VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

MIKROSENZORY PLYNŮ ZALOŽENÉ NA SAMOUSPOŘÁDANÝCH 3D NANOVRSTVÁCH OXIDŮ KOVŮ
GAS MICROSENSORS BASED ON SELF-ORGANIZED 3D METAL-OXIDE NANOFILMS

ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE
ABRIDGED DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR
Ing. Zdeněk Pytlíček

ŠKOLITEL
SUPERVISOR
Ing. Jan Prášek, Ph.D.

ŠKOLITEL SPECIALISTA
CO-SUPERVISOR
Dr. Alexander Mozalev

BRNO 2017

KLÍČOVÁ SLOVA

Anodizace, porézní anodizovaná alumina, polovodivé oxidy kovů, Nb_2O_5, 3D nanovrstva, senzor plynů, mikroobrábění, modelování, mikrofluidika, vodík

KEYWORDS

Anodizing, Porous Anodic Alumina, Semiconductor Metal Oxides, Nb_2O_5, 3D Nanofilm, Gas Sensor, Microfabrication, Modeling, Microfluidics, Hydrogen

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky, Technická 3058/10, 616 00 Brno

OBSAH

1 ÚVOD 4

2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY 4

2.1 Citlivost a selektivita senzorů plynů s polovodivými oxidy kovů 6
2.2 Vlastnosti polovodivých materiálů ovlivňující parametry senzorů 6
2.3 Popis difuze plynu a jeho interakce na povrchu citlivé vrstvy 8

3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE 8

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 9

4.1 Simulace proudění plynu v okolí citlivé vrstvy senzoru 9
4.2 Teoretické stanovení elektrických vlastností použitého materiálu 9
4.3 Příprava nanostrukturovaného materiálu metodou anodické oxidace 9
4.4 Aparatura pro charakterizaci senzorů plynů 10

5 VÝSLEDKY A DISKUZE 11

5.1 Návrh nového uspořádání mikrosenzoru plynů s 3D nanovrstvou 11
5.2 Modelování detekčních vlastností zvoleného uspořádání 12
5.2.1 Výsledky DSMC pro molekulární proudění 12
5.2.2 Studie rychlosti difuze plynů k aktivnímu povrchu 13
5.3 Příprava funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanovrstvou 14
5.3.1 Příprava 3D nanovrstvy technikou anodické oxidace kovů 14
5.3.2 Příprava horní elektrody technikou naprašování 15
5.3.3 Příprava horní elektrody s dodatečnou SiO2 izolační vrstvou 15
5.3.4 Příprava horní elektrody technikou elektrochemické depozice 18
5.3.5 Selektivní leptání Al_2O_3 nanostrukturované masky 19
5.3.6 Kontaktování a pouzdření funkčních vzorků mikrosenzorů plynů 20
5.4 Elektrické vlastnosti funkčních vzorků mikrosenzorů plynů 21
5.4.1 Ampérvoltové charakteristiky 21
5.4.2 Experimentální stanovení šířky zakázaného pásu energií Nb_2O_5 22
5.4.3 Teoretické stanovení pásové struktury nanostrukturovaných oxidů niobu 22
5.4.4 Dielektrické vlastnosti 22
5.5 Detekční vlastnosti mikrosenzorů plynů s 3D nanovrstvou Nb_xO_x 23
5.5.1 Detekční vlastnosti mikrosenzorů plynů s naprašovanou horní elektrodou 23
5.5.2 Charakterizace mikrosenzorů plynů s perforovanou horní elektrodou 24
5.5.3 Mechanizmus detekce plynů 25
5.5.4 Porovnání detekčních vlastností vyrobených mikrosenzorů plynů 26

6 ZÁVĚR 27

POUŽITÁ LITERATURA 29

CURRICULUM VITAE 31

ABSTRACT 32

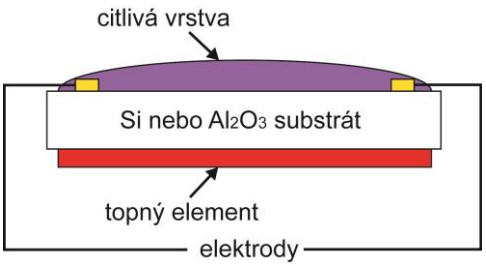
1 ÚVOD

Senzorika dnes patří mezi klíčové technologie budoucnosti se stále narůstajícím počtem aplikací. Senzory plynů nacházejí uplatnění v oblastech jako řízení technologických procesů, v lékařství, v automobilovém průmyslu a mnoha dalších. Hlavním tahounem zvýšené poptávky po senzorech plynů bude zejména narůstající všeobecný zájem a nová nařízení v oblasti monitorování kvality životního prostředí. Tyto aplikace jsou spojeny s požadavkem vývoje rychlých a citlivých senzorů s vysokou selektivitou, a zároveň s nízkými pořizovacími náklady. Nejvíce rozšířenými senzory plynů dle principu funkce jsou senzory elektrochemické, infračervené, polovodičové, katalytické a laserové [1-3]. Ucelený přehled všech dnes používaných principů detekce s podrobným popisem lze najít v prvním svazku knižní série napsané Dr. Ghenadii Korotchenkovem s názvem Chemické senzory [4]. Polovodičové senzory plynů založené na oxidech kovů v porovnání s ostatními principy detekce přináší především výhody dlouhé životnosti a nízkých výrobních nákladů. Velkou nevýhodou současných polovodičových senzorů je zejména nízká selektivita detekovaných plynů a problematická dlouhodobá stabilita odezvy.

Tato disertační práce přináší poznatky získané během návrhu a realizace nového mikrosenzoru plynů založeného na trojrozměrně (3D) uspořádaných nanostrukturovaných vrstvách připravených pomocí anodické oxidace kovů. Princip funkce zde zkoumaných senzorů spočívá ve změně vodivosti citlivé vrstvy tvořené polovodivými oxidy kovů, která je vyvolaná interakcí s molekulami plynů z okolní atmosféry [1]. Zde navržené uspořádání vertikálně nad sebou umístěných elektrod je unikátní v tom, že při detekci umožňuje efektivní využití velkého množství polovodivých nanosloupků tvořených oxidy kovů a to po celé jejich délce. Obecně nanostrukturované polovodivé materiály přináší příležitost pro zlepšení parametrů senzorů plynů, jako jsou snížení energetické náročnosti, zvýšení citlivosti, selektivity, rychlosti odezvy a celkové stability součástek.

2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Jev, kdy adsorpce určitých plynů na povrchu polovodivých oxidů kovů vyvolá významnou změnu elektrické vodivosti tohoto materiálu, byl vypozorován již v první polovině minulého století [1]. Všeobecně přijímaný model připisuje změnu vodivosti zejména oblastem prostorových nábojů vznikajících v důsledku interakce molekul plynů s povrchem citlivého materiálu. Aby docházelo k chemickým reakcím, a to zejména redoxním s okolním plynem, je nutné citlivý materiál vyhřívat pomocí topného elementu na teploty běžně vyšší než 200 °C [4,5]. Jedná se tak o velice rozsáhlou problematiku sahající od povrchových procesů a fyzikální chemie přes materiálové vědy až po nanovědy na úrovni kvantové teorie. Typickou strukturu senzoru plynů založeného na polovodivých oxidech kovů lze vidět na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Typická struktura polovodičového senzoru plynů.

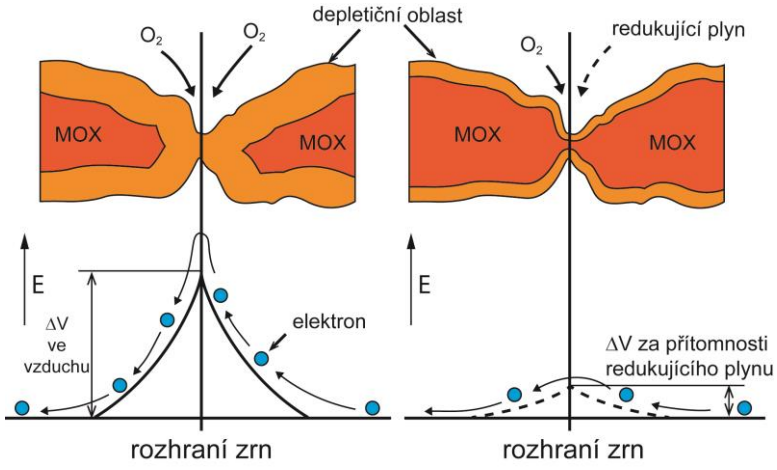
Podstata změny elektrické vodivost polovodivých oxidů kovů v důsledku chemisorpce molekul plynů byla popsána v mnoha publikacích [1,4,6,7]. Reakce mezi plynem a citlivým materiálem může být dvou typů. První typ reakce probíhá na povrchu citlivého materiálu a je připisován výměně volných elektronů mezi materiálem a adsorbovaným plynem. Druhý typ reakce probíhá uvnitř objemu materiálu a je vyvolán výměnou mezi kyslíkovými ionty plynu a kyslíkovými vakancemi v materiálu. Povrchové reakce většinou probíhají při nižších pracovních teplotách (300 °C ÷ 500 °C), zatímco objemové reakce při vyšších teplotách (700 °C ÷ 900 °C). Někdy mohou probíhat oba typy chemických reakcí současně [7,8].

Při nízkých teplotách (300 °C ÷ 500 °C) adsorbovaný kyslík na povrchu oxidů kovů vytváří kyslíkové ionty, které tak extrahují volné elektrony z polovodivého materiálu a snižují tím jeho vodivost. Tyto oxidační procesy zahrnují chemisorpci $O_2 + e^- \rightarrow O_{2S}^-$, nebo disociativní chemisorpci $O_2 + 2e^- \rightarrow 2O_S^-$. Takto postupně narostlá monovrstva adsorbovaných kyslíkových aniontů vytvoří povrchový náboj (Q_s), který vůči zbývajícím volným elektronům uvnitř krystalů představuje odpudivou sílu. Tato odpudivá síla vyvolá přesun ostatních volných elektronů směrem ke středu krystalu a vytváří tak na jeho povrchu depletiční vrstvu. Po přesunu elektronů se mezi sousedními krystaly oxidů kovů vytvoří potenciálová bariéra, která následně vyvolá další snížení elektrické vodivosti vrstvy.

Po následném vystavení citlivé vrstvy redukčnímu plynu (*RE*), reagují molekuly tohoto plynu s adsorbovanými ionty kyslíku a uvolní tak dříve zachycené elektrony za současného vzniku nových molekul plynu. Tuto rekci lze popsat obecnou rovnicí

$$RE + O_S^- \rightarrow REO + e^-. \tag{2.1}$$

Při reakci redukčního plynu s povrchem polovodivého materiálu **N-typu** tak dochází ke generaci množství volných elektronů, které způsobí zvýšení vodivosti polovodivých krystalů. Tato reakce ovlivní potenciálovou bariéru mezi jednotlivými zrny a tím vyvolá změnu vodivost celé citlivé vrstvy. Grafické znázornění vzniku depletiční vrstvy a následnou změnu vodivosti celé vrstvy lze vidět na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Schematické znázornění vzniku potenciálové bariéry mezi dvěma nanokrystaly. Přítomnost kyslíku na povrchu krystalu zvyšuje velikost potenciálové bariéry (vlevo). Část adsorbovaných atomů kyslíku je uvolněna díky reakci s redukujícím plynem (vpravo) [5,7,8].

2.1 Citlivost a selektivita senzorů plynů s polovodivými oxidy kovů

Špatná selektivita senzorů plynů založených na polovodivých oxidech kovů představuje jednou z největších nevýhod používání tohoto principu detekce. Selektivita senzorů závisí především na schopnosti adsorpce vybraného plynu a na příslušných adsorpčních mechanizmech, kinetice povrchových reakcí, schopnosti přenosu elektronů z nebo do vodivostního pásu polovodiče. Běžně dochází k adsorpci a desorpci všech molekul plynu v okolí senzoru, přičemž nelze rozlišit, který typ molekul plynů přispívá ke změně vodivosti citlivé vrstvy. Teoretické stanovení citlivosti a selektivity pro konkrétní plyn se tak stává velice obtížné a běžně je stanovováno pouze experimentálně, a to většinou pouze v ideálních laboratorních podmínkách. Nezanedbatelný je také vliv vlhkosti, kdy při teplotách 100 °C až 500 °C dochází adsorpci molekul vody a jiných hydroxylových skupin. V praxi se nejčastěji lepší citlivosti a selektivity dosahuje pomocí vyhřívání citlivé vrstvy na konkrétní teplotu odpovídající optimálním aktivačním energiím a difuzním poměrům mezi oxidy kovů a cílovým plynem. Zvýšením chemisorpce vybraného plynu se zvýší i jeho podíl na odezvě senzoru. V ideálním případě dochází ke zvýšení citlivosti pro vybraný plyn na úkor ostatních plynů a tím i ke zvýšení selektivity. Další možností je podpoření specifických chemických reakcí pomocí katalytických nebo elektricky účinných dopantů základního materiálu, případně úpravou povrchové struktury přidáním dodatečných metalických klastrů a oxidačních urychlovačů [1,2,5,8,9].

Jako další možnosti zvýšení selektivity lze uvést použití sofistikovaných analytických metod vyhodnocování odezvy senzoru s využitím modulace teploty, nebo použití senzorových polí využívajících vlastností různých materiálů a následného vyhodnocování signálů například pomocí neuronových sítí [6].

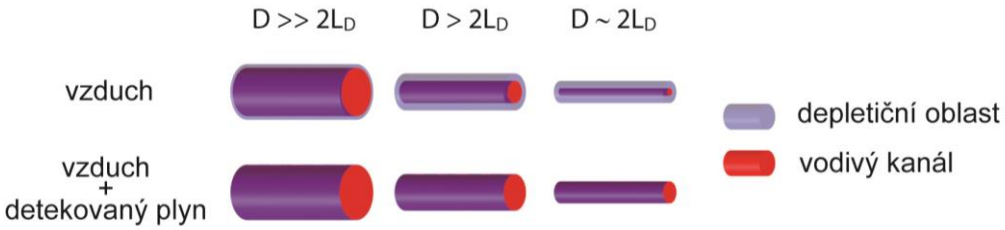
2.2 Vlastnosti polovodivých materiálů ovlivňující parametry senzorů

Zásadním kritériem pro detekční schopnosti senzoru plynů je volba materiálu citlivé vrstvy a jeho struktura. V současné době je známo velké množství polovodivých oxidů kovů, které lze pro detekci plynů použít. Mimo polovodivých oxidů kovů se dnes používají jako citlivá vrstva také tuhé elektrolyty, polymery, iontové membrány a organické polovodiče [1-3]. Lze uvést tři hlavní faktory ovlivňující výběr pevného materiálu pro dosažení požadovaných vlastností navrhovaného senzoru plynů a to zejména citlivosti: 1. Rozpoznávací schopnost související se schopností povrchu chemicky reagovat s detekovaným plynem. 2. Schopnost převádět signál chemické interakce povrchu senzoru na elektrický signál. 3. Specifika struktury citlivého materiálu ovlivňující schopnost difuze a reakce plynů.

Kromě nanoporézních polovodivých materiálů je v současné době velká pozornost věnována především využívání nejrůznějším typů 1D, 2D a 3D nanostrukturovaných oxidů kovů s charakteristickými rozměry pod ~100 nm [2,3,6,9-12], jejichž použití přináší tyto výhody:

- V nanostrukturované struktuře je značná část atomů nebo molekul povrchových. To znamená, že velká část atomů se může podílet na povrchových reakcích. Výsledkem je velký poměr aktivního povrchu k celkovému objemu vrstvy.
- U většiny nanodrátků z polovodivých oxidů kovů je depletiční vrstva srovnatelná s jejich průměrem v celém rozsahu používaných teplot i úrovní dotace. To znamená, že jejich elektrické vlastnosti jsou silně závislé na procesech probíhajících na jejich povrchu. Díky této

velké závislosti vodivosti na povrchových procesech lze uvažovat i větší citlivost a selektivitu senzorů plynů založených na těchto nanostrukturách. Znázornění závislosti velikosti vodivého kanálu na šířce depletiční vrstvy a průměru nanodrátku lze vidět na obrázku 2.3.



