



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

SENZORY PLYNŮ ZALOŽENÉ NA 1D A 2D MATERIÁLECH

GAS SENSORS BASED ON 1D AND 2D MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Brodský

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Imrich Gablech, Ph.D.

BRNO 2021

Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Mikroelektronika**

Ústav mikroelektroniky

Student: Bc. Jan Brodský

ID: 195286

Ročník: 2

Akademický rok: 2020/21

NÁZEV TÉMATU:

Senzory plynů založené na 1D a 2D materiálech

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Tato práce je zaměřena na výzkum v oblasti jednorozměrných (1D) a dvourozměrných (2D) materiálů pro detekci plynů. Hlavním cílem práce je výroba křemíkových čipů umožňujících využití těchto 1D a 2D materiálů jako aktivních vrstev. Detekce bude probíhat na strukturách, které budou fungovat v režimu měření odporu. Při ověřování funkčnosti se zaměřte na stanovení koncentrace plynů v prostředí syntetického vzduchu. Hlavním výstupem práce bude funkční čip s aktivní vrstvou, pomocí které bude možno stanovit koncentraci plynů ve vzduchu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2021

Termín odevzdání: 25.5.2021

Vedoucí práce: Ing. Imrich Gablech, Ph.D.

doc. Ing. Lukáš Fujcik, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

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

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

Abstrakt

V této práci jsou popsány obecné vlastnosti základních senzorů plynů, zaměřuje se zejména na chemorezistivní typ a chemicky citlivý unipolární tranzistor, kterým se dále věnuje v praktické části. Dále popisuje vlastnosti vybraných 1D a 2D materiálů, metody jejich přípravy a přenosu. Praktická část práce popisuje návrh a výrobu čipů, které kombinují výše uvedené senzorní principy pro využití 1D a 2D materiálů jako aktivní vrstvy. Poté jsou popsány postupy přenosů jednotlivých materiálů na vyrobené čipy, a tyto materiály jsou charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie a měření charakteristik unipolárního tranzistoru z těchto materiálů. Na závěr jsou měřeny odezvy zvolených materiálů na vybrané oxidační a redukční plyny.

Klíčová slova

2D materiály, chemorezistor, ChemFET, exfoliace, čip

Abstract

In this work, general properties of fundamental gas sensors are described. Thesis is mainly focused on chemoresistive and ChemFET types, which are further used in experimental part. Subsequently, properties, preparation and transfer methods of chosen 1D and 2D materials are described. Experimental part of this work describes design and fabrication of chips, which combine the sensing principals mentioned above for utilization of 1D and 2D materials as an active layer. Transfer methods of individual materials on fabricated chips are described and these materials are characterized by Raman spectroscopy and field effect transistor characteristics measurements. Finally, the response of chosen materials to oxidative and reductive gases is measured.

Keywords

2D materials, chemoresistor, ChemFET, exfoliation, chip

Bibliografická citace:

BRODSKÝ, Jan. Senzory plynů založené na 1D a 2D materiálech [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-20]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134640>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav mikroelektroniky. Vedoucí práce Imrich Gablech.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta:	Jan Brodský
VUT ID studenta:	195286
Typ práce:	Diplomová práce
Akademický rok:	2020/21
Téma závěrečné práce:	Senzory plynů založené na 1D a 2D materiálech

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: 20. května 2021

podpis autora

Poděkování

Děkuji zejména vedoucímu diplomové práce Ing. Imrichu Gablechovi, Ph.D za účinnou pedagogickou a odbornou pomoc, ochotu, trpělivost a cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Ondřeji Chmelovi, Ph.D za pomoc při měření na plynové stanici. V neposlední řadě chci poděkovat své přítelkyni a rodičům za podporu během celého studia.

V Brně dne: 20. května 2021

.....
podpis autora

Experimentální část této bakalářské práce byla realizována na výzkumné infrastruktuře
vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0072

Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX)

operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.

Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Obsah

ÚVOD	18
1. TYPY SENZORŮ PLYNŮ A JEJICH PRINCIPY	19
1.1 CHEMOREZISTOR	19
1.2 CHEMICKÝ CITLIVÝ UNIPOLÁRNÍ TRANZISTOR	20
1.3 KAPACITNÍ SENZOR.....	22
1.4 GRAVIMETRICKÉ SENZORY	23
1.4.1 SAW senzor plynu.....	24
1.4.2 MEMS senzor plynu.....	24
2. 1D A 2D MATERIÁLY JAKO AKTIVNÍ VRSTVA.....	25
2.1 MATERIÁLY NA BÁZI UHLÍKU.....	25
2.1.1 Grafen	26
2.1.2 Grafen oxid.....	26
2.1.3 Uhlíkové nanotrubičky	27
2.2 DICHALKOGENIDY PŘECHODNÝCH KOVŮ	29
2.2.1 Sulfid molybdeničitý	29
2.2.2 Sulfid wolframičitý	30
2.2.3 Sulfid titaničitý	31
2.3 2D-XENY	32
2.3.1 Silicen	32
2.3.2 Fosforen	33
2.4 OXIDY KOVŮ.....	34
2.4.1 Oxid wolframový.....	34
3. METODY SYNTÉZY A PŘENOSU	35
3.1 MECHANICKÁ EXFOLIACE.....	35
3.2 EXFOLIACE Z KAPALNÉ FÁZE	36
3.3 CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE.....	37
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
4.1 NÁVRH A VÝROBA ČIPU PRVNÍ GENERACE.....	38
4.1.1 Příprava předlohy v podobě masek.....	39
4.1.2 Litografie.....	40
4.1.3 Depozice.....	41

4.1.4	Zesílení kontaktovacích plošek.....	42
4.2	POPIS PLYNOVÉ STANICE	42
4.3	POUŽITÍ RGO PRO AKTIVNÍ VRSTVU	44
4.3.1	Odezva rGO na NO ₂	45
4.3.2	Odezva rGO na NH ₃	47
4.4	POUŽITÍ NANODRÁTKŮ WO ₃ PRO AKTIVNÍ VRSTVU	50
4.4.1	Odezva WO ₃ na NO ₂	51
4.4.2	Odezva WO ₃ na NH ₃	54
4.5	NÁVRH A VÝROBA ČIPU DRUHÉ GENERACE	58
4.6	EXFOLIACE A PŘENOS TiS ₂	60
4.6.1	Charakterizace Ramanovou spektroskopií	62
4.6.2	Charakterizace FET struktury	63
4.7	ODEZVA TiS ₂ NA NH ₃	64
4.8	NÁVRH A VÝROBA 2D FET STRUKTURY S INDUKOVANÝM PNUTÍM	66
4.8.1	Návrh struktury	66
4.8.2	Výroba.....	66
4.8.3	Charakterizace Ramanovou spektroskopií	70
4.8.4	Charakterizace FET struktury	71
4.8.5	Odezva grafenu na NO ₂	73
4.8.6	Odezva grafenu na NH ₃	74
4.9	POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ	78
5.	ZÁVĚR.....	80

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1-1: Nákres planárního senzoru plynů [3].	19
Obr. 1-2: Porézní polovodivý oxid kovu. (A) Na vzduchu dochází k chemisorpci kyslíku; (B) Redukční plyn ve vzduchu reaguje s adsorbovaným kyslíkem. V_{Vzduch} a V_{Plyn} jsou rozdíly potenciálů vršku bariéry a vodivostního pásu [3].	20
Obr. 1-3: Nákres struktury a zapojení ChemFET s CNT [6].	21
Obr. 1-4: Vliv adsorbovaných molekul plynu na charakteristiky senzoru. (A) Vliv přesunu elektronů z adsorbátu do nanotrubičky; (B) Vliv rozptylu nosičů náboje elektrickým potenciálem vytvořeným adsorbátem [3].	22
Obr. 1-5: Dvě základní struktury pro kapacitní senzor plynu. (A) MOS struktura; (B) MOM struktura [8].	23
Obr. 1-6: Schematický nákres SAW senzoru plynu [9].	24
Obr. 1-7: Nosníkový senzor plynu, elektrody slouží pro elektrostatické vychylování nosníku. [10]	24
Obr. 2-1: Schematický nákres (A) grafenu; (B) SWCNT vzniklé srolováním grafenové vrstvy; (C) Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT) [13].	25
Obr. 2-2: rGO vločky na Si/SiO ₂ substrátu přenesené metodou drop-casting. (A) Koncentrace původního roztoku (rGO:H ₂ O) 1:2; (B) Koncentrace 1:6	27
Obr. 2-3: Přenos elektronů v uhlíkových nanotrubicích. (A) Adsorpce molekul redukčního plynu na povrchu CNT způsobí přenos elektronů do CNT přes defekty a atomy kyslíku přítomné na povrchu; (B) Adsorpce molekul oxidačního plynu na povrchu CNT způsobí odejmutí elektronů [16].	28
Obr. 2-4: Ramanovo spektrum MoS ₂ vyrobeného pomocí CVD včetně pojmenování vrcholů [19].	29
Obr. 2-5: Ramanovo spektrum WS ₂ vyrobeného pomocí CVD, včetně pojmenování vrcholů [19].	30
Obr. 2-6: (A) Schematický nákres chemorezistivního senzoru s TiS ₂ ; (B) Ramanova spektra bulk TiS ₂ a tenké vrstvy syntetizované pomocí LPE, vrchol "shp" (shoulder peak) souvisí s mezivrstevními defekty [24].	31
Obr. 2-7: Schematický nákres výroby FET se silicovým kanálem. Nejprve proběhne epitaxní růst silicenu na tenké vrstvě Ag (111), poté je silicem pokryt	

vrstvou Al ₂ O ₃ , je provedena delaminace a přenos silicenu na cílový substrát, kde jsou následně vytvářeny elektrody [25].	32
Obr. 2-8: Srovnání faktorů molárního odezvy jednotlivých materiálů. Faktor je vypočítán pomocí vzorce v grafu [28].	33
Obr. 3-1: (A) Schematický náčrt procesu mechanické exfoliace, kde se působením síly pomocí lepicí pásky odděluje vrstva materiálu; (B) Optický snímek exfoliovaných vrstev grafenu (číslo značí počet vrstev) [32].	36
Obr. 3-2: Schematický náčrt exfoliace z kapalně fáze. (A) Výchozí materiál; (B) Disperze materiálu v rozpouštědle; (C) Působením ultrazvuku dochází k delaminaci vrstev; (D) Rovnoměrná disperze vrstev po centrifugaci [35].	36
Obr. 3-3: Schematický náčrt CVD růstu grafenu [37].	37
Obr. 4-1: (A) Layout celého čipu; (B) Detail jedné struktury (modře je značeno zesílení kontaktovacích plošek); (C) Přiblížení na strukturu elektrod (červeně), okno v SiO ₂ (černě).	39
Obr. 4-2: (A) Snímek masky před expozicí pomocí DWL; (B) Snímek zařízení SÜSS RCD8 po procesu čištění.	40
Obr. 4-3: Substrát po depozici (jsou zde patrné zbytky Au po předchozím nedokonalém procesu lift-off).	41
Obr. 4-4: Schematický náčrt výrobního procesu. Varianty: (A) bez horního SiO ₂ ; (B) s horním SiO ₂ .	42
Obr. 4-5: Schematický náčrt plynové stanice.	43
Obr. 4-6: Snímek plynové stanice.	43
Obr. 4-7: V-A charakteristika nakapaného rGO.	44
Obr. 4-8: Snímky rGO pořízené pomocí SEM. (A) Snímek elektrody a vodivé cesty; (B) Detail elektrody, červeně je vyznačen obrys vločky rGO.	45
Obr. 4-9: Časový průběh odporu rGO při vystavení vzrůstající koncentraci NO ₂ , teplota vzorku byla 30 °C. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota citlivosti S v [%].	46
Obr. 4-10: Časový průběh odporu rGO při vystavení vzrůstající koncentraci NO ₂ . Vzorek byl zahříván na teplotu 50 °C. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota citlivosti S v [%].	46

Obr. 4-11: Závislost citlivosti S rGO na koncentraci NO_2 ve vzduchu, první body byly z proložení vynechány, z důvodu přepínání elektromagnetických ventilů, které při nízkých koncentracích v důsledku tlaku v potrubí způsobí krátkodobou nevyváženost koncentrace analytu v systému.	47
Obr. 4-12: Časový průběh odporu rGO při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla $50\text{ }^\circ\text{C}$. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota citlivosti S_v [%].	48
Obr. 4-13: Časový průběh odporu rGO při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla $100\text{ }^\circ\text{C}$. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota citlivosti S_v [%].	49
Obr. 4-14: Závislost citlivosti S rGO na koncentraci NH_3 ve vzduchu.	49
Obr. 4-15: V-A charakteristika WO_3 drátků.	50
Obr. 4-16: SEM snímky struktur s WO_3 během optimalizace DEF. (A) Příliš nízká frekvence signálu (1 MHz); (B) Příliš vysoká hodnota napětí V_{PP} (10 V), která vedla k přepálení drátků a přerušení elektrického kontaktu.	51
Obr. 4-17: SEM snímky WO_3 po optimalizaci DEF. (A) Elektroda s částí vodivé cesty; (B) Detail elektrody.	51
Obr. 4-18: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NO_2 , teplota vzorku byla $150\text{ }^\circ\text{C}$. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	52
Obr. 4-19: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NO_2 , teplota vzorku byla $120\text{ }^\circ\text{C}$. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	53
Obr. 4-20: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NO_2 , teplota vzorku byla $100\text{ }^\circ\text{C}$. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	53
Obr. 4-21: Závislost citlivosti S WO_3 na koncentraci NO_2 ve vzduchu.	54
Obr. 4-22: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla $150\text{ }^\circ\text{C}$. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	55

Obr. 4-23: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 120 °C. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	55
Obr. 4-24: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 100 °C. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	56
Obr. 4-25: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 200 °C. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	56
Obr. 4-26: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 200 °C, opakované měření. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	57
Obr. 4-27: Závislost citlivosti S_{WO_3} na koncentraci NH_3 ve vzduchu, u proložení průběhu při teplotě 200 °C byl vynechán první bod. U jednotlivých přímk jsou vyznačeny jejich směrnice.	58
Obr. 4-28: (A) Pohled na čip; (B) Pohled na jednu strukturu; (C) Přiblížení na strukturu prstových elektrod (červeně), okno v SiO_2 (modře).	58
Obr. 4-29: Schematický náčrt výrobního procesu čipu druhé generace. Varianty: (A) bez krycího SiO_2 ; (B) s krycím SiO_2	59
Obr. 4-30: Proces inverze motivu fotorezistu AZ 5214 E následovaný depozicí tenké vrstvy kovu [41].	60
Obr. 4-31: (A) Snímek samostatné struktury sestávající z TiN elektrod a Au plošek; (B) Detail TiN elektrod.	61
Obr. 4-32: Několikavrstvé TiS_2 po přenosu na čip.	62
Obr. 4-33: Ramanova mapa TiS_2 vrstvy ležící mimo strukturu.	62
Obr. 4-34: Naměřené Ramanovo spektrum, červený křížek udává bod měření.	63
Obr. 4-35: Naměřené FET charakteristiky. Čas měření: (A) po depozici; (B) po týdnu; (C) po 1 měsíci; (D) po dvou měsících.	64
Obr. 4-36: Časový průběh odporu TiS_2 při vystavení 100 ppm NH_3 , teplota vzorku byla 25 °C. Nad vrcholem je hodnota S_v [%].	65

Obr. 4-37: Topografie povrchu přenesené TiS_2 vločky získaná pomocí AFM v pokleповém režimu, vysoké kuželovité útvary jsou pravděpodobně artefakty vzniklé při měření v důsledku vibrací.....	65
Obr. 4-38: (A) Pohled na navržený čip; (B) Pohled na nosníky s elektrodami na jedné straně čipu; (C) Detailní pohled na samostatný nosník s elektrodami source a drain.	67
Obr. 4-39: Schematický náskres výrobního procesu. (A) Výchozí SOI wafer; (B) Kontakt k hradlové elektrodě; (C) Tvarování nosníku z horní strany; (D) Tvarování grafenu; (E) Lift-off elektrod; (F) Uvolnění nosníku.	67
Obr. 4-40: (A) Optický snímek vyrobeného čipu; (B) SEM snímek nosníku z horní strany; (C) SEM snímek nosníku při náklonu 55°	70
Obr. 4-41: Naměřené Ramanovo spektrum grafenu, křížek označuje místo měření.	70
Obr. 4-42: Ramanovy mapy: (A) intenzita vrcholu D; (B) intenzita vrcholu G; (C) intenzita vrcholu 2D. Optický snímek charakterizované vrstvy je na obrázku (C). .	71
Obr. 4-43: Posun Diracova napětí po indukci mechanického pnutí. (A) Ohýbání nosníku v čase ukazuje značné snížení I_{DS} ; (B) V-A charakteristiky s V_{GS} jako parametrem; (C) Posun napětí Diracova bodu vlivem mechanického pnutí.	72
Obr. 4-44: (A) Zachování polohy Diracova bodu pod N_2 atmosférou; (B) Posun Diracova bodu a zvýšení odporu grafenu vlivem dotace po vystavení vzduchu.	73
Obr. 4-45: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NO_2 , teplota vzorku byla 200°C . Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	73
Obr. 4-46: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 150°C . Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	74
Obr. 4-47: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 120°C . Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	75
Obr. 4-48: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 100°C . Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	75

Obr. 4-49: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 80 °C. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	76
Obr. 4-50: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 30 °C. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S_v [%].	76
Obr. 4-51: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 200 °C. Nad vrcholy je hodnota S_v [%].	77
Obr. 4-52: Opakované měření při 200 °C pro nižší koncentrace NO_2 .	77
Obr. 4-53: Srovnání hodnot S pro různé teploty vzorku.	78
Obr. 4-54: Srovnání průběhů hodnot S grafenu a WO_3 v závislosti na koncentraci NH_3 ve vzduchu. Ve srovnání je vidět také opakované měření obou materiálů pro nižší koncentrace.	79

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Leptací parametry SiO ₂ v RIE PlasmaPro 80	68
Tabulka 2: Parametry jednoho cyklu DRIE, teplota 0 °C, celkem proběhlo 35 cyklů	68
Tabulka 3: Parametry leptání PMMA/Grafenu v RIE pomocí O ₂ plasmy	68
Tabulka 4: Parametry jednoho cyklu DRIE pro leptání ze spodní strany, teplota stolku 5 °C	69

ÚVOD

Senzory plynů nachází široké uplatnění v kontrole kvality ovzduší, v průmyslu, zemědělství i v lékařství. Ideální senzor je vysoce citlivý, selektivní, má nízkou cenu a spotřebu a je přenosný. Některých těchto vlastností lze dosáhnout použitím nanomateriálů, které mají jeden nebo dva rozměry (1D a 2D). Ty se vyznačují vysokým poměrem povrchu k objemu, což právě přináší jejich výhody v oblasti senzoriky. Správnou kombinací materiálů tak lze vytvořit senzory s velmi vysokou citlivostí až na úrovni ppb (parts per billion), které zároveň mají rychlou odezvu, vysokou stabilitu a nízkou spotřebu.

Oblast těchto materiálů zažívá rozkvět zejména od roku 2004, kdy byl poprvé připraven grafen pomocí mechanické exfoliace z vysoce orientovaného pyrolytického grafitu (HOPG) [1]. Právě studium unikátních vlastností grafenu vedlo k objevu mnoha dalších 2D materiálů. Grafen, přes počáteční velmi vysoká očekávání, našel pouze limitované množství aplikací. Jeho hlavním nedostatkem je právě nulová šířka zakázaného pásu, což neumožňuje jeho použití v tranzistorech. Dnes jsou známy již stovky 2D materiálů, patří mezi ně například silicen, germanen, fosforen a arsenen. Mezi nejkoumanější skupinu těchto materiálů patří dichalkogenidy přechodných kovů. Ukazuje se, že mají velmi rozličné a zejména ovlivnitelné vlastnosti v závislosti na počtu vrstev. Tyto vlastnosti jsou také kontrolovatelné pomocí jejich krystalické struktury a koncentrace defektů [2].

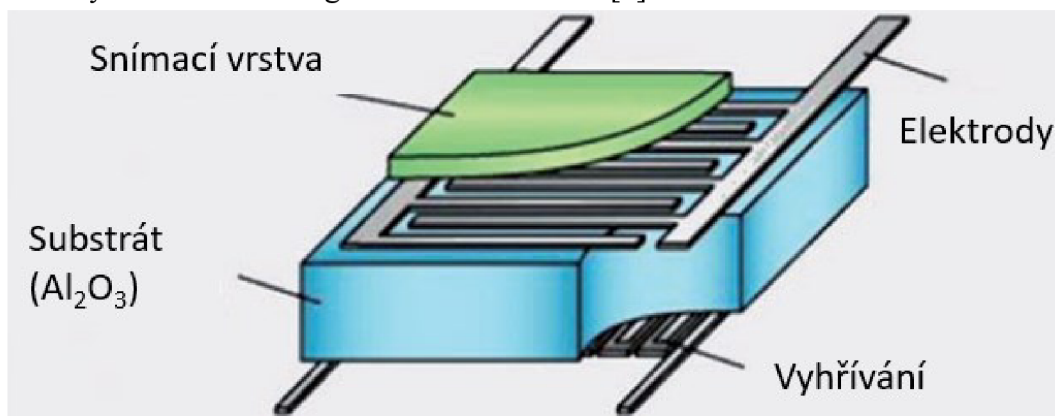
V teoretické části práce jsou nejprve popsány základní typy senzorů plynu a jejich principy. Dále jsou v této práci popsány základní vlastnosti 2D materiálů, které se jeví jako vhodné pro použití v senzorice plynů. Jsou zde rozebrány metody přenosu těchto materiálů, zejména mechanická exfoliace a cílený přenos pomocí viskoelastického razítka. Další kapitoly jsou věnovány popisu technologických kroků, které jsou použity v praktické části pro výrobu čipu. Sem patří zejména procesy probíhající v čistých prostorách Středoevropského technologického institutu (CEITEC VUT), tedy litografie, depozice tenkých vrstev a leptání. Praktická část práce se věnuje nejprve návrhu čipů a poté jejich výrobě. Na tyto čipy je následně přenesen zvolený 2D materiál, jsou změřeny jeho základní elektrické vlastnosti, a poté je provedena charakterizace materiálu pomocí Ramanovy spektroskopie. Závěrem je měření odezvy na zvolené plyny.

1. TYPY SENZORŮ PLYNŮ A JEJICH PRINCIPY

Znečištění životního prostředí a toxické látky v průmyslu i domácnostech stále znamenají akutní problém, který je třeba neustále řešit. Senzory plynů se používají v továrnách, laboratořích a nemocnicích. Mezi nejčastěji detekované plyny patří oxid uhličitý (CO_2), oxid uhelnatý (CO), oxid dusičitý (NO_2), oxid siřičitý (SO_2), kyslík (O_2), ozon (O_3), vodík (H_2) a amoniak (NH_3). Další detekovanou skupinou jsou těžké organické látky (VOC), kam patří páry methanolu (CH_3OH), ethanolu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), isopropanolu ($\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) a benzenu (C_6H_6).

1.1 Chemorezistor

Chemorezistivní senzor je založen na vrstvě citlivého materiálu, na které probíhá proces detekce molekul. Tento proces probíhá buď na povrchu této vrstvy, nebo v její vnitřní části. Dochází tak ke změně závislé na koncentraci analytu, a tato změna je transformována na elektrický signál pomocí vhodného převodníku. Citlivá (aktivní) vrstva mění svou rezistivitu po interakci s plynem. Typickými materiály pro tuto vrstvu jsou polovodivé oxidy kovů (např. SnO_2 , ZnO , WO_3 atp.) a organické polovodiče. Planární typ (Obr. 1-1) tohoto senzoru se skládá ze snímací vrstvy, která může být vytvořena pomocí tenko- nebo tlustovrstvé technologie. Tato vrstva je deponována na keramický substrát s interdigitálními elektrodami [3].

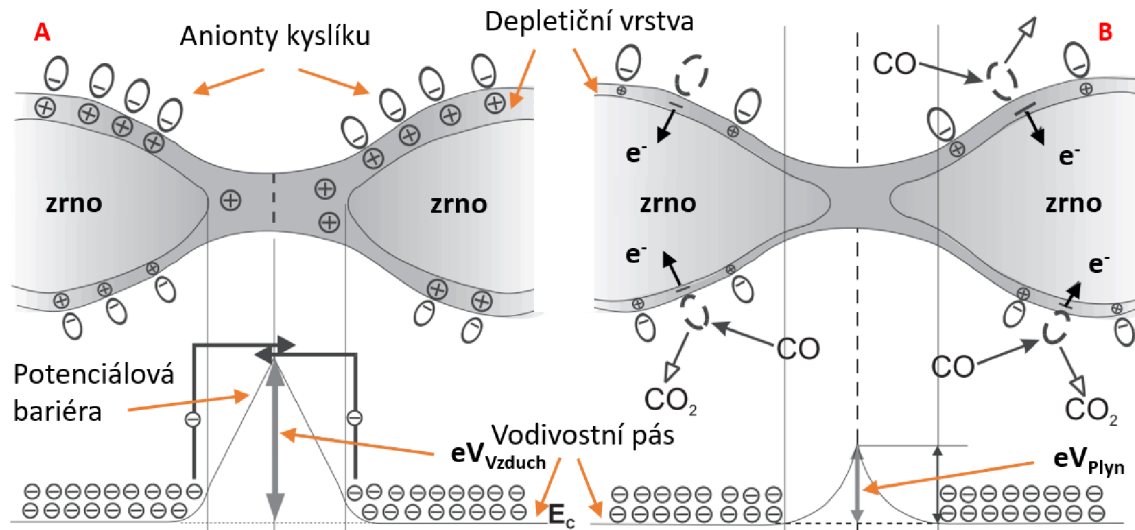


Obr. 1-1: Nákres planárního senzoru plynů [3].

První chemorezistivní senzor plynu byl představen na počátku 60. let 20. století. Jako aktivní vrstva byl použit oxid zinečnatý (ZnO). Tato vrstva byla zahřívána na teplotu $485\text{ }^\circ\text{C}$ a byla ukázána $100\times$ větší citlivost než u do té doby používaných senzorů na principu tepelné vodivosti [4].

Příkladem materiálu aktivní vrstvy je oxid cíničitý (SnO_2). Tyto oxidy obecně jsou složeny z jednotlivých částic o nano rozměrech, kterým se říká zrna. Tato zrna jsou k sobě vždy částečně přilnutá, a právě tato porézní struktura umožňuje průnik molekul plynu do hloubky materiálu. SnO_2 se chová jako polovodič typu n. Pokud je vystaven O_2 v atmosféře, dochází k adsorpci O_2 na jeho povrchu a každá molekula kyslíku zachytí

jeden elektron. Tak vznikají anionty O^- , O_2^- a O^{2-} . Zachycením elektronů dochází k vyčerpání nosičů náboje na povrchu, roste potenciálová bariéra (Obr. 1-2A) a dochází tak ke zvýšení odporu. Pokud je ve vzduchu přítomen redukční plyn (např. CO), tak dochází k jeho reakci s adsorbovanými anionty kyslíku a dochází k uvolnění elektronů, poklesu potenciálové bariéry (Obr. 1-2B) a tedy snížení elektrického odporu. Tento jev se nazývá chemisorpce.



Obr. 1-2: Porézní polovodivý oxid kovu. (A) Na vzduchu dochází k chemisorpci kyslíku; (B) Redukční plyn ve vzduchu reaguje s adsorbovaným kyslíkem. V_{Vzduch} a V_{Plyn} jsou rozdíly potenciálů vršku bariéry a vodivostního pásu [3].

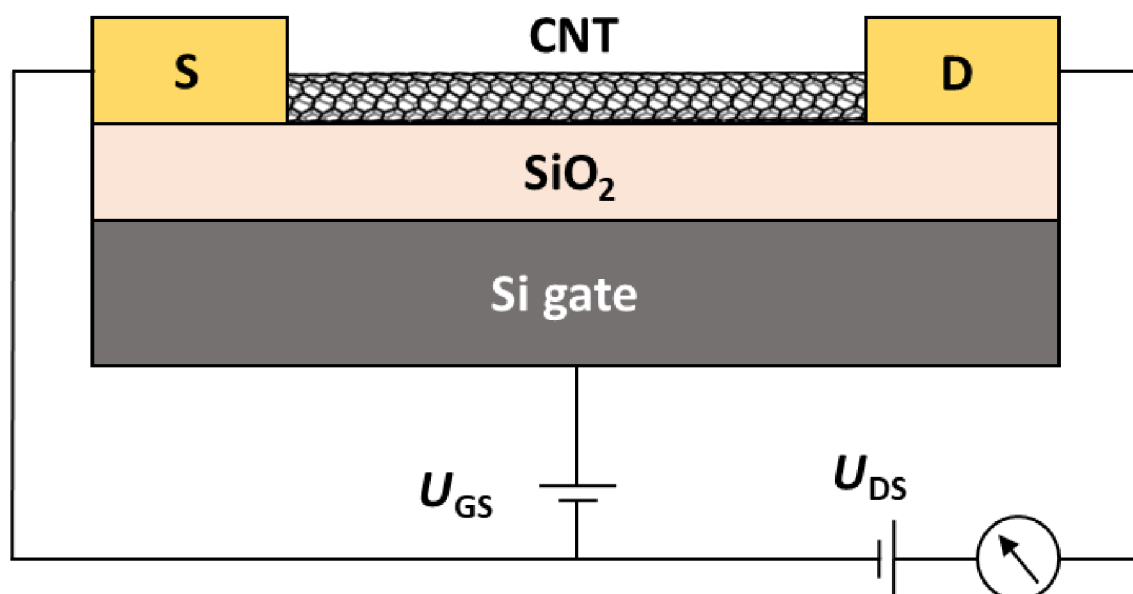
Určitými senzory na bázi oxidů kovů lze detekovat také oxidační plyny (např. NO_2). V tomto případě detekovaný plyn způsobí rychlejší vyčerpání elektronů, výsledkem je vyšší hodnota odporu. Princip snímání těchto senzorů je tedy založen na adsorpci a chemických reakcích na povrchu. Z tohoto důvodu je jejich citlivost ovlivněna zejména pracovní teplotou, která by se měla pohybovat v rozsahu 200–800 °C. Tyto senzory se nejčastěji používají právě pro detekci hořlavých a nebezpečných plynů (např. CO, NO). Díky své podstatě jsou tyto senzory malé, levné a spolehlivé. Hlavní nevýhodou je jejich nízká selektivita. Tu je možno zvýšit přidáním aditiv, zejména katalytických kovů či vytvořením selektivní membrány. Další možností zvýšení selektivity je vytvoření celého pole chemorezistorů, kde se jako citlivá vrstva používá soubor různých materiálů [3].

1.2 Chemicky citlivý unipolární tranzistor

V literatuře lze nalézt dva odlišné typy těchto tranzistorů, které se shodně označují jako ChemFET. Jejich odlišnost tkví v rozdílné konfiguraci. Oba typy tenkovrstvého tranzistoru fungují na principu klasického kov-oxid-polovodič unipolárního tranzistoru (MOSFET), kde proud I_{DS} (proud mezi drain a source) je měněn pomocí napětí U_{GS} (napětí přikládávané na gate). První typ ChemFET má hradlo tvořené

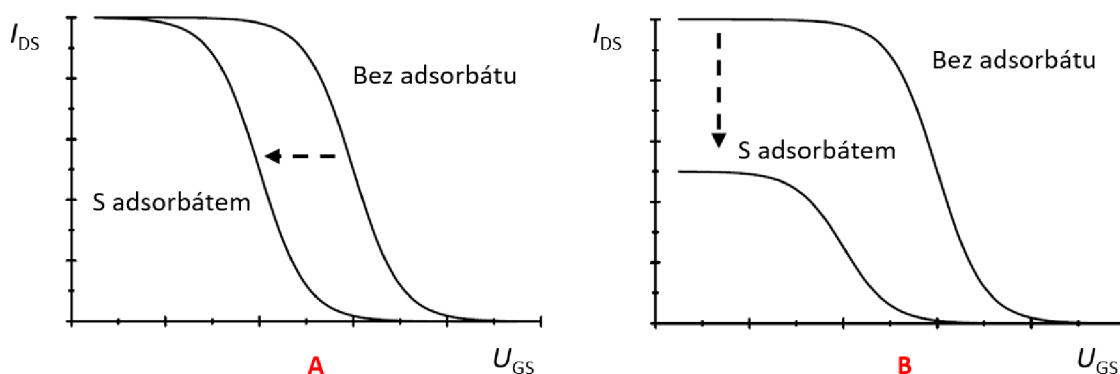
katalytickým kovem (platina, palladium), oxidem kovu, anebo tenkou vrstvou polymeru. Při interakci hradla s detekovaným plynem dochází ke změně povrchového potenciálu na rozhraní gate/izolátor. Poté dochází ke změně proudu I_{DS} v závislosti na koncentraci plynu.

Druhý typ ChemFET používá místo klasického polovodiče (Si) tenkou vrstvou vhodně zvoleného materiálu jako aktivní vrstvu (Obr. 1-3). Vodivý kanál mezi elektrodami source a drain je pak vytvořen právě v tomto materiálu. Změna proudu v závislosti na koncentraci plynu je následně způsobena jak změnou povrchového potenciálu, tak fluktuací koncentrace nosičů náboje. Základem je substrát (např. vysoce dopovaný Si) s tenkou vrstvou izolantu (SiO_2). Na izolační vrstvě jsou vytvořeny elektrody source a drain, které kontaktují aktivní vrstvu. V posledních letech byly publikovány výsledky, kdy byly pro aktivní vrstvu použity uhlíkové nanotrubičky (CNT), grafen nebo nanodrátky oxidů kovů (MO-NW). U jednotěnných uhlíkových nanotrubiček (SWCNT) byla ukázána schopnost detekce až 1 ppb pro velké molekuly jako je dimethylmethylfosfonát (DMMP), který se používá pro simulaci detekce chemických bojových prostředků [5].



Obr. 1-3: Nákres struktury a zapojení ChemFET s CNT [6].

U tohoto typu ChemFET (při použití CNT) způsobují změnu vodivosti kanálu při interakci s plynem dva odlišné mechanismy. V prvním případě jsou z adsorbovaných molekul plynu přesunuty elektrony do π orbitalů nanotrubiček, což vede k částečnému vyčerpání děr. Aby bylo možné dosáhnout stejného proudu, je nutné posunout napětí U_{GS} do záporného směru v porovnání s čistým (bez molekul plynu) povrchem aktivní vrstvy. To se projeví jako posun charakteristiky na Obr. 1-4A. V druhém mechanismu nabitý adsorbát vytvoří elektrický potenciál, který způsobuje rozptyl nosičů náboje, a je tak měřen nižší proud při stejném U_{GS} (Obr. 1-4B).



