

Ing. Martin Predanocy

Autoreferát dizertačnej práce

**Miniatúrne senzory plynov na báze naprašovaných
tenkých vrstiev oxidu niklu**

na získanie akademickej hodnosti philosophiae doktor (PhD.)

v doktorandskom študijnom programe: **mikroelektronika**

v študijnom odbore 5.2.13. elektronika

Bratislava, september 2014

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA
V BRATISLAVE
FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A INFORMATIKY**

Ing. Martin Predanocý

Autoreferát dizertačnej práce

**Miniatúrne senzory plynov na báze naprašovaných
tenkých vrstiev oxidov niklu**

na získanie **akademickej hodnosti philosophiae doktor (PhD.)**

v doktorandskom študijnom programe: mikroelektronika

Bratislava, september 2014

Dizertačná práca bola vypracovaná v externej forme doktorandského štúdia na Ústave elektroniky a fotoniky Fakulty elektrotechniky a informatiky Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.

Predkladateľ: **Ing. Martin Predanocý**
 Ústav elektroniky a fotoniky, FEI STU v Bratislave
 Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Školiteľ: **prof. Ing. Ivan Hotový, DrSc.**
 Ústav elektroniky a fotoniky, FEI STU v Bratislave
 Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

Oponenti: **prof. RNDr. Andrej Plecenik, DrSc.**
 Katedra experimentálnej fyziky
 Fakulta matematiky, fyziky a informatiky
 Mlynská dolina
 842 48 Bratislava

Ing. Tibor Lalinský, DrSc.
Elektrotechnický ústav SAV
Slovenská akadémia vied
Dúbravská cesta 9
841 04 Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná: o hod.

na Fakulte elektrotechniky a informatiky, Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Ilkovičova 3,
812 19 Bratislava.

prof. RNDr. Gabriel Juhás, PhD.
dekan FEI STU

Obsah

1	Úvod	4
2	Súčasný stav problematiky	4
3	Ciele dizertačnej práce	6
4	Experimentálna časť	6
4.1	Vyhrievače na Al ₂ O ₃ substráte	6
4.2	Pt mikrovyhrievač na polyimidovej membráne	6
4.3	Príprava naprašovaných NiO tenkých vrstiev pre detekciu plynov	7
4.4	Metódy zisťovania vlastností tenkých vrstiev	7
4.5	Technológia prípravy NiO mikrosenzora plynov na polyimidovej membráne	8
5	Zhrnutie nových poznatkov a prínosov dizertačnej práce	9
5.1	Simulácia mikrotvarovaných vyhrievacích elementov pre senzory plynov	9
5.1.1	Simulácia elektrických a elektroteplotných parametrov	9
5.1.2	Tepelno-mechanické simulácie Pt mikrovyhrievačov na polyimidovej membráne	10
5.1.3	Analýza vibračných módov polyimidovej membrány a tepelno-mechanické simulácie	12
5.2	Charakterizácia Pt mikrovyhrievačov	13
5.3	Charakterizácia naprašovaných NiO tenkých vrstiev pre senzory plynov	14
5.3.1	Štruktúrna analýza	14
5.3.2	Povrchová morfológia NiO vrstiev	16
5.3.3	Analýza chemických väzieb	16
5.3.4	Optické a elektrické vlastnosti NiO	17
5.3.5	Detekcia vodíka a pár organických rozpúšťadiel plynovo-citlivou vrstvou NiO	17
5.3.6	Charakterizácia NiO mikrosenzora plynu na polyimidovej membráne	19
6	Záver	20
7	Summary	21
8	Zoznam bibliografických odkazov	23
9	Publikačná činnosť autora	25

1 Úvod

Senzorika sa čoraz viac stáva neoddeliteľnou súčasťou každodenného života. Súčasne aj vzrastá záujem o mikrosystémy na detekciu plynov. Zaslúžila sa o to potreba detegovania plynov v rôznych prevádzkach a najmä použitie senzorov od zdravotnej starostlivosti, bezpečnosti v oblasti riadenia kvality vo výrobných procesoch, technických prevádzkach až po monitorovanie životného prostredia. Čoraz viac sa stretávame so záujmom vedeckých pracovísk o výskum a vývoj senzorov a ich implementácie do meracích systémov. Jednou zo spomínaných skupín sú chemodorové senzory plynu, ktoré využívajú polovodivé oxidy kovov. Medzi výhody takýchto senzorov patria najmä vysoká citlivosť, rýchla odozva na detegovaný plyn, dlhá životnosť, vysoká spoľahlivosť, široký rozsah prevádzkových teplôt, nízke výrobné náklady, nízka spotreba elektrickej energie a najmä ľahká implementácia do elektronických zariadení. V závislosti od konštrukcie a použitia citlivej vrstvy v polovodivých senzoroch plynu je možné uviesť aj niektoré nevýhody ako sú vyššia pracovná teplota s ktorou súvisí aj zvýšenie spotreby, citlivosť na okolitú vlhkosť, nízka selektivita, závislosť na tlaku plynu a možný efekt starnutia citlivej vrstvy. Tieto senzory dokážu detegovať prítomnosť redukčných a oxidačných plynov od veľmi nízkych koncentrácií (1 ppm). Za posledné desaťročie sa čoraz viac stretávame s miniaturizáciou takýchto senzorov vo forme mikrotvarovaných senzorov. Mikrosenzory plynu na tenkých dielektrických membránach vylepšujú niektoré nevýhody vyššie uvedených senzorov ako je spotreba elektrickej energie, avšak sú náročnejšie na výrobu.

Predkladaná práca sa venuje problematike mikrosenzorov plynu na báze polovodivých oxidov kovu. Teoretická časť práce sa zaoberá princípom detekcie plynov a vplyvom morfológie a štruktúry použitých materiálov na detekčné vlastnosti a popisu uvedených senzorov na objemovom alebo mikrotvarovanom substráte. V praktickej časti práce sú prezentované výsledky elektrotepelných a tepelno-mechanických simulácií Pt vyhrievacích elementov na polyimidovej (PI) membráne rôznych návrhov. V práci je popísaný vývoj a výroba nových Pt vyhrievačov na Al_2O_3 substráte a na PI membráne. Vybrané elektrické parametre ako sú spotreba, teplotná stabilita a štúdium prechodových javov Pt vyhrievačov sú porovnané pre rôzne vyhrievače. Pripravený oxid nikelnatý (NiO) bol podrobne analyzovaný z hľadiska štruktúry, morfológie a elektrických parametrov s dôrazom na detekčné vlastnosti na vodík a pary organických rozpúšťadiel. Je tu analyzovaný mikrotvarovaný senzor plynu spolu s charakterizáciou detekčných vlastností.

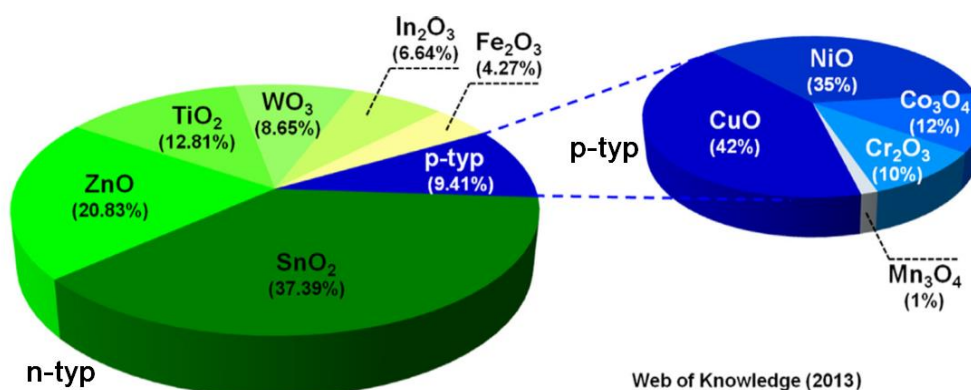
2 Súčasný stav problematiky

Potreba detekcie výbušných a nebezpečných plynov ako sú vodík, H_2S , CH_4 , NH_3 , CO_x , NO_x a pary organických zlúčenín, je v súčasnej dobe veľmi žiadaná a aktuálna. Z hľadiska princípu činnosti detekcie plynov je možné rozdeliť senzory plynu do nasledovných kategórií [1,2]:

- katalytické senzory
- elektrochemické senzory
- vodivostné senzory
- senzory plynov, ktoré využívajú na detekciu mechanický princíp, akustický princíp a optický princíp.

Plynovo-citlivé vrstvy používané v polovodivých senzoroch plynov sú oxidy kovov s vodivosťou typu n, medzi ktoré zaradíme SnO_2 , ZnO , WO_3 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 a ich rôzne modifikácie [3-8]. Na druhej strane, existuje menší počet polovodivých oxidov kovu, ktoré sa vyznačujú vodivosťou typu p. Medzi oxidy kovov typu p pre senzory plynov v súčasnosti patria tieto materiály: NiO, CuO, Cr_2O_3 a Co_3O_4 a Mn_3O_4 [3,9]. Najviac rozšírenými polovodivými senzormi plynov sú tie, ktoré obsahujú citlivú vrstvu z SnO_2 a ZnO s ich modifikáciami. V poslednom období sa čoraz viac stretávame s použitím ostatných kovových oxidov v senzoroch plynu, ktoré práve vylepšujú niektoré detekčné vlastnosti najviac používaných materiálov. V práci [3] bol prezentovaný počet vedeckých štúdií zaoberajúcich sa senzormi plynov s plynovo-citlivou vrstvou práve skúmaných oxidov kovov

typu n a p. Na obr. 1 je zobrazený percentuálny podiel jednotlivých oxidov kovu typu n a p použitých v senzoch plynu.



Obr. 1. Vedecké štúdie zaoberajúce sa n a p -typmi kovových oxidov pre senzory plynu [3].

Pri polovodivých senzoch plynov detekcia špecifických oxidačných a redukčných plynov je založená na zmenách vodivosti plynovo-citlivých materiálov najčastejšie pri teplotách od 100 do 600-700°C, pričom využívajú chemické reakcie na ich povrchu a v objeme tohto materiálu. Uvedené senzory plynu môžu pracovať aj pri izbovej teplote, avšak zvyčajne nebudú dosiahnuté také výsledky odozvy plynovo-citlivej vrstvy ako pri vyšších teplotách. Pre zlepšenie detekčných vlastností uvedených materiálov sa využíva povrchová modifikácia alebo sa používajú katalyzátory ako Au, Pt, Pd, Ag na celej ploche alebo v tvare malých ostrovčekov na povrchu [9,10]. Stechiometria pripravených oxidov kovu významne vplýva na elektrické a detekčné vlastnosti tenkých vrstiev [3]. Hrúbky pripravených tenkých vrstiev oxidov kovu sú v rozmedzí od desiatok nm po rádove μm v závislosti od použitia depozičnej techniky [3,5,7,11].

Všeobecne sa integrovaný tenkovrstvový polovodivý senzor plynu skladá zo substrátu najčastejšie Si a Al₂O₃, vyhrievacieho systému, systému na meranie teploty vo forme teplotných snímačov, funkčnej plynovo-citlivej vrstvy a kontaktov. Substrát je podkladový materiál pre jednotlivé vrstvy senzora plynu a je veľmi dôležité, aby bol elektricky izolačný a mechanicky pevný. Na dosiahnutie vyšších teplôt pri chemických reakciách testovaného plynu a plynovo-citlivého materiálu sa používa vyhrievač zabudovaný do štruktúry senzora plynov. Umiestnený je zvyčajne pod plynovo-citlivým materiálom oddeleným elektroizolačnou vrstvou. Vyhrievače pre senzory plynov fungujú na princípe premeny elektrickej energie na teplo-Joulov jav. Vyhrievací systém vo forme odporového materiálu zabezpečuje vyhriatie aktívnej vrstvy oxidu kovu na požadovanú pracovnú teplotu na jej povrchu, ktorá sa môže pohybovať od 100 do 500°C v závislosti na výbere aktívneho materiálu. Meranie teploty je žiaduce z hľadiska spätnej regulácie dosiahnutia požadovanej teploty vyhrievačom. Zvyčajne je teplota aktívnej vrstvy regulovaná samotným vyhrievacím elementom. Teplotné senzory sa môžu umiestniť na okraj navrhutej štruktúry a tým je možné kontrolovať pracovnú teplotu po celej ploche aktívnej vrstvy alebo na jej okrajoch. Kontaktná štruktúra je použitá na meranie a snímanie niekedy aj pomerne vysokého odporu citlivej vrstvy. Z tohto dôvodu je dôležité myslieť pri návrhu na vzdialenosť medzi jednotlivými elektródami.

Najpoužívanejšími materiálmi pre elektródy v senzoch plynu sú Pt a Au, pričom tieto materiály sú z chemického hľadiska inertné. Ďalej sa môžu použiť materiály ako Pd, Al, Ti, W, Cr priamo na kontakty alebo na adhézne vrstvy, prípadne na vytvorenie bariéry medzi jednotlivými materiálmi. Medzi najviac rozšírené technologické postupy prípravy elektród pre senzory plynu patrí naprašovanie a napařovanie, vďaka rýchlemu a pomerne jednoduchému spôsobu prípravy. V určitých prípadoch môže nastať interakcia medzi materiálom elektród a plynovo-citlivým materiálom, ak sú kontakty pripravené na povrchu aktívnej vrstvy, čo môže ovplyvniť odozvu senzora na testovaný plyn. Návrh senzora musí byť realizovaný tak, aby bol funkčný aj pri vyšších pracovných teplotách do 500°C. To spočíva v súbore mnohých faktorov ako napríklad: nízky príkon senzora, dobrá tepelná izolácia, mechanická pevnosť, výber správnych materiálov pre jednotlivé vrstvy mikrosenzora od substrátu až po plynovo-citlivú vrstvu.

3 Ciele dizertačnej práce

Téma dizertačnej práce vyplynula z poznatkov získaných zo štúdia dostupnej literatúry o vhodných tenkovrstvových materiáloch pre senzory plynov a s prihliadnutím na technologické vybavenie laboratórií sensoriky a mikrosystémovej techniky ako aj projektov riešených na Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU. Keďže výskum nových tenkých vrstiev na báze kovových oxidov prebieha na našom pracovisku už dlhšiu dobu a zároveň bolo získaných mnoho pôvodných vedeckých poznatkov, rozhodli sme sa, že predmetom dizertačnej práce budú tenké vrstvy NiO. Naša pozornosť sa sústredila na začlenenie takýchto tenkých vrstiev do miniatúrneho sensorického prvku. Hlavným cieľom dizertačnej práce bolo získať nové vedecké poznatky o príprave a vlastnostiach NiO vrstiev a ich použití v mikrosenzoroch plynu.

