

Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

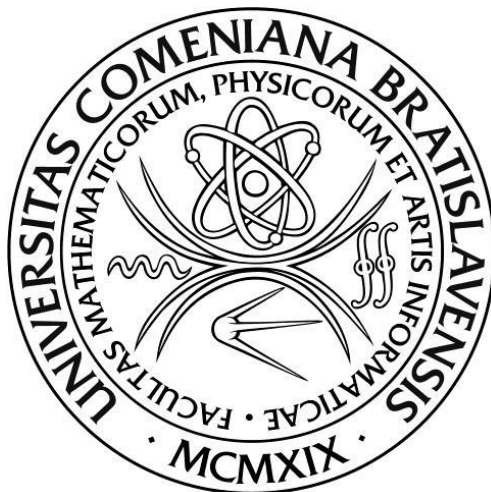
**Vývoj polovodičových senzorov plynov umožňujúcich odporové
prepínanie vyvolané cieľovým plynom**

Dizertačná práca

2020

Mgr. Marek Vidiš

Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



**Vývoj polovodičových senzorov plynov umožňujúcich
odporové prepínanie vyvolané cieľovým plynom**

Dizertačná práca

4.1.3. Fyzika kondenzovaných látok a akustika

Katedra experimentálnej fyziky

Školiteľ: doc. RNDr. Tomáš Plecenik, PhD.

Bratislava 2020

Mgr. Marek Vidiš



ZADANIE ZÁVEREČNEJ PRÁCE

Meno a priezvisko študenta: Mgr. Marek Vidiš
Študijný program: fyzika kondenzovaných látok a akustika (Jednoodborové štúdium, doktorandské III. st., denná forma)
Študijný odbor: fyzika
Typ záverečnej práce: dizertačná
Jazyk záverečnej práce: slovenský
Sekundárny jazyk: anglický

Názov: Vývoj polovodičových senzorov plynov umožňujúcich odporové prepínanie vyvolané cieľovým plynom
Development of semiconductor gas sensors capable of resistive switching induced by the target gas

Anotácia: Nedávno boli vyvinuté rôzne typy vysoko citlivých polovodičových senzorov plynov na báze oxidov kovov s kondenzátoru podobnou štruktúrou elektród. Rovnaký typ štruktúry je používaný aj v pamäťových bunkách využívajúcich jav odporového prepínania. V rámci tejto práce sa pokúsime skombinovať obe funkcionality do jednej súčiastky, ktorá by umožnila odporové prepínanie vyvolané cieľovým plynom. Navrhnutá súčiastka by tak priniesla dve nové funkcionality – pracovala by ako tyristoru podobný spínač spínaný zmenou koncentrácie cieľového plynu, a zároveň ako senzor plynov so vstavanou pamäťou, ktorý by umožňoval trvalé uchovanie informácie o predošlej dočasnej zmene koncentrácie cieľového plynu.

Cieľ: Hlavné ciele práce sú:
- vyvinúť kondenzátoru podobnú štruktúru Pt/TiO₂/Pt s úzkymi elektródami (pripravenú elektrónovou alebo optickou litografiou) a/alebo nanoporéznyimi elektródami umožňujúcu realizáciu odporového prepínania aj detekcie vodíka zároveň
- nájsť vhodný mechanizmus odporového prepínania a zodpovedajúce parametre formovacieho procesu, ktoré umožnia odporové prepínanie aj detekciu vodíka zároveň
- demonštrovať schopnosť súčiastky zmeniť svoj odporový stav zmenou koncentrácie vodíka

Kľúčové slová: odporové prepínanie, polovodičové senzory plynov

Školiteľ: doc. RNDr. Tomáš Plecenik, PhD.
Katedra: FMFI.KEF - Katedra experimentálnej fyziky
Vedúci katedry: prof. Dr. Štefan Matejčík, DrSc.

Spôsob sprístupnenia elektronickej verzie práce:
dočasne neprístupná, po uplynutí prípustná pre vlastnú VŠ

Dátum zadania: 30.01.2016

Dátum schválenia: 17.02.2016

prof. RNDr. Peter Kúš, DrSc.



Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

garant študijného programu

.....
š student

.....
školiteľ

Prehlásenie

Čestne prehlasujem, že uvedená práca je originálna a vypracoval som ju samostatne s použitím uvedenej literatúry.

Pod'akovanie

V prvom rade patrí moja veľká vďaka školiteľovi doc. RNDr. Tomášovi Plecenikovi, PhD. za odborné vedenie, trpezlivosť, ochotu a cenné rady. Svoju vďačnosť chcem vyjadriť aj doc. RNDr. Martinovi Moškovi DrSc. za plodné diskusie a cenné rady. Chcel by som sa tiež poďakovať kolegom z výskumnej skupiny, medzi ktorých osobitne patria Prof. RNDr. Andrej Plecenik, DrSc., doc. Dr. techn. RNDr. Tomáš Roch, RNDr. Branislav Grančič, PhD., Ing. Pavol Ďurina, PhD., Mgr. Ondrej Krško, PhD., Mgr. Serhii Volkov, Mgr. Mária Koscelanská, PhD., Mgr. Martin Truchlý, PhD., Mgr. Marek Pleva, PhD. a Milan Kubinec. V neposlednom rade sa chcem poďakovať mojej manželke Veronike a rodine za porozumenie a podporu počas písania práce.

Abstrakt

Vývoj polovodičových senzorov plynov umožňujúcich odporové prepínanie vyvolané cieľovým plynom

Autor: Mgr. Marek Vidiš

Školiteľ: doc. RNDr. Tomáš Plecenik, PhD.

Katedra experimentálnej fyziky, Fakulta Matematiky, Fyziky a Informatiky, Univerzita Komenského v Bratislave

Apríl 2020

Jav odporového prepínania je v súčasnosti predmetom intenzívneho výskumu, ktorého hnacím motorom je predovšetkým jeho potenciál v ďalšej generácii rýchlych energeticky nezávislých pamätí s veľkou hustotou integrácie a tiež v umelých synapsiách pre hardwarovú realizáciu neurónových sietí. Objavujú sa pri tom aj nové progresívne možnosti aplikácie. Jav sa typicky pozoruje v kondenzátore podobných pamäťových bunkách kov/oxid kovu/kov s vertikálnou geometriou elektród. Pozorovaný bol aj v TiO_2 tenkých vrstvách, ktoré sa využívajú v polovodičových senzorech vodíka, ktoré ale používajú planárnu geometriu elektród. Nedávno však bolo ukázané, že aj vertikálna geometria môže mať vynikajúce senzorké vlastnosti. Koexistencia oboch javov v jednej štruktúre tak otvára možnosti pre novú funkcionality. Umožňuje totiž konštrukciu senzora, ktorý dokáže trvale uchovať informáciu o predošlej zmene koncentrácie cieľového plynu. Uvedená funkcionality sa dosahuje zmenou odporového stavu senzora pri prekročení vopred nastavenej hraničnej koncentrácie, pričom aj pri jej návrate na pôvodnú hodnotu ostáva senzor v novom stave, ktorý nesie zapísanú informáciu o predošlej zmene. Predkladaná práca sa zaoberá štúdiom a realizáciou uvedenej funkcionality vo vertikálnej $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$ štruktúre s nanokryštalickou TiO_2 vrstvou citlivou na prítomnosť vodíka.

V teoretickej časti práce je popísaný jav odporového prepínania v oxidoch prechodných kovov s inertnými elektródami. Špeciálne sú diskutované kyslíkové vakancie a ich úloha v procese formovania a počas odporového prepínania. Načrtnuté sú aj možné mechanizmy bipolárneho odporového prepínania. Ďalej je stručne popísaný mechanizmus detekcie redukčných plynov s dôrazom na vodík a porézne vrstvy a tiež sú zhrnuté základné štruktúrne a elektrické vlastnosti TiO_2 . V závere teoretickej časti je vysvetlený princíp senzora s novou funkcionality, ktorá umožňuje aby bolo odporové prepnutie vyvolané cieľovým plynom.

Experimentálna časť začína popisom prípravy a charakterizácie používaných Pt/TiO₂/Pt štruktúr. Nasleduje skúmanie koexistencie bipolárneho odporového prepínania a detekcie vodíka v tej istej štruktúre. Hľadajú sa parametre procesu formovania a režim odporového prepínania, ktoré čo najviac zachovajú senzorické vlastnosti. Dôraz je kladený na spôsob obmedzenia prúdu a skúma sa priebeh procesu formovania a odporového prepínania pri použití prúdové zdroja. Za účelom zlepšenia senzorických vlastností boli tiež použité rôzne vertikálne geometrie elektród, ktoré sa líšili šírkou vrchnej elektródy. V ďalšej časti práce sú demonštrované odporové prepnutia do stavu s nízkym odporom vyvolané poklesom koncentrácie vodíka. Experimentálne pozorované odporové prepnutia prebiehajú v súlade s teoretickým popisom a ukazujú, že konštrukcia senzora s novou funkcionalitou je prakticky uskutočniteľná. Odporové prepnutie vyvolané poklesom koncentrácie vodíka z 1% na 0% bolo pozorované pri 100 °C aj pri izbovej teplote. Nízka pracovná teplota pritom umožňuje znížiť spotrebu energie finálnej súčiastky. Funkcionalita senzora bola potvrdená aj v prostredí so zvýšenou relatívnou vlhkosťou na hodnoty 32 a 52 %, ktoré sú blízko k reálnym podmienkam. Na záver je diskutovaný spojitý charakter odporového prepínania, ktorý je potenciálne možné využiť na konštrukciu senzora s pamäťou pracujúceho v analógovom režime.

Kľúčové slová: odporové prepínanie, polovodičové senzory plynov

Abstract

Development of semiconductor gas sensors capable of resistive switching induced by the target gas

Author: Mgr. Marek Vidiš

Supervisor: doc. RNDr. Tomáš Plecenik, PhD.

Department of Experimental Physics, Faculty of Mathematics, Physics and Informatics,
Comenius University in Bratislava

April 2020

Motivated by its potential in new generation of fast, densely integrated memories and artificial neuron synapses, the resistive switching phenomenon is currently being intensively studied. In addition to this, there are many progressive possibilities of utilization of this phenomenon, which are yet to be developed. The phenomenon is typically observed in capacitor-like metal/metal oxide/metal structure with vertical electrode geometry. It was observed also in TiO_2 thin layers, which are used in semiconductor gas sensors. Although a planar electrode geometry is typically utilized in this case, it has been shown recently that also sensors with the vertical electrode geometry may exhibit an outstanding sensing performance. The coexistence of both effects in the same structure thus makes novel functionalities viable. In particular, it allows for a sensor design, in which the sensor is capable of preserving information of a target gas concentration change, which happened in the past. Such functionality is achieved via change of the resistance state when a selected threshold concentration is reached. The new resistance state, which carries the information about the previous concentration change, is maintained even when the original target gas concentration is restored. The present thesis is devoted to the development of the suggested functionality in a vertical $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$ structure with a nanocrystalline TiO_2 layer sensitive to the presence of hydrogen gas.

In the theoretical part of the thesis, the resistive switching in transition metal oxides with inert electrodes is described. Special attention is paid to the role of oxygen vacancies in the forming process and resistive switching. Several possible mechanisms of the bipolar resistive switching are further described. In the next part, the basic principles of semiconductor gas sensors of reducing gases are briefly elucidated, with the focus on hydrogen and porous films. The basic structural and electrical properties of TiO_2 are

summarized as well. Finally, the theoretical principle of the sensor with a novel functionality, which allows for a resistive switching induced by a target gas, is explained.

The experimental part starts by a description of preparation and characterization of the studied Pt/TiO₂/Pt structures. Subsequently, the coexistence of both the bipolar resistance switching and hydrogen gas sensing in the same structure is examined. Different forming process parameter and resistive switching modes are investigated with the aim to maintain the sensing performance. Special attention is devoted to the current compliance. In particular, an impact of a current source utilization on the forming process and subsequent resistive switching is examined. In order to improve the sensing performance, two types of vertical electrode geometries with different top electrode width were used. In the next part, several demonstrations of a resistive switch to the low resistance state induced by a hydrogen gas concentration decrease are presented. The experimentally observed resistive switches perform in accordance with the theoretical description and demonstrate that the sensor design with suggested functionality is feasible. The resistive switch induced by the decrease of hydrogen gas concentration from 1% to 0% was observed at 100 °C as well as at room temperature. A low operating temperature allows for reducing the power consumption of a final device. The functionality was confirmed also in the environment with an elevated relative humidity of 32 and 52 %, which is close to real ambient air conditions. Finally, a continuous resistive switching is discussed, as it might allow for a sensor with memory operating in an analog regime.

Key words: resistive switching, semiconductor gas sensors

Obsah

1.	Úvod.....	1
1.1.	Súčasný stav vývoja	4
1.2.	Ciele dizertačnej práce	6
2.	Teoretická časť	7
2.1.	Jav odporového prepínania.....	7
2.1.1.	Úvod do odporového prepínania.....	7
2.1.2.	Klasifikácia odporového prepínania	9
2.2.	Mechanizmus odporového prepínania v oxidoch kovov.....	11
2.2.1.	Kyslíkové vakancie	11
2.2.2.	Experimentálne dôkazy migrácie kyslíkových vakancií.....	12
2.2.3.	Mikroskopický pôvod migrácie kyslíkových vakancií	14
2.2.4.	Proces formovania	16
2.2.5.	Fluktuácie a stochastický charakter odporového prepínania	19
2.3.	Mechanizmus bipolárneho odporového prepínania	20
2.3.1.	Formovanie virtuálnej katódy	21
2.3.2.	Modulácia Schottkyho bariéry	21
2.3.3.	Záchyt elektrónov	22
2.4.	Senzory plynov na báze polovodivých oxidov kovov	24
2.4.1.	Adsorpcia na povrchu	25
2.4.2.	Chemické reakcie na povrchu	26
2.4.3.	Vplyv redukčného plynu.....	28
2.4.4.	Zahnutie pásov, ochudobnená oblasť a pokles vodivosti	28
2.5.	Vodivostný model pre poréznu vrstvu	31
2.5.1.	Termoemisný prúd	32
2.5.2.	Driftový a difúzny prúd	32

2.5.3.	Veľké zrná.....	33
2.5.4.	Malé zrná	34
2.5.5.	Pohyblivosť	36
2.6.	Vlastnosti oxidu titaničitého (TiO ₂)	37
2.6.1.	Štruktúra.....	37
2.6.2.	Defekty.....	39
2.6.3.	Magnéliho fázy	40
2.6.4.	Elektrické a optické vlastnosti	40
2.7.	Senzor umožňujúci odporové prepínanie vyvolané cieľovým plynom.....	43
2.7.1.	Úvod do teórie a pracovný princíp.....	43
2.7.2.	Predpoklady pre spoľahlivú činnosť	45
3.	Experimentálna časť	48
3.1.	Príprava vzoriek	48
3.1.1.	Substráty a čistenie	48
3.1.2.	Magnetronové naprašovanie	48
3.1.3.	Optická litografia	50
3.1.4.	Žihanie	51
3.2.	Analytické metódy	51
3.2.1.	Röntgenová difrakčná analýza	52
3.2.2.	Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia.....	52
3.2.3.	Rastrovacia elektrónová mikroskopia.....	53
3.2.4.	Atomárna silová mikroskopia	53
3.2.5.	Meranie elektrických transportných vlastností	53
3.3.	Charakterizácia použitých TiO ₂ vrstiev	55
3.3.1.	Kryštalická štruktúra	55
3.3.2.	Chemické zloženie TiO ₂ vrstvy a vlastnosti rozhrania Pt/TiO ₂	57
3.4.	Senzory so skríženými elektródami	58

3.4.1.	Odozva senzora na prítomnosť vodíka	60
3.4.2.	Formovanie a odporové prepínanie zdrojom napätia.....	60
3.4.3.	Formovanie a odporové prepínanie zdrojom prúdu.....	65
3.5.	Senzory s hranovou elektródou	67
3.5.1.	Transportné merania senzora K15-T1-s7.....	68
3.5.2.	Diskusia k transportu prúdu medzi zrnami	75
3.5.3.	Diskusia k mechanizmu odporového prepínania	77
3.5.4.	Odporové prepínanie v prítomnosti vodíka	79
3.5.5.	Odozva sformovaného senzora	82
3.5.6.	Spojité a skokový charakter procesu set.....	83
3.6.	Odporové prepnutie do stavu LRS indukované poklesom koncentrácie vodíka ..	85
3.6.1.	Demonštrácia pri teplote 100 °C.....	85
3.6.2.	Demonštrácia pri teplote 100 °C a zvýšenej vlhkosti	89
3.6.3.	Demonštrácia pri izbovej teplote	91
3.6.4.	Demonštrácia pri izbovej teplote a zvýšenej vlhkosti.....	92
3.6.5.	Demonštrácia v prípade spojitého procesu set.....	94
4.	Záver	96
	Zoznam publikácií	98
	Referencie	100

1. Úvod

Objav tranzistorového javu roku 1947 v Bellových laboratóriách umožnil búrlivú revolúciu v informačnom priemysle. Optimalizáciou a zavádzaním nových technológií sa podľa Moorovho zákona zdvojnásoboval počet tranzistorov na jednom čipe približne každých 18 mesiacov. V novom tisícročí sa očakával koniec jeho platnosti, Moorov zákon však približne ostal v platnosti až do súčasnosti. Z fyzikálnych dôvodov tento trend raz musí skončiť a technologický pokrok vo výpočtovom výkone len zmenšovaním rozmerov už nebude možný. Prechod k nanorozmerom totiž spôsobuje zásadnú zmenu podmienok, zvyšuje sa intenzita elektrického poľa a mezoskopické fyzikálne javy, ktoré doteraz nebolo potrebné uvažovať, začínajú hrať dôležitú úlohu. Typickým príkladom je pamäťová bunka typu FLASH, ktorá uchováva informáciu vo forme náboja uväzneného na hradle s plávajúcim potenciálom. Pre zachovanie pamäťovej schopnosti nesmie byť zvodový prúd izolačnej vrstvy plávajúceho hradla nadmerne vysoký. Pri zmenšovaní buniek do nanorozmerov sa však tunelový prúd, ktorý s klesajúcou hrúbkou izolačnej vrstvy rastie exponenciálne, už nedá zanedbať a zavádzaním nových materiálov nie je možné tento efekt výrazne potlačiť. Škálovanie masovo používaných polovodičových komponentov teda v súčasnosti čelí fundamentálnym fyzikálnym limitom a optimalizáciou stávajúcej technológie nebude možné tento trend zvrátiť. Východisko z tejto situácie môže spočívať v odklone od klasickej von Neumannovej architektúry a v alternatívnych prístupoch akým je napríklad prírodou inšpirovaná neurónová sieť [1]. Jedným z kľúčových komponentov takejto siete sa môže stať memristor, ktorého existenciu v roku 1971 teoreticky predpovedal L. Chua a v roku 2008 bola jeho existencia ukázaná v laboratóriách Hewlett-Packard na štruktúre Pt/TiO₂/Pt [2]. Memristor mení svoju vodivosť v závislosti od prejdeho náboja, novonadobudnutý stav si zachováva aj bez spotreby energie a manifestuje sa hysteréznou volt-ampérovou charakteristikou prechádzajúcou počiatkom.

Podobné efekty boli známe už dlho predtým, keď boli pri skúmaní tenkých oxidových vrstiev vplyvom vysokého elektrického poľa pozorované reverzibilné zmeny vodivosti, ktoré sa prejavovali práve hysteréznou charakteristikou. Za jednu z prvých prác na túto tému sa považuje článok z roku 1962, v ktorom Hickmott skúmal transportné vlastnosti oxidových vrstiev pripravených anodickou oxidáciou [3]. Na štruktúre kov-izolant-kov (MIM), konkrétne Al/Al₂O₃/Al, pozoroval po prvý krát hysteréznu voltampérovú charakteristiku a záporný diferenciálny odpor. Neskôr bolo podobné správanie pozorované v širokej palete materiálov: v oxidoch (najmä oxidy prechodných

kovov), nitridoch, chalkogenidoch, organických materiáloch a výsledky výskumu boli komplexne zhrnuté autormi ako sú Dearnaley [4], Oxley [5] a Pagnia [6]. Jav sa označoval termínom prepínanie a rozlišovali sa dva prípady podľa pamäťovej schopnosti. Ak si štruktúra zachovávala svoj odporový stav aj po odstránení napätia a pracovala ako energeticky nezávislá pamäť („nonvolatile memory“, NVM) bol jav označovaný ako „memory switching“. Ak od istého kritického napätia štruktúra zmenila svoj odporový stav ale po vypnutí napájania sa odpor vrátil na pôvodnú hodnotu, bol jav označovaný ako „threshold switching“. Presný mechanizmus zodpovedný za vratnú zmenu vodivosti oxidových štruktúr známy nebol, avšak už vtedy experimentálne údaje nasvedčovali delenie na filamentárny a homogénny model. Materiálovo boli štruktúry nekompatibilné s kremíkovou technológiou a v danej dobe navyše chýbala motivácia pre priamu aplikáciu javu. Experimentálne skúmanie teda ustúpilo do úzadia, aby sa v 20. storočí obnovilo vďaka prácam experimentálnych skupín vedených autormi ako sú Asamitsu [7], Kozicky [8] alebo Beck [9]. Zaužíval sa názov odporové prepínanie, ktorý vystihoval podstatu cyklickej zmeny elektrickej vodivosti štruktúr. Spúšťacím impulzom a hnacou silou opätovného výskumu bola vznikajúca potreba rýchlych, energeticky nezávislých pamätí, ktoré by bolo možné škálovať do menších rozmerov. Dnes je pojem odporové prepínanie („resistive switching“, RS) spojený s procesmi, pri ktorých dochádza k zmene elektrického odporu štruktúry v dôsledku naloženého napätia a nachádza nové uplatnenie aj za hranicami pamäťových zariadení. Veľmi progresívnym uplatnením tohto javu sa zdajú byť umelé neurónové siete, kde by memristor simuloval synapsie medzi jednotlivými neurónmi.

Tenké vrstvy oxidov prechodných kovov sú používané aj ako citlivý materiál v polovodičových chemorezistívnych senzoch plynov, pretože ich vodivosť sa výrazne mení v prítomnosti redukčných a oxidačných plynov. Polovodičové senzory majú radu výhod ako napríklad vysokú citlivosť, dlhodobú stabilitu, nízke výrobné náklady, bezúdržbovú prevádzku a široké možnosti aplikácie. Ich použitie začalo už v 60. rokoch 20. storočia, kedy si Naoyoshi Taguchi nechal patentovať ich princíp a vznikli senzory označované ako TGS („Taguchi Gas Sensor“) [10]. Komerčne úspešné bolo aj využitie polovodičových senzorov, označovaných ako lambda sondy, na monitorovanie parciálneho tlaku kyslíka vo výfukových plynch spaľovacích motorov.

V súčasnosti sú už polovodičové senzory komerčne dostupné pre detekciu širokej škály plynov pre použitie napríklad v priemysle. Nezastupiteľné uplatnenie v poslednej dobe nachádzajú aj pri monitorovaní koncentrácie vodíka v oblasti obnoviteľných zdrojov energií. Obnoviteľné zdroje sú považované za budúcnosť udržateľného energetického

hospodárstva a vo svete sa im venuje čoraz viac pozornosti. Ich spoločným problémom je kolísavý výkon, spôsob uchovania získanej energie a tiež jej distribúcia na veľké vzdialenosti. Do popredia sa preto dostáva myšlienka vodíkového hospodárstva. Na trend zareagovali viaceré automobilky a v súčasnosti je na trhu niekoľko modelov áut poháňaných výlučne vodíkovými palivovými článkami. Veľkou nevýhodou vodíka je však jeho výbušnosť v zmesi so vzduchom v širokom rozsahu koncentrácií, malá molekula navyše umožňuje ľahký únik plynu cez netesnosti. Jeho nepretržitá a spoľahlivá detekcia je preto veľmi žiadaná.

Okrem slabej selektivity je jedna z ich mála nevýhod polovodičových senzorov vysoká pracovná teplota. Pre dosiahnutie optimálneho výkonu a krátkych reakčných časov je totiž nutné vyhrievať senzorickú vrstvu na pracovnú teplotu, spravidla 200 až 300 °C, čo zvyšuje spotrebu energie a v niektorých prípadoch obmedzuje použitie vo výbušných prostrediach. Hľadá sa preto spôsob ako pripraviť senzor, ktorý by mal vynikajúce parametre už pri izbovej teplote. Typický chemorezistívny senzor pozostáva z kompaktnej alebo poréznej detekčnej vrstvy, na ktorej sú pripravené interdigitálne elektródy s typickými rozmermi niekoľko mikrometrov až milimetrov. S rozmachom pokročilých nanotechnológií sa aj v oblasti senzorov v poslednom čase začali skúmať efekty spojené so zmenšovania rozmerov a zmenou geometrického usporiadania elektród. S prechodom k nanorozmerom sa výrazne menia transportné vlastnosti a objavujú sa nové fyzikálne javy, ktoré môžu mať významný vplyv na transportné a senzorické vlastnosti. Aj v dlhodobom prebádanej oblasti polovodičových senzorov sa tak objavujú nové práce, ktoré využívajú nanorúrky, nanodrôty, rôzne typy 2D materiálov alebo neštandardné usporiadania elektród.

Pozorovanie odporového prepínania v rovnakých materiáloch, ktoré sa používajú aj pre detekciu plynov implikuje jeho ďalšie progresívne aplikácie. Táto možnosť je motiváciou a zároveň aj predmetom predkladanej práce. Potenciálna koexistencia oboch javov súčasne na jednej štruktúre totiž vedie na novú funkcionálnu. Umožňuje napríklad konštrukciu senzora, ktorý sa prepne do nového odporového stavu v dôsledku zmeny koncentrácie cieľového plynu. Daná funkcionálna umožňuje uchovať informáciu o predošlej dočasnej zmene koncentrácie a to bez použitia akejkoľvek prídavnej elektroniky, ktorá by zvyšovala spotrebu energie, ako aj objem a zložitosť výslednej súčiastky. Senzor tak okrem detekčnej schopnosti získava aj pamäťovú funkciu. Zachová sa pritom maximálne jednoduchá konštrukcia súčiastky pozostávajúca iba z kondenzátoru podobnej MIM štruktúry, ktorú je možné škálovať až do niekoľkých nanometrov.

1.1. Súčasný stav vývoja

Výskum a vývoj odporového prepínania sa v súčasnosti sústreďí na praktické aplikácie javu a teoretické objasnenie procesov prebiehajúcich počas zmeny odporového stavu. Intenzívne sa skúma mikroskopický mechanizmus prepínania a procesu formovania [11][12]. Pomocou transmisného elektrónového mikroskopu pozoroval Kwon et al. [13] v štruktúre Pt/TiO₂/Pt vytvorenie filamentu, ktorý bol tvorený Magnéliho fázou. Veľká pozornosť sa venuje procesu formovania, ktorý výrazne vplýva na parametre následného odporového prepínania [14]. Typický je tiež veľký rozptyl a náhodná distribúcia parametrov. Systematickému štúdiu javu zo štatistického hľadiska sa venoval Lee et al. v práci [15]. Veľmi tenká oxidová vrstva [16] alebo jej rozdelenie na redukovanú a veľmi tenkú izolujúcu časť [11] vedie na elimináciu procesu formovania, čo môže výrazne zlepšiť rozptyl parametrov. Masívnejšej adopcii v komerčnej sfére bránia niektoré aspekty, ako napríklad nízka reprodukovateľnosť a spoľahlivosť, ktoré určujú aj potenciálnu oblasť aplikácií, čomu sa venoval Yang et al. v práci [17].

Jedna z hlavných aplikácií javu môže nastať v novej generácii rýchlych, energeticky nezávislých pamätí s veľkou hustotou integrácie. Už v roku 2008, krátko po publikovaní článku o objavení memristora v laboratóriách Hewlett Packard [2], spoločnosť oznámila vytvorenie prototypu pamäťových obvodov s hustotou integrácie 100 Gb/cm². Významná prednosť komponentov vyžívajúcich odporové prepínanie je pritom v jednoduchej škálovateľnosti až do nanorozmerov. Skupina Pi et al. pripravila pamäťové polia s veľkosťou jednej bunky 2×2 nm², ktoré s hustotou integrácie 0.7 Tb/cm² konkurujú súčasným najmodernejším niekoľko úrovňovým NAND flash hradlám v 3D usporiadaní [18]. Experimentálny výskum rýchlo zareagoval na aktuálne trendy a Lin et al. v práci [19] demonštroval odporové prepínanie na flexibilných substrátoch. Okrem energeticky nezávislých pamätí sa však aplikácia tohto javu očakáva aj v iných sférach.

V poslednej dobe sa do popredia dostávajú nové spôsoby spracovania informácií pomocou neurónových sietí inšpirované architektúrou ľudského mozgu, v ktorých bude mať jav odporového prepínania nezastupiteľnú úlohu [20][21]. Základnou úlohou neurónu je zbierať analógový vstupný signál zo synapsií a pri dosiahnutí kritickej hodnoty vyslať signál na výstup. V súčasnosti používaná softvérová emulácia neurónov neumožňuje priblížiť sa počtom neurónov k ľudskému mozgu. Štandardná hardvérová realizácia neurónov je hustotou a spotrebou energie rovnako neporovnateľná so živými systémami, keďže pre jeden neurón je potrebných niekoľko stoviek CMOS prvkov [22]. Memristor

realizovaný jednoduchou MIM štruktúrou je naopak ideálnym kandidátom. Pomocou hybridných synapsií pozostávajúcich z jedného tranzistoru a bunky odporového prepínania (1T1R) bol v matici neurónov s rozmerom 4x4 pozorovaný nezávislý proces učenia vzorov [23]. Umelú neurónovú sieť postavenú výlučne na difúzných memristoroch založených na SiO₂ vrstvách dopovaných atómami Ag prezentoval Wang et al. v práci [22]. Pre urýchlenie vývoja a nasadenie technológie do praxe však bude potrebné vyriešiť niektoré otázky, ako napríklad škálovania a adresovanie buniek pri veľkej hustote integrácie alebo širokú distribúciu parametrov prepínania od štruktúry k štruktúre aj medzi jednotlivými prepínacími cyklami [24].

Jav odporového prepínania však nachádza progresívne uplatnenia aj v iných oblastiach. Jiang et al. v práci [25] ukázal, že stochastický charakter, ktorý je inherentnou vlastnosťou odporového prepínania, môže byť v niektorých aplikáciách dokonca prospešný a využil ho v hardvérovej konštrukcii skutočne náhodného generátora čísel, ktorý môže nájsť uplatnenie v rýchlo rastúcom segmente IoT („Internet of Things“). Ďalšie neštandardné využitie našiel jav odporového prepínania pri štúdiu supravodivých vlastností pomocou hrotovej andrejevovskej spektroskopie. V prácach [26][27] bolo ukázané, že filament vytvorený v procese formovania môže byť použitý pre vytvorenie lokálneho hrotového kontaktu kov-supravodič s priemerom iba niekoľko nanometrov.

V oblasti polovodičových senzorov plynov sa experimentálne bádanie sústreďuje na zníženie pracovnej teploty a použitie nových typov 2D materiálov, ako sú nanotrúbky alebo nanodrôty, kde prebieha rozsiahly výskum [28][29]. V štandardných senzoroch sa ako senzorické materiály najčastejšie používajú porézne vrstvy SnO₂, ZnO, WO₃, NiO alebo TiO₂. Vo všeobecnosti má mikroskopická štruktúra vrstvy výrazný vplyv na citlivosť senzora [30]. Výhoda poréznych vrstiev je pritom vo veľkom pomere povrchu k objemu a rýchlej difúzii plynov, ktorá bola v prípade SnO₂ študovaná v [31]. Dopovanie citlivej vrstvy rôznymi prvkami môže mať pozitívny vplyv na selektivitu a odozvu senzora, pričom sa používajú najmä kovy s katalytickými účinkami [32][33]. Inou cestou, ako sa priblížiť k senzorom pracujúcim už pri izbovej teplote sa ukazuje zmena geometrie a zmenšovanie rozmeru elektród až do nanometrovej oblasti. V práci [34] bolo ukázané, že zlepšenie senzorických vlastností je možné dosiahnuť aj prechodom k vertikálnej štruktúre a zúžením elektród. Vzďialenosť elektród je v tomto usporiadaní rovná hrúbke TiO₂ vrstvy (30 nm), čím sa dosiahla veľká intenzita elektrického poľa. Spolu s difúznym profilom vodíka pod vrchnou elektródou so šírkou ~100 nm to viedlo na zmenu vodivostného mechanizmu, čím prudko klesol odpor štruktúry v prítomnosti 1% H₂. To sa prejavilo

výrazným nárastom odozvy, ktorá bola pozorovaná aj pri izbovej teplote. Na uvedené výsledky nadviazal Li et al. v práci [35], kde porovnával odozvu senzora s vertikálnou štruktúrou v závislosti od hrúbky TiO_2 vrstvy. Ukázalo sa, že so zmenšením hrúbky vrstvy narastá odozva a skracuje sa reakčný čas senzora. Okrem toho bola pozorovaná kvalitatívna zmena R-T charakteristík pre tenké vrstvy s hrúbkou menej ako 50 nm, ktoré mali v prítomnosti vodíka nemonotónny priebeh s plytkým minimom pri teplote približne 110 °C. Okrem zníženia pracovnej teploty môže zmena geometrie elektród viesť aj k lepšej selektivitě senzora [36].