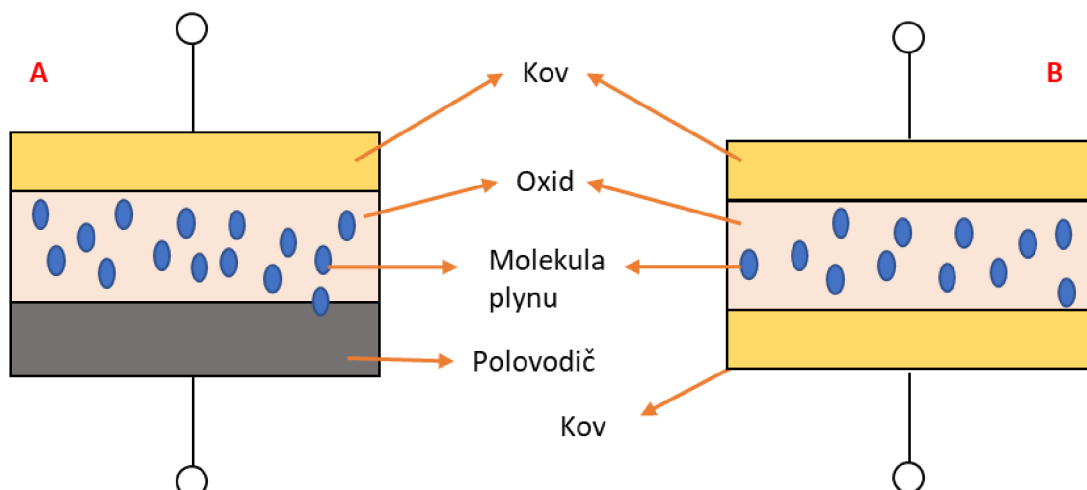
Obr. 1-4: Vliv adsorbovaných molekul plynu na charakteristiky senzoru. (A) Vliv přesunu elektronů z adsorbátu do nanotrubičky; (B) Vliv rozptylu nosičů náboje elektrickým potenciálem vytvořeným adsorbátem [3].

Mechanismy popsané v předchozím odstavci nelze obecně vztáhnout na všechny materiály aktivních vrstev, zejména jednotlivé 2D materiály vykazují specifické mechanismy, které je vždy nutno zkoumat. Například u grafenu bylo zjištěno, že citlivost snímání není dána vlastním čistým grafenem, ale je ovlivněna externími defekty v izolujícím substrátu. Řízenou kontrolou těchto defektů v podpůrném substrátu tak lze nastavit vhodné vlastnosti grafenu pro senzor plynu, aniž by došlo k narušení intrinzických elektrických a strukturálních vlastností grafenu. Činnost ChemFET také silně závisí na poměru proudů zapnuto/vypnuto. Čím vyšší je tento poměr, tím také obvykle roste citlivost senzoru [7].

1.3 Kapacitní senzor

Hlavním detekčním mechanismem kapacitních senzorů je sledování změny dielektrických vlastností snímací vrstvy, nefiguruje zde tedy transport nábojů. Z toho plyne výhoda ve srovnání s rezistivními senzory, kdy přenos náboje mezi snímací vrstvou a kontaktovacími elektrodami je náchylný k blikajícímu ($1/f$) šumu a nekompletní obnově náboje [8]. Kapacitní senzory mají velmi nízkou (až nulovou) spotřebu ve statickém režimu. Mezi jejich další výhody patří nízká výrobní cena a vysoká spolehlivost. Typicky se používají pro detekci H_2 , O_2 , NH_3 , NO_2 a VOC. Další oblastí použití je snímání relativní vlhkosti.

Pokud je senzor vystaven plynu nebo parám, dochází ke změně kapacity. Existují dva hlavní typy tohoto senzoru, kov-oxid-polovodič (MOS) a kov-oxid-kov (MOM). Na Obr. 1-5 je zobrazen schematický náčrt těchto struktur.



Obr. 1-5: Dvě základní struktury pro kapacitní senzor plynu. (A) MOS struktura; (B) MOM struktura [8].

Kapacitní senzory se řídí obecnou rovnicí pro kondenzátor tvořený dvěma vodivými deskami:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} A \quad (1)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua, ϵ_r je relativní permitivita dielektrika, A je plocha elektrod a d je tloušťka dielektrika. Aby bylo možné detekovat plyn, je nutné, aby se měnila některá z veličin senzoru (ϵ_r , A , d). Kapacita senzoru principiálně roste nebo klesá v závislosti na dielektrických vlastnostech snímací vrstvy a detekovaného plynu. Vlastnosti senzoru, citlivost, odezvu a dobu obnovy může velmi ovlivnit vzdušná vlhkost. Vzhledem k závislosti dielektrických vlastností na konkrétním detekovaném plynu může kapacitní senzor při správné konfiguraci vykazovat vyšší selektivitu [8].

Důležitou roli hrají též strukturální vlastnosti snímací vrstvy. Významný je zejména poměr efektivní plochy povrchu k objemu. Čím je vyšší, tím také roste citlivost snímání. Je zde tedy vhodné použít porézní nanostrukturované materiály.

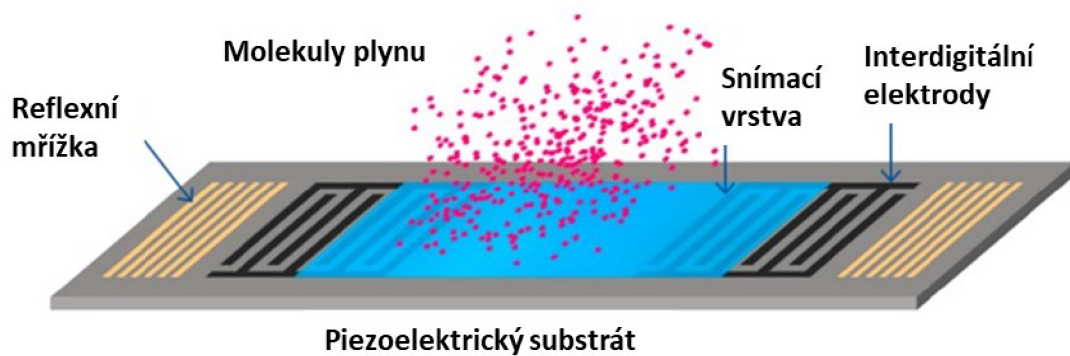
1.4 Gravimetrické senzory

Gravimetrické senzory jsou obecně elektromechanické oscilátory. Mechanismus detekce je založen na měření posunu frekvence v závislosti na změně zatížení hmotou. Gravimetrické senzory lze dále rozdělit podle typu převodníku: typ pracující s akustickou vlnou, kam patří Bulk Acoustic Wave (BAW) a Surface Acoustic Wave (SAW) a typ založený na rezonátorech vytvořených technologií mikro-elektro-mechanických systémů.

Adsorbovaná hmota tedy způsobí posun rezonanční frekvence, která je kontinuálně měřena. Aby šlo sledovat tuto změnu, mikrosystém musí být uvnitř uzavřené smyčky, například smyčky fázového závěsu. V takovéto architektuře je mechanická amplituda vibrující struktury udržována konstantní, aby byla zajištěna stabilita systému. Ztráty ve smyčce jsou kompenzovány zesilovačem, který je součástí dané smyčky [5].

1.4.1 SAW senzor plynu

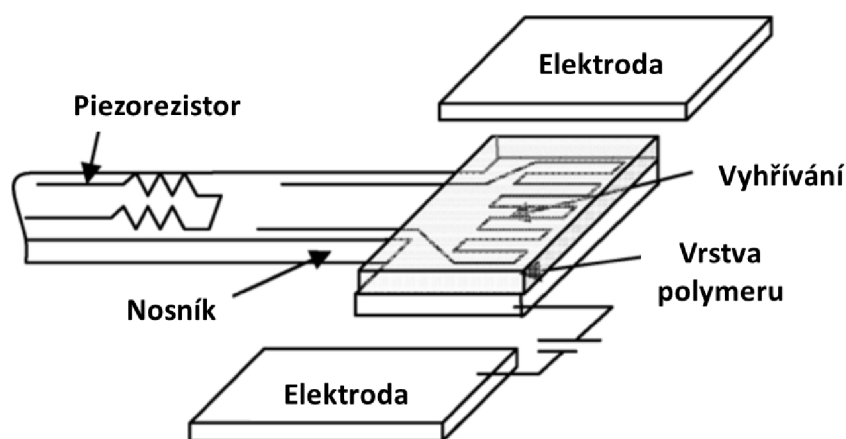
Na interdigitální elektrody umístěné na piezoelektrickém substrátu (Obr. 1-6) je přikládáno proměnlivé napětí a dochází tak ke generování povrchové akustické vlny na vstupní straně. Tato vlna postupuje přes oblast zvanou zpomalovací linka a dostává se až výstupní interdigitální elektrody, kde vzniká rozdíl napětí vlivem změny akustické vlny průchodem snímací vrstvou. Tato změna je pak ovlivněna právě detekovaným plynem [5].



Obr. 1-6: Schematický náčrt SAW senzoru plynu [9].

1.4.2 MEMS senzor plynu

Tento senzor (Obr. 1-7) je složen ze dvou hlavních komponent: aktivní vrstva (polymer) a nosíkový převodník. Používá se ve dvou pracovních režimech. Prvním je statický režim, kde dochází k ohnutí nosníku při zatížení hmotou a je měřen vzniklý povrchový stres. Druhým je dynamický mód, kdy nosník rezonuje na vlastní rezonanční frekvenci. Tato frekvence je zároveň závislá na vzniklém zatížení hmotou, což znamená adsorpci plynu na aktivní vrstvě [10].



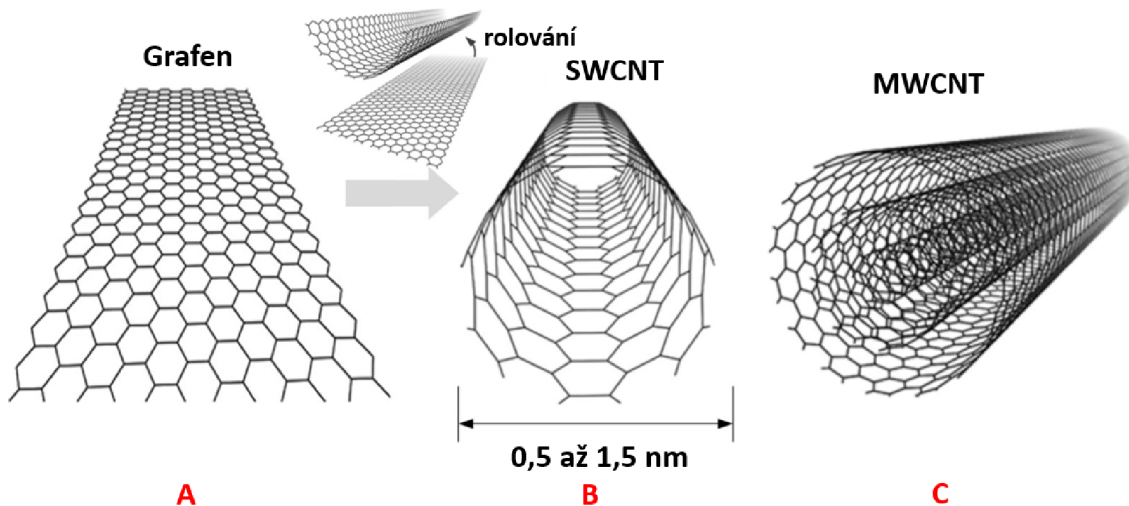
Obr. 1-7: Nosíkový senzor plynu, elektrody slouží pro elektrostatické vychylování nosníku. [10]

2. 1D A 2D MATERIÁLY JAKO AKTIVNÍ VRSTVA

V návaznosti na značný pokrok ve výzkumu grafenu jsou zkoumány materiály, které jsou mu podobné. Většina těchto analogických materiálů patří do skupiny dichalkogenidů přechodných kovů (TMDC), jejichž monovrstvy mají podobnou planární krystalickou mřížku jako grafen. Tyto materiály spadají do několika tříd (kovy, polokovy, polovodiče, izolanty a supravodiče) v závislosti na jejich chemickém složení a strukturní konfiguraci. Kromě vysokého poměru povrchu k objemu a velké povrchové aktivity je hlavní výhodou těchto materiálů jejich přirozená polovodivost, za čímž se skrývá veliký potenciál pro použití v miniaturizovaných aplikacích s velmi nízkou spotřebou. Je možné je přenést na ohebné substráty, jelikož vykazují dobrou odolnost vůči povrchovému napětí. Jejich vlastnosti lze často modifikovat dopováním nebo působením vnějšího mechanického napětí [11].

2.1 Materiály na bázi uhlíku

Do této skupiny patří zejména grafen, grafen oxid (GO) a uhlíkové nanotrubičky (CNT) (Obr. 2-1). CNT se často používají v kombinaci s jinými, více konvenčními materiály. Vznikají tak kompozity, které mají vylepšenou elektrickou vodivost a zvýšenou selektivitu. Výhodou materiálů na bázi uhlíku je jejich chemická i fyzikální stabilita, která je dostatečná k tomu, aby tyto materiály zachovaly své vlastnosti v drsném prostředí (silně kyselé nebo zásadité podmínky, vysoká teplota nebo tlak) [12].



Obr. 2-1: Schematický nákres (A) grafenu; (B) SWCNT vzniklé srolováním grafenové vrstvy; (C) Mnohostěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT) [13].

2.1.1 Grafen

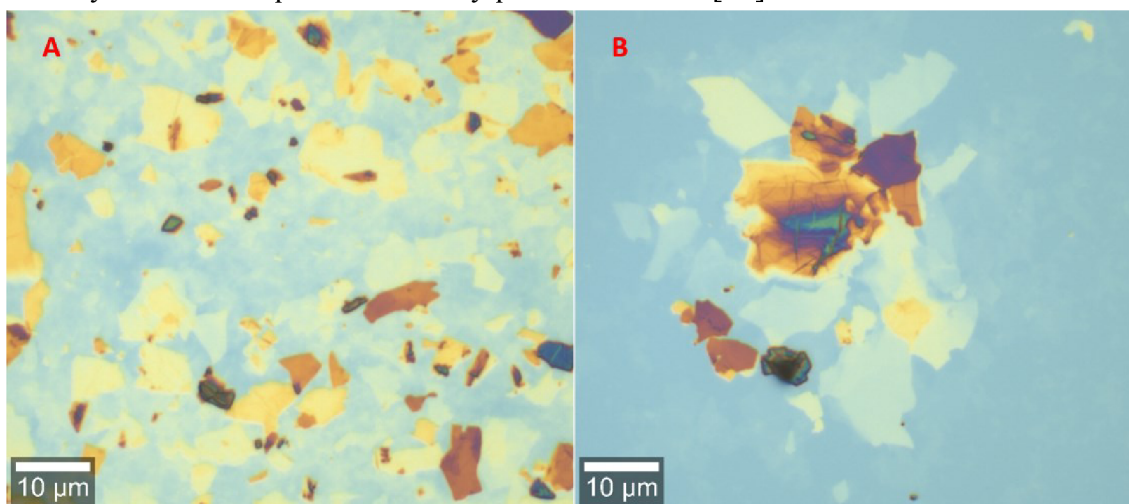
Grafen je unikátní a atraktivní materiál pro aktivní vrstvu senzorů. Má vysokou teoretickou specifickou povrchovou plochu ($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Pokud budeme mít jednovrstvý grafen, lze všechny jeho atomy považovat za povrchové atomy, které jsou schopny adsorpce molekul plynu. Celková snímací plocha je tak velmi velká v poměru k jednotce objemu. Interakce mezi vrstvami grafenu a adsorbáty se mohou pohybovat v rozsahu od slabých van der Waalsových interakcí až k silným kovalentním vazbám. Grafen je také znám pro vysokou teoretickou pohyblivost nosičů náboje, která by měla při pokojové teplotě být až $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Grafen také vykazuje nízký elektrický šum, a to díky jeho kvalitní krystalické mřížce spolu s faktem, že se jedná o dvourozměrnou strukturu. Důsledkem je tedy skutečnost, že i malé množství dalších elektronů může způsobit výraznou změnu ve vodivosti. Je tedy možné detekovat i velmi malou změnu odporu způsobenou adsorpcí plynu na úrovni molekul. Nosiče nábojů v grafenu jsou bipolární díky unikátní dvourozměrné struktuře o tloušťce jednoho atomu. To umožňuje nastavovat hustotu náboje pomocí přiložení elektrického pole. Tato vlastnost pak předurčuje grafen pro výrobu FET struktur [14]. Kvůli nízkému poměru proudů zapnuto/vypnuto však nemodifikovaný grafen není vhodný pro klasickou tranzistorovou strukturu.

Mechanismus detekce plynů pomocí grafenu je založen zejména na změnách vodivosti po adsorpci detekovaného plynu. Plynné adsorbáty s lišícím se složením interagují s grafenem v různých režimech. Inertní adsorbáty (např. H_2O) nevytváří detekovatelné lokální stavy nečistot v grafenu, ale ovlivňují jeho vodivost pomocí redistribuce elektronů ve vrstvě grafenu, případně mezi touto vrstvou a substrátem. Naopak chemicky aktivní adsorbáty (např. NO_2 , zásady) se chovají jako dočasné dopanty, které grafenu dodávají elektrony nebo díry a mění tak koncentraci elektronů. Tyto molekuly se ke grafenu vážou jako ionty, ale slabě hybridizují s jeho vazbami. Radikály H^\cdot a OH^\cdot mohou s grafenem vytvořit kovalentní vazbu. Grafen v čisté formě je polovodič typu p. Pokud adsorbuje molekuly plynu, který odjímá elektrony (NO_2), tak dochází k zvýšení úrovně dotace a roste vodivost grafenu. Naopak při adsorpci molekul plynu, který je donor elektronů (NH_3), dochází k snížení úrovně dotace a vodivost tak klesá [14].

2.1.2 Grafen oxid

Grafen oxid (GO) je také dvourozměrný materiál na bázi uhlíku. Na rozdíl od čistého grafenu však obsahuje funkční skupiny kyslíku. Silně oxidovaný GO není elektricky vodivý. Často je tedy GO vystaven procesu redukce, kdy se odstraní většina funkčních skupin kyslíku a zvyšuje se tak jeho elektrická vodivost. Tato redukce probíhá buď za použití redukčního činidla (např. hydrazin), nebo pomocí žhání při vysokých teplotách ve vakuu. Po redukci tak vznikne redukovaný grafen oxid (rGO), jehož elektrické vlastnosti sice nedosahují takové kvality jako u grafenu, avšak pro použití jako materiál aktivní vrstvy je vodivost rGO více než dostačující. Podobně jako u grafenu jsou

elektrické vlastnosti rGO velmi citlivé na adsorbované molekuly na povrchu. Jeho výhodou ve srovnání s grafenem je především možnost chemické syntézy velkého množství rGO při zachování nízké ceny. Ve vodě dochází k exfoliaci rGO do tenkých vrstev, které se při vypaření rozpouštědla rozprostírají na povrchu a vytváří tak tenký film (Obr. 2-2). Vlastnosti rGO jsou velmi závislé na stupni redukce GO, což umožňuje řízení kritických vlastností pomocí kontroly procesu redukce [15].



Obr. 2-2: rGO vločky na Si/SiO₂ substrátu přenesené metodou drop-casting. (A) Koncentrace původního roztoku (rGO:H₂O) 1:2; (B) Koncentrace 1:6

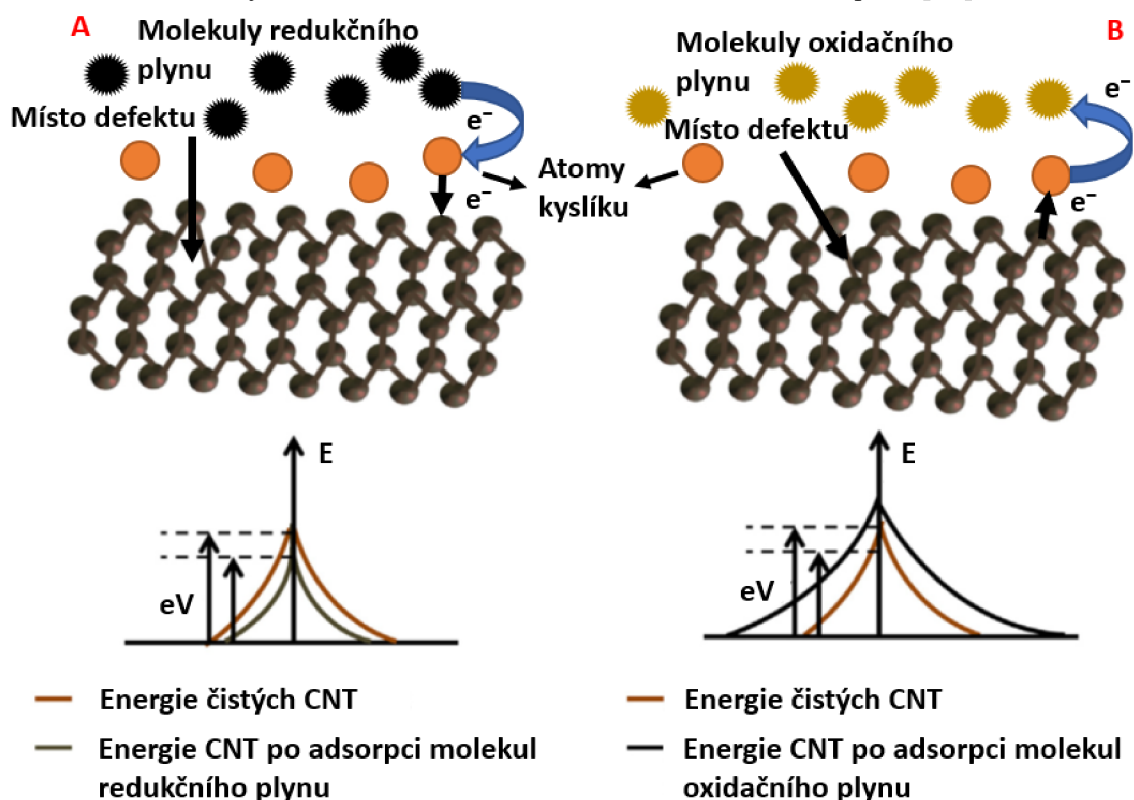
Tento materiál je vhodný zejména pro detekci chemicky agresivních plynů (NO₂, NH₃, Cl₂ a NO). Typické časy odezvy a zotavení se zde pohybují v řádu jednotek až desítek minut. Experimentálně byla také prokázána citlivost v řádu ppb pro detekci bojových a výbušných plynů. Kromě konfigurace senzoru (chemorezistivní, ChemFET), se také používají různé modifikace samotné vrstvy rGO, například její pokrytí nanočásticemi palladia. Jelikož vytvořená vrstva rGO je složena z vloček o různých rozměrech, tvarech a tloušťkách, může se vodivost těchto jednotlivých vloček lišit až o několik řádů. Důsledkem této skutečnosti je specifické chování jednotlivých senzorů i při přísném dodržení výrobního procesu. rGO je polovodič typu p, hlavními nosiči náboje jsou díry [15].

2.1.3 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíková nanotrubička je válcovitý nanomateriál vznikající obalením grafenové vrstvy podél jedné osy. Nanotrubičky se rozdělují na jednostěnné nebo mnohostěnné (MWCNT). Toto rozdělení závisí na počtu vrstev ve stěně nanotrubičky. CNT vyniká mechanickou pevností, silou, elektrickými vlastnostmi a vysokou tepelnou vodivostí. Tato vodivost je způsobena zejména asymetrickým rozložením elektronových oblaků, což zajišťuje výraznou konjugaci π -elektronů podél stěn nanotrubičky. Fyzikální a chemické vlastnosti lze kontrolovat pomocí procesu syntézy [12].

Použití CNT jako aktivní vrstvy je výhodné zejména kvůli přítomnosti defektů, porézni struktuře a vysokému poměru povrchu k objemu. Tyto vlastnosti vytváří velké množství míst, kde se může navázat molekula plynu. Teplotní stabilita CNT zajišťuje zachování intrinzických vlastností i při odlišných reakčních podmínkách. Chemorezistivní CNT senzory plynu jsou schopny pracovat i při pokojové teplotě, což odstraňuje nutnost použití vyhřívacího elementu, dochází k zjednodušení návrhu a miniaturizaci. Hlavní nevýhodou práce při nízké teplotě je však vliv vlhkosti. Molekuly vody navázané na CNT nebo na substrát mohou měnit elektrickou odezvu těchto senzorů. Molekuly navázané na aktivní vrstvě lze odstranit umístěním senzoru do vakua nebo žiháním při vysokých teplotách ($\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$) ve vzduchu. Molekuly vody navázané na substrát se však odstraňují obtížně a často způsobují hysterezi v elektrické odezvě senzoru.

CNT se chová jako polovodič typu p kvůli vzniku defektů a oxidačních stavů během syntézy a purifikace. Přenos elektronů (Obr. 2-3) je závislý na povaze adsorbujícího plynu. Pro redukční plyny (např. NH_3) roste elektrický odpor CNT kvůli rekombinaci volných elektronů pocházejících z molekuly plynu a děr přítomných v nanotrubicích. Při adsorpci oxidačního plynu (např. NO_2) jsou z nanotrubic odčerpávány elektrony a dochází tak ke zvýšení koncentrace děr a snížení elektrického odporu [16].



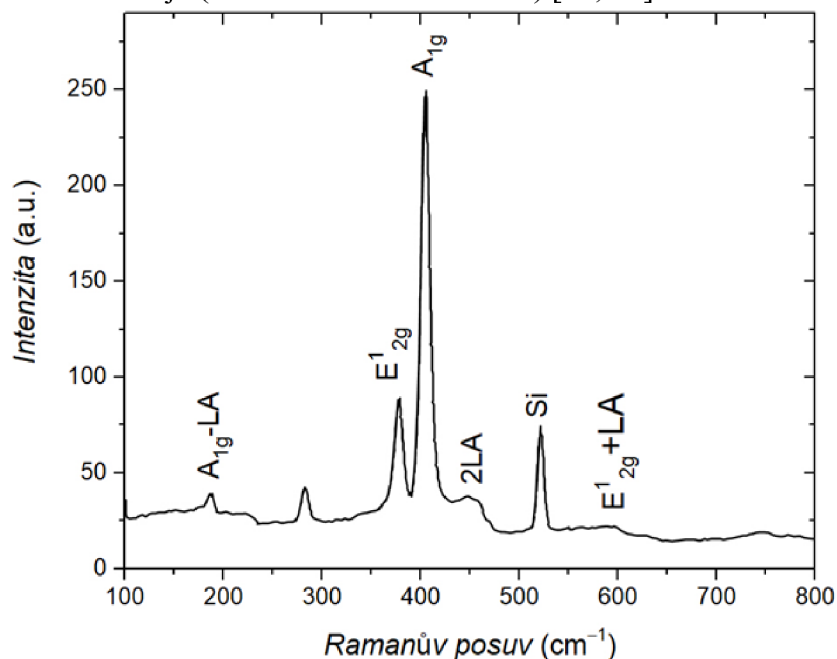
Obr. 2-3: Přenos elektronů v uhlíkových nanotrubicích. (A) Adsorpce molekul redukčního plynu na povrchu CNT způsobí přenos elektronů do CNT přes defekty a atomy kyslíku přítomné na povrchu; (B) Adsorpce molekul oxidačního plynu na povrchu CNT způsobí odejmutí elektronů [16].

2.2 Dichalkogenidy přechodných kovů

Monovrstvy dichalkogenidů přechodných kovů (TMDC) jsou tenké polovodiče (mohou se však chovat také jako polokovy) typu MX_2 , kde písmenem M je značen atom přechodného kovu (Mo, W, Ti nebo Ta) a X značí atom chalcogenidu (S, Se nebo Te). Jedna vrstva atomů M je z každé strany obklopena jednou vrstvou atomů X a je tak vytvořena sendvičová struktura X-M-X. Do této skupiny patří sulfid molybdeničitý (MoS_2), sulfid titaničitý (TiS_2), sulfid wolframičitý (WS_2) a například ještě sulfid tantaličitý (TaS_2). TMDC mají mimorovinnou zrcadlovou symetrii a porušenou rovinnou inverzní symetrii. Materiály z této skupiny mají podobné a komplementární vlastnosti vzhledem ke grafenu. Jejich unikátním faktorem pak je silná spin-orbitální interakce způsobená d orbitály těžkých kovů.

2.2.1 Sulfid molybdeničitý

Nejvíce prozkoumaným materiálem z této skupiny je MoS_2 (Obr. 2-4). Jeho monovrstvu lze získat mechanickou exfoliací přírodního nebo syntetického krystalu, exfoliací v tekutině, anebo metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD). Šířka zakázaného pásu tohoto materiálu je kontrolovatelná, z nepřímého přechodu přes zakázaný pás (1,2 eV) až do přímého přechodu přes zakázaný pás (1,9 eV). Mezi další důležité vlastnosti patří vysoký poměr proudů zapnuto/vypnuto (10^8) a vysoká pohyblivost nosičů náboje (větší než $190 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [17; 18].



Obr. 2-4: Ramanovo spektrum MoS_2 vyrobeného pomocí CVD včetně pojmenování vrcholů [19].

MoS_2 se chová jako polovodič typu n, účinnost dopování je však silně závislá na typu kovových kontaktů. Experimentálně bylo zjištěno, že využitím MoS_2 FET struktury lze

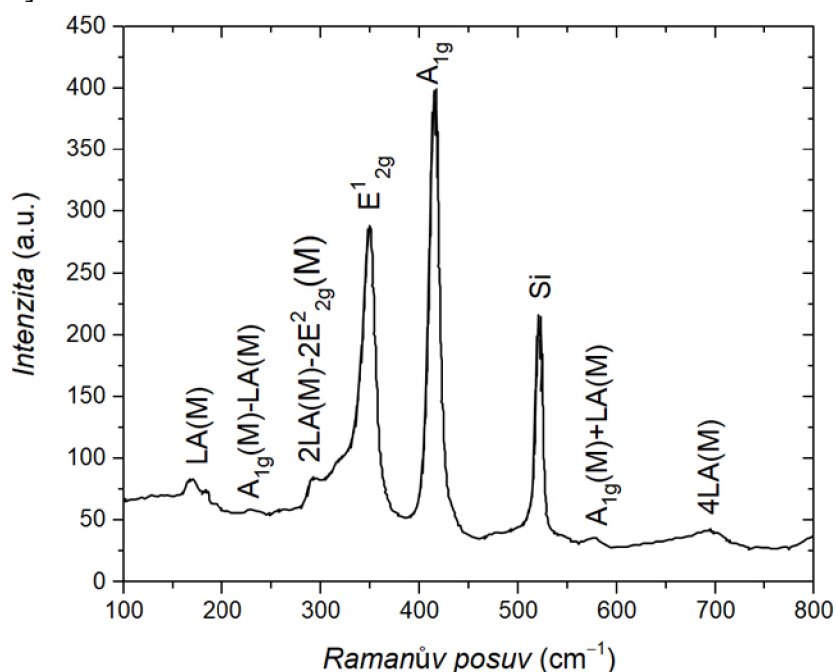
detekovat NO_2 a NH_3 v koncentračním limitu od 10 do 70 ppm. Byla také ukázána větší citlivost snímání obou plynů při pokojové teplotě ve srovnání s citlivostí při $100\text{ }^\circ\text{C}$ [20]. Vícevrstvá MoS_2 FET struktura vykazuje lepší snímací charakteristiky než monovrstva tohoto materiálu. Kvůli silné adsorpci plynu na povrchu je kompletní desorpce velmi pomalá. Použití nemodifikovaného MoS_2 v tomto ohledu tedy neskýtá výrazné zlepšení výkonu ve srovnání s typickým grafenovým senzorem.

Hlavní výhodou MoS_2 (obecně všech TMDC) je však kontrolovatelnost vlastnosti pomocí přiložení externího elektrického nebo optického stimulu. Například MoS_2 osvětlené UV zářením vykazuje zlepšení citlivosti a také výrazné urychlení odezvy i obnovy. Tato skutečnost je připisována nábojových poruchám na povrchu snímací vrstvy při interakci NO_2 s MoS_2 za osvětlení UV zářením [17].

2.2.2 Sulfid wolframičitý

WS_2 je dalším slibným vrstveným materiálem ze skupiny TMDC. Ve formě monovrstvy (Obr. 2-5) má WS_2 přímý zakázaný pás o šířce 2,1 eV. Klasický objemový krystal má naopak nepřímý zakázaný pás se šířkou 1,4 eV. Teoretické výpočty tomuto materiálu přisuzují nejvyšší pohyblivost nosičů náboje ve skupině TMDC.

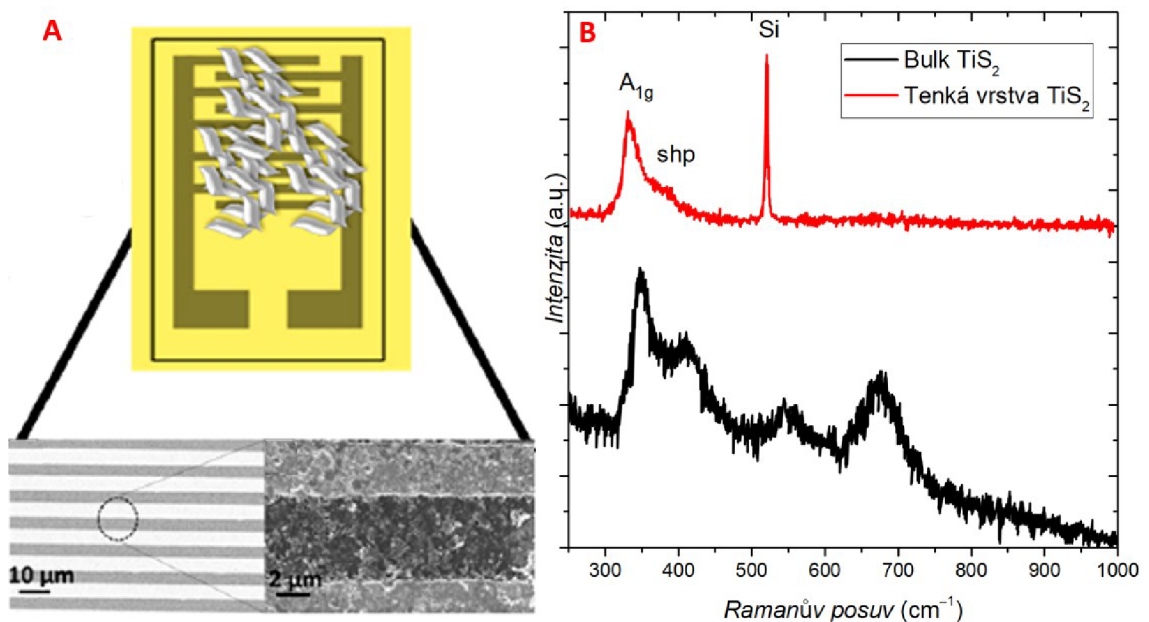
Nemodifikovaný WS_2 vykazuje velkou odezvu na aceton a NO_2 . Při snímání NO_2 však tento materiál není schopen provést kompletní obnovu. Tuto překážku lze obejít například funkcionalizací pomocí stříbrných nanodrátků. Tímto způsobem lze až $12\times$ zlepšit odezvu a zajistit dostatečnou úroveň obnovy při současném zvýšení selektivity vůči NO_2 [21].