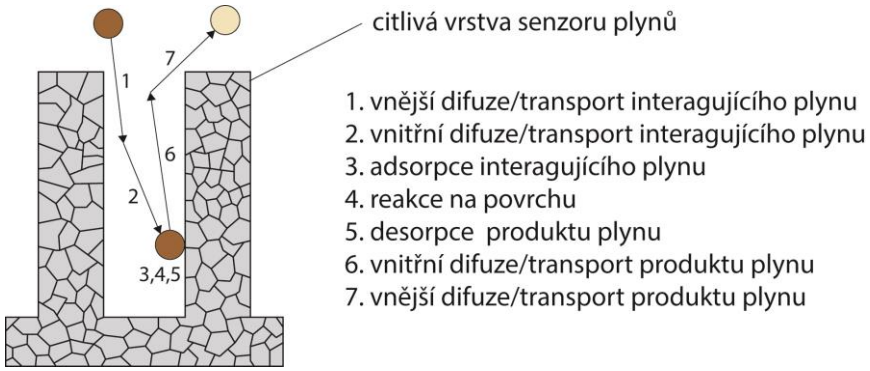
Obrázek 2.3: Schematické znázornění vzniku depletiční oblasti o tloušťce L_D na povrchu nanodrátku o poloměru D pro případy kdy $D>>2L_D$, $D>2L_D$ a $D\sim2L_D$.

- Průměrný čas potřebný pro excitované nosiče náboje a jejich prodifundování z vnitřního objemu k povrchu nanodrátku je přiblížně 10^{-12} až 10^{-10} s. Tento difuzní čas může být značně zhoršen díky rychlé rekombinaci mezi elektrony a dírami (10^{-9} až 10^{-8} s). Tato rychlost pohybu nosičů náboje značí i možnost rychlé odezvy senzoru na probíhající povrchové redoxní reakce. Doba odezvy a zotavení polovodivých senzorů plynů s využitím nanostrukturovaných materiálů je tak ovlivněna především adsorpční a desorpční kinetikou závislou hlavně na pracovní teplotě. Zvýšená pohyblivost elektronů a děr umožňuje u nanostrukturovaného povrchu aplikovat urychlující (v řádech sekund) foto-desorpční mechanismus využívající UV záření pro efektivnější výměnu povrchových stavů a to i při pokojových teplotách.
- Nanodrátky polovodivých oxidů kovů mají obecně lepší stechiometrii a výší úroveň krystalinity s lepší tepelnou stabilitou a nízkou tendencí k aglomeraci než je tomu u polykrystalických materiálů. Toto přináší lepší dlouhodobou stabilitu odezvy senzoru plynů a zamezení skokovým změnám kalibrační křivky. Obecně lze použitím monokrystalických nanodrátků dosáhnout také vysoké reprodukovatelnosti parametrů připravovaných senzorů plynů.
- Nanodrátky lze snadno použít pro výrobu tranzistorů řízených polem (FET) a potencionálně integrovat se standardními integrovanými obvody s využitím běžných mikroelektronických postupů.
- Další výhodou nanodrátků je schopnost samoohřevu (angl. self-heating) průchodem elektrického proudu. Toto umožňuje detekci plynů při pokojových teplotách (25 °C) bez nutnosti použití topného elementu a při minimální výkonové spotřebě součástky.

V současné době je pro relativně snadnou přípravu největší pozornost věnována nanostrukturovaným senzorům plynů založených na oxidech kovů, jako je SnO_2, ZnO, In_2O_3 a WO_3 s N-typem vodivosti [2,10-13]. Nanodrátky z oxidů kovů jsou nejčastěji připravovány buď hydrotermální reakcí ve vodních roztocích (VLS), chemickou depozicí z plynné fáze (CVD) [6,13], termální oxidací nebo metodou VLS (angl. vaper-liquid-solid).

2.3 Popis difuze plynu a jeho interakce na povrchu citlivé vrstvy

Pro lepší pochopení jevů probíhajících mezi povrchem polovodivých oxidů kovů a okolním plynem je zapotřebí uvažovat všechny probíhající fyzikální a chemické procesy [14]. Podrobným popisem chemických a fyzikálních reakcí souvisejících se změnou vodivosti citlivého materiálu se zabývají obory, jako jsou fyzikální chemie, statistická termodynamika a materiálové vědy. Na obrázku 2.4 je schematické znázornění základních procesů probíhajících mezi porézním povrchem citlivé vrstvy a okolní atmosférou.



Obrázek 2.4: Schematické znázornění procesů detekce molekuly plynu na povrchu citlivé vrstvy senzoru plynů.

3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Tato práce je zaměřená na výzkum mikrosenzorů plynů využívajících vlastností pokročilých 3D nanostrukturovaných vrstev polovodivých oxidů kovů jako citlivého materiálu. Hlavním cílem je nalezení nového řešení senzoru plynů přinášejícího miniaturizaci výsledné součástky a zlepšení základních parametrů, jako jsou citlivost, selektivita, spotřeba nebo dlouhodobá stabilita, a to díky vývoji a praktickému využití nové citlivé vrstvy z 3D nanostrukturovaných oxidů kovů. Při návrhu budou zohledněny požadavky levné výroby a kompatibility se stávajícími mikrotechnologickými výrobními postupy. Dílčím cílem je praktické ověření uplatnění nového senzoru pro detekci vodíku. Hlavní cíle disertační práce lze shrnout do několika bodů:

1. Stanovení proměnných vstupujících do návrhu senzoru plynů založeného na polovodivých oxidech kovů a volba vhodného uspořádání.

2. Optimalizace návrhu nového uspořádání nanostrukturovaného senzoru plynů s využitím nejnovější poznatky z teorie mikrofluidiky a simulačních technik.

3. Přizpůsobení stávajících výrobních technologií pro překonání problémů při přípravě funkčních vzorků senzorů plynů s novým uspořádáním a 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou.

   Výroba funkčních vzorků senzorů plynů sestává z přípravy citlivé vrstvy různých typů uspořádaných polí nanosloupků z Nb_2O_5 (v některých případech WO_3) s využitím dvojvrstvy Al/Nb (Al/W) a její anodizace za asistence porézní aluminy a realizace nového uspořádání elektrod s využitím standardních mikrotechnologických postupů jako fotolitografie, depozice vrstev a leptání. Jednotlivé kroky přípravy funkčních vzorků budou průběžně kontrolovány pomocí SEM, EDX a optických analýz.

4. Charakterizace elektrických vlastností vyrobeného senzoru. Získání základních ampérvoltových a dielektrických charakteristik citlivé vrstvy 3D nanostrukturovaného Nb_2O_5 a stanovení pracovního bodu funkčního vzorku senzoru plynů s novým uspořádáním.

5. Vývoj aparatury pro charakterizace senzorů plynů a ověření detekčních schopností vyrobeného senzoru při detekci vodíku a dalších plynů. Prokázání detekčních schopností použité 3D nanovrstvy Nb_2O_5 a vyvození doporučení pro další vylepšení detekčních vlastností.

   Charakterizace senzorů plynů zahrnuje zejména volbu vhodné metodiky a sestavení potřebné aparatury pro charakterizaci senzorů plynů s využitím znalostí z oblasti termodynamiky plynů. Samotná charakterizace připravených funkčních vzorků senzoru pak zahrnuje stanovení parametrů, jako jsou citlivost na H_2 a míra interference s dalšími plyny, stanovení doby odezvy/zotavení a nalezení ideální pracovní teploty.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této kapitole je nejprve uvedeny simulační nástroje použité při návrhu nového upořádání mikrosenzoru plynů a jeho teoretickém zkoumání. Dále zde jsou popsány unikátní postupy a vybavení použité pro přípravu a charakterizaci funkčního vzorku mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou z oxidů kovů realizovaného v rámci předkládané práce.

4.1 Simulace proudění plynu v okolí citlivé vrstvy senzoru

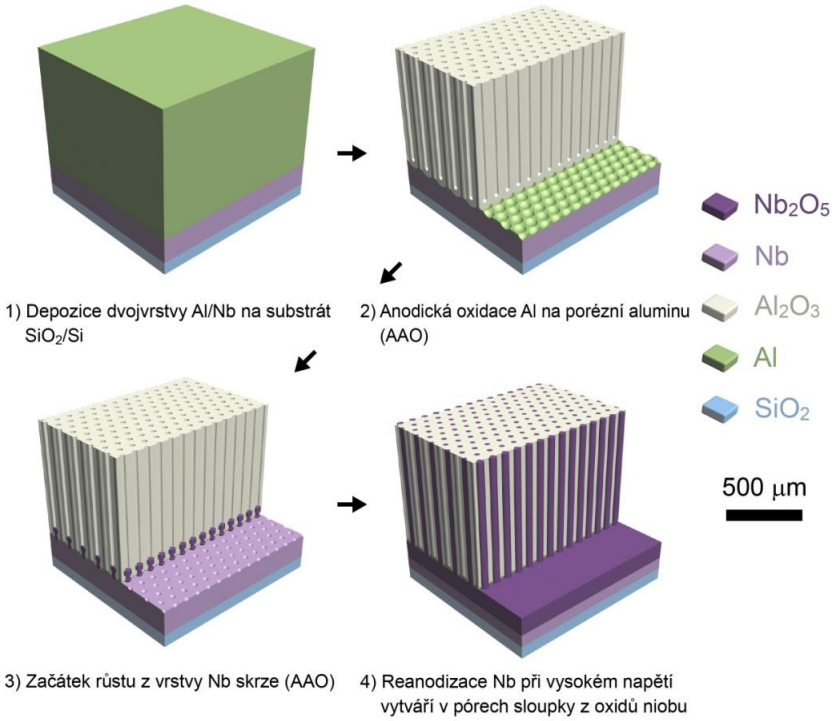
Pro teoretické řešení problematiky difuze plynu k povrchu nanostrukturovaného citlivého materiálu využít poznatky z oboru mikrofluidiky [15-17]. Simulace kompletního mikrofluidního systému běžně zahrnují v oblasti proudění propojení elektrických, mechanických a teplotních dějů. Pro řešení úloh molekulárního toku byl v práci použit modul Molecular Flow všestraného simulačního programu COMSOL Multiphysics od firmy COMSOL, Inc., (US).

4.2 Teoretické stanovení elektrických vlastností použitého materiálu

Mezi různými přístupy používanými pro teoretické stanovování vlastností materiálů jako jsou oxidy kovů je v poslední době věnovaná velká pozornost využívání teorie hustoty funkcionálů tzv. DFT (angl. Density Functional Theory). Jedná se o neempirickou techniku s dobře zavedenou teorií, kdy nejsou zapotřebí předchozí experimentální data. Tato teorie umožňuje využít jak výhod krystalické symetrie, tak je jí možné použít i na povrchy nebo nesymetrické systémy jako jsou molekuly.

4.3 Příprava nanostrukturovaného materiálu metodou anodické oxidace

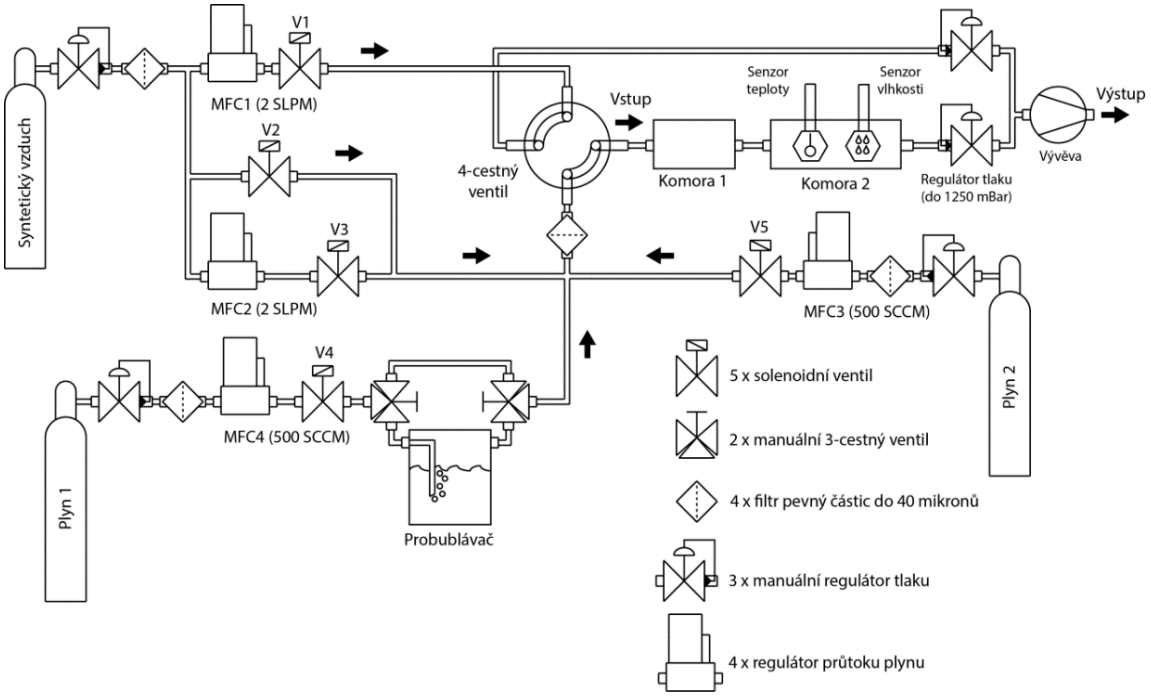
Příprava oxidů niobu v podobě uspořádaného pole nanosloupků metodou anodické oxidace sestává ze dvou kroků. V prvním kroku probíhá anodizace tenké vrstvy Al a její přeměna na nanoporézní masku z oxidu hlinitého (AAO). Během následujícího kroku reanodizace je podkladní vrstva kovu přeměňována na oxidy kovu, které prorůstají skrze vytvořené póry v AAO. V současné době jsou známé parametry anodizace, se kterými lze vyrobit sloupky o šířce 30 ÷ 150 nm a délce až 900 nm při zachovávání obou rozměrů v poměru 1:20 [18-20]. Jednotlivé kroky anodizace a formování citlivé vrstvy uspořádaného pole nanosloupků z oxidů niobu lze vidět na obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: Schematické znázornění jednotlivých kroků vytváření uspořádaného pole nanosloupků z oxidů niobu metodou anodické oxidace.

4.4 Aparatura pro charakterizaci senzorů plynů

Pro potřeby charakterizace detekčních schopností senzorů plynů připravených v rámci této práce bylo nutné vybudovat stanici umožňující míchání detekovaných vzorků plynů s možností měřit veškeré parametry doprovázejících detekci. Na obrázku 4.2 je znázorněno schéma použitého rozvodného systému umožňujícího řízení průtoků jednotlivých plynných složek.