V rovnakej vertikálnej geometrii elektród sa pritom v tenkých oxidových vrstvách pozoruje aj jav odporového prepínania. Aj keď bolo štúdium oboch javov dlhodobo nezávislé, v súčasnosti sa už objavujú prvé práce, ktoré vyžívajú ich koexistenciu. Zhang v práci [37] napríklad využil odporové prepínanie v nanodrôtoch ZnO na zlepšenie selektivity a skráteniu reakčných časov. V predkladanej práci je preskúmaná koexistencia odporového prepínania a detekcie vodíka na vertikálnych štruktúrach Pt/ TiO_2 /Pt, pričom bola demonštrovaná schopnosť senzora zmeniť svoj odporový stav v dôsledku poklesu koncentrácie vodíka.

1.2. Ciele dizertačnej práce

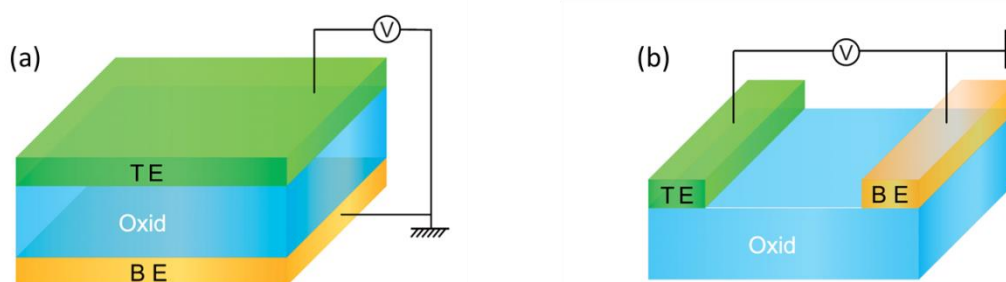
- Vyvinúť kondenzátoru podobnú štruktúru Pt/ TiO_2 /Pt s úzkymi elektródami (pripravenú elektrónovou alebo optickou litografiou) a/alebo nanoporéznymi elektródami umožňujúcu realizáciu odporového prepínania aj detekcie vodíka zároveň.
- Nájsť vhodný mechanizmus odporového prepínania a zodpovedajúce parametre formovacieho procesu, ktoré umožnia odporové prepínanie aj detekciu vodíka zároveň.
- Demonštrovať schopnosť súčiastky zmeniť svoj odporový stav zmenou koncentrácie vodíka.

2. Teoretická časť

2.1. Jav odporového prepínania

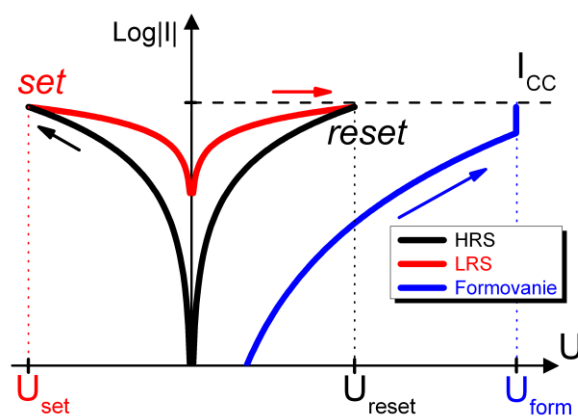
2.1.1. Úvod do odporového prepínania

Typické zariadenie pre odporové prepínanie má dva vývody a pozostáva z dielektrického materiálu, obvykle vo forme tenkej vrstvy a elektród. Odporové prepínanie bolo pozorované v širokej palete materiálov, v práci sa však budeme venovať oxidom prechodných kovov, ktoré majú spoločné vlastnosti kľúčové pre mechanizmus odporového prepínania. Na prípravu štruktúr sa používajú rôzne geometrické usporiadania elektród, pričom možno rozlíšiť dve najčastejšie usporiadania, ktoré budeme označovať ako planárna a vertikálna štruktúra. Vertikálna štruktúra, zobrazená na obr. 1(a), sa usporiadaním podobá kondenzátoru, kde niekoľko jednotiek až desiatok nanometrov tenká vrstva dielektrika je umiestnená medzi vrchnú elektródu (TE) a spodnú elektródu (BE). Aby nastali efekty zodpovedné za odporové prepínanie, musí byť na dielektrickú vrstvu naložené vysoké elektrické pole, typicky 10 % z prieražnej hodnoty, ktorá typicky dosahuje hodnoty 10 až 100 MV/m. Výhodou vertikálnej štruktúry je pomerne nízke pracovné napätie a tiež jednoduchá príprava. Planárna štruktúra na obr. 1(b) používa usporiadanie elektród v jednej rovine, pričom prúd tečie cez dielektrickú vrstvu laterálne a tvar elektród má výrazný vplyv na maximálnu intenzitu elektrického poľa. Aby bolo možné pracovať pri nízkom napätí, musí byť vzdialenosť elektród v submikrometrovej oblasti, čo kladie zvýšené nároky na prípravu elektród, napr. použitie pokročilej litografie. Vrstva dielektrika, kde dochádza k zmenám, však v tomto usporiadaní nie je prekrytá elektródou. Je teda dostupnejšia pre diagnostické metódy a prednosti planárnej štruktúry sa uplatňujú najmä pri experimentálnom skúmaní procesov odporového prepínania.



Obr. 1 Geometrické usporiadanie oxidovej vrstvy a elektród v (a) vertikálnej, (b) planárnej štruktúre. Prebrané z [15].

Na obr. 2 je zobrazená volt-ampérová (I-V) charakteristika typická pre tzv. bipolárne odporové prepínanie v smere cF8 (viac v kap. 2.1.2), na ktorej popíšeme jav odporového prepínania a zadefinujeme veličiny a termíny používané v nasledovnom texte. Modrá krivka na obr. 2 zodpovedá prvotnému meraniu pripravenej štruktúry. Energetická medzera oxidov (typicky 1 až 4 eV) je veľká v porovnaní s tepelnými excitáciami pri izbovej teplote (~ 25 meV) a preto, ak je chemické zloženie blízke stechiometrickému, má pripravená štruktúra zo začiatku veľký elektrický odpor. Po naložení dostatočne vysokého napätia však dochádza k náhlemu nárastu prúdu a odpor štruktúry klesá aj o niekoľko rádov. Tento dej sa označuje ako formovací proces a napätie, pri ktorom dôjde k sformovaniu budeme označovať ako U_{form} . Aby nedošlo k úplnému dielektrickému prerazu, je potrebné limitovať maximálny prúd pomocou prúdového obmedzenia („current compliance“, CC). Následne je možné zmenou priloženého napätia cyklicky prepínať medzi stavom vysokého odporu („high resistance state“, HRS) a stavom nízkeho odporu („low resistance state“, LRS). Uvažujme teraz štruktúru v stave HRS (čierna krivka). Pri zvyšovaní napätia v smere čiernej šípky dochádza po dosiahnutí hodnoty U_{set} k procesu *set* a štruktúra prechádza do stavu LRS (červená krivka) s odporom R_{LRS} . Ak teraz zvýšime napätie v smere červenej šípky na hodnotu U_{reset} , dôjde k procesu *reset* a štruktúra prejde späť do stavu HRS s odporom R_{HRS} . Je dôležité uviesť, že procesy *set* a *reset* môžu prebiehať skokovo ale aj postupne. Podobne ako počas formovania aj v procese *set* sa niekedy používa prúdové obmedzenie. Odporové stavy HRS a LRS sú metastabilné a štruktúra ostáva v jednom z nich aj po odstránení napätia, pričom procesy *set* a *reset* je možné mnoho krát opakovať. Napriek tomu, že R_{HRS} a R_{LRS} vykazujú určitú mieru náhodných fluktuácií, relatívna zmena je dobre definovaná, a veľkosť odporu je možné použiť na reprezentáciu binárnej hodnoty v energeticky nezávislých pamätiach („non-volatile memory“).

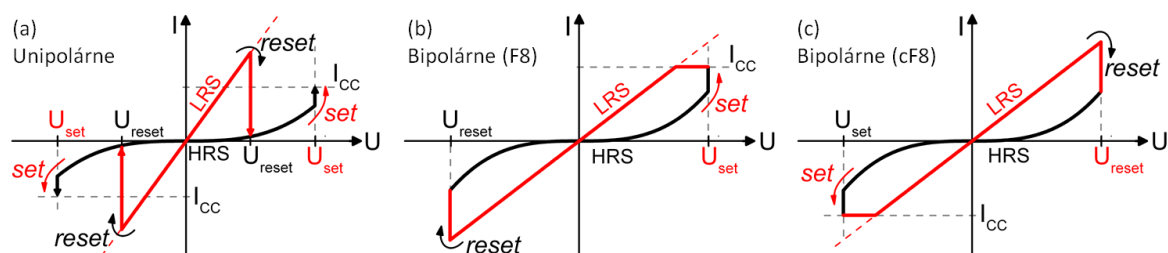


Obr. 2 Typická volt-ampérová charakteristika bipolárneho odporového prepínania.

2.1.2. Klasifikácia odporového prepínania

Podľa polaritu, pri ktorej dochádza k zmene odporových stavov, možno jav odporového prepínania rozdeliť do dvoch hlavných kategórií: na unipolárne odporové prepínanie (URS), ak obe prahové napätia U_{set} a U_{reset} majú rovnakú polaritu, a na bipolárne odporové prepínanie (BRS), ak prahové napätia majú navzájom opačnú polaritu, teda ak napr. proces *set* prebieha v kladnej polarite, proces *reset* bude prebiehať v zápornej polarite a na dokončenie cyklu sú potrebné obe polarity. V nasledujúcom texte pri popise javu vynechávame prívlastok „odporové“ a predpokladáme uzemnenú spodnú elektródu a napätie privádzané na vrchnú elektródu (ako na obr. 1(a)), pre $U > 0$ sa teda vrchná elektróda stáva anódou.

Ako prvý rozoberieme princíp unipolárneho prepínania, ktoré bolo pozorované v binárnych oxidoch kovov, napr. v TiO_x [38], NiO [39], Nb_2O_5 [40], CuO_x [41], FeO_x [42] a jeho I-V charakteristika je načrtnutá na obr. 3(a). Pripravené štruktúry sa obvykle nachádzajú v stave s veľmi vysokým odporom a pred samotným prepínaním musí prebehnúť formovací proces. Po naložení napätia U_{form} dochádza k dielektrickému prierazu a štruktúra oxidovej vrstvy sa lokálne zmení. V priestore medzi elektródami sa vytvorí vodivá oblasť s filamentárnym charakterom, ktorá prechádza naprieč celou oxidovou vrstvou, vodivo spája obe kovové elektródy a budeme ju označovať ako vodivý filament. Štruktúra sa vtedy nachádza v stave LRS, vykazuje metalický charakter vodivosti (odpor rastie s teplotou) a lineárnu I-V charakteristiku. V procese formovania zohráva dôležitú úlohu prúdové obmedzenie, ktorého amplitúda má vplyv na hodnotu R_{LRS} a určuje aj veľkosť prúdu potrebného v procese *reset*. Pre prechod do stavu HRS sa prúdové obmedzenie deaktivuje a napätie sa z nulovej hodnoty zvyšuje až po dosiahnutie hodnoty U_{reset} , kedy sa vodivý filament v mieste s najmenšou vodivosťou v dôsledku lokálneho Joulovho ohrevu tepelne rozruší. Elektródy už nie sú viac vodivo spojené a štruktúra



Obr. 3 Klasifikácia odporového prepínania podľa polaritu a schematické I-V charakteristiky pre (a) URS, (b) BRS – F8 („figure of eight“) a (c) BRS – cF8 („counter figure of eight“).

prechádza do stavu HRS. Je dôležité zdôrazniť, že veľká časť vodivého filamentu nie je v procese *reset* ovplyvnená a ostáva prítomná vo vrstve po celý čas. Pre prepnutie späť do stavu LRS sa pri aktivovanom prúdovom obmedzení naloží napätie U_{set} a vodivý filament sa obnoví. Vodivý filament zaberá len malú časť objemu oxidovej vrstvy a celkový odpor štruktúry, najmä v stave LRS, je len málo závislý na ploche elektród. Vo všeobecnosti je U_{reset} menšie ako U_{set} a obe sú menšie ako U_{form} . Polarita všetkých troch napätí môže byť kladná alebo záporná, teda cyklické odporové prepínanie môže prebiehať v ľubovoľnej polarite, a preto sa označuje ako unipolárne.

V niektorých prípadoch sú na cyklické prepínanie potrebné obe polarity, ako je načrtnuté na obr. 3(b) a (c). V tomto prípade je pripravená štruktúra asymetrická, alebo sa takou stáva v procese formovania, ktorý môže viesť na stav s vysokým alebo aj nízkym odporom. Ak predpokladáme HRS ako počiatočný stav na obr. 3(b), potom pre prechod do stavu LRS je potrebné naložiť kladné napätie U_{set} a pre návrat do stavu HRS záporné napätie U_{reset} . Prúdové obmedzenie často nie je potrebné a uplatňuje sa len v procese prvotného formovania. Na rozdiel od URS bolo na niektorých štruktúrach s veľmi tenkými oxidovými vrstvami pozorované BRS aj bez procesu formovania [11]. Pomer R_{HRS}/R_{LRS} typicky dosahuje menšie hodnoty ako v prípade URS, je však stále dostatočný pre praktické aplikácie. Keďže pre cyklické prepínanie sú potrebné obe polarity, nazývame tento typ bipolárne odporové prepínanie.

Z obr. 3(b) a (c) možno vidieť existenciu dvoch typov BRS líšiacich sa polaritou prepínacích napätí. Vyššie opísaný prípad, kde sme uvažovali kladné U_{set} , sa svojou I-V charakteristikou podobá na tvar ležatej osmičky a v literatúre sa zvykne nazývať ako smer F8 („figure of eight“). Pozorovaný je napríklad v materiáloch TiO_2 [43][44], $Fe-SrTiO_3$ [45], monokryštáli $Cr-SrTiO_3$ [46] alebo v $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [47]. Druhý typ sa vyznačuje opačnými polaritami napätí U_{set} a U_{reset} . K procesu *set* teda dochádza v zápornej polarite a na I-V charakteristike zobrazenej na obr. 3(c) môžeme vidieť krivku v tvare ležatej osmičky, v prvom kvadrante kreslenej v zápornom zmysle otáčania. Tento typ BRS sa preto označuje ako smer cF8 („counter figure of eight“) a pozorovaný bol napr. v TiO_2 [2][11][48][49], TiO_2/TiO_{2-x} [49][50], $SrTiO_3$ [51] alebo v monokryštáli $Cr-SrTiO_3$ [52]. Pre niektoré materiály sa v literatúre uvádza koexistencia oboch smerov alebo prechod od jedného k druhému na jednej štruktúre [53].

Boli navrhnuté viaceré fyzikálne mechanizmy, ktoré sú schopné indukovať prepínanie závislé od polarity, pričom niektoré z nich sú podrobnejšie popísané v kap. 2.3. Jednotná teória BRS je však stále predmetom výskumu.

2.2. Mechanizmus odporového prepínania v oxidoch kovov

V nasledujúcich kapitolách popíšeme súčasné vedomosti o mechanizme odporového prepínania v oxidoch prechodových kovov, ku ktorým patrí aj TiO_2 použitý v experimentálnej časti práce. Spoločným znakom oxidov je prítomnosť kyslíkových atómov v ich kryštalickej mriežke. Ukazuje sa pritom, že dôležitú úlohu hrajú bodové defekty, konkrétne nezaplnené mriežkové body s chýbajúcim atómom kyslíka – kyslíkové vakancie.

2.2.1. Kyslíkové vakancie

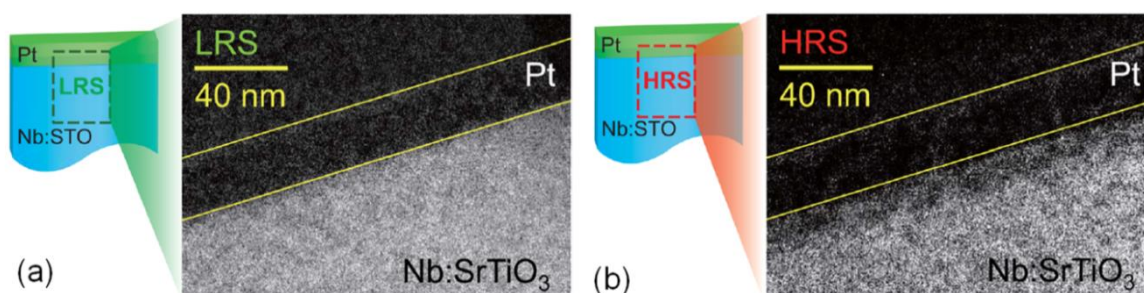
Kyslíkové vakancie sú bodové defekty, ktoré sú v kryštalickej mriežke oxidu za normálnych okolností vždy prítomné z entropických dôvodov [54]. Ich vytvorenie spôsobuje uvoľnenie elektrónu do vodivostného pásu, správajú sa teda ako donorové prímеси a miesta s ich vysokou koncentráciou majú zvýšenú vodivosť. Kyslíkové vakancie sú vo všeobecnosti považované za kľúčový prvok v modulácii odporu počas prepínania medzi odporovými stavmi. Ich prítomnosť a migrácia v kryštalickej mriežke oxidu môže ovplyvniť vodivosť a spôsobovať tak jav odporového prepínania troma spôsobmi:

- Kyslíkové vakancie majú pod vplyvom externého elektrického poľa tendenciu zhľukovať sa do štruktúr podobných filamentom. Tie prechádzajú naprieč celou vrstvou oxidu, pričom spájajú vrchnú a spodnú elektródu vodivým kanálom, ktorý je zodpovedný za vytvorenie stavu LRS. V literatúre sa tieto vodivé kanály označujú aj ako tzv. vodivé filamenty (CFs, „conductive filaments“), a mechanizmus prepínania môže spočívať v ich prerušovaní a obnovovaní.
- Na rozhraní polovodiča (v našom prípade tvoreného oxidom) a kovu môže vzniknúť Schottkyho bariéra, ktorá pridáva do série odpor závislý na jej šírke a výške. Externé elektrické pole môže meniť distribúciu kyslíkových vakancií (donorov) v oblasti bariéry a modulovať tak jej šírku. Dôsledkom je zmena sériového odporu, ktorý vzniká na rozhraní kov/polovodič.
- Prítomnosť kyslíkových vakancií vytvára potenciálové minimá, ktoré sa chovajú ako záchytne centrá (pasce) pre elektróny. V niektorých prípadoch je potom šírka Schottkyho bariéry modulovaná neutralizovaním kyslíkových vakancií prostredníctvom záchytu elektrónov, ktorý môže aj sám o sebe indukovať zmenu vodivostného mechanizmu.

V nasledovnom texte, pokiaľ nebude uvedené inak, budeme pod pojmom vakancia rozumieť kyslíkovú vakanciu v kryštálovej mriežke oxidu kovu.

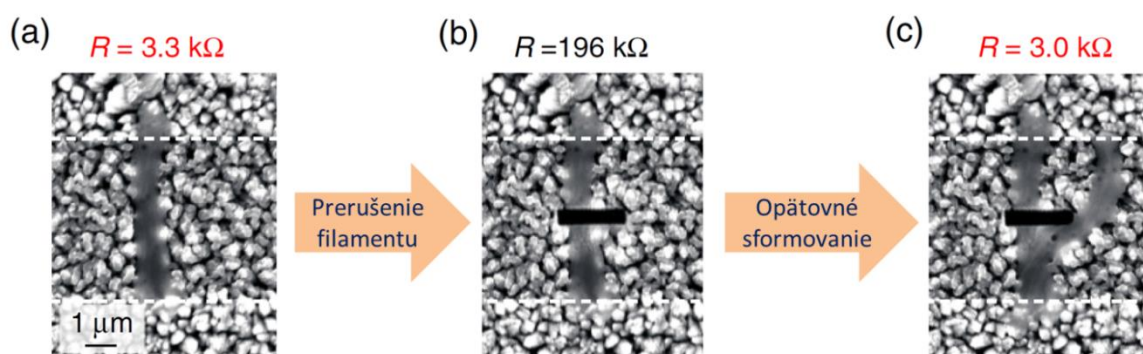
2.2.2. Experimentálne dôkazy migrácie kyslíkových vakancií

Bola vynaložená veľká snaha o experimentálne potvrdenie migrácie vakancií a jej významnosti pre jav odporového prepínania. Za účelom skúmania transportu iónov v tuhých látkach môžu byť použité dve metódy – priame pozorovanie a skúmanie dynamických vlastností prepínania. Priamo pozoroval pohyb vakancií napr. Lee et al. v [55] na štruktúre Pt/Nb:SrTiO₃/Ti, ktorá bola prepínaná v režime BRS so smerom F8 a pomocou energetických spektier strát elektrónov (EELS) sledoval distribúciu kyslíkových vakancií v jednotlivých odporových stavoch. Snímok v stave LRS zobrazený na obr. 4(a) zachytáva svetlé oblasti, vykazujúce takmer stechiometrické zloženie. Snímok na obr. 4(b) v stave HRS zachytáva tmavé oblasti, 10 nm pod vrchnou Pt elektródou, naznačujúce odklon od ideálnej stechiometrie. V stave HRS sa teda pod elektródou nachádzalo viac vakancií než v stave LRS, čo bolo potvrdené aj sekundárnou iónovou hmotnostnou spektroskopiou. Výsledok zreteľne ukazuje migráciu kyslíkových vakancií počas prepínania. Je potrebné poznamenať, že vo všeobecnosti vysoká koncentrácia vakancií spôsobuje stav LRS. Experimentálne sa však počas bipolárneho prepínania pozoroval prechod medzi smerom F8 a smerom cF8, ktorý predpokladá stav HRS so zvýšenou koncentráciou vakancií. Daný jav je možné vysvetliť napríklad numerickou simuláciou šírky Schottkyho bariéry vykonanej v [56], ktorej sa budeme podrobnejšie venovať v kap. 2.3.2.



Obr. 4 EELS spektra zobrazujúce koncentráciu vakancií v (a) LRS a (b) HRS v Nb dopovanom SrTiO₃ počas BRS. Tmavé oblasti pod Pt elektródou v (b) naznačujú odklon od stechiometrie a zvýšenú koncentráciu vakancií. Prebrané z [55].

Filamentárne odporové prepínanie v planárnej štruktúre Ni/CuO/Ni priamo pozoroval Fujiwara v práci [41]. Po vykonaní procesu formovania pozoroval pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) vytvorenie vodivého kanálu (filamentu) medzi kovovými elektródami, ako je zobrazené na obr. 5. Po prerušení filamentu fokusovaným iónovým zväzkom (FIB) bol pozorovaný nárast odporu štruktúry, čo znamená, že za nízky odpor bol zodpovedný filament. Po naložení napätia prebehol opätovný proces formovania a vodivý kanál medzi elektródami bol obnovený spolu s pôvodnou nízkou hodnotou odporu zodpovedajúcou stavu LRS.

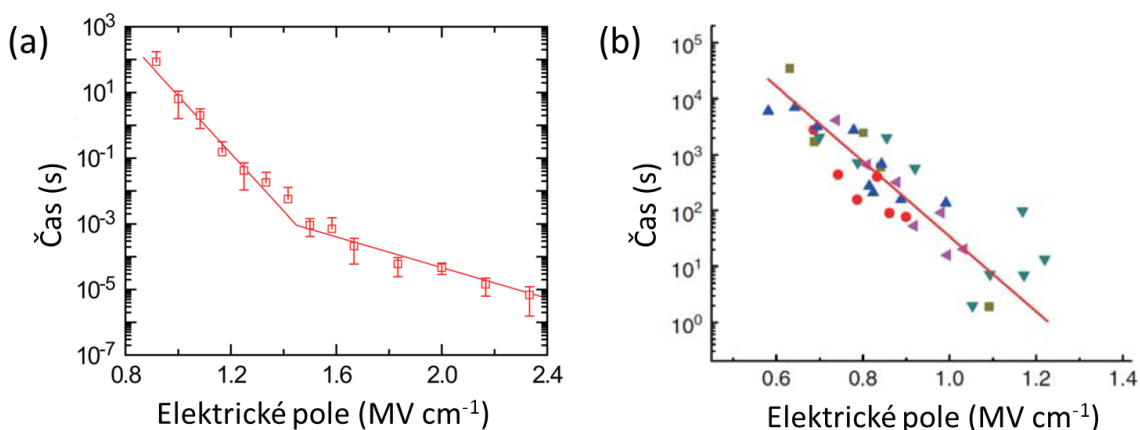


Obr. 5 Priame pozorovanie filamentu a jeho vplyv na výsledný odpor planárnej štruktúry Ni/CuO/Ni. (a) SEM snímok filamentu, po vykonaní procesu formovania. (b) Nárast odporu po prerušení filamentu pomocou FIB. (c) Obnovenie filamentu. Prebrané z [41].

Druhý spôsob skúmania pohybu vakancií spočíva v sledovaní dynamických parametrov prepínania a procesu formovania (napr. čas trvania). Aby sme mohli kvantitatívne opísať dynamiku migrácie iónov s nábojom q v kryštály s mriežkovou konštantou a , uvažujme zvlnený potenciál s periódou a naklonený v dôsledku elektrického poľa s intenzitou E . Doba t_w , za ktorú nastane náhly pokles odporu vplyvom migrácie vakancií, je potom úmerná [57]

$$t_w \sim \frac{1}{v} \exp\left(\frac{E_a - qaE}{kT}\right), \quad (1)$$

kde v je opakovacia frekvencia, E_a je aktivačná energia, k je Boltzmanova konštanta a T je termodynamická teplota. Experimentálne pozorovaný čas, potrebný pre sformovanie štruktúry Pt/SrTiO_x/Pt, je na obr. 6(a) v logaritmickej škále vykreslený v závislosti od veľkosti externe aplikovaného elektrického poľa [58]. Z naznačenej trendovej čiary je zreteľný exponenciálny pokles zodpovedajúci vzťahu (1), čo podporuje úvahy o migrácii



Obr. 6 Dynamika procesu formovania v závislosti od veľkosti elektrického poľa (a) v štruktúre Pt/SrTiO_x/Pt s inertnou elektródou (prebrané z [58]) a (b) v štruktúre Ag/SiO₂/Pt s aktívnou elektródou (prebrané z [57]).

vakancií počas formovania oxidových vrstiev. Viac lineárnych oblastí naznačuje viaceré mechanizmy migrácie, z ktorých jeden prevláda v závislosti od veľkosti elektrického poľa. Dynamika pohybu iónov bola skúmaná aj pre štruktúry s aktívnou elektródou, ktorej materiál sa vplyvom elektrického poľa rozpúšťa v materskom oxide a jeho migrácia spôsobuje bipolárne prepínanie. V grafe na obr. 6(b) je v logaritmickej škále vykreslený experimentálne pozorovaný čas, potrebný pre sformovanie štruktúry Ag/SiO₂/Pt, v závislosti od elektrického poľa, ktorý rovnako sleduje vzťah (1) [57].

2.2.3. Mikroskopický pôvod migrácie kyslíkových vakancií

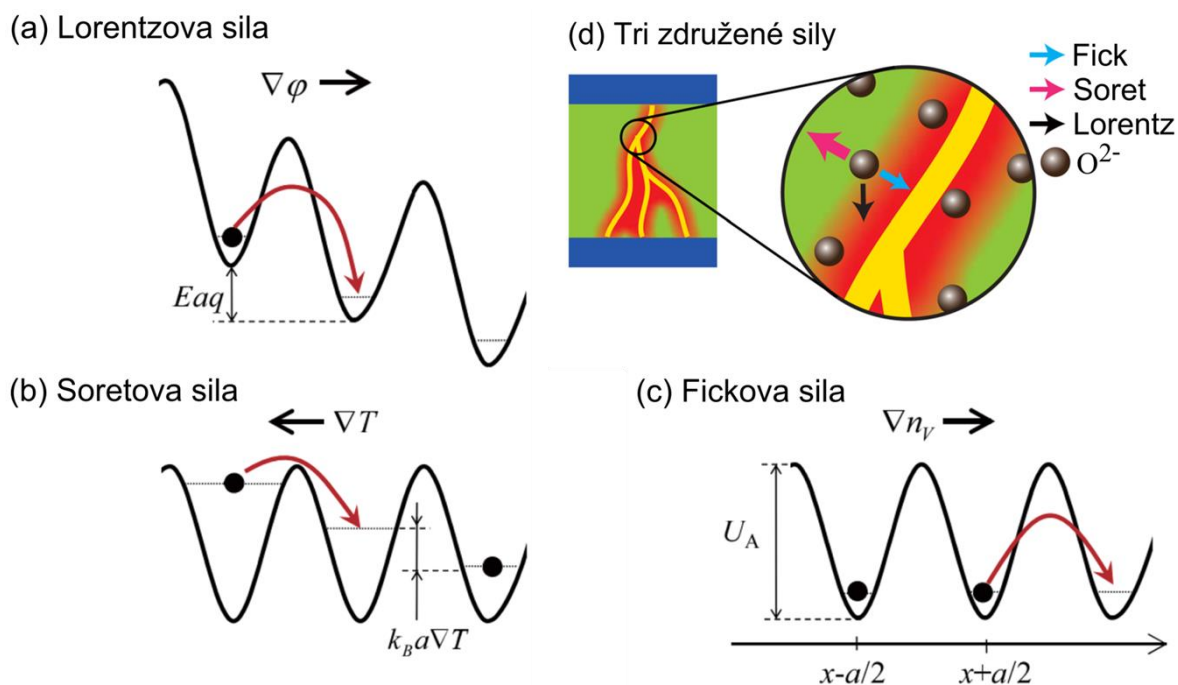
Pohyb vakancií môže byť spôsobený viacerými mikroskopickými silami. Jednou z nich je Lorentzova sila, ktorá pôsobí na každú nabitú časticu nachádzajúcu sa v elektromagnetickom poli. V prípade, že jej magnetická zložka je rovná nule, môžeme Lorentzovu silu $\vec{F}$ vyjadriť nasledovným vzťahom

$$\vec{F} = q\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi, \quad (2)$$

kde $\vec{E}$ je intenzita elektrického poľa, q je náboj častice a φ je skalárny elektrický potenciál. Smer migrácie vyvolaný Lorentzovou silou je paralelný s intenzitou elektrického poľa, záporne nabitý kyslíkové ióny sa pohybujú smerom k anóde, kladne nabitý vakancie ku katóde. Ak predpokladáme kryštalickú štruktúru oxidu, častice sa pohybujú v periodickom potenciáli zobrazenom na obr. 7(a) s periódou rovnajúcou sa mriežkovej konštante a , ktorý

je naklonený vplyvom externého elektrického poľa. Pohyb má formu tepelne aktivovaných preskokov medzi jednotlivými potenciálovými minimami („hopping“) a frekvenciu preskokov r_{hop} je možné odhadnúť pomocou rovnice (1) ako prevrátenú hodnotu t_w . Ak uvažujeme opakovaciu frekvenciu $\nu \sim 10^{13}$ Hz a typické hodnoty $E_a = 1$ eV, $q = 2e$, $a = 0.5$ nm a $E = 0.1$ V/nm dostávame pre izbovú teplotu odhad $r_{hop} \sim 10^{-4}$ s $^{-1}$ (približne jeden skok za hodinu). Táto hodnota by viedla na veľmi pomalé prepínanie a dlhé časy pre formovací proces. Aby bolo možné vysvetliť krátke časy prepínania a formovania (experimentálne bolo pozorované $t_w < 10$ ns [59]), musí existovať aj ďalšia mikroskopická sila, ktorá urýchľuje pohyb vakancií. Počas procesu formovania sa v oxidovej vrstve vytvárajú dočasné vodivé kanály, cez ktoré tečie prúd s vysokou hustotou. Uvoľnené Joulové teplo môže zvýšiť teplotu v blízkosti kanálov aj o niekoľko stoviek stupňov Celzia [60]. V takom prípade môže r_{hop} podľa rovnice (1) narásť až na hodnotu $\sim 10^7$ s $^{-1}$, ktorá zodpovedá experimentálne pozorovaným časom prepínania na úrovni nanosekúnd [59].

