrchového oxidu nenastal nárast, ako tomu dosiaľ bolo v každom prípade (zo správne vyrobených vzoriek), ale pokles bol dlhší, mal stabilnejší priebeh (žiadne fluktuácie spôsobené prúdením elektrolytu) a po približne 4-5 minútach sa jeho charakter zmenil a krivka sa vrátila k typickému priebehu (Obrázok 6.21). Tento zvláštny priebeh mohol byť spôsobený práve prítomnosťou iného prvku v maske, ktorý má iné charakteristiky pri anodickej oxidácii. Návrat do typickej krivky ale značí, že minimálne malá prvotná vrstva hliníka bola v poriadku a tým pádom jej adhézia k titánovej vrstve pravdepodobne nebola znížená. Priebehy v oblasti vrstvy titánu už ničím neobvyklým neprekvapili. Vzorka 1M1 mala mierne posunutý priebeh oproti ostatným dvom, toto mohlo byť spôsobené umiestnením bližšie k okraju wafera. Vzorka 1M3 ale opäť vykazovala znaky poškodenia (priebeh prúdu). Vzhľadom na to, že sa jednalo iba o 100 V napätie, ďalšie použitie tejto vrstvy nie je odporúčané, aj napriek tomu, že na snímkach zo SEM sú viditeľné štruktúry (Obrázok 6.22, Obrázok 6.23). Leptanie prebiehalo v rovnakom leptadle, v akom vzorky 1A a 2A, po dobu 10 minút.