Obr. 2-5: Ramanovo spektrum WS_2 vyrobeného pomocí CVD, včetně pojmenování vrcholů [19].

2.2.3 Sulfid titaničitý

TiS₂ v podobě tenké vrstvy je jedním z nejméně prozkoumaných materiálů z této skupiny. Tento materiál prozatím našel uplatnění v oblasti akumulátorových elektrod a fotoakustickém zobrazování. V oblasti detekce plynů byl doposud využit pouze zřídka, získané informace však naznačují velký potenciál pro jeho využití v tomto směru. TiS₂ vytváří vrstvenou strukturu, kde sousedící vrstvy jsou spojeny relativně slabými van der Waalsovými interakcemi. Každá vrstva obsahuje atomy Ti, které jsou umístěny v jedné rovině. Atomy S jsou umístěny nad nebo pod rovinou s Ti [22]. Několikvrstvý TiS₂ se při atmosférickém tlaku chová jako polovodič. Při podstatně vyšším tlaku ($\approx 20,7$ GPa) dochází k přechodu od polovodiče k polokovu [23]. TiS₂ ve 3D formě (bulk) a monovrstva (Obr. 2-6) TiS₂ vykazují znaky polokovu za normálních podmínek.



Obr. 2-6: (A) Schematický náčrt chemorezistivního senzoru s TiS₂; (B) Ramanova spektra bulk TiS₂ a tenké vrstvy syntetizované pomocí LPE, vrchol "shp" (shoulder peak) souvisí s mezivrstevními defekty [24].

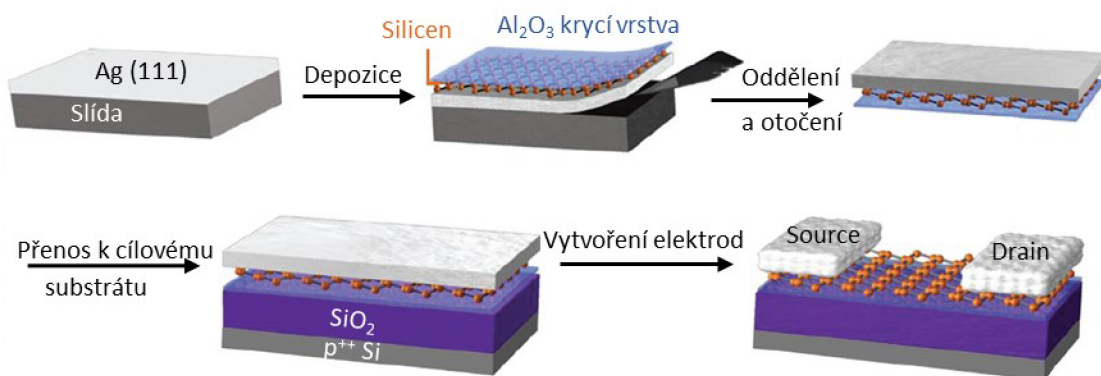
TiS₂, v podobě tenkých vrstev získaných exfoliací z kapalně fáze, byl využit jako chemorezistivní senzor plynu pro detekci O₂, sulfanu (H₂S) a NH₃. Byla ukázána vysoká odezva, citlivost a krátká doba obnovy při pokojové teplotě pro všechny tyto plyny. Krátká doba obnovy by měla být způsobena snímacím mechanismem na bázi fyzisorpce, což dovoluje rychlou desorpci molekul plynu z povrchu aktivní vrstvy. Funkce senzoru byla ověřena také v prostředí s vyšší relativní vlhkostí (80 %), čímž byla prokázána spolehlivá funkčnost i pro reálné aplikace. Tato skutečnost byla též podpořena dobrou opakovatelností a stabilitou měření v suchém vzduchu [24].

2.3 2D-Xeny

Do této třídy jednoprvkových 2D krystalů patří atomy 4., 5., a 6. skupiny tabulky periodických prvků. Ze 4. skupiny je to silicen, germanen a stanen. Z 5. skupiny jsou významnými zástupci fosforen, arsenen či antimonen. Z poslední, 6. skupiny, je zástupcem například telluren. Tyto materiály mají široké spektrum elektrických vlastností, některé jsou izolanty, další jsou polovodiči s ovladatelnou šířkou zakázaného pásu a jsou zde také materiály, které se chovají jako polokovy. Důležité je, že tyto vlastnosti závisí na použitém substrátu, na míře mechanického namáhání materiálu a na chemické funkcionalizaci. Xeny vytváří hexagonální krystalovou strukturu podobně jako grafen, což je způsobeno souhrou sp^2 a sp^3 hybridních vazeb. Ve srovnání s grafenem však mají větší meziatomární vzdálenost, což umožňuje nový přístup k funkcionalizaci těchto materiálů [17].

2.3.1 Silicen

Silicen je 2D monovrstvou křemíku. Je velmi podobný grafenu, má však mírně odlišnou strukturu. Přesto má některé výhodné elektrické vlastnosti grafenu, jako je Diracův kužel a vysoká Fermiho rychlost. Má mít také vysokou teoreticky stanovenou pohyblivost nosičů náboje ($\approx 10\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$), experimentálně však byly prozatím získány pouze řádově nižší hodnoty ($\approx 100\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$). U vyrobeného FET s vodivým kanálem ze silicenu (Obr. 2-7) byl zjištěn poměr proudů zapnuto/vypnuto s hodnotou 10, zatímco šířka zakázaného pásu byla 0,21 eV [25]. Největší překážkou pro použití tohoto materiálu je obtížnost syntézy, která probíhá téměř výhradně pomocí CVD a je velmi závislá na použitém substrátu (doposud použito Ag, Zr).



Obr. 2-7: Schematický náčrt výroby FET se silicenovým kanálem. Nejprve proběhne epitaxní růst silicenu na tenké vrstvě Ag (111), poté je silicen pokryt vrstvou Al₂O₃, je provedena delaminace a přenos silicenu na cílový substrát, kde jsou následně vytvářeny elektrody [25].

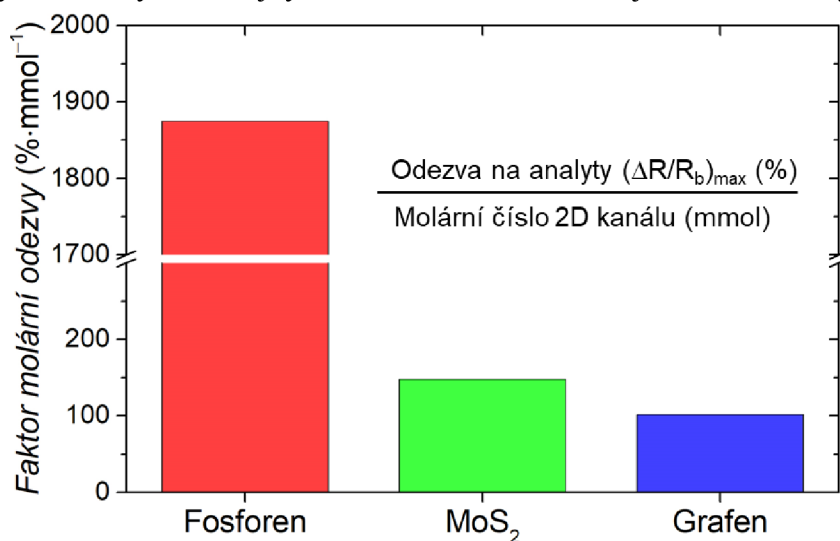
Silicen je díky svým unikátním vlastnostem vhodný pro použití k detekci plynů. Vykazuje vysokou aktivitu a interaguje s většinou molekul plynů i bez defektů či dopantů, které je u grafenu nutno použít. Teoreticky byla zjištěna vysoká citlivost a selektivita vůči

NO a NO₂. Snímací charakteristiky silicenu lze také kontrolovat pomocí několika metod, například přiložením vnějšího elektrického napětí nebo mechanickým natahováním tohoto materiálu [26].

2.3.2 Fosforen

Fosforen je 2D monovrstva černého fosforu, což je termodynamicky nejstabilnější alotropická modifikace fosforu. Chová se jako polovodič typu p, má zakázaný pás s přímým přechodem o šířce ≈ 2 eV a vysokou pohyblivost nosičů náboje $\approx 1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Jeho elektrické i optické vlastnosti jsou silně anizotropní. Krystalová mřížka má na rozdíl od ostatních materiálů ortorombickou strukturu. Podle teoretických odhadů se monovrstva fosforenu jeví jako vhodný materiál pro použití v oblasti tahové deformace, jelikož má vydržet deformaci až o 30 %. Youngův modul fosforenu je výrazně nižší než u grafenu, fosforen však vykazuje výbornou flexibilitu. Problém fosforenu je nízká stabilita při standardních okolních podmínkách a také vysoká reaktivita s kyslíkem, světlem nebo vodou [17].

Pomocí prvotních výpočtů na teoretické úrovni byly zkoumány adsorpční vlastnosti fosforenu a byl tak předpovězen výrazně lepší výkon snímání plynů ve srovnání s grafenem a MoS₂. Mechanismus snímání je založen na přenosu náboje při adsorpci molekul plynu, podobně jako u grafenu. Nejsilnější vazby vznikají pro NO a NO₂. Reálná citlivost na NO₂ se pohybuje okolo 5 ppb, jak bylo zjištěno u FET senzoru, který využíval několikavrstvý fosforen získaný mechanickou exfoliací [27]. Citlivost tohoto senzoru je překvapivě vysoká ve srovnání s ostatními několikavrstvými materiály (Obr. 2-8). Tato vysoká citlivost je přisuzována zejména vysokým adsorpčním energiím NO₂ vůči fosforenu. Bylo také provedeno srovnání tří materiálů, grafenu, fosforenu a MoS₂, kdy byly použity identicky velké vrstvy získané ultrazvukovou exfoliací. V tomto srovnání fosforen vykazoval výrazně nejvyšší citlivost vůči NO₂ a nejnižší čas odezvy [28].



Obr. 2-8: Srovnání faktorů molárního odezvy jednotlivých materiálů. Faktor je vypočítán pomocí vzorce v grafu [28].

2.4 Oxidy kovů

Senzory plynů založené na nanostrukturách oxidů kovů mají mnoho výhod. Například se vyznačují vysokou stabilitou při použitých pracovních teplotách, které obvykle přesahují 200 °C. Další výhodou je velký poměr povrchu k objemu, kvůli vysoké drsnosti povrchu a také možnost funkcionalizace různými materiály, jakou jsou například nanočástice drahých kovů.

2.4.1 Oxid wolframový

Oxid wolframový (WO_3) je polovodičem typu n kvůli kyslíkovým vakancím, které se chovají jako donory elektronu do vodivostního pásu. Je velmi citlivý k oxidačním i redukčním plynům, což z něj dělá slibný materiál pro jejich detekci. WO_3 lze připravit v několika formách, například jako nanostrukturovanou tenkou vrstvou, nebo jako nanodrátky. Používá se i v dalších aplikacích, jako jsou například elektrochromatická zařízení. Při tomto použití je tenká vrstva WO_3 nadeponována na transparentní vodivý substrát, čímž dojde k vytvoření pracovní elektrody. Vrstvy WO_3 se vyrábějí pomocí napařování, pulzní laserové depozice (PLD), napařováním a různými variantami CVD. Další modernější metodou syntézy je hydrotermální metoda [29; 30].

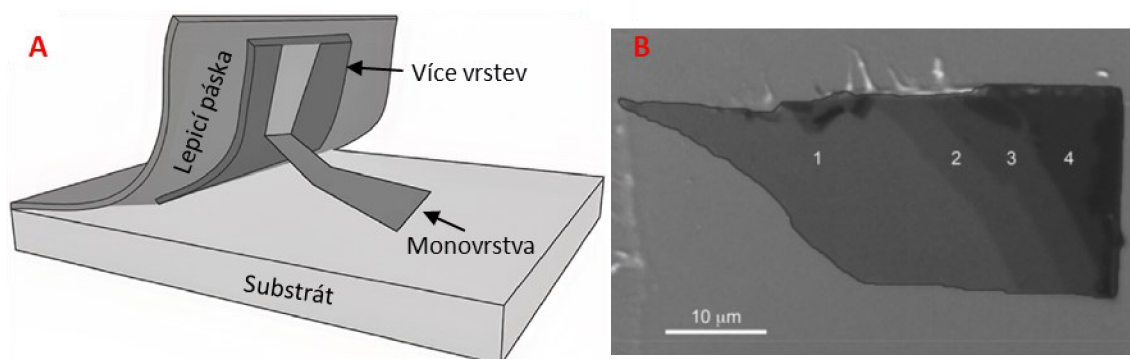
3. METODY SYNTÉZY A PŘENOSU

Metody syntézy 2D materiálů lze v podstatě rozdělit na dva směry. Prvním jsou metody shora-dolů (top-down), kdy máme základní materiál v bulk formě a pomocí mechanických sil, ultrazvukových vln nebo chemické reakce dochází k exfoliaci jednotlivých vrstev vázaných van der Waalsovými silami. Do této skupiny se řadí mechanická exfoliace, exfoliace z kapalně fáze pomocí ultrazvuku a interkalace (zabudování atomů, molekul do krystalové struktury) s následnou exfoliací. Postupem top-down lze získat velmi kvalitní nanovrstvy materiálů, požadavkem však je vrstvený vstupní materiál. Vzhledem k složitosti procesu a obtížnosti automatizace většinou nelze použít tento přístup pro hromadnou produkci. Naopak postupem zdolana-horu (bottom-up) vznikají nanovrstvy požadovaných materiálů z vhodných prekurzorů. Tyto prekurzory musí umožňovat reakce, růst anebo samouspořádání do komplexních struktur. Tento přístup je z hlediska kontrolovatelnosti a možnosti pokrývání velkých substrátů vhodný pro hromadnou produkci. Nejvýraznějším zástupcem této skupiny je metoda CVD [31].

S metodou syntézy vždy úzce souvisí i způsob přenosu materiálu na cílový substrát. Pro mechanickou exfoliaci se často používá suchý přenos pomocí viskoelastického razítka, které může být na bázi polydimethylsiloxanu (PDMS). Materiály získané exfoliací z kapalně fáze se mohou přenášet kapáním pipetou či jiným obdobným způsobem. Po nanesení se nechá vypařit tekutina. Při použití CVD metod existuje několik možností přenosu v závislosti na konkrétním procesu. Ideálním stavem je růst 1D nebo 2D materiálu přímo na cílovém substrátu, kde se poté pouze vytvaruje pomocí litografického procesu. Pro CVD růst je však často vyžadován specifický substrát, například grafen na Cu folii. Zde se používá metoda mokrého přenosu, kdy je grafen pokryt vrstvou PMMA, Cu folie je odleptána ve vhodném roztoku a grafen je přenesen na cílový substrát.

3.1 Mechanická exfoliace

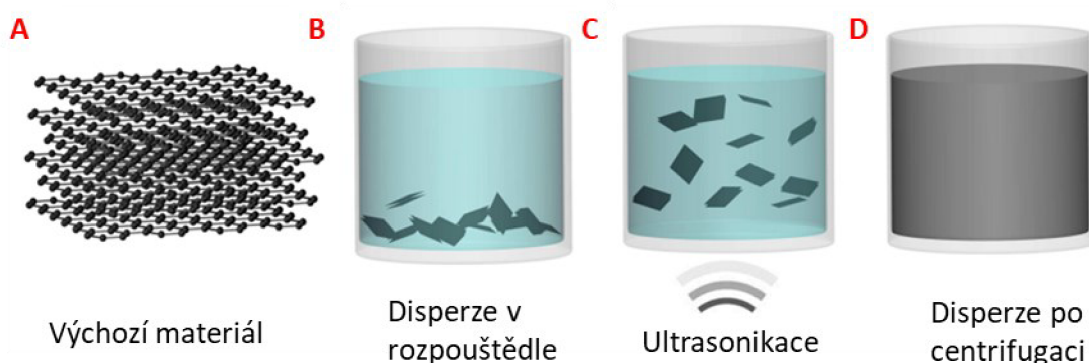
Mechanickou exfoliací (Obr. 3-1A) byla poprvé získána monovrstva grafenu v roce 2004 pomocí lepicí pásky (Scotch tape) a HOPG. Jde o přímou metodu nenáročnou na vybavení, pomocí níž lze snadno získat jednovrstvé nebo vícevrstvé pláty daného materiálu. Exfoliovaný materiál si zachovává původní krystalovou strukturu a celkovou kvalitu. Při vhodném nastavení procesu lze získat vrstvy s velkou plochou až v řádu centimetrů. Kvůli manuální kontrole exfoliace není možné získat reprodukovatelnost na vysoké úrovni. Nelze totiž dokonale kontrolovat tvar, velikost a tloušťku výsledných vrstev (Obr. 3-1B). Tímto je tato metoda předurčena pro použití hlavně ve výzkumné oblasti, kde je důležité získat vrstvu vysoké kvality při současné jednoduchosti procesu [32].



Obr. 3-1: (A) Schematický náčrt procesu mechanické exfoliace, kde se působením síly pomocí lepicí pásky odděluje vrstva materiálu; (B) Optický snímek exfoliovaných vrstev grafenu (číslo značí počet vrstev) [32].

3.2 Exfoliace z kapalná fáze

Exfoliace z kapalná fáze je v podstatě jednoduchý a škálovatelný proces. Nevyžaduje přísně kontrované prostředí, výsledné vrstvy materiálu jsou v mediu (rozpuštědlo, voda), které zajišťuje jednoduchost následného přenosu. Pro mechanické oddělení vrstev se používá zejména ultrazvuk (Obr. 3-2). Jeho působením dochází k delaminaci van der Waalových pevných látek do jedné nebo více vrstev najednou. Ve srovnání s mechanickou exfoliací je tato metoda efektivnější. Důležitou roli hraje čas vystavení ultrazvuku a také použití vhodného rozpouštědla se správným povrchovým napětím. Při použití vhodného rozpouštědla jsou vytvořené vrstvy stabilizovány proti reagregaci. Naopak pokud je špatně zvoleno kapalná médium, dochází k sedimentaci a reagregaci vrstev a exfoliace je tak neúspěšná. Nejčastěji používanými rozpouštědly jsou DMSO, IPA, NMP a DMF [33; 34].



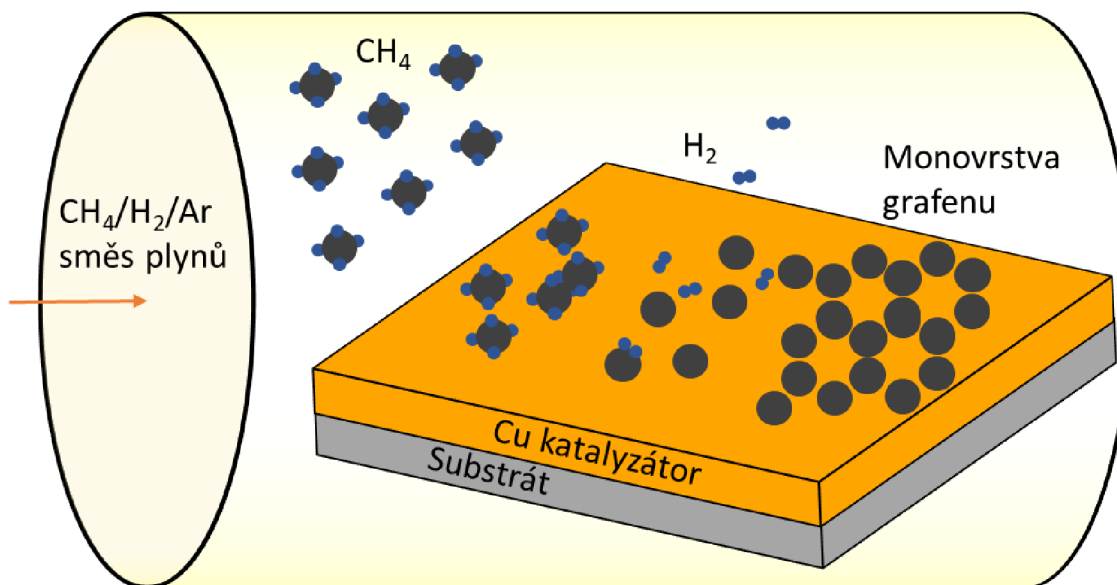
Obr. 3-2: Schematický náčrt exfoliace z kapalná fáze. (A) Výchozí materiál; (B) Disperze materiálu v rozpouštědle; (C) Působením ultrazvuku dochází k delaminaci vrstev; (D) Rovnoměrná disperze vrstev po centrifugaci [35].

Pomocí této metody je však velmi obtížné získat kvalitní, čisté monovrstvy 2D materiálů. Je tedy vhodné ji použít pouze pro případy, kdy cílem nejsou jednotlivé, samostatně ležící monovrstvy.

3.3 Chemická depozice z plynné fáze

Zatímco metody popsané v kapitolách 3.1 a 3.2 slouží převážně pro syntézu 2D materiálů, CVD se používá pro 1D i 2D materiály. Devízou této metody je schopnost vytvářet velmi kvalitní vrstvy materiálů s výbornými elektrickými vlastnostmi za současného řízení tloušťky materiálu. Dále lze řídit další vlastnosti deponovaného materiálu, jako například morfologii, krystalinitu a defekty. Je to proces probíhající při vysoké teplotě. Do vyhřívané komory se přivede prekurzor v plynné fázi a pomocí tří chemických reakcí (termální dekompozice, chemická syntéza, chemický transport) dochází ke konverzi prekurzoru na požadovaný materiál. Například pro grafen (Obr. 3-3) se používají prekurzory CH_4 a H_2 . Teplota procesu ovlivňuje proudění plynu, chemické reakce prekurzoru v plynné fázi a rychlost depozice produktu. Substrát, na který se deponuje, má kromě nosné funkce také funkci katalytickou. Důležitou vlastností substrátu je struktura krystalické mřížky, která výrazně ovlivňuje růst produktu a také jeho drsnost, která musí být co nejmenší [36].

Mezi materiály připravované touto metodou patří grafen, CNT a MoS_2 . CVD však ve srovnání s ostatními metodami vyžaduje náročnější aparaturu, která je schopna dosáhnout vysoké teploty a vysokého vakua. Pro jednotlivé materiály je také vždy nutné použít specifický substrát [33]. I přes tyto nevýhody však jde o velmi používanou metodu, jelikož umožňuje pokrytí výrazně vyšší plochy při současné vysoké kvalitě vytvořených vrstev.



Obr. 3-3: Schematický náčrt CVD růstu grafenu [37].

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

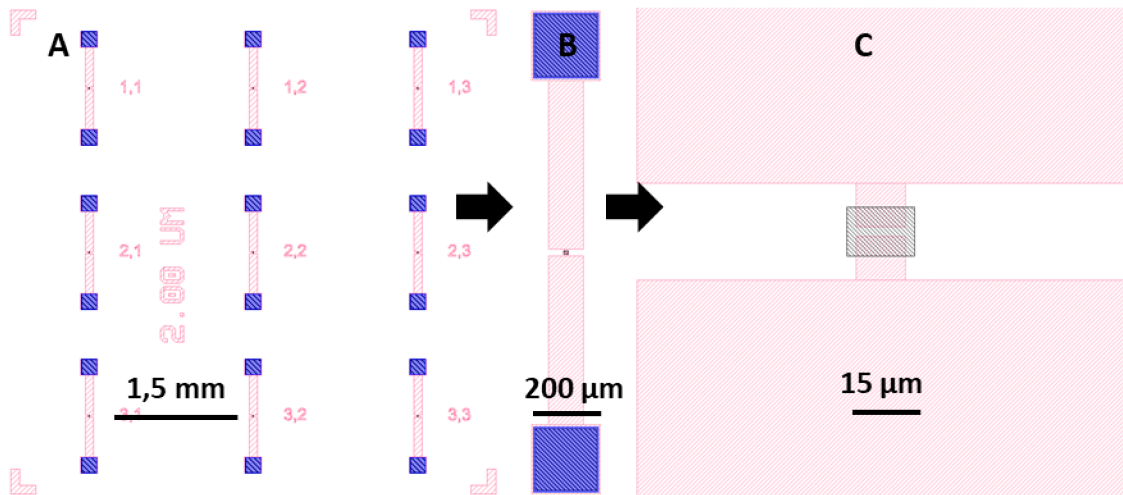
Tato část práce byla zaměřena na návrh a výrobu čipu a následné testování. V průběhu práce bylo vyrobeno několik generací tohoto čipu, jelikož byly vždy adresovány jejich nedostatky. Na vyrobené čipy byly aplikovány zvolené materiály (rGO, WO₃) metodou drop-casting. Proběhla jejich elektrická charakterizace a měření odezvy na NO₂ a NH₃. Dále zde byl popsán proces exfoliace a přenosu TiS₂. Tento materiál byl poté charakterizován pomocí Ramanovy spektroskopie a měřením I-V charakteristik FET struktur.

4.1 Návrh a výroba čipu první generace

Návrh, jehož výsledkem je soubor GDS, lze vytvořit několika způsoby. Prvním může být jednoduché kreslení v programu KLayout [38], kdy se kompletně využívá grafického rozhraní a pracuje se přímo v souboru GDS. Druhým způsobem může být vytvoření skriptu, ze kterého je vygenerován GDS soubor pomocí softwarového balíčku CNST Nanolithography Toolbox [39]. Druhý zmíněný způsob je vhodný při složitějším návrhu, kdy psaný skript umožňuje jistou formu usnadnění tvorby struktur. Velkou výhodou je snadná upravitelnost návrhu. Té však lze dosáhnout i při použití programu KLayout, a to za podmínky, že bude dodržena správná hierarchie návrhu.

Základním požadavkem bylo navrhnout čip o rozměrech (6 × 6) mm², kde měly být vhodně rozmístěné struktury skládající se z elektrod, vodivých cest a plošek pro kontaktování hrotem nebo wire-bondingem. Rovněž bylo počítáno se dvěma variantami čipu, kdy druhá varianta obsahovala ještě izolaci všech vodivých struktur kromě elektrod a plošek. První varianta (bez horního SiO₂) sloužila pro přenos exfoliovaných materiálů, které byly přenášeny přesně mezi elektrody a nehrozil tak zkrat mezi strukturami. Druhá varianta, s odkrytým oknem v SiO₂ pouze na elektrodách, sloužila pro nanášení materiálů pomocí kapání, kde by mohlo dojít ke zkratu mezi strukturami.

Jelikož navrhovaný čip neměl příliš složitou geometrii, byl zvolen program KLayout. V něm byly nakresleny základní struktury a byly uplatněny požadavky na hierarchický návrh. Některé struktury, jako například rozlišovací a sesazovací značky, byly vytvořeny pomocí CNST Nanolithography Toolbox. Výsledný návrh je na Obr. 4-1. Návrh se skládal ze tří vrstev, v první byly vytvořeny vodivé plošky, cesty a elektrody. Důležitým parametrem výsledné struktury byla vzdálenost mezi elektrodami, která byla navržena na hranici rozlišení použitých zařízení. Druhou maskou bylo vytvořeno okno v SiO₂. Třetí maska sloužila pro zesílení kontaktovacích plošek.



Obr. 4-1: (A) Layout celého čipu; (B) Detail jedné struktury (modře je značeno zesílení kontaktovacích plošek); (C) Přiblížení na strukturu elektrod (červeně), okno v SiO₂ (černě).

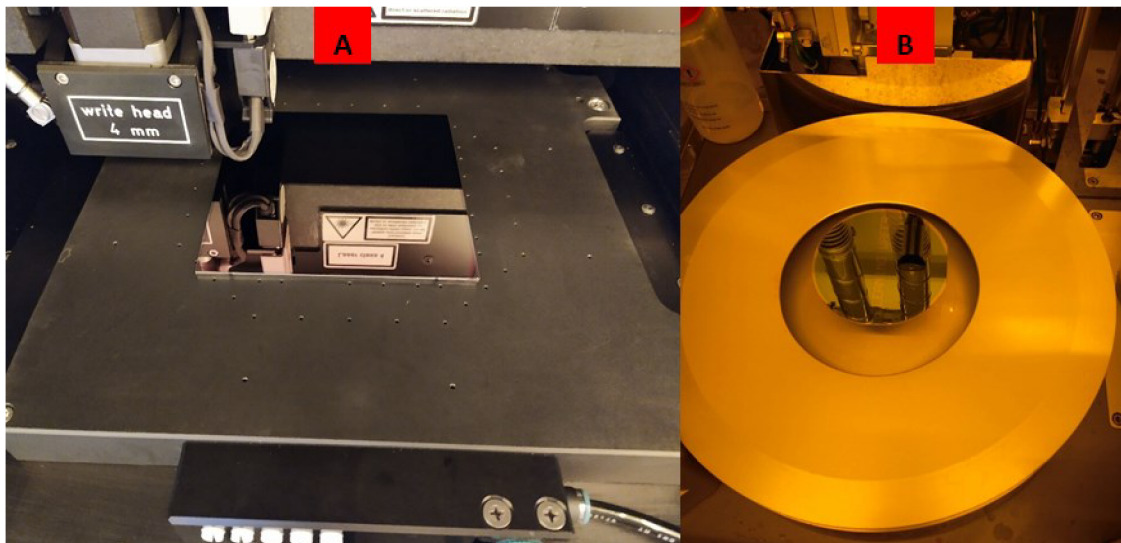
4.1.1 Příprava předlohy v podobě masek

Pro přenesení motivu byly použity litografické masky ze sodnovápenatého skla, které byly od výrobce pokryty tenkou vrstvou (≈ 100 nm) chromu (Cr), oxidu chromitého (antireflexní vrstva) a fotorezistem AZ 1500 o tloušťce ≈ 500 nm. Ten byl exponován přímým osvětlením laserem pomocí systému UV Direct Write Laser Heidelberg DWL 66-fs. Po expozici (Obr. 4-2A) byl fotorezist vyvolán ve vývojce AZ 726 MIF imerzní metodou s ruční agitací po dobu ≈ 25 s. Přenesený motiv byl vždy zkontrolován na mikroskopu, kdy byly náhodně zkontrolovány struktury po celé ploše motivu. Hlavním ukazatelem pak byly testovací struktury, na kterých byla patrná přesnost vyvolání a expozice. Pokud byla zjištěna dostatečná úroveň vyvolání, následoval proces zvaný descum, kdy byl wafer s fotorezistem vystaven po velmi krátkou dobu (≈ 50 s) O₂ plasmě v zařízení Diener NANO Plasma Cleaner při výkonu ≈ 300 W a tlaku ≈ 5 Pa. Tímto způsobem došlo k odstranění zbytků fotorezistu z vyvolaných míst. Zbytky fotorezistu v místech leptání Cr by mohly zapříčinit defekty v tomto procesu a Cr by nebyl v některých místech na masce dostatečně odleptán.

Dalším krokem byla odkrytá vrstva oxidu chromitého a Cr mokře vyleptána v komerčním roztoku TechniEtch Cr01. Délka leptání závisí zejména na leptané ploše, která je závislá na daném motivu. Proto se doba leptání pro vyrobené masky pohybovala v rozsahu 60 s až 90 s. Po důkladném oplachu deionizovanou (DI) vodou a ofukem N₂ byl znovu pod mikroskopem zkontrolován motiv. Na závěr proběhlo odstranění fotorezistu v O₂ plasmě, které trvalo ≈ 20 minut při stejných podmínkách, ve kterých probíhal descum.

4.1.2 Litografie

V prvním litografickém kroku byl přenesen motiv, který tvořil vodivé Au struktury. Motiv byl vytvořen metodou lift-off, bylo tedy nutné použít podložní rezist AR-BR 5480 včetně standardního pozitivního fotorezistu AZ 5214 E. Na wafer bylo nejdříve ve speciální komoře s vyhřevnými plotnami aplikováno HMDS (hexamethyldisilazane), které vytvořilo hydrofobní povrch a umožnilo tak správné smáčení a adhezi fotorezistu. Na poloautomatickém zařízení SÜSS RCD8 (Obr. 4-2B) byl technikou spin-coating nanesen fotorezist na povrch waferu. Po roztočení substrátu byla nejdříve provedena dispenze rozpouštědla PGMEA. Tímto krokem nazývaným „prewetting“ se zlepšily smáčecí charakteristiky povrchu waferu. Rotací byl substrát vysušen a při nízkých otáčkách ($200\text{--}500\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$) bylo dispenzováno definované množství fotorezistu AR-BR 5480. Toto množství nejprve kompletně pokrylo povrch, při vysokých otáčkách ($2000\text{ ot}/\text{min}$) poté během 60 s došlo ke ztenčení na požadovanou tloušťku $\approx 0,7\ \mu\text{m}$. Speciální tryskou byl proveden oplach hran waferu, při kterém byl současně proveden oplach zadní strany waferu pro zamezení kontaminace při dalších procesech.



Obr. 4-2: (A) Snímek masky před expozicí pomocí DWL; (B) Snímek zařízení SÜSS RCD8 po procesu čištění.

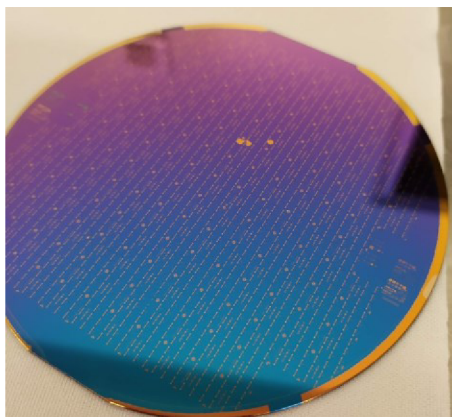
V dalším kroku bylo třeba provést částečné vytvrzení fotorezistu na vyhřáté plotně (hot plate). Při tomto kroku došlo k odpaření zbytku rozpouštědla a vrstva se tak stala pevnější. Pro použitý typ fotorezistu „vypečení“ (softbake) probíhalo při teplotě $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 300 s. Takto připravený wafer se nechal ochladit a proběhlo coatování druhé vrstvy fotorezistu. Postup byl obdobný jako výše, použil se však fotorezist AZ 5214 E s tloušťkou $\approx 1,4\ \mu\text{m}$ při $4000\text{ ot}/\text{min}$. Softbake tohoto fotorezistu probíhal při teplotě $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 100 s. Tato doba byla zvýšena z původních 50 s, jelikož bylo pracováno s dvouvrstvou fotorezistů.