Lokálny nárast teploty vytvára v blízkosti dočasných vodivých kanálov teplotný gradient $\vec{\nabla}T$, ktorý je zodpovedný za tzv. Soretovu silu pôsobiacu na vakancie. Jej pôvod vysvetlíme na základe obr. 7(b), na ktorom sú znázornené kyslíkové ióny vo zvlnenom potenciáli. V oblasti s väčšou teplotou má ión väčšiu kinetickú energiu a teda aj väčšiu



Obr. 7 Mikroskopické sily pôsobiace na kyslíkové atómy v periodickom potenciáli kryštálu vplyvom gradientu (a) elektrického potenciálu, (b) teploty a (c) koncentrácie. Prebrané z [15].

pravdepodobnosť preskočiť do vedľajšieho minima, kde je teplota menšia. Vakancie sa potom pohybujú v smere gradientu $\vec{\nabla}T$, teda v opačnom smere než kyslíkové ióny a vytvárajú oblasti s vysokou koncentráciou kyslíkových vakancií, ktoré vo forme vodivých filamentov vodivo spájajú obe elektródy aj po vypnutí vonkajšieho elektrického poľa, čím sa sformuje stav LRS. Soretova sila nie je závislá od polarizácie naloženého napätia, a preto hrá dôležitú úlohu v prípade unipolárneho prepínania.

Pre rozpustenie oblasti s vysokou koncentráciou vakancií a návrat k pôvodnému stavu je dôležitá ďalšia mikroskopická sila, taktiež podporená Joulovým ohrevom. V oblasti vodivých filamentov je koncentrácia vakancií silne nehomogénna a vzniká gradient ich koncentrácie $\vec{\nabla}n_v$ zobrazený na obr. 7(c). Dôsledkom snahy a rovnomernú distribúciu a maximalizáciu entropie vzniká tzv. Fickova sila [61], ktorá spôsobuje migráciu vakancií v smere od filamentu. Má teda opačný smer ako Soretova sila a rozpúšťa oblasti s vysokou koncentráciou vakancií. Frekvencia preskokov r_{hop} , a preto aj rýchlosť migrácie vakancií, exponenciálne závisí od lokálnej teploty, Fickova sila je preto najvýznamnejšia v oblasti so zvýšenou teplotou akou je napríklad vodivý filament s pretekajúcim prúdom.

Na záver poznamenajme, že rýchlosť migrácie závisí okrem intenzity elektrického poľa a teploty aj od pohyblivosti vakancií. Vo všeobecnosti sa zvýšené hodnoty pohyblivosti pozorujú pozdĺž čiarových defektov [62], napr. dislokácií, alebo na hraniciach zŕn, prípadne v niektorom vybranom kryštalografickom smere (pozri kap. 2.6.2.).

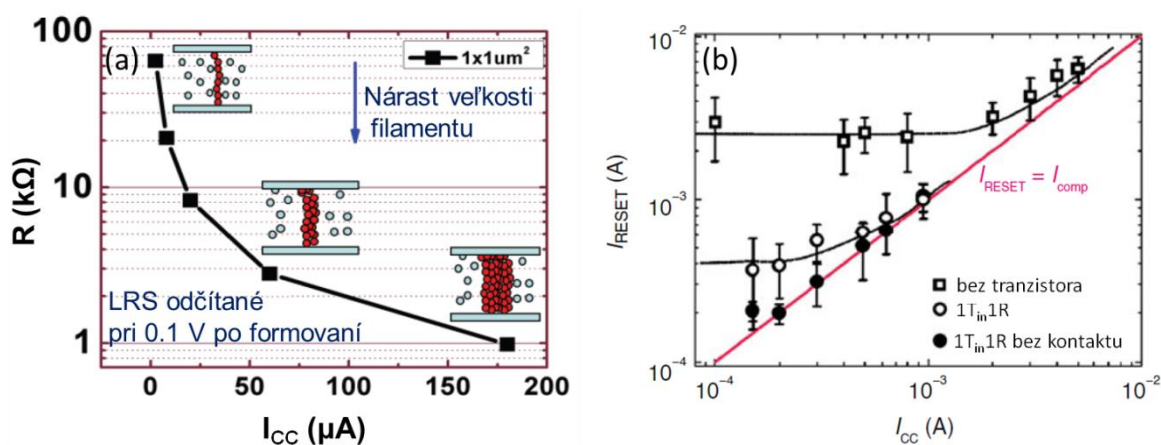
2.2.4. Proces formovania

Proces formovania má výrazný vplyv na parametre prepínania a v mozaike porozumenia mechanizmu prepínania na mikroskopickej úrovni bol dlhodobo najmenej objasnenou súčasťou, najmä v prípade bipolárneho prepínania. Nastáva pri ňom výrazný pokles odporu vplyvom naloženého elektrického poľa a niekedy je preto označovaný aj termínom jemný dielektrický prieraz, v ktorom na rozdiel od klasického prierazu nedochádza vplyvom prudkého nárastu prúdu k trvalému poškodeniu štruktúry. Pokles odporu je spájaný s vytvorením vodivých oblastí v tvare úzkych vodivých kanálov (filamentov), ktoré ostávajú v materiáli prítomné aj po odstránení elektrického poľa a ich priemer môže byť len niekoľko nanometrov [13]. V štruktúrach MIM, kde M je inertný kov (Pt, Au) a I je kovový oxid sú filamenty tvorené kyslíkovými vakanciami, ktoré

vplyvom mikroskopických síl, popísaných v kap. 2.2.3, vytvárajú oblasti s ich vysokou koncentráciou a výrazne zvýšenou vodivosťou v porovnaní s okolitým materiálom.

Ak je počas formovania použitý zdroj napätia, dôležitým parametrom sa stáva amplitúda prúdového obmedzenia I_{CC} . Jej veľkosť do značnej miery určuje výsledný odpor a môže determinovať aj to, aký typ prepínania (BRS, URS) bude po sformovaní štruktúry pozorovaný, pričom vyššia hodnota I_{CC} typicky vedie na unipolárne prepínanie [63]. Nárast odporu v stave LRS so znižovaním I_{CC} použitého počas procesu formovania pozoroval napríklad Butcher et al. v [64], pričom nárast odporu vysvetľuje vytvorením tenšieho filamentu, ako je naznačené aj na obr. 8(a). V režime URS rozhoduje veľkosť odporu v stave LRS tiež o amplitúde prúdu I_{RESET} , ktorý je potrebný na prerušenie filamentu v nasledujúcom procese *reset*. Počas formovania so zdrojom napätia, na ktorom bol nastavený prúdový limit I_{CC} , bol pozorovaný efekt prekročenia prúdu, ktorý môže viesť na vysoké hodnoty I_{RESET} alebo až na trvalý prieraz štruktúry [65]. Na eliminovanie tohto nežiaduceho javu možno použiť tranzistor typu MOSFET v úlohe ideálneho prúdového obmedzovača, pričom kľúčovú úlohu tu zohráva aj parazitná kapacita štruktúry, ktorá by mala byť čo najmenšia.

Prúdové obmedzenie sa používa aj v procese *set*, pri ktorom taktiež dochádza k náhlemu poklesu odporu. Veľkosť I_{CC} má následne vplyv na veľkosť prúdu I_{RESET} potrebného na opätovné prepnutie štruktúry do stavu HRS. Na obr. 8(b) je znázornená závislosť prúdu I_{RESET} od veľkosti I_{CC} použitého v procese *set*, podľa ktorej vzťah $I_{RESET} = I_{CC}$ platí len v ideálnom prípade a pre nulovú parazitnú kapacitu kontaktov. Ako prvý tento efekt v práci [66] popísal Kinoshita et al. pre URS v štruktúrach Pt/NiO/Pt, kde



Obr. 8 (a) Závislosť odporu v stave LRS od prúdového obmedzenia I_{CC} v procese formovania (prebrané z [64]). (b) Závislosť prúdu potrebného v procese *reset* od hodnoty I_{CC} v procese *set* (prebrané z [66]).

ukázal, že zaradenie prvku na ideálne obmedzenie prúdu spolu so zmenšením plochy kontaktu vedie na priblíženie $I_{\text{RESET}}-I_{\text{CC}}$ charakteristiky k ideálnej krivke $I_{\text{RESET}} = I_{\text{CC}}$. Nárast odporu s poklesom I_{CC} bol neskôr pozorovaný pre širokú škálu materiálov [67], vrátane TiO_2 v režime BRS [68]. Ak je počas formovania použitý zdroj prúdu, jeho veľkosť nie je potrebné limitovať a uvedený efekt sa prejaví v menšej miere.

Po ukončení formovania sa štruktúra môže nachádzať v stave LRS, alebo v stave HRS. V práci [11] skúmal Yang et al. proces formovania na nesymetrických štruktúrach $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$, v ktorých bola na vrchnom rozhraní prítomná bariéra a spodné rozhranie bolo ohmické. Ak proces formovania prebiehal v kladnej (zápornej) polarite, po jeho ukončení sa senzor nachádzal v stave HRS (LRS). Následne pozorované BRS bolo v oboch prípadoch kontrolované rozhraním s bariérou a viedlo na IV charakteristiku so smerom cF8.

Ukázalo sa, že na proces formovania a konečný stav štruktúry má výrazný vplyv aj prítomnosť alebo absencia plynného kyslíka v atmosfére, v ktorej formovanie prebieha. Jeong et al. v [14] porovnával priebeh formovania symetrickej štruktúry $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ formovanej na vzduchu a vo vákuu s použitím prúdového zdroja. Na rozdiel od vzoriek formovaných vo vákuu, kedy bolo bipolárne prepínanie pozorované už po prvom poklese odporu, pre úplné dokončenie procesu formovania na vzduchu boli potrebné dva kroky. V druhom kroku bolo potrebné naložiť napätie s opačnou polaritou, následkom čoho odpor štruktúry poklesol po druhý raz a až následne bolo pozorované BRS. O tom, ktoré rozhranie (Pt/TiO_2 alebo TiO_2/Pt) bude kontrolovať proces prepínania a o jeho polarite (F8 alebo cF8) pritom rozhodoval smer prúdu v prvom kroku formovania. Autori predpokladajú, že na katóde prebieha redoxná reakcia (reverzná reakcia (3)), v dôsledku ktorej sú vakencie v mriežke oxidu zapĺňané kyslíkovými atómami adsorbovanými na povrchu. Z tohto dôvodu v prvom kroku nedôjde k vodivému spojeniu elektród v prípade, že proces formovania prebieha na vzduchu.

Napätie U_{form} , pri ktorom dôjde k náhlemu nárastu prúdu a k degradácii odporu, klesá s hrúbkou oxidovej vrstvy. Ak znižujeme hrúbku vrstvy až k nanometrovým rozmerom, môže nastať situácia, kedy je bipolárne prepínanie pozorované aj bez predchádzajúceho procesu formovania [12][16]. Rovnaký efekt bol dosiahnutý aj v prípade, keď bola časť oxidu nahradená redukovanou fázou s vysokou koncentráciou vakancií a izolujúca vrstva mala hrúbku iba 4 nm [11].

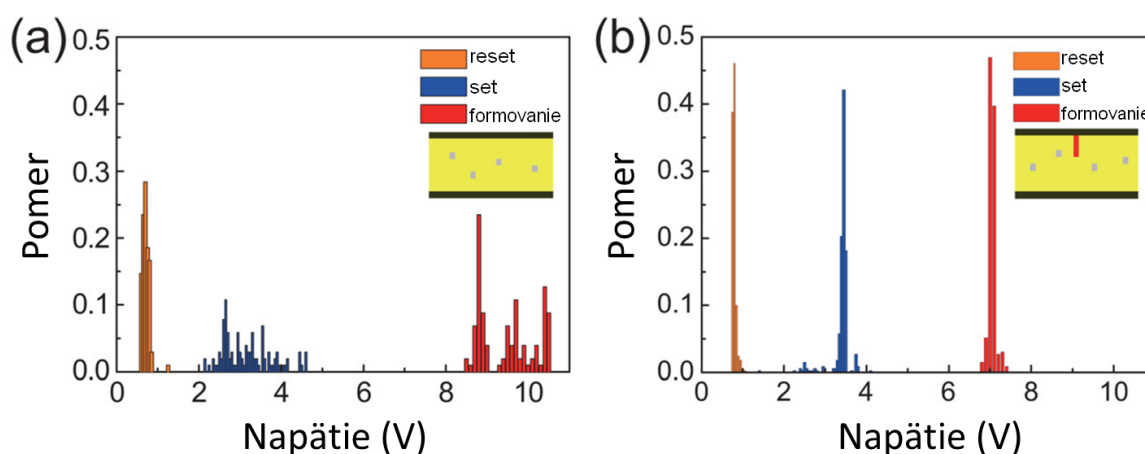
V práci [11] bolo tiež ukázané, že počas formovania sa na anóde môže generovať plynný kyslík. Kovová elektróda bráni úniku plynu a pokiaľ sa anóda nachádza na vrchnej strane štruktúry, je možné pozorovať vývoj bubliniek, ktorých veľkosť závisí od amplitúdy

napätia a od doby, počas ktorej bolo na štruktúru naložené. Ak je anódou spodná elektróda, tlak nahromadeného plynu stúpa a v niektorých prípadoch dochádza k mechanickému poškodeniu vrstiev následkom erupcie.

2.2.5. Fluktuácie a stochastický charakter odporového prepínania

Mikroskopické teórie o pôvode a dôsledkoch migrácie kyslíkových vakancií umožňujú náhľad do mechanizmu, akým dochádza k modulácii elektrického odporu štruktúr. Nevystihujú však ďalšiu typickú črtu odporového prepínania, a to výraznú fluktuáciu transportných vlastností počas mnohonásobného prepínania. Distribúciu parametrov počas unipolárneho prepínania v štruktúre Pt/NiO_x/Pt systematicky študoval Yoo et al. v [69]. Pozoroval pritom široký rozptyl odporov R_{LRS} , R_{HRS} a rovnako aj napätí U_{set} , U_{reset} , ktoré nebolo možné popísať normálnym rozdelením ani v logaritmickú škále. Pôvod fluktuácií pravdepodobne spočíva v počiatočnom rozmiestnení defektov v mriežke oxidu. Migrácia vakancií je závislá od lokálneho elektrického poľa, a preto aj malá zmena v ich polohe môže spôsobiť významnú zmenu kritického napätia, pri ktorom nastane zmena odporového stavu. Umiestnenie defektov bude rozdielne aj v totožne pripravených vzorkách, a veľké rozdiely preto môžeme očakávať aj v procese formovania.

Priebeh odporového prepínania možno simulovať pomocou modelu RCB („random circuit breaker“), ktorý veľmi dobre reprodukuje experimentálne pozorované fluktuácie. Na obr. 9(a) je zobrazená distribúcia napätí U_{reset} , U_{set} a U_{form} , vyplývajúca zo simulácie, v ktorej boli defekty v mriežke oxidu rozmiestnené náhodo [38]. Môžeme vidieť výrazný



Obr. 9 Distribúcia napätí pre procesy reset, set a formovanie na základe modelu RCB (a) pre náhodne rozmiestnené defekty a (b) pre defekty tvoriace zárodky filamentu. Prebrané z [38].

rozptyl všetkých parametrov, čoho dôsledkom je zmenšenie okna medzi napätiami U_{set} a U_{reset} . Pre praktickú aplikáciu javu v odporových pamätiach je to silne nežiaduci efekt, a preto boli preskúvané niektoré spôsoby ako zmenšiť ich distribúciu. Jedným z nich je modifikácia rozhrania medzi kovovou elektródou a oxidom. V práci [70] vložili medzi Pt elektródy a NiO oxid ešte dodatočnú tenkú vrstvu IrO_2 , ktorá stabilizovala migráciu vakancií, čo viedlo na zníženie rozptylu napätí U_{set} , U_{reset} . Iným spôsobom môže byť umelé vytvorenie defektov v neformovanej štruktúre, ktoré pôsobia ako zárodok pre vznikajúci vodivý filament, čím stabilizujú jeho tvar a aj následné procesy unipolárneho odporového prepínania. Na obr. 9(b) je výsledok simulácie, ktorá ukazuje zmenšenie rozptylu parametrov, ak bol na začiatku vytvorený zárodok filamentu, ako je zobrazené vpravo hore. Tento prístup bol overený aj experimentálne pre štruktúru Pt/TiO₂/Pt, do ktorej boli pod vrchnú elektródu vložené atómy Ru, čo viedlo k stabilizácii prepínacích napätí [71].

2.3. Mechanizmus bipolárneho odporového prepínania

V nasledujúcich kapitolách popíšeme niektoré navrhované mechanizmy pre bipolárne odporové prepínanie, ktorému sa venujeme aj v experimentálnej časti práce. V prípade BRS dochádza k procesom *set* a *reset* v opačných polaritách, aj zodpovedajúci mechanizmus by teda mal byť založený na efektoch citlivých na polaritu. Na rozdiel od URS, pre ktoré je mechanizmus modulácie odporu experimentálne aj teoreticky dobre popísaný, konečná teória BRS je stále predmetom výskumu. V závislosti od mnohých okolností, napr. použitého oxidu, materiálu elektród ale aj od spôsobu prípravy a formovania štruktúry, naznačujú experimentálne dáta rôzne fyzikálne efekty zodpovedné za odporové prepínanie závislé od polaritu. V nasledovných odsekoch sa budeme podrobnejšie venovať trom modelom, ktoré sú založené na sformovaní tzv. virtuálnej katódy, na modulácii Schottkyho bariéry a na záchyte elektrónov.

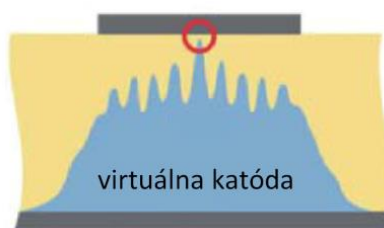
Kľúčovú úlohu v prvých dvoch bude zohrávať migrácia vakancií vyvolaná Lorentzovou silou a urýchlená lokálnym zvýšením teploty [72]. Je vhodné poznamenať, že mechanizmus prepínania môže spočívať aj v kombinácii viacerých efektov, napr. v modulácii bariéry v mieste prerušenia virtuálnej katódy.

2.3.1. Formovanie virtuálnej katódy

Vytvorenie virtuálnej katódy je možné stotožniť s procesom formovania, v ktorom záporne nabitý kyslíkový ión po naložení elektrického poľa migruje smerom k anóde, kde prebieha nasledovná redoxná reakcia zapísaná v notácii Kröger-Vink



v ktorej kyslíkové ióny mriežky odovzdajú svoj náboj anóde, pričom vzniká vakancia a kyslík v plynnej fáze [11]. Kladne nabitá vakancia $V_o^{\bullet\bullet}$, prítomná v kryštáli a zároveň generovaná na anóde, migruje v dôsledku elektrického poľa smerom ku katóde. Tu sa formuje oblasť s vysokou koncentráciou vakancií a vodivosťou, zobrazená na obr. 10, ktorá rastie smerom k anóde a v literatúre sa označuje ako virtuálna katóda (VC) [73].



Obr. 10 Formovanie virtuálnej katódy. Medzi anódou a virtuálnou katódou ostáva tenká vrstva oxidu, ktorá spôsobuje odporové prepínanie zmenou svojej hrúbky. Prebrané z [73].

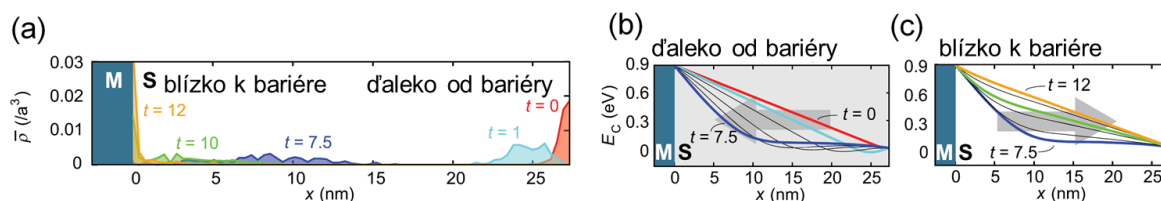
V priestore medzi anódou a VC zostáva tenká oblasť pôvodného oxidu, ktorej odpor dominuje odporu celej štruktúry, a ktorá kontroluje bipolárne prepínanie. Jej šírku je možné meniť v závislosti od polarít a amplitúdy aplikovaného napätia. Ak sú vakencie priťahované k elektróde, šírka nevodivej oblasti sa znižuje a nastáva prepnutie do stavu LRS. Po naložení opačného napätia sú vakencie odpudzované späť do VC, čo vedie k rozšíreniu izolujúcej vrstvy a štruktúra sa prepne do stavu HRS.

2.3.2. Modulácia Schottkyho bariéry

Ak je v štruktúre prítomná Schottkyho bariéra, môže byť prepínanie indukované iným mechanizmom citlivým na polaritu. Šírka Schottkyho bariéry je závislá od koncentrácie prímies v oblasti objemového náboja, ktoré v oxidoch predstavujú kyslíkové vakencie. Zmena ich koncentrácie preto môže ovplyvniť kontaktný odpor na rozhraní kovu

a polovodiča. Uvažujme štruktúru, v ktorej je Schottkyho bariéra prítomná pod vrchnou elektródou. Po naložení záporného napätia budú vakancie priťahované do oblasti bariéry a jej šírka poklesne. Sériovo zapojený odpor rozhrania sa zmenší a štruktúra sa dostane do stavu LRS. Ak sa naloží kladné napätie koncentrácie vakancií v oblasti bariéry klesne, čím sa obnoví šírka bariéry a štruktúra sa dostane do stavu HRS. Popísaný mechanizmus je schopný vysvetliť bipolárne prepínanie v smere cF8. V niektorých prípadoch však bolo pozorované aj prepínanie s opačnou polaritou (F8), alebo bol pozorovaný prechod od jedného smeru k druhému na jednej štruktúre.

Na vysvetlenie tohto fenoménu Lee et al. v [56] použil model polovodiča s pohyblivými prímiesami, pomocou ktorého numericky počítal šírku Schottkyho bariéry v závislosti od distribúcie prímiesí. Simulácie ukázali, že v niektorých prípadoch zvyšovanie ich koncentrácie viedlo na zväčšenie šírky bariéry. Na obr. 11 sú prezentované výsledky jednorozmernej simulácie Schottkyho bariéry na rozhraní kovu (M) a polovodiča (S). Na začiatku boli vakancie sústredené ďaleko od bariéry a následne bola simulovaná migrácia smerom k bariére indukovaná elektrickým poľom. Na obr. 11(a) sú zobrazené distribúcie vakancií v jednotlivých časoch a na obr. 11(b) a (c) sú spočítané profily bariéry v jednotlivých časoch. Z grafov jednoznačne vyplýva, že minimálna šírka bariéry bola dosiahnutá v čase 7.5 μ s a následné približovanie vakancií malo za následok nárast šírky. Rovnaký výsledok bol získaný aj pre 3D mriežku a môže objasniť prechod medzi bipolárnym prepínaním v smere cF8 a F8 na jednej štruktúre.



Obr. 11 Numerický výpočet potenciálu v Schottkyho bariére podľa modelu polovodiča s pohyblivými prímiesami. Distribúcia vakancií v polovodiči (a) a priebeh potenciálu (b), (c) v rôznych časoch. Prebrané z [56].

2.3.3. Záchyt elektrónov

V literatúre bol navrhnutý aj mechanizmus, v ktorom je šírka bariéry modulovaná záchytom a uvoľnením elektrónov na záchytných centrách (pasce) [47]. Uvažujme štruktúru v stave LRS, ktorá má na rozhraní pri vrchnej elektróde vytvorenú Schottkyho bariéru. Ak naložíme záporné napätie, elektróny budú z vrchnej elektródy injektované do

oxidu a zachytávané na kladne nabitých vakanciách. Tento proces neutralizuje náboj vakancií a spôsobí nárast šírky Schottkyho bariéry, čím sa štruktúra prepne do stavu HRS. Ak sa naopak naloží kladné napätie, elektróny budú vypudené z oxidu a obnoví sa náboj pascí. Šírka Schottkyho bariéry poklesne a štruktúra sa vráti do stavu LRS. Keďže prechod z HRS do LRS nastáva v kladnej polarite, môže byť popísaný mechanizmus zodpovedný za BRS v smere F8. Rovnako môže vysvetliť aj experimentálne pozorovanie oboch typov BRS (smer cF8 a F8) na jednej štruktúre [57]. Ako pasce môžu slúžiť bodové defekty, v prípade oxidov napr. kyslíkové vakancie, ale aj povrchové defekty na rozhraní. Prítomnosť bariéry Schottkyho typu na rozhraní kovu a polovodiča vo všeobecnosti nie je nutná. V práci [74] bol mechanizmus pozorovaný aj v štruktúre, kde Schottkyho bariéra nemohla byť sformovaná a predpokladá sa modulácia bariéry, ktorá vzniká dôsledkom povrchových defektov.

Záchyt elektrónov môže spôsobovať BRS aj zmenou vodivostného mechanizmu. Kim et al. napríklad v [75] navrhuje, že stav LRS môže byť indukovaný úplným zaplnením pascí, čím sa zmení spôsob akým sú transportované nosiče náboja. V sformovanej štruktúre Pt/TiO₂/Pt medzi vrchnou elektródou a prerušeným filamentom predpokladá oblasť s veľkou koncentráciou záchytných centier (pascí), ktoré sú dostatočne hlboké na to, aby zachytené elektróny nemohli byť uvoľnené tepelnou energiou a zároveň je ich potenciál mierne asymetrický. V stave HRS sú elektróny zachytávané a uvoľňované a transport prúdu prebieha preskakovaním elektrónov z jednej pasce do druhej (tzv. „hopping“). Po naložení záporného napätia sa z vrchnej elektródy do oblasti injektujú elektróny a dôjde k zaplneniu všetkých pascí. Ďalšie elektróny preto už necítia ich potenciál, čím sa indukuje stav LRS s menším odporom. Asymetrický tvar potenciálu záchytných centier bráni uvoľneniu elektrónov pri danej polarite napätia. Po naložení kladného napätia sa otočí smer elektrického poľa a asymetrický potenciál pascí viac nebráni uvoľneniu elektrónov, ktoré sú vrátené do vrchnej elektródy, čím sa obnoví stav HRS. Dodajme, že po vykonaní 100 cyklov BRS udávajú autori značný pokles pomeru R_{HRS}/R_{LRS} z 20 na 4, ktorý vysvetľujú zmenou distribúcie pascí.

V mechanizme odporového prepínania pomocou záchytu elektrónov hrajú vakancie dôležitú úlohu, pretože plnia úlohu záchytných centier. Aj v tomto prípade môže dochádzať k ich migrácii, avšak pre zmenu odporového stavu to nie je potrebné a modulácia odporu prebieha bez toho, aby sa menili chemické väzby v mriežke oxidu. Tento typ mechanizmu sa preto v literatúre označuje aj ako čisto elektrónový, prípadne elektrostatický [62].

2.4. Sensory plynov na báze polovodivých oxidov kovov

Chemorezistívne senzory redukčných a oxidačných plynov na báze polovodivých oxidov kovov sú premetom záujmu vo výskume aj v priemysle už dlhší čas. Ich výhody, nízka spotreba energie, vysoká citlivosť, dlhodobá stabilita, prevádzka bez údržby, nízke výrobné náklady a jednoduchá integrácia vyvažujú niektoré ich nevýhody ako slabá selektivita a robia ich potenciálnymi kandidátmi pre masové použitie napríklad v priemysle pri monitoringu plynov.

Účelom všeobecného senzora je previesť skúmanú fyzikálnu veličinu na inú, ľahšie merateľnú. V prevažnej miere sú výstupným signálom senzorov elektrické veličiny (napätie, prúd), pretože sa dajú jednoducho a presne merať a v prípade potreby spracovávať v pôvodnej analógovej forme. Chemorezistívne senzory prevádzajú koncentráciu cieľového plynu na elektrický odpor. Detekčný materiál býva najčastejšie polovodivý oxid prechodného kovu (v komerčných senzore napr. SnO, ZnO) pripravený vo forme tenkej vrstvy s kovovými elektródami, medzi ktorými príslušná elektronika sleduje elektrický odpor. Odozva senzora pri poklese odporu je najčastejšie definovaná ako

$$S = \frac{R_0 - R_g}{R_g}, \quad (4)$$

kde R_0 predstavuje základný odpor senzora v čistom syntetickom vzduchu a R_g predstavuje saturovaný odpor v prítomnosti cieľového plynu. Rýchlosť odozvy senzora je definovaná ako čas potrebný na zmenu signálu o 90 % z veľkosti odozvy.

Odozva senzora vo veľkej miere závisí od štruktúry oxidovej vrstvy. Používané tenké vrstvy možno podľa štruktúry rozlíšiť na kompaktné a porézne. V prvom type má vrstva husté usporiadanie a fyzikálno-chemické deje zodpovedné za zmenu odporu prebiehajú len na povrchu vrstvy, pretože plyny nemôžu prenikať hlbšie do objemu. Fyzikálne vlastnosti sú ovplyvnené len do vzdialenosti Debeyovej dĺžky, objem vrstvy ďaleko od povrchu sa nezúčastňuje na detekcii plynu a správa sa ako parazitná paralelná vodivosť. Aby mal senzor s kompaktnou štruktúrou veľkú odozvu na plyn, musí byť preto hrúbka vrstvy porovnateľná s Debeyovou dĺžkou alebo menšia.

V prípade, že vrstva má polykryštalickú štruktúru, môže cieľový plyn cez medzizrnné oblasti difundovať do objemu a chemické procesy prebiehajú na povrchoch zŕn v celom objeme vrstvy. Takéto vrstvy môžeme označiť ako porézne a vyznačujú sa veľkým pomerom aktívneho povrchu k objemu. Prevažná väčšina senzorov v praktických

aplikáciách používa porézne vrstvy. Preto sa v tejto práci kompaktným vrstvám nebudeme podrobnejšie venovať a zameriame sa na mechanizmus detekcie plynov v poréznych nanokryštalických tenkých vrstvách, aké boli použité aj v experimentálnej časti tejto práce.

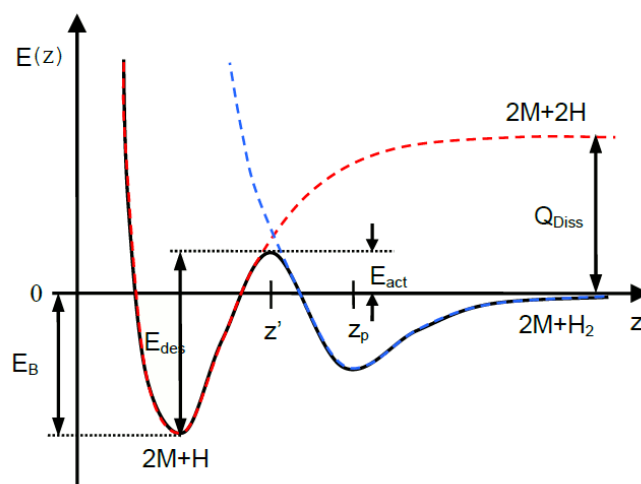
2.4.1. Adsorpcia na povrchu

Primárnym procesom v chemorezistívnych senzoroch je adsorpcia atómov a molekúl plynu na povrch polovodiča. Môže nastať rôznymi spôsobmi, pričom rozlišujeme medzi fyzikálnou a chemickou adsorpciou. Fyzikálna adsorpcia alebo skratene fyzisorpcia je spôsobená Van der Waalsovými príťažlivými silami, ktoré majú pôvod v elektrostatickej interakcii medzi indukovanými dipólmi. Nedochádza preto k prenosu náboja, nemení sa elektrónová štruktúra polovodiča a kvantový stav oboch systémov zostáva nezávislý. Interakcia je prítomná pre akúkoľvek dvojicu častíc, preto fyzisorpcia môže prebiehať vo viacerých vrstvách a hustotu častíc na povrchu je možné popísať teóriou Brunauera-Emmetta-Tellera (BET), ktorá zahŕňa prípad naviazania častice na už adsorbovanú časticu. Typická väzbová energia na jednu časticu má hodnotu 10-100 meV a vzdialenosť potenciálového minima od povrchu býva 0.3 až 1 nm.