Obrázok 6.21 – Priebehy anodizačných kriviek vzoriek 1M1, 1M2 a 1M3



Obrázok 6.22 – SEM snímka vzorky 1M2

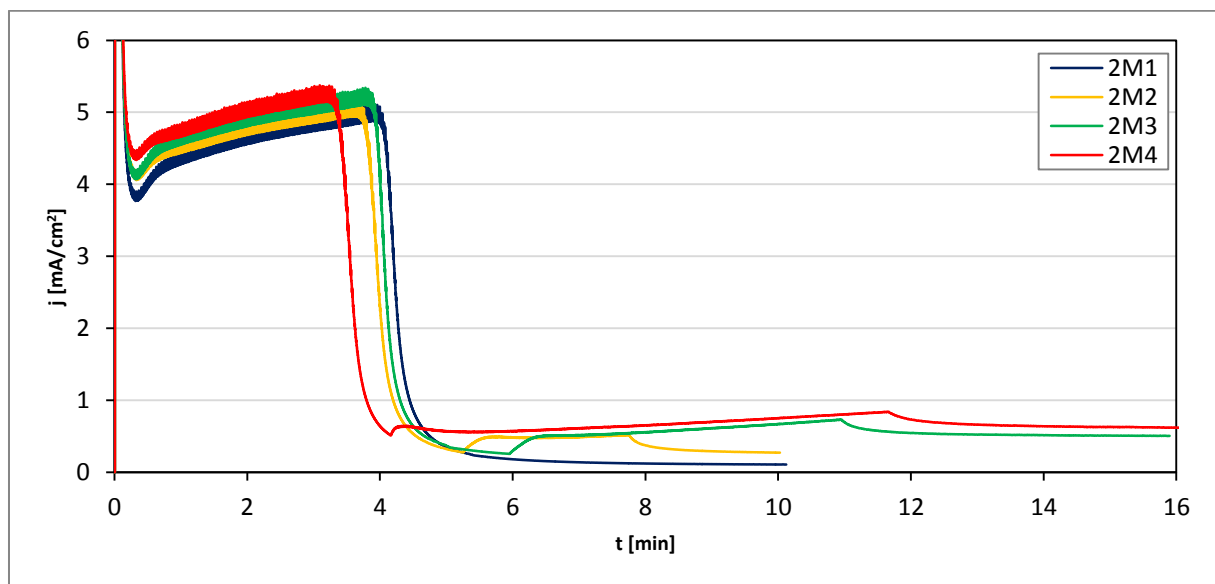


Obrázok 6.23 – Poškriabaný povrchu vzorky 1M3

6.9. Vzorky 2M

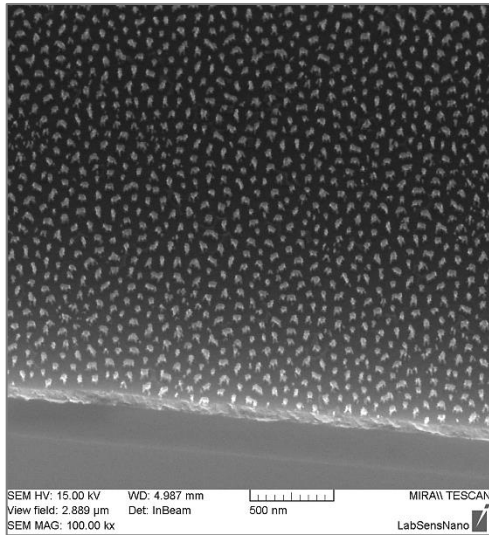
Nevhodnosť doposiaľ použitých vrstiev vyžadovala použitie novej. Za týmto účelom bola naprášená vrstva SP7 (opäť Zatloukal – Svatoš). Hrúbky vrstiev tejto vrstvy boli 100 nm titánu a 400 nm hliníka. Farba bola obyčajne strieborná, ako čistý hliník bez prímеси iného prvku.

Na vrstve SP7 boli vytvorené štyri vzorky – 2M1, 2M2, 2M3 a 2M4. Každá z nich bola pripravená iným napätím na titánovej vrstve, a to 40 V, 70 V, 100 V a 130 V, všetky napätia boli dosiahnuté zvyšovaním krokom 0,2 V/s po ustálení rastu TiO_2 . Priebehy prúdu boli pri všetkých štyroch vzorkách bez akýchkoľvek chybových ukazateľov (Obrázok 6.24). Leptanie vzoriek prebiehalo po dobu 10 minút.

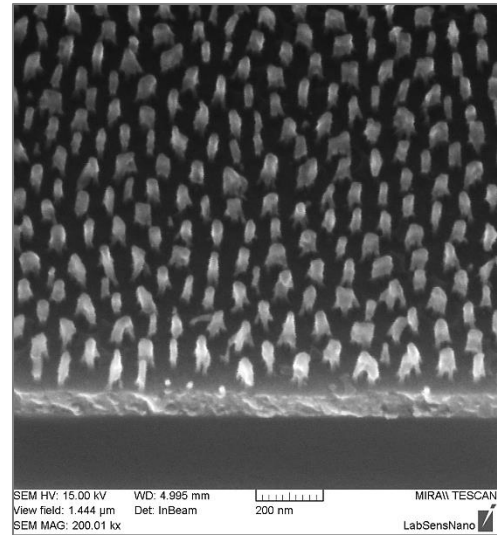


Obrázok 6.24 – Anodizačné krivky vzoriek 2M (vrstva SP7)

Na snímkach z mikroskopu sú viditeľné nanotyčinky TiO_2 , ktoré majú na rôznych vzorkách rôznu výšku. Použitím sínusovej vety, rovnako ako pri vzorkách 2A, môžeme určiť približnú túto výšku. Na vzorke 2M1 majú štruktúry približne 70-100 nm (Obrázok 6.25), na vzorke 2M2 dosahovali tyčinky výšku 130-170 nm (Obrázok 6.26), vzorka 2M3 bola pokrytá tyčinkami dlhými 160-200 nm (Obrázok 6.27) a na vzorke 2M4 (130 V) boli pozorované štruktúry výšky 200-250 nm (Obrázok 6.28).