Expozice substrátu proběhla na zařízení SÜSS MicroTec MA8 Mask Aligner. Rtuťová výbojka v tomto přístroji generuje UV záření o vlnových délkách v rozsahu 350-450 nm. Do držáku zde byla upevněna dříve připravená maska s motivem vodivých struktur. Jelikož se jednalo o první masku, nebylo třeba provést sesouhlasení značek na masce a waferu. Substrát byl tedy uveden do kontaktu s maskou. Z důvodu kritických rozměrů bylo třeba použít nejsložitější typ kontaktu, kdy je mezi maskou a waferem vytvořeno vakuum. Tento typ dosahuje nejlepšího rozlišení, nevýhodou však je vysoké opotřebení masky. Poté bylo provedeno osvětlení dávkou 90 mJ/cm^2 . Fotorezist byl vyvolán ponořením do vývojky AZ 726 MIF. Čas vyvolávání byl $\approx 45 \text{ s}$. Po kontrole motivu byl proveden proces descum pomocí O_2 plazmy.

4.1.3 Depozice

Wafer s připraveným motivem byl umístěn do držáku, ten byl poté přesunut do zakládací komory (loadlock) napařovacího systému BESTEC, který pro zahřívání deponovaných materiálů používá svazek elektronů. Po vyčerpání loadlocku byl držák s waferem zasunut do pracovní komory. Zde byl roztočen na 5 ot/min , aby depozice byla co nejvíce uniformní. Nejprve byla provedena depozice adhezní vrstvy, kterou tvořilo $\approx 5 \text{ nm Ti}$. Po stabilizaci depoziční rychlosti Au na $\approx 0,2 \text{ nm/s}$ bylo nadeponováno $\approx 30 \text{ nm}$. Ponořením do NMP zahřátého na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ byl odstraněn fotorezist společně s vrstvou zlata mimo požadovaný motiv.

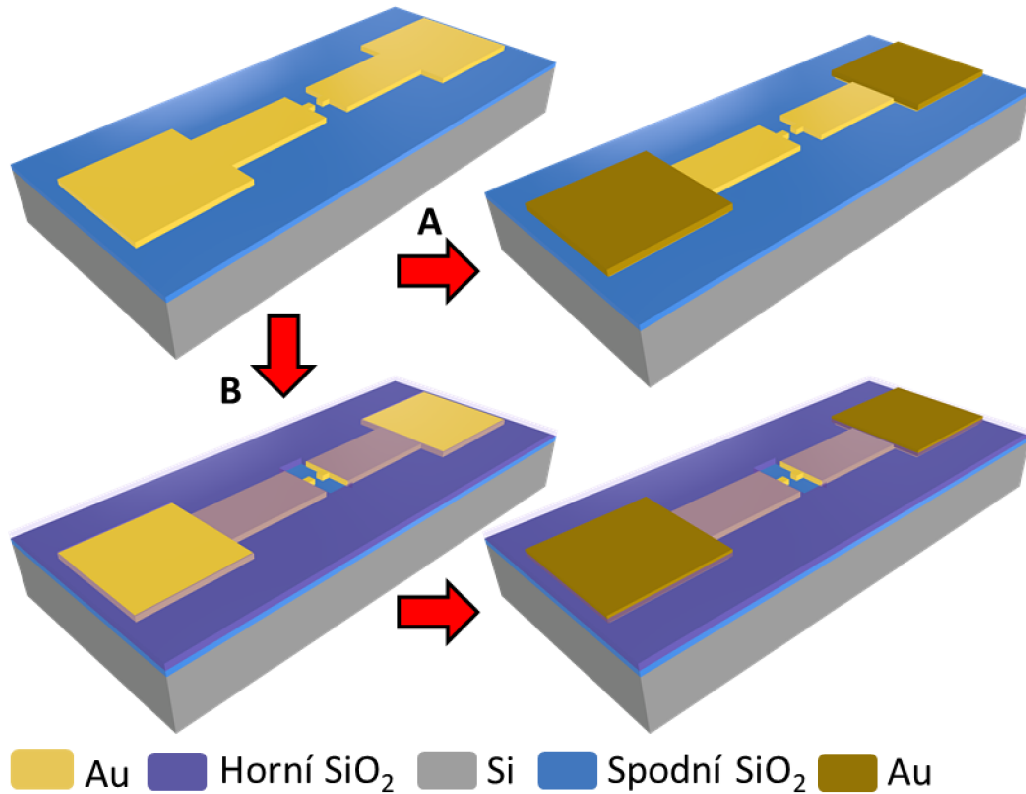
V dalším kroku byla provedena litografie s druhou maskou. Jediným rozdílem oproti procesu popsanému v kapitole 4.1.2 byla nutnost sesazení značek na masce a waferu. Toto sesazení probíhalo v asistovaném režimu, kde bylo nutno software nejprve naučit značky na masce a waferu. Software poté pomocí optického rozpoznávání tvarů provedl sesazení s přesností $\approx 0,1 \mu\text{m}$. Vrstva SiO_2 o tloušťce $\approx 100 \text{ nm}$ byla nadeponována pomocí napařování (Obr. 4-3) s depoziční rychlostí $\approx 0,3 \text{ nm/s}$ a byl proveden lift-off v požadovaných místech. Tato okna na elektrodách sloužila pro definovanou depozici 2D materiálu pomocí kapání, kdy byl vyloučen vodivý kontakt s okolními strukturami.



Obr. 4-3: Substrát po depozici (jsou zde patrné zbytky Au po předchozím nedokonalém procesu lift-off).

4.1.4 Zesílení kontaktovacích plošek

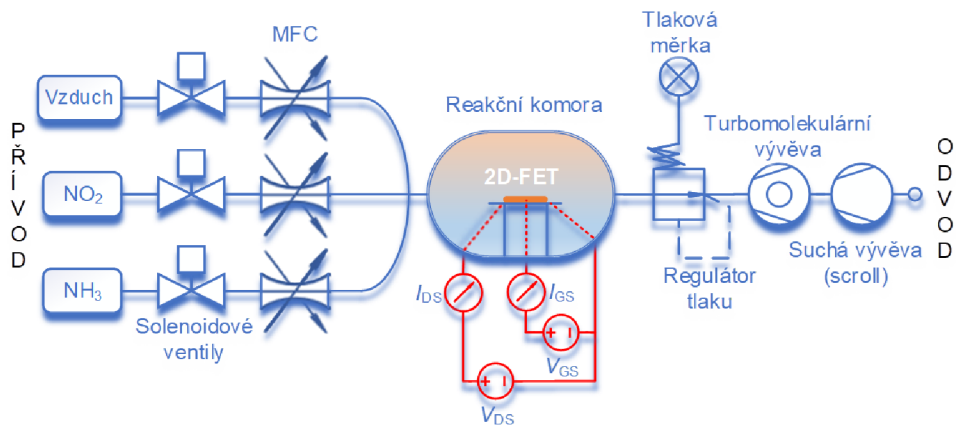
Provedením litografie pomocí třetí masky byl na substrát přenesen motiv pro depozici Au na kontaktovací plošky. Napařením ≈ 50 nm Au byly tyto plošky zesíleny, což umožnilo jejich bezproblémové kontaktování. Na Obr. 4-4 je zobrazen náčrtek celého procesu výroby.



Obr. 4-4: Schematický náčrtek výrobního procesu. Varianty: (A) bez horního SiO₂; (B) s horním SiO₂.

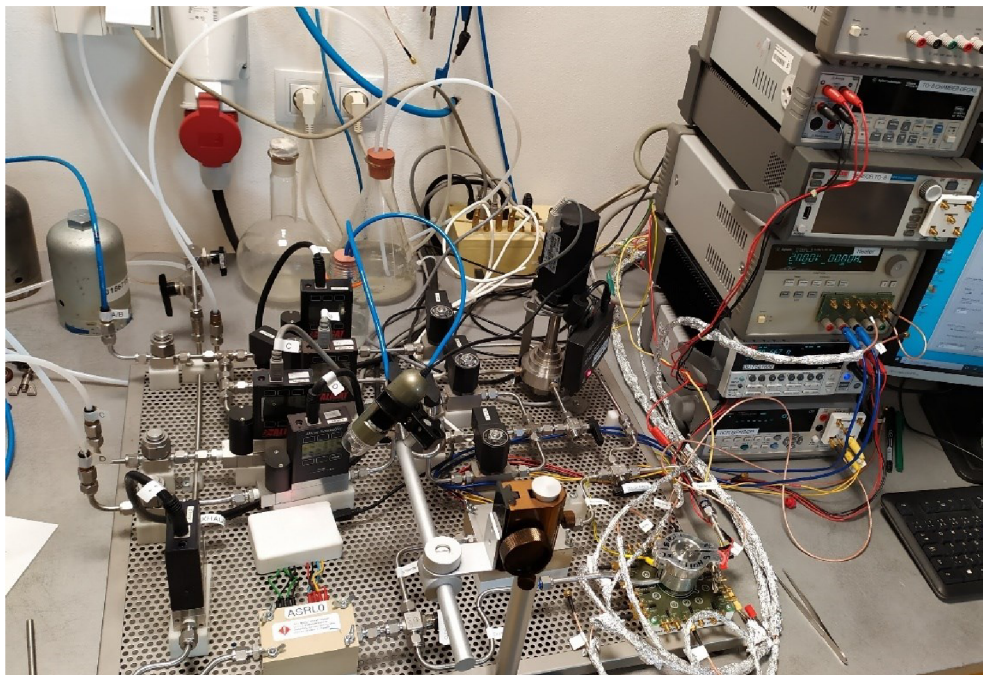
4.2 Popis plynové stanice

Měření senzorů plynů bylo provedeno na stanici umožňující kontinuální průtok zvolených plynů pomocí regulátorů hmotnostního průtoku (MFC). Celý systém (Obr. 4-5) umožňoval precizní naředění plynových analytů a dokázal tak nastavit potřebné koncentrace měřeného plynu v nosném plynu. Bylo tak možné dosáhnout koncentrací v řádu stovek ppb až tisíců ppm. Měřicí komora (Obr. 4-6) také obsahovala systém pro vyhřívání a vakuovou vývěvu.



Obr. 4-5: Schematický náčrt plynové stanice.

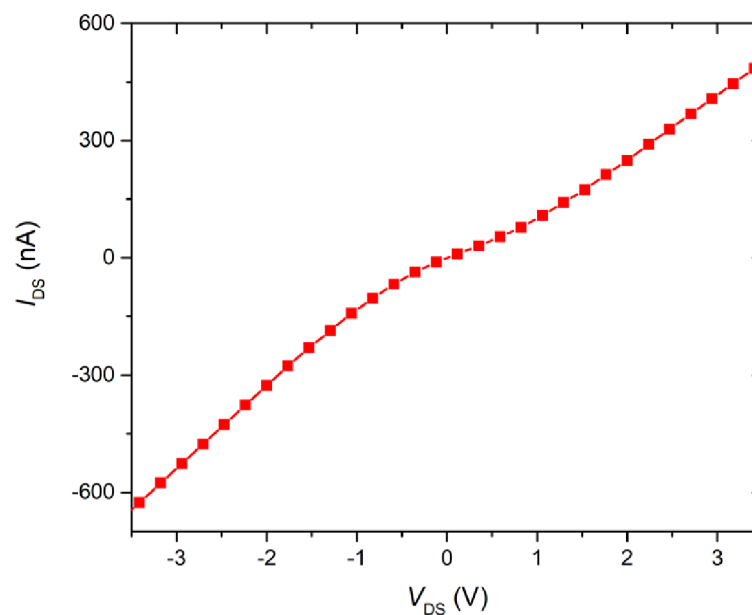
Vyrobené struktury s aktivní vrstvou z exfoliovaných a kapaných materiálů byly charakterizovány pomocí měření odporu R při nastaveném konstantním napětí V_{DS} . Současně byl senzor vystavován různým koncentracím zvoleného plynu pomocí nastavení průtoků nosného plynu (syntetický vzduch) a měřených plynů. Měřenými plyny byly NO_2 (koncentrace v lahvi 10 ppm) a NH_3 (koncentrace v lahvi 5000 ppm). Měření probíhalo vždy při několika teplotách, maximální teplota výhřevu byla $200\text{ }^\circ\text{C}$. Pro NO_2 byly měřené koncentrace nastavovány v rozsahu od 0,2 ppm do 4 ppm. Při použití NH_3 byly výsledné koncentrace 100 ppm až 1000 ppm. Průběh samostatného měření se skládal vždy z intervalů dvou typů. V prvním typu byl do komory vpouštěn pouze nosný plyn s průtokem $200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 15 minut. Následoval druhý typ, ve kterém již byla do komory pouštěna směs nosného plynu s měřeným plynem vytvářející požadovanou koncentraci.



Obr. 4-6: Snímek plynové stanice.

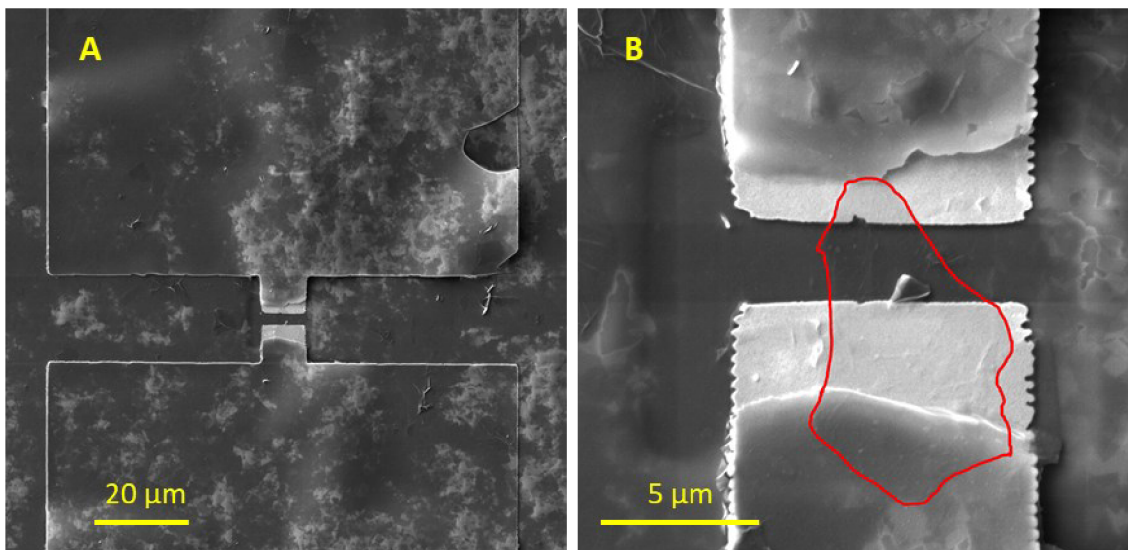
4.3 Použití rGO pro aktivní vrstvu

Vyrobená struktura byla dále využita pro charakterizaci odezvy dvou materiálů, rGO a nanodrátků z WO_3 , na zvolené plyny. Oba tyto materiály byly nanášeny kapáním z roztoku. Roztok rGO bylo nejprve třeba rozptýlit působením ultrazvuku po dobu 30 minut. Pro kapání byla využita pipeta s nastaveným objemem $\approx 2 \mu\text{l}$. Vzorek byl umístěn na stolek hrotové stanice MPS150 a uchycen pomocí vakua. Pohledem přes stereomikroskop byly vytvořeny kapky v oblasti elektrod. Čip byl poté položen na substrát z korundové keramiky a umístěn do sušicí pece, kde došlo k pomalému vysušení růstem teploty od pokojové teploty až do $\approx 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Důležitý zde byl pomalý nárůst teploty ($3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), aby při desorpci vody nedošlo k potrhání vrstev rGO. Po přípravě vzorku následovalo měření V-A charakteristik (Obr. 4-7), aby bylo možné stanovit vhodný pracovní bod při následném měření na plynové stanici. Měřením byl zjištěn Schottkyho kontakt mezi elektrodou a rGO, který byl pravděpodobně způsoben nedokonalou desorpcí vody. Pracovní bod byl zvolen jako $V_{\text{DS}} = 3 \text{ V}$, aby se případné změny pohybovaly pouze v lineární oblasti.



Obr. 4-7: V-A charakteristika nakapaného rGO.

Po základní elektrické charakterizaci byly pořízeny snímky (Obr. 4-8) z rastrovacího mikroskopu (SEM). Zde byla patrná špatná adheze mezi Au elektrodami a krycím SiO_2 .



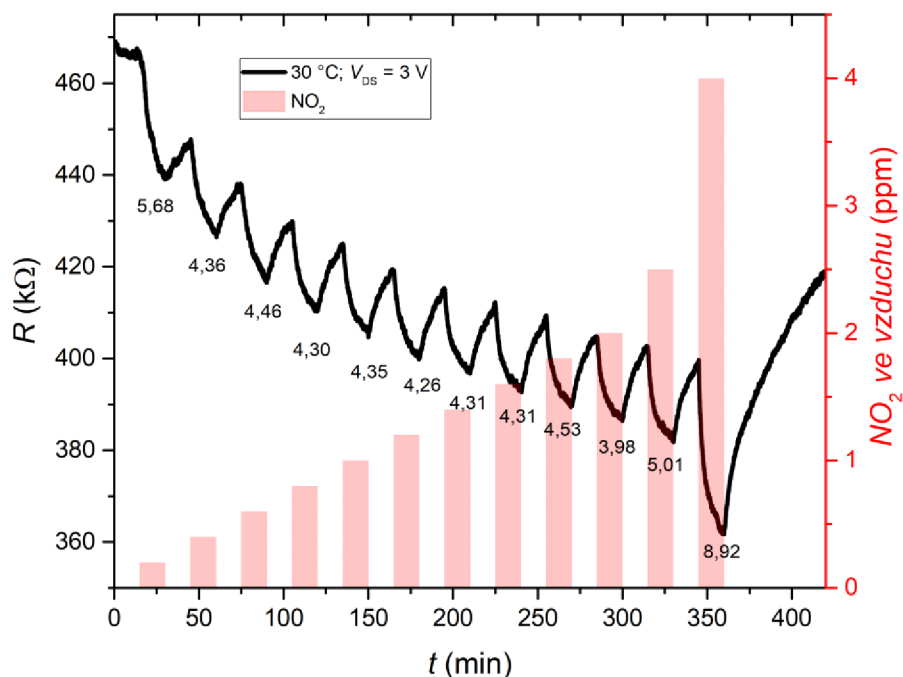
Obr. 4-8: Snímky rGO pořízené pomocí SEM. (A) Snímek elektrody a vodivé cesty; (B) Detail elektrody, červeně je vyznačen obrys vločky rGO.

4.3.1 Odezva rGO na NO₂

Po umístění vzorků do komory a připojení elektrických kontaktů proběhla stabilizace vzorku při teplotě 150 °C po dobu 12 hodin a při průtoku syntetického vzduchu 50 ml·min⁻¹. I po uplynutí této doby však byl odpor vrstvy rGO velmi nestabilní. Teplota byla tedy snížena na 30 °C, po 4 hodinách došlo k ustálení hodnoty odporu R na ≈ 467 k Ω . Proběhlo měření odezvy na NO₂ (Obr. 4-9). Dále byla do grafu vyznačena hodnota citlivosti S , která byla vypočítána jako:

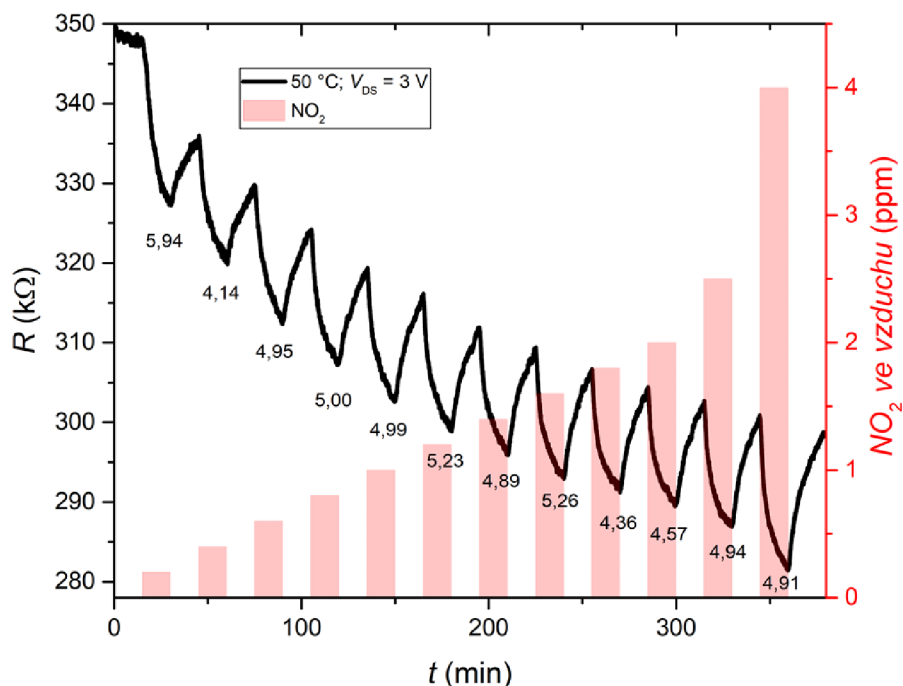
$$S = \frac{R_{AIR} - R_{GAS}}{R_{AIR}} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

kde R_{AIR} je odpor při vystavení nosnému plynu a R_{GAS} je odpor při vystavení měřenému plynu. Bylo zjištěno, že po vystavení měřenému plynu se odpor již nedokáže v daném časovém rozmezí vrátit do původní hodnoty. Z tohoto důvodu nabývá S velmi nízkých hodnot, řádově pouze jednotek %.



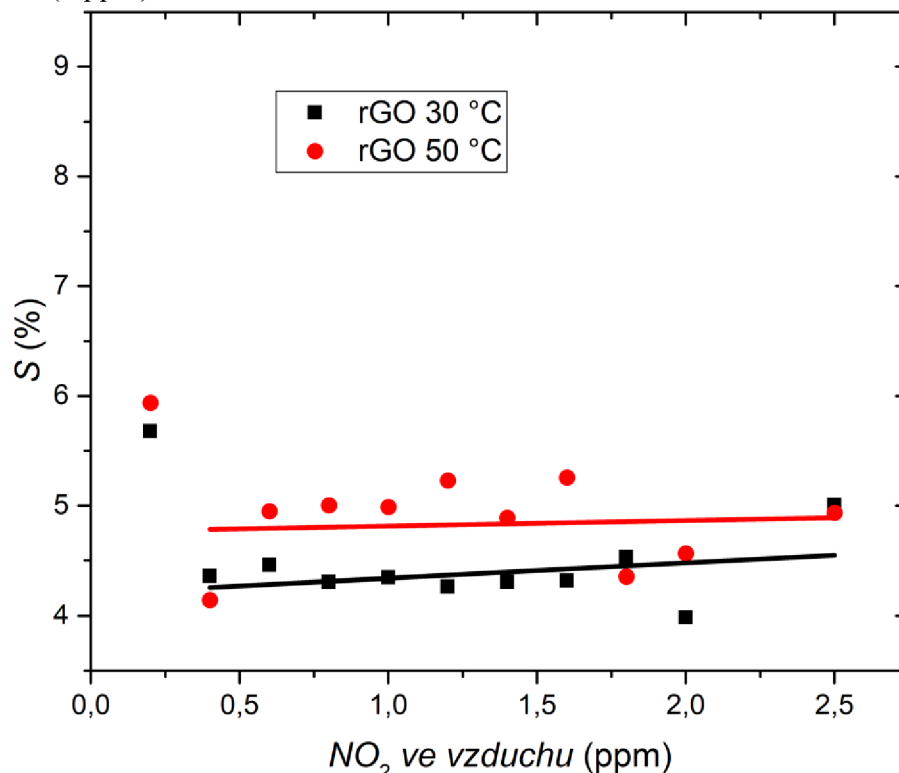
Obr. 4-9: Časový průběh odporu rGO při vystavení vzrůstající koncentraci NO₂, teplota vzorku byla 30 °C. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota citlivosti S v [%].

Pro další měření byla zvýšena teplota vzorku na 50 °C (Obr. 4-10). Byla naměřena velmi podobná závislost jako na při pokojové teplotě. Hodnota S byla stále velmi nízká. rGO v této konfiguraci tedy není příliš vhodný pro snímání NO₂.



Obr. 4-10: Časový průběh odporu rGO při vystavení vzrůstající koncentraci NO₂. Vzorek byl zahříván na teplotu 50 °C. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota citlivosti S v [%].

Měřením bylo ověřeno předpokládané chování rGO po vystavení NO_2 (oxidačnímu plynu). rGO, jako polovodič typu p, jehož hlavním nosičem náboje jsou díry, vykazoval snížení elektrického odporu při adsorpci oxidačního plynu. Toto bylo právě způsobeno odčerpáním elektronů z rGO, a tedy zvýšení koncentrace děr. Vypočítané hodnoty S byly vyneseny do grafu (Obr. 4-11), ze kterého bylo zjištěno, že se citlivost s koncentrací téměř nemění, pouze při teplotě $30\text{ }^\circ\text{C}$ došlo k výraznému nárůstu S pro nejvyšší koncentraci (4 ppm).

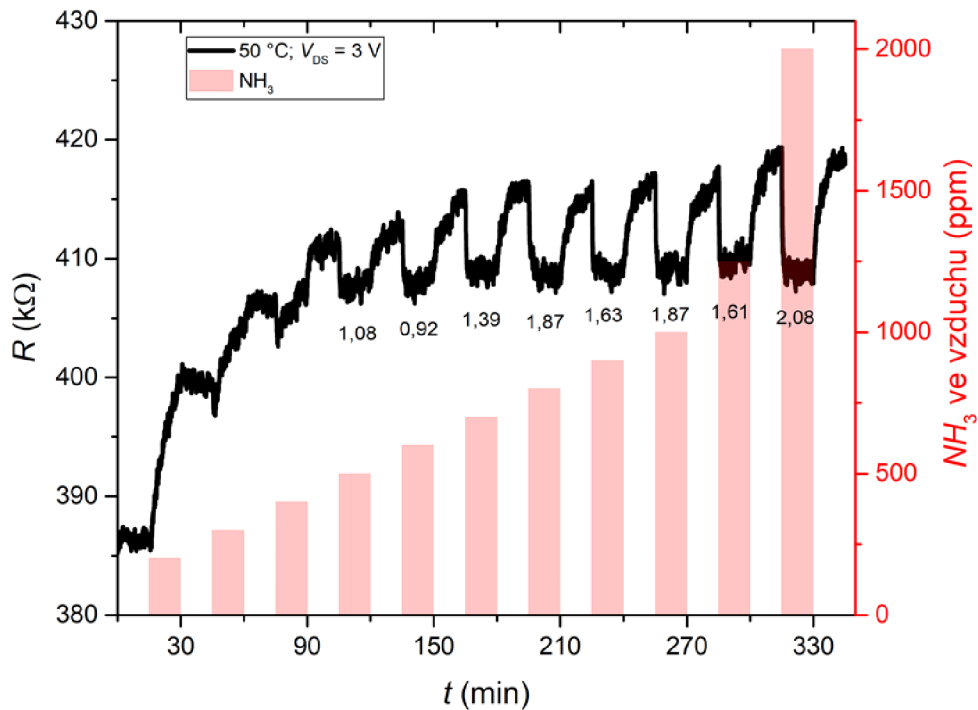


Obr. 4-11: Závislost citlivosti S rGO na koncentraci NO_2 ve vzduchu, první body byly z proložení vynechány z důvodu přepínání elektromagnetických ventilů, které při nízkých koncentracích v důsledku tlaku v potrubí způsobí krátkodobou nevyváženost koncentrace analytu v systému.

4.3.2 Odezva rGO na NH_3

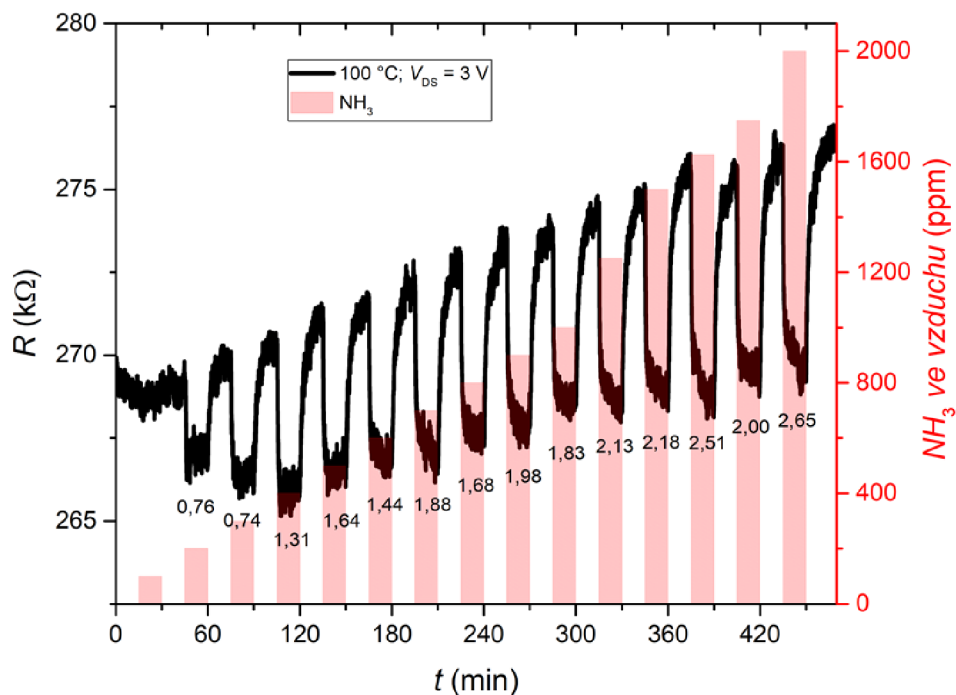
První měření odezvy na NH_3 probíhalo při teplotě vzorku $50\text{ }^\circ\text{C}$. (Obr. 4-12) Byla zjištěna velmi nízká hodnota S (1-2 %), pravděpodobně protože nedochází ke správnému odplynění NH_3 při takto nízké teplotě, jelikož NH_3 má vysokou vazebnou energii vůči povrchu. Současně byl pozorován nezvyklý průběh R pro první tři koncentrace, při kterých roste hodnota R . Toto bylo pravděpodobně způsobeno špatně vypláchnutým plynovým vedením.

Vystavením rGO redukčnímu plynu (NH_3) mělo dojít ke zvýšení jeho elektrického odporu kvůli rekombinaci volných elektronů pocházejících z molekuly plynu a děr přítomných v aktivní vrstvě. Navzdory tomuto očekávání probíhala odezva opačným způsobem, tedy že docházelo ke snížení elektrického odporu.



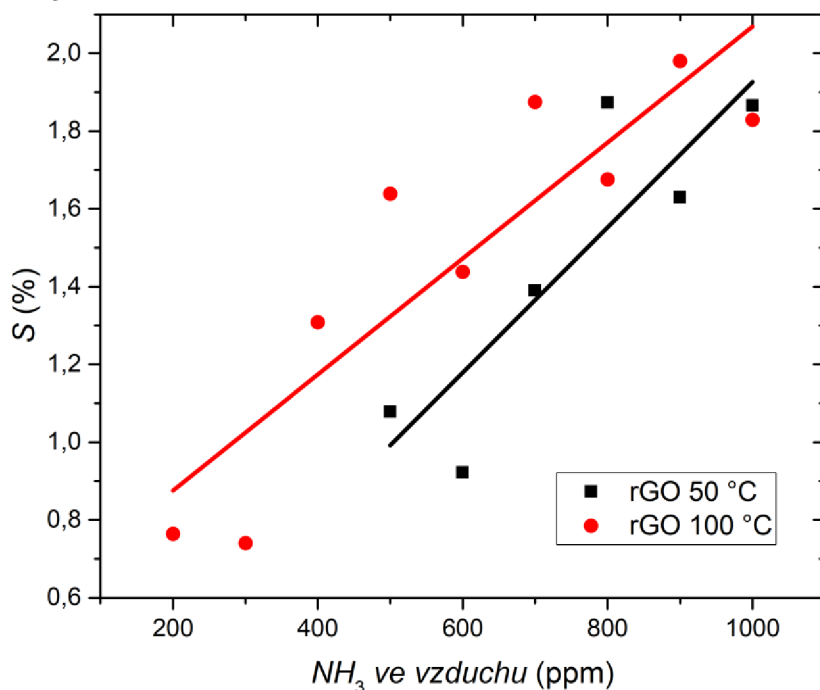
Obr. 4-12: Časový průběh odporu rGO při vystavení vzrůstající koncentraci NH₃, teplota vzorku byla 50 °C. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota citlivosti S v [%].

Pro další měření se podařilo získat stabilní hodnotu R i pro teplotu vzorku 100 °C (Obr. 4-13). Při této teplotě došlo k mírnému zlepšení citlivosti S , pravděpodobně tím, že docházelo k lepšímu odplynění NH₃ z vrstvy rGO. Při vyšších pracovních teplotách by zřejmě také došlo ke zvýšení S , připravený vzorek však při vyšších teplotách již neměl stabilní hodnotu R .



Obr. 4-13: Časový průběh odporu rGO při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 100 °C. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota citlivosti S v [%].

Na závěr byly do grafu (Obr. 4-14) znovu vyneseny vypočítané hodnoty S . Zde rGO vykazoval rostoucí lineární závislost S na koncentraci NH_3 ve vzduchu. Pro praktické využití rGO by stanovení přesné koncentrace bylo mírně komplikované, jelikož je zde vysoká chybovost. Ve srovnání s komerčními senzory by však umožnil měření vysokých koncentrací NH_3 .

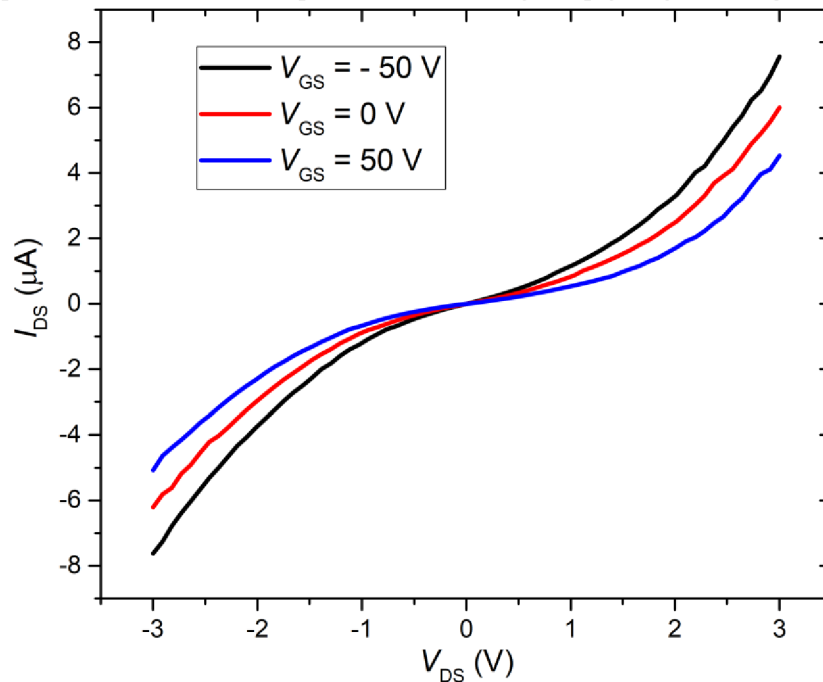


Obr. 4-14: Závislost citlivosti S rGO na koncentraci NH_3 ve vzduchu.