Preto jednotlivé ciele boli stanovené nasledovne:

- Navrhnuť a vytvoriť štruktúru vyhrievacích elementov pre senzory plynov umiestnených na objemovom a mikromechanicky tvarovanom substráte.
- Zistiť vplyv geometrických rozmerov mikrovyhrievacích elementov umiestnených na mikromechanických štruktúrach na ich elektrické, elektroteplotné a tepelno-mechanické vlastnosti pomocou FEM simulácií.
- Podieľať sa na experimentálnej príprave, optimalizácii a testovaní vyhrievacích elementov a mikrosenzorov plynu (návrh fotolitografických masiek, vypracovanie postupov testovania vlastností počas experimentov, merania na čipe).
- Charakterizovať elektrické a teplotné parametre vyhrievacích elementov na objemovom a mikrotvarovanom substráte.
- Analyzovať vplyv hrúbky NiO vrstiev na štruktúrne, morfológické, optické a elektrické vlastnosti a nájsť vzájomné korelácie medzi zistenými vlastnosťami.
- Preskúmať detekčné vlastnosti NiO senzorov na oboch typoch substrátov pri rôznych pracovných teplotách a minimálnych koncentráciách vodíka, pár etanolu, toluénu, acetónu a stanoviť optimálne parametre prípravy senzorov plynov.

Zároveň bolo potrebné uskutočniť nasledovné podporné technické úlohy:

- Navrhnuť a vybudovať meracie pracovisko na kalibráciu a testovanie senzorov plynov.
- Štandardizovať metodiku pre vyvíjanie pár organických zlúčenín v laboratórnych podmienkach pre testovanie senzorov plynov.

4 Experimentálna časť

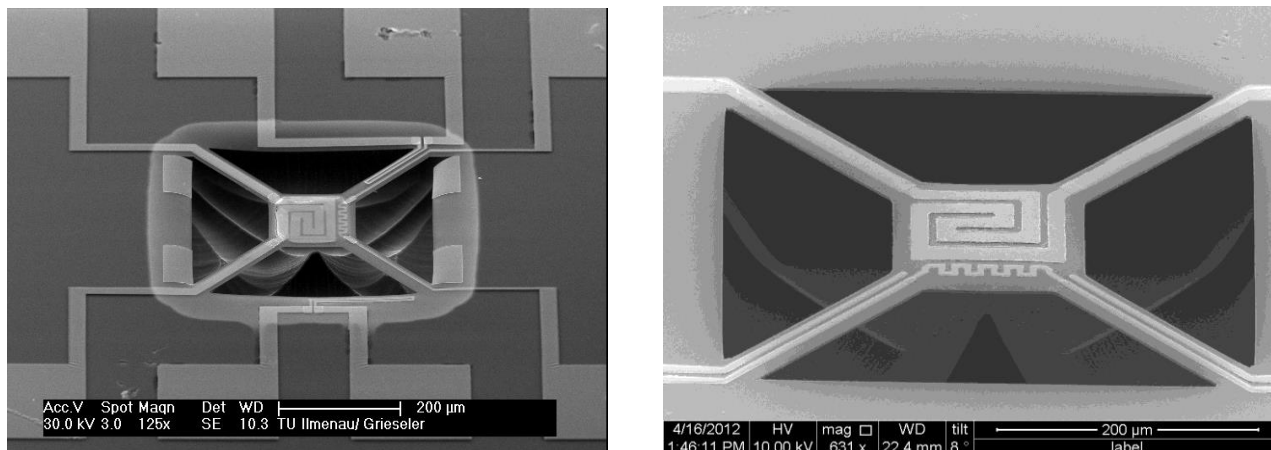
4.1 Vyhrievače na Al₂O₃ substráte

Nosným prvkom Pt vyhrievačov bol obojstranne leštený jemnozrný Al₂O₃ substrát 250 μm hrubý. Pre tvarovanie základných motívov bolo použité jednosmerné magnetronové naprašovanie a technika lift-off. Boli navrhnuté 2 negatívne fotolitografické masky pre výrobu Pt vyhrievačov. Návrh a výroba Pt vyhrievača na Al₂O₃ substráte pozostávala z vyhrievacieho meandra a zhrubnutých kontaktných plôch pre spoľahlivé kontaktovanie prírodných vodičov. Celý vyhrievač bol umiestnený na čipe s rozmermi 3,1×4,3 mm², preto bol navrhnutý tak, aby aktívna plocha vyhrievacieho vodiča bola čo najväčšia za predpokladu dosiahnutia rovnomernej prúdovej hustoty. Naprášená Pt vrstva tvoriaca vyhrievací element bola žíhaná v keramickej peci na vzduchu pri teplote 1000°C počas 1 hod. Boli zvolené 3 hrúbky Pt vyhrievacieho meandra 300, 450 a 600 nm kontrolované časom depozície Pt.

4.2 Pt mikrovyhrievač na polyimidovej membráne

Pre výrobu Pt mikrovyhrievača pomocou objemového mikrotvarovania boli navrhnuté fotolitografické masky. Pomocou fotolitografických masiek, magnetronového naprašovania a

základných techník objemového tvarovania substrátu a polyimidovej vrstvy bol pripravený Pt vyhrievač na zavesenej membráne. Bolo uskutočnené podepozičné žihanie Pt vrstvy na polyimidovej membráne v trubici z kremenného skla pri teplote 400°C po dobu 1 hod v dusíkovej atmosfére z dôvodu stabilizácie parametrov pripravených tenkých vrstiev. Kritickým krokom v procese výroby podleptanej mikroštruktúry je práve proces vytvorenia zavesenej PI membrány na 4 mikromostíkoch. Využitím reaktívneho iónového leptania Si a polyimidu iba z prednej strany sa docieli konečný tvar mikroštruktúry (obr. 2).



Obr. 2. Snímky z rastrovacieho elektrónového mikroskopu vyrobených Pt mikrovyhrievačov na podleptanej polyimidovej membráne.

4.3 Príprava naprašovaných NiO tenkých vrstiev pre detekciu plynov

NiO tenké vrstvy boli pripravené jednosmerným reaktívnym magnetronovým naprašovaním z niklového terča (3^o; 99,99% čistoty) v reaktívnej atmosfére plynov kyslíka a argónu. Prietok oboch plynov bol riadený prietokometrami. Za účelom elektrickej a fyzikálnej charakterizácie pripravených NiO tenkých vrstiev boli tieto vrstvy deponované na rôzne typy substrátov:

- jednostranne leštený 250 µm hrubý Al₂O₃,
- monokryštalická podložka chloridu draselného (KCl),
- sklenený substrát Corning 1737,
- Si substrát (360 µm)+polyimid (3 µm)

Vzorky substrátov pre prípravu NiO boli udržiavané v naprašovacom zariadení B 55 počas depozície pri izbovej teplote a vzdialené od naprašovacieho terča približne 8 – 10 cm. Použitý naprašovací výkon Ni terča bol 600 W. Obsah kyslíka v pracovnej zmesi bol pri všetkých procesoch konštantný a dosahoval hodnotu približne 30%. Pracovný tlak v naprašovacej komore bol udržiavaný na hodnote 0,6 Pa piezokeramickým ventilom so spätnou väzbou cez vákuometer [12]. Deponované hrúbky NiO dosahovali hodnoty 50 a 100 nm pre vybrané substráty a boli kontrolované časom depozície. Za účelom stabilizácie mikroštruktúry vrstiev bolo uskutočnené podepozičné žihanie pri teplote 500°C počas 2 hodín v dusíkovej atmosfére naprašovaných NiO tenkých vrstiev pre všetky typy substrátov okrem PI. Pre NiO vrstvy na Si substráte bola znížená teplota žihania na hodnotu 400°C podľa odporúčania výrobcu polyimidu použitého pre membránu NiO mikrosenzora [13,14].

4.4 Metódy zisťovania vlastností tenkých vrstiev

Štruktúrna analýza

Röntgenová difrakcia - Metóda Röntgenovej difrakcie (XRD) bola použitá na zistenie mikroštruktúry vzoriek NiO.

Transmisná elektrónová mikroskopia - Štruktúra deponovaných a žihaných tenkých vrstiev NiO bola pozorovaná pomocou transmisného elektrónového mikroskopu. Pre identifikáciu kryštalografických rovín v štruktúre meranej vzorky bola použitá selekčná elektrónová difrakcia (SAED). Zobrazenie

štruktúry meraných vzoriek vo vysokom rozlíšení bolo pozorované pomocou vysokorozlišovacej TEM (HRTEM).

Povrchová morfológia

Povrchová morfológia žíhaných tenkých vrstiev NiO bola skúmaná pozorovaním sekundárnych elektrónov pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu. Drsnosť povrchu NiO tenkých vrstiev na sklenenom substráte corning 1737 bola skúmaná pomocou silového atómového mikroskopu.

Analýza väzieb na povrchu (XPS)

Metóda Röntgenovej fotoelektrónovej spektroskopie (XPS) bola použitá na vyhodnotenie prítomnosti jednotlivých chemických prvkov, ale aj ich väzieb na pripravených NiO vrstvách.

Optická charakterizácia

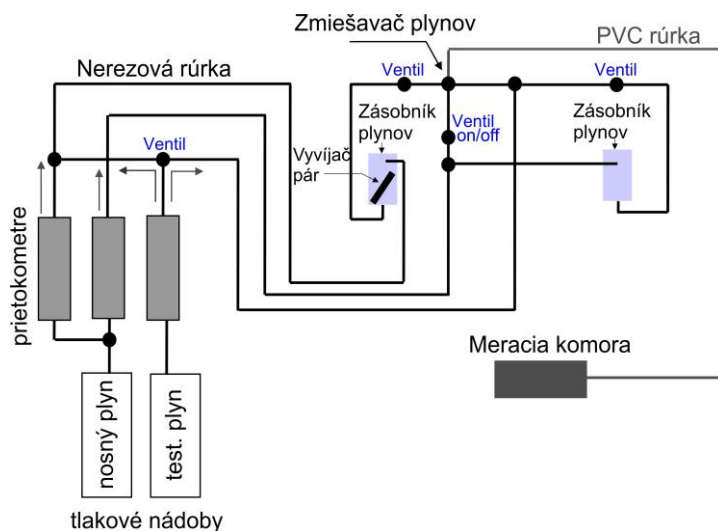
Bola uskutočnená optická charakterizácia skúmaných materiálov NiO, za účelom zistenia parametrov šírky zakázaného pásma E_g , optickej priepustnosti T a absorpčného koeficientu α . Štúdium optických vlastností NiO tenkých vrstiev bolo uskutočnené pomocou merania optickej priepustnosti (transmitancie) pripravených vrstiev na sklenenom substráte corning 1737 a následne prepočtom jednotlivých parametrov.

Elektrická charakterizácia

Pre prvotnú charakterizáciu odporu deponovaných a žíhaných NiO vrstiev bol použitý multimeter Agilent 34410A. Plošný odpor NiO vzoriek bol určený pomocou Van der Pauw metódy použitím 4 meracích hrotov, multimetra Agilent 34410A a zdroja napätia/prúdu Agilent B2902A. Pohyblivosť a koncentrácia nosičov náboja boli vypočítané na základe dosiahnutých výsledkov získaných pomocou Hallových meraní v magnetickom poli.

Meranie elektrickej odozvy senzorov na testované plyny

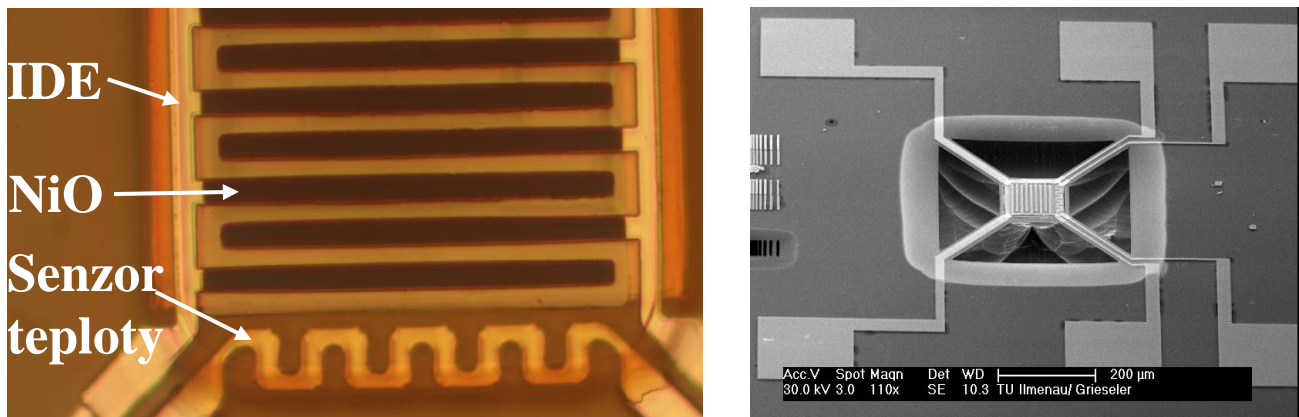
Elektrická odozva senzora plynov s citlivou vrstvou NiO bola meraná v laboratórnych podmienkach na vodík (H_2) a pary organických rozpúšťadiel (etanol, acetón a toluén). Meranie odozvy senzora plynu prebiehalo na päťici umiestnenej v meracej komore alebo nakontaktovaním sensorového prvku pomocou vyvedených vodičov. Schéma vybudovaného meracieho pracoviska na kalibráciu plynov je na obr. 3.



Obr. 3. Schéma pracoviska na prípravu nízkych koncentrácií plynov a pár.

4.5 Technológia prípravy NiO mikrosenzora plynov na polyimidovej membráne

Senzor plynov mal 8 technologických úrovní. Spoločné technologické postupy výroby takéhoto mikrosenzora boli totožné s výrobou Pt mikrovyhrievača na polyimidovej membráne. Na pasivovaný Pt mikrovyhrievač na polyimide a Si substráte boli vytvorené interdigitálne elektródy, prírodné vodiče a plynovo-citlivá vrstva NiO. Potom sa celá štruktúra podleptala izotropným reaktívnym iónovým leptaním iba z prednej strany. Na obr.4 sú snímky z optického mikroskopu a SEM vyrobeného NiO mikrosenzora plynov.



Obr. 4. Snímka zo SEM vytvoreného NiO senzora plynov na zavesenej PI membráne spolu s detailom naprášenej plynovo-citlivej vrstvy NiO (vľavo).