V prípade chemickej adsorpcie alebo skratene chemisorpcie už dochádza k vytvoreniu hybridných orbitálov, adsorbovaná častica sa stáva súčasťou jediného kvantovo-mechanického systému a interakcia má charakter chemickej väzby. Typická väzbová energia na jednu časticu býva viac ako 1 eV. Vo všeobecnosti počas chemisorpcie vždy dochádza k prenosu náboja, Wolkenstein však vo svojej teórii rozlišuje dva prípady: ak sa jedná o tzv. slabú chemickú adsorpciu, častica je k povrchu priťahovaná v dôsledku čiastočne zaplnených hybridných orbitálov, nedochádza k prenosu náboja a neutrálny adsorbant sa môže voľne pohybovať po povrchu. Počas tzv. silnej chemickej adsorpcii dochádza ku plnému zaplneniu hybridných orbitálov, nastáva prenos náboja a ionizovaná častica je lokalizovaná Madelungovým potenciálom. Typickým miestom, kde dochádza k chemisorpcii, sú povrchové defekty, napríklad hranové dislokácie alebo kyslíkové vakancie v kovových oxidoch. Existuje teda konečný počet miest na povrchu umožňujúcich chemisorpciu a na rozdiel od Van der Waalsovej interakcie sa častice nemôžu adsorbovať vo viacerých vrstvách. Hustotu adsorbovaných častíc preto dobre popisuje Langmuirov adsorpčný model.

Obidva typy adsorpcie môžu prebiehať paralelne, vo všeobecnosti sú fyzisorbované častice považované za východiskový stav pre chemisorpciu. Na obr. 12 je pomocou

Lennard-Jonesových potenciálov zobrazený priebeh potenciálnej energie pre fyzikálne adsorbovanú molekulu (modrá krivka) a chemicky adsorbovaný atóm (červená krivka) vodíka, približujúcich sa k povrchu kovu [76]. Ich rozdiel vo veľkej vzdialenosti od povrchu predstavuje energiu potrebnú na disociáciu molekuly na atómy vodíka. Čiernou krivkou je znázornený priebeh uvažujúci vplyv oboch potenciálov súčasne. Približujúca sa molekula je priťahovaná Van der Waalsovou interakciou a fyzikálnou adsorpciou je lokalizovaná v potenciálovom minime vo vzdialenosti z_p od povrchu. Ak je kinetická energia molekuly dostatočne veľká, môže sa dostať až do vzdialenosti z' , kde majú obidva potenciály rovnakú hodnotu. V tomto momente je pre molekulu výhodnejšie disociovať na atómy, ktoré znížia svoju energiu vytvorením chemickej väzby. Veľkosť bariéry E_{act} v bode z' pri približovaní sprava môžeme stotožniť s aktivačnou energiou chemickej adsorpcie. Aktivačnú energiu reverzného procesu, teda desorpcie chemisorbovaného atómu, predstavuje výška potenciálového minima označená ako E_{des} .

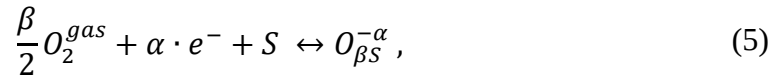


Obr. 12 Priebeh Lennard-Jonesovho potenciálu. Modrá krivka zodpovedá fyzikálnej adsorpcii a červená krivka predstavuje potenciál zodpovedajúci chemickej adsorpcii, ktorý je zdvihnutý o energiu disociácie molekuly H_2 . Prebrané z [76].

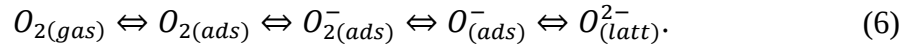
2.4.2. Chemické reakcie na povrchu

Schopnosť chemorezistívnych senzorov detegovať redukčné plyny v oxidačnej atmosfére (typicky vo vzduchu) je založená na vratnej chemisorpcii kyslíka. V našom prípade bol cieľovým redukčným plynom vodík, a preto v nasledujúcom texte popíšeme základné chemické reakcie relevantné pre mechanizmus detekcie vodíka, ktoré prebiehajú na povrchu senzorickej vrstvy.

Chemisorpciu plynného kyslíka z okolitej atmosféry sa povrch oxidu môžeme vo všeobecnosti popísať nasledovnou vratnou reakciou



v ktorej $O_{\beta}^{-\alpha}$ predstavuje α -krát ionizovaný atóm ($\beta=1$) alebo molekulu ($\beta=2$) kyslíka, e^- je voľný elektrón z vodivostného pásu s dostatočnou kinetickou energiou na prekonanie povrchového potenciálu a S je voľné miesto vhodné pre chemisorpciu (typicky kyslíková vakancia). V závislosti od teploty, prítomnosti defektov alebo osvetlenia sa môže kyslík postupne adsorbovať v rôznych formách podľa nasledovnej schémy [77].



Najstabilnejšou formou kyslíkových častíc adsorbovaných na povrchu oxidu sú pritom jedenkrát ionizované molekuly alebo atómy [78]. Sledovanie zmien výstupnej práce vplyvom adsorpcie kyslíka na povrch TiO_2 pri izbovej teplote ukázalo, že ako prvá prebieha adsorpcia vo forme molekulárneho O_2^- , pričom neskôr sa pozoruje aj atomárna forma O^- , nasledovaná pomalým zabudovávaním kyslíkových atómov do mriežky [79]. V prípade senzorov založených na oxide SnO_2 sú v teplotnom rozsahu 300 až 450 K dominantne zastúpené jeden krát ionizované molekuly kyslíka a nad teplotou 450 K začínajú prevažovať atomárne formy O^- a O^{2-} [80]. Dvakrát ionizované atómy kyslíka na povrchu oxidu sú však vo všeobecnosti stabilné iba po zabudovaní do mriežky, pričom dochádza k opätovnej oxidácii a úbytku kyslíkových vakancií na povrchu [78].

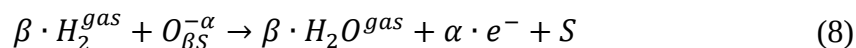
Dynamiku reakcie (5) môžeme popísať pomocou reakčných konštánt pre priamy a spätný dej nasledovným vzťahom

$$\frac{d[O_{\beta S}^{-\alpha}]}{dt} = k_{abs} p_{O_2}^{\beta/2} [e_S^-]^\alpha - k_{ads} [O_{\beta S}^{-\alpha}], \quad (7)$$

kde $[O_{\beta S}^{-\alpha}]$ je plošná hustota kyslíkových častíc na povrchu oxidu, k_{ads} a k_{des} sú príslušné reakčné konštanty adsorpcie, respektíve desorpcie, v ktorých sú zahrnuté aj aktivačné energie reakcií, p_{O_2} predstavuje hustotu kyslíkových molekúl pri povrchu a $[e_S^-]$ označuje koncentráciu elektrónov, ktoré majú dostatočnú energiu pre dosiahnutie povrchu.

2.4.3. Vplyv redukčného plynu

Rovnica (7) popisuje situáciu bez redukčného plynu, kedy sa po určitom čase dosiahne dynamická rovnováha a plošná hustota chemisorbovaných kyslíkových aniónov $[O_{\beta S}^{-\alpha}]$ sa v strednej hodnote ustáli. Ak sa v okolitej atmosfére vyskytuje aj redukčný plyn, napríklad vodík, začne popri adsorpcii a desorpcii kyslíka prebiehať aj nasledovná redukčná reakcia



a rovnicu (7) je potrebné rozšíriť o člen zahrňujúci reakciu (8) nasledovným spôsobom

$$\frac{d[O_{\beta S}^{-\alpha}]}{dt} = k_{abs} p_{O_2}^{\beta/2} [e_S^-]^\alpha - k_{ads} [O_{\beta S}^{-\alpha}] - k_{reakt} p_{H_2}^\beta [O_{\beta S}^{-\alpha}], \quad (9)$$

kde k_{reakt} je reakčná konštanta pre syntézu molekúl vody a p_{H_2} je hustota vodíkových molekúl pri povrchu oxidu.

V rovnovážnom stave je hustota adsorbovaných častíc v strednej hodnote konštantná, ľavá strana rovnice sa rovná nule a pravá strana vyjadruje kvantitatívnu závislosť plošnej hustoty chemisorbovaných kyslíkových aniónov $[O_{\beta S}^{-\alpha}]$ na povrchu oxidu od p_{H_2} , ktoré je úmerné parciálnemu tlaku vodíka v okolí.

2.4.4. Zahnutie pásov, ochudobnená oblasť a pokles vodivosti

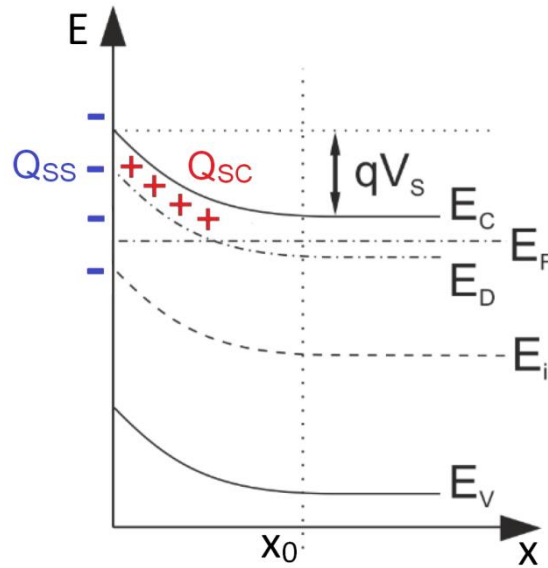
Chemisorbované anióny kyslíka vytvárajú záporný povrchový náboj, ktorý pôsobí na voľné nosiče náboja, čím sa pod povrchom oxidu formuje oblasť s kladným objemovým nábojom a dochádza k zahnutiu energetických pásov. Ak uvažujeme n -typ vodivosti, vzniká pod povrchom ochudobnená oblasť so zníženou koncentráciou voľných elektrónov a oblasť kladného objemového náboja je tvorená ionizovanými donormi. Vodivostný a valenčný pás teda budú zahnuté smerom nahor ako je zobrazené v energetickom diagrame na obr. 13.

Výsledný priebeh zahnutia pásov pod povrchom oxidu s permitivitou ε je možné získať vo forme elektrostatického potenciálu $V(x)$ riešením Poissonovej rovnice (10) pre distribúciu náboja $\rho(x)$ s hraničnými podmienkami (11), ktorými sa potenciál a jeho prvá derivácia hlboko v objemovej oblasti položila rovná nule.

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (10)$$

$$V(x)|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad \frac{dV(x)}{dx} \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (11)$$

Jedná sa o diferenciálnu rovnicu druhého rádu, ktorá pre všeobecnú distribúciu náboja $\rho(x)$ nemá analytické riešenie a musia byť použité numerické metódy alebo zjednodušený tvar $\rho(x)$. Distribúciu náboja $\rho(x)$ môžeme získať z podmienky neutrality, podľa ktorej je veľkosť povrchového náboja Q_{SS} kompenzovaná objemovým nábojom Q_{SC} pod povrchom, ako je zobrazené na obr. 13.



Obr. 13 Zahnutie energetických pásov na povrchu polovodiča typu n v dôsledku záporného povrchového náboja Q_{SC} pochádzajúceho od chemisorbovaných aniónov kyslíka.

V prípade silne ochudobnených oblastí, kedy je zakrivenie pásov oveľa väčšie ako tepelná energia kT , je možné oblasť objemového náboja aproximovať hranatou oblasťou s konštantnou hustotou náboja a s hĺbkou x_0 . Náboj adsorbovaných aniónov na ploche A je vtedy kompenzovaný nábojom ionizovaných donorov s koncentráciou N_D^+ v objeme $A \cdot x_0$. Výsledná podmienka neutrality má tvar

$$q \cdot \alpha \cdot [O_{\beta S}^{-\alpha}] \cdot A = q \cdot N_D^+ \cdot A \cdot x_0, \quad (12)$$

kde q je veľkosť elementárneho náboja, pričom v ďalšom texte predpokladáme všetky donory za ionizované, teda $N_D^+ = N_D$ ¹. Za $\rho(x)$ je potom možné zobrať konštantnú nábojovú hustotu $\rho = -qN_D$ a zahnutie pásov má vtedy podľa rovnice (10) kvadratický priebeh. Ak položíme potenciál a jeho prvú deriváciu v mieste x_0 rovnú nule, priebeh potenciálnej energie bude mať nasledovný tvar

$$qV(x) = \frac{q^2 N_D}{2\varepsilon} (x_0 - x)^2. \quad (13)$$

Potenciál na povrchu qV_S vyjadrujúci mieru zahnutia pásov, a pomocou neho aj šírku ochudobnenej oblasti x_0 , môžeme teraz vyjadriť ako

$$qV_S = \frac{q^2 N_D}{2\varepsilon} x_0^2 \quad (14) \quad \text{a} \quad x_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon \cdot qV_S}{q^2 N_D}}. \quad (15)$$

Šírku ochudobnenej oblasti x_0 , na ktorej je odtienený povrchový náboj adsorbovaných kyslíkových aniónov je možné vyjadriť aj z rovnice neutrality (12) ako $x_0 = \alpha [O_{\beta S}^{-\alpha}] / N_D$. Po dosadení do (14) dostávame finálny vzťah, ktorý ukazuje veľkosť zahnutia pásov v závislosti od plošnej hustoty adsorbovaných kyslíkových aniónov.

$$qV_S = \frac{q^2 \alpha^2 [O_{\beta S}^{-\alpha}]^2}{2\varepsilon N_D} \quad (16)$$

Pomocou veľkosti zahnutia qV_S možno vyjadriť koncentráciu voľných elektrónov v ochudobnej oblasti pri povrchu ako

$$[e_S^-] = N_D \exp\left(-\frac{qV_S}{kT}\right), \quad (17)$$

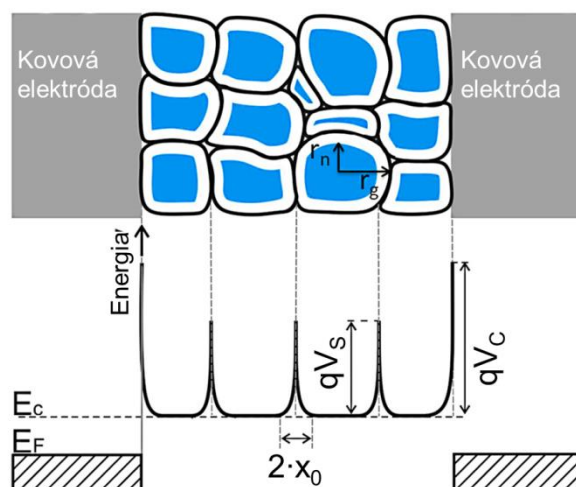
kde uvažujeme objemovú koncentráciu voľných elektrónov rovnú N_D . Koncentrácia elektrónov $[e_S^-]$ vstupuje aj do rovníc (7) a (9), pretože ak sa pri povrchu nenachádza voľný elektrón, nemôže prebehnúť ani chemisorpcia kyslíka. Rovnice (16) a (17) sú preto navzájom zviazané a zníženie $[e_S^-]$ v dôsledku rastúceho záporného povrchového náboja prispieva k saturácii rovnovážnej hodnoty $[O_{\beta S}^{-\alpha}]$.

¹ V našom prípade je táto podmienka pri izbovej teplote dostatočne dobre splnená, keďže kyslíkové vakancie pôsobiace ako donory v TiO₂ vytvárajú plytké donorové hladiny, pozri kap. 2.6.4.

Pokles vodivosti vrstvy nastáva z dvoch dôvodov, ktoré sú však dôsledkom toho istého javu a tým je prítomnosti povrchového náboja. Prvým dôvodom je zníženie koncentrácie voľných elektrónov pod povrchom oxidu, ktoré zníži povrchovú vodivosť do hĺbky približne x_0 . Druhým dôvodom je zahnutie pásov, ktoré na povrchu vytvára potenciálovú bariéru. Prítomnosť potenciálových bariér je významná v prípade poréznych vrstiev, v ktorých musia nosiče náboja prechádzať medzi jednotlivými zrnami a ktoré sú použité aj v experimentálnej časti práce. V nasledujúcej kapitole preto popíšeme mechanizmus vodivosti v poréznych vrstvách.

2.5. Vodivostný model pre poréznu vrstvu

V prípade poréznej vrstvy s granulárnou štruktúrou difundujú molekuly kyslíka cez medzizrnové priestory a povrchový náboj sa vytvára na hraniciach kryštalických zŕn v celej vrstve. Uvažujme situáciu znázornenú na obr. 14, v ktorej sa medzi elektródami nachádza niekoľko kryštalických zŕn s polomerom $\sim r_g$. Jednotlivé zrná obsahujú objemovú oblasť s polomerom r_n , neovplyvnenú povrchovým nábojom (modré plochy) a oblasť ochudobnenú o nosiče náboja so šírkou $x_0 = r_g - r_n$, kde dochádza k zahnutiu pásov (biele plochy). Na hraniciach zŕn teda vznikajú potenciálové bariéry s výškou qV_s a šírkou $2 \cdot x_0$. Vodivostné elektróny sa pohybujú v potenciáli zobrazenom v spodnej časti obrázku a vodivosť vrstvy je určená takmer výlučne veľkosťou bariér, ktorá závisí od koncentrácie oxidačných a redukčných plynov v okolitej atmosfére. Vodivosť môže byť významne znížená aj prítomnosťou Schottkyho bariér s výškou qV_C na rozhraní kov-polovodič.



Obr. 14 Schéma senzora s poréznu vrstvou. V dolnej časti je zobrazený potenciál medzizrnových bariér (qV_s) v objeme vrstvy a kontaktných bariér (qV_C) na rozhraní kov/oxid. Prebrané z [34].

Transport náboja cez medzizrnové bariéry pritom môže prebiehať viacerými mechanizmami. Prakticky významnými, ktorým sa budeme venovať v nasledujúcich riadkoch, sú termoemisnia, difúzia a drift nosičov. O tom, ktorý mechanizmus vodivosti bude prevládať rozhoduje mnoho faktorov, predovšetkým stredná voľná dráha elektrónov, šírka bariéry alebo teplota.

2.5.1. Termoemisný prúd

Ak je stredná voľná dráha elektrónov λ_e väčšia alebo porovnateľná so šírkou bariéry, potom je možné uvažovať transport náboja termoemisným mechanizmom, ktorý predpokladá, že len elektróny s energiou väčšou než je výška bariéry qV_S sú schopné ju prekonať. Výsledný tok elektrónov j_{th} cez medzizrnovú bariéru je vtedy možné napísať ako rozdiel toku elektrónov v smere doprava a doľava nasledovne

$$j_{th} = qn_b v_{th} \left(\exp\left(-\frac{qV_{S1}}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{qV_{S2}}{kT}\right) \right), \quad (18)$$

kde n_b je koncentrácia vodivostných elektrónov v zrne, v_{th} je ich tepelná rýchlosť a qV_{S1} (qV_{S2}) je výška bariéry v ľavom (pravom) zrne. Ak na medzizrnovú bariéru nie je naložené vonkajšie napätie, potom je výška bariér qV_{S1} a qV_{S2} rovnaká a výsledný prúd je nulový. V prípade, že je na bariéru naložené vonkajšie napätie, dochádza k jej deformácii, čím sa naruší rovnováha a výsledný prúd j_{th} je nenulový. Medzizrnová vodivosť v limite nulového napätia je vtedy úmerná

$$G_0^{th} = \left. \frac{dj_{th}}{dU} \right|_{U=0} \sim \frac{1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{qV_S}{kT}\right). \quad (19)$$

2.5.2. Driftový a difúzny prúd

V prípade, že stredná voľná dráha nosičov je menšia ako šírka bariéry, prevažuje klasický driftový a difúzny mechanizmus transportu náboja, ktorý je možné popísať rovnicou

$$j_d = -q\mu_e n(x) \frac{dV(x)}{dx} + qD \frac{dn(x)}{dx}, \quad (20)$$

kde μ_e je pohyblivosť elektrónov, $n(x)$ je koncentrácia elektrónov a $D = kT\mu_e/q$ je difúzny koeficient. Prvý člen predstavuje usmernený tok (drift) nosičov vplyvom elektrického poľa a druhý člen je tok nosičov spôsobený gradientom koncentrácie (difúzia). Po integrovaní rovnice (20) s využitím predpokladu $qV_S > kT$ [81] bola v práci [82] pre veľkosť prúdovej hustoty j_d tečúcej cez medzizrnovú bariéru pod napätím U odvodená formula

$$j_d = qn_b\mu_e \sqrt{\frac{qN_D V_S}{2\varepsilon}} \left(1 - \left(\frac{U}{4V_S}\right)^2\right) \exp\left(-\frac{qV_S \left(1 - \frac{U}{4V_S}\right)^2}{kT}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{qU}{kT}\right)\right), \quad (21)$$

v ktorej sme zohľadnili, že koncentrácia vodivostných elektrónov n_b môže byť rozdielna od koncentrácie donorov N_D (napríklad v úplne ochudobnených zrnách). Platnosť vzťahu (21) je obmedzená pre veľkosť napätia $U < 4V_S$, kde V_S je výška nedeformovanej bariéry. Pre vodivosť v limite nulového napätia v tomto prípade platí

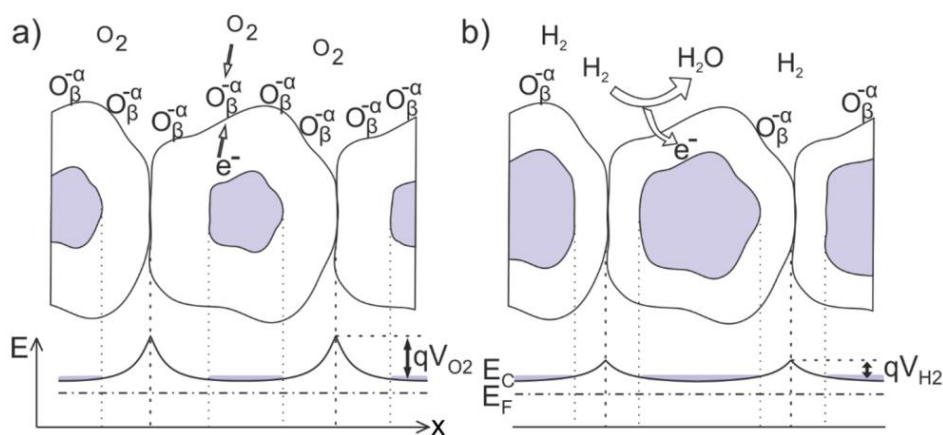
$$G_0^d = \left. \frac{dj_{diff}}{dU} \right|_{U=0} \sim \frac{\sqrt{V_S}}{T} \exp\left(-\frac{qV_S}{kT}\right). \quad (22)$$

Vodivosť G_0 v oboch prípadoch exponenciálne závisí od veľkosti zahnutia pásov qV_S a odozva senzora, spôsobená zmenou zahnutia pásov ΔqV_S , je porovnateľná. Barsan a Weimar v práci [80] ukázali, že rozdiel v odozve je významný len pri malom počiatočnom zahnutí a s klesajúcim ΔqV_S (s klesajúcou odozvou) sa stáva ešte menším.

2.5.3. Veľké zrná

V nasledovnom texte budeme podľa veľkosti kryštalických zrn rozlišovať dva prípady, ktoré sa líšia spôsobom, akým sa mení energetický diagram a dochádza k zakriveniu pásov. Dôležitým parametrom tu bude Debeyova dĺžka λ_D , ktorá vyjadruje vzdialenosť, na ktorej nosiče náboja odtienia vonkajšie elektrické pole, v našom prípade vytvorené povrchovým nábojom.

Ak priemer zrna $r_g > \lambda_D$, potom sa v jeho strede nachádza objemová oblasť neovplyvnená povrchovým nábojom a s koncentráciou elektrónov rovnou N_D , ako je zobrazené na obr. 15. V tomto prípade je možné pri výpočte zahnutia pásov zanedbať zakrivenie zrn a priebeh potenciálu popísať pomocou jednorozmernej Poissonovej rovnice (10), v ktorej hranica zrn predstavuje nekonečnú rovinu. Výsledný priebeh pásov sa

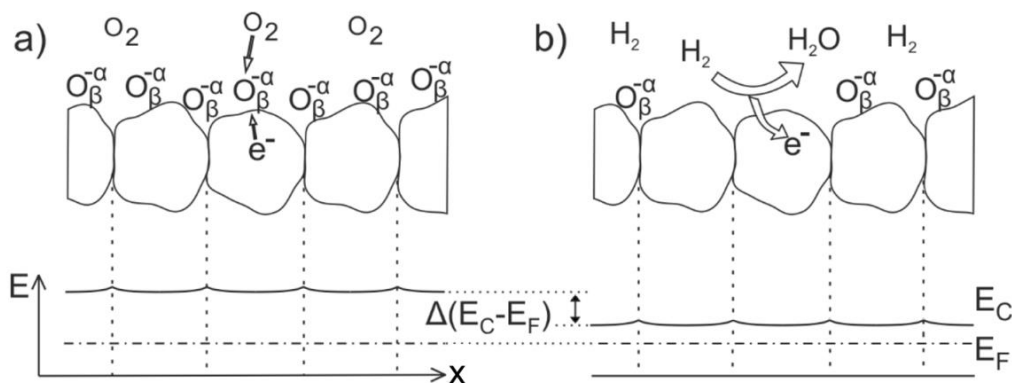


Obr. 15 Mechanizmus detekcie vodíka v prípade veľkých zŕn kedy $r_g > \lambda_D$. Prítomnosť vodíka znižuje výšku a šírku medzizrnových bariér, dôsledkom čoho rastie vodivosť. Prebrané z [83].

zhoduje s výsledkami v kap. 2.4.4 a medzi zrnami sa nachádza bariéra s výškou qV_S a šírkou $2x_0$. Prítomnosť vodíka spôsobuje zmenšenie povrchového náboja, čo vedie na zmenšenie výšky aj šírky medzizrnových bariér, v dôsledku čoho rastie vodivosť vrstvy.

2.5.4. Malé zrná

So znižovaním rozmerov zrna sa vo všeobecnosti zlepšuje citlivosť detekcie a v technológii prípravy senzorických vrstiev je viditeľná snaha znižovať veľkosť zrna k rozmerom, ktoré začínajú byť porovnateľné s Debyovou dĺžkou. Ak nastane situácia $r_g \leq \lambda_D$, potom celý priestor zrna tvorí ochudobnená oblasť a objemová oblasť s pôvodnou



Obr. 16 Mechanizmus detekcie v prípade malých zŕn, kedy $r_g \leq \lambda_D$. Prítomnosť vodíka mení polohu vodivostného pásu vzhľadom na Fermiho hladinu a zvyšuje koncentráciu vodivostných elektrónov, dôsledkom čoho rastie vodivosť. Prebrané z [83].

koncentráciou elektrónov prestáva existovať. Povrchový náboj spôsobuje, že hladina pásov je zvýšená v celom objeme zrna, efektívna veľkosť bariér sa znižuje a dochádza k vyrovnaniu pásov, ako je zobrazené na obr. 16. Veľkosť bariér v tomto prípade nehrá primárnu úlohu, ako pri veľkých zrnách, a vodivosť je určená najmä koncentráciou nosičov.

V prípade malých zrn nie je možné vo výpočte zahnutia pásov zanedbať zakrivenie zrn a problém je vhodné riešiť vo sférických súradniciach. Priebeh potenciálu pre malé zrná bol študovaný v [84], kde modelovali zrná ako oddelené sférické objekty. Za predpokladu, že polomer zrna r_g je menší ako šírka vyprázdnenej oblasti, má Poissonova rovnica s príslušnými okrajovými podmienkami v priblížení silne ochudobnených oblastí nasledovný tvar

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \cdot V(r)) = \frac{qN_D}{\varepsilon} \quad (23)$$

$$V(r)|_{r=r_g} = V'_S \quad \left. \frac{dV(r)}{dr} \right|_{r=r_g} = \frac{q[O_{\beta S}^{-\alpha}]}{\varepsilon} \quad \left. \frac{dV(r)}{dr} \right|_{r=0} = 0 ,$$

pričom z podmienky nábojovej neutrality pre malé zrná ochudobnené v celom objeme dostávame $[O_{\beta S}^{-\alpha}] = r_g N_D / 3\alpha$. Jej riešením je opäť kvadratický priebeh potenciálu, ktorý je však zdvihnutý o hodnotu qV_0 aj v strede zrna ($r_g = 0$) a pre veľkosť zahnutia pásov na okraji zrna dostávame nasledovný vzťah

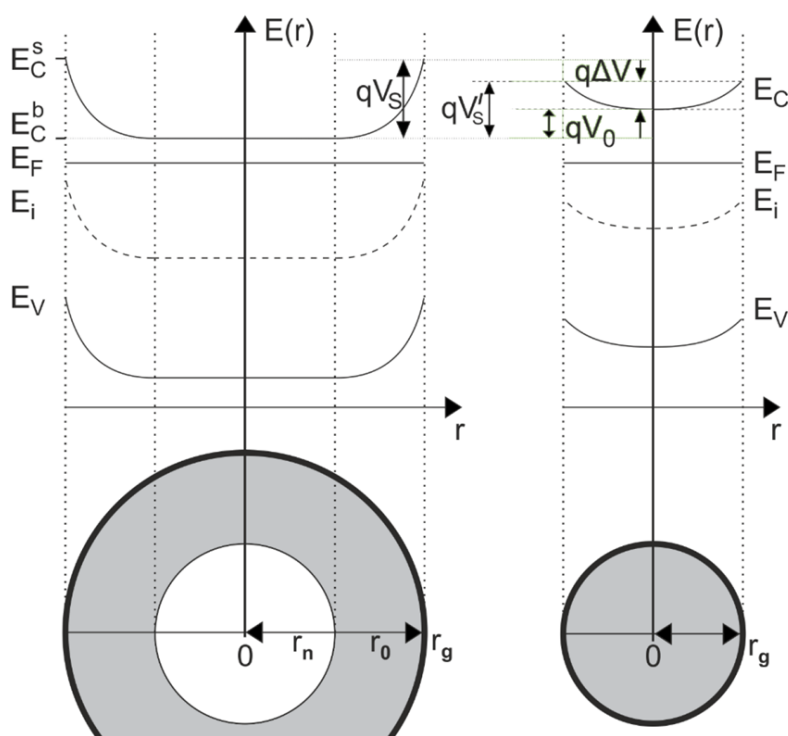
$$qV'_S = qV_0 + \frac{q^2 N_D}{6\varepsilon} r_g^2 . \quad (24)$$

Podobne ako v predchádzajúcom prípade môžeme z podmienky neutrality vyjadriť r_g a po dosadení do (24) dostávame veľkosť potenciálu na povrchu vyjadrenú pomocou hustoty chemisorbovaných kyslíkových aniónov $[O_{\beta S}^{-\alpha}]$, ktoré spôsobujú exponenciálny pokles koncentrácie voľných elektrónov $[e_S^-]$ pri povrchu zrna.

$$qV'_S = qV_0([O_{\beta S}^{-\alpha}], r_g) + \frac{3q^2 \alpha^2 [O_{\beta S}^{-\alpha}]^2}{2\varepsilon N_D} \quad (25)$$

$$[e_S^-] = N_D \exp\left(-\frac{qV'_S}{kT}\right) \quad (26)$$

Vzťahy (25), (26) a (9) predstavujú navzájom zviazanú sústavu rovníc podobne ako v prípade veľkých zrn. Najvýznamnejší rozdiel oproti výsledku (13) pre veľké zrná je v tom, že teraz je potenciál zdvihnutý o hodnotu qV_0 v celom objeme zrna.



Obr. 17 Zakrivenie pásov v prípade veľkých (vľavo) a malých zŕn (vpravo). Ak je šírka ochudobnenej oblasti väčšia ako polomer zrna, prestáva existovať objemová oblasť s polomerom r_n . Prebrané z [83].

Na obr. 17 sú porovnané energetické diagramy pre veľké zrno, ktorého polomer je viac ako šírka ochudobnenej oblasti (vľavo) a pre malé zrno, ktorého polomer je menší ako šírka ochudobnenej oblasti (vpravo). Kvalitatívny priebeh zahnutia pásov je v oboch prípadoch rovnaký a v priblížení silne ochudobnených oblastí je kvadratickou funkciou vzdialenosti. V prípade malého zrna je však potenciál zdvihnutý v celom objeme a efektívna výška medzizrnových bariér je menšia. Zmena vodivosti je v takom prípade daná najmä zmenou koncentrácie vodivostných elektrónov $[e^-]$, ktorá je znížená aj v strede zrna a analogicky s rovnicou (33) exponenciálne závisí na potenciáli qV_0 . Zmena veľkosti bariéry preto nehrá až takú výraznú úlohu, ako tomu bolo pri veľkých zrnách.