4.4 Použití nanodrátků WO_3 pro aktivní vrstvu

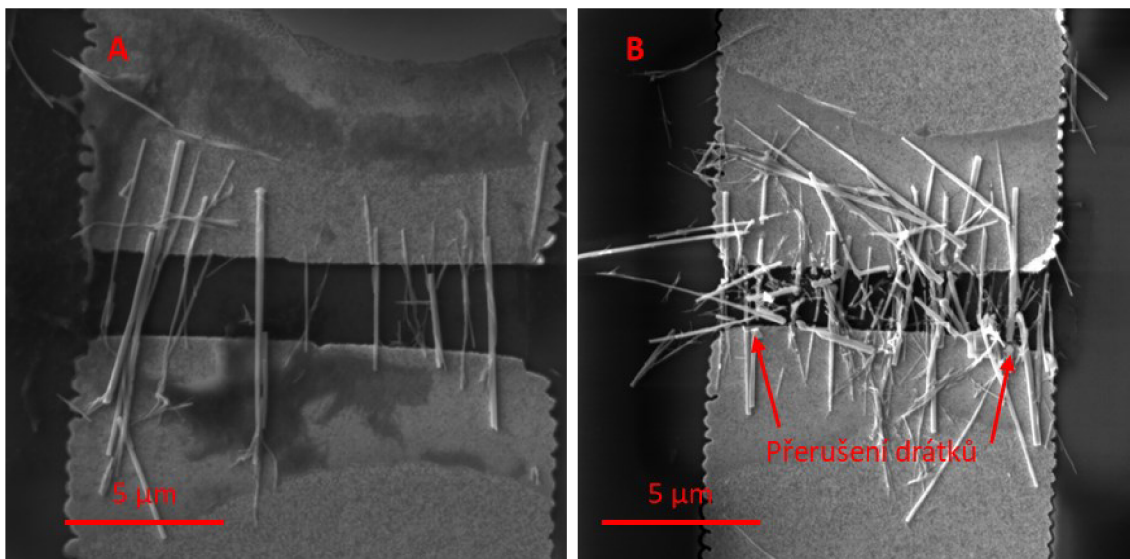
Pro nanosení WO_3 byl použit podobný postup, navíc však byla využita dielektroforéza (DEF), která měla výrazně podpořit vytvoření kontaktu materiálu s elektrodami. Při kapání tak na elektrody byl připojen zdroj sinusového signálu. Byla provedena optimalizace procesu, s konečnými parametry připojeného generátoru jako napětí peak-to-peak $V_{PP} = 3 \text{ V}$ a frekvence $f = 10 \text{ MHz}$.

Po přípravě vzorku bylo provedeno měření V-A charakteristik (Obr. 4-15) pro tři hradlová napětí V_{GS} . Pracovní bod pro měření odezvy na plyn byl určen jako $V_{DS} = 2 \text{ V}$.

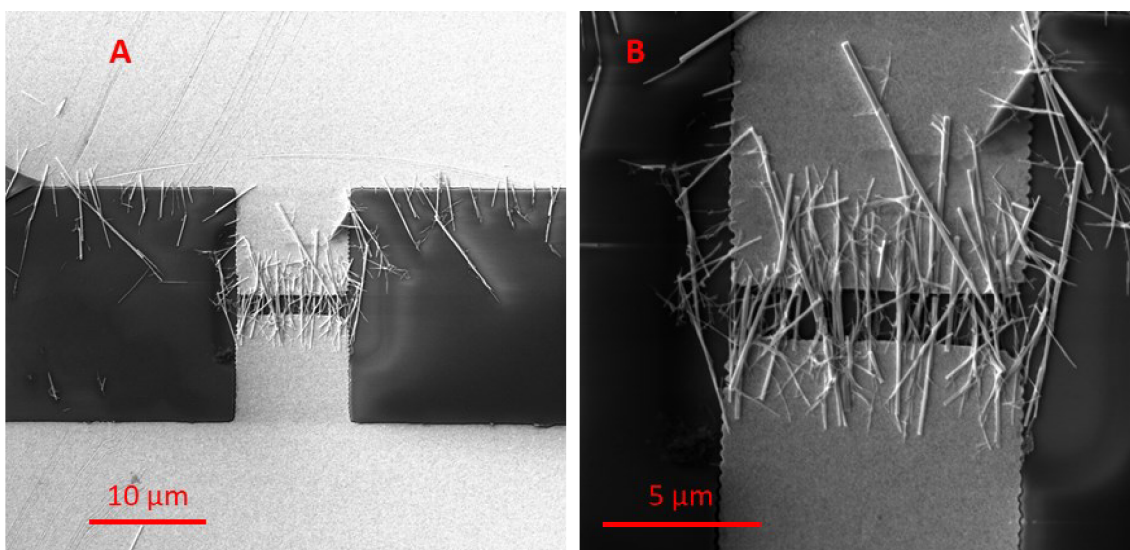


Obr. 4-15: V-A charakteristika WO_3 drátků.

Na SEM byly pořízeny snímky několika struktur, na kterých probíhala optimalizace procesu dielektroforézy. Na Obr. 4-16 jsou zobrazeny dva případy neoptimálních parametrů, které se při následné elektrické charakterizacijevily rozpojení. Na Obr. 4-16 jsou snímky finální struktury, na níž byla měřena odezva na plyny. Po umístění vzorku do plynové komory proběhla stabilizace při $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a průtoku syntetického vzduchu $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ po dobu 12 hodin. Hodnota R se ustálila na $\approx 99 \text{ k}\Omega$.



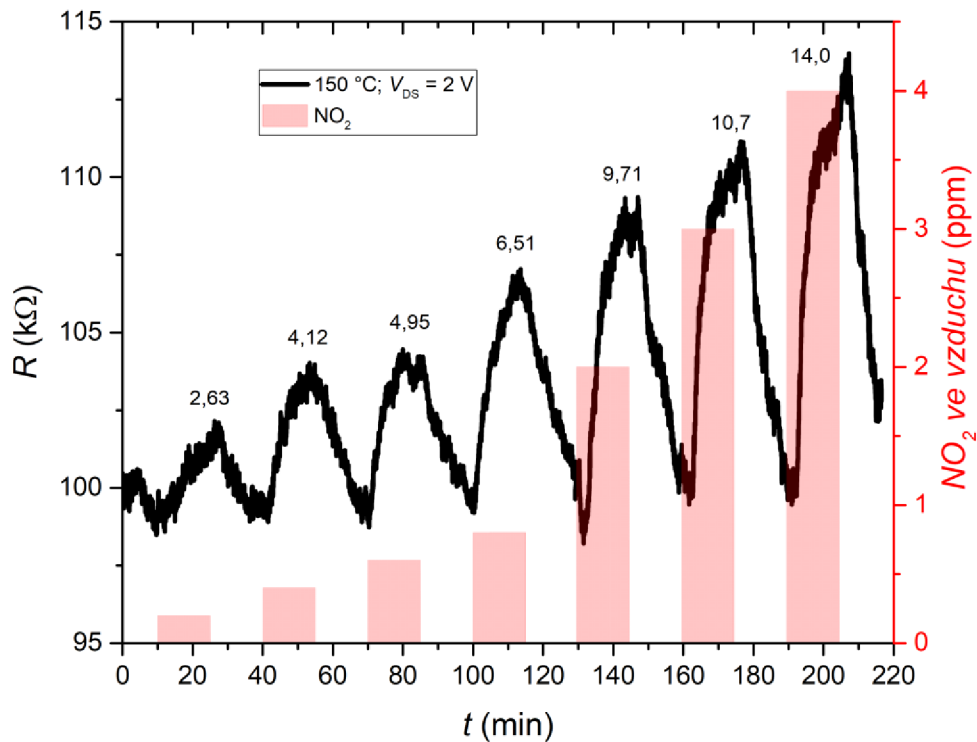
Obr. 4-16: SEM snímky struktur s WO_3 během optimalizace DEF. (A) Příliš nízká frekvence signálu (1 MHz); (B) Příliš vysoká hodnota napětí V_{PP} (10 V), která vedla k přepálení drátků a přerušeni elektrického kontaktu.



Obr. 4-17: SEM snímky WO_3 po optimalizaci DEF. (A) Elektroda s částí vodivé cesty; (B) Detail elektrody.

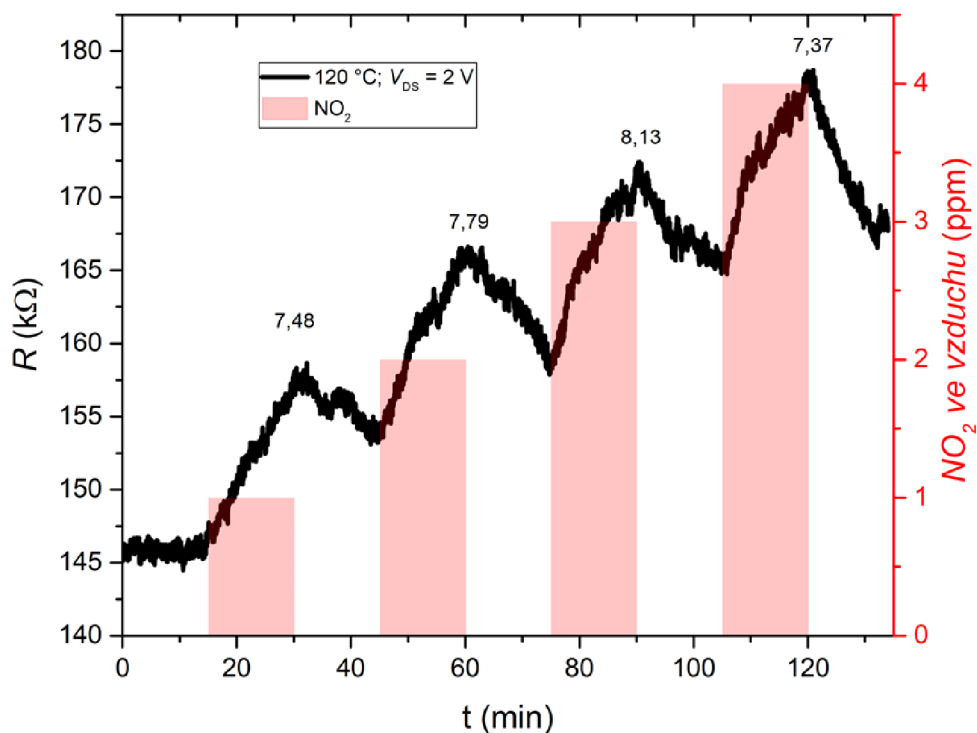
4.4.1 Odezva WO_3 na NO_2

Po stabilizaci R byla měřena odezva na vzrůstající koncentraci NO_2 . Byla pozorována rostoucí citlivost S pro větší koncentrace, s nejvyšší hodnotou $S = 14 \%$ pro 4 ppm NO_2 ve vzduchu. Při pracovní teplotě $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (Obr. 4-18) se R_{AIR} vždy vrátil na původní hodnotu, což naznačovalo, že dochází ke správnému odplynění NO_2 .

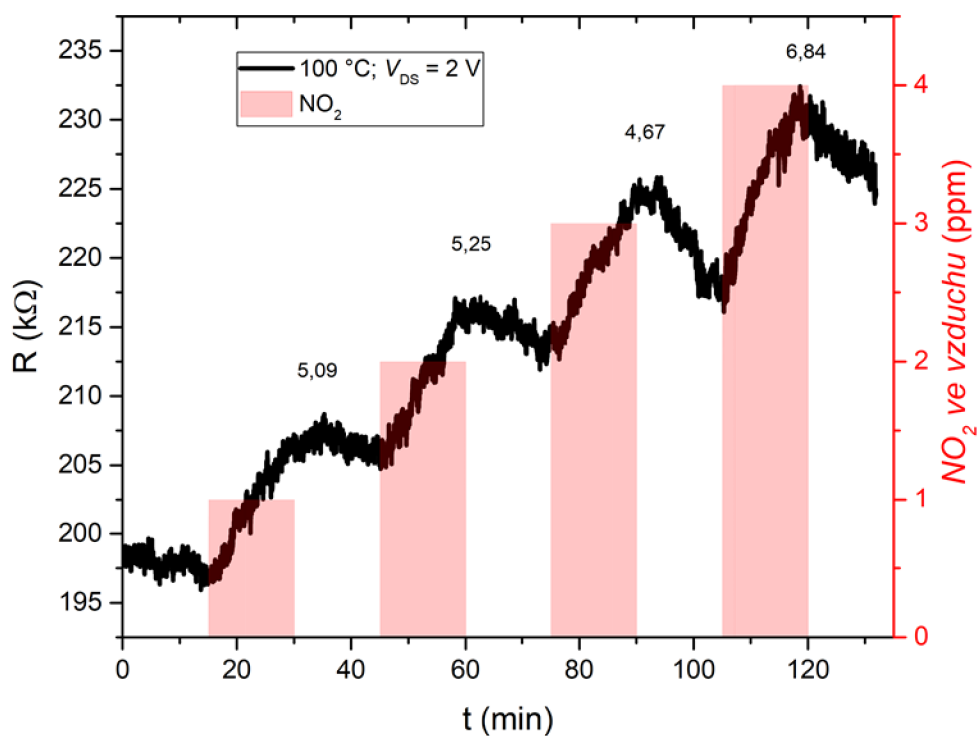


Obr. 4-18: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NO_2 , teplota vzorku byla $150\text{ }^\circ\text{C}$. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].

V dalších měřeních byla zkoumána odezva WO_3 při nižších pracovních teplotách (Obr. 4-19, Obr. 4-20). Ve všech případech již nedocházelo k návratu R_{AIR} na původní hodnotu po reakci s měřeným plynem. Při nižší pracovní teplotě tedy nedocházelo k dostatečně rychlému odplynění aktivní vrstvy. Také citlivost měření byla velmi nízká. Měření nebylo prováděno pro nejnižší koncentrace (menší než 1 ppm), protože odezva na tyto koncentrace se pohybovala těsně nad úroveň šumu. WO_3 nanodrátky vykazovaly chování polovodiče typu n. Po vystavení oxidačnímu plynu NO_2 došlo k odčerpání elektronů z aktivní vrstvy, a tedy ke zvýšení elektrického odporu.

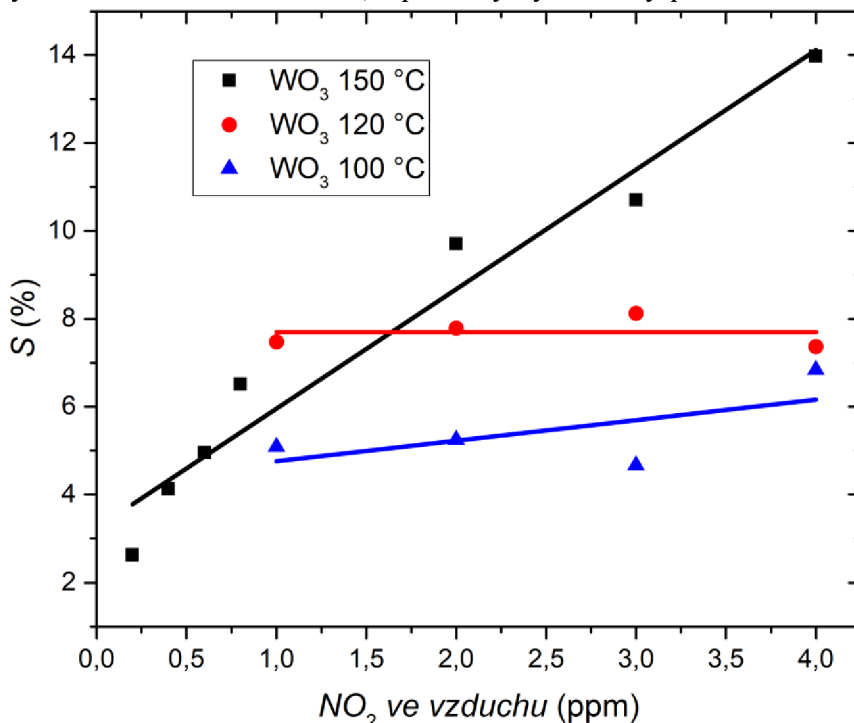


Obr. 4-19: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NO_2 , teplota vzorku byla $120\text{ }^\circ\text{C}$. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].



Obr. 4-20: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NO_2 , teplota vzorku byla $100\text{ }^\circ\text{C}$. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].

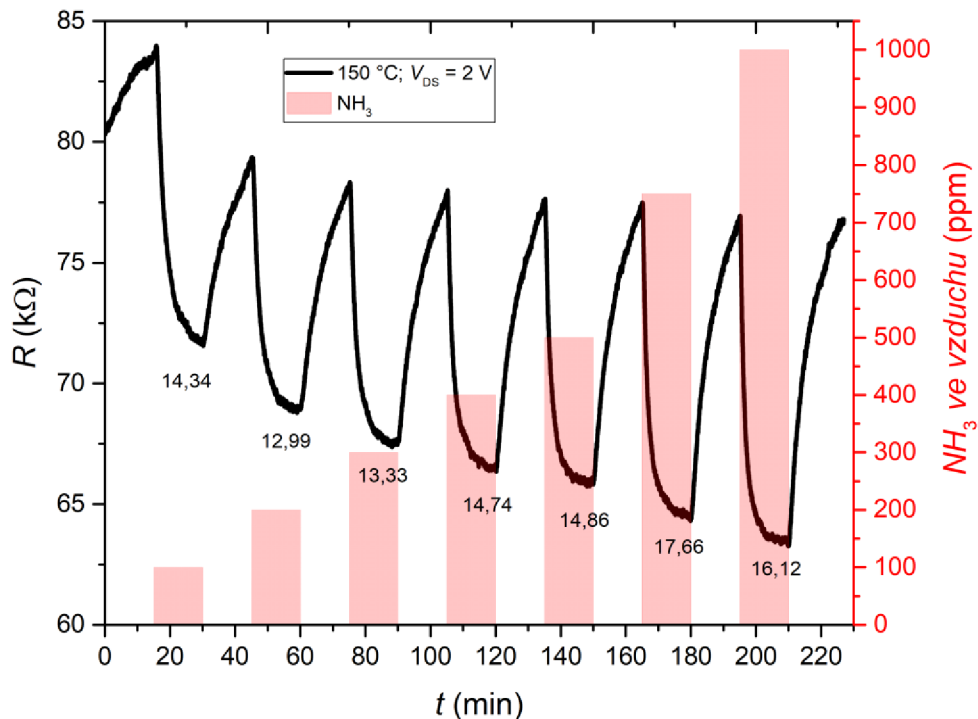
Do grafu (Obr. 4-21) byly vyneseny vypočítané hodnoty S , pro pracovní teploty 100 °C a 150 °C byla hodnota S téměř konstantní. Až pro teplotu 150 °C docházelo k téměř lineárnímu nárůstu S při rostoucí koncentraci. Od této teploty byl senzor stabilní s nízkou chybovostí ve srovnání s rGO, a proto by byl vhodný pro detekci NO_2 .



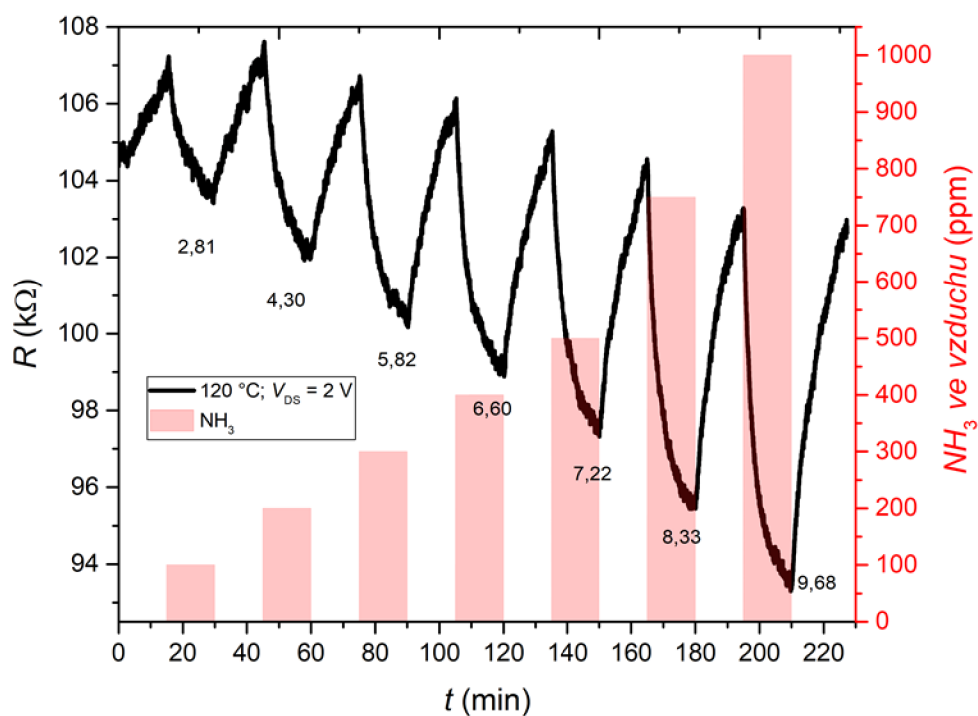
Obr. 4-21: Závislost citlivosti S WO_3 na koncentraci NO_2 ve vzduchu.

4.4.2 Odezva WO_3 na NH_3

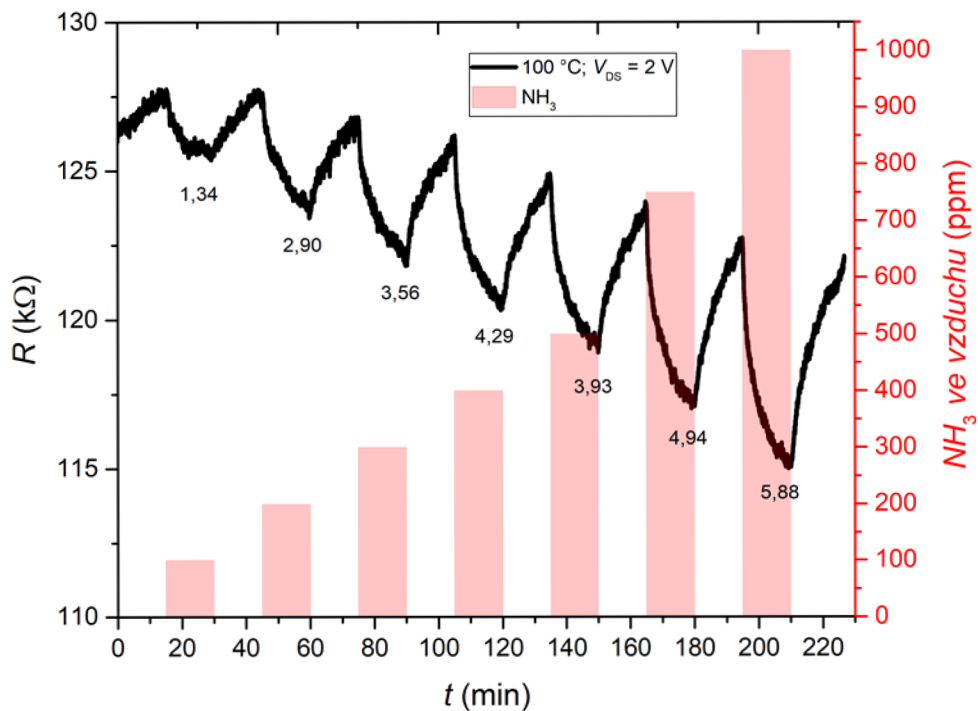
Měření odezvy WO_3 na NH_3 bylo provedeno po stabilizaci R_{AIR} při teplotě 150 °C. Výchozí hodnota R_{AIR} byla $\approx 84 \text{ k}\Omega$. Po vystavení první koncentraci NH_3 došlo k posunu R_{AIR} na $\approx 77 \text{ k}\Omega$, kde hodnota již setrvala po zbytek měření (Obr. 4-22). Po vystavení redukčnímu plynu (NH_3) došlo ke snížení elektrického odporu WO_3 . Dle teoretického předpokladu došlo k rekombinaci volných elektronů pocházejících z molekul plynu a děr v aktivní vrstvě. Ve WO_3 tak klesá koncentrace děr. Při snižování pracovní teploty (Obr. 4-23, Obr. 4-24) byl patrný stejný jev jako v předchozích měřeních, tedy že nedocházelo k návratu R_{AIR} na výchozí hodnotu, což bylo způsobeno nedostatečným odplyněním při nižších teplotách. Z tohoto důvodu byla při posledním měření zvýšena pracovní teplota na 200 °C (Obr. 4-25). Došlo tak ke zvýšení citlivosti, další zvyšování teploty však z hlediska použitých materiálů (Au) nebylo možné. Mohlo by totiž dojít k difúzi Au skrz SiO_2 vedoucí ke zkratu struktury.



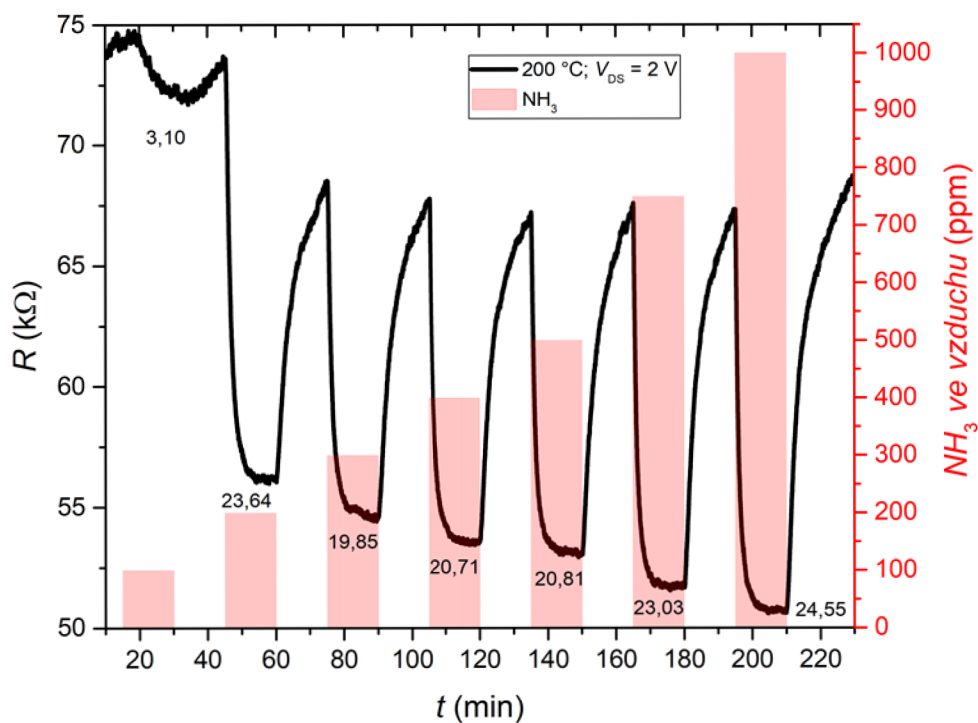
Obr. 4-22: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla $150\text{ }^\circ\text{C}$. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].



Obr. 4-23: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla $120\text{ }^\circ\text{C}$. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].

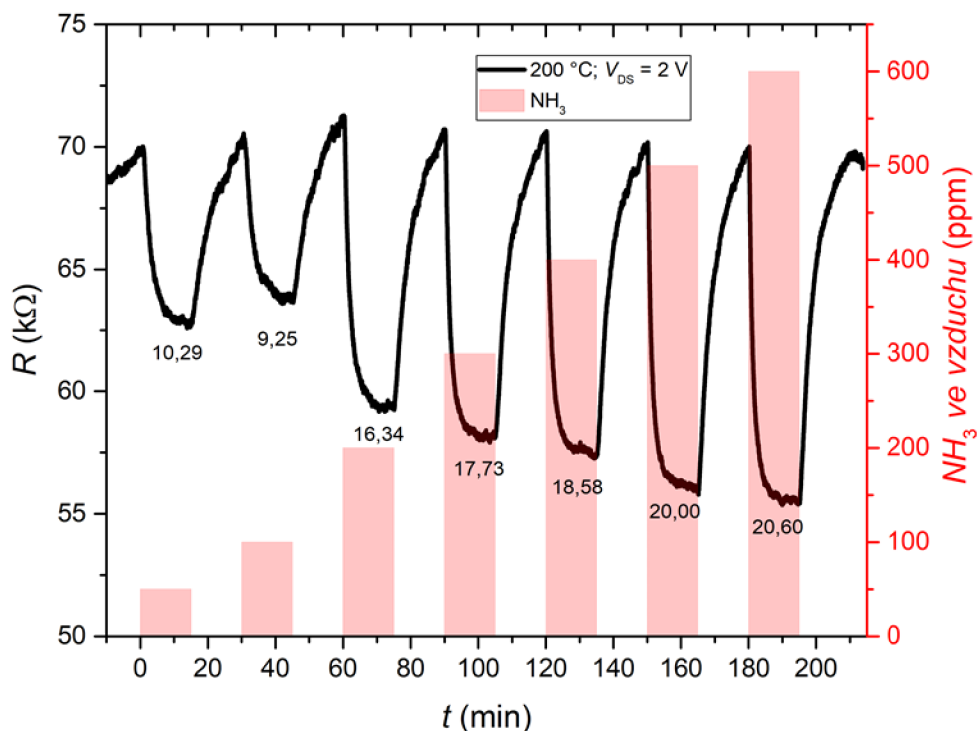


Obr. 4-24: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla $100\text{ }^\circ\text{C}$. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].



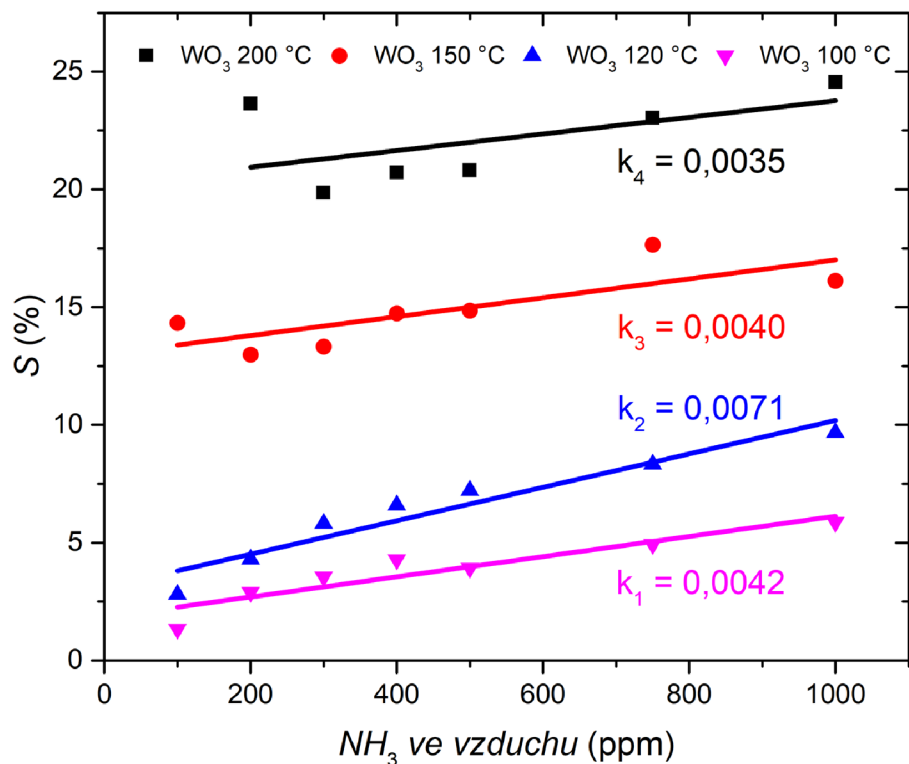
Obr. 4-25: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla $200\text{ }^\circ\text{C}$. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].

Při použití WO_3 jako aktivní vrstvy pro detekci NH_3 byla zjištěna nejvhodnější pracovní teplota jako $200\text{ }^\circ\text{C}$. Materiál v této konfiguraci vykazoval nejvyšší S . Měření při této teplotě bylo tedy provedeno ještě jednou (Obr. 4-26) pro nižší koncentrace NH_3 ve vzduchu. Měření proběhlo hned v návaznosti na to předchozí. Při opakovaném měření byly zjištěny mírně menší (pouze o jednotky procent) hodnoty S než v prvním měření.



Obr. 4-26: Časový průběh odporu WO_3 při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla $200\text{ }^\circ\text{C}$, opakované měření. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].

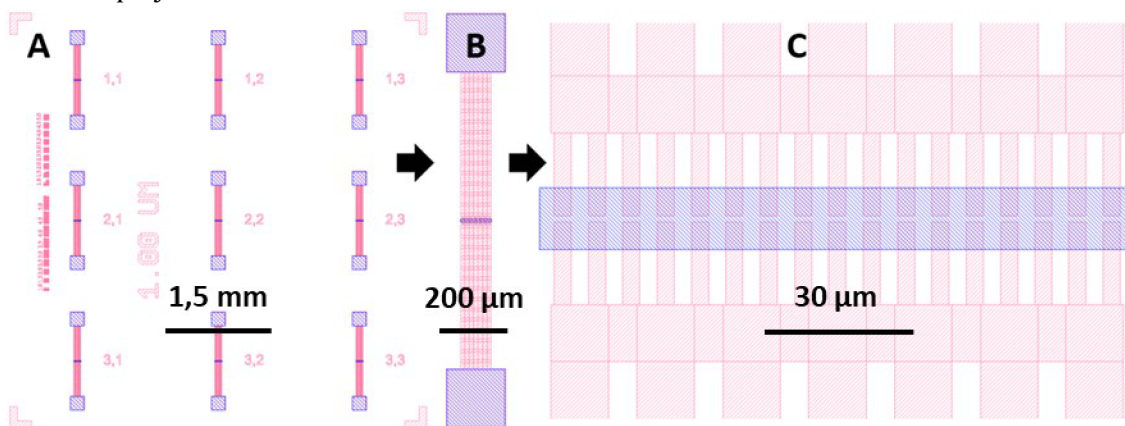
Po vynesení S do grafu (Obr. 4-27) bylo zjištěno, že její hodnota je výrazně závislá na pracovní teplotě, tedy že je nejlepší pro nejvyšší pracovní teploty. Jednotlivé průběhy citlivosti však mají velmi podobnou směrnici přímky, což značí, že citlivost není výrazně závislá na jednotlivých koncentracích nehlédě na teplotu vzorku. Při vysoké teplotě ($200\text{ }^\circ\text{C}$) vyhřívání byla získána $\approx 4\times$ vyšší citlivost než při nejnižší teplotě ($100\text{ }^\circ\text{C}$). V případné aplikaci by tak bylo možné snížit spotřebu při použití nižší teploty za cenu snížené přesnosti měření.