5 Zhrnutie nových poznatkov a prínosov dizertačnej práce

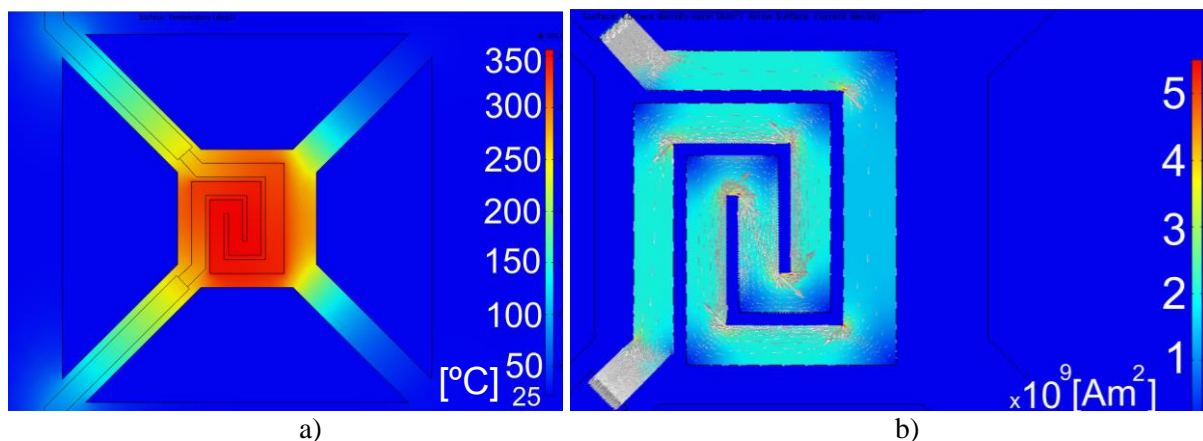
5.1 Simulácia mikrotvarovaných vyhrievacích elementov pre senzory plynov

5.1.1 Simulácia elektrických a elektroteplotných parametrov

Táto časť práce sa venuje simuláciám elektro-fyzikálnych parametrov Pt mikrovyhrievačov na PI membráne, ktoré doposiaľ neboli realizované v dostupnej literatúre s použitím polyimidu ako nosného materiálu pre mikrovyhrievač. Sledovanými elektrickými a elektroteplotnými parametrami boli prúdová hustota vo vyhrievacom vodiči, dodávaný elektrický príkon, teplotný gradient a rozloženie teploty na polyimidovej membráne.

Vplyv veľkosti polyimidovej membrány

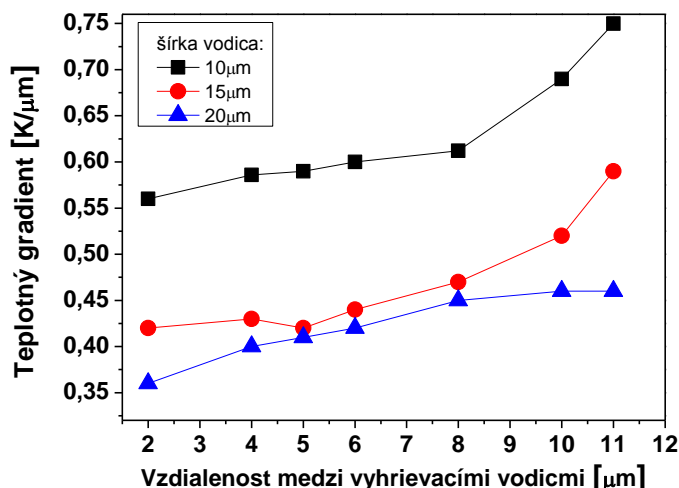
Lepšia teplotná distribúcia na polyimidovej membráne v porovnaní s veľkosťou membrány $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ bola dosiahnutá zväčšením membrány na rozmery $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ (obr. 5a). Zvolená vhodná šírka vyhrievacieho vodiča bola $15 \mu\text{m}$ a priestor medzi týmito vyhrievacími vodičmi bol $5 \mu\text{m}$. Požadovaná pracovná teplota 350°C bola dosiahnutá v strede tohto Pt mikrovyhrievača s plochou $80 \times 120 \mu\text{m}^2$. Vstupná časť Pt mikrovyhrievača (vyhrievací vodič) dlhá $125 \mu\text{m}$ ako aj výstupná časť mikrovyhrievača dlhá $85 \mu\text{m}$ dosahovala teplotu v rozmedzí od 295°C do 335°C . Teplotný gradient na povrchu membrány vypočítaný v simulačnom programe dosahuje hodnotu $0,42 \text{ K}/\mu\text{m}$. Dodávaný elektrický príkon do Pt mikrovyhrievača bol $33,5 \text{ mW}$ pre $150 \mu\text{m}$ širokú membránu a požadovanú pracovnú teplotu. Rozloženie prúdovej hustoty vyhrievacieho vodiča je zobrazené na obr. 5b pre pracovnú teplotu 350°C . Maximálna hodnota prúdovej hustoty pre tento návrh mikrovyhrievača bola približne $4,15 \times 10^9 \text{ Am}^{-2}$.



Obr. 5. Výsledok simulácie MKP a) teplotnej distribúcie, b) prúdovej hustoty, pre Pt mikrovyhrievač na polyimidovej membráne s plochou $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ pre pracovnú teplotu 350°C . Pomer vyhrievacieho vodiča a priestor medzi ním bol $15/5 \mu\text{m}$. $P_{\text{in}}=33,5 \text{ mW}$.

Vplyv pomeru šírky vyhrievacieho vodiča a vzdialenosti medzi ním

Pomer vyhrievacieho vodiča ovplyvňuje najmä teplotný gradient a tým aj homogénnosť distribúcie tepla na povrchu Pt mikrovyhrievača. Pre podrobnejšiu analýzu teplotnej distribúcie bola zvolená polyimidová membrána s veľkosťou $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ hrubá $3 \mu\text{m}$ z hľadiska jej vhodných rozmerov a dosiahnutých výsledkov. Výsledky vypočítaného teplotného gradientu na povrchu membrány pre všetky uvažované návrhy pomeru vyhrievacieho vodiča sú zobrazené na obr. 6. Zväčšenie dodávaného príkonu do Pt mikrovyhrievača dosahovalo hodnotu približne $6,8 \text{ mW}$ pre nárast pomeru vyhrievacieho vodiča z $10/5 \mu\text{m}$ na $20/5 \mu\text{m}$. Z obr. 6 je zrejmé, že teplotný gradient na polyimidovej membráne približne lineárne rastie so zväčšovaním vzdialenosti medzi vyhrievacími vodičmi po kritickú hodnotu $8 \mu\text{m}$ pre všetky uvažované šírky vyhrievacieho vodiča. Ak je vzdialenosť medzi vyhrievacími vodičmi väčšia ako $8 \mu\text{m}$ závislosť teplotného gradientu od šírky vyhrievacieho vodiča je nelineárna.



Obr. 6. Vypočítaný teplotný gradient dosiahnutý na povrchu polyimidovej membrány pre rôzne návrhy Pt mikrovyhrievača pre jednotnú veľkosť membrány $150 \times 150 \mu\text{m}^2$.

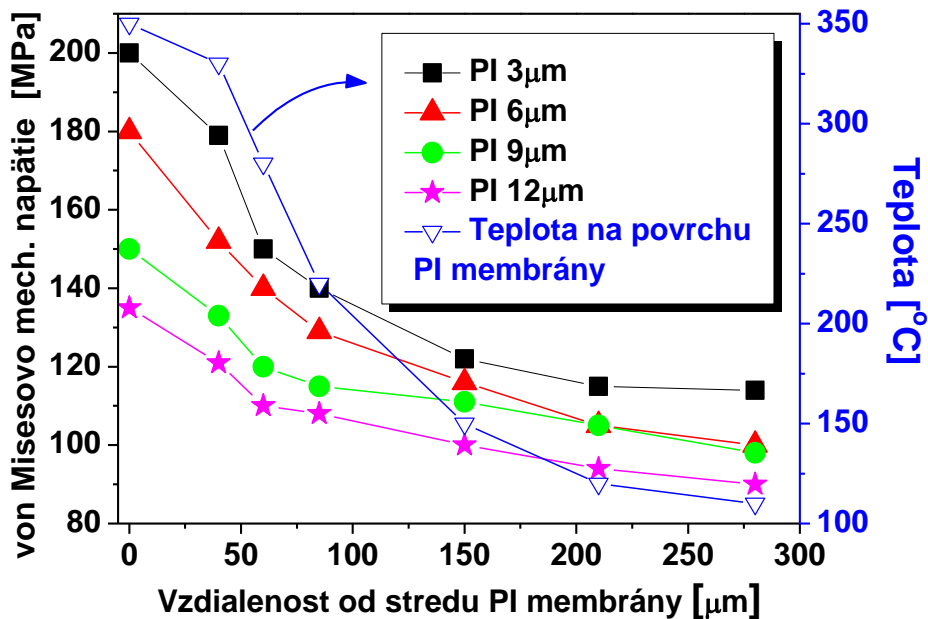
5.1.2 Tepelno-mechanické simulácie Pt mikrovyhrievačov na polyimidovej membráne

Táto časť práce sa bližšie venuje tepelno-mechanickým simuláciám a výpočtom navrhovaných mikrovyhrievačov na polyimidovej membráne a Si ako nosného substrátu. Zvolená veľkosť membrány je $150 \times 150 \mu\text{m}^2$. Pre uvedené simulácie a výpočty bol zvolený pomer vyhrievacieho vodiča $15/5 \mu\text{m}$, ktorý spĺňa nami požadované kritériá.

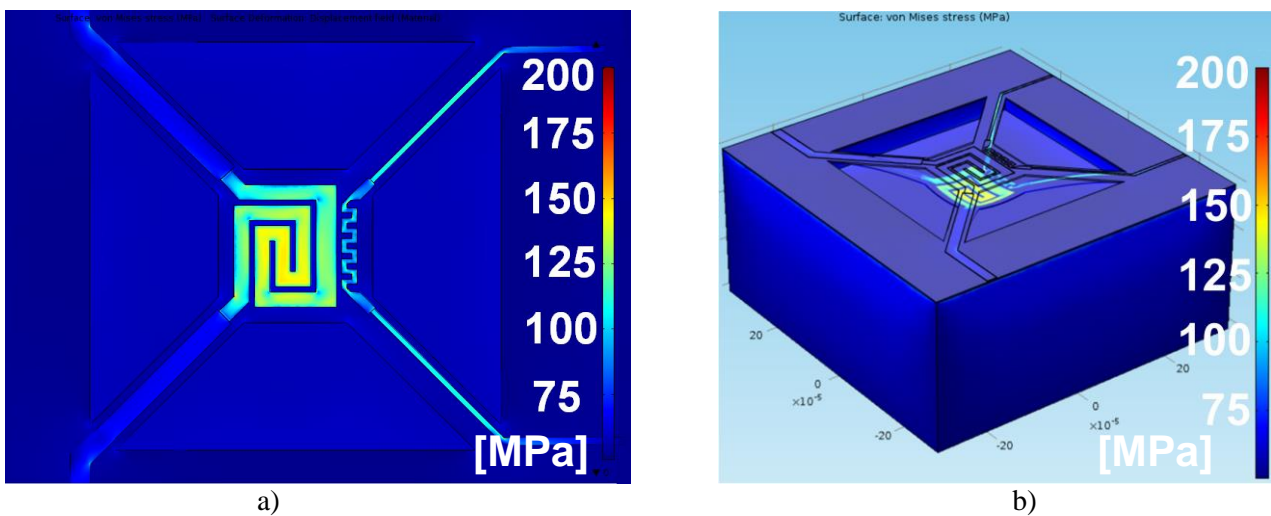
Vplyv hrúbky polyimidovej membrány

Obr. 7 zobrazuje vypočítané von Misesovo mechanické napätie na vybraných miestach v štruktúre Pt mikrovyhrievačov a laterálnu distribúciu tepla od stredu polyimidovej membrány k Si substrátu, pre hrúbky polyimidovej vrstvy od 3 do $12 \mu\text{m}$. Pri zväčšovaní hrúbky polyimidovej vrstvy štvornásobne je pozorované zníženie mechanického napätia približne o 30% . Toto prináša so sebou aj 2 hlavné nevýhody a to najmä zvýšenie odvodu tepla a tým aj dodávaného elektrického príkonu do mikrovyhrievača približne o 25% ($P_{\text{in}}=42 \text{ mW}$ pre $12 \mu\text{m}$ hrubú polyimidovú membránu). Na obr. 7 je zobrazená teplotná distribúcia na $3 \mu\text{m}$ tenkej membráne modrým symbolom s narastajúcou vzdialenosťou od stredu membrány k nepodleptanej časti polyimidovej vrstvy. Teplotná distribúcia ďalších membrán s väčšou hrúbkou mala podobný charakter ako s $3 \mu\text{m}$ hrubou polyimidovou vrstvou. Odchýlka teplotnej distribúcie pri $6, 9$ a $12 \mu\text{m}$ hrubej polyimidovej membráne bola maximálne do 9% . Na obr. 8a-b je zobrazený výsledok tepelno-mechanickej simulácie Pt mikrovyhrievača na $3 \mu\text{m}$ polyimidovej membráne pre teplotu 350°C . Z uvedenej obrázky je vidieť, že dochádza k elastickej deformácii mikrovyhrievača na zavesenej PI membráne pri vyhriatí na teplotu 350°C . Hodnoty von Misesovho mechanického napätia v štruktúrach Pt mikrovyhrievača dosahovali hodnoty pod 200 MPa pri pracovnej teplote 350°C . Na základe týchto poznatkov je možné konštatovať, že vybraná hrúbka

tenkej dielektrickej membrány je najmenšia 3 μm z uvažovaných hrúbok a mala by spĺňať požiadavky mechanickej odolnosti vyrobenej štruktúry a tiež aj požadovaného nízkeho odvodu tepla z aktívnej oblasti mikrovyhrievača.



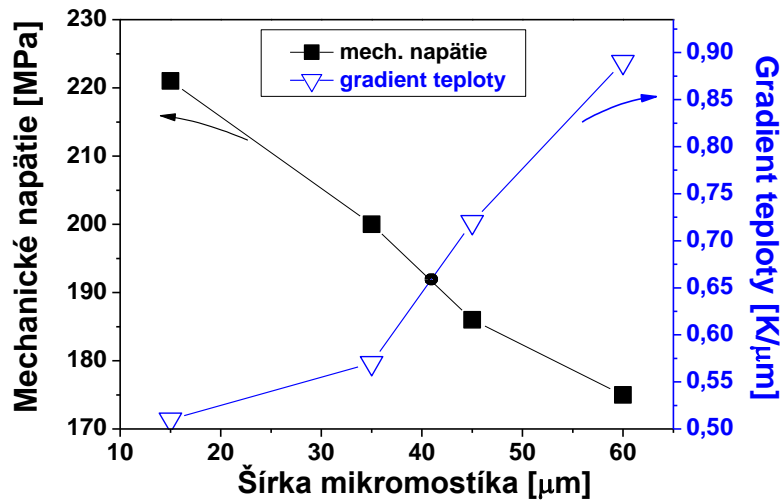
Obr. 7. Von Misesove mechanické napätie na charakteristických miestach v štruktúre Pt mikrovyhrievača v závislosti od hrúbky polyimidovej membrány a teplotná distribúcia na membráne.



Obr. 8. Zobrazenie výsledku tepelno-mechanickej analýzy Pt mikrovyhrievača na 3 μm hrubej PI membráne ($150 \times 150 \mu\text{m}^2$) pre teplotu 350°C , a) pohľad zvrchu, b) 3D pohľad.