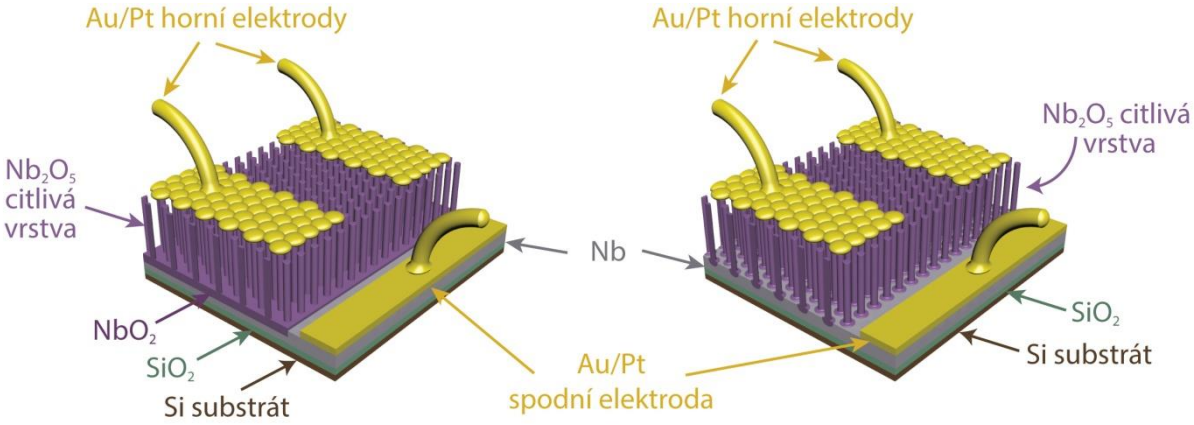
Obrázek 4.2: Schematické znázornění aparatury pro charakterizaci senzorů plynů.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole je uveden návrh nového řešení mikrosenzorů plynů využívajících výhod samouspořádaných 3D nanostrukturovaných citlivých vrstev připravených metodou anodické oxidace. Na základě provedených počítačových simulací mikrofluidiky a difuze detekovaného plynu k povrchu citlivé vrstvy je zde prezentováno porovnání detekčních schopností v závislosti na uspořádání horní elektrody. Dále jsou zde popsány výsledky získané během realizace funkčních vzorků navrženého mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z oxidů niobu (Nb_xO_x) a související elektrické a detekční charakteristiky.

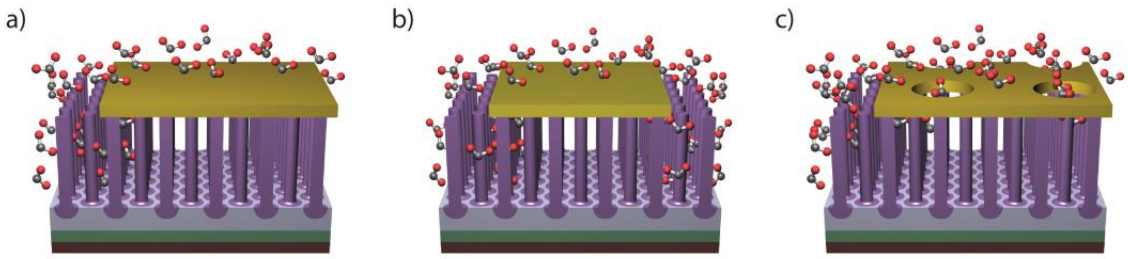
5.1 Návrh nového uspořádání mikrosenzoru plynů s 3D nanovrstvou

Jako základní substrát pro novou součástku mikrosenzoru plynů byla navržena křemíková deska (wafer) s tenkou izolační vrstvou SiO_2. Na tento substrát byla nanesena tenká dvojvrstva kovů Al/Nb, která byla následně přeměněna pomocí metody anodické oxidace na 3D nanostrukturovanou vrstvu z Nb_xO_x. Na obrázku 5.1 je vizualizace návrhu nového uspořádání mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanostrukturovaných vrstev.



Obrázek 5.1: Vizualizace návrhu nového uspořádání mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z Nb_2O_5 nanosloupků ukotvených v tenké vrstvě NbO_2 (vlevo) a Nb_2O_5 nanosloupků ukotvených přímo na spodní Nb elektrodě (vpravo).

U nového uspořádání byla dále uvažována optimalizace návrhu horní elektrody. Na obrázku 5.2 jsou zobrazeny tři navržené modifikace horní elektrody. Jejich vliv na tok plynu k aktivnímu povrchu je dále teoreticky zkoumán v následující kapitole.

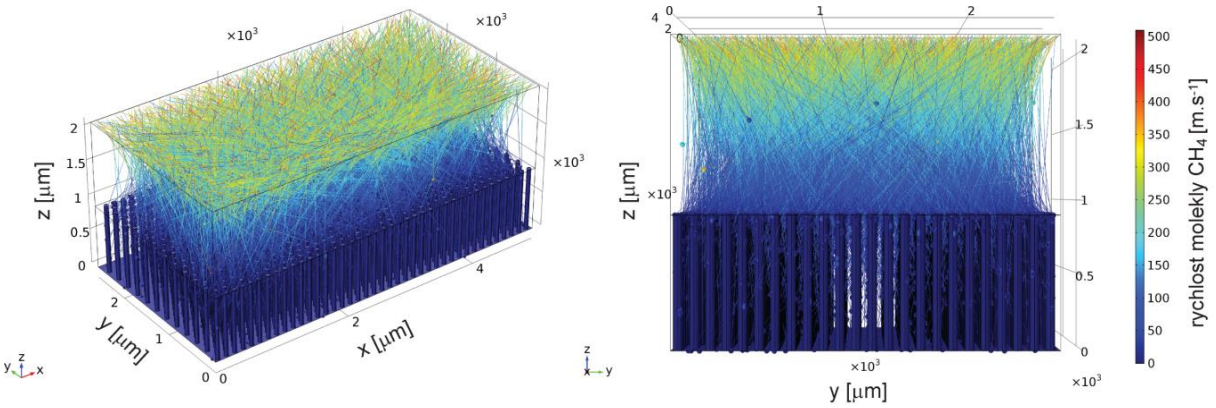


Obrázek 5.2: Uvažované možné varianty horní elektrody: a) široká elektroda; b) úzká elektroda; c) perforovaná elektroda.

5.2 Modelování detekčních vlastností zvoleného uspořádání

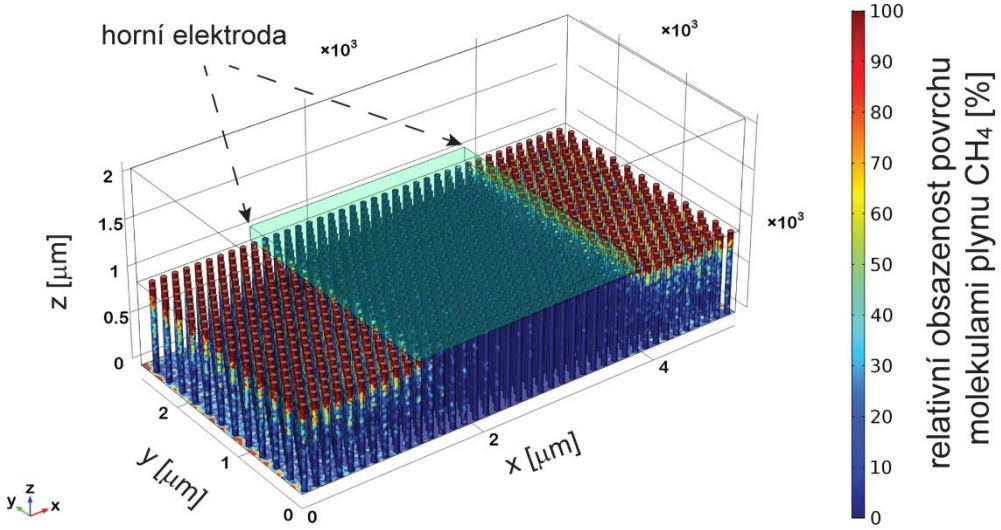
5.2.1 Výsledky DSMC pro molekulární proudění

Na obrázku 5.3 je ukázka vizualizace výsledků počáteční fáze přímé simulace Monte Carlo (DSMC) pro 10 000 náhodně se pohybujících molekul plynu CH_4 v blízkém okolí povrchu 3D nanostrukturované citlivé vrstvy senzoru plynů vytvořené v modulu prostředí COMSOL Multiphysics pro sledování částic (Particle Tracing Module). Během této simulace je v čase zaznamenávána poloha i hybnost každé částice, čemuž odpovídají i vysoké nároky na použitý výpočetní výkon a čas simulace.



Obrázek 5.3: Ukázka počáteční fáze DSMC pro 10 000 molekul plynu CH_4 s rychlostí splňující podmínku Maxwell-Boltzmanova rozložení a pohybujících se u povrchu 3D nanostruktury bez horní elektrody při teplotě 300 K.

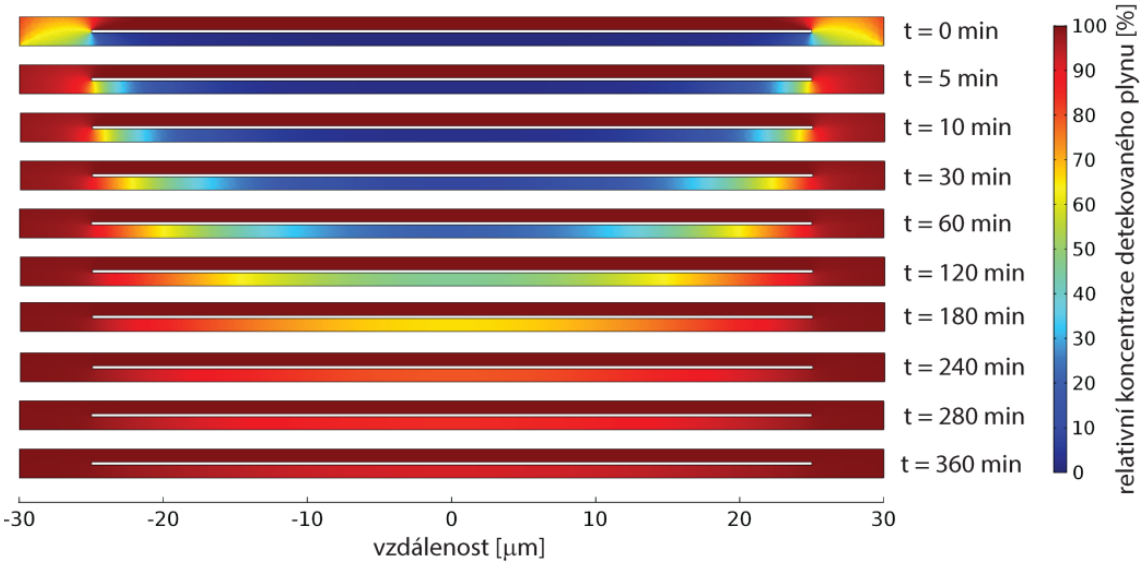
Časové simulace molekulárního proudění deseti milionů molekul CH_4 vytvořené v modulu pro sledování částic byly použity pro stanovení relativní intenzity adsorpce molekul plynu na povrchu citlivé vrstvy v závislosti na použité struktuře. Výsledky simulací intenzity adsorpce pro vybrané uspořádání lze vidět na obrázku 5.4.



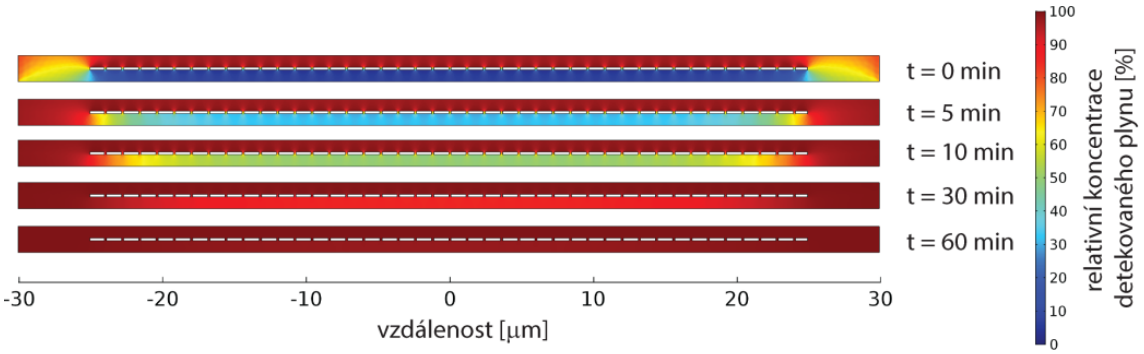
Obrázek 5.4: Vizualizace relativní obsazenosti povrchu 3D nanostrukturované vrstvy překryté horní elektrodou molekulami plynu CH_4 v ustáleném stavu získané na základě výsledků DSMC provedené v programu COMSOL Multiphysics při teplotě 500 K.

5.2.2 Studie rychlosti difuze plynů k aktivnímu povrchu

Pro porovnání rychlosti difuze detekovaného plynu ve vzduchu k povrchu citlivé vrstvy pro různá uspořádání a za účelem úspory času řešení matematických modelů byly sítě představující systém rozdělení výpočtové oblasti zjednodušeny na dílčí na sebe navazující 2D buňky. Řešení modelů difuze detekovaného plynu bylo provedeno pro směs vzduchu a methanu (CH_4) o koncentraci 1000 ppm pomocí modulu z prostředí COMSOL Multiphysics pro řešení molekulárního proudění zředěného plynu (Molecular Flow Module) a vybrané výsledky lze vidět na obrázku 5.5 a 5.6.



Obrázek 5.5: 2D vizualizace průběhu difuze plynu CH_4 pod plnou elektrodu o šířce 50 µm v čase po přivedení požadované koncentrace získaná na základě výsledků simulace v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru 500 K, teplotě okolní atmosféry 300 K.



Obrázek 5.6: 2D vizualizace časového průběhu difuze plynu CH_4 pod perforovanou elektrodu o šířce 50 µm a otvory o průměru 150 nm získaná na základě výsledků simulace provedené v programu COMSOL Multiphysics za podmínek pracovní teploty senzoru 500 K, teplotě okolní atmosféry 300 K.

Ze získaných průběhů je patrné, že výrazně vyšší rychlosti pokrytí citlivé vrstvy dosahuje senzor plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou a perforovanou horní elektrodou. Naproti tomu senzor s plnou elektrodou o šířce 50 µm dosahuje horších časů než uvažovaný nanoporézní materiál. V kontextu výsledků simulací uvedených v této kapitole lze tedy očekávat, že nejlepší doba odezvy

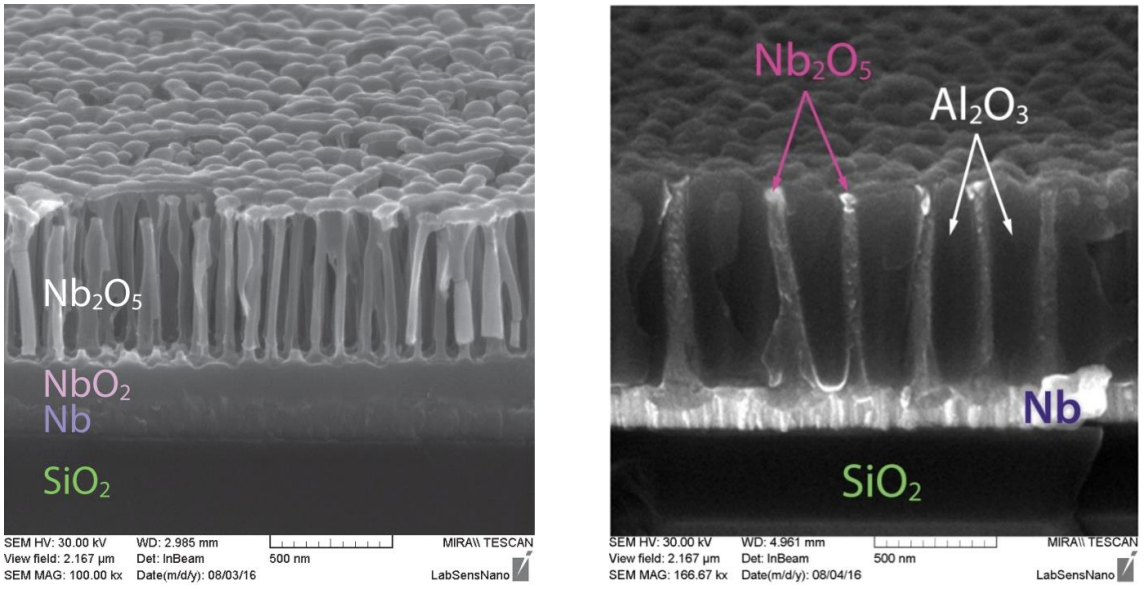
i regenerace bude u mikrosenzorů plynů založených na 3D nanostrukturované vrstvě s dostatečně perforovanou horní elektrodou nebo velmi úzkou horní elektrodou [21,22].