2.5.5. Pohyblivosť

Vodivosť tenkej vrstvy závisí okrem koncentrácie nosičov náboja aj od ich pohyblivosti, ktorá klesá s narastajúcou pravdepodobnosťou rozptylov. Pre náboj pohybujúci sa v kryštáli je rozptylovým centrom každé miesto, kde dochádza k odchýlke

od periodického potenciálu. Typickými miestami pre rozptyl sú defekty v kryštalickej mriežke, nečistoty alebo prímesi, avšak poruchou v periodickom potenciály je aj samotný povrch kryštálu. V prípade poréznych vrstiev, kde $\lambda_e \ll r_g$ je možné tento efekt zanedbať. Ako sa však zmenšuje priemer zrna, λ_e začína byť porovnateľná s r_g , čo sa prejaví nárastom rozptylov na povrchu zrna a poklesom pohyblivosti. Kyslíkové anióny adsorbované na povrchu taktiež narúšajú periodický potenciál kryštálu, čím môžu zvyšovať pravdepodobnosť rozptylov a v takom prípade môže pohyblivosť nosičov slabo závisieť aj na hustote adsorbovaných častíc plynu [80]. V porovnaní s odozvou senzora v dôsledku zmeny koncentrácie elektrónov a výšky medzizrnných bariér, ktoré majú exponenciálny priebeh, je však príspevok k odozve v dôsledku zmeny pohyblivosti nevýrazný.

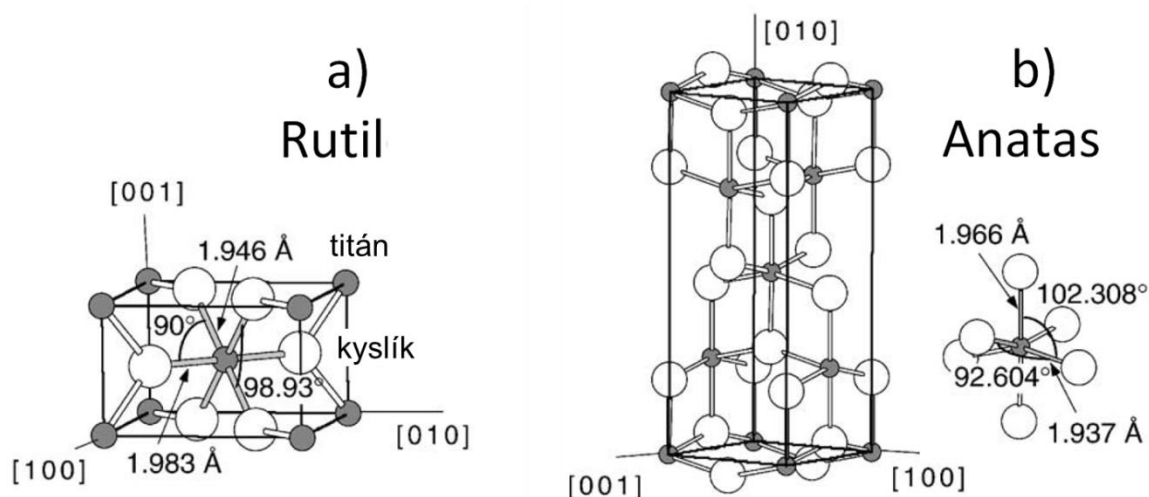
2.6. Vlastnosti oxidu titaničitého (TiO₂)

Z chemického hľadiska ide o oxid prechodného kovu a v prírode je to najčastejšie sa vyskytujúca zlúčenina titánu. Vďaka svojim stabilným fyzikálnym a chemickým vlastnostiam, a to aj v agresívnom prostredí, má široké uplatnenie v priemysle a v produktoch bežnej spotreby. Používa sa v optike, elektronike, optoelektronike alebo aj v medicínskej oblasti ako antibakteriálny a ochranný materiál. Pre svoj obrovský aplikačný potenciál je dlhodobo predmetom mnohých vedeckých štúdií a aj napriek nespočetnému množstvu publikovaných článkov, jeho výskum stále nie je ukončený. V tejto kapitole sú zhrnuté niektoré základné poznatky a vlastnosti TiO₂.

2.6.1. Štruktúra

Oxid titaničitý je polymorfický a môže sa nachádzať v troch modifikáciách, ktoré sa označujú ako rutil, anatas a brookit. Anatas a brookit sú metastabilné a pri zvýšení teploty nad 970 K a 1170 K sa fázovým prechodom transformujú na rutil, ktorý je najstabilnejšou fázou, má najvyššiu hustotu a je najviac zastúpený v prírode. Vzhľadom na jednoduchú štruktúru, vyššiu stabilitu a dostupnosť sa prvé práce o TiO₂ zameriavali na rutil a ostatným modifikáciám bola venovaná len malá pozornosť.

Rutil a anatas kryštalizujú v tetragonálnom usporiadaní, zatiaľ čo brookit má rombickú kryštálovú mriežku. Základná stavebná jednotka pozostáva z titánových atómov susediacich so šiestimi atómami kyslíka, ktoré spolu vytvárajú osemsten, deformovaný



Obr. 18 Základné stavebné bloky kryštalickej mriežky (a) rutilu a (b) anatasu. V oboch štruktúrach majú titánové atómy (šedé) šesť väzieb s kyslíkovými atómami (biele), ktoré sú usporiadané do mierne deformovaného osemstenu. Prebrané z [85].

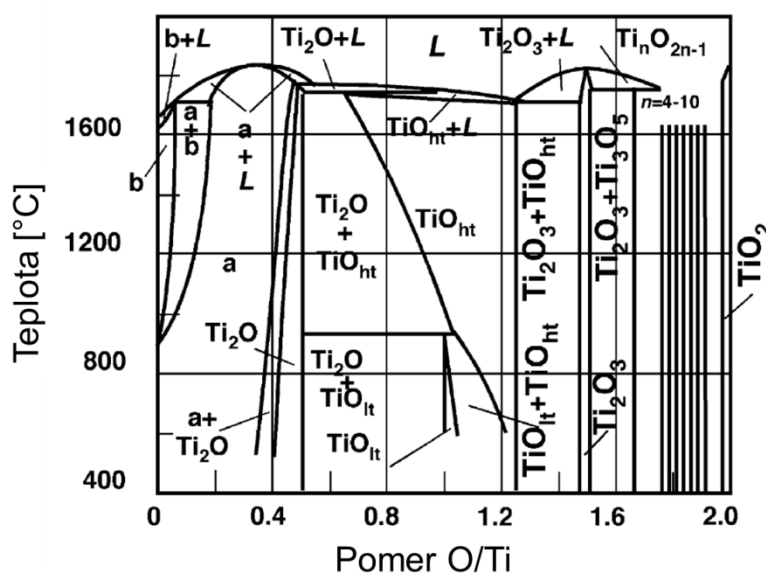
v prípade rutilu o niečo menej ako pre anatas a brookit. Okrem toho sa jednotlivé fázy líšia aj orientáciou štiepnej roviny. Stavebné bloky kryštalickej mriežky rutilu a anatasu sú schematicky zobrazené na obr. 18. Vo všetkých troch fázach vzniká ukladáním osemstenov trojnásobná rotačná symetria. Základné vlastnosti všetkých troch fáz sú uvedené v Tab. 1. Fáza brookit sa v prírodnom aj v umelo pripravenom TiO_2 vyskytuje len zriedka, a preto v ďalších odsekoch venujeme pozornosť modifikáciám rutil a anatas.

Modifikácia	Rutil	Anatas	Brookit
Kryštalografická sústava	Tetragonálna	Tetragonálna	Rombická
Priestorová grupa	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca
Mriežkové konštanty [Å]	$a = b = 4.594$ $c = 2.959$	$a = b = 3.784$ $c = 9.515$	$a = 9.184$ $b = 5.447$ $c = 5.145$
Dĺžka väzby Ti-O [nm]	0.1949	0.1937	0.187-0.204
Uhol vo väzbe O-Ti-O [°]	81.2	77.7	77-105
Počet molekúl v bunke	2	4	8
Objem molekuly [10^{-3} nm^3]	31.216	34.061	32.172
Hustota [g.cm^{-3}]	4.25	3.89	4.13
Bod topenia [K]	2103-2123	970	1170

Tab. 1: Základné štruktúrne vlastnosti troch modifikácií TiO_2 . [85]

2.6.2. Defekty

Výrazný vplyv na vlastnosti TiO_2 , napr. elektrickú vodivosť, farbu alebo teplotnú stabilitu, má prítomnosť defektov v kryštalickej mriežke [85]. Pri nenulovej teplote je v kryštáli z dôvodov konfiguračnej entropie nenulová aj koncentrácia bodových defektov. Vakancie a intersticiály sú teda prítomné aj v chemicky čistom kryštáli s ideálnou stechiometriou a v rovnovážnom stave. V prípade TiO_2 ľahko dochádza redukciou k výraznej odchýlke od ideálnej stechiometrie. Na fázovom diagrame binárneho systému Ti—O zobrazenom na obr. 19 sú viditeľné početné stabilné a metastabilné formy redukovaného TiO_x ($x < 2$), v ktorých možno očakávať vysoké koncentrácie jeden alebo dva krát ionizovaných kyslíkových vakancií $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $V_{\text{O}}^{\bullet}$ a titánových intersticiálov Ti_i^{3+} , Ti_i^{4+} . V prípade rutilu sa ukladaním osemstenov vytvára pozdĺž osi c difúzny kanál, ktorý umožňuje rýchlu difúziu bodových defektov. Pre deficit kyslíka v rozsahu 3.7×10^{18} až $1.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ prevažujú titánové intersticiály [86], energeticky je však preferovaná tvorba vakancií, a preto sú kyslíkové vakancie považované za dominantný druh defektu. Defektné TiO_2 možno získať priamo počas prípravy nastavením technologických parametrov, alebo dodatočnou redukciou pripraveného materiálu.



Obr. 19 Fázový diagram systému Ti—O. V pravej časti možno vidieť niekoľko fáz z homológneho radu $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. Prebrané z [87].

2.6.3. Magnéliho fázy

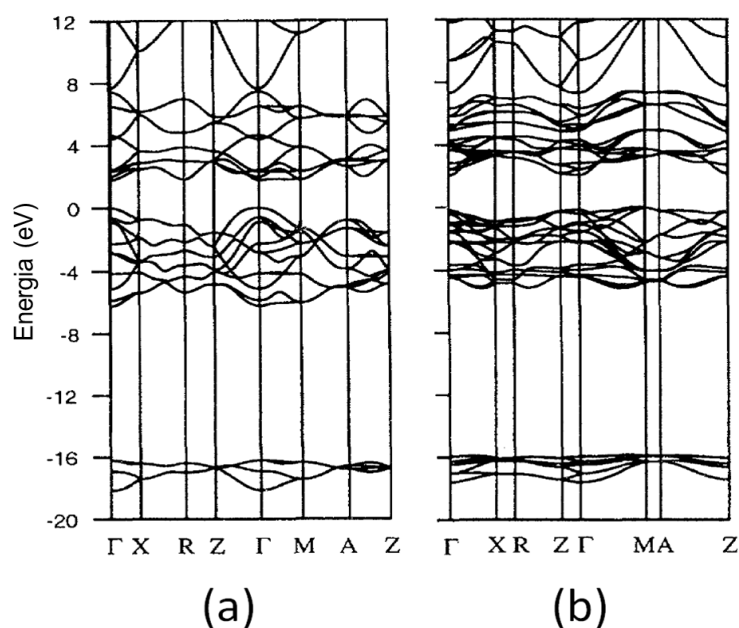
V pravej časti fázového diagramu na obr. 19 sú viditeľné početné fázy, ktoré sa pomerom titánu a kyslíka len málo líšia od stechiometrického TiO_2 . Jedná sa o homológnu sériu fáz $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, kde n je z intervalu 3 až 10, najčastejšie 4 až 6, a ktoré sa v literatúre označujú aj ako Magnéliho fázy. Ich kryštalická štruktúra je odvodená od štruktúry rutilu. Každá n -tá vrstva má deficit kyslíkových atómov, následkom čoho vznikajú strihové roviny a na rozdiel od slabo defektného TiO_2 majú Magnéliho fázy kryštalovú periodicitu. Tieto fázy sú termodynamicky stabilné a v kryštalovej mriežke sú preferované pred vysokou koncentráciou náhodne distribuovaných vakancií [48].

Magnéliho fázy vznikajú redukciou TiO_2 v redukčnej atmosfére (napr. vodíkovej) pri vysokých teplotách nad 1273 K. Smerom od TiO_2 k Ti_2O_3 narastá obsadenie vodivostného pásu, ktorý vzniká z titánových d orbitálov. Kryštál má pri izbovej teplote kovovú vodivosť, merná elektrická vodivosť sa v závislosti od fázy pohybuje v rozsahu 25 až 1995 S.cm^{-1} , najvyššie hodnoty dosahuje pre $n = \{3,4,5\}$, pre väčšie n klesá [88]. V súčasnosti sa pre svoje vlastnosti, napr. vysokú vodivosť a odolnosť voči agresívnym látkam, vyrába a využíva aj komerčne pod názvom EBONEX®.

Magnéliho fázy hrajú dôležitú úlohu v kontexte odporového prepínania, ktoré je v mnohých prípadoch viazané na tenký vodivý kanál v materskom oxide. V prípade štruktúr používajúcich TiO_2 prevláda názor, že vodivé kanály sú tvorené fázami $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, ktoré vznikajú lokálnou redukciou materského oxidu vplyvom elektrického poľa. V procese prepínania môžu taktiež slúžiť ako rezervoár vakancií počas elektrickým poľom indukovanej migrácie kyslíkových atómov. S použitím transmisného elektrónového mikroskopu bolo pozorované vytvorenie Magnéliho fázy Ti_4O_7 počas procesu formovania v systéme $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$, po ktorom bolo následne možné pozorovať bipolárne odporové prepínanie [48].

2.6.4. Elektrické a optické vlastnosti

Rutil aj anatas sú z elektrického hľadiska nepriame polárne polovodiče. Charakter väzby Ti-O nie je ani výlučne iónový, ani kovalentný. V práci [89] je uvádzaný stupeň iónovosti približne 70 % a väzba má teda nezanedbateľný kovalentný charakter. Podľa XPS analýz však energia titánových 2p orbitálov presne koreluje so stavom Ti^{4+} , ktorý zodpovedá iónovému charakteru. Na obr. 20 je zobrazená pásová štruktúra rutilu a anatasu,



Obr. 20 Pásová štruktúra (a) rutilu a (b) anatasu pozdĺž smerov symetrie v prvej Briluinovej zóne (prebrané z [90]). Obe fázy sú nepriame polovodiče so zakázaným pásom približne 3 až 3.2 eV.

získaná numerickým výpočtom vychádzajúc z prvotných predpokladov, pomocou metódy ortogonálnej lineárnej kombinácie atómových orbitálov (OLCAO) [90]. Valenčný pás v rutile je tvorený prevažne kyslíkovými 2p orbitálmi, vodivostný pás vzniká z titánových 3d orbitálov. Keďže maximum valenčného a minimum vodivostného pásu má v k -priestore rôzne hodnoty vlnového vektora, jedná sa o nepriamy polovodič. Šírka zakázaného pásu má pre TiO_2 hodnoty od 3 do 3.26 eV. Pri izbovej teplote by sa teda nedopovaný stechiometrický kryštál správal ako izolant s veľkým elektrickým odporom. V praxi sa však objemové vzorky aj tenké vrstvy chovajú ako polovodič typu n s elektrónovou vodivosťou. Spôsobené je to prítomnosťou bodových defektov, prevažne kyslíkovými vakanciami a titánovými intersticiálmi, ktoré sa chovajú ako donory elektrónov.

Teplotná závislosť koncentrácie voľných nosičov náboja v polovodičoch je určená predovšetkým šírkou zakázaného pásu a ionizačnou energiou donorov a akceptorov. Ionizačná energia donorov v rutile je udávaná v rozsahu 50-300 meV. Napriek tomu že Göpel et al. [91] určil z merania teplotnej závislosti vyššie hodnoty: 325 meV pre jeden krát ionizované a 515 meV pre dvakrát ionizované donory, vo všeobecnosti sa ionizačná energia v rutile pohybuje medzi 28 – 76 meV a jedná sa o plytké donory [86][92][93]. Saturačný režim v polovodičoch je teplotná oblasť, v ktorej je koncentrácia nosičov takmer nezávislá od teploty, pretože všetky prímеси sú už ionizované a intrinzičná vodivosť ešte nemá vplyv na zvyšovanie koncentrácie párov elektrón-diera. V prípade TiO_2 sa intrinzičná vodivosť z dôvodu širokého zakázaného pásu pre relevantné teploty neuplatní.

Ak by sme pripustili hodnotu ionizačnej energie 300 meV, v oblasti izbovej teploty by dochádzalo k zamŕzaniu nosičov na donoroch. V prípade menšej hodnoty 50 meV sa však koncentrácia vodivostných elektrónov vo vakantnom rutile nachádza v saturovanom režime a prakticky nezávisí od teploty. Meraním Halllovho javu sa zistila malá mobilita 0.1 až 1 cm²/Vs a veľká efektívna hmotnosť elektrónov na úrovni 100m_e [94].

Anatas sa experimentálne začal skúmať až neskôr. Niektoré jeho vlastnosti ako vyššia mobilita elektrónov alebo širší zakázaný pás sa začali s výhodou využívať v praktických aplikáciách najmä v elektrochémii, optoelektronike alebo fotovoltike. Podobne ako v prípade rutilu spôsobujú bodové defekty n-typ vodivosti. Z teplotných meraní boli určené hodnoty ionizačnej energie donorov na 4.8 až 8 meV [95][96], teda výrazne menej než v prípade rutilu. V spojení so širokou energetickou medzerou je koncentrácia voľných nosičov náboja stabilná pre teploty od 300 do 1300 K v širokom rozsahu koncentrácie donorov a intrinzičná vodivosť alebo efekt zamŕzania nosičov ovplyvňuje ich koncentráciu iba minimálne [82].

Monokryštál TiO₂ je priehľadný, so slabým zafarbením závislým od kryštalickej fázy a prítomnosti defektov. Absorpčná hrana zodpovedajúca hodnote energetickej medzery sa pohybuje okolo 400 nm, kratšie vlnové dĺžky sú teda pohlcované, a preto sa TiO₂ pridáva do UV ochranných emulzií. Vysoký index lomu pohybujúci sa okolo 2.6 a vysoká optická transmitancia sa využívajú v interferenčných optických vrstvách, naopak v práškovej forme sa využíva ako biely pigment napr. v potravinárskom priemysle. Základné elektrické a optické vlastnosti TiO₂ pre modifikácie rutil a anatas sú pre porovnanie zhrnuté v Tab. 2.

Modifikácia	Rutil	Anatas
Šírka zakázaného pásu E _g [eV]	3.06	3.2
Typ vodivosti	n	n
Ionizačná energia donorov [meV]	28-76	4.2-8
Pohyblivosť elektrónov [cm ² /V·s]	0.1-1	4-20
Efektívna hmotnosť elekt. [m _e]	10-100	~1
Permitivita [ε ₀]	110-117	31-55
Absorpčná hrana [nm]	400	385
Index lomu	2.5	2.9

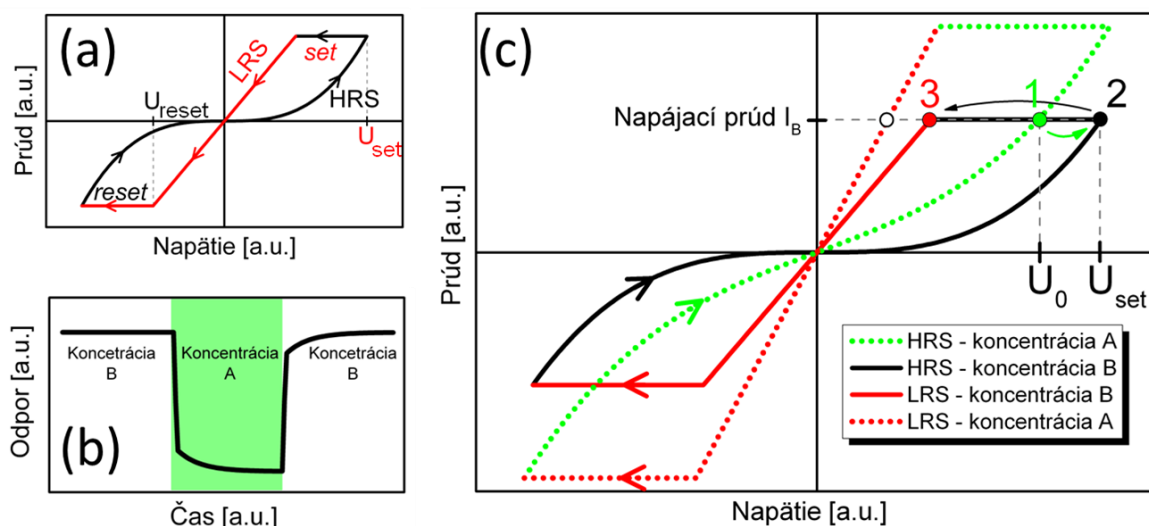
Tab. 2: Základné elektrické a optické vlastnosti TiO₂ [85][90][93][94].

2.7. Senzor umožňujúci odporové prepínanie vyvolané cieľovým plynom

Ústrednou témou práce je návrh a demonštrácia senzora, ktorý umožňuje nielen snímať koncentráciu cieľového plynu v reálnom čase, ale aj uchovať informáciu o jej zmene, ktorá nastala v minulosti. Uvedenú funkcionality je možné dosiahnuť spojením senzorického princípu s javom odporového prepínania a to konštrukciou senzora, v ktorom by bolo odporové prepnutie indukované zmenou koncentrácie cieľového plynu. Jav odporového prepínania prebieha pri veľkej intenzite elektrického poľa, typicky $100 \text{ V}/\mu\text{m}$, a najčastejšie sa preto pozoruje vo vertikálnych štruktúrach kov/tenká vrstva/kov podobných kondenzátoru [97]. Naopak, typická štruktúra chemorezistívneho senzora plynov pozostáva z citlivej vrstvy na ktorej sú umiestnené hrebeňové elektródy [98]. Vzdialenosť elektród je v takom prípade niekoľko μm až mm a pri bežnom pracovnom napätí nemôže dochádzať k javu odporového prepínania. V práci [34] bol však prezentovaný senzor využívajúci vertikálnu $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ štruktúru, v ktorej je vzdialenosť elektród rovná hrúbke TiO_2 vrstvy (desiatky nm). Vertikálne štruktúry používajúce tenké vrstvy TiO_2 a Pt elektródy sa pritom často používajú nielen v reálnych aplikáciách odporového prepínania [59] ale aj ako modelová štruktúra pri experimentálnom skúmaní javu [99]. Predpokladáme teda, že detekcia cieľového plynu a jav odporového prepínania budú môcť prebiehať súčasne na tej istej štruktúre, čo umožní dosiahnuť novú funkcionality. V nasledovnom texte popíšeme pracovný princíp navrhovaného senzora a podmienky kladené na parametre citlivosti a odporového prepínania.

2.7.1. Úvod do teórie a pracovný princíp

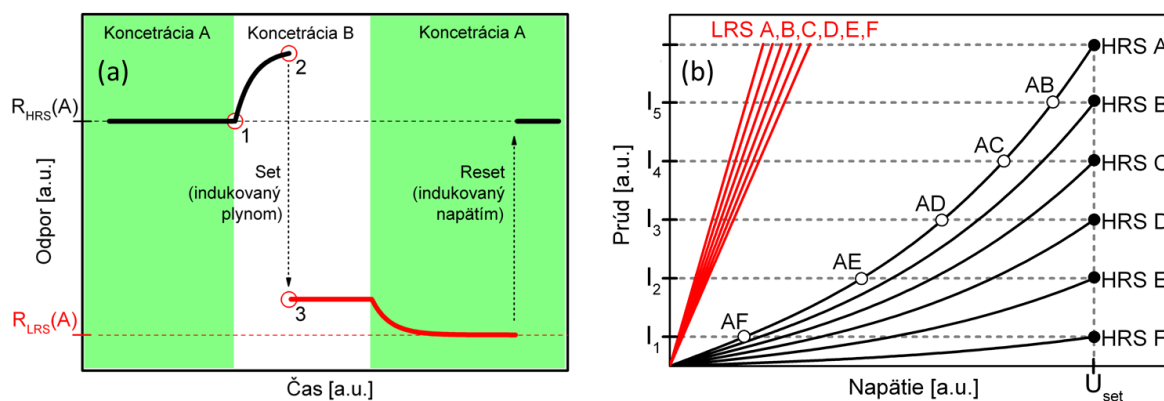
Pracovný princíp vysvetlíme na I-V charakteristike odporového prepínania pre všeobecné hodnoty koncentrácie cieľového plynu A a B. Na obr. 21(a) je typická I-V charakteristika bipolárneho odporového prepínania v prípade použitia prúdového zdroja a s procesom set prebiehajúcim v kladnej polarite. Predpokladajme, že senzor sa na začiatku nachádza v stave HRS. Potom pri dosiahnutí napätia U_{set} skokovo poklesne napätie a senzor prejde do stavu LRS, v ktorom má menší odpor, čo sa prejaví aj väčším sklonom I-V charakteristiky. Odpor senzora však závisí aj od koncentrácie cieľového plynu, ako je naznačené na obr. 21(b). Napätie na senzore napájaného prúdovým zdrojom preto bude závislé od koncentrácie cieľového plynu. Na obr. 21(c) sú zobrazené I-V charakteristiky



Obr. 21 (a) Typická I-V charakteristika bipolárneho odporového prepínania pri použití prúdového zdroja a s procesom set prebiehajúcim v kladnej polarite. (b) Typická odozva senzora na zmenu koncentrácie cieľového plynu z koncentrácie B na koncentráciu A a späť na B. (c) Schematické I-V charakteristiky odporového prepínania pre koncentrácie cieľového plynu A, B, ktoré zachytávajú pracovný princíp navrhovaného senzora.

odporového prepínania pre dve rôzne koncentrácie A a B, pričom predpokladáme, že pri koncentrácii A má senzor menší odpor. Uvažujme teraz senzor v stave HRS pri koncentrácii A napájaný konštantným prúdom I_B tak, aby napätie U_0 na senzore bolo len o málo menšie než U_{set} (na obr. 21(c) to zodpovedá bodu číslo 1 na zelenej krivke). Ak sa v tomto stave zmení koncentrácia na B, dôjde k nárastu odporu senzora a z tohto dôvodu aj k nárastu napätia, ktoré na senzor nakladá prúdový zdroj (zelená šípka z bodu 1). Napätie bude stúpať až do momentu dosiahnutia U_{set} (bod 2), v ktorom senzor skokovo zmenší svoj odpor v dôsledku odporového prepnutia do stavu LRS (bod 3). Ak sa koncentrácia následne vráti na A, senzor ostáva naďalej v stave LRS.

Predpokladaný vývoj odporu senzora v čase podľa opísaného scenára je zobrazený na R-time charakteristike na obr. 22(a). Po zmene koncentrácie z A (zelená oblasť) na B (biela oblasť) začne rásť odpor a v dôsledku toho aj napätie na senzore (bod 1), čo po určitom čase, keď je dosiahnutá hodnota napätia U_{set} , nepriamo indukuje proces set (bod 2). Ten spôsobí prepnutie senzora do stavu LRS a teda pokles jeho odporu, ktorý sa po návrate na pôvodnú koncentráciu A môže iba zmenšiť (červená krivka). Ak teraz porovnáme odpor senzora pri rovnakej koncentrácii A na začiatku (R_{HRS}) a na konci (R_{LRS}) zistíme, že sú rozdielne. Jednoduchým meraním odporu je teda možné usúdiť, že v minulosti muselo dôjsť k zmene koncentrácie na B. Inak povedané, súčiastka dokáže uchovať informáciu



Obr. 22 (a) Vývoj odporu senzora, ktorý zmení svoj stav z HRS na LRS v dôsledku zmeny koncentrácie cieľového plynu z A na B. Očíslované body 1, 2 a 3 zodpovedajú bodom na obr. 21(c). (b) Schematické I-V krivky v kladnej polarite pre šesť rôznych koncentrácií A až F. Prázdne body AB až AF označujú pracovný bod senzora pri koncentrácii A nastavený pomocou konštantného prúdu I_5 až I_1 , ktorý určuje koncentráciu (B až F), pri ktorej dôjde k dosiahnutiu U_{set} a teda k odporovému prepnutiu do stavu LRS.

o zmene koncentrácie, ktorá nastala v minulosti a pracuje ako senzor cieľového plynu so zabudovanou pamäťou. Pre návrat do počiatočného stavu a opätovnú detekciu postačuje na senzor naložiť napätie U_{reset} v opačnej polarite.

Hodnotu koncentrácie, pri ktorej nastane odporové prepnutie do stavu LRS, je možné nastaviť veľkosťou napájacieho prúdu I_B . Čím vyšší bude prúd, tým bližšie bude napätie na senzore k hodnote U_{set} a tým menšia zmena koncentrácie bude potrebná pre odporové prepnutie do stavu LRS. Na obr. 22(b) sú schematicky zakreslené I-V krivky v stave HRS a LRS pre šesť koncentrácií A až F, kde odpor senzora je najnižší pri koncentrácii A a postupne narastá na najvyšší odpor pri koncentrácii F. Prázdne body AB až AF zodpovedajú pracovným bodom senzora, ktoré môžu byť pri počiatočnej koncentrácii A nastavené prúdom I_5 až I_1 . Ak je senzor pri počiatočnej koncentrácii A nastavený prúdom I_1 do bodu AF, potom zmena koncentrácie z A na F spôsobí nárast napätia až na U_{set} , kedy dôjde k vyvolaniu procesu set a senzor zmení svoj stav na LRS. Analogicky, prúd I_5 nastaví pracovný bod AB, v ktorom však pre dosiahnutie U_{set} a prepnutie do stavu LRS postačuje menšia zmena koncentrácie z A na B.

2.7.2. Predpoklady pre spoľahlivú činnosť

Teoreticky by teda bolo možné nastavením pracovného bodu $[U_0, I_B]$ tesne pod U_{set} výrazne zvýšiť citlivosť senzora, pretože aj malá zmena koncentrácie by vyvolala veľkú

odozvu v dôsledku odporového prepnutia do stavu LRS. V praxi však poznáme U_{set} iba s istou štatistickou odchýlkou, keďže ani v dvoch po sebe idúcich procesoch *set* nebude jeho hodnota úplne totožná. Ak z niekoľkých opakovaných odporových prepnutí vyberieme maximálnu a minimálnu hodnotu U_{set}^{max} a U_{set}^{min} , potom krajnú veľkosť rozptylu môžeme odhadnúť ako

$$\delta U_{set} = \frac{U_{set}^{max} - U_{set}^{min}}{U_{set}^{min}}. \quad (27)$$

Pracovný bod teda nemôžeme posúvať ľubovoľne blízko k U_{set} a pre spoľahlivé odporové prepnutie vyvolané cieľovým plynom musí zmena jeho koncentrácie vyvolať odozvu senzora S , ktorá je väčšia ako rozptyl hodnôt δU_{set} . S použitím definičných vzťahov (4) a (27) môžeme podmienku pre spoľahlivé odporové prepnutie kvantitatívne vyjadriť ako $S > \delta U_{set}$.

V prípade napájania konštantným prúdom I_B , je meraným signálom napätie naložené na senzor a odozvu S vtedy môžeme vyjadriť aj ako pomer napätí

$$S = \frac{U_0(I_B, R_0) - U_g(I_B, R_g)}{U_g(I_B, R_g)}, \quad (28)$$

kde indexy 0 a g značia hodnotu veličiny v čistom vzduchu a v prítomnosti cieľového plynu. Po dosadení za S a δU_{set} a odčítaní jednotky z oboch strán má podmienka nasledovný tvar

$$\frac{U_0(I_B, R_0)}{U_g(I_B, R_g)} > \frac{U_{set}^{max}}{U_{set}^{min}}. \quad (29)$$

Nerovnosť musí byť splnená pre senzor v stave HRS, kedy je odpor v čistom vzduchu o niekoľko rádov menší než pre nesformovaný senzor. Z dôvodu nelineárnej I-V charakteristiky sa navyše odozva senzora stáva funkciou napätia a od istej hodnoty s rastúcim napätím klesá. Podľa obr. 21(c) senzor pracuje pri napätí U_0 , ktoré je ďaleko od lineárnej oblasti. Podmienku (29) by sme preto mali písať v tvare

$$\frac{U_{set}(I_B, R_A)}{U_0(I_B, R_B)} > \frac{U_{set}^{max}}{U_{set}^{min}}, \quad (30)$$

kde sme rešpektovali označenie koncentrácií A a B podľa obr. 21, a ktorý zohľadňuje, že dôležitý je nárast napätia z počiatočného pracovného bodu U_0 na cieľovú hodnotu U_{set} . V praxi však budeme merať odozvu pre menšie napätie, aby sme zabránili neželanému procesu *set* a vyhodnocovať budeme podmienku $S > \delta U_{set}$.