Vplyv šírky mikromostíkov polyimidovej membrány

Pre dosiahnutie nižších hodnôt mechanického napätia a zlepšenie teplotného gradientu v štruktúrach mikrovyhrievacích elementov boli modelované rôzne modifikácie šírky mikromostíkov, ktoré spájajú polyimidovú membránu s Si substrátom. Obr. 9 zobrazuje vypočítané hodnoty mechanického napätia v mieste spojenia membrány s mikromostíkom, vypočítaný teplotný gradient pre rôzne hodnoty šírky mikromostíkov. S narastajúcou hodnotou šírky mikromostíkov bol pozorovaný pokles hodnoty mechanického napätia v štruktúre. Hodnota teplotného gradientu na povrchu membrány mala rastúcu tendenciu so zväčšujúcou sa šírkou mikromostíkov, čo zrejme súvisí s väčším odvodom tepla cez širšie mikromostíky. Podľa obr. 9 teoreticky najvhodnejšie rozmery pre výrobu zavesenej polyimidovej membrány s ohľadom na spotrebu a teplotný gradient sú dané priesečníkom hodnôt mechanického napätia a teplotného gradientu. Ideálna šírka mikromostíka je 39 μm , kde tolerancia kvôli nepresnosti výpočtu bola zvolená na hodnotu $\pm 5 \mu\text{m}$.

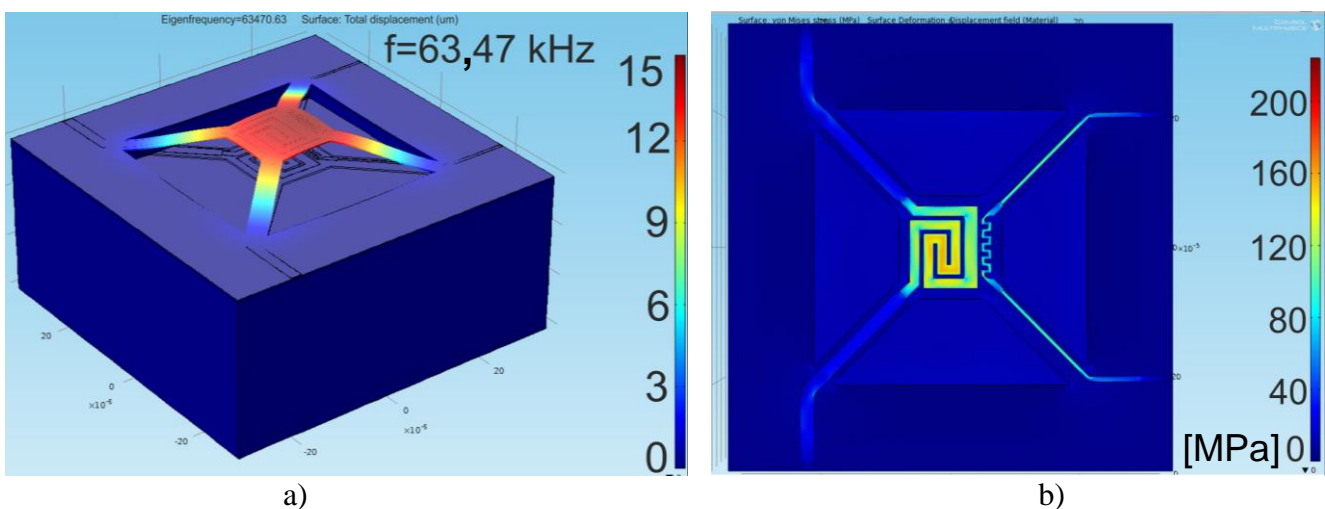


Obr. 9. Vypočítané mechanické napätie v strede polyimidovej membrány a vypočítaný gradient teploty na povrchu membrány (modrým symbolom) pre rôzne návrhy veľkosti mikromostíkov.

5.1.3 Analýza vibračných módov polyimidovej membrány a tepelno-mechanické simulácie

Z predchádzajúcich uvedených tepelno-mechanických analýz bol zvolený na skúmanie vibračných módov Pt mikrovyhrievač umiestnený na $3 \mu\text{m}$ PI membráne s veľkosťou $150 \times 150 \mu\text{m}^2$, pomer vyhrievacieho vodiča $15/5 \mu\text{m}$ a šírka mikromostíkov bola $35 \mu\text{m}$. Analýzou vibračných módov v štruktúre MEMS je možné získať hodnotu počiatočného mechanického napätia. Táto analýza je zameraná na vyšetrovanie vlastných frekvencií PI membrány. Pre podrobnejšie štúdium týchto vibračných módov bolo vybraných prvých 6 módov, pričom vyššie rezonančné módy nebudú v tejto analýze uvažované. Z vibračných meraní vyrobenej štruktúry Pt mikrovyhrievača na polyimidovej membráne bola určená na laserovom dopplerovskom vibrometri (LDV) vlastná frekvencia membrány pre 1. mód na hodnotu $63,5 \text{ kHz}$. Iteračnou metódou bolo zistené mechanické napätie v štruktúre polyimidovej membrány na hodnotu 147 MPa pre vlastnú frekvenciu 1. módu $f=63,5 \text{ kHz}$. Výsledok 1. módu mechanických vibrácií je zobrazený na obr. 10a. Vlastné frekvencie mechanicky predpätej polyimidovej membrány pre prvých 6 módov sú v rozsahu od $63,5 \text{ kHz}$ do 210 kHz .

Na základe vibračno-mechanickej analýzy boli spätne vypočítané tepelno-mechanické vlastnosti navrhnutej štruktúry Pt mikrovyhrievača pre pracovnú teplotu 350°C (obr. 10b). Typické hodnoty von Misesovho mechanického napätia podľa miesta v štruktúre mikrovyhrievača sú v rozsahu hodnôt $35\text{--}131 \text{ MPa}$.

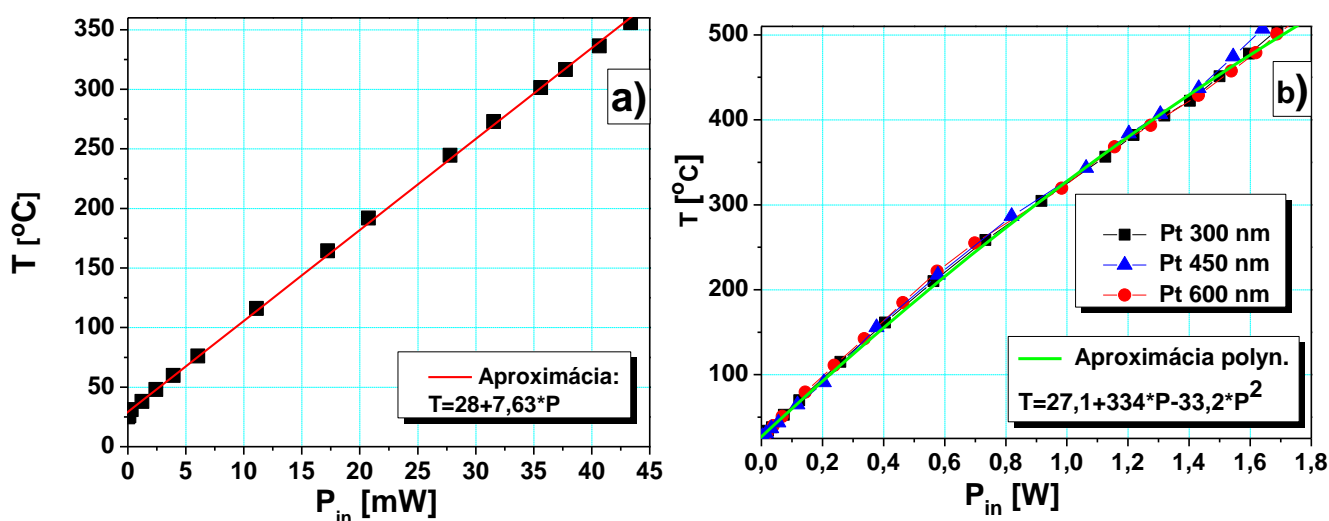


Obr. 10. a) Vypočítaná vlastná frekvencia pre 1. mód mechanicky predpätej mikroštruktúry Pt mikrovyhrievača. b) Vypočítané mechanické napätie v štruktúre mikrovyhrievača pre pracovnú teplotu 350°C s predpätou štruktúrou (147 MPa pri 25°C).

5.2 Charakterizácia Pt mikrovhrievačov

Hodnota TKR Pt vrstvy pre mikrovhrievač pripravený na dielektrickej vrstve polyimidu dosahuje priemernú hodnotu iba 1650 ppm/K a 3300 ppm/K na Al_2O_3 substráte. Tento značný rozdiel od nominálnej hodnoty TKR platiny (3850 ppm/K^{-1}) [15] je zapríčinený predovšetkým faktom, že sa jedná o tenkú vrstvu Pt $\sim 250 \text{ nm}$. Vrstva platiny pripravená jednosmerným magnetronovým naprašovaním je náchylná na zmenu hodnoty TKR a ovplyvnená nasledujúcimi faktormi v procese prípravy: čistota používaného terča, vákuové prostredie počas depozície, čistota použitého pracovného plynu, kvalita a typ spracovávaného substrátu (v našom prípade Si s $3 \mu\text{m}$ vrstvou polyimidu), tvarovanie Pt vrstvy - proces lift-off, teplota podepozičného žihania (400°C).

Na obr. 11 sú zobrazené teplotno-príkonové charakteristiky Pt vyhrievačov na zavesenej polyimidovej membráne a objemovom Al_2O_3 substráte. Uvedená charakteristika pre Pt mikrovhrievač na zavesenej polyimidovej membráne je približne lineárna a môže byť aproximovaná polynómom prvého stupňa, ktorá je uvedená na obr. 11a. Pre dosiahnutie maximálnej teploty 350°C mikrovhrievača na polyimidovej membráne je potrebný dodávaný príkon iba $42,5 \text{ mW}$ v porovnaní s vyhrievačmi na Al_2O_3 substráte približne $1,13 \text{ W}$. Pt vyhrievače pripravené na objemovom Al_2O_3 majú takmer zhodný priebeh teplotno-príkonových charakteristík v celom meranom rozsahu pre všetky 3 hrúbky Pt vrstvy. Je ich však možné aproximovať polynómom 2. stupňa. Kvôli prehľadnosti vypočítaných teplotno-príkonových charakteristík je vo výslednom grafe zobrazený iba jeden aproximovaný polynóm, pomocou ktorého je možné približne určiť požadované parametre pre všetky 3 hrúbky Pt vyhrievačov (obr. 11b). Pri skúmaní teplotno-príkonových charakteristík Pt vyhrievačov na Al_2O_3 substráte je rozdiel dodávaného príkonu medzi jednotlivými vyhrievačmi rôznej hrúbky minimálny pri dosiahnutí požadovanej teploty. Pt vyhrievače majú dodávaný príkon pre dosiahnutie teploty 500°C nasledujúci: $1,68 \text{ W}$ (300 nm); $1,62 \text{ W}$ (450 nm) a $1,73 \text{ W}$ (600 nm). Elektrický príkon vyhrievačov na objemových štruktúrach mnohonásobne prevyšuje príkon mikrovhrievača na mikrotvarovanej PI membráne. Je to predovšetkým spôsobené plochou vyhrievačov, typom a hrúbkou substrátu a najmä jeho tepelnou izoláciou. Keďže plochy vyhrievačov sú odlišné, je vhodné porovnať parameter výkonovej hustoty pri stanovenej teplote. Výkonová hustota Pt vyhrievača na PI membráne bola $43,86 \times 10^{-7} \text{ W}/\mu\text{m}^2$ a $2,22 \times 10^{-7} \text{ W}/\mu\text{m}^2$ na objemovom Al_2O_3 substráte pre stanovenú teplotu 350°C . Pre Pt mikrovhrievač na polyimidovej membráne bola dosiahnutá výkonová hustota približne 20 krát väčšia. Z tohto dôvodu sú aj náročnejšie požiadavky na celkovú stabilitu požadovaných parametrov Pt mikrovhrievača na membráne z hľadiska vyššej výkonovej hustoty.

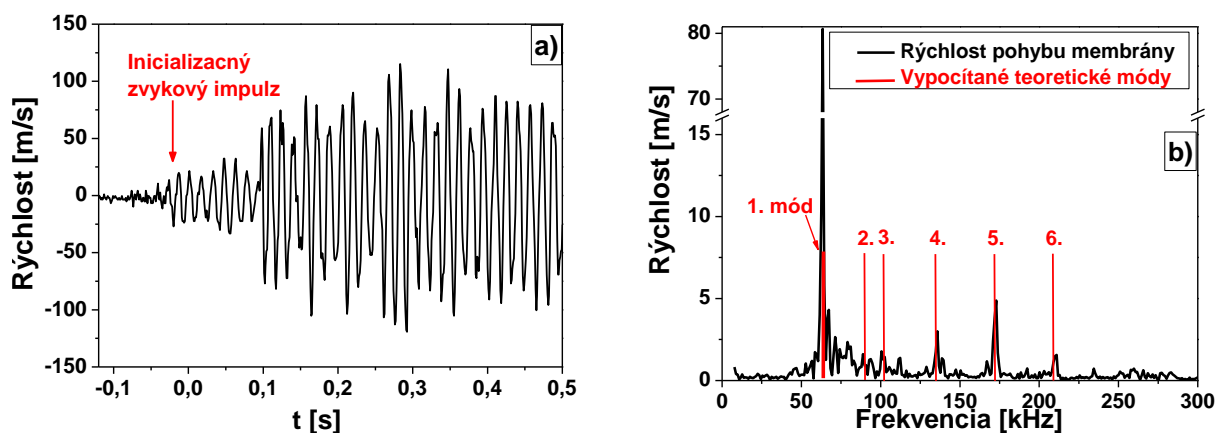


Obr. 11. Teplotno-príkonové charakteristiky Pt mikrovhrievačov na a) mikrotvarovanej polyimidovej membráne, b) na objemovom Al_2O_3 substráte.

V snahe preskúmať vlastnosti Pt vyhrievačov v prechodovom stave, boli tieto vyhrievače podrobené analýze merania časovej konštanty ustálenia hodnoty požadovanej teploty (TTC). Pre Pt

mikrovyhrievač na PI membráne bol dosiahnutý čas vyhriatia 1,8 ms z 25°C na maximálnu teplotu 350°C. Z nameraných hodnôt TTC pre Pt vyhrievače na Al₂O₃ substráte bolo zistené, že hrúbka Pt vrstvy má zanedbateľný vplyv na dobu nábehu a čas ustálenia sa mení minimálne pre vyšetrovaný rozsah hrúbok Pt vrstvy. Čas vyhriatia pre Pt vyhrievací element na Al₂O₃ substráte bol približne 10–12 ms pre dosiahnutie teploty 500°C. Nábeh pracovnej teploty na prednej strane Al₂O₃ substrátu bude však dlhší, keďže Pt vyhrievač je umiestnený zo zadnej strany. Tento čas je úmerný tepelným vlastnostiam Al₂O₃ substrátu. Hodnota TTC však vyjadruje čas dosiahnutia teploty iba vo vyhrievacom elemente z Pt vrstvy. Pre použitie je však praktickejšie poznať dobu potrebnú na ustálenie teploty v celom vyhrievacom prvku pre neskoršie použitie. Táto časová hodnota pre skúmané vyhrievače dosahovala hodnoty vo vyšetrovanom rozsahu teplôt od jednotiek do desiatok sekúnd v závislosti od požadovanej pracovnej teploty, nominálneho odporu vyhrievača, pretekajúceho prúdu a okolitého prostredia (teplota a prúdenie vzduchu), ktoré môže ochladzovať vyhrievač. Ustálenie hodnoty teploty Pt vyhrievačov je možné analyzovať aj pozorovaním ustálenia požadovaných hodnôt pripojeného napätia a pretekajúceho prúdu.