5.3 Příprava funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanovrstvou

V této podkapitole budou popsány výsledky a poznatky získané během přípravy funkčních vzorků nového řešení mikrosenzorů plynů založených na samouspořádaných 3D nanovrstvách oxidů kovů. Nejprve budou uvedeny výsledky přípravy 3D nanostrukturované citlivé vrstvy oxidů niobu v obou uvažovaných variantách, a to vrstva složená z Nb_2O_5+NbO_2 a varianta pouze s Nb_2O_5 bez NbO_2. Následně budou popsány výsledky pro dvě varianty mikrosenzorů plynů s horní elektrodou připravenou technikou vakuového naprašování a jedné varianty s perforovanou horní elektrodou připravenou technikou elektrochemické depozice Au.

5.3.1 Příprava 3D nanovrstvy technikou anodické oxidace kovů

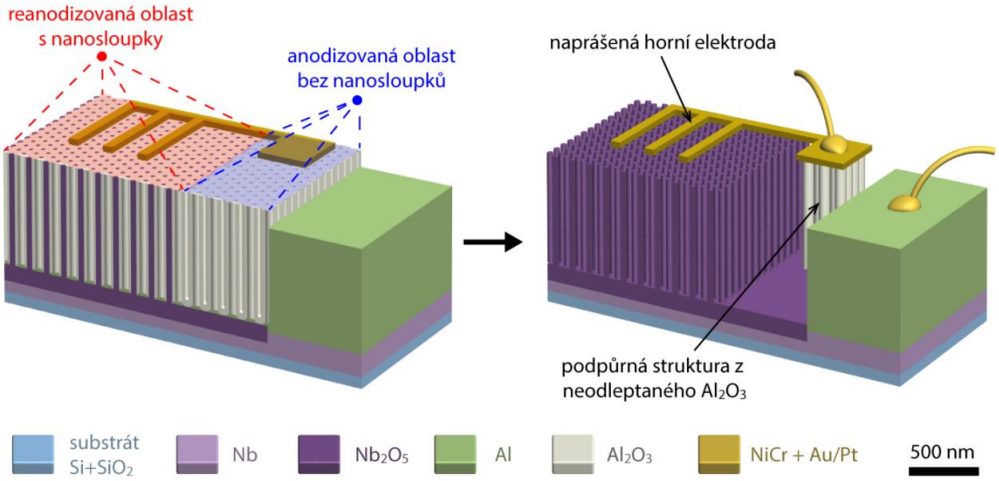
Na obrázku 5.7 lze nalézt výsledky SEM analýzy v rámci této práce vyrobených 3D nanostrukturovaných vrstev Nb_2O_5+NbO_2 (vlevo) a Nb_2O_5 (vpravo) připravených na substrátu Si(500 µm)/SiO_2(500 nm) s naprášenou dvojvrstvou Al(600 nm)/Nb(250 nm) po anodizaci a následné kompletní reanodizaci. Na obrázku 5.7 (vpravo) lze rozeznat póry vyplněné nanostrukturovanými sloupky složenými převážně z amorfního Nb_2O_5. Na obrázku 5.7 (vlevo) byla vrstva aluminy po reanodizaci pro lepší rozpoznání nanosloupků před SEM analýzou po dobu 30 s odleptána. U zobrazené struktury Nb_2O_5+NbO_2 je patrné výraznější přerostení nanosloupků ven z AAO masky s následnou tvorbou „kloboučků“. Na SEM snímcích profilu 3D nanostrukturované vrstvy Nb_2O_5+NbO_2 lze rozeznat pod vrstvou sloupků vrstvu složenou převážně z NbO_2 ležící těsně pod sloupky a dále vrstvou zbývajícího Nb [22]. Analýzou uvedených SEM snímků bylo zjištěno, že sloupky připravené vrstvy Nb_2O_5+NbO_2 měly průměr ~55 nm, délku ~500 nm a hustotou pokrytí ~$8 \cdot 10^9$ sloupků·cm^{-2} a sloupky vrstvy Nb_2O_5 měly průměr ~120 nm, délkou ~900 nm a hustotou pokrytí ~$9 \cdot 10^8$ sloupků·cm^{-2}. Kromě 3D nanostrukturovaných vrstev nanosloupků Nb_2O_5 byly dále během práce připraveny a testovány 3D nanostrukturované vrstvy WO_3 [23-25].



Obrázek 5.7: SEM snímek profilu připravené 3D nanostrukturované vrstvy Nb_2O_5+NbO_2 bez AAO (vlevo) a 3D nanostrukturované vrstvy Nb_2O_5 s AAO (vpravo).

5.3.2 Příprava horní elektrody technikou naprašování

Jako první varianta uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanovrstvách Nb_xO_x s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami bylo navrženo řešení založené na dobré mechanické pevnosti a dobrých elektrických izolačních vlastnostech materiálu Al_2O_3. Toto uspořádání (viz obr.5.8) vychází z možnosti anodizace a následné reanodizace dvojvrstvy Al/Nb s využitím dvou různých průměrů anodizační cely. Na takto připravenou oblast byla technikou naprašování a fotolitografie připravena Au horní elektroda a selektivně odleptána maska z AAO. Neodleptané AAO pod kontaktovací ploškou pak slouží jako její elektrická izolace a mechanicky odolná podpora při závěrečném kontaktování.

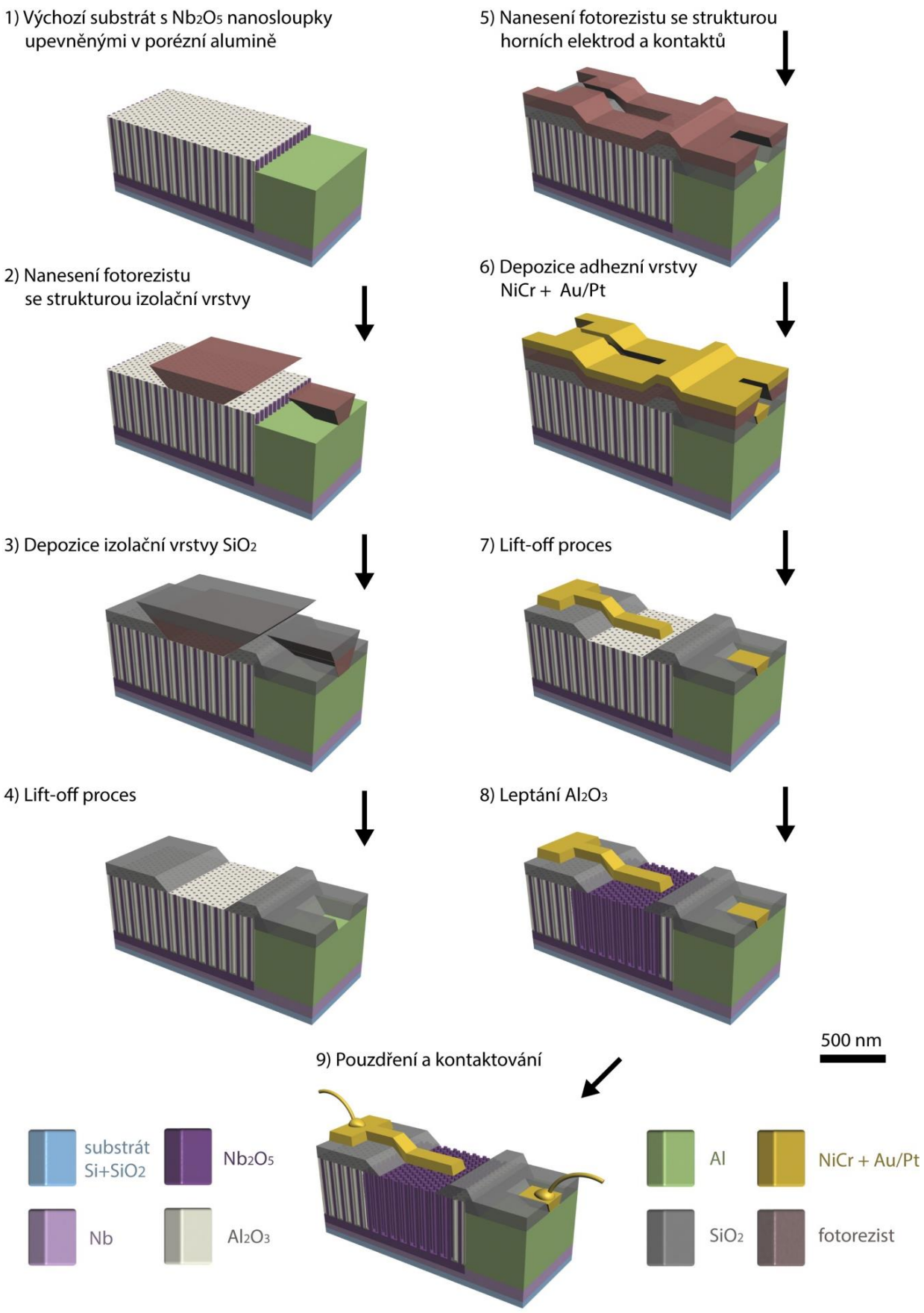


Obrázek 5.8: Schematické znázornění uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanovrstvě Nb_xO_x s naprašovanou horní elektrodou (vlevo) a po následném selektivním odleptání AAO (vpravo).

Základní elektrické charakterizace vodivosti mezi spodní a horní elektrodou provedené u všech vyrobených funkčních vzorků uvažované varianty uspořádání mikrosenzoru plynů odhalily elektrické zkraty mezi horní a spodní elektrodou. V návaznosti na učiněné poznatky lze zhodnotit tuto variantu uspořádání pro výrobu funkčních vzorků mikrosenzoru plynů založených na 3D nanostrukturovaných vrstvách s dostupnou výrobní technologií jako nevyhovující.

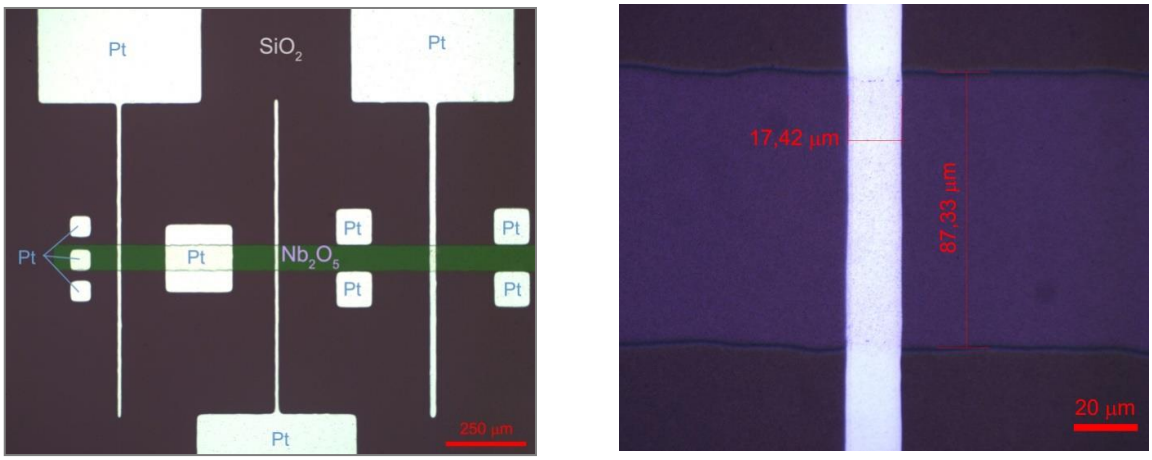
5.3.3 Příprava horní elektrody s dodatečnou SiO_2 izolační vrstvou

Pro překonání uvedených nedostatků předchozí varianty uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných vrstvách bylo navrženo řešení s dodatečnou vrchní SiO_2 izolační vrstvou překrývající celý povrch křemíkového substrátu. Do této vrchní SiO_2 vrstvy byly zaneseny pouze otvory umožňující vytvoření vertikálně nad sebou umístěných elektrod a umožňující přístup detekovaného plynu k povrchu citlivého materiálu. Vrchní SiO_2 vrstva má fungovat jako ideálně elektricky nevodivá tenká vrstva oddělující makroskopickou kontaktovací plošku od citlivé vrstvy tak, aby do celkové vodivosti bylo zapojeno minimum nanosloupků. Postup výroby byl tak pro tuto variantu uspořádání mikrosenzoru plynů rozšířen o další standardní mikrotechnologické výrobní kroky včetně využití procesu lift-off, který přináší výhodu v eliminaci použití většího počtu agresivních selektivních leptadel, které mohou nepříznivě ovlivnit čistotu a strukturu povrchu vyráběných struktur. Schematické znázornění uvažovaného uspořádání mikrosenzoru plynů s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami včetně jednotlivých kroků výrobního procesu je uvedeno na obrázku 5.9.



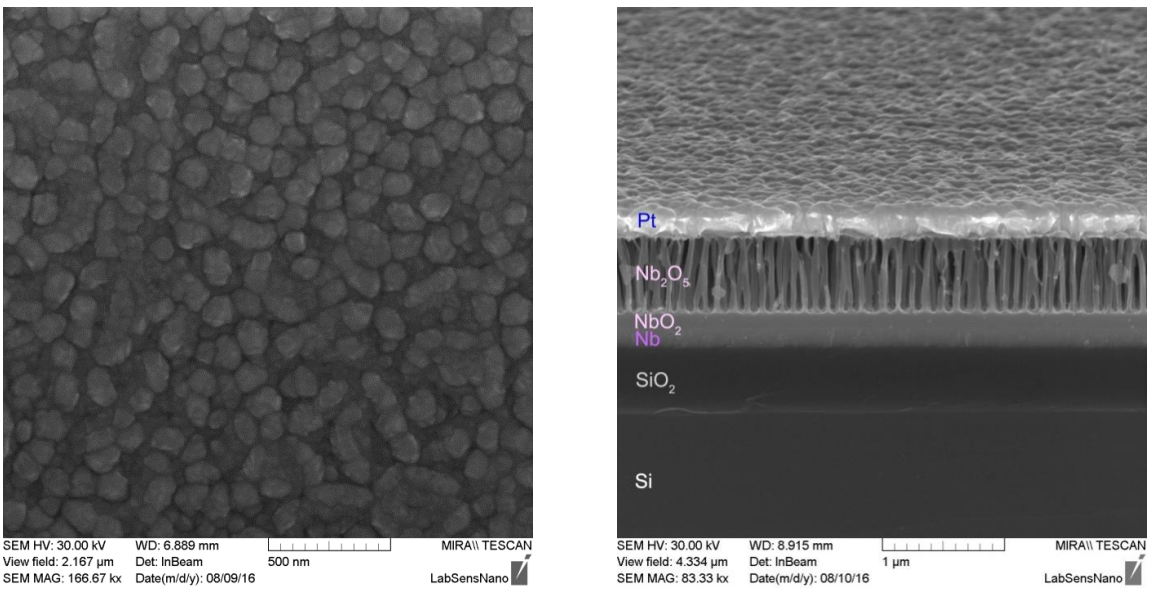
Obrázek 5.9: Schematické znázornění jednotlivých kroků výrobního procesu funkčního vzorku mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných vrstvách s vrchní izolační vrstvou SiO_2.

Před depozicí horních tenkých vrstev SiO_2 a následně i Au nebo Pt byl na substrát s připravenou 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou Nb_xO_x nejprve nanesen negativní motiv z fotorezistu s požadovanou strukturou sloužící pro následný lift-off proces. Snímky povrchu s vyznačením rozměrů v této práci vyrobených funkčních vzorků mikrosenzorů plynů využívajících 3D nanovrstev s vrchní izolační vrstvou SiO_2 a Pt horní elektrodou pořízené optickým mikroskopem lze nalézt na obrázku 5.10.