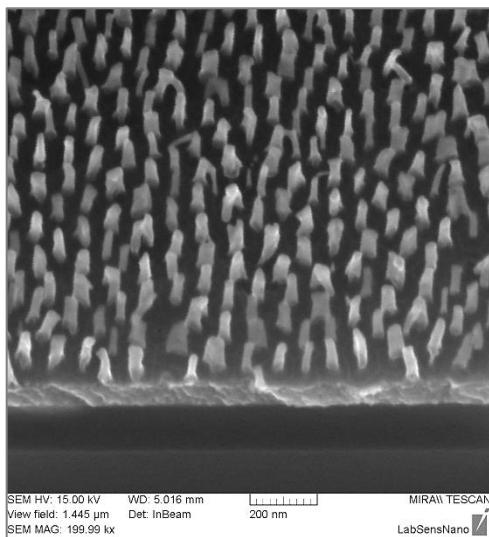


Obrázok 6.25 – Šikmý snímok vzorky 2M1

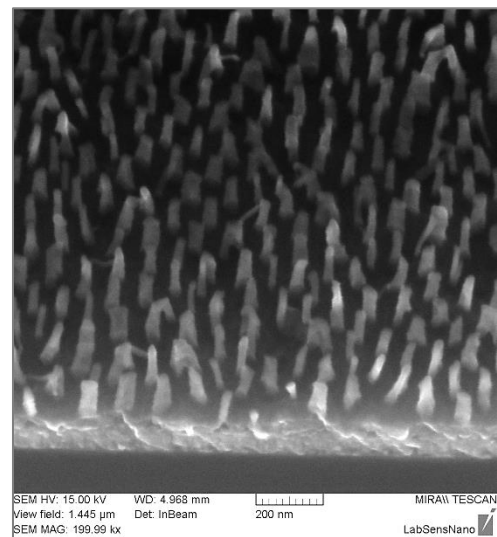


Obrázok 6.26 – Šikmý snímok vzorky 2M2

Z toho vyplýva, že vzorka 2M4 má zo všetkých vzoriek vyrobených v rámci tejto práce najvyššie nanotyčinky, ktoré majú dostatočnú pevnosť, aby vydržali leptanie aluminy. Tým pádom má vzorka na určitých rozmeroch najvyšší povrch oxidu a mala by byť najvhodnejšia pre použitie ako aktívna vrstva plynového senzora.



Obrázok 6.27 – Šikmý snímok vzorky 2M3



Obrázok 6.28 – Šikmý snímok vzorky 2M4

7. Záver

V tejto práci boli skúmané možnosti využitia polovodičových oxidov kovov ako potenciálnych senzorov plynu. Na účel skúmania bol vybraný okrem experimentov s oxidom volfrámovým hlavne oxid titaničitý (TiO_2). V rámci práce bola rozsiahle skúmaná metodika prípravy nanoštruktúr na vrstvách Ti s použitím hliníka ako šablóny pre štrukturovanie. Všetky použité vrstvy boli deponované na kremíkových waferoch. Výsledky výskumu anodickej oxidácie je možné zhrnúť do niekoľkých záverov.

Prvým z nich je dokázanie závislosti rozmerov nanoštruktúr na parametroch anodizácie. Bolo potvrdené, že výška vytvorených štruktúr je priamo úmerne závislá na priloženom napätí. Tento záver samozrejme platí v určitých medziach. Pri nadmernom zvyšovaní napätia stabilita a pevnosť štruktúr a vrstiev a pri príliš vysokých hodnotách elektrického potenciálu bola viditeľná deštrukcia vrstiev (napr. odtrhávanie masky od vrstvy titánu).

Ďalším zo záverov je rôzny charakter tvaru pri raste oxidov rôznych kovov. Oxid volfrámový (WO_3) viditeľne tvoril ostrovčeky podobné pyramídam, naopak oxid titaničitý (TiO_2), ktorý tvoril pri oxidácii štruktúry podobné kolmým tyčinkám.

Veľmi podstatným výsledkom spomedzi všetkých experimentov je, že výsledok výrobného procesu nanoštruktúr z veľmi veľkej časti závisí na kvalite vrstiev, na ktorých sú štruktúry pripravované. Pritom táto kvalita vôbec nemusí byť definovaná vzhľadom vrstiev, veľkosťou zrn deponovaných vrstiev, ani hladkosťou (lesklý, alebo matný povrch) týchto vrstiev, alebo čistotou deponovanej látky. V priebehu vypracovávania práce boli najväčšie problémy spôsobené práve nekvalitnými vrstvami. Bolo nutné optimalizovať výrobný proces pre elimináciu mechanických a chemických vplyvov na výsledné štruktúry.

Vytvorená metodika merania senzorov je vhodná pre použitie v prítomnosti oxidujúcich plynov, kde práve dusíková atmosféra (koncentrácia 100 % nosného plynu) úspešne desorbuje molekuly O_2 z povrchu a zaisťuje dobrú presnosť nameranej citlivosti.

Výsledkom práce sú 4 vzorky nanoštrukturovaného titánu s rôznymi dĺžkami nanotyčínok (od 70 nm až po 250 nm), teda rôznymi plochami aktívnej vrstvy. Schopnosť titánu reagovať na rôzne koncentrácie kyslíku bola taktiež overená, takže môžeme označiť vytvorené vzorky za vhodné pre použitie ako plynový senzor. Pred takýmto použitím ale bude nutné tieto vzorky na meranie pripraviť, a to spôsobom kedy sa na povrch litograficky nanesú elektródy, vzorka bude následne oxidovaná pre odstránenie akýchkoľvek pozostatkov čistého Ti a Al. Následne by mala byť vzorka osadená na heater a prípadne päťicu spolu s púzdom pre lepšiu manipuláciu.