Navrhnutý Pt mikrovyhrievač na polyimidovej membráne je komplikovaná štruktúra obsahujúca rôzne materiály, ktoré majú odlišné tepelno-mechanické vlastnosti. Na obr. 12a je zobrazená rýchlosť oscilácií polyimidovej membrány spolu s naznačeným inicializačným zvukovým impulzom zmeraná pomocou laserového dopplerovského vibrometra. Vibrácie membrány sú harmonické, pričom sú superponované vyššími módmí. Frekvenčné spektrum oscilácií zložitého dynamického pohybu je možné pomocou FFT transformácie rozložiť na jednotlivé frekvencie zodpovedajúce vlastným frekvenciám jednotlivých rezonančných módov membrány. Obr. 12b zobrazuje frekvenčné spektrum vibrácií v strede polyimidovej membrány pri izbovej teplote. Frekvencia prvého módu oscilácií bola určená na hodnotu 63,47 KHz. Vypočítaná maximálna amplitúda oscilácií bola 4,24 μm (T=25°C). Vyšetrovanie vibračných módov stredu polyimidovej membrány prebiehalo aj pri zvýšenej teplote 80 a 120°C, kde bol zistený posuv vlastnej frekvencie pre 1. mód $f=58,6$ kHz (T=80°C) a $f=52,7$ kHz (T=120°C).



Obr. 12. a) Priebeh mechanických oscilácií na polyimidovej membráne pri izbovej teplote vybudených zvukovým impulzom v čase $t=0$ s. b) Frekvenčné spektrum oscilácií polyimidovej membrány pri izbovej teplote.

5.3 Charakterizácia naprašovaných NiO tenkých vrstiev pre senzory plynov

5.3.1 Štruktúrna analýza

Röntgenová difrakcia

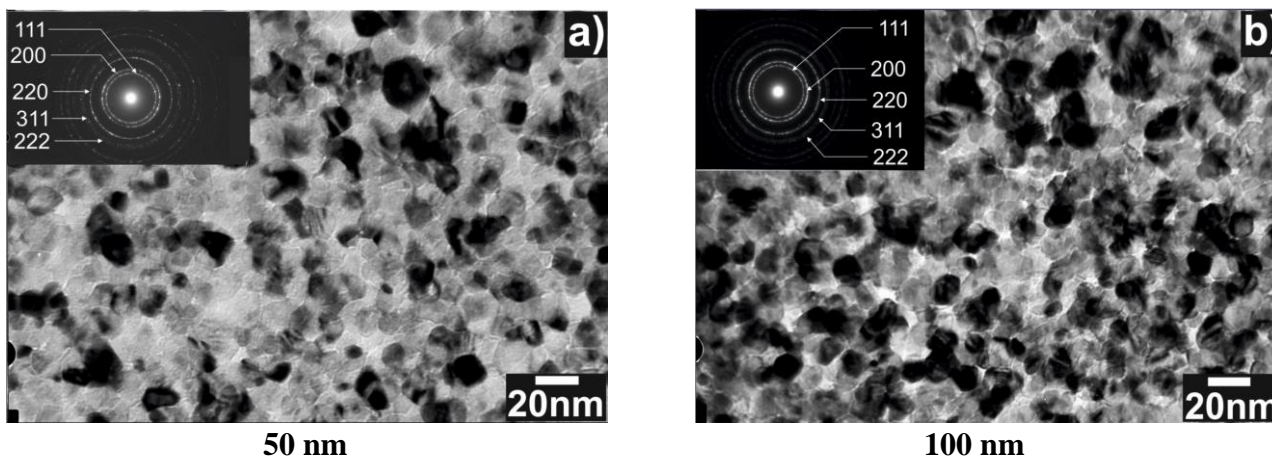
NiO vrstvy po vyžíhaní pri teplote 500°C počas 2 hod. v N₂ sa vyznačovali polykrýštalickou štruktúrou s kubickou plošne centrovanou mriežkou. V XRD difraktograme žíhaných NiO vrstiev boli identifikované difrakčné maximá pochádzajúce od mriežkových rovín (111), (200), (220), (311) a (222) získané z databázy PDF č. 4-835. Najväčšiu intenzitu mal difrakčný pík od kryštalografickej roviny (111) a (220). Difrakčný pík NiO materiálu pochádzajúci z kryštalografickej roviny (111) pri uhle

$2\theta=37,2^\circ$ bol blízko difrakčného maxima od Al_2O_3 substrátu omnoho väčšej intenzity a preto bol menej zreteľne identifikovateľný.

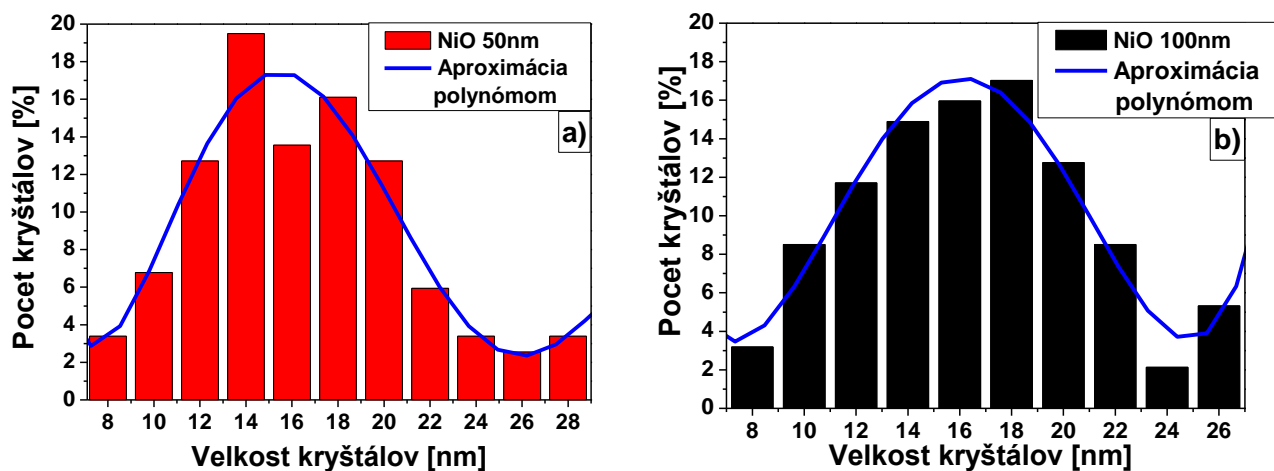
Transmisná elektrónová mikroskopia

Fázové zloženie žíhaných vrstiev NiO bolo potvrdené pomocou selekčnej elektrónovej difrakcie (SAED). SAED obraz vložený do obr. 13a-b pozostáva z koncentrických kružníc prislúchajúcich jednotlivým kryštalografickým rovinám, čo je charakteristické pre polykryštalické materiály. Toto indikuje polykryštalickú fázu skúmaného materiálu s vysokou kryštalinitou difraktovaných zrn. Z porovnania teoretických a nameraných medzirovinných vzdialeností pre jednotlivé kryštalografické roviny je možné konštatovať, že pozorovaný materiál je NiO.

Z TEM obrázkov NiO vrstiev bol zistený vplyv žíhania na veľkosť kryštálov formujúcich vrstvu NiO v rozsahu 8÷28 nm pre 50 nm tenkú vrstvu NiO a pre hrúbku 100 nm bola veľkosť pozorovaných NiO kryštálov od 7 do 26 nm. Na obr. 14 je histogram zobrazujúci počet NiO kryštálov v štruktúre tenkých vrstiev v závislosti od ich veľkosti na vybranej charakteristickej ploche pre obe hrúbky žíhaných NiO vrstiev. Až 62% kryštálov v oboch skúmaných vrstvách NiO dosahovalo veľkosť v rozmedzí 13-20 nm, čo indikuje väčšie zastúpenie menších kryštálov v uvedených vrstvách. Vypočítaný počet kryštálov na jednotku plochy (resp. hustota kryštálov) bol $6,8 \times 10^9 \text{ mm}^{-2}$ pre 50 nm hrubú vrstvu a $7,9 \times 10^9 \text{ mm}^{-2}$ pre 100 nm. Z pozorovania kryštálov v štruktúre je možné konštatovať, že kryštály v štruktúre NiO vrstiev sú náhodne orientované a rastú v rozličných smeroch.



Obr. 13. Zobrazenie v svetlom poli na TEM fotografii povrchovej morfológie so zodpovedajúcimi elektrónovými difraktogramami (SAED) pre 50 a 100 nm žíhané NiO vrstvy, pozorované pri 250k \times .



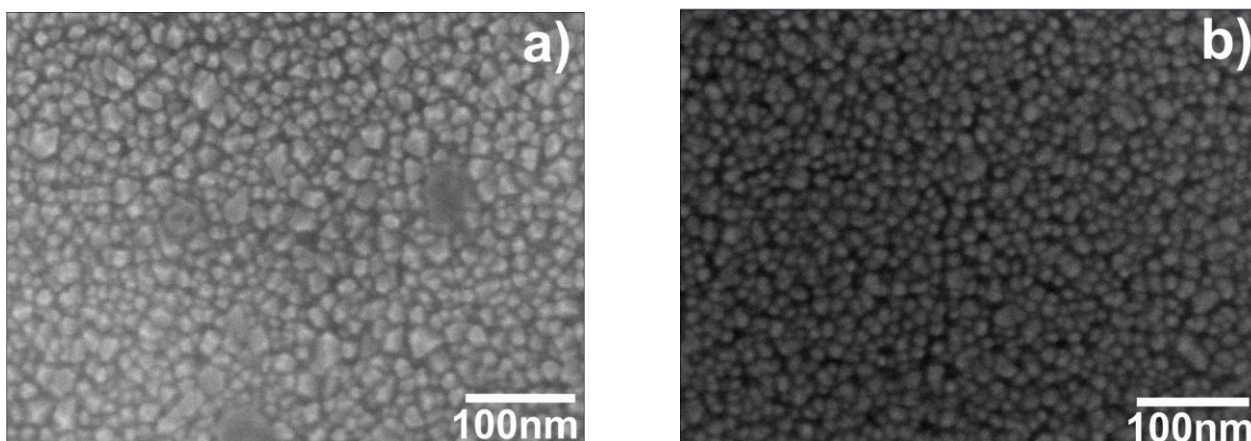
Obr. 14. Rozloženie veľkosti kryštálov v štruktúre žíhaných NiO vrstiev pre a) 50 nm, b) 100 nm.

Pomocou vysokorozlišovacej TEM (HRTEM) boli pozorované na NiO vrstvách polyedrické zrná s výrazným fazetovaním a pravidelnými hranicami, ktoré sú charakteristické pre kubickú kryštalovú štruktúru (fcc).

5.3.2 Povrchová morfológia NiO vrstiev

Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Na obr. 15 sú zobrazené fotografie povrchovej morfológie NiO tenkých vrstiev zachytené pomocou sekundárnych elektrónov v FESEM. Pri menšom zväčšení povrchy oboch NiO vrstiev sú jemnozrné a kompaktné. Avšak pri väčšom zväčšení je možné pozorovať rozdiely v jednotlivých povrchoch. Výrazné fazetovanie kryštálov je možné vidieť predovšetkým pri NiO vrstvách s hrúbkou 50 nm, avšak aj pri vrstve s hrúbkou 100 nm niekoľko kryštálov vykazovalo výrazné fazetovanie. Z obr. 15 je zrejmé, že veľkosť kryštálov v NiO vrstvách s hrúbkou 100 nm je menšia ako pri vrstvách s hrúbkou 50 nm. Tento fakt je v súlade s pozorovaním veľkosti kryštálov stanovených pomocou XRD a TEM metódy.

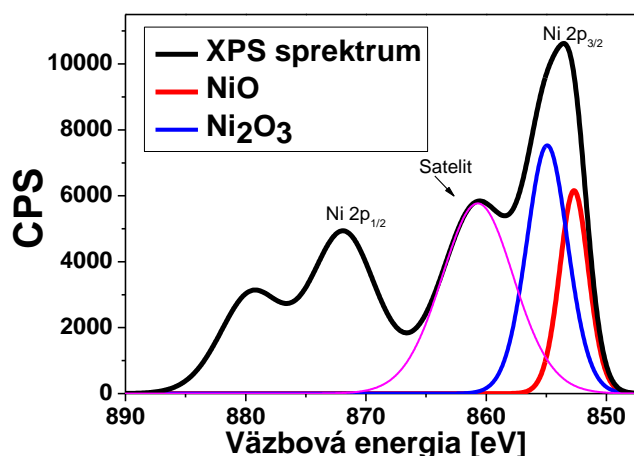


Obr. 15. Povrchová morfológia žíhaných NiO vrstiev s hrúbkou a) 50 nm, b) 100 nm, pozorovaná pomocou FESEM pri 230k \times .

Vyššie uvedené rozdiely vo veľkosti zŕn pre NiO vrstvy s hrúbkou 50 a 100 nm môžu byť vysvetlené nasledovne: Predpokladá sa, že veľkosť kryštálov v NiO vrstve je priamo ovplyvnená množstvom kryštalizačných zárodok vytvorených v amorfnej matici v počiatočnom štádiu kryštalizácie. Počas tepelného spracovania zárodok vhodnej veľkosti rastú až do vyčerpania amorfnej fázy tvoriacej NiO vrstvu. Menší počet kryštalizačných zárodok vytvorených počas žihania pri 500°C/2 hod. v deponovaných amorfných vrstvách s hrúbkou 50 nm vedie k väčšej veľkosti zŕn vo vrstve. Zvýšený počet zárodočných miest vo vrstve NiO s hrúbkou 100 nm má za následok menšiu konečnú veľkosť zŕn v NiO vrstve, pretože amorfná fáza sa skôr vyčerpá a kryštály si bránia v raste. Na základe SEM a TEM pozorovaní, je možné predpokladať, že množstvo kryštalizačných zárodok pre vrstvy s hrúbkou 100 nm bolo väčšie ako v prípade vrstvy s hrúbkou 50 nm.

5.3.3 Analýza chemických väzieb

Na obr. 16 je zobrazené XPS spektrum pre žíhanú NiO vrstvu s hrúbkou 100 nm. Zmerané XPS spektrá boli rozložené pomocou dekonvolúcie na čiastkové zlúčeniny pomocou preloženia Gaussovských kriviek a z ich plochy bol určený relatívny obsah zlúčenín tvoriacich NiO_x. Zmerané maximum v oblasti približne 860 eV je tzv. satelitné a nie je uvažované v tejto analýze. Zobrazené vrcholy XPS spektra pre Ni2p_{3/2} (853,8 eV) a Ni2p_{1/2} (871,4 eV) indikujú prítomnosť NiO pre žíhané aj nežíhané vrstvy [16,17]. V zodpovedajúcom rozsahu väzbovej energie 850 – 857 eV pre Ni2p_{3/2} boli identifikované 2 maximá pomocou dekonvolúcie. Prvé maximum pri väzbovej energii 853,2 eV bolo priradené pre Ni²⁺ (NiO) a druhé pri 855,2 eV patrilo Ni³⁺ (Ni₂O₃) (obr. 16) [16,17]. Pomer NiO:Ni₂O₃ pre nežíhanú vrstvu NiO_x hrubú 100 nm je približne 55/45 %. Žíhaním pri teplote 500°C v redukčnej atmosfére N₂ počas 2 hodín bol zmenený obsah povrchu NiO_x na NiO:Ni₂O₃ 37:63% (obr. 16). Pri odprašení približne 30 nm na povrchu 100 nm vrstvy NiO_x sa znížil obsah NiO až na NiO:Ni₂O₃ 22:78 % (v hĺbke 30 nm). Pre žíhanú NiO_x vrstvu hrubú 50 nm je pomer zlúčenín NiO:Ni₂O₃ na povrchu 33:67 a v hĺbke 30 nm približne 20:80.