Obrázek 5.10: Snímky povrchu vyrobeného funkčního vzorku mikrosenzoru plynů po depozici vrchní vrstvy SiO_2 a Pt horních elektrod pořízené optickým mikroskopem při zvětšení 20× (vlevo) a detail s vyznačenými rozměry vybrané Pt horní elektrody při zvětšení 100× (vpravo).

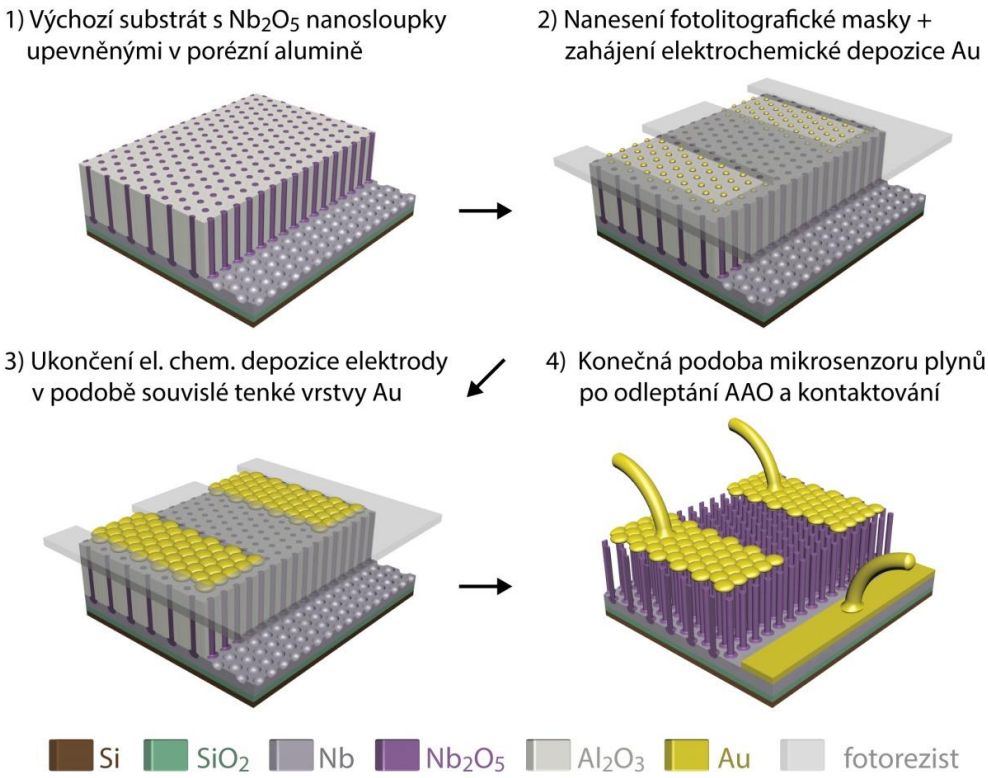
Jeden funkční vzorek mikrosenzoru plynů s Pt horní elektrodou vyrobený v rámci předkládané práce byl po deseti hodinách selektivního leptání AAO rozlomen na menší části a poté analyzován pomocí SEM aparatury. Jako výsledek v této části práce navrženého uspořádání mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaných citlivých vrstvách Nb_xO_x s horní izolační vrstvou SiO_2 je na obrázku 5.11 uvedena SEM analýza profilu 3D nanovrstvy s horní Pt elektrodou.



Obrázek 5.11: SEM analýza povrchu vyrobeného mikrosenzoru plynů v oblasti Pt horní elektrody naprášené přímo na 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvu po deseti hodinách selektivního leptání AAO (vlevo) a profil stejné struktury v oblasti zcela odleptaného AAO (vpravo).

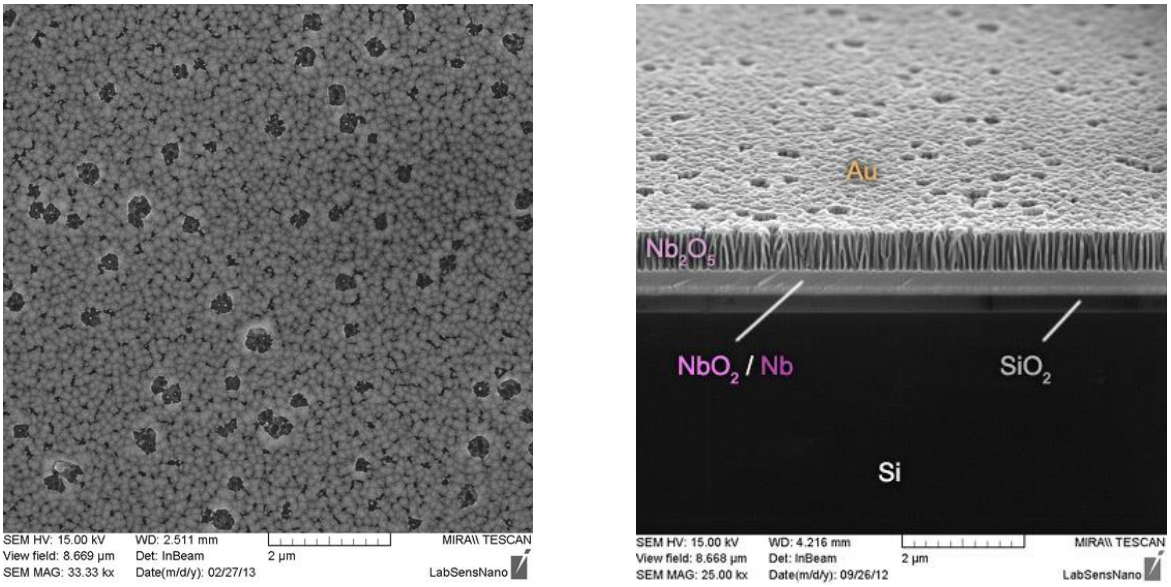
5.3.4 Příprava horní elektrody technikou elektrochemické depozice

Poslední navrženou variantu mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou představovalo uspořádání s perforovanou horní elektrodou připravenou pomocí techniky elektrochemické depozice Au. Hlavním důvodem pro vytvoření varianty mikrosenzoru plynů s perforovanou horní elektrodou byly výsledky simulací difuze plynů uvedené v kapitole 5.2, které naznačují potenciál tohoto uspořádání pro zvýšení rychlosti výměny molekul plynů v okolí 3D nanostrukturované citlivé vrstvy umístěné pod elektrodou. Schematické znázornění tohoto uspořádání mikrosenzoru plynů s jednotlivými kroky přípravy jeho horní elektrody technikou elektrochemické depozice Au je uvedeno na obrázku 5.12.



Obrázek 5.12: Schematické znázornění uspořádání mikrosenzoru plynů využívajícího 3D nanovrstev s perforovanou horní elektrodou a jednotlivé kroky přípravy Au hodní elektrody.

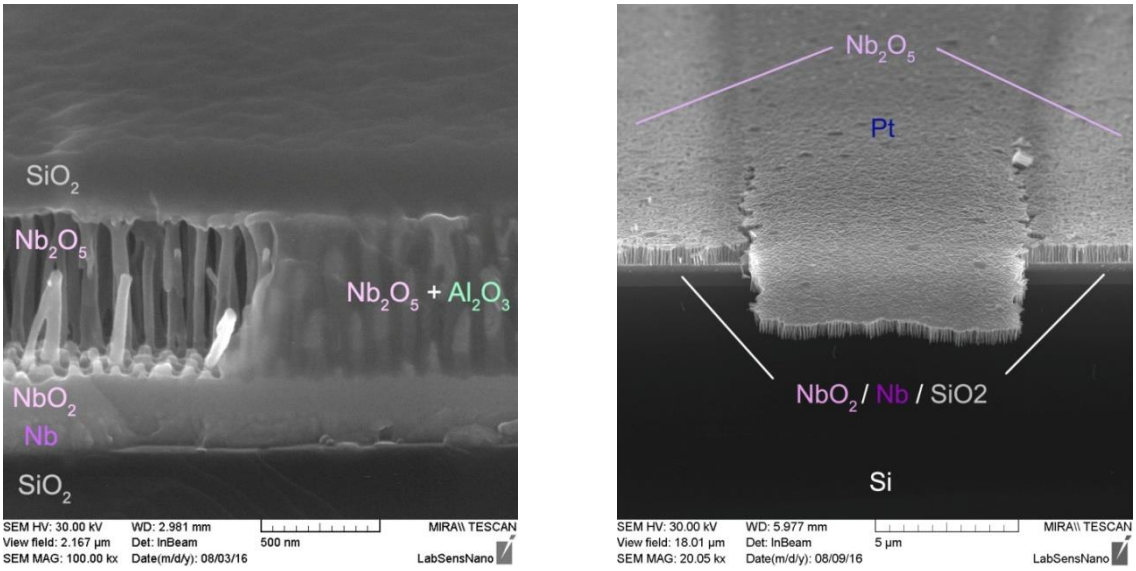
V rámci předkládané práce byly u vybraných vzorků na povrchu 3D nanostrukturovaných vrstev postupně připraveny strukturované horní elektrody tvořené tenkou vrstvou elektrochemicky deponovaného Au o tloušťkách od ~20 nm do ~200 nm [22,23]. Pro vytvoření požadované struktury horní elektrody byl nejdříve celý povrch vzorku pokryt vrstvou fotorezistu s otvory umožňujícími na povrchu 3D nanovrstvy elektrochemické nanesení Au do přesně definovaných oblastí. Po nanesení krycí masky z fotorezistu byl pomocí techniky elektrodepozice Au zahájen proces růstu Au tenké vrstvy v podobě Au „nanočepiček“ na odhalených vrcholcích Nb_2O_5 nanosloupků vyčnívajících z AAO masky. Jak lze vidět ze SEM analýz povrchu a profilu takto připravené Au horní elektrody uvedených na obrázku 5.13, došlo s postupným růstem jednotlivých zárodků Au „čepiček“ k jejich spojení v souvislou tenkou vrstvu. Perforovanou Au vrstvu lze následně využít u uvažovaného uspořádání mikrosenzorů plynů jako vstupy a výstupy pro výměnu plynu pod horní elektrodou a urychlit tak jeho výměnu.



Obrázek 5.13: SEM analýza povrchu Au perforované horními elektrody.

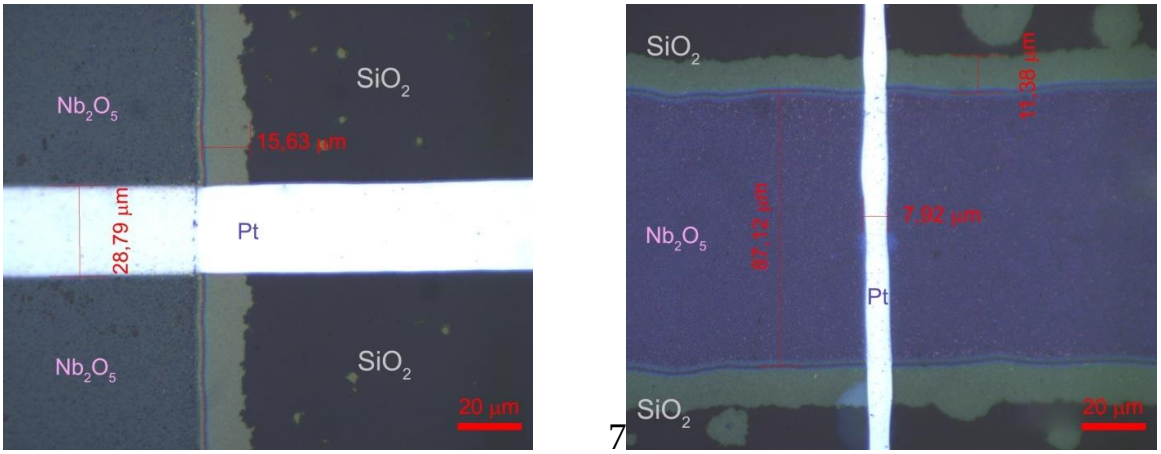
5.3.5 Selektivní leptání Al_2O_3 nanostrukturované masky

Pro zpřístupnění 3D nanostrukturované citlivé vrstvy nacházející se mezi dvěma vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami byly funkční vzorky mikrosenzorů plynů po rozdělení leptány v Al_2O_3 selektivním leptacím roztoku. Bylo zjištěno, že u tenké vrchní izolační vrstvy SiO_2 je možné pomocí SEM analýzy povrchu na podleptaných oblastech pozorovat její transparentnost, čehož lze u vybraných funkčních vzorků následně využít pro stanovení úrovně odleptání AAO. Na obrázku 5.14 (vlevo) je uvedena detailní SEM analýza profilu mikrosenzoru plynů s postupem podleptávání horní izolační vrstvy SiO_2, kde lze jasně rozeznat zcela odleptanou část bez zbytků AAO a zcela nedotčenou část AAO podpůrné struktury. Na stejném obrázku (vpravo) je pak uveden SEM snímek s částečně delaminovanou Pt naprášenou horní elektrodou, kde jen z jedné strany upevněné Nb_2O_5 nanosloupky potvrzují jejich dobrou adhezi k horní Pt elektrodě a to běžně větší než je jejich soudržnost s matiční vrstvou Nb/NbO_2.



Obrázek 5.14: Detailní SEM analýza vývoje leptání AAO pod SiO_2 horní izolační vrstvou (vlevo) a SEM snímek částečně delaminované Pt horní elektrody se stále ukotvenými Nb_2O_5 nanosloupky (vpravo).

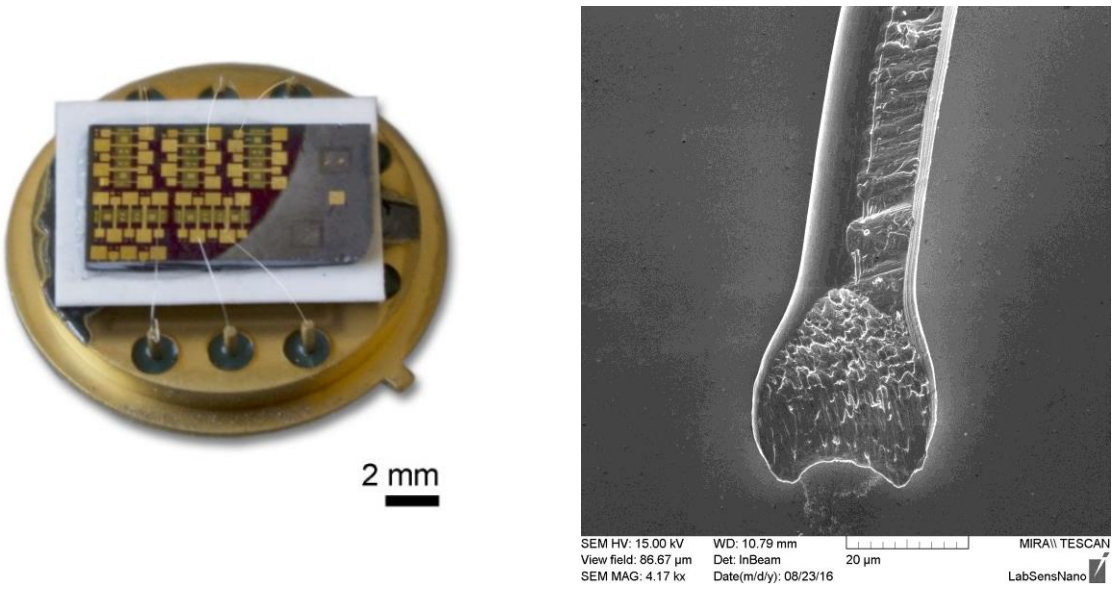
Stejně jako SEM analýza, tak i analýza povrchu pomocí optického mikroskopu umožňovala rychlou kontrolu úrovně podleptání SiO_2 horní izolační vrstvy. Příklady odečtení hloubky podleptání pro dva různé vzorky 3D nanovrstev Nb_xO_x pro identickou naprášenou vrstvou SiO_2 o tloušťce 300 nm po osmnácti hodinách selektivního leptání AAO jsou uvedeny na obrázku 5.15.