Prínos tejto práce je badateľný hlavne v oblasti prípravy aktívnej vrstvy senzora, kde boli načrtnuté niektoré hlavné problémy a možné spôsoby čiastočného odstránenia ich následkov. Taktiež práca nepriamo popisuje vzájomnú závislosť medzi priebehom anodizačnej krivky a výsledkom anodizácie, čo uľahčuje hlavne včasnú analýzu vznikajúcich problémov pri výrobe nanoštrukturovanej vrstvy.

Literatúra

1. **Hubálek J., Drbohlavová J., Prášek J., Bušínová P., Bendová M.** Mikrosenzory a mikroelektromechanické systémy. Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně, 2012.
2. **Choopun S., Hongsith N., Wongrat E.** Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensors. s.l. : Intech, 2012.
3. **Meixner H., Lampe U.** Metal oxide sensors. *Sensors and Actuators. B*, 1996, Zv. 33.
4. *A new detector for gaseous components using semiconductive thin films.* **T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani.** 11, s.l. : Anal. Chem., 1962, Zv. 34.
5. **Figaro.** TGS 822: for the detection of Organic Solvent Vapors. [Online] [Datum: 24. 04 2012.] <http://www.figarosensor.com/products/822pdf.pdf>.
6. **Peterka, P.** Vakuové napařování tenkých vrstev. [Online] [Datum: 19. 05 2013.] <http://www.ufe.cz/~peterka/DOD/dodslides/malina1.html>.
7. **Calavia, R.** Fabrication of WO₃ nanodot-based microsensors highly sensitive to hydrogen. 2010.
8. **Drbohlavova J., Vorozhtsova M., Hrdy R., Kizek R., Salyk O., Hubalek J.** Self-ordered TiO₂ quantum dot array prepared via anodic oxidation. 2012.
9. **See Yeow Hoe, Godwin.** Fabrication of Tungsten Oxide Nanostructured Films Using Anodic Porous Alumina and Application in Gas Sensing. 2005.
10. **Vorozhtsova M., Drbohlavova J., Hubalek J.** Chemical Microsensors with Ordered Nanostructures.
11. **Jian-hua, Zhou.** Alumina nanostructures prepared by two-step anodization process. s.l. : Science Press, 2007.
12. **Wang X., Zhang S., Sun L.** A Two-step anodization to grow high-aspect-ratio TiO₂ nanotubes. *Thin Solid Films*. 2011, 519.
13. **Tavakoli, Shaud G.** Fabrication of Porous Anodic Alumina Templates with Sub-20nm Pores . *Purdue University - School of Materials Engineering*. [Online] [Datum: 20. 5 2013.] <https://engineering.purdue.edu/MSE/Research/REU/StudentPages/2005/sTavakoli/index.html>.
14. Bienvenido al Centro de Biología Estructural "Humberto Fernández-Morán". [Online] [Datum: 15. 3 2013.] <http://cbe.ivic.ve/mic250/pdf/thesebook-chap3.pdf>.
15. **Pytlíček, Z.** Senzory plynů, jejich konstrukce a testování. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Prášek, Ph.D..
16. **Bartoš, D.** Nanostrukturované vrstvy v plynových senzorech na bázi polovodivých oxidů kovů. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2012. Vedoucí semestrální práce Ing. Radim Hrdý.

17. **Vázquez, R.M., et al.** The growth and gas sensing properties of mixed oxide nanocomposite thin film derived from anodically oxidized Al/Ti metal layers. *Procedia Engineering*. 2012, 47.
18. **Yung-Huang Chang, Hsiao-Wei Lin, Chih Chen.** Ultrafast Initial Growth Rate of Self-Assembled TiO₂ Nanorod Arrays Fabricated by Ti Anodization. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2011, 14.
19. **Stankova, M.** Gas sensing properties of rf sputtered WO₃ thin films.
20. **Hubert, T., Boon-Brett, L., Black, G., Banach, U.** Hydrogen sensors – A review. 2011.
21. **Lee, J., Kim, D.H., Hong, S.H., Jho, J.Y.** A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO₂ nanotube arrays prepared by template-assisted method. 2011.
22. **Li, S., Zhang, G., Guo, D., Yu, L., Zhang, W.** Anodization Fabrication of Highly Ordered TiO₂ Nanotubes. 2009.
23. **Fořt, T.** Charakterizace nanostruktur deponovaných PVD a CVD technologiemi. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. Vedoucí doktorské práce Ing. Jaroslav Sobota, CSc..
24. **M. Deepa, M. Kar, S.A. Agnihotry.** Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance. 2004.
25. **Tacconi, N. R. de.** Nanoporous TiO₂ and WO₃ Films by Anodization of Titanium and Tungsten Substrates: Influence of Process Variables on Morphology and Photoelectrochemical Response. 2006.
26. **Vorozhtsova, M.** Nanotechnologie v konstrukci senzorů pro detekci vodíku - diplomová práce. 2009 : FEKT VUT v Brně, Brno. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D..