Obr. 16. XPS spektrum pre Ni_{2p} žihanej 100nm NiO vrstvy na povrchu.

5.3.4 Optické a elektrické vlastnosti NiO

Deponované NiO vrstvy sa vyznačovali nízkou optickou priepustnosťou 35% pre 50 nm hrubú vrstvu a 17% pre 100 nm hrubú vrstvu pri vlnovej dĺžke 550 nm. Všetky žihané NiO vrstvy boli priehľadné vo viditeľnom spektre vlnových dĺžok a dosahovali optickú priepustnosť od 80 do 90% v rozsahu 500-900 nm. Použitím Taucovej metódy [18] boli približne určené hodnoty šírky zakázaného pásma žiháných NiO vrstiev, $E_g=3,71$ eV pre 50 nm a $E_g=3,73$ eV pre 100 nm.

Zmeraná elektrická vodivosť žiháných NiO vrstiev (meraný NiO senzor) bola v rozsahu od 1×10^{-4} do 3×10^{-4} S pri izbovej teplote. Deponované NiO vrstvy sa vyznačovali približne o tri rády vyššou elektrickou vodivosťou. Efekt zmeny vodivosti NiO vrstiev počas žihacieho procesu môže súvisieť so zmenou mikroštruktúry a pomeru Ni:O. Halleve merania na všetkých NiO vrstvách potvrdili p-typ polovodiča NiO, kde koncentrácia dier p bola v ráde 10^{13} cm^{-3} . Pohyblivosť elektrónových dier μ_p bola určená na hodnoty 5,54 a 6,41 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ pre 50 a 100 nm tenké vrstvy NiO. Zmerané elektrické parametre sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1. Porovnanie nameraných a vypočítaných optických a elektrických parametrov pre žihané NiO tenké vrstvy.

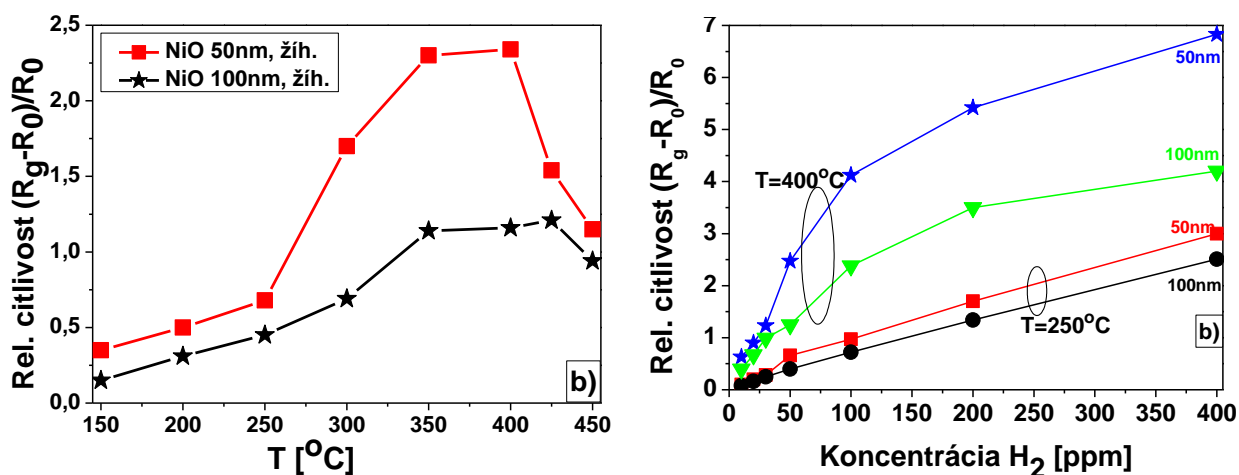
vzorka	E_g [eV]	α (550nm) [$\times 10^6 \text{ nm}^{-1}$]	T' (550nm) [%]	ρ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	μ_p [cm^2/Vs]	p [cm^{-3}]	E_a (vzduch, 100÷250° C), [eV]	E_a (H ₂ 500ppm, 175÷225° C), [eV]
NiO 50nm, žih.	3,71	5,099	77,5	$3,07 \times 10^4$	5,538	$3,670 \times 10^{13}$	0,58	0,64
NiO 100nm, žih.	3,73	6,177	73,4	$8,57 \times 10^4$	6,418	$1,134 \times 10^{13}$	0,57	0,58

Rozdiel aktivačnej energie pre NiO vrstvu s hrúbkou 50 nm meranú v 2 plynných prostrediach bol určený na hodnotu 0,06 eV. V prípade hrubšej NiO vrstvy je tento rozdiel takmer zanedbateľný a dosahuje iba 0,01 eV.

5.3.5 Detekcia vodíka a pár organických rozpúšťadiel plynovo-citlivou vrstvou NiO

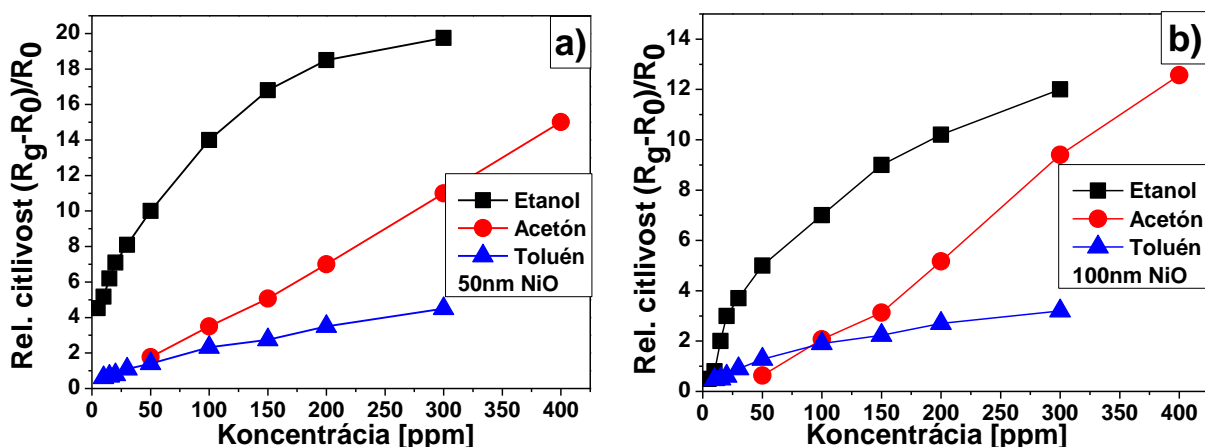
Elektrické odozvy oboch NiO senzorov s hrúbkou 50 a 100 nm boli merané v teplotnom rozsahu 100÷450°C za prítomnosti požadovaného plynného prostredia. Pozornosť bola zameraná na skúmanie vlastností NiO senzorov plynu pri nižších pracovných teplotách v snahe minimalizovať dodávaný príkon do vyhrievača a dosiahnutie opakovateľných a reprodukovateľných hodnôt elektrickej odozvy na testované plyny. Na obr. 17a je zobrazená relatívna citlivosť NiO senzora na H₂ s koncentráciou

50 ppm vo vyšetrovanom teplotnom rozsahu 150÷450°C. Najväčšia odozva NiO senzora bola dosiahnutá pri teplote 400°C pre 50 nm hrubú vrstvu. Maximálna odozva senzora plynu s hrúbkou 100 nm NiO bola posunutá k vyššej teplote (425°C), avšak pri omnoho nižšej hodnote odozvy plynovo-citlivej vrstvy. Na obr. 17b je zobrazená relatívna citlivosť NiO senzorov plynu v závislosti od koncentrácie vodíka v rozsahu 10÷400 ppm pre teplotu 250 a 400°C. Z uvedeného grafu je vidieť, že zlepšenie detekčných vlastností NiO je vo všetkých vyšetrovaných podmienkach na H₂ pre tenšie 50 nm vrstvy. Zlepšenie detekčných vlastností - relatívnej citlivosti pre 50 nm NiO vrstvy na H₂ bolo v rozsahu od 20 do 225% pre celý rozsah vyšetrovaných koncentrácií a teplôt. Rovnaké výsledky zlepšenia detekčných vlastností NiO vrstvy pre sensorické aplikácie boli taktiež pozorované v prácach [19-22], ktoré skúmali vplyv hrúbky NiO vrstvy na elektrické odozvy na testované plyny.



Obr. 17. a) Odozva (relatívna citlivosť) NiO senzorov plynu s hrúbkou 50 a 100 nm na koncentráciu vodíka 50 ppm v závislosti od teploty. b) Relatívna citlivosť NiO tenkých vrstiev pre rôzne koncentrácie vodíka pre pracovnú teplotu 250 a 400°C.

Ďalšími skúmanými plynmi pre sensorické aplikácie boli pary etanolu, acetónu a toluénu. Na obr. 18a,b sú zobrazené výsledky vypočítaných relatívnych citlivostí NiO senzorov s hrúbkami 50 a 100 nm na vyššie uvedené pary organických zlúčenín.



Obr. 18. Porovnanie relatívnej citlivosti NiO senzorov pre a) 50 nm, b) 100 nm na rôzne testované plyny pri stanovenej koncentrácii pár organických rozpúšťadiel pri teplote 300°C.

Veľkosť kryštálov v žihanom NiO je pravdepodobne väčšia ako Debyeova dĺžka, preto je možné považovať povrchové javy za dominantné [21,23]. Mikroskopické pozorovania štruktúry odhalili, že pripravené vrstvy NiO pozostávajú z kryštálov, ktoré sú navzájom prekryté alebo spojené. Podľa tohto je možné predpokladať, že medzi jednotlivými zrnami je buď vodivé spojenie alebo potenciálová bariéra [21]. Pričom je možné aplikovať mechanizmus detekcie plynov pre NiO vrstvu [3,21,24,25]. Podľa štúdie [26] je vodivosť tenkých vrstiev kovových oxidov závislá najmä na koncentrácií

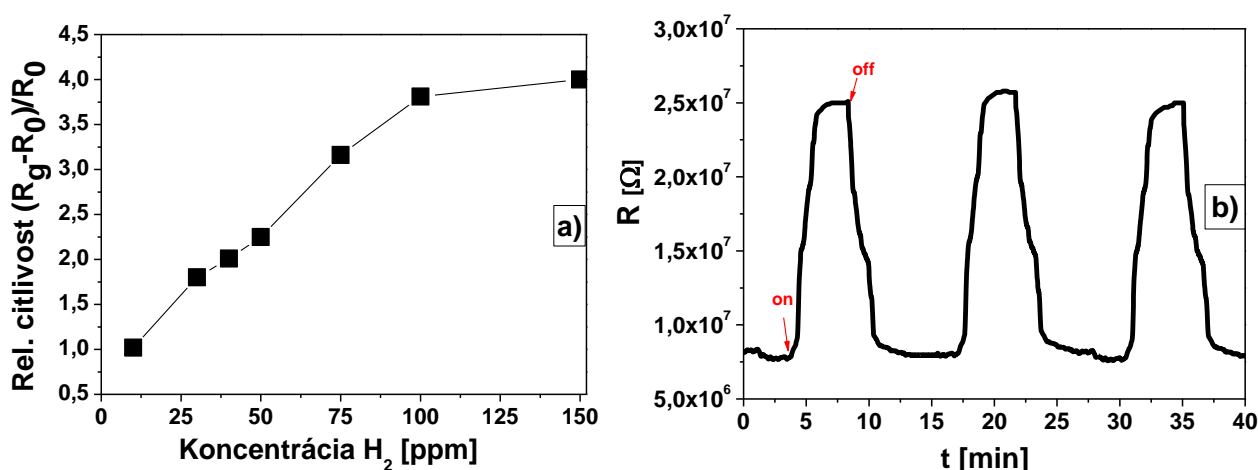
kyslíkových vakancií v štruktúre a tiež aj od veľkosti vzniknutej potenciálovej bariéry medzi zrnami bariéry. V nanoštruktúrovaných materiáloch tvorených kryštálmi môže byť nazývaná potenciálová bariéra medzi zrnami aj bariérou Schottkyho typu [10,26]. Autori skúmali v prácach [20,21,26-28] vplyv vodivosti spomenutých materiálov, pričom bolo zistené, že je možné do istej miery pokladať veľkosť potenciálovej bariéry za totožnú s aktivačnou energiou tenkých vrstiev.

Vypočítané hodnoty aktivačnej energie v redukčnej atmosfére H_2 sú väčšie pre tenšie vrstvy NiO. Zmena resp. ohyb v energetickom pásmovom diagrame a teda zmena energie je zapríčinená adsorpciou kyslíkových iónov v závislosti od teploty. Tieto kyslíkové ióny pôsobia ako reaktívne miesta v procese detekcie – adsorbcie/desorbcie molekúl plynu. Vrstvy ktoré majú vyššiu potenciálovú bariéru medzi zrnami sú viac reaktívne na kyslík [21]. Môžeme predpokladať, že tenšie vrstvy pri ktorých bola určená vyššia hodnota aktivačnej energie je úmerná potenciálovej bariére a preto bolo pre tieto vrstvy s hrúbkou 50 nm dosiahnutá vyššia odozva na redukčné plyny.

Môžeme uvažovať model prenosu nosičov náboja medzi zrnami s potenciálovou bariérou, kedy je vodivosť takýchto materiálov exponenciálne úmerná výške tejto bariéry [26]. Z merania VA charakteristík NiO senzorov plynu boli určené ohmické kontakty pri všetkých vyšetrovaných teplotách. To sa však nevylučuje s prítomnosťou potenciálovej bariéry medzi zrnami. Zamerajme našu pozornosť na prenos nosičov náboja v tenkej vrstve NiO. Predpokladáme, že prenos nosičov náboja medzi jednotlivými elektródami prebieha po povrchu resp. vonkajšom obale zrna. Výškou potenciálovej bariéry medzi jednotlivými zrnami môže byť ovplyvnená samotná povrchová vodivosť NiO tenkej vrstvy.