Obrázek 5.15: Detail přechodu mezi horní SiO_2 izolační vrstvou a 3D nanovrstvou Nb_xO_x pořízený pomocí optického mikroskopu se stonásobným zvětšením po osmnácti hodinách selektivního leptání AAO pro vrstvu s Nb_2O_5 nanosloupky o průměru ~120 nm (vlevo) a pro vrstvu s nanosloupky o průměru ~55 nm (vpravo).

5.3.6 Kontaktování a pouzdření funkčních vzorků mikrosenzorů plynů

Posledním krokem při výrobě funkčního vzorku součástky s mikrosenzory plynů založených na 3D nanovrstvách Nb_xO_x bylo upevnění křemíkového substrátu s mikrosenzory do pouzdra TO-8 a jejich elektrické propojení na vývody. U vzorků mikrosenzorů plynů s dodatečnou horní izolační vrstvou SiO_2 o tloušťce 300 nm bylo drátové kontaktování provedeno pomocí kontaktovací stanice HB16. Na obrázku 5.16 (vlevo) je uveden snímek funkčního vzorku součástky s šesti připojenými mikrosenzory plynů s dodatečnou SiO_2 izolační vrstvou a (vpravo) SEM snímek Pt kontaktu.



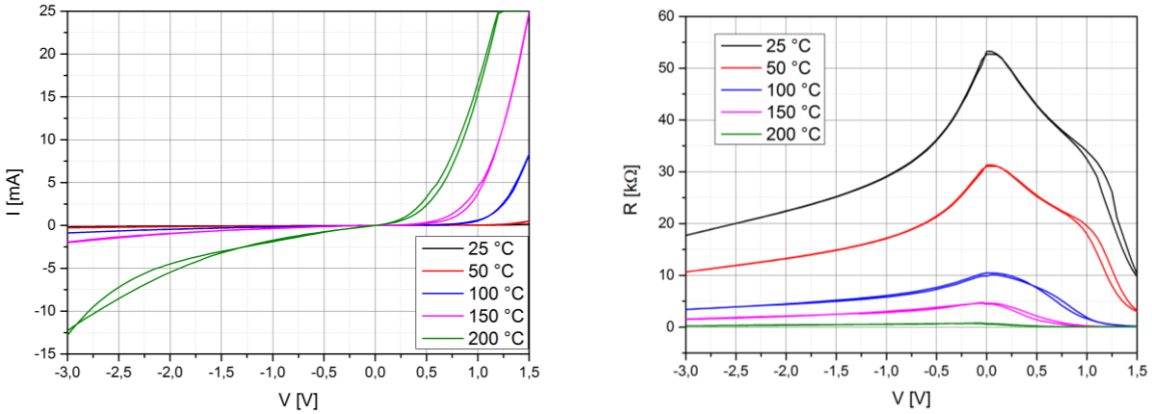
Obrázek 5.16: Snímek funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s Au horní elektrodou po integraci do pouzdra TO-8 (vpravo) a SEM snímky testovací Pt kontaktovací plošky umístěné na 300 nm tenké SiO_2 izolační vrstvě (vpravo).

Na základě provedených testů byla ověřena dobrá mechanická odolnost navrženého uspořádání mikrosenzorů plynů založených na 3D nanovrstvách polovodivých oxidů s dodatečnou izolační vrstvou SiO_2. Naproti tomu bylo prokázáno, že uspořádání s horní elektrodou vytvořenou pomocí elektrochemicky deponované vrstvy Au není pro metodu drátového kontaktování vhodné, a proto byla pro tuto konfiguraci úspěšně ověřena možnost kontaktování pomocí Ag vodivého lepidla.

5.4 Elektrické vlastnosti funkčních vzorků mikrosenzorů plynů

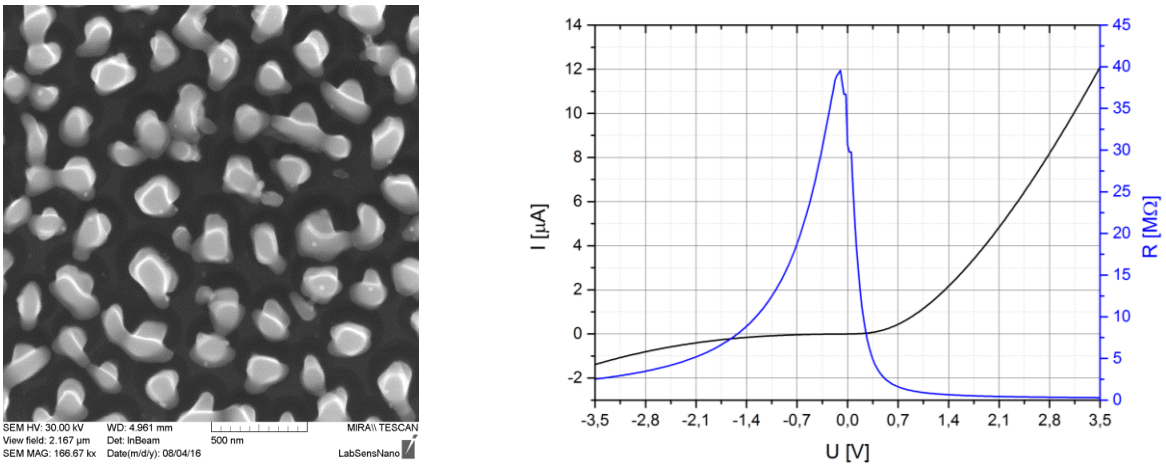
5.4.1 Ampérvoltové charakteristiky

Typické ampérvoltové charakteristiky a odpovídající závislost rezistivity na napětí naměřené pro 3D nanostrukturované citlivé vrstvy Nb_xO_x použité u mikrosenzorů plynů s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami jsou uvedeny na obrázku 5.17. Naměřené charakteristiky lze přirovnat k charakteristikám polovodičových diod, což lze zdůvodnit vznikem Schottkyho bariéry na rozhraní mezi Nb_2O_5 polovodivými sloupky a Au nebo Pt horní elektrodou. Na uvedených ampérvoltových charakteristikách lze vidět i značnou závislost velikosti této Schottkyho bariery na pracovní teplotě.



Obrázek 5.17: Typické ampérvoltové charakteristiky naměřené pro 3D nanovrstvy Nb_2O_5 použité u mikrosenzorů plynů s naprášenou Au horní elektrodou (vlevo) a odpovídající závislost rezistivity (vpravo).

Na obrázku 5.18 je zobrazena ampérvoltová charakteristika a jí odpovídající rezistivita pro vzorek, který byl žíhaný na vzduchu.



Obrázek 5.18: SEM snímek povrchu 3D nanostrukturované citlivé vrstvy Nb_2O_5 (vlevo) a její ampérvoltová charakteristika (vpravo).

5.4.2 Experimentální stanovení šířky zakázaného pásu energií Nb_2O_5

Zatím co ampérvoltové a impedanční charakterizace umožňují zkoumání základních elektrických vlastností, tak teplotní spektroskopické metody založené na tepelném vybuzení nosičů náboje umožňují odhalit vlivy příměsí a získat tak detailnější představu o uplatněných transportních mechanizmech. Obecně pásová struktura odpovídá přípustným energetickým stavům všech elektronů v pevných krystalických látkách. S pásovou strukturou úzce souvisí i elektrická vodivost jednotlivých látek. Pro teplotní závislost rezistivity čistého (intrinsického) polovodiče se běžně udává vztah

$$\rho(T) = B(T) exp^{\frac{E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}} \quad [\Omega \cdot m], \tag{5.1}$$

kde E_g odpovídá šířce zakázaného pásu a funkce *B(T)* představuje změnu pohyblivosti nosičů náboje v závislosti na teplotě. Pro stanovení šířky zakázaného pásu energií s dostatečnou přesností lze aproximovat *B(T)* ≈ *konstantě*. Díky tomu je možné stanovit hodnotu E_g změřením závislosti rezistivity vzorku na teplotě. Experimentálně zjištěná šířka zakázaného pásu dovolených energií vyrobených 3D nanostrukturovaných vrstev Nb_2O_5 je (2,36 ±0,05) eV. Získaná data mohou posloužit pro vylepšování technologických procesů výroby pro dosažení požadovaných vlastností vyráběných součástek a pro zkoumání vlivu nečistot v souvislosti s energetickými hladinami.

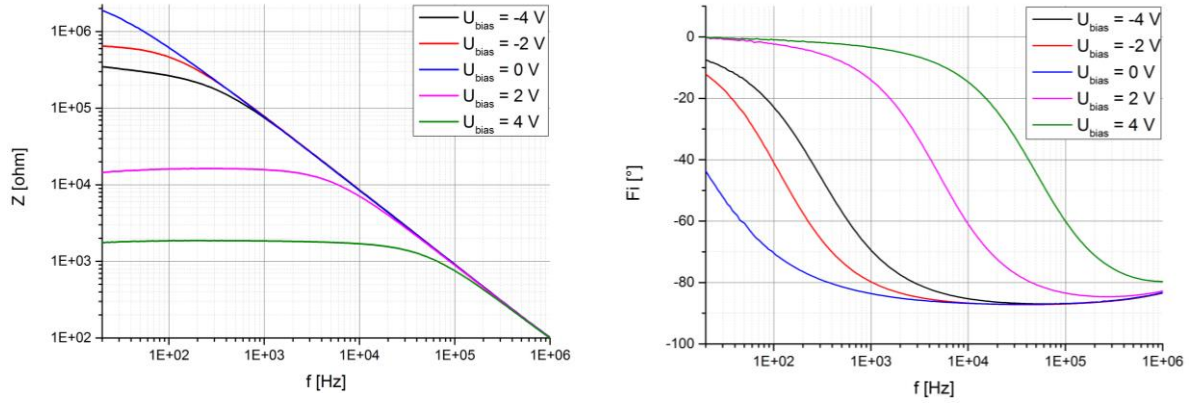
5.4.3 Teoretické stanovení pásové struktury nanostrukturovaných oxidů niobu

V této kapitole je porovnána hodnota šířky zakázaného pásu dovolených energií (E_g) vyrobených 3D nanostrukturovaných vrstev Nb_2O_5 experimentálně stanovená na základě ampérvoltových charakteristik ve spojení s teplotními spektroskopickými metodami z předchozí kapitoly a hodnota E_g. Zde aplikovaná metoda DFT je kromě získání šířky zakázaných pásů energií u vybraných oxidů niobu použita také pro získání dalších materiálových parametrů jako je detailní podoba jednotlivých energetických pásů a odpovídající hustoty stavů (DOS). Pro simulaci modelů primitivních buněk Nb_xO_x krystalů byly použity parametry odpovídající mřížkovým parametrům získaným Dr. Mozalevem na základě XRD analýzy vzorků 3D nanostrukturovaných vrstev, které jsou použity i v předkládané práci [18]. Uvedené modely primitivních krystalografických buněk byly dále použity pro simulaci jednotlivých energetických pásů a DOS pomocí DMol3 DFT algoritmu v simulačním programu Material Studio v7.0. Dobrá shoda na základě DFT simulací získané hodnoty E_g = 2,594 eV pro anodicky nanostrukturovaný Nb_2O_5 polovodič s experimentálně stanovenou hodnotou E_g = (2,36 ±0,05) eV získanou pomocí teplotních spektroskopických metod aplikovaných na v práci vyrobené funkční vzorky tak potvrzuje spolehlivost použitých postupů.

5.4.4 Dielektrické vlastnosti

Jako další byly pro stanovení elektrických vlastností vyráběných mikrosenzorů plynů použity metody elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). V rámci této práce bylo zkoumáno dielektrické chování a nalezen náhradní elektrický obvod mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou, jehož jednotlivé elementy reprezentují vyskytující se rozdílné vodivostní a polarizační mechanizmy. Ukázky naměřených závislostí impedance na

frekvenci pro mikrosenzor plynů založený na 3D nanovrstvách Nb_2O_5 s naprašovanou Au horní elektrodou pro různou polarizaci vzorku v rozsahu od -4 do 4 V jsou uvedeny na obrázku 5.19.



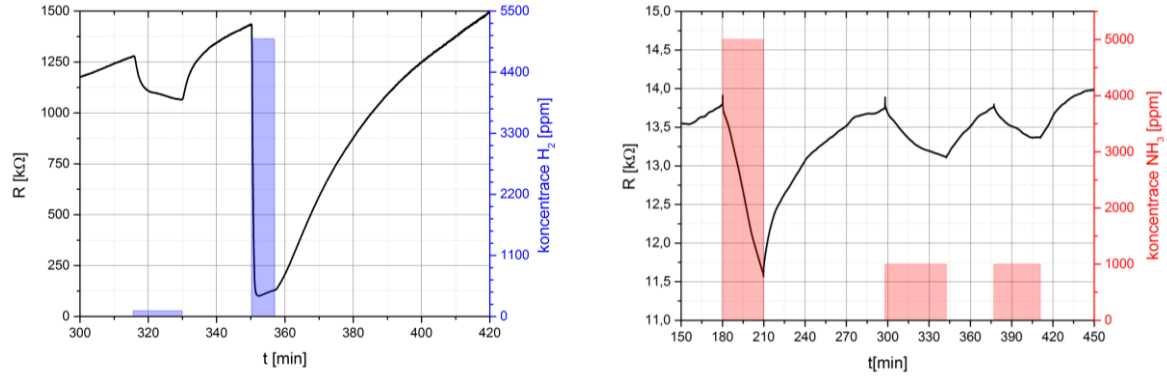
Obrázek 5.19: Bodeho diagram závislosti absolutní hodnoty impedance na frekvenci (vlevo) a fáze na frekvenci (vpravo) pro stejnosměrná předpětí vzorku od -4 do 4 V pro mikrosenzor plynů využívající 3D nanostrukturované vrstvy Nb_2O_5 s dodatečnou SiO_2 izolační vrstvou a Au horní elektrodou temperovaného na teplotu 20 °C.

5.5 Detekční vlastnosti mikrosenzorů plynů s 3D nanovrstvou Nb_xO_x

Posledním typem charakterizací provedených v rámci předkládané práce bylo ověření detekčních schopností vyrobených funkčních vzorků mirkosenzorů plynů založených na 3D nano-strutkturovaných citlivých vrstvách polovodivých oxidů Nb_xO_x pomocí pro tuto práci navržené a sestavené aparatury pro míchání plynů [26].

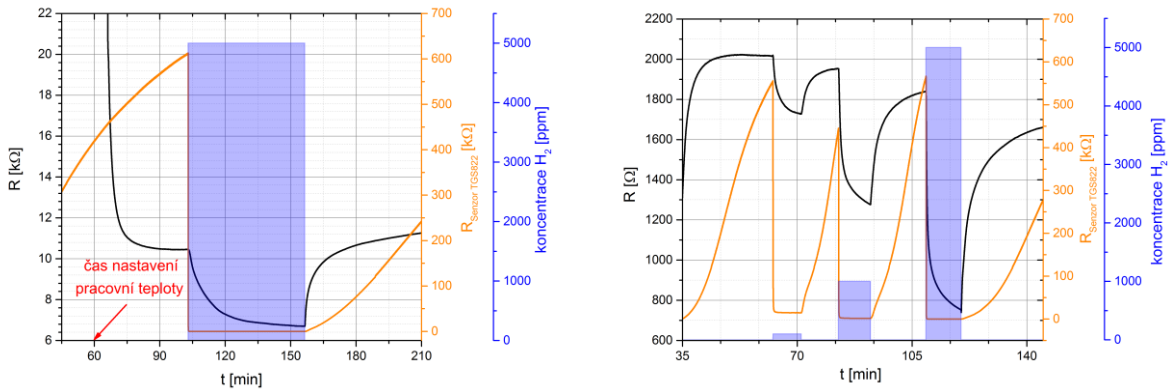
5.5.1 Detekční vlastnosti mikrosenzorů plynů s naprašovanou horní elektrodou

Na obrázku 5.20 uvedeny ukázky změny rezistivity citlivé vrstvy mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou Nb_2O_5 a Pt horní elektrodou žíhaného 5 h ve vzduchové atmosféře při teplotě 550 °C reagujícího na změny složení okolní atmosféry. Na stejném obrázku (vpravo) je pak uvedena změna rezistivty citlivé vrstvy stejného typu mikrosenzoru bez selektivně odleptané vrstvy AAO při detekci NH_3 (amoniaku).