Zoznam symbolov, veličín a skratiek

ALD – Atomic layer deposition

c – koncentrácia

°C – stupeň Celzia, jednotka teploty

cm – centimeter, stotina metra

cm² – centimeter štvorcový, jednotka plochy

CVD – chemical vapor deposition, chemické metódy depozície z pary

d – vzdialenosť vzorky od zdroja častíc

DPS – doska plošných spojov

e⁻ - značka elektrónu

EDX – energy dispersive x-ray spectroscopy

eV – elektrón-Volt, jednotka energie, približne $1,602 \cdot 10^{-19}$ J

h⁺ - značka voľnej elektrónovej diery

HIO – hybridný integrovaný obvod

J – Joule, jednotka energie

j – prúdová hustota

l – liter, jednotka objemu

λ – stredná voľná dráha molekúl

LPCVD – Low pressure CVD

MΩ - megaOhm, milión ohmov

m – meter, jednotka dĺžky

mA – miliAmpér, jednotka elektrického prúdu

min – minúta, jednotka času

mm – milimeter, tisícina metra

ml – mililiter, tisícina litra

μm – mikrometer, milióntina metra

nm – nanometer, $1 \cdot 10^{-9}$ m

O₂ – dinukleárna molekula kyslíka

p – pravdepodobnosť dosiahnutia vzorky časticami

Pa – Pascal, jednotka tlaku

PECVD – Plasma enhanced CVD

ppm – parts per million, jednotka používaná pre vyjadrenie koncentrácií

PVD – physical vapor deposition, fyzikálne metódy depozície z pary

R_0 – odpor vrstvy v prostredí s nulovou koncentráciou plynu

R_{sens} , R_s – odpor aktívnej citlivostnej vrstvy

s – sekunda, jednotka času

SEM – scanning electron microscope

t – čas

$t_{90\%}$ - čas dosiahnutia 90 % požadovanej zmeny

TCR – teplotný koeficient odporu

TEM – transmission electron microscope

TLV – hrubá vrstva (z českého “tlustá vrstva”)