5.3.6 Charakterizácia NiO mikrosenzora plynu na polyimidovej membráne

Z výsledkov analýzy vplyvu hrúbky NiO vrstvy na detekčné vlastnosti bola vybraná hrúbka 50 nm pre aplikáciu plynovo – citlivej vrstvy v mikrosenzore plynu na PI membráne. Na obr. 19a je zobrazená kalibračná krivka NiO mikrosenzora pre teplotu $120^\circ C$ pre rôzne koncentrácie vodíka v dusíkovej atmosfére. Relatívna citlivosť NiO mikrosenzora plynu na membráne pre koncentráciu 50 ppm pri teplote $120^\circ C$ bola určená na hodnotu 2,125, čo je takmer štvornásobné zvýšenie voči odozve senzora na Al_2O_3 substráte získanej pri teplote $200^\circ C$. Na obr. 19b je zobrazená reprodukovateľnosť meraní elektrickej odozvy NiO vrstvy na koncentráciu vodíka 50 ppm pri teplote $120^\circ C$. Meranie elektrickej odozvy na vodík vykazuje malé odchýlky po viacnásobnom meraní toho istého NiO mikrosenzora, avšak tieto odchýlky merania sú menej ako 5%.



Obr. 19. a) Kalibračná krivka NiO mikrosenzora plynu pri teplote $120^\circ C$ pre rôzne koncentrácie vodíka v N_2 atmosfére. b) Stabilita merania odozvy NiO vrstvy na opakujúcu sa sekvenciu vystavenia plynovo-citlivej vrstvy koncentrácie testovaného plynu 50 ppm (H_2) v dusíkovej atmosfére pri teplote $120^\circ C$.

Výrazne lepšie detekčné vlastnosti na vodík boli dosiahnuté aj zmenšením vzdialenosti IDE elektród pre mikrosenzory plynu na polyimidovej membráne v porovnaní so senzormi pripravenými na Al_2O_3

substráte. Vývojom nového mikrotvarovaného senzora plynu na PI membráne bolo dosiahnuté zníženie spotreby spolu so zlepšením detekčných vlastností na testované plyny. Pre uvedené mikrosenzory plynu bola dosiahnutá mechanická a chemická odolnosť, pričom takéto MEMS je možné ľahko začleniť pre použitie v elektronických zariadeniach.

6 Záver

Dizertačná práca sa venuje príprave a charakterizácii NiO senzorov na objemovom a mikrotvarovanom substráte pre detekciu vodíka a pár organických rozpúšťadiel. Práca bola tiež zameraná na analýzu NiO tenkých vrstiev a vplyvu ich hrúbky na štruktúrne, morfológické, elektrické a detekčné vlastnosti. Pre potreby vyhrievania aktívnej vrstvy NiO v senzoroch plynov boli použité Pt vyhrievače na Al₂O₃ substráte a na mikrotvarovanej polyimidovej membráne. Boli modelované elektrické, elektroteplotné a tepelno-mechanické vlastnosti pre zistenie vplyvu geometrických rozmerov mikrovyhrievačov na polyimidovej membráne.

Hlavné výsledky a nové poznatky predkladanej dizertačnej práce možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:

1) Bola spracovaná dostupná literatúra do prehľadu z oblasti senzorov plynov, ktoré využívajú plynovo-citlivú vrstvu NiO a iné oxidy kovov. V práci je bližšie popísaný mechanizmus detekcie plynov v takýchto senzoroch a vplyv štruktúrnych a morfológických vlastností oxidov kovu pri detekcii plynov. Taktiež sú tu popísané mikrovyhrievacie elementy pre senzory plynov.

2) Boli pripravené a elektroteplotne charakterizované Pt vyhrievače na Al₂O₃ substráte s hrúbkou Pt vrstvy od 300 do 600 nm.

Teplotný koeficient odporu pre uvedené vyhrievače bol stanovený experimentálne na hodnotu približne $3300 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pre vyhrievače s rozdielnou hrúbkou Pt vrstvy je dodávaný príkon na dosiahnutie teploty 500°C nasledovný: 1,68 W (300 nm); 1,62 W (450 nm) a 1,73 W (600 nm). Meranie stability teploty počas dlhodobej prevádzky preukázalo stabilné hodnoty požadovanej teploty pre všetky tri typy vyhrievačov.

3) Bol vytvorený model mikrovyhrievača na zavesenej PI membráne pre účely návrhu a optimalizácie jeho geometrických parametrov. FEM simulácie boli zamerané na Pt mikrovyhrievač na polyimidovej membráne.

Bolo zistené, že optimálna veľkosť polyimidovej membrány je $150 \times 150 \mu\text{m}^2$. Dodávaný elektrický príkon do Pt mikrovyhrievača pre uvedenú veľkosť membrány bol určený v simulačnom programe a má hodnotu 33,5 mW pri pracovnej teplote 350°C. Najlepšie výsledky homogénosti rozloženia teploty na PI membráne boli dosiahnuté pre Pt mikrovyhrievače s pomerom vyhrievacieho vodiča a vzdialenosti medzi ním $15 \mu\text{m}/5 \mu\text{m}$ a $20 \mu\text{m}/2 - 5 \mu\text{m}$. Pomocou mechanických simulácií bolo zistené, že pri zväčšovaní hrúbky z 3 na 12 μm PI vrstvy tvoriacej membránu je pozorované zníženie mechanického napätia v štruktúre o 30%, avšak pri zväčšení dodávaného príkonu o 25%. Skúmaním vhodnej veľkosti mikromostíkov bol pozorovaný vplyv zníženia maximálneho mechanického napätia v strede PI membrány z 220 na 175 MPa pri zvýšení šírky mikromostíka z 15 na 60 μm . Pomocou analýzy vibračných módov membrány a laserového dopplerovského vibrometra bola stanovená frekvencia mechanických vibrácií pre prvý mód na hodnotu 63,5 kHz. Bolo zistené, že maximálne mechanické napätie v štruktúre PI membrány je 147 MPa pri pokojovom stave. Z tepelno-mechanickej analýzy boli vypočítané hodnoty mechanického napätia podľa miesta v štruktúre mikrovyhrievača v rozmedzí hodnôt 35 – 131 MPa pre pracovnú teplotu 350°C.

Vyhrievací element na membráne bol vytvorený predným podleptaním štruktúry. Hodnota TKR pre Pt mikrovyhrievač na PI membráne bola $1650 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Pre dosiahnutie teploty 350°C na povrchu mikrovyhrievača na PI membráne je potrebný dodávaný príkon iba 42,5 mW. Mikrovyhrievací element dosahoval po 24 hodinách testovania požadované elektroteplotné parametre a nepreukázal známky mechanického poškodenia. Výsledky modelovania teplotnej distribúcie pre Pt vyhrievač na polyimidovej membráne boli v dobrej zhode s nameranými hodnotami vyrobeného Pt mikrovyhrievača.

4) Boli preskúvané štruktúrne, morfológické, optické a elektrické vlastnosti NiO tenkých vrstiev s hrúbkami 50 a 100 nm.

Pomocou metód Röntgenovej difrakcie, transmisnej elektrónovej mikroskopie a selekčnej elektrónovej difrakcie bola vyšetovaná štruktúra NiO tenkých vrstiev. Využitím rastrovacieho elektrónového mikroskopu a atómového silového mikroskopu bol skúmaný povrch NiO vrstiev.

Žíhané vrstvy NiO mali kubickú plošne centrovanú mriežku s prednostnou orientáciou (200). Pozorovania na HRTEM mikroskope odhalili dobre vyvinuté zrná s pravidelnými okrajmi vyznačujúcimi sa pseudo-hexagonálnou morfológiou. Vypočítaná hustota kryštálov bola $6,8 \times 10^9 \text{ mm}^{-2}$ pre 50 nm hrubú vrstvu a $7,9 \times 10^9 \text{ mm}^{-2}$ pre 100 nm vrstvu. Najväčšia početnosť kryštálov pre 50 nm hrubú vrstvu NiO bola v rozmedzí veľkosti kryštálov 13-14 nm a pre hrubšiu vrstvu bolo toto maximum posunuté k vyšším hodnotám 17-18 nm. Z hľadiska hodnotenia povrchovej morfológie bolo pozorované, že NiO vrstvy sú jemnozrné a kompaktné.

Všetky žíhané NiO vrstvy boli priehľadné vo viditeľnom spektre vlnových dĺžok a dosahovali optickú priepustnosť od 80 do 90% v rozsahu 500-900 nm. Pomocou Taucovej metódy boli určené šírky zakázaného pásma v NiO na hodnoty $E_g=3,71 \text{ eV}$ pre 50nm a $E_g=3,73 \text{ eV}$ pre 100 nm. Žíhané NiO vrstvy sa vyznačovali elektrickou vodivosťou v rozsahu od 1×10^{-4} do $3 \times 10^{-4} \text{ S}$ pri izbovej teplote. Hallove merania na všetkých NiO vrstvách potvrdili p-typ vodivosti.

Použitím Arrheniovej vzťahu bola určená aktivačná energia NiO tenkých vrstiev $E_a=0,58 \text{ eV}$ (50 nm) a $E_a=0,57 \text{ eV}$ (100 nm) pre teplotný rozsah od 100 do 250°C meraný na vzduchu. Aktivačná energia bola určená pre rovnaké NiO vrstvy aj v plynnom prostredí vodíka s koncentráciou 500 ppm, pričom vypočítané hodnoty sú $E_a=0,64 \text{ eV}$ (50 nm) a $E_a=0,58 \text{ eV}$ (100 nm) pre teplotný rozsah od 175 do 250°C. Nárast aktivačnej energie v redukčnej atmosfére bol vyšší pri 50 nm vrstve NiO, čo korelovalo s výsledkami elektrických meraní odozvy na testované plyny.

5) Z hľadiska optimalizácie a preskúmania vhodných detekčných parametrov boli charakterizované NiO senzory na Al_2O_3 substráte v teplotnom rozsahu 100-450°C. Boli preskúmané detekčné charakteristiky 50 a 100 nm NiO tenkých vrstiev na vodík a pary etanolu, acetónu a toluénu.

Maximálna zmeraná relatívna citlivosť na vodík s koncentráciou 50 ppm pre NiO senzor bola dosiahnutá $S_r=2,47$ pre 50 nm tenkú vrstvu a pracovnú teplotu 400°C. Pre hrubšiu vrstvu NiO bola maximálna relatívna citlivosť posunutá k vyššej teplote 425°C, avšak pri oveľa nižšej odozve plynovo-citlivej vrstvy iba $S_r=1,17$. Podstatné zvýšenie dynamických odoziev na testované plyny boli zaznamenané pri detekcii pár etanolu. Zvýšenie relatívnej citlivosti bolo zaznamenané pri všetkých vyšetovaných podmienkach pre 50 nm NiO vrstvu od 15 do 600% v porovnaní s hrubšou 100 nm vrstvou. NiO vrstvy s hrúbkou 50 nm dosahovali rýchlejší čas nábehu a zotavenia takmer dvojnásobne v porovnaní s hrubšími vrstvami.

Vyvinuté miniaturizované NiO senzory na polyimidovej membráne preukázali schopnosť detegovať nízke koncentrácie vodíka. Tieto mikrosenzory plynu detegovali 10 ppm vodíka už pri teplote 120°C, kedy bola dosiahnutá relatívna citlivosť $S_r=1$.

Záverom môžeme konštatovať, že vyvinuté NiO senzory sú vhodné pre detekciu redukčných plynov a môžu nájsť široké uplatnenie v oblasti senzoriky a elektroniky.

7 Summary

This thesis deals with the preparation and characterization of NiO gas sensors for bulk and micromachined substrates for the detection of hydrogen and organic vapors. The work has also focused on the analysis of NiO thin films and the influence of thickness on the structural, morphological, electrical, optical and detection properties. Pt heaters were used for the heating of the active layer in NiO gas sensors on Al_2O_3 substrate heating appliances and micromachined polyimide membrane. There were modeled electric, electro-thermal and thermo-mechanical properties to determine the effect of the geometric dimensions of microheater on the polyimide membrane.

There were prepared and characterized electro-thermal Pt heaters on Al_2O_3 substrate of thickness of Pt layer from 300-600 nm. Temperature coefficient of resistance for the heaters was determined experimentally to value approximately $3300 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. For the heater with different Pt layer thickness is the power supply to reach temperatures 500°C as follows: 1.68 W (300 nm); 1.62 W (450 nm) and

1.73 W (600 nm). There was a model created microheater on a suspended PI membrane for purposes of design and optimization of geometrical parameters. FEM simulations were aimed at Pt microheater the polyimide membrane. It was found that the optimum size of the polyimide membrane is $150 \times 150 \mu\text{m}^2$. The electrical power supply to the Pt microheater for that size of the membrane was determined in the simulation program and has a value of 33.5 mW at an operating temperature 350°C . The heating element on the membrane was created using front side dry reactive ion etching of the structure. The value of TCR for Pt microheater on the PI membrane was $1650 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. The measured power supply into Pt microheater on PI membrane was only 42.5 mW to achieve 350°C .

Structural, morphological, optical and electrical properties of NiO thin films with thicknesses of 50 and 100 nm have been investigated. Annealed NiO layer should have fcc structure with the preferred orientation (200). From the point of optimization and examination of detection parameters there have been characterized NiO sensors on Al_2O_3 substrate in a temperature range of $100\text{--}450^\circ\text{C}$. It was closely investigated at the characteristics of detection of 50 and 100 nm NiO thin films for hydrogen and vapors of ethanol, acetone and toluene. The maximum measured relative sensitivity to hydrogen at a concentration of 50 ppm was reached NiO sensor $S_r=2.47$ pre 50 nm for thin layer and working temperature of 400°C . For the thicker layer of NiO, the maximum relative sensitivity is shifted to the higher temperature of 425°C , but at a much lower response gas sensitive layer only $S_r=1.17$. Substantial increase of dynamic responses to the test gases were recorded in the detection of ethanol vapors. NiO layer with a thickness of 50 nm reached faster rise and recovery time, while almost doubled in comparison with to the thicker layers. NiO developed miniaturized sensors on polyimide membrane demonstrated the ability to detect low concentrations of hydrogen. The gas microsensors detected 10 ppm of hydrogen at the temperature of 120°C , when the relative sensitivity of $S_r=1$ was achieved. To conclude we can state that developed NiO sensors are suitable for the detection of reducing gases and may find wide application in sensors and electronics.