Obrázek 5.20: Změna rezistivity mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou Nb_2O_5 s naprášenou Pt horní elektrodou na vodík (vlevo) a amoniak (vpravo).

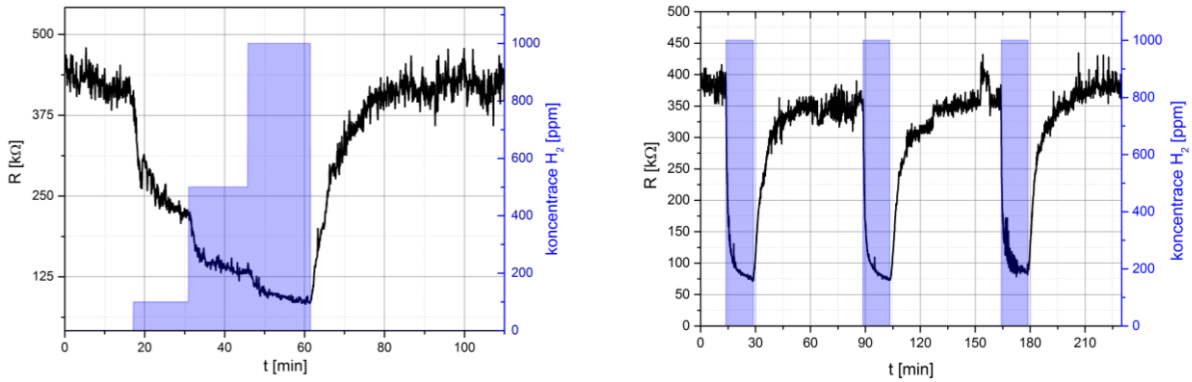
Ukázky současně sledované změny rezistivity citlivých vrstev pro mikrosenzory plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou Nb_2O_5 a komerční senzor TGS 822 od firmy Figaro, (JP) s vrstvou SnO_2 při detekci H_2 jsou uvedeny na obrázku 5.21. Po porovnání naměřených průběhů je patrné, že u funkčního vzorku mikrosenzoru plynů navrženého a vyrobeného v rámci předkládané práce bylo dosaženo výrazně rychlejšího ustálení výchozí hodnoty rezistivity citlivé vrstvy v atmosféře syntetického vzduchu v porovnání s komerčním SnO_2 senzorem.



Obrázek 5.21: Porovnání rychlosti stabilizace, odezvy a regenerace rezistivity komerčního senzoru plynů TGS 822 s SnO_2 citlivou vrstvou od firmy Figaro a vyrobeného mikrosenzoru plynů s 3D nanovrstvou Nb_2O_5 při detekci H_2 pro senzor s AAO (vlevo) a bez AAO (vpravo).

5.5.2 Charakterizace mikrosenzorů plynů s perforovanou horní elektrodou

V této podkapitole jsou uvedeny výsledky detekce H_2 pomocí v rámci práce připraveného funkčního vzorku mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou Nb_2O_5+NbO_2 a elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou [22]. Zaznamenané průběhy změny rezistivity citlivé vrstvy v reakci na změnu koncentrace H_2 pro tento mikrosenzor plynů a tři různé pracovní teploty jsou uvedeny na obrázku 5.101. Na průbězích rezistivity je patrná dobrá odezva zkoumaného mikrosenzoru na plyn H_2. U mikrosenzoru plynů s perforovanou Au horní elektrodou bylo dále dosahováno v porovnání s ostatními v této práci zkoumanými mikrosenzory plynů založenými na 3D nanovrstvách nejrychlejší doby odezvy i regenerace.

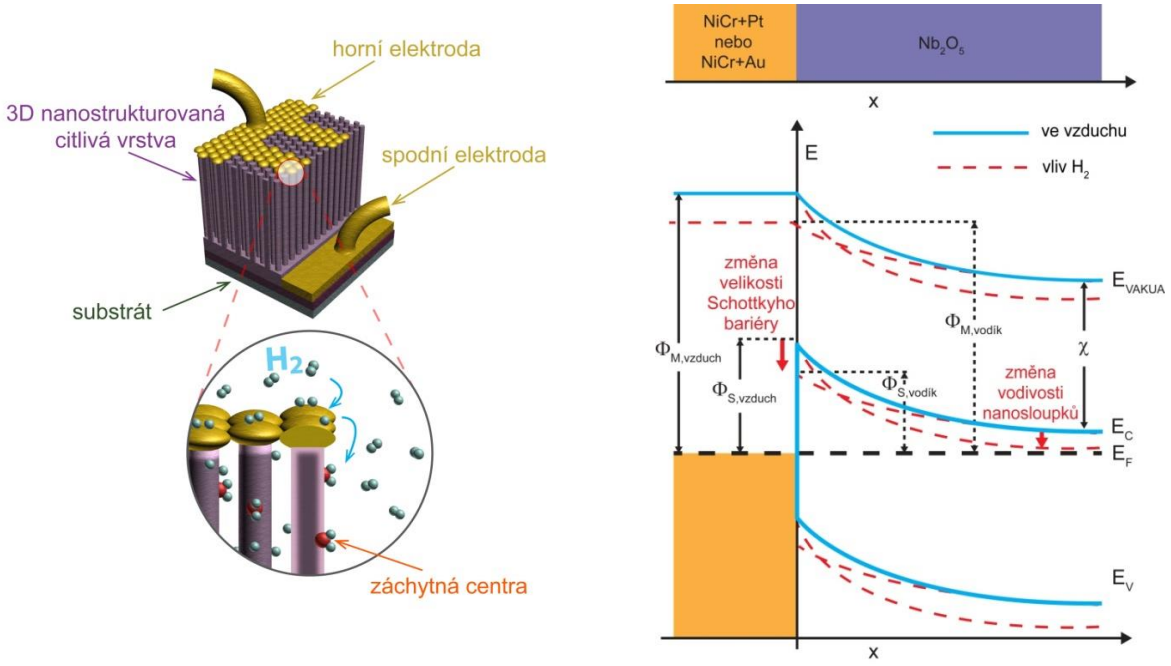


Obrázek 5.22: Změna rezistivity mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou z Nb_2O_5+NbO_2 s elektrochemicky deponovanou Au horní elektrodou žíhaného ve vzduchu a leptaného 8 h: pro různé koncentrace H_2 (vlevo) a pro opakované přivedení koncentrace 1000 ppm H_2 (vpravo) detekované při pracovní teplotě 250 °C.

5.5.3 Mechanizmus detekce plynů

Na základě teoretických znalostí problematiky senzorů plynů využívajících jako citlivý materiál polovodivé oxidy kovů a na základě provedených elektrických a detekčních charakteristik v rámci této práce zkoumaných mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou Nb_xO_x lze uvažovat dva základní mechanizmy detekce. Pro mikrosenzory plynů v konfiguraci s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami, u kterých je hlavní myšlenkou zapojení celé délky nanosloupků tvořících citlivou vrstvou, lze jako první mechanizmus detekce uvažovat ten, který vychází z nejčastěji uváděné teorie. Zde interakce molekul plynů s povrchem polovodivého materiálu vede ke změně šířky depletiční oblasti vzniklé na povrchu citlivé vrstvy a současně ke změně hustoty nosičů náboje N_D související se změnou Fermiho hladiny napříč celou strukturou (závisí na rozměrech oxidů kovů), což vede také k celkové změně vodivosti nanosloupků. Druhým mechanizmem je interakce molekul plynů na rozhraní kov/kovové oxidy mezi horní elektrodou a Nb_2O_5 nanosloupky, které vytváří Schottkyho kontakt. Výška Schottkyho bariéry je zde modulována v důsledku katalytické disociace určitých plynů (vodík, etanol, metan, atd) na povrchu vzácných kovů jako Pt, Pd nebo Au doprovázené vznikem osamostatněných atomů vodíků a jejich difuzí skrze tuto metalickou vrstvu až ke zmíněnému rozhraní [22]. V rámci této difuze dochází jednak ke změně hodnoty výstupní práce elektronu z kovu Φ_M u materiálu horní elektrody a i ke změně šířky Schottkyho bariéry vlivem změny koncentrace volných nosičů elektrického náboje.

Na obrázku 5.23 je uvedeno grafické znázornění uvažované interakce molekul plynu H_2 s povrchem horní elektrody a povrchem citlivé vrstvy pro mikrosenzor plynů s 3D nanostrukturovanými oxidy kovů (vlevo) a odpovídající pásový diagram znázorňující změny na rozhraní mezi horní elektrodou a nanosloupky (vpravo). V pásovém diagramu odpovídá Φ_M úrovni výstupní práce elektronu z materiálu horní elektrody, Φ_S úrovni výstupní práce elektronu z polovodiče a χ elektronové afinitě.



Obrázek 5.23: Grafické znázornění interakce molekul plynu H_2 na povrchu horní elektrody a citlivé vrstvy u mikrosenzoru plynů s 3D nanostrukturovanými oxidy kovů (vlevo) a pásový diagram se znázorněním vlivu plynu H_2 na energetické hladiny rozhraní kov/Nb_2O_5 a Nb_2O_5 nanosloupků (vpravo).

5.5.4 Porovnání detekčních vlastností vyrobených mikrosenzorů plynů

Pro snazší porovnání parametrů v rámci této práce vyrobených variant funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou vrstvou Nb_xO_x byla z vybraných výsledků sestavena přehledová tabulka 5.1. Do této tabulky byl pro srovnání dosažených výsledků s jiným typem polovodivého materiálu zahrnut i v rámci práce připravený funkční vzorek mikrosenzoru plynů s 3D nanovrstvou WO_3 a komerční senzor TGS 822 s tlustou vrstvou SnO_2.

Tabulka 5.1: Parametry vyrobených funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanovrstvou.

Popis senzoru	Detekovaný plyn	Pracovní teplota [°C]	Odezva (R_g/R_a) [-]	Doba odezvy / doba zotavení [min]	Ref.
Nb_2O_5 + NbO_2; Pt naprašovaná elektroda; žíháno ve vzduchu; Al_2O_3 leptáno 4 h	1000 ppm H_2	190	1,01	2,3/24,5	
Nb_2O_5; Pt naprašovaná elektroda; žíháno ve vakuu; Al_2O_3 neleptáno	1000 ppm H_2	180	1,68	9,1/34,7	
Nb_2O_5; Pt naprašovaná elektroda; žíháno ve vakuu; Al_2O_3 neleptáno	1000 ppm NH_3	180	1,02	50,4/7,5	
Nb_2O_5; Pt naprašovaná elektroda; žíháno ve vakuu; Al_2O_3 neleptáno	1000 ppm CH_4	180	1,00	N/A / N/A	
Nb_2O_5; Pt naprašovaná elektroda; žíháno ve vakuu; Al_2O_3 leptáno 8 h	1000 ppm H_2	180	2,18	3,5/57,9	
Nb_2O_5; Pt naprašovaná elektroda; žíháno ve vzduchu; Al_2O_3 neleptáno	1000 ppm H_2	180	1,55	20,3/21,6	
Nb_2O_5; Pt naprašovaná elektroda; žíháno ve vzduchu; Al_2O_3 neleptáno	1000 ppm NH_3	180	1,05	48,4/85,2	
Nb_2O_5; Pt naprašovaná elektroda; žíháno ve vzduchu; Al_2O_3 leptáno 8 h	1000 ppm H_2	180	**13,87**	3,2/59,9	
Nb_2O_5 + NbO_2; Au elektrochemicky deponovaná elektroda; žíháno ve vakuu; Al_2O_3 leptáno 4 h	1000 ppm H_2	180	2,00	2,3/29,1	[22]
Nb_2O_5 + NbO_2; Au elektrochemicky deponovaná elektroda; žíháno ve vakuu; Al_2O_3 leptáno 4 h	1000 ppm H_2	200	2,43	**0,7**/50,2	[22]
Nb_2O_5 + NbO_2; Au elektrochemicky deponovaná elektroda; žíháno ve vakuu; Al_2O_3 leptáno 4 h	1000 ppm H_2	250	5,48	3,8/44,7	[22]
WO_3; Au elektrochemicky deponovaná perforovaná elektroda; žíháno ve vakuu; Al_2O_3 leptáno 4 h	1000 ppm H_2	250	4,20	5,1/**7,8**	[23]

6 ZÁVĚR

Předkládaná dizertační práce pojednává o mikrosenzorech plynů založených na citlivých samouspořádaných 3D nanostrukturovaných vrstvách z polovodivých oxidů kovů, které efektivně využívají výhod anorganických materiálů připravených elektrochemickými anodizačními technikami bez použití litografie. Dosažené výsledky v rámci experimentální části práce lze shrnout do několika dílčích ceků:

1) Bylo představeno nové uspořádání mikrosenzoru plynů, které je založeno na konstrukci součástky mikrosenzoru plynů s využitím 3D nanostrukturované citlivé vrstvy složené z uspořádaného pole nanosloupků z oxidů kovů připravené pomocí techniky anodické oxidace dvojvrstvy Al/Nb. Nový návrh zahrnuje dvě vertikálně nad sebou uspořádané elektrody určené pro měření změny vodivosti 3D nanovrstvy během interakce s detekovaným plynem. **Unikátnost tohoto nového uspořádání při porovnání s běžně používanými uspořádáními je v relativně snadno vyrobitelném mikrosenzoru s 3D nanostrukturovaným materiálem, který umožňuje podobně jako u senzorů s jedním nanodrátkem zapojit do procesu detekce plynů celou délku velkého počtu polovodivých nanosloupků.**

2) Pro nově navržené uspořádání byla provedena úvodní studie možné optimalizace uspořádání s využitím nejnovějších poznatků z oboru mikrofluidiky spolu se simulačním programem COMSOL Multiphysics. Na základě předběžných výsledků přímé Monte Carlo simulace proudění plynů v bezprostřední blízkosti 3D nanostrukturované citlivé vrstvy s vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami byl odhalen vliv šířky horní elektrody na rychlost regenerace citlivé vrstvy po odčerpání interagujícího plynu. **V práci je tak poprvé představen unikátní přístup optimalizace návrhu struktury mikrosenzoru plynů založeného na 3D nanostrukturovaném materiálu s využitím mikrofluidních simulací.**

3) Postupně byly v rámci práce připraveny 3D nanovrstvy se sloupečky Nb_2O_5+NbO_2, které mají průměr ~55 nm, délku ~500 nm a hustotu pokrytí ~$8\cdot10^9$ sloupečků/cm^{-2} a nový typ vrstvy se sloupky Nb_2O_5 s průměrem ~120 nm, délkou ~900 nm a pokrytím ~$9\cdot10^8$ sloupků/cm^{-2}. **Tento doposud nikde nepublikovaný typ 3D nanostrukturované vrstvy bez NbO_2 přináší díky svému unikátnímu uspořádání potenciál pro zvýšení detekčních schopností u nově navrhovaných senzorů plynů.**

   Jedním z hlavních požadavků na součástku nového mikrosenzoru plynů byla možnost jeho realizace a integrace s využitím běžně používaných mikroelektronických výrobních postupů. V rámci této práce byly navrženy a ověřeny tři varianty realizace horních elektrod pro nové uspořádání mikrosenzorů plynů s 3D citlivou nanovrstvou a vertikálně nad sebou uspořádanými elektrodami. **V rámci předkládané práce tak byly otestovány doposud nikde nepublikované postupy výroby pokročilých mikrosenzoru plynů s 3D citlivou nanovrstvou umožňující i následný bezproblémový proces drátového kontaktování a tvorbu perforované horní elektrody.**

4) Pro stanovení základního elektrického chování vyrobených funkčních vzorků mikrosenzorů plynů s 3D nanostrukturovanou citlivou vrstvou byly proměřeny ampérvoltové charakteristiky, které odhalily asymetrickou závislost vodivosti způsobenou Schottkyho bariérou vzniklou na rozhraní Pt/Nb_2O_5 nebo Au/Nb_2O_5. Na základě naměřených ampérvoltových charakteristik

a použitím metody teplotní spektroskopie byla u vyráběných 3D nanovrstev typu Nb_2O_5 experimentálně stanovena šířka zakázaného pásu energií E_g = 2,36 ±0,05 eV, která byla následně srovnána s výsledky simulací pásové struktury založenými na DFT. Na základě výsledků provedené elektrochemické impedanční spektroskopie byl stanoven náhradní elektrický model vyrobeného mikrosenzoru plynů s 3D nanovrstvou Nb_xO_x.