T_{max} – teplota maximálnej citlivosti senzora

TV – tenká vrstva

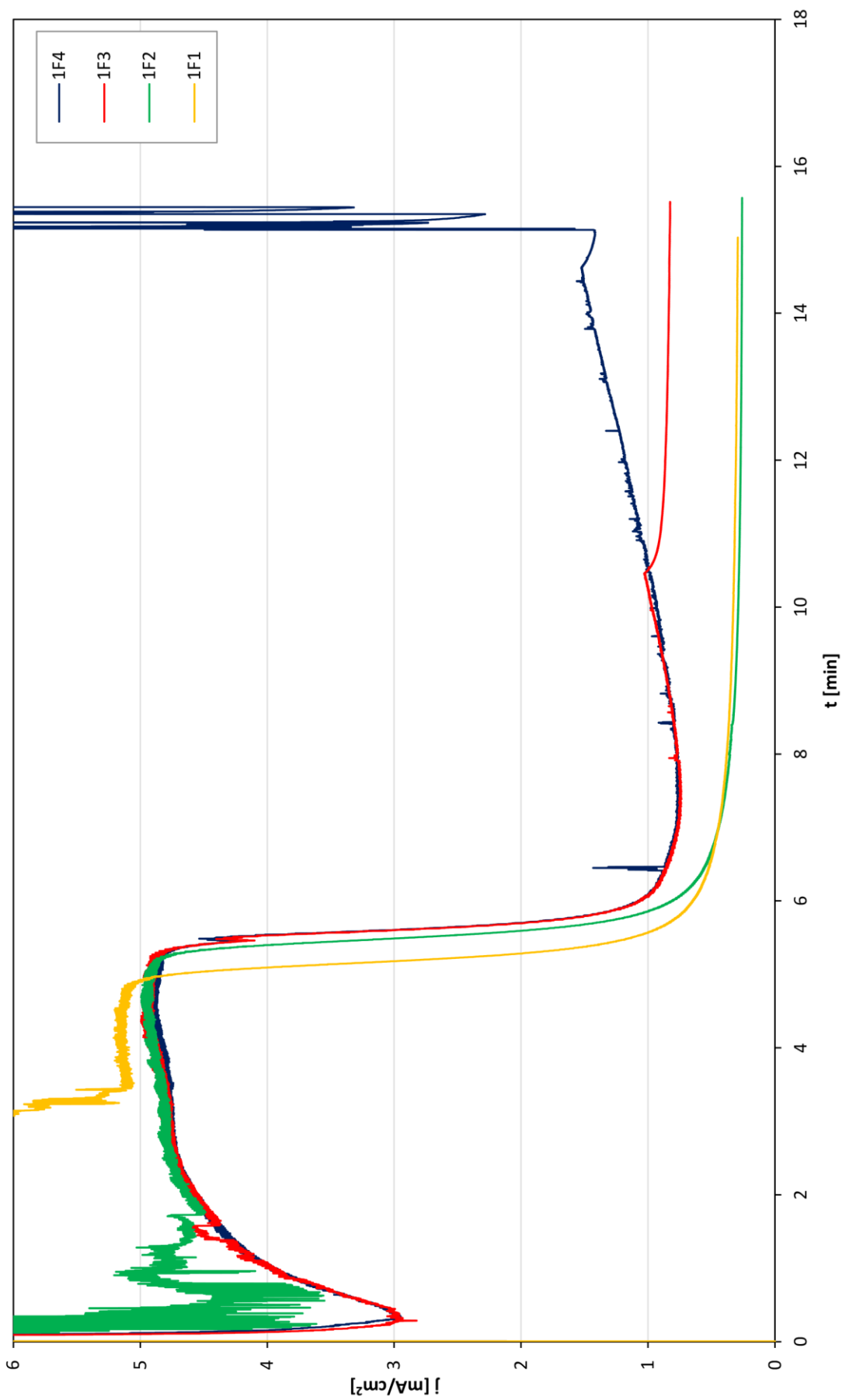
U_A – napájacie napätie

V – volt, jednotka elektrického napätia