Je zrejmé, že splnenie nerovnosti (30) môže byť dosiahnuté viacerými spôsobmi. Jedným z nich je dostatočne veľká odozva senzora, t.j. veľký pomer napätia pri koncentracii A a B. Je dôležité si uvedomiť, že relevantná je odozva senzora v stave HRS, teda po tom ako prebehol proces formovania, ktorý môže mať veľký vplyv na veľkosť odozvy. V experimentálnej časti práce je ukázané, že pomerne veľká odozva je zachovaná v prípade formovania, ktoré vedie na stav HRS s vysokým odporom. Iný prístup môže byť založený na zmenšení veľkosti a rozptylu napätia, pri ktorom dochádza k procesu *set*. Menšie U_{set} znamená, že sa budeme nachádzať bližšie k lineárnej oblasti, čím sa dosiahne menší pokles odozvy z dôvodu nelineárnej I-V charakteristiky. Veľkosť a rozptyl napätia U_{set} sú však do veľkej miery dané počiatočným rozmiestneným defektov v oxidovej vrstve a priebehom procesu formovania, a preto sú experimentálne ťažšie kontrolovateľné. Menší rozptyl napätia je teoreticky možné dosiahnuť napríklad vytvorením zárodku filamentu pred procesom formovania, ako ukazuje obr. 9 v kap. 2.2.5.

Okrem podmienky (30) musia byť stavy HRS a LRS dostatočne stabilné v čase a aj po dlhej dobe musí byť ich odpor jednoznačne odlišiteľný. Ak by po určitom čase nebolo možné jednoznačne určiť stav senzora, stratila by sa aj uchovaná informácia o predošlej zmene koncentrácie.

3. Experimentálna časť

3.1. Príprava vzoriek

Pre výskum a vývoj polovodičových senzorov plynov umožňujúcich odporové prepínanie sme používali štruktúry Pt/TiO₂/Pt s vertikálnym usporiadaním elektród, podobné kondenzátoru, v ktorých bola tenká nanoporézna TiO₂ vrstva vložená medzi spodnú a vrchnú Pt elektródu. Vertikálne usporiadanie kov-izolátor-kov sa bežne používa v štruktúrach pre odporové prepínanie, pretože umožňuje dosiahnuť vysokú intenzitu elektrického poľa už pri malom napätí. Použité v polovodičových chemorezistívnych senzoroch plynov je už menej časté. Bolo však ukázané, že daná geometria elektród môže byť výhodná aj pre senzory z dôvodu zmenšenia aktívnej oblasti, čo vedie k skráteniu času odozvy a v špeciálnych prípadoch aj na zvýšenie vodivosti v prítomnosti vodíka, čím narastá veľkosť odozvy.

Vzorky s Pt/TiO₂/Pt štruktúrami boli pripravené nasledovným spôsobom. V každej sérii boli na štyri zaфіrové substráty pripravené spodné Pt elektródy pomocou lift-off optickej litografie a magnetronového naprašovania. Následne bola pomocou reaktívneho magnetronového naprašovania deponovaná 50 nm hrubá TiO₂ vrstva, na ktorej boli pripravené vrchné Pt elektródy opäť metódou lift-off optickej litografie a magnetronového naprašovania. V poslednom kroku bola štruktúra žíhaná. V nasledovných kapitolách sú detailnejšie popísané technológie použité pri príprave vzoriek.

3.1.1. Substráty a čistenie

Všetky vzorky boli pripravené na monokryštalických, jednostranne leštených zaфіrových (Al₂O₃) substrátoch rezaných v kryštalografickom smere c. Pre depozíciu tenkých vrstiev je kľúčovým faktorom drsnosť a čistota povrchu. Preto boli substráty dôkladne čistené v ultrazvukovej vaničke v niekoľkých stupňoch, a to v acetóne, izopropylalkohole, v destilovanej a deionizovanej vode a na záver v acetóne.

3.1.2. Magnetronové naprašovanie

Magnetronové naprašovanie je metóda depozície tenkých vrstiev z fyzikálnych pár pomocou odprašovania zdrojového materiálu iónmi plazmy urýchlenými elektrickým

poľom. Plazma je generovaná tlecím výbojom, ktorý horí v elektrickom a magnetickom poli pri nízkom tlaku. Kladne nabité ióny pracovného plynu (najčastejšie argónu) sú urýchľované na energie dostatočne veľké na to, aby pri náraze na materiál katódy vyrazili atómy zdrojového materiálu. Tieto atómy opúšťajú katódu s typickou kosínusovou distribúciou s maximálnym tokom v smere kolmo na povrch katódy a kondenzujú na substráte uloženom v jej blízkosti. Magnetické pole slúži na zachytenie elektrónov a predĺženie ich trajektórie v elektrickom poli, aby mohla byť plazma generovaná pri nízkom pracovnom tlaku, čím sa potlačí zabudovávanie cudzích atómov do deponovanej vrstvy a taktiež sa zmenší strata kinetickej energie vyrazených atómov zdrojového materiálu v dôsledku kolízií s časticami plynu. Teplota substrátov umiestnených na držiaku môže byť udržiavaná externým výhrevným telesom na žiadanej hodnote, alebo je zvýšená iba tepelným výkonom pochádzajúcim od plazmy. Držiak môže byť elektricky izolovaný od komory a pomocou externého zdroja naň môže byť privedený potenciál až niekoľko stoviek voltov. Pre kovové alebo iné vodivé materiály terča sa môže používať plazma generovaná jednosmerným zdrojom (DC), v prípade nevodivých materiálov sa používa plazma generovaná rádiofrekvenčným zdrojom (RF).

V našom prípade boli Pt elektródy pripravené DC magnetrónovým naprašovaním z platinového terča s priemerom 5 cm a čistotou 99.95 %. Komora bola dvojstupňovým systémom pozostávajúcim z membránovej a turbomolekulárnej vývevy vyčerpaná na základný tlak $p_{\text{base}} = 10^{-3}$ Pa, po dosiahnutí ktorého bol do komory pomocou ihlového ventilu napúšťaný argón s čistotou 99.999 % na pracovný tlak $p_{\text{Ar}} = 0.82$ Pa. Následne bol pri napätí približne 450 V zapálený výboj, ktorý horel v režime konštantného prúdu udržiavaného na 40 mA pomocou zdroja Gwinstek GPR-60H15D. Clona medzi terčom a substrátmi bola po ustálení výboja otvorená na 40 s, čo zodpovedá platinovej vrstve s hrúbkou približne 20 nm. Vzdialenosť terča od substrátov bola 4 cm.

Tenká vrstva TiO_2 bola pripravená pomocou DC magnetrónového naprašovania z titánového terča s priemerom 5 cm a čistotou 99.9 % v reaktívnom režime v atmosfére kyslíka a argónu. Komora bola dvojstupňovým systémom pozostávajúcim zo scroll a turbomolekulárnej vývevy vyčerpaná na základný tlak $p_{\text{base}} = 3 \cdot 10^{-4}$ Pa a po jeho dosiahnutí napúšťaná kyslíkom s čistotou 99.95 % a prietokom 15 sccm (cm^3/min) na parciálny tlak reaktívneho plynu $p_{\text{react}} = 0.11$ Pa, a argónom s čistotou 99.999 % a prietokom 45 sccm (cm^3/min) na celkový pracovný tlak $p_{\text{total}} = 0.7$ Pa. Následne bol zapálený výboj, ktorý horel pri napätí približne 400 V a prúde 300 mA, pričom vzdialenosť

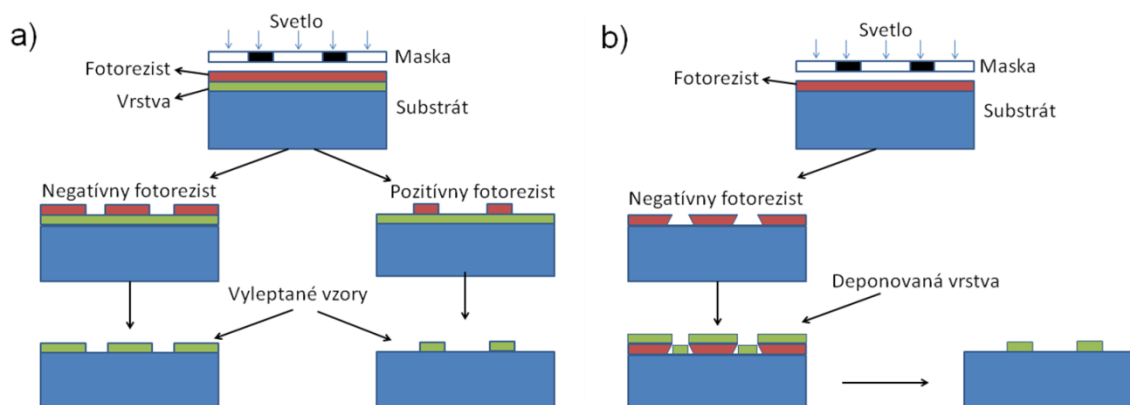
substrátov od terča bola 7 cm. Clona bola po ustálení výboja otvorená na 37.5 min, čo zodpovedá vrstve TiO_2 s hrúbkou približne 50 nm.

V oboch prípadoch bol použitý prietokový režim plynov, držiak substrátov bol na plávajúcom potenciáli a jeho ohrev bol spôsobený len tepelným výkonom plazmy.

3.1.3. Optická litografia

Optická litografia je proces používaný pre tvarovanie tenkých vrstiev za účelom vytvorenia presne definovaných obrazcov a vo všeobecnosti má niekoľko krokov. V prvom kroku sa naniesie tenká, homogénna vrstva svetlo-citlivej emulzie (fotorezistu), najčastejšie pomocou odstredivého nanášania (spin-coating), a následne je fotorezist exponovaný UV svetlom cez masku s požadovaným obrazcom. Exponované časti po reakcii s fotónmi UV žiarenia zmenia svoju chemickú štruktúru a v procese vyvolávania prenesú obrazec z masky na fotorezist. Rozlišujeme dva typy fotorezistov, pozitívny a negatívny. V závislosti od použitého typu je počas vyvolávania odstránená buď exponovaná oblasť fotorezistu (pozitívny typ) alebo neexponovaná oblasť fotorezistu (negatívny typ), ako je viditeľné z obr. 23(a). Vyvolané vzorky sú následne spracované procesom mokrého alebo suchého leptania, prípadne nasleduje depozícia tenkej vrstvy (v prípade lift-off litografie). Vďaka fotorezistu sú niektoré oblasti povrchu chránené pred účinkom leptania alebo pred depozíciou nanášanej vrstvy a po odstránení fotorezistu v poslednom kroku zostáva na vzorke tenká vrstva s požadovaným tvarom.

V prípade litografie typu lift-off sa fotorezist naniesie na čistý substrát a v procese vyvolávania sa použije špeciálna vývojka, ktorá spôsobí podleptanie fotorezistu tak, ako je



Obr. 23 Náčrt jednotlivých krokov počas litografie. (a) Priama litografia, v ktorej rozlišujeme medzi pozitívnym a negatívnym fotorezistom. (b) Lift-off litografia, kedy sa negatívny fotorezist nechá podleptať a až následne je deponovaná cieľová vrstva.

viditeľné na obr. 23(b) vľavo. Následne deponovaná vrstva sa v tomto mieste pretrhne a počas odstraňovania rezistu sa zachová iba tá časť vrstvy, ktorá bola deponovaná priamo na substrát.

Litografiou typu lift-off boli pripravené spodné a vrchné Pt elektródy. Z použitého fotorezistu AZ 5214E Microchemicals bola metódou odstredivého nanášania pripravená vrstva s hrúbkou 2 μm a po nanosení sa nechala vytvrdnúť pri teplote 100 °C po dobu 2 min. Expozícia cez masku trvala 4 s, pričom bola použitá ortuťová výboja s príkonom 200 W. Po vyvolaní a depozícii Pt vrstvy boli zvyšné časti fotorezistu odstránené pomocou acetónu v ultrazvukovej vaničke. Masky použité pri príprave elektród sú uvedené na obr. 28(a) a obr. 34(a).

3.1.4. Žihanie

Pripravené vzorky so štruktúrou Pt/TiO₂/Pt boli v poslednom kroku žíhané pri teplote 600 °C po dobu 1 hodiny. Žihanie prebiehalo na vzduchu, pri atmosférickom tlaku s rýchlosťou nábehu teploty 6 °C/min, pričom chladnutie prebiehalo samovoľne s približne rovnakou rýchlosťou. Žihanie štruktúr plnilo dve úlohy: optimalizáciu veľkosti zŕn a vytvorenie ohmického Pt/TiO₂ kontaktu. Podľa röntgenových difrakčných analýz mali TiO₂ vrstvy pripravené magnetronovým naprašovaním takmer amorfný charakter. V procese žihania sa sformovali kryštalické fázy rutil a anatas a vrstva menila svoj charakter na nanokryštalickú poréznu vrstvu s priemernou veľkosťou zŕna v oblasti 15 nm, vhodnú pre účely detekcie plynov. Druhou úlohou bolo vytvorenie ohmických kontaktov medzi elektródou a oxidom a to rozmytím rozhrania Pt/TiO₂ v dôsledku difúzie atómov pri zvýšenej teplote. V prípade ostrého rozhrania medzi polovodičom a platinou by totiž mohol vznikáť usmerňujúci Schottkyho kontakt, ktorý by nepriaznivo ovplyvnil odozvu senzora.

3.2. Analytické metódy

Pripravené senzory so štruktúrou Pt/TiO₂/Pt sme následne skúmali pomocou viacerých analytických metód. Pre správnu interpretáciu výsledkov sú okrem elektrických transportných meraní potrebné aj doplnujúce analýzy. Dôležité sú predovšetkým informácie o kryštalickej štruktúre, zložení a hrúbke TiO₂ vrstvy a tiež vlastnosti rozhrania Pt/TiO₂, ktoré môže zohrávať významnú úlohu v jave odporového prepínania. Nižšie sú v krátkosti popísané použité analytické metódy, ktorých výsledky sú použité v práci.

3.2.1. Röntgenová difrakčná analýza

Informácie o hrúbke vrstvy, kryštalickej štruktúre a približnej veľkosti zŕn boli získané pomocou röntgenovej reflektometrie (XRR) a difrakcie (XRD) v Bragg-Brentano usporiadaní. Merania boli vykonané difraktometrom PANalitical X'Pert PRO, ktorý bol vybavený goniometrom s vysokým rozlíšením, kolískou umožňujúcou pohyb v piatich osiach a rýchlym viackanálovým detektorom PIXcel. Zdrojom žiarenia CuK_α bola statická medená anóda.

Pre účely štruktúrnej analýzy boli zhotovené referenčné vzorky pripravené identickým spôsobom, no bez použitia litografických krokov, pričom boli použité štyri režimy merania: pre analýzu hrúbky vrstiev bola použitá metóda XRR a následné fitovanie dát pomocou modelov s niekoľkými vrstvami. Informácie o štruktúre a pomernom zastúpení jednotlivých fáz v TiO_2 vrstve boli získané pomocou symetrických skenov $\theta/2\theta$ v koplanárnej geometrii a ω skenov (tzv. „rocking curves“). Preferenčná orientácia bola analyzovaná pomocou tzv. φ skenov v rozsahu 360° . Približný rozmer koherentných oblastí, ktorý v našom prípade stotožňujeme s veľkosťou kryštalickej zŕn, bol vypočítaný zo šírky difrakčných maxím pomocou Sherrerovej formuly.

3.2.2. Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia

Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS) je nedeštruktívna metóda, ktorá v ultra vysokom vákuu meria energiu primárnych elektrónov emitovaných z energetického obalu atómu po absorpcii fotónu röntgenového žiarenia. Pomocou charakteristických maxím prislúchajúcich konkrétnym elektrónovým konfiguráciám (1s, 2s, 2p, 3s, ...) je možné určiť prítomnosť chemického prvku a tiež chemických väzieb vo vzorke. Pomerné zastúpenie prvkov je možné určiť z údajov o intenzite jednotlivých maxím. Sondovacia hĺbka metódy je malá (1 až 10 nm) a signál pochádza iba z povrchu, hĺbkovú analýzu je možné docieľiť napríklad postupným odleptávaním povrchu.

V práci sú použité dáta získané systémom od spoločnosti Omicron NanoTechnology, ktorý bol vybavený zdrojom AlK_α žiarenia s dvojitou anódou, hemisférickým spektrometrom so siedmimi kanálmi, argónovým delom pre leptanie povrchu a zdrojom nízko energetických elektrónov pre neutralizáciu náboja a obmedzenie nabíjania nevodivých vzoriek. Laterálne rozlíšenie bolo 70 μm .

3.2.3. Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Snímky z rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) s vysokým rozlíšením pre presné určenie prekrytia Pt elektród boli zhotovené mikroskopom Vega TS 5136 MM (Tescan). Urýchľovacie napätie elektrónov bolo 10 kV a detegované boli sekundárne elektróny. Pre zamedzenie nabíjania vzorky záporným nábojom boli Pt elektródy skratované a uzemnené. Snímky SEM boli teda zhotovené až na záver po ukončení ostatných meraní.

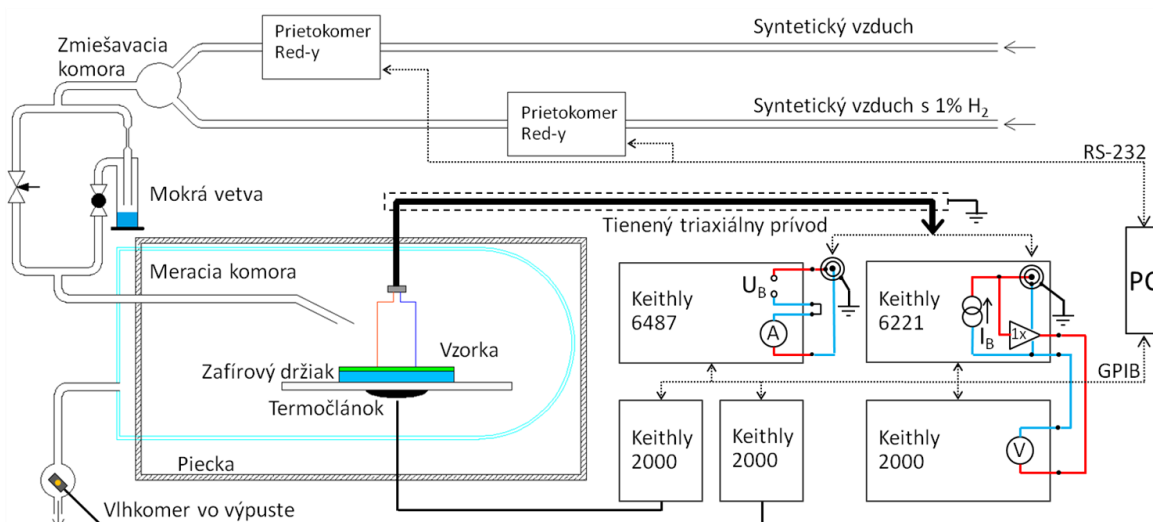
3.2.4. Atomárna silová mikroskopia

Atomárna silová mikroskopia (AFM) je založená na interakcii medzi povrchovými atómami vzorky a hrotom AFM ihly s veľmi malým polomerom zakrivenia prostredníctvom krátkodosahových atomárnych síl. Topografické merania boli získané pomocou rastrovacieho silového mikroskopu Solver P47-PRO od firmy NT-MDT Company v semikontaktnom móde s použitím štandardných kremíkových ihliel (séria NSG03 od NT-MDT). Typický polomer zakrivenia ihliel bol 10 nm a typické hodnoty rezonančnej frekvencie nosníka od 47 kHz do 150 kHz. Zo získaným dát pre topografiu bola vypočítaná priemerná (RMS) drsnosť vrstiev.

3.2.5. Meranie elektrických transportných vlastností

Merania senzorických vlastností aj odporového prepínania prebiehali v rovnakej meracej aparatúre, ktorá je zobrazená na obr. 24. Vzorky boli umiestnené na zafírový držiak, ktorý umožňoval nezávisle nakontaktovať dve vzorky s použitím zlatých prívodov a striebornej pasty. Držiak bol umiestnený v sklenenej komore s objemom 141 cm³ nachádzajúcej sa v elektrickej piecke Prometheus Pro-1 PRG, pričom teplota bola kontrolovaná PID regulátorom Omron E5CC. Teplota vzoriek bola meraná samostatným termočlánkom typu K na spodnej strane zafírového držiaku v blízkosti vzoriek, pripojeným na merací prístroj Keithley 2000.

Počas všetkých meraní bol použitý prietokový režim s celkovým prietokom plynu 100 sccm (štandardný centimeter kubický za minútu). Prietok bol kontrolovaný dvoma počítačom riadenými prietokomermi Red-y Smart Series (Vögtlin Instruments). Rozsah nastaviteľného prietoku pre detekovaný plyn (v našom prípade vodík) bol 3 až 100 sccm. S použitím zmesi 1% vodíka v syntetickom vzduchu bolo možné pripraviť zmes vodíka



Obr. 24 Zjednodušený náčrt experimentálneho usporiadanie pre transportné merania senzorov

s koncentráciou 300 až 10 000 ppm (častíc v jednom miliónu). V texte sme pre prehľadnosť udávali koncentráciu vodíka v percentách, pričom 1% H_2 zodpovedá 10 000 ppm a 0% H_2 zodpovedá 0 ppm (čistý syntetický vzduch).

Vlhkosť v komore bola kontrolovaná rozdelením vedenia za zmiešavacou komorou na suché rameno a na mokré rameno, v ktorom bola zaradená nádoba s destilovanou vodou. Vlhkosť vzduchu privádzaného do komory bola určená pomerom prietoku v mokrom ramene, ktorý bol limitovaný na malú fixnú hodnotu a prietoku v suchom ramene, ktorý sme kontrolovali ihlovým ventilom. V prípade meraní v suchom vzduchu bola mokrá vetva uzatvorená ventilom. Aktuálna relatívna vlhkosť (RH) vzduchu v komore bola snímaná vlhkomerom Honeywell HIH-4000, ktorý bol zaradený za meraciu komorou, aby nebola prekročená jeho prevádzková teplota. Ak nie je uvedené inak, potom meranie prebiehalo s uzatvoreným mokrým ramenom ($RH < 5\%$).

Pre skúmanie transportných vlastností senzorov boli použité tri režimy merania: závislosť elektrického odporu od teploty (R-T), závislosť odporu v čase (R-time) a volt-ampérové charakteristiky (I-V). V prípade meraní R-T a R-time bol odpor vypočítaný ako pomer napätia a prúdu. Najmä pre veľké napätia ($> 0.1\text{ V}$) sa teda môže výrazne líšiť od skutočného odporu v limite nulového napätia. V prípade I-V charakteristík bol odpor vypočítaný ako prevrátená hodnota sklonu krivky, ktorej hodnota bola získaná lineárnym fitovaním pre napätie v rozsahu $\pm 0.1\text{ V}$. Všetky režimy merania používali dvojterminálové zapojenie a bolo ich možné vykonať so zdrojom napätia alebo so zdrojom prúdu. V prvom prípade bol použitý prístroj Keithley 6487 kombinujúci napäťový zdroj a ampérmetr s vysokým rozlíšením pre meranie malých prúdov. Napäťový zdroj pracoval s

pevným rozsahom ± 10 V a obmedzenie maximálneho prúdu (I_{CC}) bolo možné nastaviť na štyri, výrobcom prednastavené hodnoty 25 μ A, 250 μ A, 2.5 mA alebo 25 mA. Ampérmeter pracoval s desiatimi rozsahmi od 2.1 pA do 21 mA, ktoré boli prepínané v násobkoch desiatky. Aby sa minimalizovalo rušenie z okolia, boli použité triaxiálne vodiče umiestnené v kovových obaloch a vhodne uzemnené, čo umožňovalo merať vysoké hodnoty odporu až do $\sim 10^{12} \Omega$.

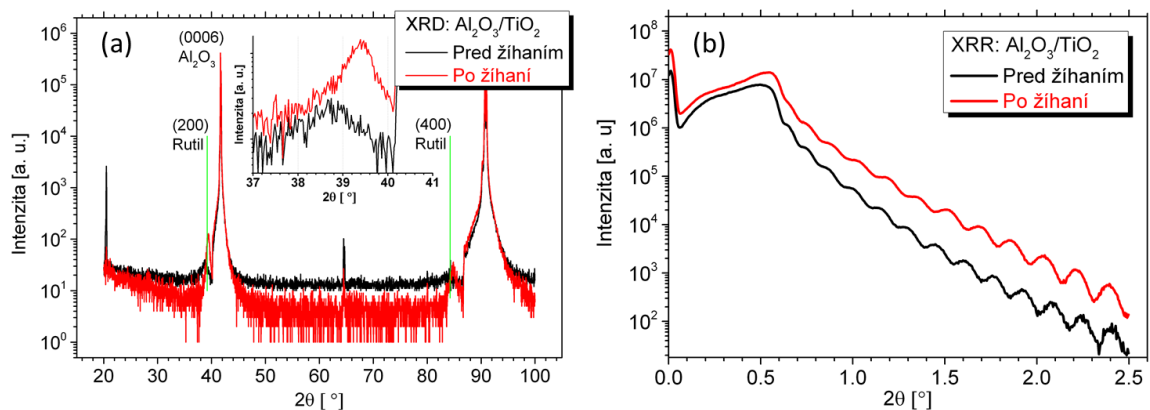
Pre merania so zdrojom prúdu bol použitý prúdový zdroj Keithley 6221 v jednosmernom móde a multimeter Keithley 2000, ktorý sledoval napätia na pomocnom výstupe prúdového zdroja („guard“). Zdroj dodával prúdy v rozsahu ± 100 mA s najmenším krokom 0.1 pA a spojitě voliteľným rozsahom napäťového obmedzenia až do 100 V. V tomto zapojení bolo možné merať odpory približne do $10^{10} \Omega$. Pre malé prúdy sa nepriaznivo prejavovala parazitná kapacita vzorky a meracieho vedenia, ktorá neúmerne zvyšovala čas potrebný na ustálenie napätia. Všetky meracie prístroje Keithley komunikovali cez rozhranie GPIB a merací proces bol kontrolovaný programom napísanom v jazyku LabView.

3.3. Charakterizácia použitých TiO_2 vrstiev

Popis a diskusiu získaných výsledkov začneme analýzou TiO_2 vrstiev použitých vo všetkých experimentoch popísaných v práci. Keďže detekcia cieľového plynu a rovnako aj odporové prepínanie prebiehajú práve v TiO_2 vrstve, jej vlastnosti sú kľúčové pre správnu interpretáciu získaných dát a na určenie pravdepodobných mikroskopických mechanizmov pre oba javy. Veľkosť kryštalických zŕn napríklad určuje vodivostný model pre prúd tečúci medzi elektródami. Hrúbka a stechiometria vrstvy zase určuje veľkosť napätia potrebného v procese formovania. V nasledujúcich kapitolách sú preto uvedené informácie o kryštalickej štruktúre, hrúbke a zložení pripravených TiO_2 vrstiev aj výsledných Pt/ TiO_2 /Pt štruktúr. Uvedená je tiež drsnosť povrchu a vlastnosti rozhrania Pt/ TiO_2 , ktoré môže determinovať mechanizmus odporového prepínania.

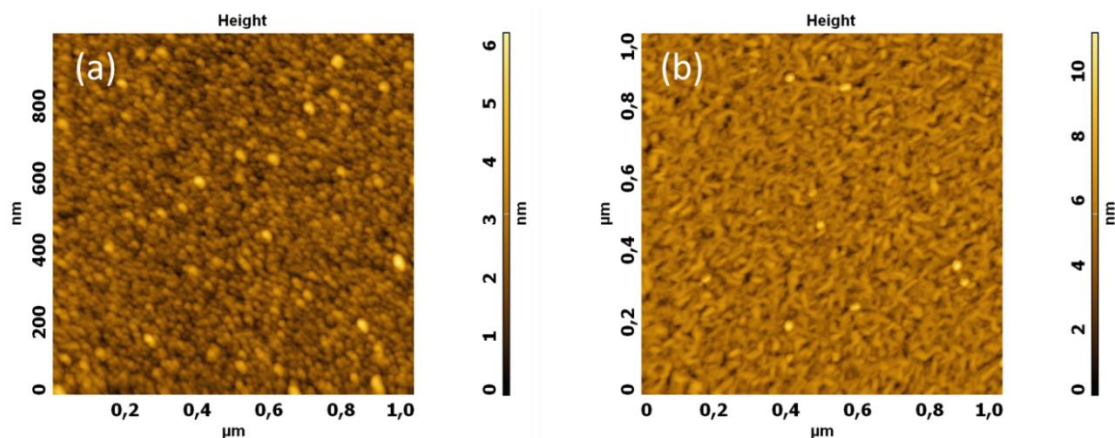
3.3.1. Kryštalická štruktúra

Pre analýzu štruktúry a veľkosti kryštalických zŕn sme pripravili referenčnú TiO_2 vrstvu na zařirovom substráte, ktorá bola říhaná na vzduchu pri 600 °C po dobu 1 hodiny, pričom sme vrstvu skúmali metódou XRR, XRD a AFM, a to pred aj po říhaní. Výsledky



Obr. 25 (a) Röntgenová reflektivita (XRR) a (b) röntgenová difrakcia (XRD) v Bragg-Brentano usporiadaní pre TiO_2 vrstvu na zafirovom substráte pred (čierna krivka) a po žíhaní (červená krivka). Maximá pre 20.5° , 41.5° , 64.5° a 90.7° pochádzajú od substrátu, plytké maximum okolo 84° je difrakcia vyššieho rádu (400) od rutilu. Dáta pred žíhaním sú pre prehľadnosť posunuté v smere osi y.

röntgenovej analýzy sú zhrnuté na obr. 25. Podľa XRR dát na obr. 25(b) je hrúbka naprášenej TiO_2 vrstvy pred žíhaním 52.0 nm, pričom v difrakčnom zázname na obr. 25(a) (čierna krivka) je možné rozoznať plytké maximum okolo 39° prislúchajúce difrakcii rutilovej fázy (200). Po žíhaní sme zaznamenali pokles hrúbky na 46.7 nm a posun difrakčného maxima smerom k referenčnej hodnote pre rutil (červená krivka). To naznačuje, že v naprášenej vrstve dochádzalo k preferenčnej orientácii TiO_2 vzhľadom na zafirový substrát rezaný v smere osi c a k pnutiu. Počas žíhania štruktúra pravdepodobne zrelaxovala a uvoľnilo sa pnutie, čo viedlo k zmenšeniu hrúbky a tiež k nárastu hustoty zo 4 g/cm^3 na 4.3 g/cm^3 . Žíhanie tiež viedlo k nárastu amplitúdy difrakčného maxima, čo značí nárast objemu kryštalickej fázy rutil na úkor amorfného TiO_2 . Pomocou jednoduchšej



Obr. 26 (a) AFM snímky topografie TiO_2 vrstvy (a) pred a (b) po žíhaní.

Scherrerovej rovnice sme zo šírky píku v polovici jeho maxima odhadli veľkosť zŕn v smere kolmom na vrstvu na ~10.7 nm pred a ~15.3 nm po žíhaní. Veľkosť zŕn v smere paralelnom s vrstvou sme zo šírky píku v omega skene odhadli na ~12.5 nm pred a ~23.5 nm po žíhaní. Nárast veľkosti zŕn je viditeľný aj na AFM snímkach topografie na obr. 26. Po žíhaní sme pozorovali nárast drsnosti z 0.63 nm na 0.99 nm (RMS hodnoty) a na povrchu vrstvy sa objavili náhodne orientované podlhovasté útvary s dĺžkou menej ako ~50 nm, ktoré pravdepodobne môžeme stotožniť s kryštalickými zrnčkami TiO₂. Poznamenajme, že AFM snímka typicky ukáže väčší rozmer kryštalitov v prípade zrastených zŕn, pretože hranice zrastenia nie sú viditeľné. Odhad veľkosti zo šírky XRD píku v omega skene (23.5 nm) taktiež neberie do úvahy asymetrický tvar zrna a v prípade podlhovastých kryštalických oblastí môže poskytnúť rôzne hodnoty, v závislosti od orientácie dopadajúceho zväzku. Získané parametre referenčnej TiO₂ vrstvy na zafirovom substráte sú zosumarizované v Tab. 3.