5) Pro potřeby charakterizace detekčních schopností funkčních vzorků mikrosenzorů plynů byla v rámci práce navržena a realizována aparatura umožňující automatizované měření ke stanovení základních parametrů těchto součástek. Byl zkoumán vliv struktury, složení citlivé vrstvy a uspořádání horní elektrody na detekční schopnosti vyrobených mikrosenzorů se zaměřením na citlivost, rychlost odezvy a rychlost zotavení. **Z pohledu detekčních schopností zkoumaných 3D nanostruktur byly v rámci předkládané práce učiněny následující nové poznatky.** Senzory založené na 3D nanostrukturovaných vrstvách typu Nb_2O_5 v porovnání se senzory s vrstvou Nb_2O_5+NbO_2 dosahovaly při detekci plynu 1000 ppm H_2 minimálně 1,5×vyšší odezvy. Nejvyšší odezvy S = 13,87 ($S = R_a \cdot R_g^{-1}$) při detekci 1000 ppm H_2 dosahoval mikrosenzor plynů s 3D nanovrstvou Nb_2O_5 žíhaný ve vzduchové atmosféře. Nejvyšší rychlosti odezvy/regenerace (~0,7 min/~7,8 min) z uvedených senzorů dosahovaly mikrosenzory s elektrochemicky deponovanou Au perforovanou horní elektrodou, což lze přisoudit zejména rychlé výměně atmosféry v okolí citlivé vrstvy díky snadnější difuzi plynů, což je i v souladu s výsledky simulací. Kromě detekce vodíku byla u zkoumaných senzorů zjištěna i dobrá odezva na amoniak (NH_3), ale zato nepatrná odezva na metan (CH_4), což značí částečnou selektivitu.

Na základě unikátní metody charakterizace mikrosenzorů plynů spočívající v možnosti detekce plynů s 3D nanovrstvou v AAO a se selektivně odleptanou AAO byly v rámci předkládané práce predikovány dva možné mechanizmy uplatňující se během detekce plynů: pro senzory s nanosloupky obklopenými AAO lze uvažovat detekci odehrávající se na rozhraní mezi tenkou horní elektrodou a vrcholky nanosloupků, kde je převážně ovlivňována šířka zde vzniklé Schottkyho bariéry a u senzorů se selektivně odleptanou AAO lze pak uvažovat do celkové změny vodivosti i vliv adsorpce molekul plynů na povrchu nanosloupků. Tato doposud nikým nepublikovaná metoda charakterizace detekčních vlastností může mít zásadní přínos pro studium fundamentálních procesů probíhajících na rozhraních nanostruktur během detekce plynů.

V rámci předkládané práce bylo dosaženo všech vytyčených cílů, které vedly k vytvoření nových mikrosenzorických struktur využívajících 3D nanostrukturovaných vrstev oxidů kovů a zároveň byly vyvinuty nové postupy vhodné pro konstrukci pokročilých mikrosenzorů plynů s využitím stávajících technologií. Techniky a materiály použité v této práci jsou vhodné pro vývoj technologicky jednoduchého, ekonomického a pro životní prostředí ohleduplného řešení mikro- a nanosoučástek, kde použití definovaných nanokanálků pro nosiče náboje a povrchové reakce může přinést značné výhody. Řešení disertační práce položilo základy budoucího výzkumu dalších perspektivních možností a aplikací.

POUŽITÁ LITERATURA

[1] COMINI, Elisabetta, Guido FAGLIA a G. SBERVEGLIERI. *Solid state gas sensing*. New York: Springer, 2009. 337 s. ISBN 978-0-387-09664-3.

[2] KOROTCHENKOV, Ghenadii. *Handbook of Gas Sensor Materials Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 2: New Trends and Technologies*. New York, NY: Springer New York, 2014. 454 s. ISBN 978-1-4614-7387-9.

[3] FRADEN, Jacob. *Handbook of modern sensors physics, designs, and applications*. 3rd. New York: AIP Press/Springer, 2004. 589 s. ISBN 978-0-387-00750-2.

[4] KOROTCHENKOV, G. *Chemical sensors: fundamentals of sensing materials*. 1st. New York: Momentum Press, 2012. ISBN 1606502395.

[5] SZE, S. M. *Semiconductor sensors*. New York: Wiley, 1994. 550 s. ISBN 9780471546092.

[6] CARPENTER, Michael A., Sanjay MATHUR a Andrei KOLMAKOV. *Metal oxide nanomaterials for chemical sensors*. New York: Springer, 2013. ISBN 978-1-4614-5394-9.

[7] BARSAN, N. a U. WEIMAR. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO2 sensors in the presence of humidity. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2003, sv. 15, č. 20, s. R813-R839. DOI 10.1088/0953-8984/15/20/201. ISSN 0953-8984. Dostupné z: http://stacks.iop.org/JPhysCM/15/R813

[8] XU, Y. L., X. H. ZHOU a O. T. SORENSEN. Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2000, sv. 65, č. 1-3, s. 2-4. DOI 10.1016/S0925-4005(99)00421-9. ISSN 0925-4005. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400599004219

[9] SMULKO, J. M. et al. New approaches for improving selectivity and sensitivity of resistive gas sensors: a review. *Sensor Review*, 2015, sv. 35, č. 4, s. 340-347. DOI 10.1108/Sr-12-2014-0747. ISSN 0260-2288. Dostupné z: http://www.emeraldinsight.com/doi/10.1108/SR-12-2014-0747

[10] ERANNA, G. *Metal oxide nanostructures as gas sensing devices*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2011. ISBN 978-1-4398-6340-4.

[11] ARREGUI, Francisco J. *Sensors based on nanostructured materials*. New York, NY: Springer, 2009. 326 s. ISBN 978-0-387-77752-8.

[12] SATTLER, Klaus D. *Handbook of nanophysics. 4, Nanotubes and nanowires*. Boca Raton, Fla.: Taylor & Francis, 2009. 784 s. ISBN 978-1-4200-7542-7.

[13] CHOOPUN, Supab, Niyom HONGSITH a Ekasiddh WONGRAT. Metal-Oxide Nanowires for Gas Sensors. *Nanowires - Recent Advances*, 2012. DOI 10.5772/54385. ISSN 978-953-51-0898-6. Dostupné z: http://www.intechopen.com/books/nanowires-recent-advances/metal-oxide-nanowires-for-gas-sensors

[14] KOROTCENKOV, G. *Chemical Sensors: Simulation and Modeling Volume 2: Conductometric-Type Sensors*. New York, NY Momentum Press, 2012. 300 s. ISBN 9781606503140.

[15] TABELING, Patrick. *Introduction to microfluidics*. Oxford; New York: Oxford University Press, 2005. 301 s. ISBN 978–0–19–856864–3.

[16] BRUUS, Henrik. *Theoretical microfluidics*. Oxford: Oxford University Press, 2008. 346 s. ISBN 978–0–19–923508–7.

[17] KARNIADAKIS, George, Ali BESKÖK a Narayana Rao ALURU. *Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation*. New York, NY: Springer, 2005. 817 s. ISBN 978-0387-22197-7.

[18] MOZALEV, A. et al. Formation-structure-properties of niobium-oxide nanocolumn arrays via self-organized anodization of sputter-deposited aluminum-on-niobium layers. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, sv. 2, č. 24, s. 4847-4860. DOI 10.1039/C4tc00349g. ISSN 2050-7526. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=c4tc00349g

[19] MOZALEV, A., M. SAKAIRI a H. TAKAHASHI. Structure, morphology, and dielectric properties of nanocomposite oxide films formed by anodizing of sputter-deposited Ta-Al bilayers. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, sv. 151, č. 11, s. F257-F268. DOI 10.1149/1.1796445. ISSN 0013-4651. Dostupné z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1796445

[20] MOZALEV, A. et al. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si. *Electrochimica Acta*, 2009, sv. 54, č. 3, s. 935-945. DOI 10.1016/j.electacta.2008.08.030. ISSN 0013-4686. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608010153

[21] **PYTLÍČEK, Zdeněk**. Modeling of gas diffusion in the 3-D structured metal oxide nanofilm. In *Proceedings of the Proceedings of the 22nd Conference STUDENT EEICT 2016*, Brno, 2016, NOVÁK, V. Ed. VUT v Brně, s. 640-644. ISBN 978-80-214-5350-0.

[22] MOZALEV, A., M. BENDOVA, R. M. VAZQUEZ, **Z. PYTLICEK**, E. LLOBET a J. HUBALEK. Formation and gas-sensing properties of a porous-alumina-assisted 3-D niobium-oxide nanofilm. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2016, sv. 229, s. 587-598. DOI 10.1016/j.snb.2016.02.024. ISSN 0925-4005. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516301733

[23] MOZALEV, A., **Z. PYTLICEK**, M. BENDOVA, R. M. VAZQUEZ, E. LLOBET a J. HUBALEK. 3-D nanostructured tungsten-oxide gas-sensing film via anodizing sputter-deposited Al/W metal layers. *SENSORS, 2015 IEEE* 2015, s. 170-173. DOI 10.1109/ICSENS.2015.7370205. ISSN 1930-0395. Dostupné z: http://ieeexplore.ieee.org/document/7370205/

[24] MOZALEV, A., M. BENDOVA, F. GISPERT-GUIRADO, **Z. PYTLICEK** a E. LLOBET. Metal-substrate-supported tungsten-oxide nanoarrays via porous-alumina-assisted anodization: from nanocolumns to nanocapsules and nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, sv. 4, č. 21, s. 8219-8232. DOI 10.1039/c6ta02027e. ISSN 2050-7488. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C6TA02027E

[25] MOZALEV, A., M. BENDOVÁ, **Z. PYTLÍČEK** a A. W. HASSEL. Free-standing WO3 Nanotube Array Electrodes via the Porous-Alumina-Assisted Anodizing of W/Ti Layers. In *Proceedings of the Proceedings of the 3rd International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies (ADEPT2015)*, Žilina, 2015, s. 104-107. ISBN 978-80-554-1033-3.

[26] **PYTLÍČEK, Z.**, I. GABLECH, J. PRÁŠEK a J. HUBÁLEK. Device for automatic characterization of semiconductor gas sensors. In *Proceedings of the XII. Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků*, Brno, 2012 LITERA BRNO, s. 197-199. ISBN 978-80-7375-618-5.

CURRICULUM VITAE

Jméno:	Zdeněk Pytlíček
Narozen:	17. srpna 1983 v Brně
Kontakt:	zdenek.pytlicek@ceitec.vutbr.cz

Vzdělání

2010–dosud **Vysoké učení technické v Brně – Ústav mikroelektroniky**
Postgraduální doktorské studium, obr Mikroelektronika
Státní doktorská zkouška vykonána v červnu 2012

2008–2010 **Vysoké učení technické v Brně – Ústav mikroelektroniky**
Magisterské studium, obor Mikroelektronika
Státní zkouška vykonána v červnu 2010
Název diplomové práce: Senzory plynů, jejich konstrukce a testování

2005–2008 **Vysoké učení technické v Brně – Ústav mikroelektroniky**
Bakalářské studium, obor Mikroelektronika a technologie
Státní zkouška vykonána v červnu 2008
Název bakalářské práce: Elektrochemická analytická zařízení pro měření s tlustovrstvými senzory

Praxe

2014–dosud Vysoké učení technické v Brně CEITEC - Středoevropský technologický institut
Výzkumný pracovník – člen řešitelského týmu

2008–2015 Vysoké učení technické v Brně / Ústav mikroelektroniky
Technicko-hospodářský pracovník

2010–2014 AZP Brno s.r.o.
Vývoj HW a SW určeného pro platební systémy založené na RFID technologiích

Dovednosti a znalosti

Angličtina (B2), Němčina (A1)
Návrh analogových a digitálních elektronických obvodů a systémů
Programátor (C, C++, C#, ASP.NET, XHTML, PHP, CSS, SQL, LabView)
Grafické programy (Adobe Photoshop, Adobe Illustrator, 3ds Max)
CAD/CAE programy (OrCAD PSpice, ANSYS, COMSOL, SolidWorks, Eagle)
Pokročilá materiálová analýza (SEM, EDX, EIS)

Odborné stáže a kurzy

09/2013 Dvoutýdenní stáž na TU Ilmenau, Ilmenau, Německo (výzkum v oblasti mikro a nanoobrábění s využitím nejmodernějších technologií (FIB, AFM, XPS, RIE/DRIE, NIL)

07/2013 Měsíční stáž na Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Španělsko (výzkum v oblasti senzorů plynů s nanostrukturovanou citlivou vrstvou).

ABSTRACT

This dissertation concerns the development, fabrication and integration in a gas sensing microdevice of a novel 3-dimensional (3D) nanostructured metal-oxide semiconducting film that effectively merges the benefits of inorganic nanomaterials with the simplicity offered by non-lithographic electrochemistry-based preparation techniques.

The film is synthesized via the porous-anodic-alumina-assisted anodizing of an Al/Nb metal bilayer sputter-deposited on a SiO_2/Si substrate and is basically composed of a 200 nm thick NbO_2 layer holding an array of upright-standing spatially separated Nb_2O_5 nanocolumns, being ~50 nm wide, up to 900 nm long and of $8 \cdot 10^9\ cm^{-2}$ population density. The nanocolumns work as semiconducting nano-channels, whose resistivity is greatly impacted by the surface and interface reactions. Either Pt or Au patterned electrodes are prepared on the top of the nanocolumn array using an innovative sensor design realized by means of microfabrication technology or via a direct original point electrodeposition technique, followed by selective dissolution of the alumina overlayer. For gas-sensing tests the film is mounted on a standard TO-8 package using the wire-bonding technique.

Electrical characterization of the 3D niobium-oxide nanofilm reveals asymmetric electron transport properties due to a Schottky barrier that forms at the Au/Nb_2O_5 or Pt/Nb_2O_5 interface. Effects of the active film morphology, structure and composition on the electrical and gas-sensing performance focusing on sensitivity, selectivity, detection limits and response/recovery rates are explored in experimental detection of hydrogen gas and ammonia. The fast and intensive response to H_2 confirms the potential of the 3D niobium-oxide nanofilm as highly appropriate active layer for sensing application.

A computer-aided microfluidics simulation of gas diffusion in the 3D nanofilm predicts a possibility to substantially improve the gas-sensing performance through the formation of a perforated top electrode, optimizing the film morphology, altering the crystal structure and by introducing certain innovations in the electrode design. Preliminary experiments show that a 3D nanofilm synthesized from an alternative Al/W metal bilayer is another promising candidate for advanced sensor applications.

The techniques and materials employed in this work are advantageous for developing technically simple, cost-effective and environmentally friendly solutions for practical micro- and nanodevices, where the well-defined nano-channels for charge carriers and surface reactions may bring unprecedented benefits.