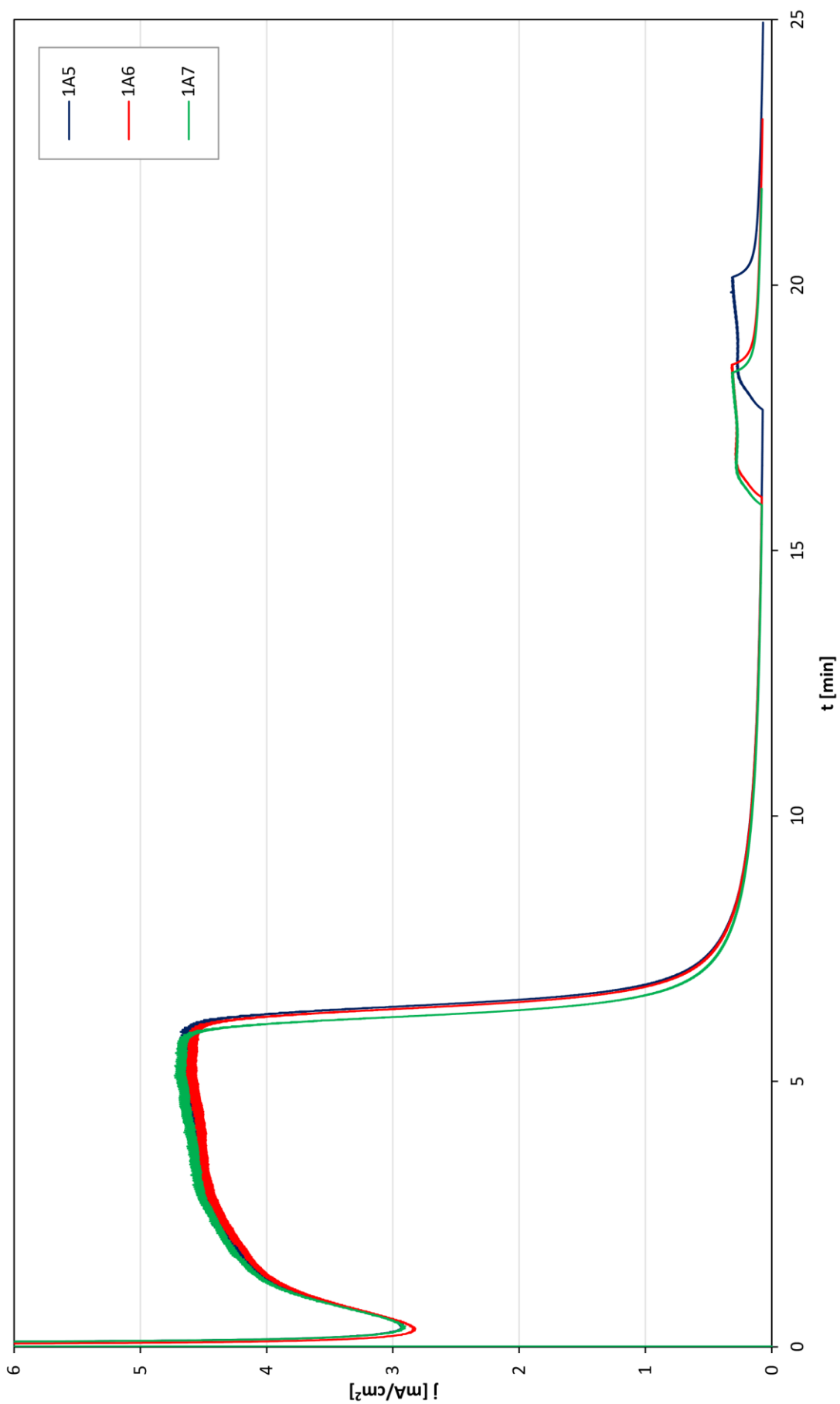
W_g – šírka zakázaného pásu polovodiča

Prílohy

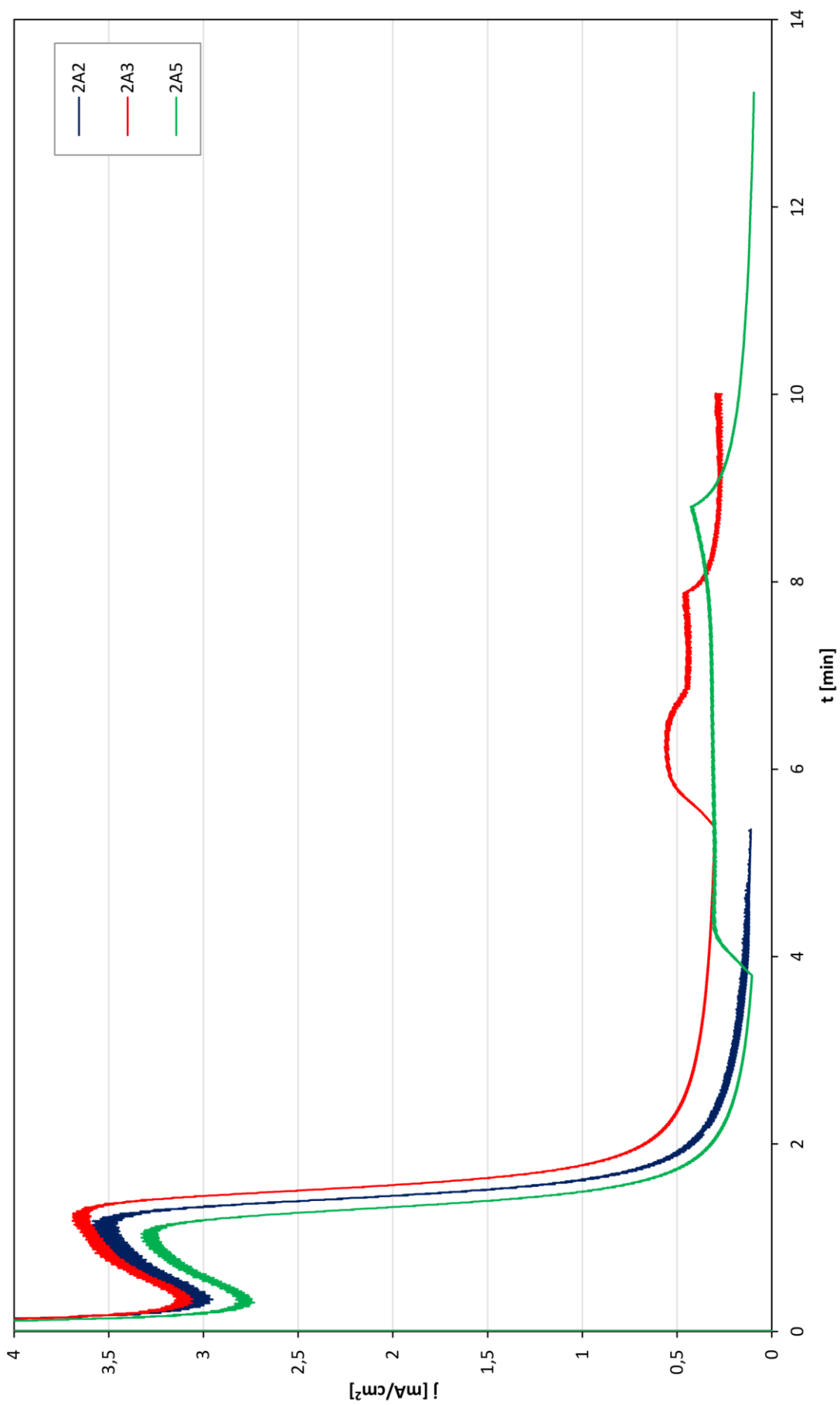
Anodizačné krivky vzoriek 1F