Obr. 4-27: Závislost citlivosti S WO_3 na koncentraci NH_3 ve vzduchu, u proložení průběhu při teplotě 200 °C byl vynechán první bod. U jednotlivých přímkách jsou vyznačeny jejich směrnice.

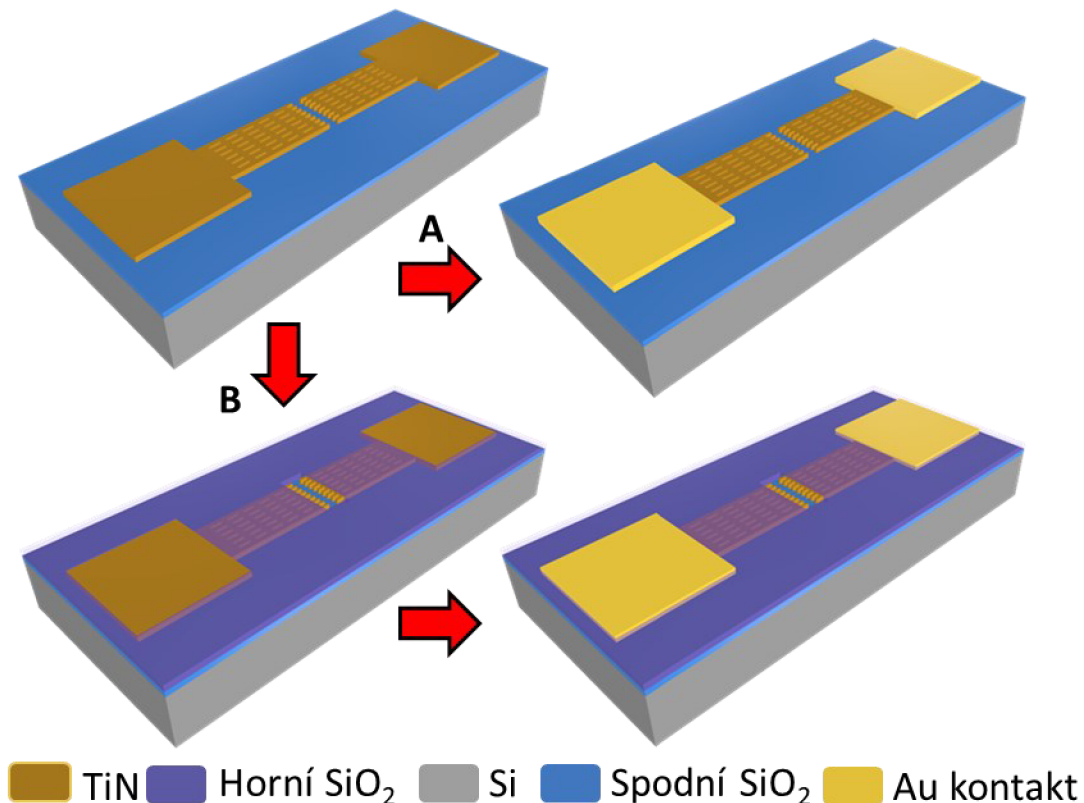
4.5 Návrh a výroba čipu druhé generace

Struktury první generace vykazovaly velmi špatnou adhezi horního SiO_2 na Au elektrodách. Po dokončení výroby tak často došlo k jeho odloupení alespoň z poloviny plochy čipu. Proto byla navržena druhá generace struktur, která řešila tento problém. Dále bylo pozměněno rozložení elektrod na elektrody „prstové“, pro snadnější kontaktování materiálů s malými rozměry. Zmenšena byla také vzdálenost elektrod na 1 a 0,8 μm . Návrh čipu je na Obr. 4-28.



Obr. 4-28: (A) Pohled na čip; (B) Pohled na jednu strukturu; (C) Přiblížení na strukturu prstových elektrod (červeně), okno v SiO_2 (modře).

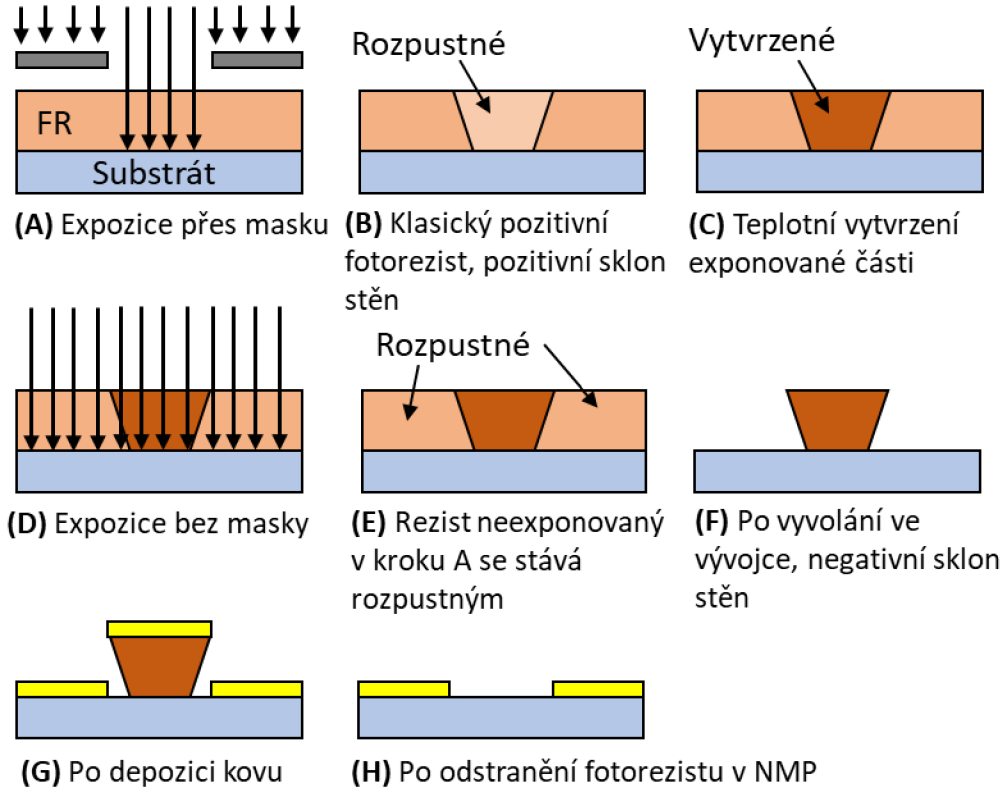
Výrobní proces se téměř podobal tomu popsanému v kapitole 4.1. Odlišnosti nastávaly pouze v průběhu prvního litografického kroku. Pro dosažení hraničního rozlišení použitého procesu ($\approx 1 \mu\text{m}$) bylo místo kombinace rezistů AR-BR 5480 a AZ 5214 E využito pouze jedné vrstvy fotorezistu AZ 5214 E. Kvůli riziku poškození tenké vrstvy izolačního SiO_2 nebylo možné použít leptání materiálu elektrod pomocí iontového svazku. Ani leptání mokrou cestou nebylo v této aplikaci vhodné, a to kvůli velmi malé mezeře mezi elektrodami, která by při izotropním mokrém leptání byla nevyhnutelně zvětšena.



Obr. 4-29: Schematický náčrt výrobního procesu čipu druhé generace. Varianty: (A) bez krycího SiO_2 ; (B) s krycím SiO_2 .

Z důvodů zmíněných v předchozím odstavci bylo nutné využít metody lift-off. Fotorezist AZ 5214 E umožňuje inverzi obrazu (image reversal) a vytvoření negativního sklonu vrstvy fotorezistu, což je nutný předpoklad pro dokonalé odstranění deponované tenké vrstvy. Inverze je dosaženo díky speciálnímu vytvrzovacímu činidlu, který je aktivován v osvětlených místech při působení teploty větší než 110°C . První expozice proběhla přes masku s požadovaným motivem, expoziční dávka byla poloviční ($45 \text{ mJ}/\text{cm}^2$) oproti pozitivnímu procesu ($90 \text{ mJ}/\text{cm}^2$). Následoval kritický krok vypečení (reverse bake) při teplotě 120°C po dobu 2 minut. Poté proběhla expozice celého substrátu bez masky (flood exposure) s dávkou $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$. Po vyvolání ponořením na 60 s do vývojky AZ 726 MIF a provedení descum procesu v O_2 plazmě byl wafer připraven na depozici.

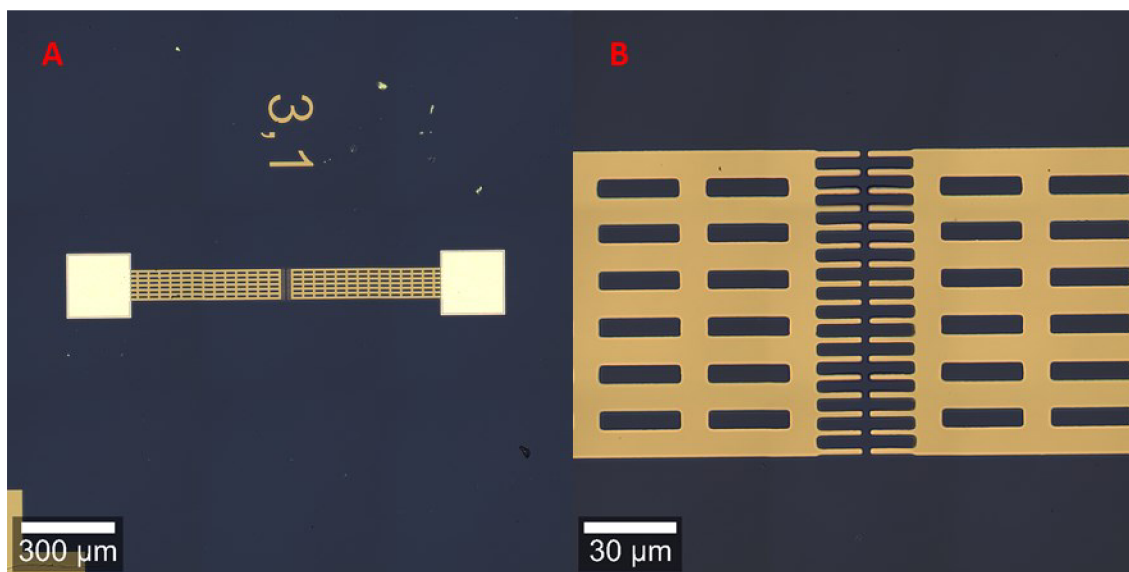
Kvůli možnosti charakterizace odlišných materiálů byly vytvořeny elektrody ze dvou materiálů, Au a TiN. Depozice Au probíhala stejně jako v kapitole 4.1.3. Vrstva TiN o tloušťce ≈ 50 nm byla naprášena pomocí duálního systému Kaufmanových zdrojů iontů při teplotě nižší než 100 °C [40].



Obr. 4-30: Proces inverze motivu fotorezistu AZ 5214 E následovaný depozicí tenké vrstvy kovu [41].

4.6 Exfoliace a přenos TiS_2

Po dokončení výroby čipu (Obr. 4-31) bylo nutné zvolit vhodný 1D nebo 2D materiál pro charakterizaci. TiS_2 byl zvolen na základě současné stále nízké probádanosti, která však naznačuje velký potenciál v oblasti senzorů plynů. Výchozím materiálem tak byl krystal TiS_2 . Pro exfoliaci byla využita čirá, transparentní PVC páska pokrytá adhezivem na bázi akrylátu, které je citlivé na tlak. Hlavním využitím této pásky je uchycení waferu při řezání. Je však také velmi vhodná pro exfoliaci, jelikož má nižší adhezní sílu než klasická páska, ze které je po exfoliaci problém odebrat vrstvy materiálu.

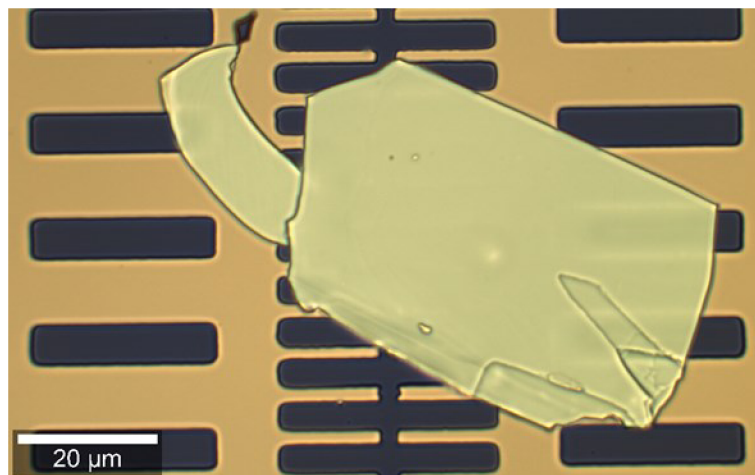


Obr. 4-31: (A) Snímek samostatné struktury sestávající z TiN elektrod a Au plošek; (B) Detail TiN elektrod.

Krystal TiS_2 byl umístěn na pásku, kde byl pomocí několika přilepení a odlepení mechanicky exfoliován. Souběžně byl připraven čtverec PDMS o rozměrech $\approx (5 \times 5) \text{ mm}^2$, a ten byl umístěn na laboratorní sklíčko. Na tento čtverec byla přiložena páska s exfoliováním materiálem a vatovou tyčinkou byl vyvinut jemný tlak na horní stranu pásky. Tímto došlo k přenosu z pásky na PDMS čtverec, který v dalších krocích sloužil jako razítko pro cílený přenos materiálu na čip.

Pro přenos byla využita hrotová stanice MPS 150, jelikož je vybavena mikroskopem s dostatečným zvětšením, a hlavně mikromanipulátory, kterými lze pohybovat v osách X, Y nebo Z. Čip byl umístěn na stolek stanice, kde byl přichycen vakuem a vypečen při teplotě $\approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu ≈ 5 minut. Poté byl stolek ochlazen proudem vzduchu na pokojovou teplotu. Na mikromanipulátor bylo pomocí oboustranné kaptonové pásky přilepeno laboratorní sklíčko s PDMS razítkem. Po hrubém sesouhlasení razítka a čipu byl mikromanipulátor posunut v ose Z tak, aby mezi razítkem a čipem byla stále určitá separační vzdálenost. Následně bylo provedeno jemné sesouhlasení tak, aby byl exfoliovaný materiál přenesen přímo mezi elektrody.

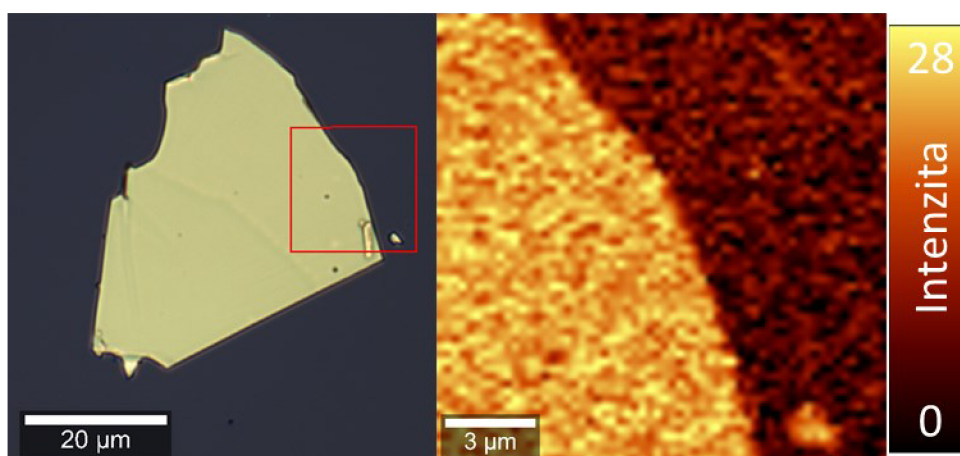
Razítko bylo velmi pomalu uvedeno v kontakt s čipem. Kritickým bodem pak bylo zejména dodržení co nejnižší rychlosti odtržení. Při něm bylo třeba sledovat pohybující se rozhraní (oblast, kde je hrana přilepení razítka k čipu). Díky dodržení tohoto kritéria byl TiS_2 přenesen bez mechanického poškození vrstvy (prasklin, ohyby apod.). Vyrobena struktura s přeneseným materiálem je na Obr. 4-32.



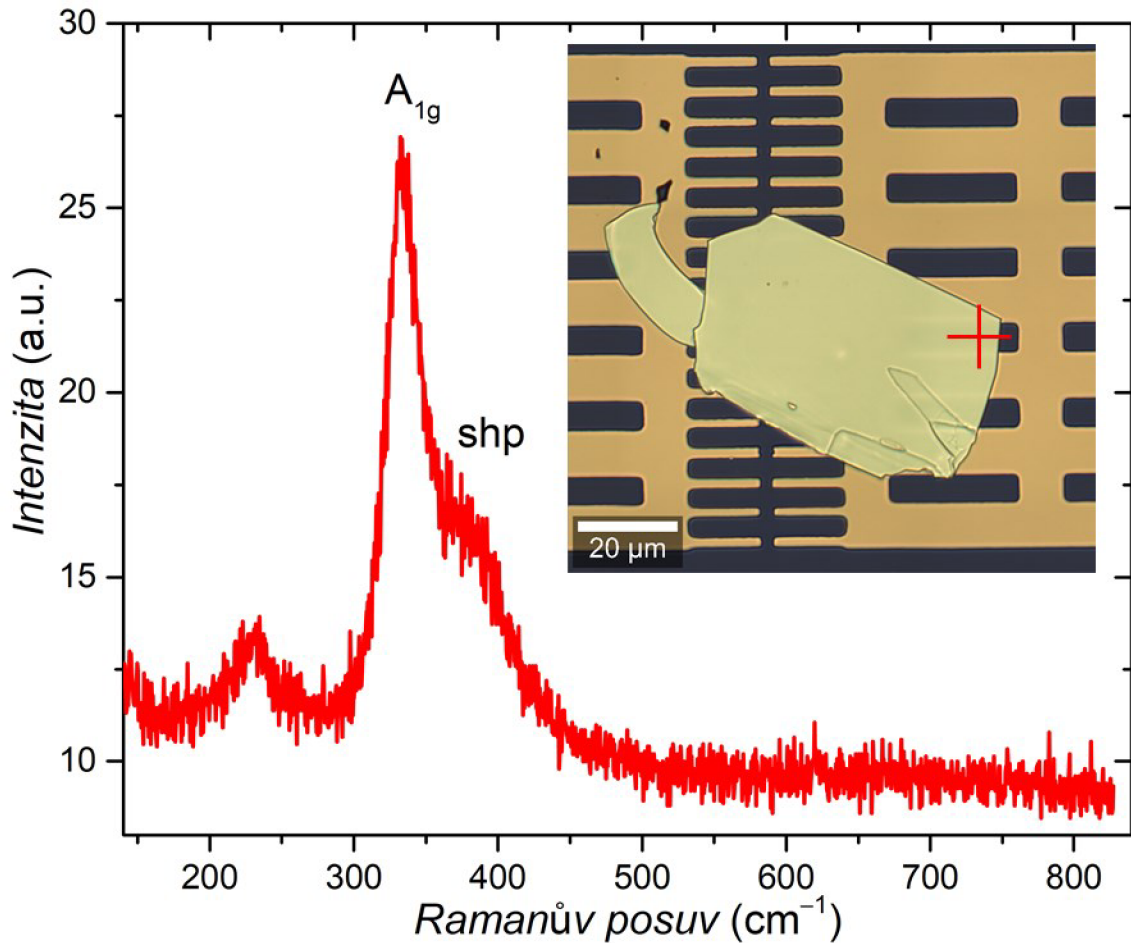
Obr. 4-32: Několikvrstvé TiS₂ po přenosu na čip.

4.6.1 Charakterizace Ramanovou spektroskopií

Pro základní charakterizaci přeneseného materiálu byla využita Ramanova spektroskopie. Ta ukázala hlavní vrcholy A_{1g} a shp , které byly zmiňovány v kapitole 2.2.3. Touto metodou tedy bylo prokázáno, že se jedná o několikvrstvé TiS₂. Z nedostatečné transparentnosti na optických snímcích lze vyčíst, že se nejedná o monovrstvu. Naměřená Ramanova mapa je na Obr. 4-33. Naměřené spektrum je na Obr. 4-34.



Obr. 4-33: Ramanova mapa TiS₂ vrstvy ležící mimo strukturu.

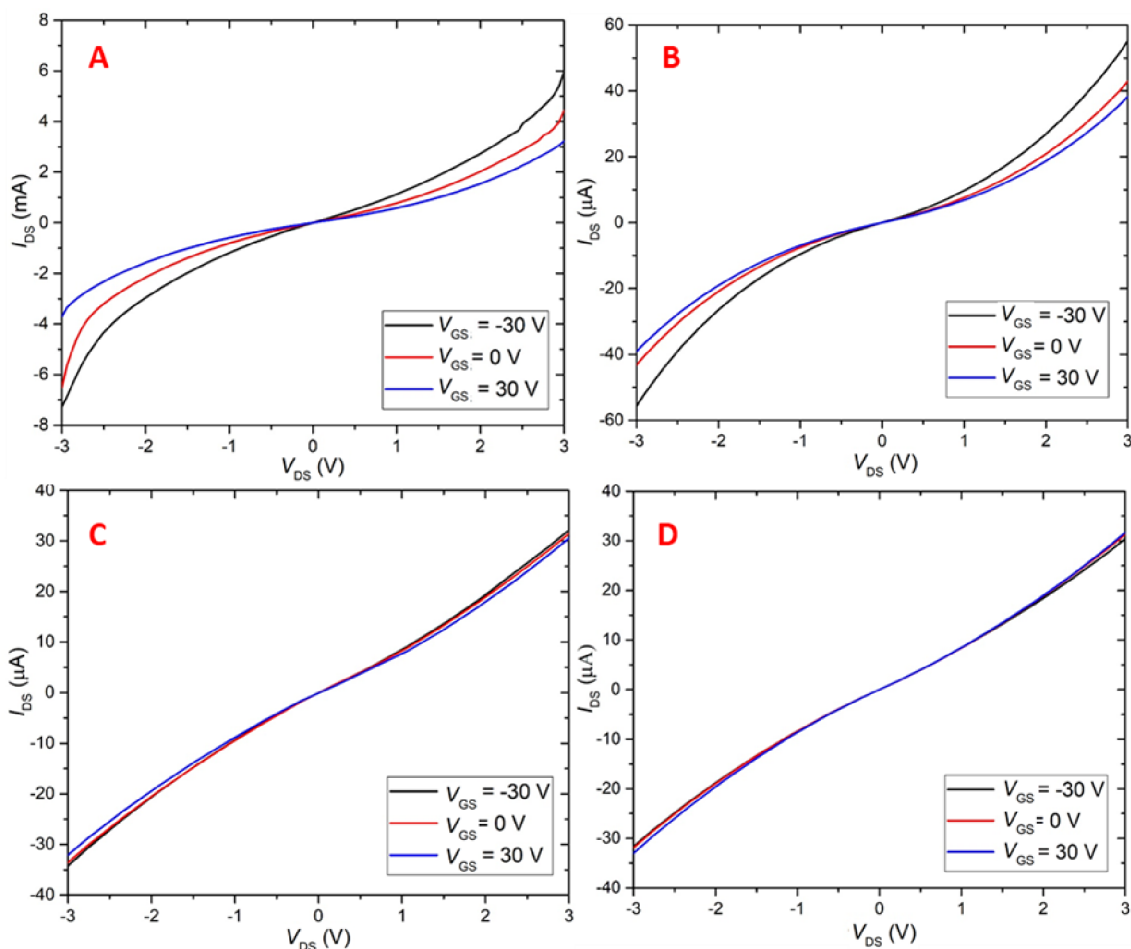


Obr. 4-34: Naměřené Ramanovo spektrum, červený křížek udává bod měření.

4.6.2 Charakterizace FET struktury

Na hrotové stanici Cascade MPS 150 s pomocí analyzátoru Keithley 4200A-SCS byly změřeny závislosti proudu mezi elektrodami drain a source (I_{DS}) na krokovaném napětí mezi těmito elektrodami (U_{DS}), při několika napětích mezi gate a source (U_{GS}). Pro vyloučení zkratu mezi gate a source byl měřen také proud I_G .

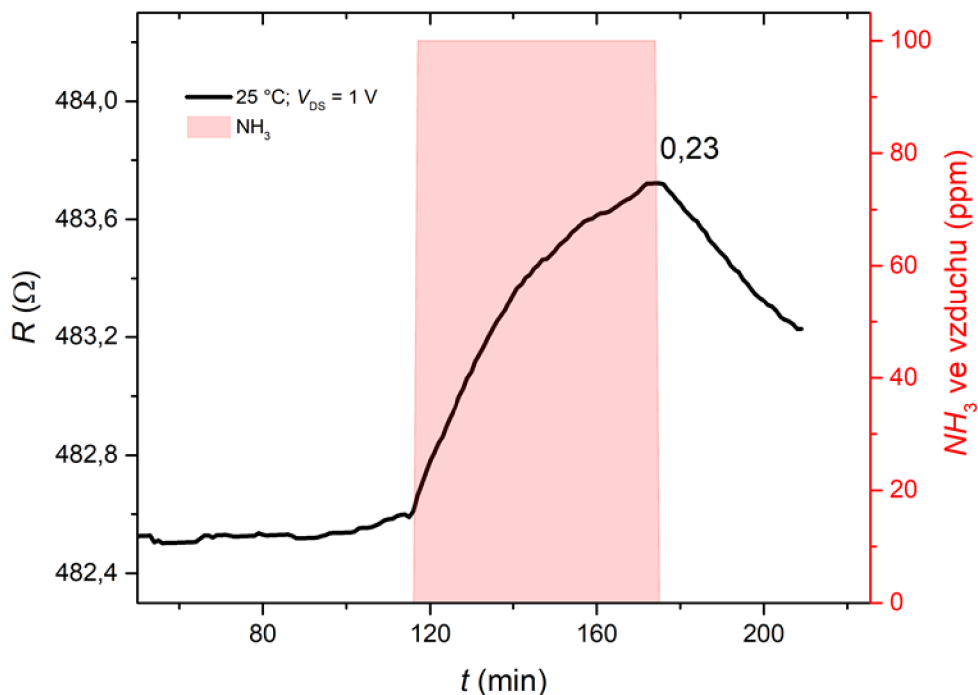
Měření bylo provedeno celkem čtyřikrát v průběhu dvou měsíců, jelikož během této doby docházelo ke změně elektrických vlastností TiS_2 . Tato změna byla pravděpodobně způsobena oxidací vystavením okolní vzdušné atmosféře. Mezi měřeními v čase jednoho a dvou měsíců už byly pouze minimální změny a došlo tak k ustálení vlastností materiálu. Napětí U_{DS} bylo nastavováno v rozsahu od -3 V do $+3$ V, zatímco U_{GS} bylo v rozsahu od -30 V do $+30$ V. Proud do gate elektrody byl v řádu pA a tedy neměl vliv na funkci hradlové elektrody. Na Obr. 4-35 jsou naměřené průběhy FET charakteristik.



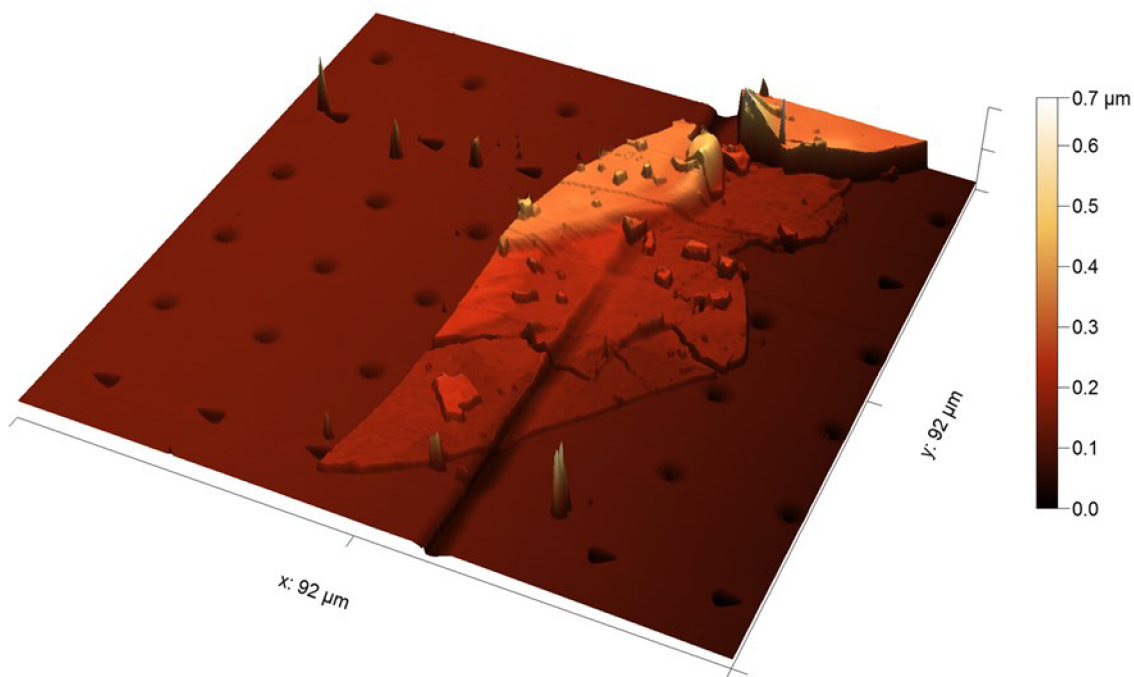
Obr. 4-35: Naměřené FET charakteristiky. Čas měření: (A) po depozici; (B) po týdnu; (C) po 1 měsíci; (D) po dvou měsících.

4.7 Odezva TiS_2 na NH_3

Při prvních měřeních vykazovalo TiS_2 odezvu na NH_3 (Obr. 4-36). Během měření však zřejmě došlo k poškození vrstvy, neboť vznikl zkrat a nebylo tak možné provést další měření s daným vzorkem. Opakováním exfoliací a přenosů byly připraveny nové vzorky. Jejich FET charakteristiky byly v dobrém souladu s prvním vzorkem. Nepodařilo se ovšem znovu přenést vločku o potřebné malé tloušťce maximálně v řádu stovek nm, což odpovídá jednotkám až maximálně desítkám vrstev. Na jednom vzorku byla změřena topografie povrchu pomocí AFM (Obr. 4-37). Zde bylo zjištěno, že část vločky měla tloušťku maximálně ≈ 200 nm, ostatní části však byly složeny z většího počtu vrstev a tloušťka dosahovala až ≈ 500 nm. Tato tloušťka již není vhodná pro použití materiálu jako 2D vrstvy, neboť k interakci s plynem dochází pouze na povrchu vločky a vodivost vrstvy není ovlivněna v dostatečné míře.



Obr. 4-36: Časový průběh odporu TiS_2 při vystavení 100 ppm NH_3 , teplota vzorku byla $25\text{ }^\circ\text{C}$. Nad vrcholem je hodnota S_v [%].



Obr. 4-37: Topografie povrchu přenesené TiS_2 vložky získaná pomocí AFM v pokleповém režimu, vysoké kuželovité útvary jsou pravděpodobně artefakty vzniklé při měření v důsledku vibrací.

4.8 Návrh a výroba 2D FET struktury s indukovaným pnutím

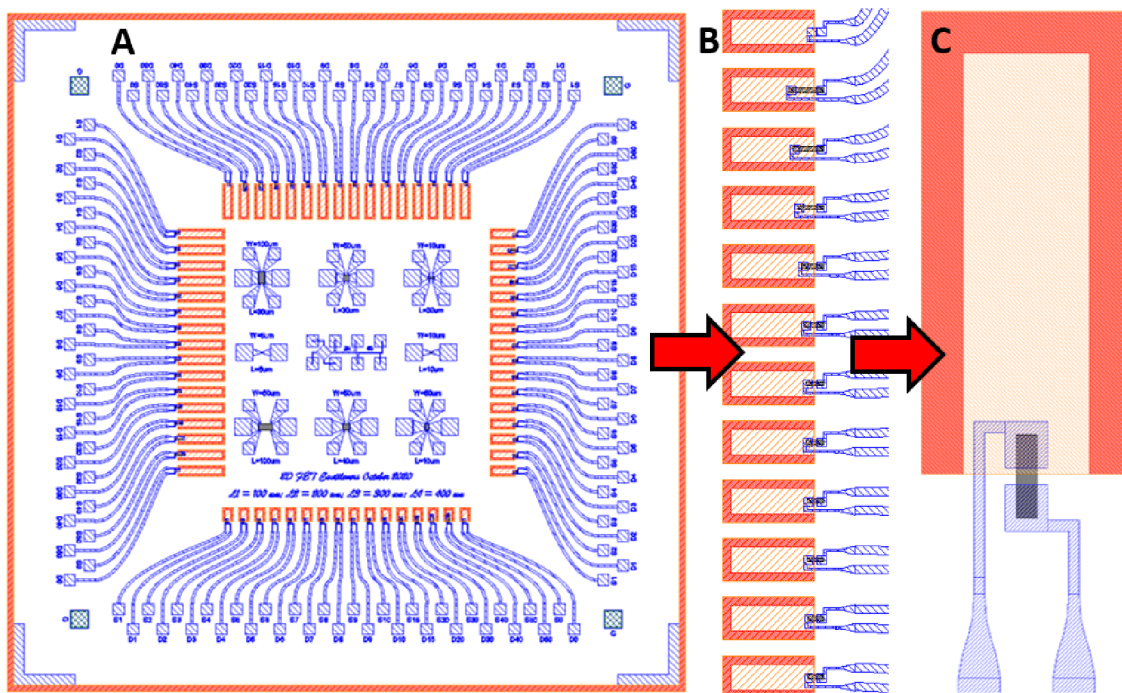
Pro další postup byla využita skutečnost, že při indukci pnutí do 2D materiálů dochází ke změně jejich chemických a fyzikálních vlastností. Tím také přímo dochází k ovlivnění funkce materiálu jako aktivní vrstvy senzoru plynu. První verze této struktury byla vyrobena již v rámci bakalářské práce [42]. V té době však nebyla plně funkční, jelikož docházelo ke zkratu mezi elektrodou gate a elektrodami source a drain. Tento defekt byl způsoben použitým PECVD SiO₂, který při depozici na jinou vrstvu než čistý Si substrát neplnil funkci dokonalého izolantu.