8 Zoznam bibliografických odkazov

- [1] S. K. Pandey, K.-H. Kim, K.-T. Tang, "A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 32, s. 87–99, 2012.
- [2] T. Hübert, L. Boon-Brett, G. Black, U. Banach, "Hydrogen sensors - A review," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 157, no. 2, s. 329–352, 2011.
- [3] H.-J. Kim, J.-H. Lee, "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 192, s. 607–627, 2014.
- [4] G. Korotcenkov, "The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 61, no. 1–6, s. 1–39, 2008.
- [5] G. Korotcenkov, "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 139, no. 1, s. 1–23, 2007.
- [6] E. Comini, "Metal oxide nano-crystals for gas sensing.," *Anal. Chim. Acta*, vol. 568, no. 1–2, s. 28–40, 2006.
- [7] G. Korotcenkov, "Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 107, no. 1, s. 209–232, 2005.
- [8] M. Bauer, U. Weimar, I. Simon, N. Barsan, "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance," *Sens. Actuators B*, vol. 73, s. 1–26, 2001.
- [9] I. Hotovy, J. Huran, L. Spiess, H. Romanus, D. Buc, R. Kosiba, "NiO-based nanostructured thin films with Pt surface modification for gas detection," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 2, s. 658–661, 2006.
- [10] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, "Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors.," *Sensors (Basel)*, vol. 10, no. 3, s. 2088–2106, 2010.
- [11] L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira, "Preparation of mesoporous and/or macroporous SnO₂-based powders and their gas-sensing properties as thick film sensors.," *Sensors (Basel)*, vol. 11, no. 2, s. 1261–1276, 2011.
- [12] I. Hotový, "Nitridové vrstvy pre Schottkyho kontakty na GaAs," Bratislava: FEI STU, 1994, s. 112, Kandidátska dizertačná práca.
- [13] Technické informácie HD microsystem, [Online] dostupné z: http://hdmicrosystems.com/HDMicroSystems/en_US/tech_info/tech_info.html, (1. júl 2014.)
- [14] Product bulletin HD MicrosystemTM, [Online] dostupné z: http://hdmicrosystems.com/HDMicroSystems/en_US/pdf/PI-2525_2555_2574_ProductBulletin.pdf, (12. November, 2013).
- [15] Materiálové konštanty," [Online] dostupné z: <http://www.comsol.com/material-library>, (6. jún 2014).
- [16] J.-L. Yang, Y.-S. Lai, J. S. Chen, "Effect of heat treatment on the properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 488, no. 1–2, s. 242–246, 2005.
- [17] I. Hotovy, J. Huran, A. P. Kobzev, "Deposition and properties of nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 51, no. 2, s. 157–160, 1998.
- [18] J. Tauc, "Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 5, no. 8, s. 721–729, 1970.
- [19] A. M. Soleimanpour, Y. Hou, A. H. Jayatissa, "Evolution of hydrogen gas sensing properties of sol-gel derived nickel oxide thin film," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 182, s. 125–133, 2013.
- [20] I. Castro-Hurtado, J. Herrán, G. G. Mandayo, E. Castaño, "Studies of influence of structural properties and thickness of NiO thin films on formaldehyde detection," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 3, s. 947–952, 2011.
- [21] I. Castro-Hurtado, C. Malagù, S. Morandi, N. Pérez, G. Mandayo, E. Castaño, "Properties of NiO sputtered thin films and modeling of their sensing mechanism under formaldehyde atmospheres," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 4, s. 1146–1153, 2013.

- [22] H. Steinebach, S. Kannan, L. Rieth, F. Solzbacher, "H₂ gas sensor performance of NiO at high temperatures in gas mixtures," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 151, no. 1, s. 162–168, 2010.
- [23] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, "Effect of Film Thickness on Structural and Electrical Properties of Sputter-Deposited Nickel Oxide Films," *Mater. Trans.*, vol. 46, no. 4, s. 872–879, 2005.
- [24] N. Yamazoe, K. Shimano, "Receptor Function and Response of Semiconductor Gas Sensor," *J. Sensors*, vol. 2009, s. 1–21, 2009.
- [25] N. Barsan, C. Simion, T. Heine, S. Pokhrel, U. Weimar, "Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors," *J. Electroceramics*, vol. 25, no. 1, s. 11–19, 2009.
- [26] F. Schipani, C. M. Aldao, M. A. Ponce, "Schottky barriers measurements through Arrhenius plots in gas sensors based on semiconductor films," *AIP Adv.*, vol. 2, no. 3, s. 032138 1-6, 2012.
- [27] B. W. Licznarski, K. Nitsch, H. Teterycz, K. Wis, "The influence of Rh surface doping on anomalous properties of thick-film SnO₂ gas sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 79, s. 157–162, 2001.
- [28] R. Ionescu, C. Moise, A. Vancu, "Are modulations of the Schottky surface barrier the only explanation for the gas-sensing effects in sintered SnO₂?" *Appl. Surf. Sci.*, vol. 84, s. 291–297, 1995.

9 Publikačná činnosť autora

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ADC1: Hotový, Ivan – Spiess, Lothar - Predanocy, Martin - Rehacek, Vlastimil - Racko, Juraj: Sputtered nanocrystalline NiO thin films for very low ethanol detection, In: Vacuum. - ISSN 0042-207X – Vol. 107, (2014), s. 129-131

ADC2: Hotový, Ivan - Kostic, Ivan - Hascik, Stefan - Rehacek, Vlastimil - Predanocy, Martin, - Bencurova, A.: Patterning of titanium oxide surfaces using inductively coupled plasma for gas sensing, In: Applied Surface Science - ISSN 0169-4332 – Vol. 312, (2014), s. 107-111

ADC3: Hotový, Ivan - Haščík, Štefan - Gregor, M. - Řeháček, Vlastimil - Predanocy, Martin - Pleceník, Andrej : Dry etching characteristics of TiO₂ thin films using inductively coupled plasma for gas sensing. In: Vacuum. - ISSN 0042-207X. - Vol. 107 (2014), s. 20-22

ADC4: Košč, Ivan - Hotový, Ivan - Řeháček, Vlastimil - Griesseler, Rolf - Predanocy, Martin - Wilke, M. - Spiess, L.: Sputtered TiO₂ Thin Films with NiO Additives for Hydrogen Detection. In: Applied Surface Science. - ISSN 0169-4332. - Vol. 269 (2013), s. 110-115

ADC5: Predanocy, Martin – Hotový, Ivan – Čaplovičová, Mária – Racko, Juraj – Košč, Ivan : Structural evolution of sputtered nickel oxide thin films and their application for hydrogen detection. In: Thin Solid Films, Elsevier, 2014 (zaslaný)

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

AFC1: Predanocy, Martin - Hotový, Ivan - Košč, Ivan - Řeháček, Vlastimil - Kostič, Ivan - Spiess, Lothar: Simulation, Development and Characterization of Platinum Microheater on Polyimide Membrane. In: MME 2012. 23rd Micromechanics and Microsystems Europe Workshop [elektronický zdroj] : Proceedings; Ilmenau, Germany, 9-12 September 2012. - Ilmenau : Ilmenau University of Technology, 2012. - ISBN 978-3-938843-71-0. - on-line [4]

AFC2: Predanocy, Martin - Hotový, Ivan - Košč, Ivan: Thermoelectrical Analysis of Platinum Microheaters on Polyimide Membrane. In: MME 2013. 24th Micromechanics and Microsystems Europe Conference [elektronický zdroj] : Espoo, Finland, September 1-4, 2013. - Aalto : Aalto University, 2013. - ISBN 978-3-938843-79-0. - USB flash, [4] p.

AFC3: Predanocy, Martin - Fasaki, I. - Wilke, M. - Hotový, Ivan - Košč, Ivan - Spiess, Lothar: Study of optical and electrical properties of sputtered indium oxide films. In: ASDAM 2010. The Eighth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice, 25 - 27 October 2010. - Piscataway : Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2010. - ISBN 978-1-4244-8572-7

AFC4: Predanocy, Martin - Hotový, Ivan - Čaplovičová, Mária - Řeháček, Vlastimil - Košč, Ivan - Spiess, Lothar: Sputtered NiO Thin Films for Organic Vapours Testing. In: ASDAM 2012 : 9th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice, Slovak Republic, November 11-15, 2012. - Piscataway : IEEE, 2012. - ISBN 978-1-4673-1195-3. - S. 291-294

AFC5: Brath, Tomáš - Búc, Dalibor - Čaplovičová, Mária - Čaplovič, Ľubomír - Predanocy, Martin - Hrnčiar, Viliam: Preparation and properties of ZnO nanomaterials for sensoric applications. - registrovaný: Scopus. In: ASDAM 2010. The Eighth International Conference on Advanced

Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice, 25 - 27 October 2010. - Piscataway : Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2010. - ISBN 978-1-4244-8572-7. - S. 61-64

AFC6: Košč, Ivan - Hotový, Ivan - Kompitstas, M. - Grieseler, R. - Wilke, M. - Řeháček, Vlastimil - Predanocy, Martin - Kups, Thomas - Spiess, Lothar: The Compound Oxides Based on TiO₂ and NiO Thin Films for Low Temperature Gas Detection. In: ASDAM 2010. The Eighth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice, 25 - 27 October 2010. - Piscataway : Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2010. - ISBN 978-1-4244-8572-7

AFC7: Hotový, Ivan - Predanocy, Martin - Řeháček, Vlastimil: Gas Sensing Micromachined Structure on Polyimide Membrane. In: MME 2013. 24th Micromechanics and Microsystems Europe Conference [elektronický zdroj] : Espoo, Finland, September 1-4, 2013. - Aalto : Aalto University, 2013. - ISBN 978-3-938843-79-0. - USB flash, [4] p.,

AFC8: Hotový, Ivan - Predanocy, Martin - Hotový, Juraj - Pezoldt, Jörg - Wilke, M. - Kups, Thomas - Řeháček, Vlastimil - Spiess, Lothar: Nanostructured Indium Oxide Deposited at Room Temperature. In: 54. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium : Information Technology and Electrical Engineering - Devices and Systems, Materials and Technologies for the Future. Ilmenau, Germany, 7.-10.9.2009. - Ilmenau : Technische Universität Ilmenau, 2009. - ISBN 978-3-938843-44-4. - CD-Rom

AFC9: Hotový, Ivan - Predanocy, Martin - Hotový, Juraj - Kups, Thomas - Spiess, Lothar - Wang, CH. - Řeháček, Vlastimil: Growth and Characterization of Indium Oxide Films for Ozone Detection. In: 53. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium : Prospects in Mechanical Engineering. Ilmenau, Germany, 8.-12.9.2008. - Ilmenau : Technische Universität Ilmenau, 2008. - ISBN 978-3-938843-37-6. - ISBN 978-3-938843-40-6. - DVD-Rom

ADF Vedecké práce v domácich nekarentovaných časopisoch

ADF1: Hotový, Ivan - Predanocy, Martin: Príprava, meranie a kalibrácia miniatúrnych vyhrievacích elementov. In: Metrológia a skúšobníctvo. - ISSN 1335-2768. - Roč. 18, č. 1 (2013), s. 9-14

ADF2: Hotový, Ivan - Predanocy, Martin - Búč, Dalibor - Burian, Eduard: Detekcia nízkych koncentrácií plynov a pár organických zlúčenín pomocou mikrosenzorových prvkov. In: Metrológia a skúšobníctvo. - ISSN 1335-2768. - Roč. 17, č. 1 (2012), s. 3-9

ADF3: Hotový, Ivan - Pullmannová, Andrea - Predanocy, Martin - Hotový, Juraj - Řeháček, Vlastimil - Kups, Thomas - Spiess, Lothar: Structural and Morphological Investigations of TiO₂ Sputtered Thin Films. In: Journal of Electrical Engineering. - ISSN 1335-3632. - Vol. 60, No. 6 (2009), s. 354-357

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

AFD1: Predanocy, Martin - Hotový, Ivan - Košč, Ivan: Characterization and Thermal Distribution of Platinum Microheaters for Gas Sensors on Different Substrates. In: APCOM 2011. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 17th International Conference. Nový Smokovec, Slovak Republic, June 22-24, 2011. - Žilina : Žilinská univerzita, 2011. - ISBN 978-80-554-0386-1. - S. 272-275

AFD2: Predanocy, Martin - Fasaki, I. - Wilke, M. - Hotový, Ivan - Košč, Ivan - Spiess, Lothar: Study of Properties of Sputtered Indium Oxide Thin Films, In: ELITECH'10 : 12th Conference of Doctoral Students. Bratislava, Slovak Republic, 26.5.2010. - Bratislava : STU v Bratislave, 2010. - ISBN 978-80-227-3303-8. - CD-Rom

AFD3: Hotový, Ivan - Burian, Eduard - Řeháček, Vlastimil - Predanocy, Martin - Búc, Dalibor - Košč, Ivan: Inteligentný modul na detekciu plynov. In: ELOSYS. Elektrotechnika, informatika a telekomunikácie 2012 [elektronický zdroj] : Trenčín, 9.-12.10.2012. - Bratislava : FEI STU, 2012. - ISSN 1335-2547. - CD-ROM, s. 85-89

AFD4: Košč, Ivan - Grieseler, R. - Wilke, M. - Predanocy, Martin - Kups, Thomas - Hotový, Ivan - Řeháček, Vlastimil - Spiess, Lothar: Effect of Annealing Temperature on Properties of TiO₂/NiO Based Thin Films. In: ELITECH'10 : 12th Conference of Doctoral Students. Bratislava, Slovak Republic, 26.5.2010. - Bratislava : STU v Bratislave, 2010. - ISBN 978-80-227-3303-8. - CD-Rom

AFD5: Košč, Ivan - Hotový, Ivan - Flickyngerová, Soňa - Kádár, Ondrej - Kováč, Jaroslav - Predanocy, Martin: Preparation and Optical Properties of Compound NiO/TiO₂ Based Thin Films. In: ELITECH'11 : 13th Conference of Doctoral Students Faculty of Electrical Engineering and Information Technology. Bratislava, Slovak Republic, 17 May, 2011. - Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2011. - ISBN 978-80-227-3500-1. - S. 1-5

AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií

AFH1: Predanocy, Martin - Hotový, Ivan - Čaplovičová, Mária - Racko, Juraj - Košč, Ivan - Spiess, Lothar: Structural Evolution of Sputtered Nickel Oxide Thin Films and their Application for Gas Detection. In: 8th Solid State Surfaces and Interfaces : Extended Abstract Book. Smolenice Castle, Slovak Republic, November 25-28, 2013. - Bratislava : Comenius University, 2013. - ISBN 978-80-223-3501-0. - S. 148-149

AFH2: Hotový, Ivan - Kostič, Ivan - Haščík, Štefan - Řeháček, Vlastimil - Predanocy, Martin: Patterning of Titanium Oxide Surfaces Using Electron Beam Lithography and Dry Etching for Gas Sensing Applications. In: 8th Solid State Surfaces and Interfaces : Extended Abstract Book. Smolenice Castle, Slovak Republic, November 25-28, 2013. - Bratislava : Comenius University, 2013. - ISBN 978-80-223-3501-0. - S. 59-60

AFH3: Košč, Ivan - Hotový, Ivan - Roch, Tomáš - Pleceník, Tomáš - Gregor, M. - Predanocy, Martin - Kus, P. - Plecenik, Andrej: Double Layer Films Based on TiO₂ and NiOx for Gas Detection. In: 8th Solid State Surfaces and Interfaces : Extended Abstract Book. Smolenice Castle, Slovak Republic, November 25-28, 2013 (2013). - Bratislava : Comenius University. - ISBN 978-80-223-3501-0. - S. 82-83

AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií

AFG1: Košč, Ivan - Hotový, Ivan - Řeháček, Vlastimil - Grieseler, R. - Kováč, Jaroslav - Predanocy, Martin - Brath, Tomáš - Wilke, M. - Spiess, Lothar: Sputtered TiO₂ Thin Films with NiO Additives for Hydrogen Detections. In: SURFINT - SREN III : Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2012. Florence, Italy, May 14-18, 2012. - Bratislava : Comenius University, 2012. - ISBN 978-80-223-3212-5. - S. 135-136