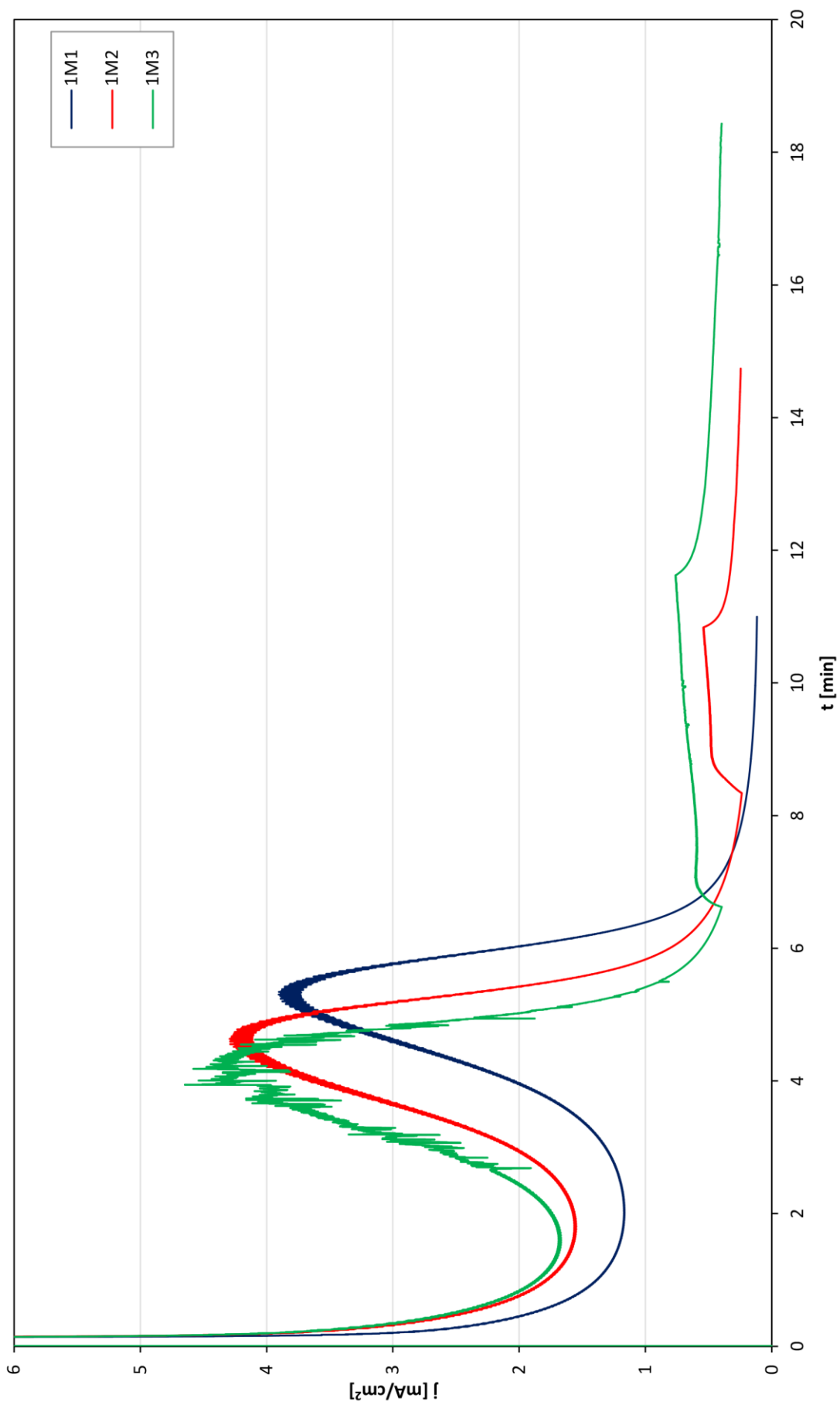
Anodizačné krivky vzoriek 1A



Anodizačné krivky vzoriek 2A



Anodizačné krivky vzoriek 1M



Anodizačné krivky vzoriek 2M