4.8.1 Návrh struktury

Při návrhu této struktury již bylo plně využito softwarového balíčku CNST Nanolithography Toolbox. Dále byl použit také programovací jazyk Python 3.9.1. pro snadnější parametrizaci u potřebných útvarů. Navržený čip měl rozměry (6×6) mm², obsahoval čtyři sady nosníků o délkách (100, 200, 300 a 400) μm (Obr. 4-38). Celkové množství nosníků bylo 64, přičemž každý na sobě měl samostatné elektrody source a drain. Pro eliminaci problémů s elektrickými průrazy zmiňovanými v kapitole 4.8 byl zvoleno použití Silicon-on-Insulator (SOI) waferu od výrobce UltraSil LLC s tloušťkami nosného (handle) Si (500 ± 10) μm a horního (device) Si $(3,0 \pm 0,5)$ μm. Pomocí termické oxidace byla na těchto waferech vytvořena vrstva termálního SiO₂ o tloušťce ≈ 90 nm. Dalším faktorem snižujícím pravděpodobnost průrazů byl přechod od společné drain elektrody (původní verze) k drain elektrodě samostatné pro každou strukturu. Cílem této úpravy bylo zamezení vytvoření zkratu mezi velkoplošnou, společnou elektrodou drain a menší elektrodou source skrz defekty v dielektriku, tzv. pinhole.

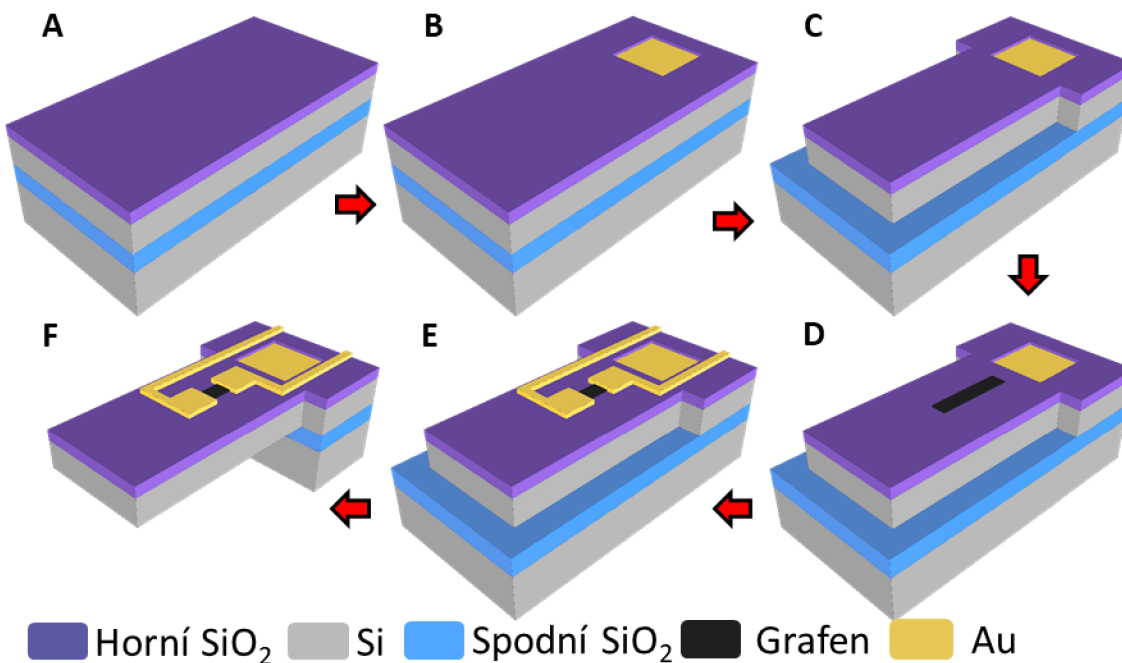
4.8.2 Výroba

Před započítím výrobního procesu bylo třeba přenést navržený motiv do maskových předloh. Tento postup již byl popsán v kapitole 4.1.1. Celý proces se skládal z pěti litografických kroků a je znázorněn na Obr. 4-39. Výchozím substrátem byl SOI wafer s ≈ 100 nm SiO₂ vytvořenou pomocí termální (suché) oxidace. První litografií byl vytvořen kontakt k hradlové elektrodě a v druhé litografii proběhlo vytvarování nosníku z horní strany waferu. Ve třetím kroku byl na wafer přenesen grafen, který byl pomocí litografie a leptání vytvarován. Ve čtvrtém kroku proběhl lift-off Au elektrod, které měly tenkou adhezni vrstvu Cr. V posledním kroku proběhlo tvarování nosníku ze spodní strany waferu.



Gate
 Tvarování nosníků z horní strany
 Grafen
 Cr/Au vodivé cesty
 Leptání nosníků ze spodní strany

Obr. 4-38: (A) Pohled na navržený čip; (B) Pohled na nosníky s elektrodami na jedné straně čipu; (C) Detailní pohled na samostatný nosník s elektrodami source a drain.



Horní SiO₂
 Si
 Spodní SiO₂
 Grafen
 Au

Obr. 4-39: Schematický náčrt výrobního procesu. (A) Výchozí SOI wafer; (B) Kontakt k hradlové elektrodě; (C) Tvarování nosníku z horní strany; (D) Tvarování grafenu; (E) Lift-off elektrod; (F) Uvolnění nosníku.

V prvním kroku byla použita kombinace rezistů AR-BR 5480 a AZ 5214 E, po expozici a vyvolání byly vytvořeny čtvercové otvory k hradlové elektrodě, kterou byl horní Si n-typu dopovaný arsenem s rezistivitou (1–5) mΩ·cm. Pomocí RIE Oxford Instruments Plasma Technology PlasmaPro 80 byly vyleptány otvory v termálním SiO₂. Parametry procesu leptání jsou uvedeny v Tabulka 1. Výkon vysokofrekvenčního zdroje plazmatu (HF) byl nastaven na 200 W.

Tabulka 1: Leptací parametry SiO₂ v RIE PlasmaPro 80

Materiál	p [Pa]	HF [W]	Ar [ml·min⁻¹]	CHF₄ [ml·min⁻¹]	t [s]
SiO₂	4	200	38	12	80

Po vyleptání otvorů proběhla depozice ≈ 50 nm Au a díky kombinaci rezistů byl proveden liftoff. Takto byl vytvořen kontakt k hradlové elektrodě. V druhém kroku byl použit fotorezist AZ 5214 E, po expozici a vyvolání byla odkryta oblast pro hloubkové reaktivní iontové leptání Si (DRIE). Leptání probíhalo v zařízení RIE Oxford Instruments Plasma Technology PlasmaPro 100. Oproti zařízení PlasmaPro80 se v tomto zařízení používá také induktivně vázané plazma (ICP). Nejprve bylo třeba odleptat vrstvu termálního SiO₂. Následovalo hloubkové leptání horního Si s tloušťkou (3,0 ± 0,5) μm dle údajů výrobce. Parametry jednoho cyklu leptacího procesu (Bosch proces) jsou uvedeny v Tabulka 2.

Tabulka 2: Parametry jednoho cyklu DRIE, teplota 0 °C, celkem proběhlo 35 cyklů

Část cyklu	p [Pa]	ICP [W]	HF [W]	DC bias [V]	SF₆ [ml·min⁻¹]	C₄F₈ [ml·min⁻¹]	t [s]
Depozice	5	1750	0	0	10	200	0,9
Průraz	2,8	2000	20	62	200	10	1,1
Leptání	3,3	2000	0	0	200	10	0,9

Po leptání byl odstraněn fotorezist v NMP a následovalo důkladné čištění v O₂ plasmě. Poté byl na wafer přenesen grafen syntetizovaný pomocí CVD na Cu folii. Po přenosu byl wafer s grafenem pokryt vrstvou PMMA rezistu, která sloužila jako ochranná vrstva grafenu. Motiv pro vytváření grafenu byl vytvořen pomocí fotorezistu AZ 5214 E. Pokud by byl grafen v kontaktu přímo s AZ 5214 E, došlo by k jeho kontaminaci. Po expozici a vyvolání AZ 5214 E bylo nutno odleptat odkrytou vrstvu PMMA a grafenu. Leptání probíhalo v RIE PlasmaPro 80 s parametry v Tabulka 3.

Tabulka 3: Parametry leptání PMMA/Grafenu v RIE pomocí O₂ plasmy

Materiál	p [Pa]	HF [W]	O₂ [ml·min⁻¹]	t [s]
PMMA/Grafen	5,3	50	20	300

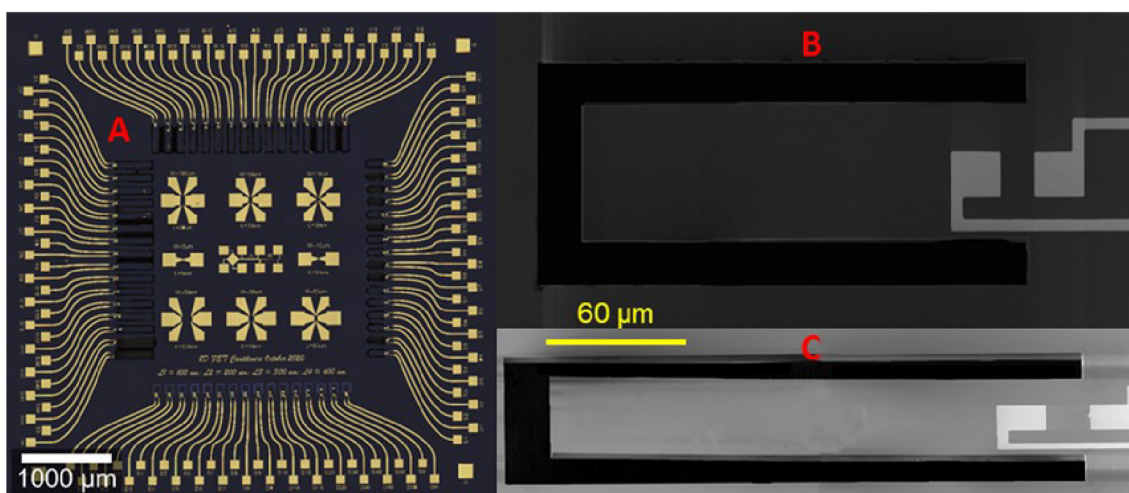
Optickou kontrolou pod mikroskopem bylo potvrzeno, že došlo k odstranění odkrytého grafenu. Zbývající rezist byl odstraněn v acetonu, v zahřátém NMP by totiž mohlo dojít k poničení grafenové vrstvy. V dalším kroku byla znovu použita kombinace AR-BR 5480 a AZ 5214 E. Proběhla depozice Cr/Au o tloušťkách ≈ 3 nm a ≈ 50 nm a následný lift-off v NMP. Takto byly vytvarovány elektrody kontaktující grafenovou vrstvu. Před posledním krokem byla horní strana waferu kombinací rezistů PMMA/AZ 5214 E. Na spodní stranu waferu byl poté nanesen fotorezist AZ 10XT o tloušťce ≈ 7 μ m. Expozice probíhala na zařízení Mask Aligner MA8 s tím rozdílem, že byly využity spodní objektivy. Nejprve bylo třeba založit masku a spodními objektivy na ní najít značky. Software si uložil obrázek a pozici značek. Poté byl na stolek umístěn wafer a uveden do sesazovací vzdálenosti (≈ 50 μ m). Spodní objektivy byly namířeny na značky na horní straně waferu. V programu byl přes reálné značky překryt obraz značek na masce a bylo provedeno asistované sesazování. Poté byl wafer uveden v kontakt s maskou a proběhla expozice s dávkou 1400 $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Vyvolání probíhalo ponořením do vývojký AZ 400K naředěné v poměru 1:4 s DI vodou. Tento proces trval 8 minut při ruční agitaci nádoby s vývojkou.

Po provedení litografického kroku byl wafer založen do přístroje PlasmaPro 100 a bylo provedeno DRIE ze spodní strany waferu tak, aby došlo k uvolnění nosníků a zároveň rozpadnutí na jednotlivé čipy. Proces leptání bylo nutno rozdělit na dvě části. Nejprve bylo provedeno 300 cyklů s parametry jednoho cyklu v Tabulka 4. Samostatný cyklus se skládal ze tří kroků, depozice krycího polymeru, průraz této vrstvy a leptání.

Tabulka 4: Parametry jednoho cyklu DRIE pro leptání ze spodní strany, teplota stolku 0 °C

Část cyklu	p [Pa]	ICP [W]	HF [W]	DC bias [V]	SF ₆ [ml·min ⁻¹]	C ₄ F ₈ [ml·min ⁻¹]	t [s]
Depozice	5,3	2500	0	0	5	200	3,5
Průraz	3,3	2000	40	123	160	5	1,0
Leptání	9,3	2500	0	0	450	5	5,0

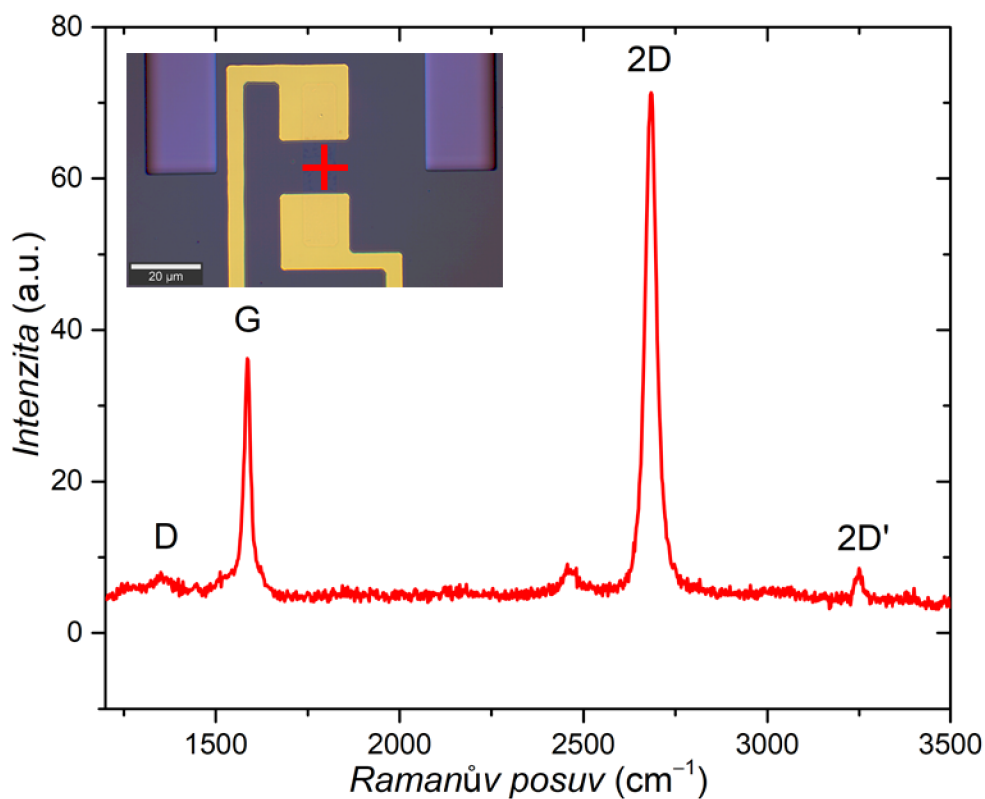
Po provedení tohoto předleptání bylo nutno wafer vytáhnout a připevnit na podložní wafer. Pro zajištění požadovaného tepelného kontaktu (a tím dobrého odvodu tepla), a adheze waferu na podložním waferu, byl použit Fomblin®. Po dokončení 100 cyklů byl odhalený Si kompletně odleptaný ze zadní strany. Kompletní uvolnění nosníků bylo v posledním kroku zajištěno odleptáním termálního SiO₂. Po jeho odleptání již došlo k rozdělení waferu na jednotlivé čipy. Na závěr byly v NMP odstraněny vrstvy rezistů. Vyrobený čip je na Obr. 4-40.



Obr. 4-40: (A) Optický snímek vyrobeného čipu; (B) SEM snímek nosníku z horní strany; (C) SEM snímek nosníku při náklonu 55°.

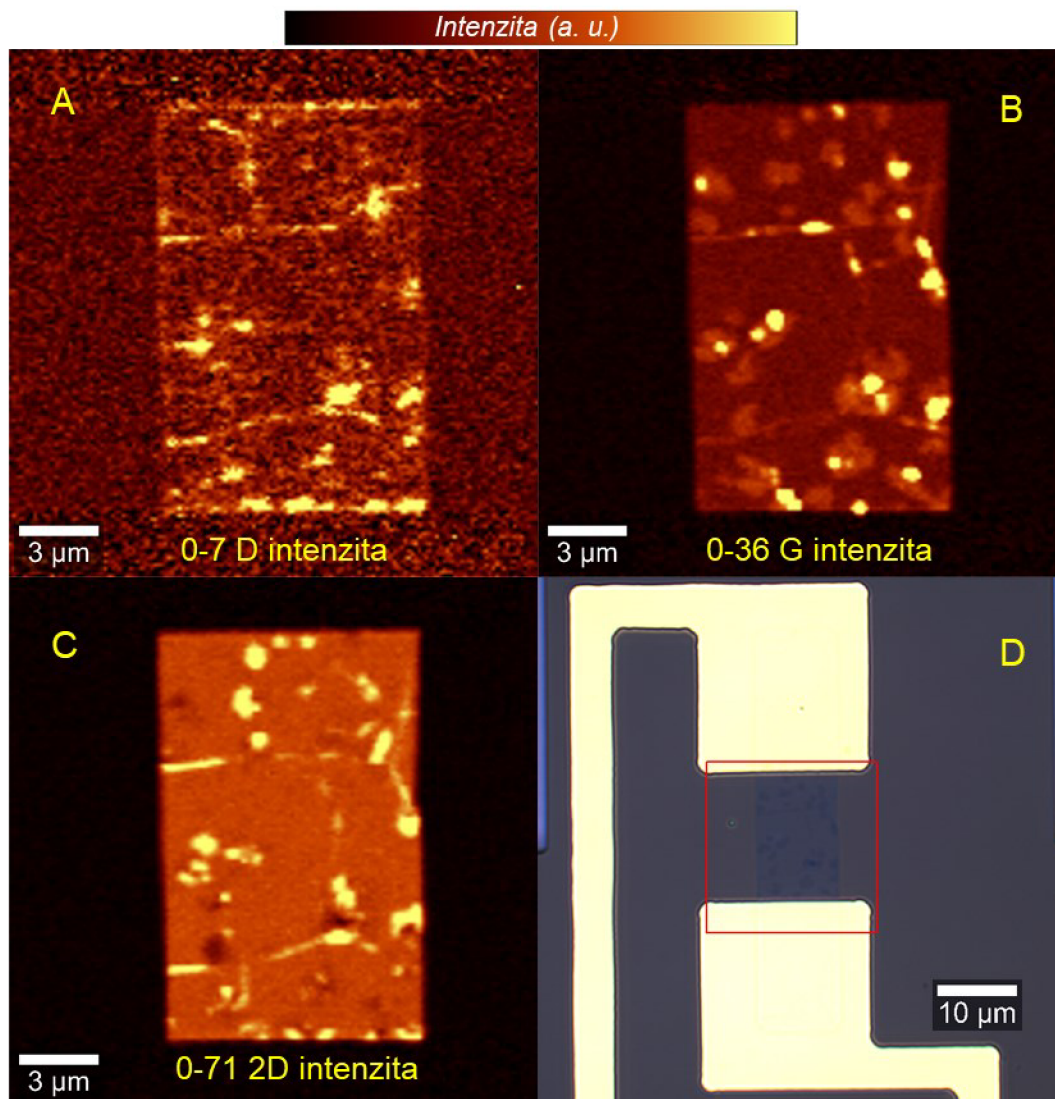
4.8.3 Charakterizace Ramanovou spektroskopií

Pro získání informací o kvalitě a počtu vrstev grafenu byla provedena Ramanova spektroskopie. Na Obr. 4-41 je naměřené Ramanovo spektrum grafenu. Z hodnoty poměru intenzit vrcholů G a 2D ($\approx 0,5$) lze stanovit, že se jedná o monovrstvu. Nízká intenzita vrcholu D značí malý počet defektů.



Obr. 4-41: Naměřené Ramanovo spektrum grafenu, křížek označuje místo měření.

Pro důkladnější charakterizaci monovrstvy byla vytvořena její Ramanova mapa. Na Obr. 4-42A je zobrazena intenzita vrcholu D, která ukazuje, že v určitých místech jsou pravděpodobně přehyby v grafenové vrstvě nebo různá rezidua (fotorezist) z výrobního procesu. Na Obr. 4-42B jsou patrná místa s vysokou intenzitou. To může naznačovat, že v těchto místech jsou vytvořeny přehyby a je zde více vrstev grafenu.

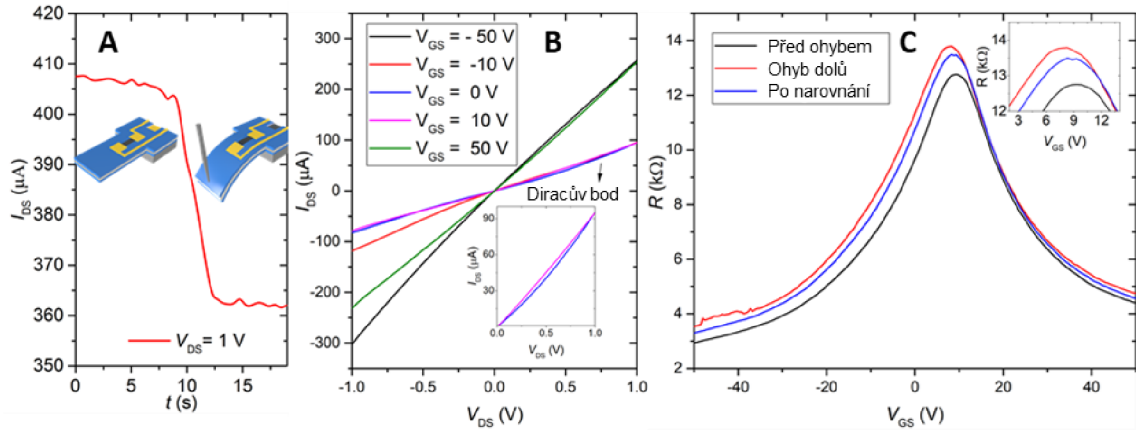


Obr. 4-42: Ramanovy mapy: (A) intenzita vrcholu D; (B) intenzita vrcholu G; (C) intenzita vrcholu 2D. Optický snímek charakterizované vrstvy je na obrázku (C).

4.8.4 Charakterizace FET struktury

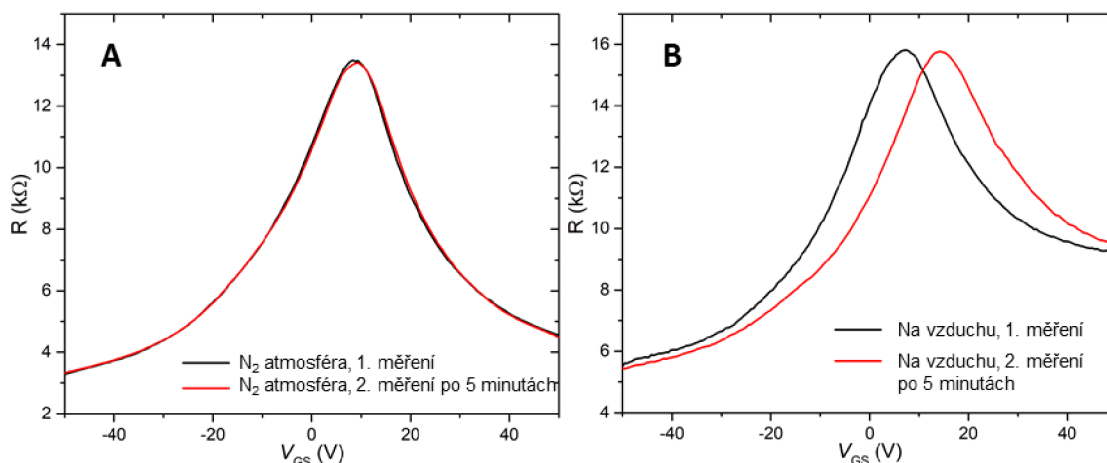
Před elektrickou charakterizací byly vzorky ponořeny do acetonu na ≈ 24 hodin. Poté byly ihned přesunuty do vakuové pece, kde bylo provedeno žihání při teplotě ≈ 150 °C po dobu 36 hodin s nízkým nárůstem teploty (≈ 3 °C \cdot min $^{-1}$). Tlak během žihání byl $3 \cdot 10^{-4}$ Pa. Diracův bod čistého grafenu by se měl nacházet na hodnotě hradlového napětí $V_{GS} = 0$ V. Pokud je však vystaven vzdušné atmosféře, tak se grafen stává polovodičem

typu p a Diracův bod se posouvá směrem ke kladným hodnotám V_{GS} v důsledku absorpce vzdušné vlhkosti. Čištění v acetonu a následné žíhání částečně obnovují původní pozici Diracova bodu. Měření probíhalo pomocí hrotové stanice MPS150 a analyzátoru Keithely 4200A-SCS. Vzorek byl během měření umístěn v N_2 atmosféře, aby nedocházelo k dopování grafenu a nechtěnému posunu Diracova bodu. Při ohnutí nosníku docházelo ke zvýšení elektrického odporu grafenu, jak je ukázáno na Obr. 4-43A.



Obr. 4-43: Posun Diracova napětí po indukci mechanického pnutí. (A) Ohýbání nosníku v čase ukazuje značné snížení I_{DS} ; (B) V-A charakteristiky s V_{GS} jako parametrem; (C) Posun napětí Diracova bodu vlivem mechanického pnutí.

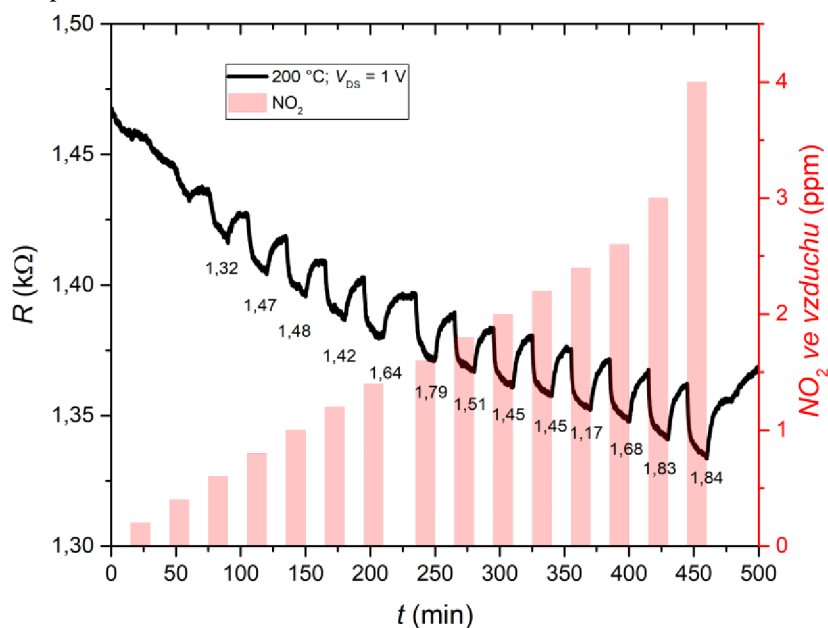
Dále byly měřeny V-A charakteristiky grafenu při krokování V_{GS} . Z Obr. 4-43B lze odhadnout pozici Diracova bodu, protože pro napětí $V_{GS} = -10$ až $+10$ V dochází ke snížení hodnoty proudu. Na závěr bylo rozmítáno V_{GS} v rozsahu od -50 V do $+50$ V. Napětí mezi elektrodami drain a source (V_{DS}) bylo nastaveno na 1 V a byl měřen proud I_{DS} . Ten byl poté přepočítán na odpor R a vyneseno do grafu. Toto měření proběhlo třikrát, nejprve pro výchozí pozici nosníku. Diracův bod se nacházel na $V_{GS} \approx 9,3$ V. Po ohnutí nosníku směrem dolů došlo k posunu na $V_{GS} \approx 8$ V. Pro třetí měření byl nosník navrácen do původní polohy. Diracův bod se téměř vrátil do původní polohy, jak lze vidět na Obr. 4-43. Tento proces byl opakován pro pět dalších struktur, které vykazovaly velmi podobné chování. Na závěr byly ještě provedeny měření ukazující zachování polohy Diracova bodu pod N_2 atmosférou (Obr. 4-44) a také jeho posun způsobený dotací po vystavení okolnímu vzduchu.



Obr. 4-44: (A) Zachování polohy Diracova bodu pod N₂ atmosférou; (B) Posun Diracova bodu a zvýšení odporu grafenu vlivem dotace po vystavení vzduchu.

4.8.5 Odezva grafenu na NO₂

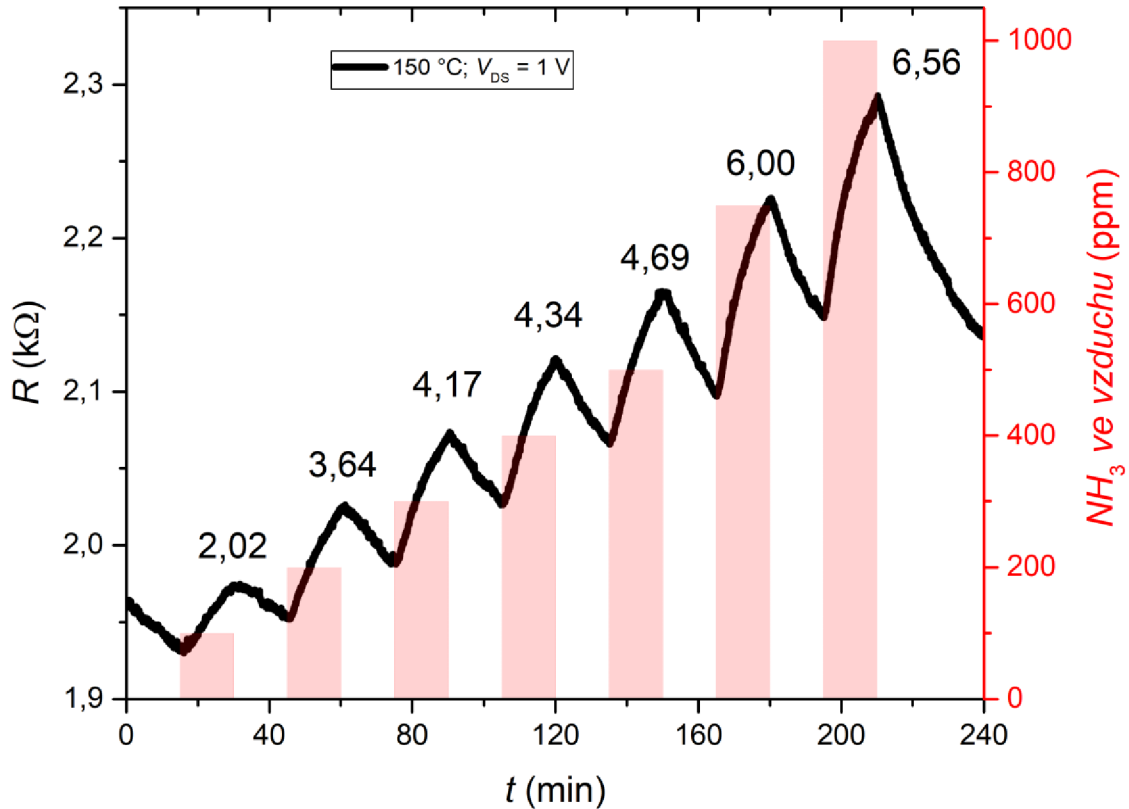
Po stabilizaci R byla měřena odezva na vzrůstající koncentraci NO₂. Pro nízké teploty vzorku (30 °C, 80 °C, 100 °C a 150 °C) se odezva pohybovala pouze těsně nad úrovní šumu a výsledek měření není v této práci uveden. Až pro teplotu 200 °C vykazoval grafen odezvu (Obr. 4-45) na NO₂. Hodnota S však byla velmi nízká, a také zejména téměř stejná pro všechny koncentrace, v praktické aplikaci by tak nebylo možné stanovit měřenou koncentraci plynu pomocí měření odporu a bylo by tak potřeba sofistikovanější elektroniky, která by byla schopna takto malé změny vodivosti vyhodnotit. NO₂ jako oxidační plyn extrahoval z grafenu (polovodič typu p) elektrony, docházelo tak ke snížení elektrického odporu.



Obr. 4-45: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NO₂, teplota vzorku byla 200 °C. Pod jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].

4.8.6 Odezva grafenu na NH₃

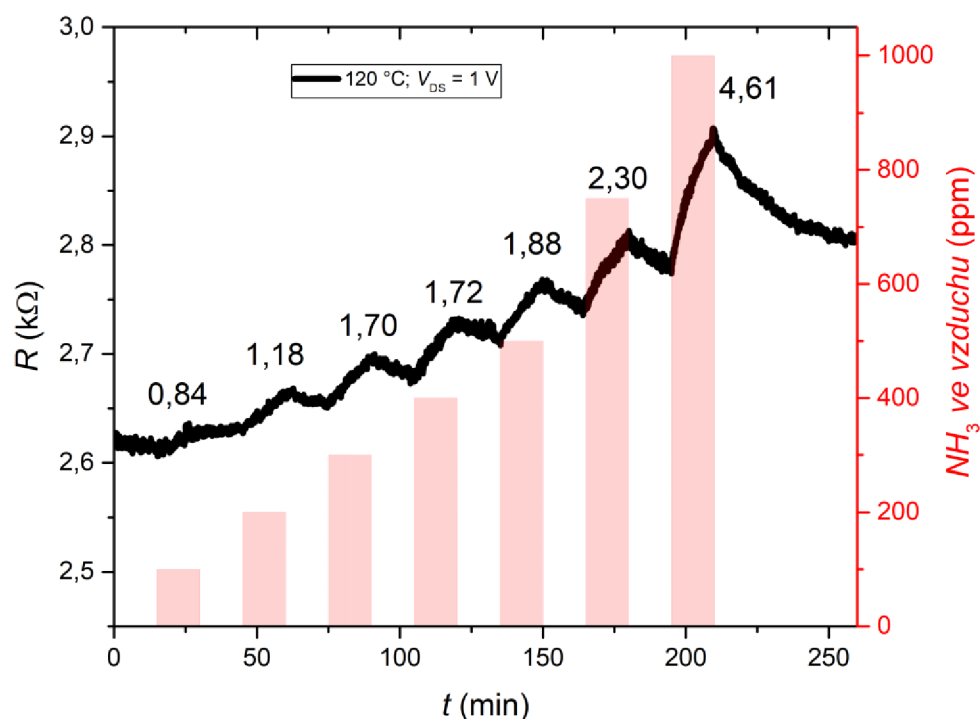
Jako výchozí teplota pro stabilizaci bylo znovu zvoleno 150 °C (Obr. 4-46). Tato počáteční teplota byla vybrána kvůli absenci rizika poškození čipu. Další měření probíhala při nižších teplotách. Pro poslední měření byla teplota zvýšena na 170 °C a 200 °C.