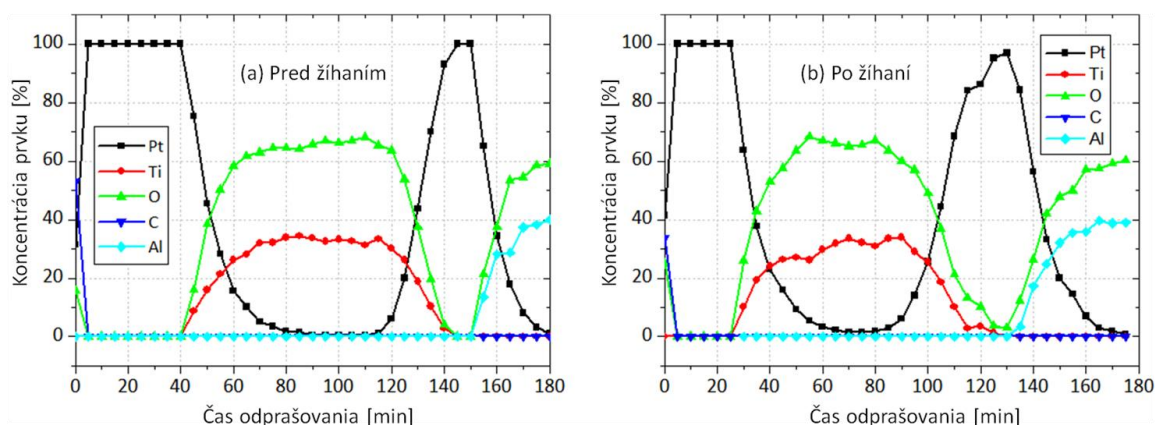
Je nutné dodať, že rast a kryštalická štruktúra TiO₂ vrstvy sa zmení, ak je pod alebo nad TiO₂ vrstvou prítomná aj Pt vrstva, tak ako v našej senzorickej štruktúre. Detailná analýza kryštalických vlastností pre heteroštruktúry Pt/TiO₂/Pt, Pt/TiO₂ a TiO₂/Pt pripravené na zafirovom substráte rovnakým spôsobom ako naše vzorky bola vykonaná v práci [100]. Pre heteroštruktúru Pt/TiO₂/Pt bola pozorovaná prítomnosť fázy rutil aj anatas v objemovom pomere R/A ~ 2.7, pričom veľkosť zŕn bola odhadnutá na 10 nm pre rutil a 20 nm pre anatas.

Vzorka	Hrúbka vrstvy [nm]	Veľkosť zŕn kolmo na vrstvu [nm]	Veľkosť zŕn paralelne s vrstvou [nm]	Drsnosť (RMS) [nm]
Pred žíhaním	52	10.7	12.5	0.63
Po žíhaní	46.7	15.3	23.5	0.99

Tab. 3 Zhrnutie vplyvu žíhania na parametre získané z XRR, XRD a AMF meraní TiO₂ vrstvy na zafirovom substráte.

3.3.2. Chemické zloženie TiO₂ vrstvy a vlastnosti rozhrania Pt/TiO₂

Chemické zloženie vrstiev bolo v predošlej práci [34] skúmané metódou XPS, so zanedbateľným signálom C 1s od kontaminácie uhlíkom a ukázala sa prítomnosť platiny Pt 4d a 4f v celej TiO₂ vrstve. Poloha hlavného maxima pre O 1s na energii 530.6 eV

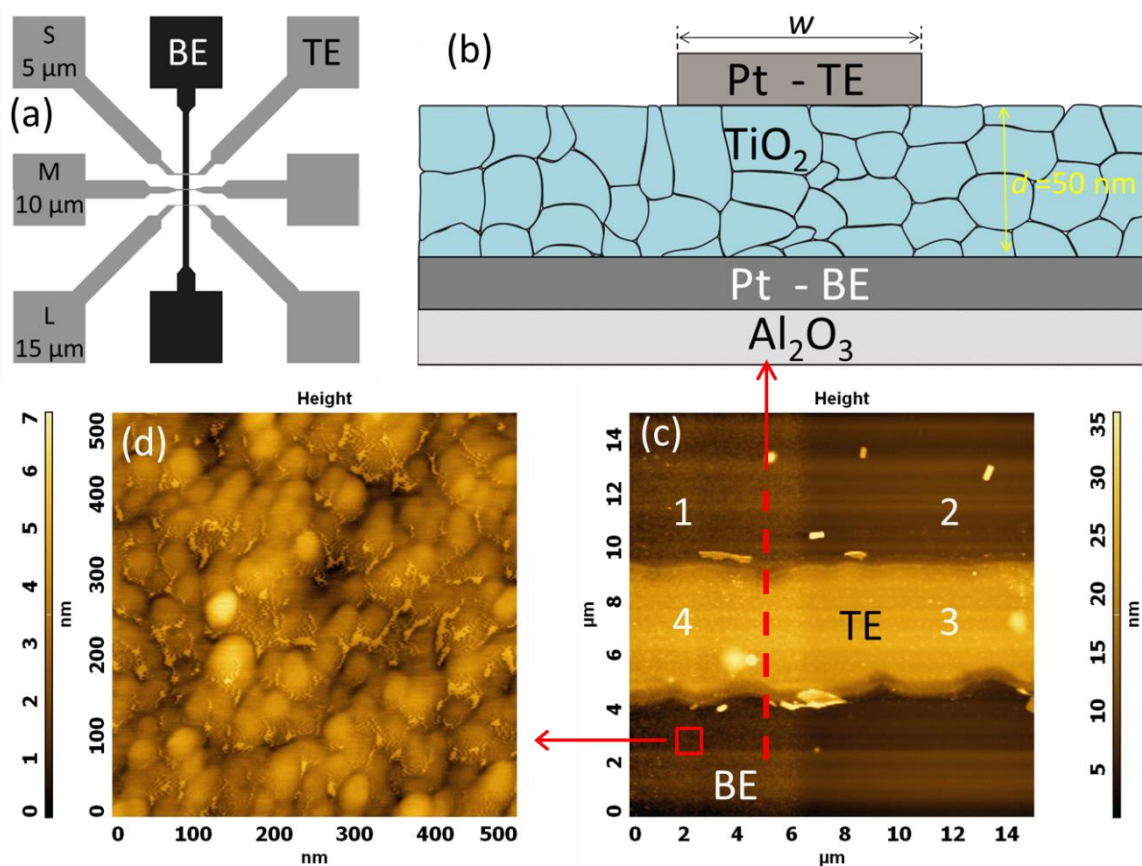


Obr. 27 Hĺbková analýza prvkového zloženia referenčnej $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ štruktúry (a) pred žihaním a (b) po žihaní na vzduchu pri teplote 600°C po dobu 1 hodiny. Prebrané z [34]

a poloha Ti 2p na energii 458.6 eV (naznačujúca titán s oxidačným stupňom 4+) zodpovedajú chemickej väzbe v TiO_2 . Na obr. 27 je zobrazená hĺbková analýza percentuálneho zastúpenia jednotlivých prvkov v referenčnej štruktúre $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ pred žihaním (panel (a)) a po žihaní na vzduchu pri 600°C po dobu 1 hodiny (panel (b)). XPS spektrum povrchu štruktúry bolo merané v 36 krokoch po leptaní zväzkom Ar iónov s energiou 2 keV. Koncentrácia prvkov bola vypočítaná podľa intenzity signálu pre Pt 4d, O 1s, Ti 2p a Al 2s a následne normovaná na 100 %. Pomer kyslíka a titánu v strednej časti TiO_2 , ďaleko od rozhrania, bol rovný približne dvom, čo naznačuje zloženie blízke stechiometrickému. Na rozhraní Pt/TiO_2 pozorujeme oblasti, v ktorých sú prítomné všetky tri prvky, pričom šírka oblasti je väčšia pre žihanú štruktúru, v ktorej minimálna koncentrácia Pt v strede TiO_2 vrstvy dosiahla približne 0.9 %. To naznačuje, že v procese žiňania dochádza k urýchleniu difúzie a rozhranie Pt/TiO_2 prestáva byť ostré. Pre úplnosť dodajme, že neostrý priebeh zastúpenia jednotlivých prvkov môže byť spôsobený aj drsnosťou povrchu v kombinácii s veľkosťou analyzovanej oblasti.

3.4. Senzory so skríženými elektródami

Pre experimentálny výskum senzorov plynov umožňujúcich odporové prepínanie sme v prvej fáze používali štruktúry pripravené s použitím litografickej masky na obr. 28(a). Vrchné elektródy (TE) označujeme podľa šírky w ako S($w = 5\ \mu\text{m}$), M($w = 10\ \mu\text{m}$) a L($w = 15\ \mu\text{m}$). Spodná elektróda (BE) má šírku $100\ \mu\text{m}$ a je umiestnená kolmo na TE, preto budeme danú geometriu nazývať „skrížené elektródy“. Priečny rez jedným senzorom načrtnutým na obr. 28(a) zobrazuje nanoporéznu vrstvu TiO_2 s hrúbkou

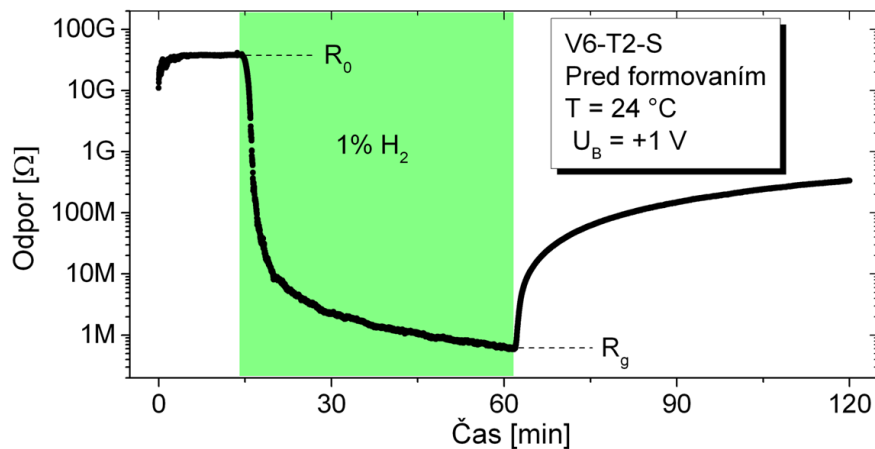


Obr. 28 Senzory s vertikálnym usporiadaním elektród a krížovými spojmi. (a) Litografické masky pre krížové štruktúry. Čiernou je znázornená spodná elektróda (BE) a šedou vrchná elektróda (TE) s rôznou šírkou w označenou ako S($5\text{ }\mu\text{m}$), M($10\text{ }\mu\text{m}$) a L($15\text{ }\mu\text{m}$). (b) Náčrt priečneho rezu štruktúrou v mieste červenej čiarkovanej čiary. V horizontálnom a vertikálnom smere sú použité rozdielne škály. (c) AFM snímka pripravenej štruktúry s $5\text{ }\mu\text{m}$ širokou TE. (d) Detail topografie TiO_2 vrstvy nad platinovou BE.

$d = 50\text{ nm}$ vložení medzi dve Pt elektródy, meraný prúd teda tečie v tejto geometrii kolmo na senzorickú vrstvu. V horizontálnom a vertikálnom smere sú pre prehľadnosť použité rozdielne škály. Cieľový plyn do vrstvy preniká najmä cez oblasti mimo TE, pretože difúzia cez 20 nm hrubú Pt vrstvu je výrazne spomalená. Snímka pripraveného senzora so šírkou TE $5\text{ }\mu\text{m}$ je na obr. 28(c) a zobrazuje okraj BE, kde sa vyskytujú štyri typy vrstiev: TiO_2/Pt (oblasť 1), samostatné TiO_2 (oblasť 2), Pt/TiO_2 (oblasť 3) a celá heteroštruktúra $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ (oblasť 4). Detail na obr. 28(d) zobrazuje topografiu TiO_2 vrstvy z oblasti 1 nad Pt elektródou. Viditeľné sú oválne ohraničené oblasti s rozmerom 10 až 30 nm , ktoré pravdepodobne predstavujú kryštalické zrná TiO_2 . Svetlé oblasti v ich okolí sú pravdepodobne artefakty spôsobené adsorbovanými molekulami vody. V ďalšom texte budeme senzory so skríženými elektródami označovať ako $V_x\text{-}T_y\text{-}z$, kde x je číslo série, y je číslo vzorky a písmeno z označuje šírku TE.

3.4.1. Odozva senzora na prítomnosť vodíka

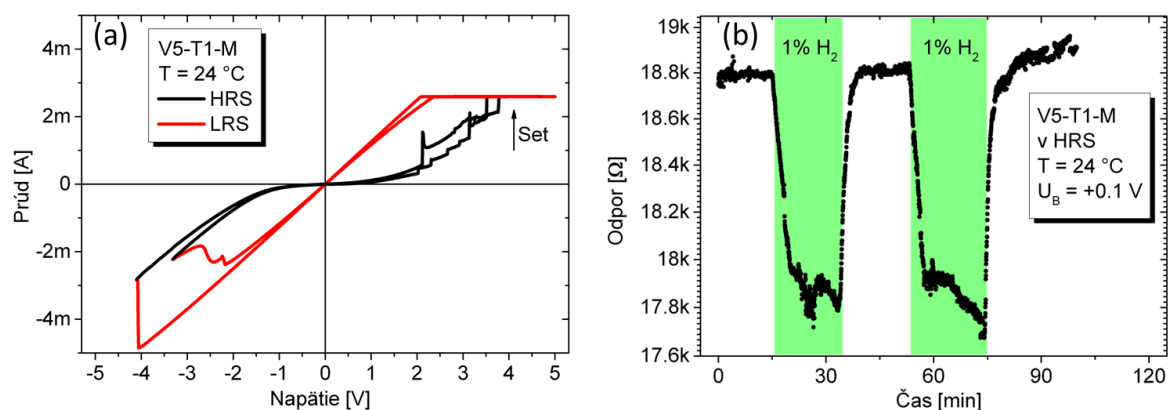
Typická odozva senzora zo šírkou vrchnej elektródy $5\text{ }\mu\text{m}$ na 1% koncentráciu H_2 pri izbovej teplote pred procesom formovania je zobrazená na obr. 29. Základný odpor v čistom syntetickom vzduchu pri napätí $U_B = 1\text{ V}$ sa na začiatku merania ustálil na hodnote $R_0 = 38\text{ G}\Omega$ a v prítomnosti H_2 klesol počas 45 min na $R_g = 618\text{ k}\Omega$. Veľkosť odozvy senzora S podľa definície (4) dosiahla pre nesformovaný senzor na obr. 29 hodnotu viac ako 5.5×10^4 . Z dôvodu nízkej teploty sú však procesy zodpovedné za zmenu odporu značne spomalené, čo spôsobuje, že odpor nedosiahol saturáciu a v prípade dlhšej expozície 1% H_2 by klesal ďalej. Z rovnakého dôvodu sa po návrate k čistému vzduchu odpor počas merania nevrátil na pôvodnú hodnotu R_0 a počas 60 min narástol na $\sim 330\text{ M}\Omega$. Doba, počas ktorej cez komoru prúdil syntetický vzduch s H_2 je na obr. 29 a rovnako aj na ostatných vyznačená zeleným obdĺžnikom. Pripomeňme, že odpor v R-time charakteristikách je definovaný ako pomer napätia na senzore a prechádzajúceho prúdu a môže sa výrazne líšiť od skutočného odporu v limite nulového napätia.



Obr. 29 Typická odozva nesformovaného senzora so šírkou vrchnej elektródy $5\text{ }\mu\text{m}$ na 1% koncentráciu H_2 . Zeleným obdĺžnikom je vyznačená doba, počas ktorej bol v komore prítomný vodík.

3.4.2. Formovanie a odporové prepínanie zdrojom napätia

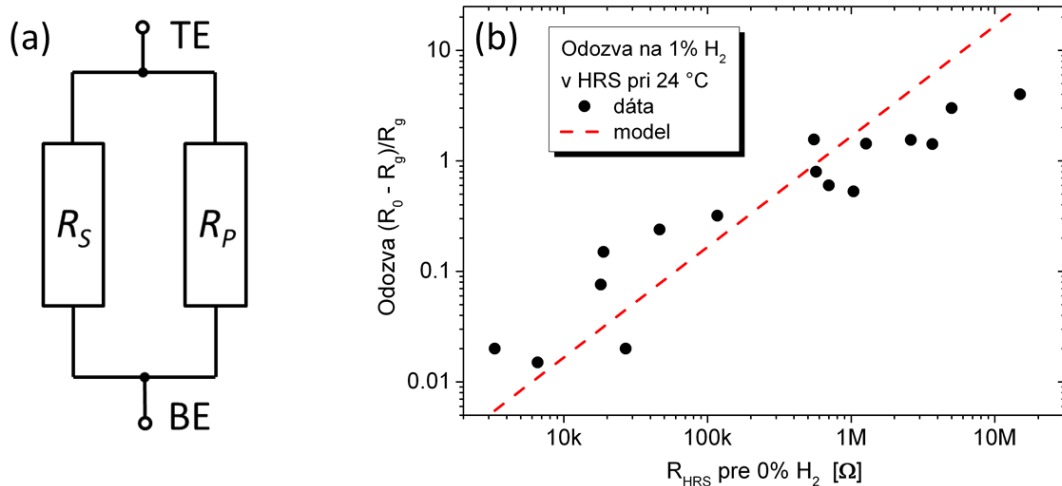
V prvej fáze výskumu sme senzory so skríženými elektródami formovali napäťovým zdrojom. Aby sme zabránili zničeniu štruktúry nadmerným prúdom po náhlom poklese odporu, nastavili sme v procese formovania prúdové obmedzenie I_{CC} na $250\text{ }\mu\text{A}$. Typické odporové prepínanie po formovaní s $I_{CC} = 250\text{ }\mu\text{A}$ ukážeme na senzore V5-T1-M.



Obr. 30 (a) Odporové prepínanie po predchádzajúcom procese formovania s prúdovým obmedzením nastaveným na $250 \mu\text{A}$. (b) Odozva senzora z panelu (a) v HRS na 1% H_2 pri izbovej teplote.

Proces formovania prebiehal v zápornej polarite a senzor pri ňom skokovo zmenšil svoj odpor na 833Ω . Nasledoval proces *reset* pri napätí -10 V , po ktorom bolo možné senzor odporovo prepínať medzi stavom HRS s odporom $R_{\text{HRS}} \sim 18.8 \text{ k}\Omega$ a stavom LRS s odporom $R_{\text{LRS}} \sim 800 \Omega$ tak ako je zobrazené na obr. 30(a). Proces *set* prebiehal v kladnej polarite pri $U_{\text{set}} = 3.5 \text{ V}$ s rozptylom $\delta U_{\text{set}} = 0.071$, pričom prúdové obmedzenie bolo v kladnej polarite nastavené na 2.5 mA . Odozva senzora na 1% H_2 v stave HRS je zobrazená na R-time charakteristike na obr. 30(b). Pre malé napätie $U_B = 0.1 \text{ V}$ dosiahla odozva hodnotu $S = 0.06$, ktorá je menšia než rozptyl δU_{set} a pri napätí blízko U_{set} by bola veľkosť odozvy ešte menšia. Veľkosť odozvy pre 1% H_2 v stave HRS teda nespĺňa podmienku (30).

Malá odozva v HRS bola pravdepodobne spôsobená poklesom celkového odporu senzora v dôsledku formovacieho procesu. Na vysvetlenie použijeme zjednodušenú náhradnú schému z obr. 31(a). Sformovaný senzor si môžeme predstaviť ako paralelnú kombináciu senzorického odporu R_S , ktorý je citlivý na H_2 a odporu R_P , ktorého hodnota sa mení v dôsledku odporového prepínania medzi stavmi HRS a LRS, pričom budeme predpokladať, že R_P nezávisí od koncentrácie H_2 . Odpor $R_S(0\%)$, ktorý môžeme stotožniť s R_0 pre nesformovaný senzor, má veľmi vysokú hodnotu ($>10^{10} \Omega$) a s rastúcou koncentráciou vodíka R_S rýchlo klesá až na niekoľko stoviek $\text{k}\Omega$. Nesformovaný senzor ($R_P \rightarrow \infty$) má preto veľkú odozvu. Po sformovaní senzora je k R_S paralelne pripojený odpor R_P , ktorý môžeme v stave HRS stotožniť s $R_{\text{HRS}}(0\%) \sim 18.8 \text{ k}\Omega$ a pretože má hodnotu o niekoľko rádov menšiu než $R_S(0\%)$ dominantne určuje celkový odpor senzora. Prístrojom meraný odpor senzora v stave HRS je preto necitlivý na H_2 až do momentu,



Obr. 31 (a) Náhradná schéma sfornovaného senzora, v ktorej sú paralelne zapojené senzorický odpor R_S citlivý na cieľový plyn a odpor R_P , ktorého hodnota sa mení v dôsledku odporového prepínania medzi R_{HRS} a R_{LRS} (b) Odozva sfornovaného senzora v HRS ako funkcia odporu R_{HRS} pre 0% H_2 . Priamkou je znázornená teoretická závislosť vypočítaná na základe náhradnej schémy z panelu (a).

kedy sú R_S a R_P porovnateľné a na celkovom odpore sa začínajú prejavovať zmeny R_S . Náhradná schéma poskytuje vysvetlenie aj pre rýchly návrat odporu na pôvodnú hodnotu v R-time charakteristike na obr. 30(b) v porovnaní s obr. 29. Po návrate na 0% H_2 totiž R_S prudko rastie a jeho rast sa spomalí až v oblasti $\sim 10 \text{ M}\Omega$, kedy celkovému odporu opäť dominuje R_P s rádovo menšou hodnotou. V ďalšom texte budeme pod celkovým odporom senzora rozumieť paralelnú kombináciu uvedených odporov (prevrátenú hodnotu súčtu ich vodivostí) a budeme ho označovať ako $R_S \parallel R_P$.

Z náhradnej schémy sfornovaného senzora vyplýva, že jedným zo spôsobov, ako zvýšiť odozvu senzora v stave HRS a teda splniť podmienku (30), je zvýšiť hodnotu R_{HRS} . Uvedený predpoklad sa potvrdil aj experimentálne ako je viditeľné z obr. 31(b), v ktorom sú vykreslené odozvy sfornovaných senzorov v stave HRS na 1% H_2 pri teplote 24 °C ako funkcia R_{HRS} pre 0% H_2 . Získané dáta sme porovnali aj s teoretickou závislosťou odozvy podľa náhradnej schémy

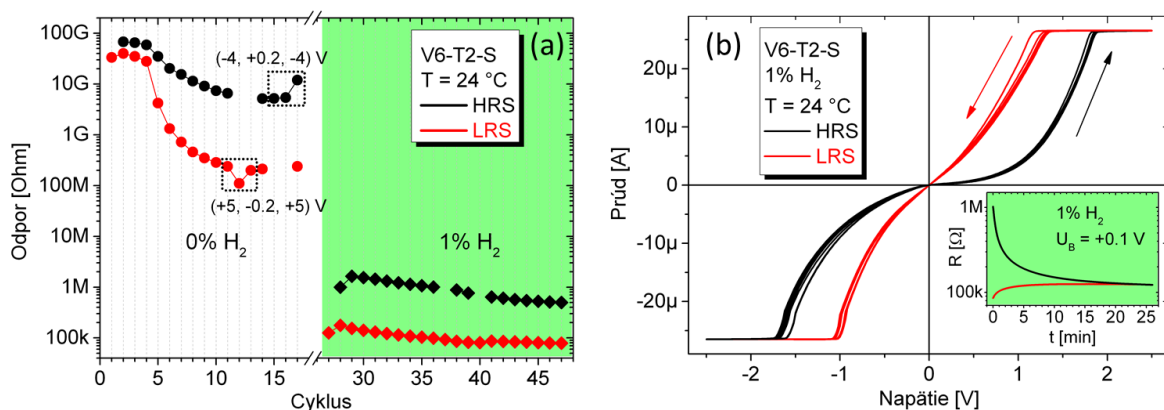
$$S(R_{HRS}) = \frac{R_0}{R_g} - 1 = \frac{R_{HRS} \parallel R_S(0\%)}{R_{HRS} \parallel R_S(1\%)} - 1 = \frac{R_S(0\%)}{R_S(1\%)} \cdot \frac{R_{HRS} + R_S(1\%)}{R_{HRS} + R_S(0\%)} - 1. \quad (31)$$

Ak uvažujeme $R_S(0\%) \gg R_{HRS}$ (čo je vzhľadom na vysoký odpor nesformovaného senzora dobre splnené vo všetkých prípadoch), potom R_{HRS} v menovateli môžeme zanedbať a dostávame odozvu sformovaného senzora lineárne závislú od odporu v stave HRS

$$S(R_{HRS}) \approx \frac{R_{HRS}}{R_S(1\%)}. \quad (32)$$

Závislosť odozvy podľa modelu (32) pre experimentálne pozorovanú hodnotu $R_S(1\%) = 600 \text{ k}\Omega$ je v logaritmicknej škále zobrazená na obr. 31(b). Model dobre vystihuje pozorovaný trend a potvrdzuje relevantnosť použitej náhradnej schémy. Ukazuje sa však, že s klesajúcim R_{HRS} klesá odozva v porovnaní s modelom o niečo pomalšie. Nedá sa teda vylúčiť situácia, v ktorej by aj odpor R_{HRS} slabo závisel od koncentrácie H_2 , čo by pre malé R_{HRS} viedlo na väčšiu odozvu ako predpovedá teoretický model.

Odpor senzora v stave HRS je určený najmä procesom formovania, v ktorom sa vo vrstve TiO_2 v dôsledku elektrického prierazu vytvorí vodivý filament. Experimentálne dostupným parametrom vplyvujúcim na proces tvorby filamentu je amplitúda prúdového obmedzenia, pričom zníženie jej hodnoty vedie na odporové prepínanie s väčšími odpormi v stavoch HRS a LRS [64]. Prúdové obmedzenie sme preto počas formovacieho procesu znížili o jeden krok z $250 \text{ }\mu\text{A}$ na $25 \text{ }\mu\text{A}$. Nárast napätia, až po dosiahnutie prúdového limitu $25 \text{ }\mu\text{A}$, však v tomto prípade neviedol na skokový pokles odporu ani v jednej polarite a nepozorovali sme nástup štandardného odporového prepínania. Počas cyklického merania I-V charakteristík sa však ukázalo, že krivky pre klesajúce napätie vykazujú menší odpor než krivky pre rastúce napätie. Na obr. 32(a) sú v závislosti od poradového čísla meracieho cyklu vykreslené odpory senzora V6-T2-S pre rastúce (klesajúce) krivky, ktoré budeme označovať ako HRS (LRS). V neprítomnosti H_2 sa odpory po niekoľkých cykloch stabilizovali na $R_{HRS} \approx 5 \text{ G}\Omega$ a $R_{LRS} \approx 200 \text{ M}\Omega$. Ak bolo počas merania napätie v zápornej polarite obmedzené na -0.2 V (cyklus $5 \text{ V} \rightarrow -0.2 \text{ V} \rightarrow 5 \text{ V}$) potom nedošlo k nárastu odporu. Analogicky, obmedzenie v kladnej polarite (cyklus $-4 \text{ V} \rightarrow 0.2 \text{ V} \rightarrow -4 \text{ V}$) spôsobilo zachovanie vysokého odporu. To naznačuje, že kladné napätie spôsobuje pokles odporu a záporné napätie naopak nárast odporu senzora. Uvedené chovanie bolo pozorované aj pre senzor v prítomnosti vodíka. Po ustálení odozvy sme v $1\% H_2$ opäť pozorovali rozdielne hodnoty odporu pre rastúce a klesajúce krivky, avšak s odpormi približne o štyri rády menšími (na obr. 32(a) cyklus 27 až 47). Typické I-V charakteristiky pri $1\% H_2$ sú zobrazené na obr. 32(b). Senzor v tomto režime je ďaleko citlivejší na H_2



Obr. 32 (a) Odpor rastúcich I-V kriviek označených ako LRS (červenou) a klesajúcich I-V kriviek označených ako HRS (čiernou) v závislosti od poradového čísla cyklu. Označené trojice bodov predstavujú cyklus prebiehajúci majoritne iba v jednej polarite. Po ustálení odozvy prebiehalo meranie od cyklu 27 v prítomnosti 1% H_2 . (b) Typické I-V charakteristiky s prúdovým obmedzením 25 μA v prítomnosti 1% H_2 . Inset zobrazuje vývoj odporu v čase pre HRS a LRS bezprostredne po dosiahnutí a zafixovaní napätia $U_B = 0.1$ V.

a mohol by byť vhodným kandidátom pre účel odporového prepínania indukovaného plynom. Pre praktické využitie však musia byť HRS a LRS dostatočne stabilné v čase, aby informáciu o zmene stavu bolo možné kedykoľvek odčítať. Preskúmali sme preto časovú stálosť odporových stavov z obr. 32(b) a to nasledovným spôsobom. Počas merania I-V kriviek sme pri dosiahnutí napätia 0.1 V zafixovali jeho hodnotu a bezprostredne nato sme sledovali vývoj odporu v čase pri konštantnom $U_B = 0.1$ V. Výsledok pre rastúcu (HRS) a klesajúcu (LRS) krivku zobrazuje inset v obr. 32(b), ktorý ukazuje, že odpor v oboch stavoch pri izbovej teplote do niekoľkých minút zrelaxoval do takej miery, že nie je možné rozlíšiť stav HRS od LRS. Pre kladné U_B pritom výrazne viac relaxuje odpor v stave HRS až na hodnotu ~ 120 k Ω blízku typickému R_{LRS} . Bez prítomnosti vodíka a pri rovnakom napätí $U_B = 0.1$ V naopak relaxuje výraznejšie stav LRS smerom k R_{HRS} .

Rýchlosť relaxácie aj pri malom napätí a teplote naznačuje, že zmena odporu prebieha iným mechanizmom ako migráciou vakancií, ktorých pohyb vyžaduje väčšie elektrické pole alebo výrazne vyššiu teplotu. Modulácia odporu je teda v tomto prípade pravdepodobne spôsobená iným mechanizmom a jedným z kandidátov môže byť záchyt elektrónov v plytkých záchytných centrách, ktoré nie sú dostatočne hlboké aby spomalili uvoľňovanie zachytených elektrónov v dôsledku tepelných excitácií. Pre hlbšie porozumie by však boli potrebné detailnejšie analýzy, ktoré sú mimo rámca predkladanej práce. V každom prípade, napriek dostatočne veľkej odozve v stave HRS, daný mechanizmus

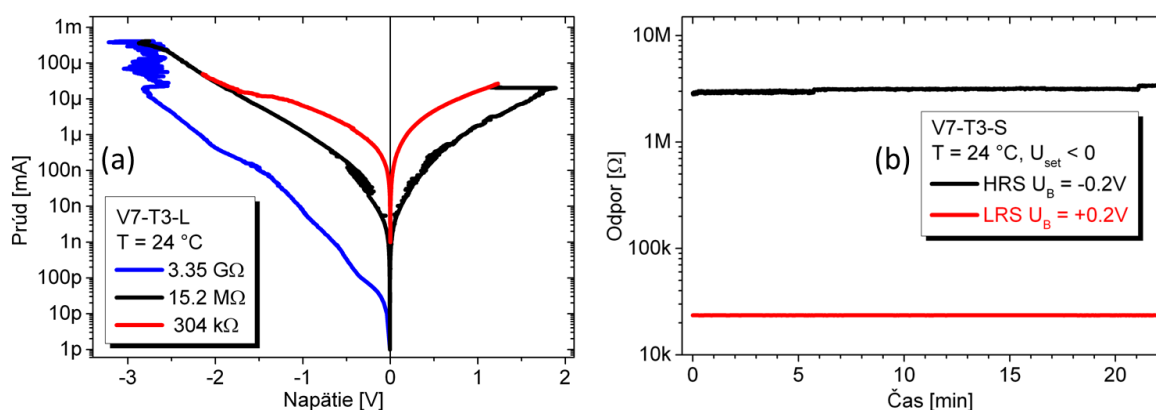
prepínania v prezentovanej podobe nie je vhodný pre účely odporového prepnutia indukovaného cieľovým plynom z dôvodu časovej nestability stavov. Pretože zníženie prúdového obmedzia na 25 μA nevedlo na proces formovania a stabilné odporové prepínanie, zamerali sme sa v ďalšom postupe na formovanie pomocou prúdového zdroja.