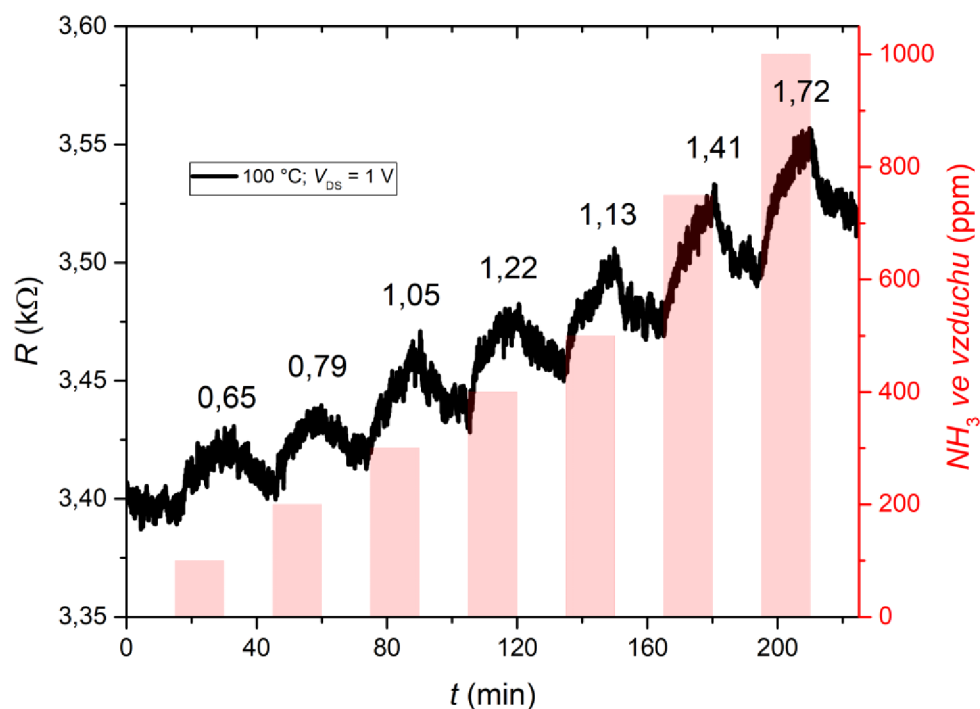
Obr. 4-46: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH₃, teplota vzorku byla 150 °C. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].

Při teplotě 150 °C byla naměřena vzrůstající hodnota S , nedocházelo však k návratu R_{AIR} na výchozí hodnotu. Po vystavení redukčnímu plynu (NH₃) rostl elektrický odpor grafenu, protože docházelo k rekombinaci volných elektronů z plynu a děr v aktivní vrstvě.

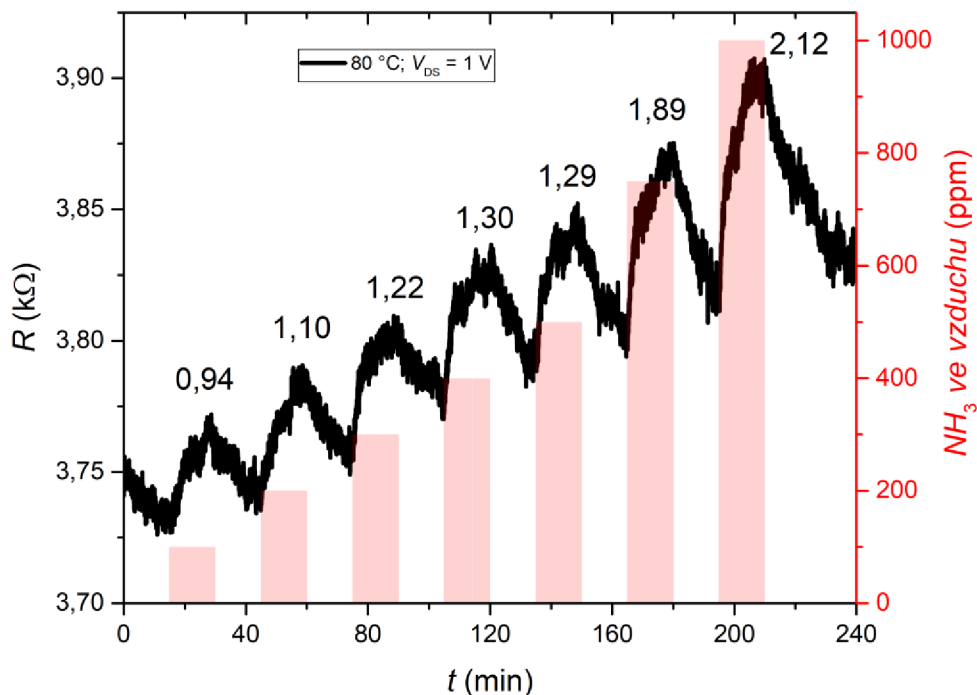
Pro další měření byla teplota vzorku snížena na 120 °C (Obr. 4-47). Z naměřené odezvy je patrné, že se celkově snížila hodnota S . Také lze pozorovat počínající vliv šumu, který je ale stále zanedbatelný. Stejně tomu bylo pro další měřené teploty, 100 °C (Obr. 4-48) a 80 °C (Obr. 4-49). Dále bylo provedeno měření při téměř pokojové teplotě (30 °C), aby bylo možné stanovit, zda vůbec dochází k odezvě (Obr. 4-50). Grafen při tomto měření vykazoval srovnatelnou či mírně lepší hodnotu S oproti teplotám 80 °C a 100 °C.



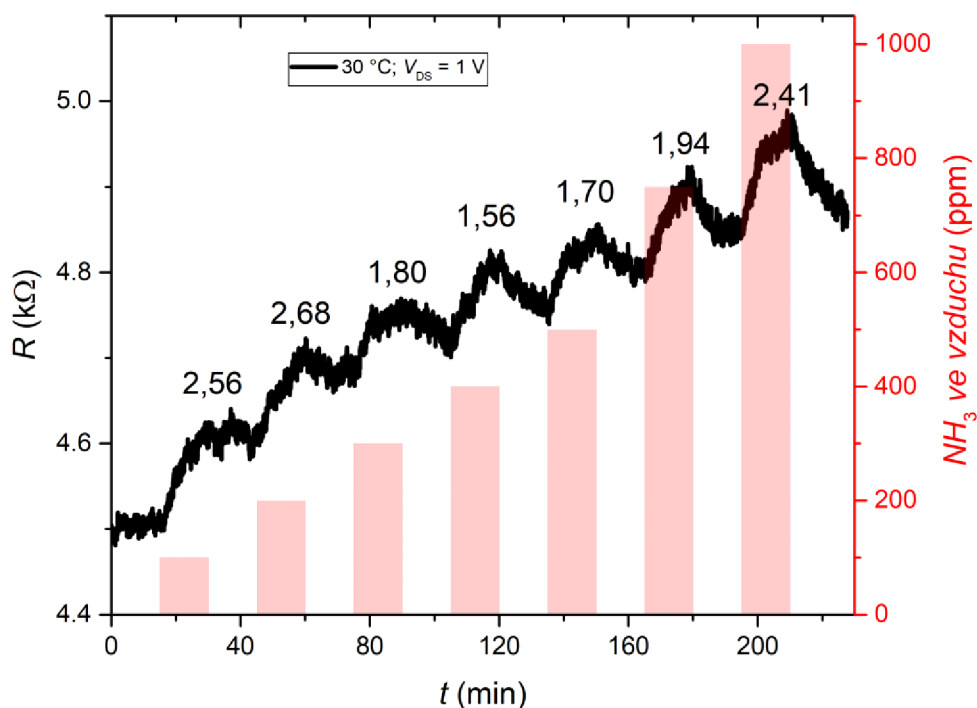
Obr. 4-47: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla $120\text{ }^\circ\text{C}$. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].



Obr. 4-48: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla $100\text{ }^\circ\text{C}$. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].

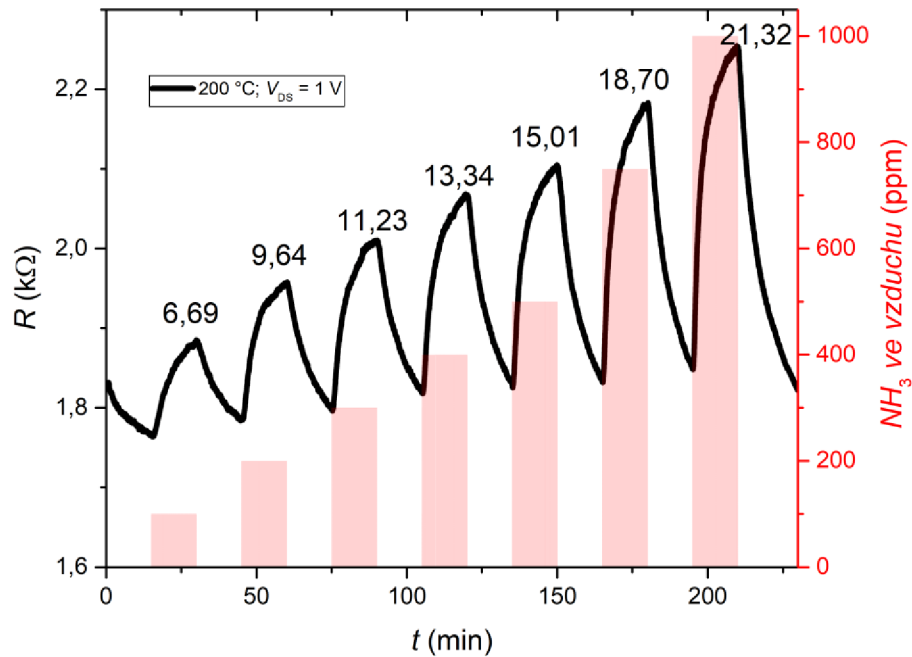


Obr. 4-49: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 80 °C. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].

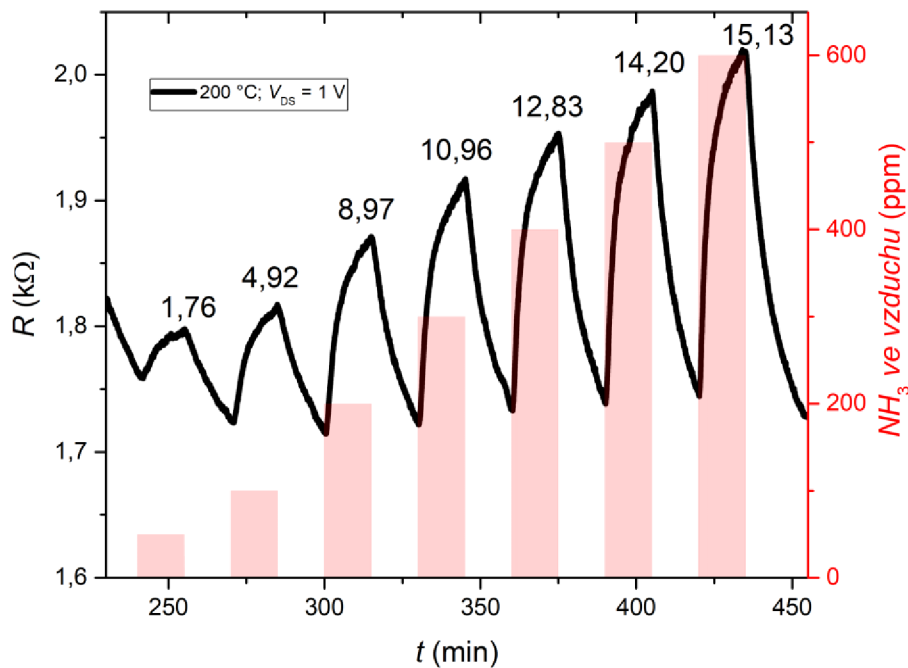


Obr. 4-50: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 30 °C. Nad jednotlivými vrcholy je vyznačena hodnota S v [%].

Pro poslední měření byla zvýšena teplota vzorku na 200 °C (Obr. 4-51). Pro doposud měřené teploty vzorku totiž nedocházelo k dokonalému odplynění aktivní vrstvy, což se projevilo jako posunující se hodnota R_{AIR} a pro úplnou regeneraci vrstvy by tak bylo potřeba tyto intervaly několikanásobně prodloužit. Při teplotě 200 °C se tento problém téměř podařilo eliminovat. Zároveň došlo k výraznému zvětšení hodnoty S . Proto bylo měření při této teplotě provedeno znovu (Obr. 4-52) pro nižší koncentrace NO_2 ve vzduchu.

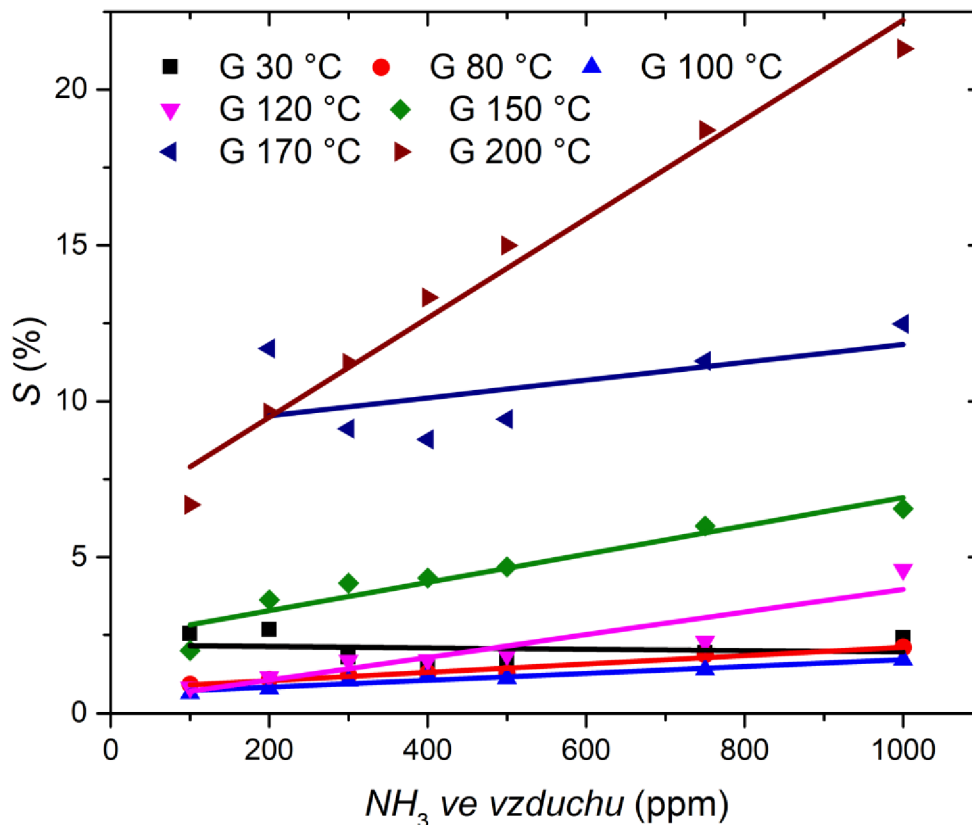


Obr. 4-51: Časový průběh odporu grafenu při vystavení vzrůstající koncentraci NH_3 , teplota vzorku byla 200 °C. Nad vrcholy je hodnota S v [%].



Obr. 4-52: Opakované měření při 200 °C pro nižší koncentrace NO_2 .

Získané hodnoty S byly vyneseny do grafu. Z něj je patrné, že pro teploty nižší než 150 °C dochází pouze k mírnému lineárnímu nárůstu citlivosti pro vzrůstající koncentraci. Naopak pro teplotu 200 °C byl získán strmý nárůst, s největší hodnotou $S = 21$ %.



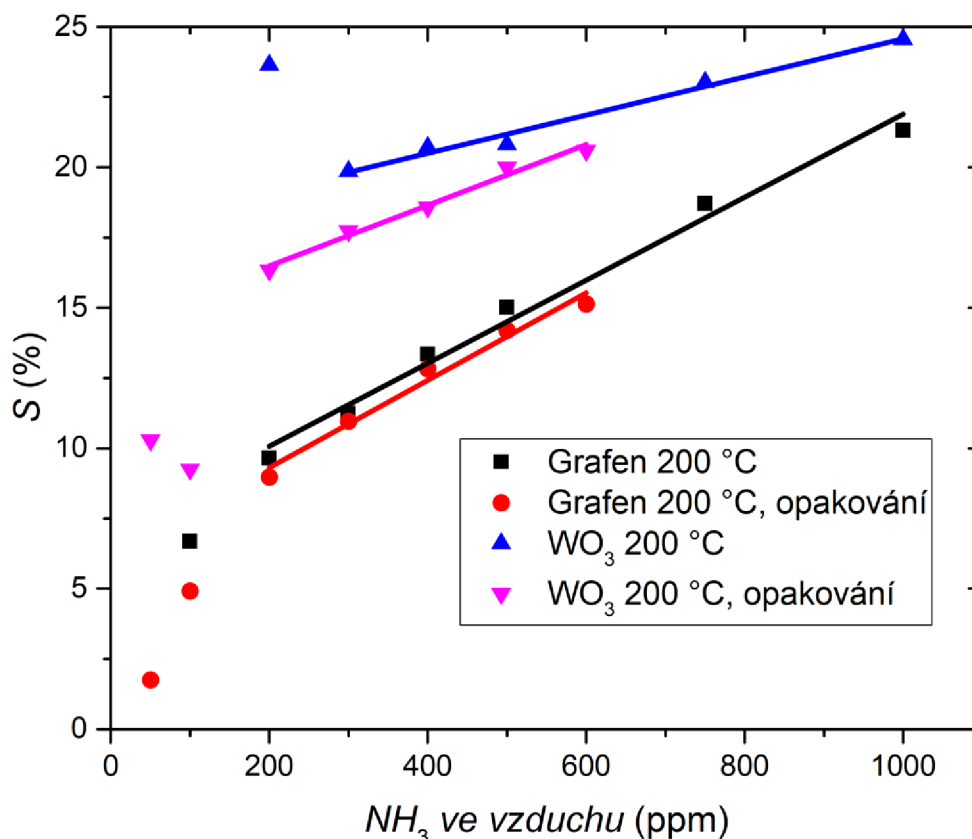
Obr. 4-53: Srovnání hodnot S pro různé teploty vzorku.

4.9 Porovnání výsledků

Pro detekci NO_2 nelze z měřených materiálů jednoznačně stanovit ten nejlepší. Při nízkých teplotách (30 °C a 50 °C) vykazoval odezvu pouze rGO (Obr. 4-9, Obr. 4-10). Použití senzorů při nízkých teplotách může být výhodné zejména z hlediska nízké spotřeby a absence vyhřívacího systému. Přestože by na základě průběhu citlivosti rGO nedokázal odlišit jednotlivé koncentrace NO_2 , bylo by ho možné použít jako základní senzor při pokojové teplotě. Jeho nevýhodou by mohla být malá možnost opakovaného použití, právě kvůli pomalé desorpční rychlosti. Toto je však obecná vlastnost uhlíkových nanomateriálů, jako třeba grafenu a uhlíkových nanotrubic (CNT). Tepelná energie většinou nedostačuje pro překonání aktivační energie nutné pro desorpci. Proto bývá vyhřívání doplňováno nebo nahrazováno UV případně IR zářením [43]. U WO_3 a grafenu byla odezva na NO_2 naměřena až při výrazně vyšších teplotách. Pro WO_3 bylo nejlepšího výsledku dosaženo při 150 °C, což bylo očekáváno vzhledem k povaze materiálu. Závislost hodnoty S na koncentraci byla téměř lineární, nejvyšší hodnota S (≈ 14 %) byla pro koncentraci NO_2 4 ppm. Odezva grafenu na NO_2 byla naměřena pouze při 200 °C,

přičemž hodnota S byla velmi nízká a neměnila se s koncentrací. Tím se potvrdil teoretický předpoklad, že čistý, nemodifikovaný grafen není příliš vhodný pro detekci některých plynů.

V případě detekce NH_3 se znovu povedlo získat odezvy v oblasti nižších teplot pouze pro rGO a grafen. V obou případech byla získána rostoucí lineární závislost S na koncentraci NH_3 . Z důvodu vysoké chybovosti by však nebylo možné odlišit jednotlivé koncentrace. U WO_3 byly nejlepší výsledky získány pro teploty $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Při těchto teplotách se již podařilo stabilizovat základní hranici odporu, tedy že po vystavení jednotlivým koncentracím vždy došlo k návratu na původní hodnotu R_{AIR} . Nejvyšší získaná hodnota S byla $\approx 24\%$. Podobné výsledky při vysokých teplotách byly získány u grafenu, nejvyšší hodnota S byla $\approx 21\%$ při teplotě $200\text{ }^\circ\text{C}$ a koncentraci NH_3 1000 ppm . Grafen tedy vykazoval podobnou funkčnost jako WO_3 . Pro oba tyto materiály při dané teplotě bylo provedeno opakované měření pro nižší koncentrace. Při tomto měření také byla ukázána dostačující reprodukovatelnost měření odezvy, jak je vidět na Obr. 4-54. Z hlediska opakovatelnosti výroby je grafen výrazně lepší volbou, jelikož uspořádání WO_3 drátků nelze dokonale reprodukovat. Syntéza grafenu pomocí CVD a následný přenos však zajišťují jeho téměř shodné vlastnosti při dodržení kvality procesu.



Obr. 4-54: Srovnání průběhů hodnot S grafenu a WO_3 v závislosti na koncentraci NH_3 ve vzduchu. Ve srovnání je vidět také opakované měření obou materiálů pro nižší koncentrace.

5. ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byla nejprve vypracována rešerše o základních typech plynových senzorů. Nejvíce byly prostudovány a popsány senzory pracující na chemorezistivním a ChemFET principu. Další část byla věnována jednotlivým 1D a 2D materiálům z pohledu základních vlastností a vhodnosti pro využití jako aktivní vrstvy senzorů plynů. Byl popsán pouze zlomek existujících materiálů, přičemž byly vybrány ty nejdostupnější a nejvhodnější z hlediska diplomové práce. V závěru teoretické části byly popsány metody syntézy a přenosu 1D a 2D materiálů.

V experimentální části práce byl nejdříve popsán návrh čipů pro charakterizaci materiálů jako aktivních vrstev. Dále byla popsána výroba těchto čipů, která zahrnovala kompletní proces včetně návrhu, fotolitografie a depozice tenkých vrstev. Na vyrobené čipy byly kapáním nanoseny rGO a WO_3 . Proběhla jejich elektrická charakterizace pro nalezení vhodných pracovních bodů. Následně byla popsána exfoliace a cílený přenos TiS_2 . Tento materiál byl poté charakterizován pomocí Ramanovy spektroskopie. Naměřená spektra byla v dobrém souladu s literaturou [24] a potvrdila, že přenesený materiál byl několikavrstvý TiS_2 . Na hrotové stanici bylo provedeno měření FET charakteristik. Zde bylo zjištěno, že po vystavení okolní atmosféře docházelo k oxidaci materiálu aktivní vrstvy. Oxidace způsobovala změnu elektrických vlastností, k ustálení těchto vlastností došlo po 1 měsíci. Dále byl v práci popsán systém plynové stanice, na němž probíhala měření odezvy dalších materiálů, TiS_2 a grafenu. Pro všechny zmíněné materiály byla měřena odezva na NH_3 a NO_2 , jako zástupce redukčních a oxidačních plynů. Pro TiS_2 bylo úspěšné pouze jedno měření při vystavení NH_3 . Poté došlo k poškození vrstvy. Byly znovu provedeny exfoliace a přenosy, nepovedlo se však přenést dostatečně tenkou vrstvou vhodnou pro měření odezvy. Pro stanovení tloušťky přenesené vrstvy bylo provedeno měření topografie pomocí AFM. Z časových důvodů nebyly připravovány další vzorky. Ve výzkumu tohoto materiálu však bude pokračováno i po ukončení diplomové práce. Bude nutno optimalizovat proces exfoliace a přenosu tak, aby byly získány vrstvy o požadované tloušťce.

Aktivní vrstva grafenu se nacházela na struktuře vyrobené na SOI waferu. Umožňovala řízení vlastností grafenu pomocí dvou metod, první metodou byla změna hradlového napětí, druhou bylo zavedení mechanického pnutí do aktivní vrstvy. Při elektrické charakterizaci bylo zjištěno, že po ohnutí nosníku a natažení grafenu dochází k posunu Diracova bodu. Na diplomovou práci bude přímo navázáno výzkumem s cílem zjistit, jak mechanické pnutí ovlivňuje vlastnosti grafenu jako aktivní vrstvy. Cílem bude vytvořit selektivní senzor. Jakmile se podaří najít vhodnou míru napnutí grafenu, tak bude možné vytvořit přednapnutou tenkou vrstvou pomocí kontroly naprašovacího procesu.

LITERATURA

- [1] NOVOSELOV, K. S., A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004, 306(5696), 666.
- [2] LATE, D. J., B. LIU, H. S. S. R. MATTE, C. N. R. RAO, et al. Rapid Characterization of Ultrathin Layers of Chalcogenides on SiO₂/Si Substrates. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(9), 1894-1905.
- [3] BANICA, F.-G. *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*. Edition ed.: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. 576 p. ISBN ISBN 978-0-470-71066-1.
- [4] NERI, G. First Fifty Years of Chemoresistive Gas Sensors. *Chemosensors*, 03/01 2015, 3, 1-20.
- [5] FANGET, S., S. HENTZ, P. PUGET, J. ARCAMONE, et al. Gas sensors based on gravimetric detection—A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011/12/15/ 2011, 160(1), 804-821.
- [6] KICHARMBARE, P. D. AND A. STAR Biosensing using Carbon Nanotube Field-effect. *Nanomaterials for biosensors*, 2007, 1.
- [7] KUMAR, B., K. MIN, M. BASHIRZADEH, A. B. FARIMANI, et al. The Role of External Defects in Chemical Sensing of Graphene Field-Effect Transistors. *Nano Letters*, 2013/05/08 2013, 13(5), 1962-1968.
- [8] BINDRA, P. AND A. HAZRA Capacitive gas and vapor sensors using nanomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018/04/01 2018, 29(8), 6129-6148.
- [9] DEVKOTA, J., P. R. OHODNICKI AND D. W. GREVE SAW Sensors for Chemical Vapors and Gases. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2017, 17(4), 801.
- [10] VOICULESCU, I., M. E. ZAGHLOUL, R. A. MCGILL, E. J. HOUSER, et al. Electrostatically actuated resonant microcantilever beam in CMOS technology for the detection of chemical weapons. *IEEE Sensors Journal*, 2005, 5(4), 641-647.
- [11] LATE, D. J., A. BHAT AND C. S. ROUT. Chapter 2 - Fundamentals and Properties of 2D Materials in General and Sensing Applications. In M. HYWEL, C.S. ROUT AND D.J. LATE eds. *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials*. Woodhead Publishing, 2019, p. 5-24.
- [12] LEE, S. W., W. LEE, Y. HONG, G. LEE, et al. Recent advances in carbon material-based NO₂ gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018/02/01/ 2018, 255, 1788-1804.
- [13] ZHAO, W.-S., K. FU, D.-W. WANG, M. LI, et al. Mini-Review: Modeling and Performance Analysis of Nanocarbon Interconnects. *Applied Sciences*, 07/11 2019, 9.
- [14] YUAN, W. AND G. SHI Graphene-based gas sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35), 10078-10091.
- [15] LIPATOV, A., A. VAREZHNIKOV, P. WILSON, V. SYSOEV, et al. Highly selective gas sensor arrays based on thermally reduced graphene oxide. *Nanoscale*, 2013, 5(12), 5426-5434.
- [16] MITTAL, M. AND A. KUMAR Carbon nanotube (CNT) gas sensors for emissions from fossil fuel burning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014/11/01/ 2014, 203, 349-362.
- [17] SHINDE, P. V. AND M. K. SINGH. Chapter 4 - Synthesis, Characterization, and Properties of Graphene Analogs of 2D Material. In M. HYWEL, C.S. ROUT AND

- D.J. LATE eds. *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials*. Woodhead Publishing, 2019, p. 91-143.
- [18] BUCKLEY, D., N. C. BLACK, E. CASTANON, C. MELIOS, et al. Frontiers of graphene and 2D material-based gas sensors for environmental monitoring. In., 2020.
- [19] JÄRVINEN, T., G. S. LORITE, J. PERÄNTIE, G. TOTH, et al. WS₂ and MoS₂ thin film gas sensors with high response to NH₃ in air at low temperature. *Nanotechnology*, 2019/07/18 2019, 30(40), 405501.
- [20] CHO, B., M. G. HAHM, M. CHOI, J. YOON, et al. Charge-transfer-based Gas Sensing Using Atomic-layer MoS₂. *Scientific Reports*, 2015/01/27 2015, 5(1), 8052.
- [21] KO, K. Y., J.-G. SONG, Y. KIM, T. CHOI, et al. Improvement of Gas-Sensing Performance of Large-Area Tungsten Disulfide Nanosheets by Surface Functionalization. *ACS Nano*, 2016/10/25 2016, 10(10), 9287-9296.
- [22] SHARMA, S., S. SINGH, R. C. SINGH AND S. SHARMA Structural transformation and room temperature ammonia sensing properties of TiS₂ nanostructures. *SN Applied Sciences*, 04/11 2020, 2.
- [23] AKSOY, R., E. SELVI, R. KNUDSON AND Y. MA A high pressure x-ray diffraction study of titanium disulfide. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008/12/10 2008, 21(2), 025403.
- [24] SAKHUJA, N., R. K. JHA, R. CHAURASIYA, A. DIXIT, et al. 1T-Phase Titanium Disulfide Nanosheets for Sensing H₂S and O₂. *ACS Applied Nano Materials*, 2020/04/24 2020, 3(4), 3382-3394.
- [25] TAO, L., E. CINQUANTA, D. CHIAPPE, C. GRAZIANETTI, et al. Silicene field-effect transistors operating at room temperature. *Nature Nanotechnology*, 2015/03/01 2015, 10(3), 227-231.
- [26] ZHAO, J., H. LIU, Z. YU, R. QUHE, et al. Rise of silicene: A competitive 2D material. *Progress in Materials Science*, 2016/10/01/ 2016, 83, 24-151.
- [27] ABBAS, A. N., B. LIU, L. CHEN, Y. MA, et al. Black Phosphorus Gas Sensors. *ACS Nano*, 2015/05/26 2015, 9(5), 5618-5624.
- [28] CHO, S.-Y., Y. LEE, H.-J. KOH, H. JUNG, et al. Superior Chemical Sensing Performance of Black Phosphorus: Comparison with MoS₂ and Graphene. *Advanced Materials*, 2016, 28(32), 7020-7028.
- [29] WELEAREGAY, T., R. CALAVIA, R. IONESCU AND E. LLOBET Gas Sensing Approaches Based on WO₃ Nanowire-Back Gated Devices †. *Proceedings*, 08/09 2017, 1, 437.
- [30] ZHANG, J., J. TU, X.-H. XIA, X.-L. WANG, et al. Hydrothermally synthesized WO₃ nanowire arrays with highly improved electrochromic performance. *J. Mater. Chem.*, 03/22 2011, 21, 5492-5498.
- [31] PODILA, R., A. RAO, P. PUNEET, S. BHATTACHARYA, et al. *Two-dimensional Materials- Synthesis, Characterization and Potential Applications*. Edition ed., 2016. ISBN 978-953-51-2555-6.
- [32] GAO, E., S.-Z. LIN, Z. QIN, M. J. BUEHLER, et al. Mechanical exfoliation of two-dimensional materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2018/06/01/ 2018, 115, 248-262.
- [33] WANG, J., G. LI AND L. LI. Synthesis Strategies about 2D Materials. In *Two-dimensional Materials - Synthesis, Characterization and Potential Applications*. 2016.
- [34] FORSBERG, V., R. ZHANG, H. ANDERSSON, J. BÄCKSTRÖM, et al. Liquid exfoliation of layered materials in water for inkjet printing 07/01 2016, 60.

- [35] BONACCORSO, F. AND Z. SUN Solution processing of graphene, topological insulators and other 2d crystals for ultrafast photonics. *Optical Materials Express*, 2014/01/01 2014, 4(1), 63-78.
- [36] CAI, Z., B. LIU, X. ZOU AND H.-M. CHENG Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures. *Chemical Reviews*, 2018/07/11 2018, 118(13), 6091-6133.
- [37] AGO, H. CVD Growth of High-Quality Single-Layer Graphene. In K. MATSUMOTO ed. *Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes: Devices and Applications*. Tokyo: Springer Japan, 2015, p. 3-20.
- [38] KÖFFERLEIN, M. KLayout. [Version for 0.25.3. Munich: Matthias Köfferlein, 2018.
- [39] COIMBATORE BALRAM, K., D. A. WESTLY, M. I. DAVANCO, K. E. GRUTTER, et al. The Nanolithography Toolbox. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2016/10// 2016, 121, 464.
- [40] GABLECH, I., V. SVATOŠ, O. CAHA, A. DUBROKA, et al. Preparation of high-quality stress-free (001) aluminum nitride thin film using a dual Kaufman ion-beam source setup. *Thin Solid Films*, 2019/01/31/ 2019, 670, 105-112.
- [41] Image Reversal Photoresists, AZ 5214E, TI 09XR, TI 35E, TI 35ES, TI Plating, TI xLift, MicroChemicals GmbH. In.
- [42] BRODSKÝ, J. Charakterizace elektrických vlastností grafenu na MEMS strukturách. Bakalářská práce Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2019.
- [43] ZHANG, J., X. LIU, G. NERI AND N. PINNA Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors. *Advanced Materials*, 2016, 28(5), 795-831.

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

Zkratka	Anglický název	Překlad
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite	Vysoce orientovaný pyrolytický grafit
TMDC	Transition Metal Dichalcogenides	Dichalkogenidy přechodných kovů
FET	Field-effect Transistor	Tranzistor řízený elektrickým polem
MOS	Metal Oxide Semiconductor	Kov oxid polovodič
MOM	Metal Oxide Metal	Kov oxid kov
CNT	Carbon Nanotubes	Uhlíkové nanotrubičky
SWCNT	Single-walled Carbon Nanotubes	Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky
VOC	Volatile Organic Compounds	Těkavá organická látka
BAW	Bulk Acoustic Wave	Objemová akustická vlna
SAW	Surface Acoustic Wave	Povrchová akustická vlna
MO-NW	Metal Oxide Nanowires	Nanodrátka oxidů kovů
MEMS	Micro-Electro-Mechanical Systems	Mikro-elektro-mechanické systémy
TMDC	Transition Metal Dichalcogenides	Dichalkogenidy přechodných kovů
GO	Graphene Oxide	Grafen oxid
CVD	Chemical Vapor Deposition	Chemická depozice z plynné fáze
DWL	Direct Write Laser	Přímé zapisování laserem
MFC	Mass Flow Controller	Regulátor hmotnostního průtoku
SOI	Silicon On Insulator	Křemík na izolantu

Symbols:

Symbol	Název veličiny	Jednotky
C	Elektrická kapacita	F
ϵ_0	Permitivita vakua	F·m ⁻¹
ϵ_r	Relativní permitivita	F·m ⁻¹
d	Tloušťka dielektrika	m
A	Plocha elektrod	m ²