3.4.3. Formovanie a odporové prepínanie zdrojom prúdu

Podľa kap. 2.2.4 v teoretickej časti má prúdové obmedzenie výrazný vplyv na charakter a odpor filamentu. Ak je počas formovania použitý zdroj napätia, môže vplyvom kapacity senzora a nedokonalosti prúdového obmedzenia dôjsť k prekročeniu nastaveného prúdu I_{CC} a k vytvoreniu filamentu s malým odporom, čo vedie na malý odpor v stave HRS a teda nízku citlivosť na prítomnosť H_2 . Ak je počas formovania použitý prúdový zdroj, k danému efektu dochádza v menšej miere a proces formovania je lepšie kontrolovaný. V nasledovnom výskume boli preto proces formovania aj samotné odporové prepínanie vykonávané s použitím prúdového zdroja.

Na obr. 33(a) je I-V charakteristika procesu formovania pre senzor V7-T3-L, ktorá prebiehala nasledovne. V prvom kroku bol postupne zvyšovaný prúd v zápornej polarite až do napätia $U_{form} \sim -4.7 \text{ V}$, pri ktorom napriek rastúcemu prúdu prestalo rásť napätie (modrá krivka). Po znížení prúdu sa ukázal pokles odporu senzora na hodnotu $R_{HRS} = 15.2 \text{ M}\Omega$, pričom tento stav môžeme stotožniť so stavom HRS (čierna krivka). Následne bol zvyšovaný prúd v opačnej polarite až do momentu, keď prúd dosiahol $\sim 20 \text{ uA}$ a nastal pokles napätia z $\sim 1.8 \text{ V}$ na $\sim 1.1 \text{ V}$. Senzor vtedy prešiel do stavu s odporom $R_{LRS} = 304 \text{ k}\Omega$, ktorý môžeme stotožniť so stavom LRS (červená krivka).

Odpor v stave HRS sa pohyboval na úrovni niekoľkých $\text{M}\Omega$, teda rádovo viac ako v prípade senzorov formovaných napätím. Záporná polarita v prvom kroku formovania bola zvolená z dôvodu lepších výsledkov a spoľahlivejšieho prepínania podľa predošlých meraní so zdrojom napätia. Formovanie na obr. 33(a) viedlo v prvom kroku na stav HRS a pre kompletne ukončenie procesu formovania bolo potrebné vykonať druhý krok v opačnej polarite v súhlase s teoretickým popisom v kap. 2.2.4. Vodivý filament (tvz. virtuálna katóda) by v takom prípade vyrastal z vrchnej elektródy (z katódy), na ktorú bolo v prvom kroku naložené záporné napätie. Aktívna oblasť s malou vodivosťou, v ktorej následne prebieha odporové prepínanie, sa potom nachádza pri spodnej elektróde, čomu zodpovedá aj smer pozorovaného bipolárneho prepínania s procesom set v kladnej polarite.



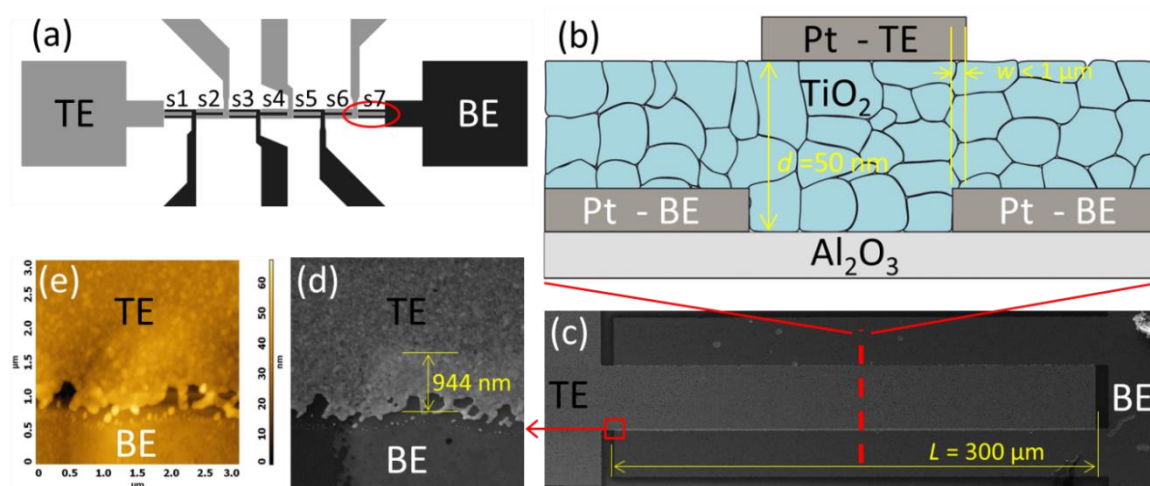
Obr. 33 (a) I-V charakteristika procesu formovania v zápornej polarite pre senzor V7-T3-L s použitím prúdového zdroja. Veľkosti odporov v legende prislúchajú senzoru pred formovaním (modrá krivka), v HRS (čierna) a v LRS (červená). (b) Stabilita odporov R_{HRS} a R_{LRS} v čase pre senzor V7-T3-S formovaný v kladnej polarite a s procesom set prebiehajúcim v zápornej polarite.

Dvojkrokový proces formovania, ktorý vedie v prvom kroku na HRS, sme pri použití prúdového zdroja pozorovali opakovane, pričom jeho výsledkom bola požadovaná veľká hodnota R_{HRS} , ktorá bola zachovaná aj počas nasledovného odporového prepínania. Záporné napätie v prvom kroku však vedie na aktívnu oblasť pri spodnej elektróde, kde je ťažšie dostupná pre vodík. Z tohto dôvodu sme senzor V7-T3-S formovali v prvom kroku v kladnej polarite, ktorá vedie na proces set v zápornej polarite a aktívnu oblasť pod vrchnou elektródou. Ukázalo sa, že pri použití prúdového zdroja dostávame aj v tomto prípade stabilné odporové prepínanie s veľkým R_{HRS} . V ďalšom kroku sme preto preskúmali časovú stabilitu stavov, ktorá je zobrazená na obr. 33(b). Odpor bol meraný pri malom napätí, tak aby procesy zodpovedné za odporové prepínanie boli výrazne spomalené, zároveň však s takou polaritou, ktorá by potenciálne znižovala (zvyšovala) odpor v stave HRS (LRS), t.j. HRS bol meraný v zápornej polarite pri $U_B = -0.2$ V, v ktorej prebiehal aj samotný proces set s napätím $U_{set} < -1.2$ V. Analogicky, LRS bol meraný pri $U_B = +0.2$ V, pričom U_{reset} bolo viac ako 1.1 V. Výsledky merania ukázali veľmi dobrú stálosť odporu pre oba stavy a pomer $R_{HRS}/R_{LRS} > 100$ počas celej doby merania, čo značí, že stavy LRS a HRS sú navzájom dobre rozlíšiteľné. Zatiaľ čo R_{LRS} bol takmer konštantný, R_{HRS} mal tendenciu mierne narastať. Mierny nárast odporu v stave HRS však nezhoršuje rozlíšiteľnosť stavov a nie je preto kritický, za predpokladu, že nemá výrazný vplyv na hodnotu U_{set} . V ďalšej fáze výskumu sme preto na formovanie aj odporové prepínanie senzorov používali prúdový zdroj, pričom prvý krok procesu formovania bol vykonávaný v kladnej polarite.

Používané štruktúry s krížovými elektródami poskytujú najmenšiu šírku vrchnej elektródy rovnú 5 μm . Difúzia molekúl cez Pt elektródu je však výrazne spomalená a cieľový plyn vnika do priestoru medzi elektródami najmä zboku, pričom difúzna dĺžka vodíka v TiO_2 je iba ~ 100 nm. Vodivosť prevažného objemu vrstvy pod vrchnou elektródou teda reaguje na prítomnosť vodíka veľmi pomaly. V ďalšej časti výskumu sme preto upravili geometriu elektród s cieľom zlepšiť senzorické vlastnosti.

3.5. Senzory s hranovou elektródou

Senzorické vlastnosti senzora s vertikálnym usporiadaním elektród je možné zlepšiť zmenšovaním rozmeru elektród. V práci [34] je ukázané, že zmenšovanie šírky vrchnej Pt elektródy až na ~ 100 nm vedie k skráteniu doby potrebnej pre odozvu a tiež k výraznému zníženiu odporu v prítomnosti 1% H_2 , čo sa prejaví nárastom odozvy. Elektródu so šírkou na úrovni 100 nm však nie je možné pripraviť s použitím štandardnej optickej litografie a je nutné použiť pokročilejšiu a náročnejšiu technológiu akou je napríklad elektrónová litografia. V našom prípade sme zvolili iný prístup a elektródu so šírkou menej ako 1 μm sme pripravili pomocou štandardnej optickej litografie. Dosiahli sme to rozdelením spodnej elektródy na dve časti, ktoré sú oddelené medzerou (takmer) rovnakej šírky ako má vrchná elektróda. Aktívna oblasť senzora, ktorou tečie dominantná časť prúdu, sa potom nachádza v oblasti prekrytia vrchnej a spodnej elektródy, ako je viditeľné z prierezu štruktúry Pt/ TiO_2 /Pt načrtnutej na obr. 34(b). Použité litografické masky na obr. 34(a) pozostávajú z predlohy pre vrchnú elektródu (sivou) a spodnú elektródu (čiernou), pričom v procese prípravy je maska umiestnená tak, aby bolo prekrytie vrchnej a spodnej elektródy minimálne. Pripravená vzorka obsahuje sedem takmer identických senzorov, ktoré budeme označovať ako s1 až s7. Elektróda je v tomto prípade tvorená hranou Pt vrstvy a popísanú geometriu budeme preto označovať ako „hranové elektródy“. Senzory s hranovými elektródami budeme označovať ako Kx-Ty-sz, kde trojica čísel x, y a z označuje číslo série, číslo vzorky a číslo senzora. Uvedeným postupom je možné dosiahnuť šírku aktívnej oblasti výrazne menšiu než je šírka elektród (40 μm v našom prípade), pričom najmenšie dosiahnuteľné prekrytie je limitované iba presnosťou manipulácie so vzorkou pred exponovaním a návrhom litografickej masky.



Obr. 34 Senzory s vertikálnym usporiadaním a hranovými elektródami. (a) Náčrt detailu litografických masiek. Sivou farbou sú zakreslené vrchné elektródy (TE), čiernou spodné elektródy (BE). Červenou je zvýraznený senzor s7. (b) Náčrt priečného rezu senzorom s7 podľa čiarkovanej čiary v panely (c). Aktívna oblasť senzora sa nachádza pod hranou TE, ktorá slabo prekryva BE. (c) SEM snímka senzora s7. SEM (d) a AFM (e) snímka detailu dolnej hrany a prekrytia TE a BE so šírkou $\sim 1 \mu\text{m}$.

Snímka pripravenej senzorickej štruktúry z elektrónového mikroskopu pre senzor K15-T1-s7 je na obr. 34(c). Panely (d) a (e) ukazujú detail dolnej hrany v jej ľavej časti a prekrytie vrchnej a spodnej elektródy so šírkou $\sim 1 \mu\text{m}$. Plocha senzora $\sim 300 \mu\text{m}^2$ je určená dĺžkou hrany, ktorá je $300 \mu\text{m}$. Prekrytie na hornej hrane má veľmi malú šírku porovnateľnú so 100 nm a do plochy senzora prispieva iba malou časťou. V prítomnosti vodíka však daná oblasť senzora môže mať odpor porovnateľný alebo aj menší ako pre širokú elektródu [34], čo povedie na menší celkový odpor senzora, keďže obe oblasti sú zapojená paralelne.

3.5.1. Transportné merania senzora K15-T1-s7

Senzory s hranovými elektródami ukázali veľkú amplitúdu aj rýchlosť odozvy na vodík a reprodukovateľné výsledky odporového prepínania. Podrobná charakterizácia elektrických transportných vlastností, na základe ktorých sme analyzovali pravdepodobný mechanizmus detekcie vodíka a javu odporového prepínania bola preto vykonaná pre senzor K15-T1-s7. Keďže v procese formovania sa elektrické vlastnosti senzora nevratne zmenia v dôsledku vytvorenia vodivého filamentu, bola charakterizácia vykonaná aj pred samotným procesom formovania.

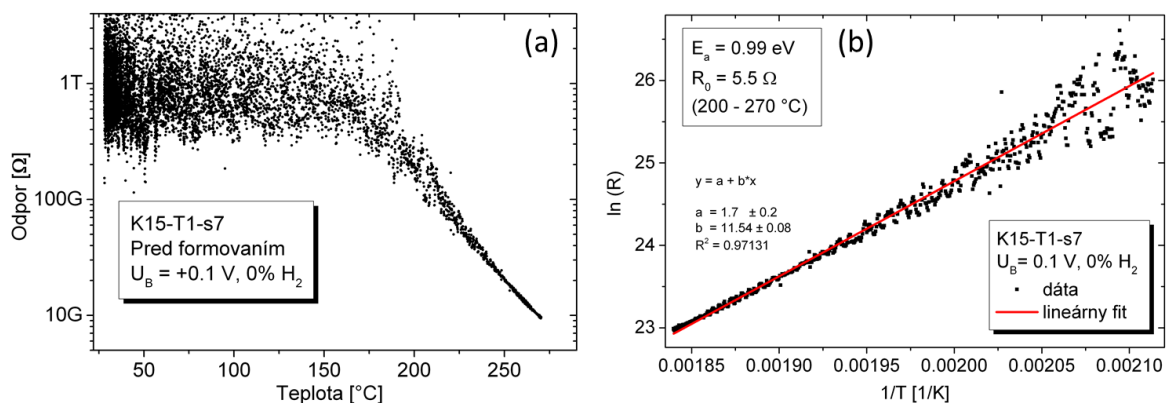
3.5.1.1. Merania v čistom syntetickom vzduchu

Na začiatku bola vzorka vyhriata na teplotu 270 °C v čistom syntetickom vzduchu s prietokom 100 sccm za účelom desorpcie vodnej pary a iných molekúl. Elektrický odpor štruktúry bol meraný naložením dostatočne malého napätia $U_B = 0.1$ V, tak aby sme sa nachádzali v ohmickom režime (lineárna oblasť I-V charakteristiky). Typická charakteristika odporu v závislosti od teploty (R-T) pre 0% H₂ s exponenciálnym poklesom odporu s rastúcou teplotou je zobrazená na obr. 35(a). Saturácia (pre $T < \sim 170$ °C) je spôsobená dosiahnutím najmenšieho merateľného prúdu. Ak uvažujeme termoemisiu cez medzizrnové energetické bariéry s výškou qV_S ako dominantný mechanizmus elektrickej vodivosti, potom vodivosť má charakter tepelne aktivovaného transportu a závislosť odporu R od teploty T môžeme popísať Arrheniovou rovnicou

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (33)$$

kde R_0 je minimálny odpor, k_B je Boltzmanova konštanta a E_a je aktivačná energia transportu nosičov náboja, ktorú v našom prípade stotožníme s qV_S . Dáta vykreslené do Arrheniovho grafu (obr. 35(b)) sme pre teploty 200 až 270 °C (oblasť mimo saturácie) preložili priamkou a z jej smernice sme určili $E_a = 0.99$ eV.

Je nutné poznamenať, že hodnota E_a môže prislúchať aj inému tepelne aktivovanému mechanizmu a okrem medzizrnových bariér je potrebné uvažovať aj možnú existenciu Schottkyho bariér, ionizáciu donorov alebo veľkosť energetickej medzery. Vzhľadom na malé hodnoty ionizačných energií donorov v TiO₂ (4.2 až 76 meV) a naopak



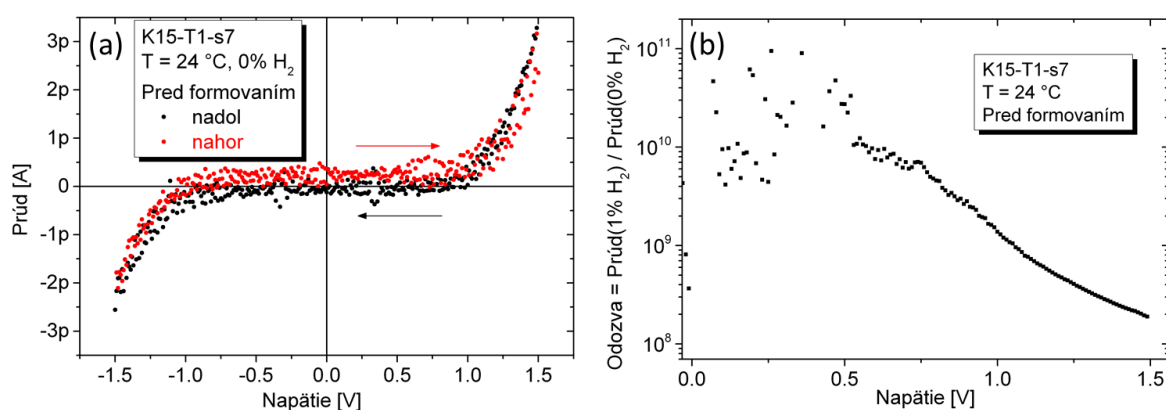
Obr. 35 (a) Typická R-T charakteristika počas chladenia senzora v čistom syntetickom vzduchu.

(b) Arrheniov graf pre 200 až 270 °C. Hodnota U_B je v oboch prípadoch napätie naložené na senzor.

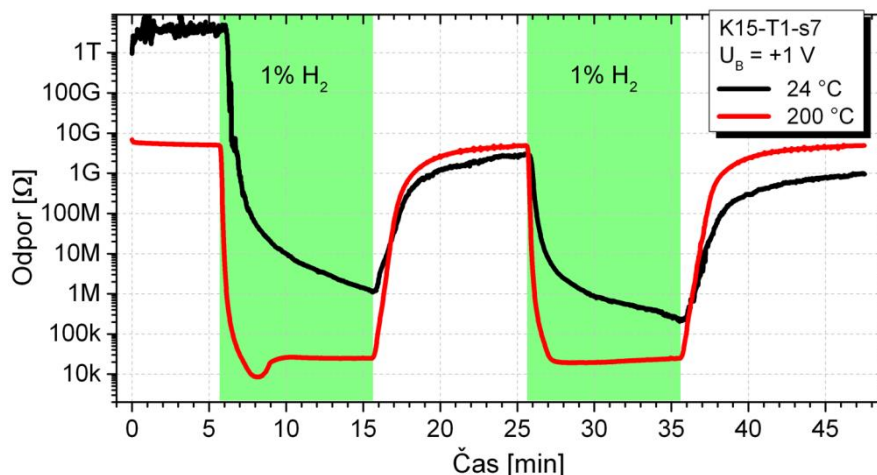
veľkú energetickú medzeru (3 až 3.2 eV) sú však možnými mechanizmami určujúcimi vyššie uvedenú hodnotu E_a , jedine Schottkyho bariéry na rozhraniach Pt/TiO₂ (s výškou 0.6 – 1.8 eV [101]) alebo medzizrnové bariéry. Rozhranie Pt/TiO₂ však bolo rozmyté v dôsledku žihania, čo ukázala aj prvková analýza hĺbkového profilu pomocou XPS. Predpokladáme preto kontakt blízky ohmickému, čo potvrdila aj R-T charakteristika pri 1% H₂ na obr. 38(a) a aktivačnú energiu $E_a = 0.99$ eV prisúdime výške medzizrnových bariér qV_S .

Vysoké medzizrnové bariéry pri 0% H₂ sú zodpovedné za veľký odpor senzora, ktorý je viditeľný aj na I-V charakteristikách na obr. 36(a). Prúd bol meraný v dvoch cykloch (pri rastúcom aj klesajúcom napätí) s krokom 0.01 V a v rozsahu ± 1.5 V. Pri napätí väčšom ako ~ 1 V začína byť viditeľná nelineárna závislosť a prudký nárast prúdu v oboch polaritách, zrejme v dôsledku deformácie medzizrnových bariér. Vertikálny posun kriviek môže byť spôsobený kapacitným charakterom štruktúry v spojení so skokovými zmenami napätia. Pre malé napätia je prúd pod hranicou meracieho limitu a odpor pre oba cykly je viac než 10^{12} Ω .

V tomto stave je senzor veľmi citlivý na prítomnosť H₂, ako je viditeľné zo statickej odozvy na obr. 36(b) a z dynamickej odozvy na obr. 37. Pri teplote 200 °C odpor senzora klesá v 1% H₂ o päť rádov a saturuje na hodnote 25 k Ω , pričom 90 % zmeny odporu dosiahne už po 15 s. Na izbovej teplote je odozva výrazne väčšia a odpor klesá o viac ako šesť rádov, pričom po 10 min dosahuje v prvom cykle hodnotu 1.1 M Ω a saturuje na hodnote 2 k Ω (pozri R-T na obr. 38(a)). Pri zníženej teplote je difúzia plynov



Obr. 36 (a) I-V charakteristika senzora v čistom syntetickom vzduchu pri izbovej teplote pred formovaním. Čierna krivka zobrazuje prúd pri klesajúcom napätí, červená pri rastúcom. (b) Veľkosť odozvy v závislosti od napätia na senzore získaná predelením I-V krivky z obr. 38(b), krivkou z obr. 36(a) v kladnej polarite napätia.



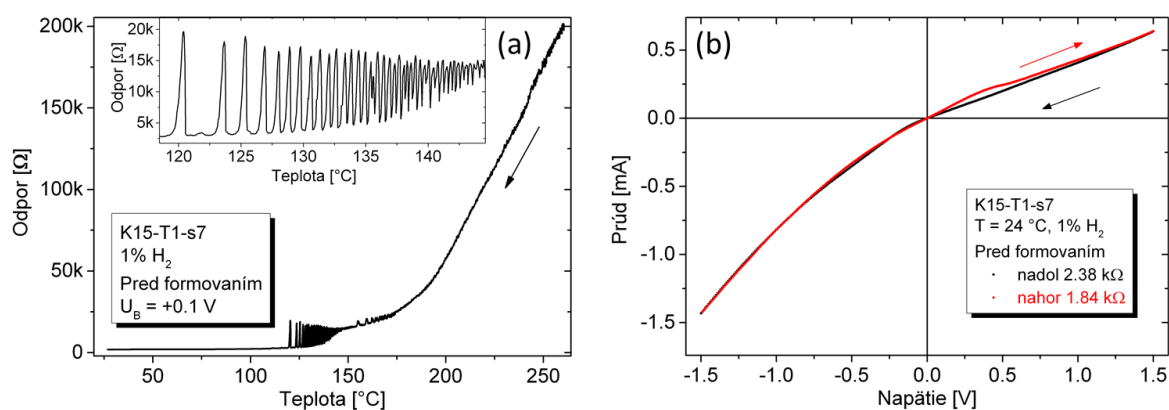
Obr. 37 Dynamické odozvy senzora pri izbovej teplote (čierna krivka) a pri 200 °C (červená krivka) pre 10-minútové okno s 1% koncentráciou H_2 .

výrazne spomalená a doba 10 min nie je dostatočná pre dosiahnutie saturácie. Z rovnakého dôvodu sa odpor za 10 min nevráti na svoju pôvodnú hodnotu a na urýchlené a kompletne zotavenie senzora je nutný výhrev.

Z dôvodu nelineárnej I-V charakteristiky je odozva senzora závislá na priloženom napätí U_B . Krivku odozvy ako funkciu napätia získame ak predelíme veľkosti prúdov pre 1% H_2 a pre 0% H_2 získané pri rovnakom napätí. Z výslednej krivky na obr. 36(b) vidíme rýchly pokles odozvy s rastúcim napätím. Pre malé napätia sa blížíme k meraciemu limitu, keďže pre dosiahnutie merateľného prúdu musí byť U_B dostatočne veľké. Veľkosť odozvy bola v tomto prípade vypočítaná z I-V kriviek meraných smerom nadol (napäťový krok -0.01 V) pre senzor na izbovej teplote v čistom syntetickom vzduchu a v atmosfére 1% H_2 po dosiahnutí saturácie (obr. 38(b)).

3.5.1.2. Merania v atmosfére s 1% koncentráciou vodíka

Ďalej sme preskúmali transportné vlastnosti senzora pri 1% koncentrácii H_2 . Pre urýchlenie difúzných a reakčných procesov a dosiahnutie rovnovážneho stavu v celom objeme TiO_2 sme senzor zohriali na 250 °C a nechali ochladiť späť na izbovú teplotu. Z R-T krivky chladenia na obr. 38(a) je viditeľné, že s klesajúcou teplotou má elektrický odpor v celom rozsahu klesajúcu tendenciu a saturuje na hodnote 2 kΩ. V teplotnom intervale 120 až 150 °C nastal náhly pokles odporu, pričom počas prechodu danou oblasťou sme pozorovali oscilácie odporu v čase s pílovitým priebehom, narastajúcou amplitúdou a klesajúcou frekvenciou. Pozorovaný jav zatiaľ nevieme vysvetliť a pre hlbšiu analýzu a určenie zodpovedajúceho mechanizmu by boli potrebné ďalšie experimenty.



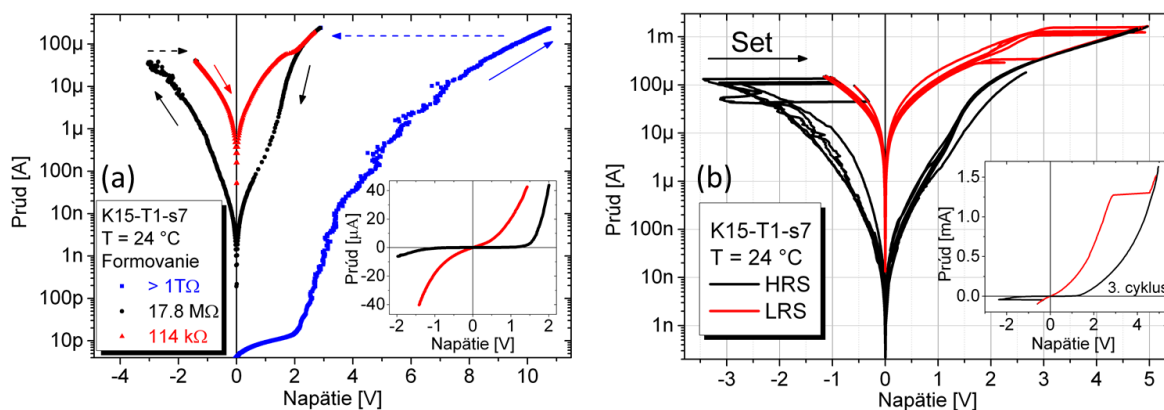
Obr. 38 (a) R - T charakteristika senzora pri klesajúcej teplote v atmosfére 1% H_2 . Inset zobrazuje nárast amplitúdy a periódy pílovitých kmitov s klesajúcou teplotou. (b) I - V charakteristika senzora pri 1% H_2 po vychladnutí na izbovú teplotu.

Tepelne aktivovaný transport v 1% H_2 nie je viditeľný v celom rozsahu teplôt. Môže to byť spôsobené nástupom mechanizmu vodivosti, ktorého teplotná závislosť má opačný charakter a je výraznejšia ako termoemisíia cez medzizrnové bariéry, ktoré sú značne znížené v prítomnosti 1% H_2 . Rastúci odpor s teplotou pozorujeme aj v iných senzorochoch s rovnako pripravenou TiO_2 vrstvou, kde v prítomnosti H_2 meriame nemonotónnu R - T krivku s plytkým minimom, pričom qV_S klesá na ~ 0.2 eV už od 1000 ppm H_2 [35][102].

Nízky odpor ~ 2 k Ω pri 1% H_2 bol potvrdený aj I - V charakteristikou na obr. 38(b), ktorá je v porovnaní s krivkou pre 0% H_2 iba slabo nelineárna, čo je pravdepodobne dôsledok zníženia medzizrnových bariér. Uvedené výsledky potvrdzujú dosiahnutie ohmického kontaktu na rozhraní Pt/ TiO_2 . Prítomnosť Schottkyho bariéry by totiž limitovala najmenší dosiahnuteľný odpor a transport by bol tepelne aktivovaný. V skutočnosti môže byť v prítomnosti H_2 zmenšená aj Schottkyho bariéra [103], táto zmena je však príliš malá, aby uspokojivo vysvetlila nízky odpor a tvar R - T krivky z obr. 38(a).

3.5.1.3. Proces formovania

Po úvodnej charakterizácii sme pristúpili k formovaniu Pt/ TiO_2 /Pt štruktúry pomocou prúdového zdroja. Po ochladení na izbovú teplotu sme vzorku pripojili k prúdovému zdroju a približne logaritmickým priebehom sme v kladnej polarite zvyšovali prechádzajúci prúd, pričom napäťový krok bol udržiavaný na ~ 0.1 V. Nárast prúdu bol otočený krátko po dosiahnutí formovacieho napätia $U_{form} = +10.8$ V, kedy skokovo kleslo



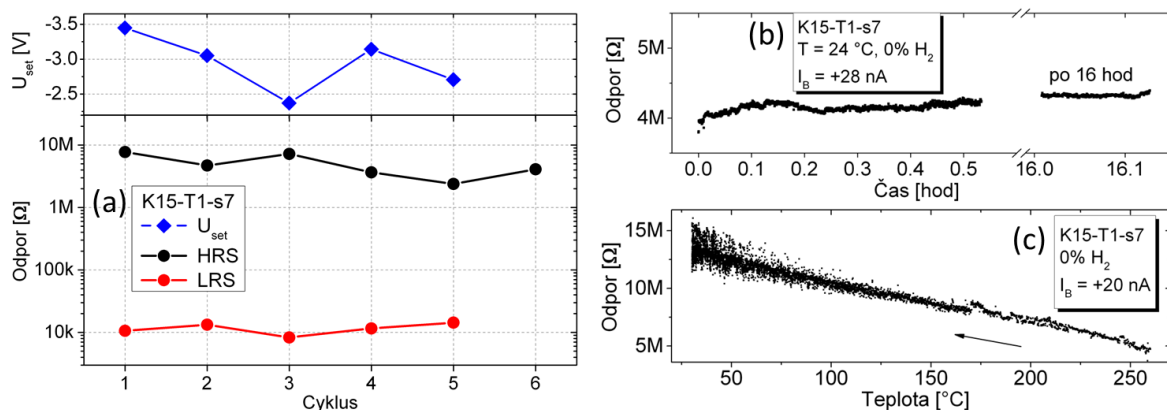
Obr. 39 (a) I-V charakteristika formovacieho procesu v čistom syntetickom vzduchu. Inset zobrazuje časť HRS (čierna) a LRS (červená) krivky v lineárnej škále. (b) I-V charakteristika piatich cyklov BRS na vzduchu pri izbovej teplote. Inset zobrazuje krivky pre LRS a HRS z tretieho cyklu v lineárnej škále.

napätie (modrá šípka). Prebehol tak prvý krok formovacieho procesu a senzor sa nachádzal v stave s odporom $R_0 = 17.8 \text{ M}\Omega$, ktorý môžeme stotožniť s HRS. V ďalšom kroku sme prúd nechali rásť v zápornej polarite až do momentu, kedy napätie opäť skokovo kleslo. Senzor prešiel do stavu s odporom $114 \text{ k}\Omega$, ktorý môžeme stotožniť s LRS, čím bol proces formovania ukončený.

Následne bolo uskutočnených päť prepínacích cyklov bipolárneho odporového prepínania, ktoré sú zaznamenané na I-V charakteristike na obr. 39(b). Proces *set* prebiehal v zápornej polarite, pričom mal skokový charakter vo všetkých piatich prípadoch a napätie U_{set} bolo v rozsahu -2.4 až -3.5 V s rozptylom $\delta U_{set} \sim 0.46$. Proces *reset* prebiehal v kladnej polarite s pozvoľným nástupom od $U_{reset} \sim 2.5 \text{ V}$ zakončený skokovým nárastom napätia. Krivky v jednotlivých cykloch sú navzájom podobné, čo značí dobrú reprodukovateľnosť. Inset v obr. 39(b) zobrazuje krivky v stavoch HRS a LRS z tretieho cyklu v lineárnej škále. Zatiaľ čo krivky v stave LRS boli symetrické a od $|U| > 0.3 \text{ V}$ slabo nelineárne, krivky v stave HRS boli silne nelineárne už od malých napätí (0.1 V) a nesymetrické ($I(2V)/I(-2V) \sim 2.7$).

3.5.1.4. Stabilita odporových stavov a odozva sformovaného senzora

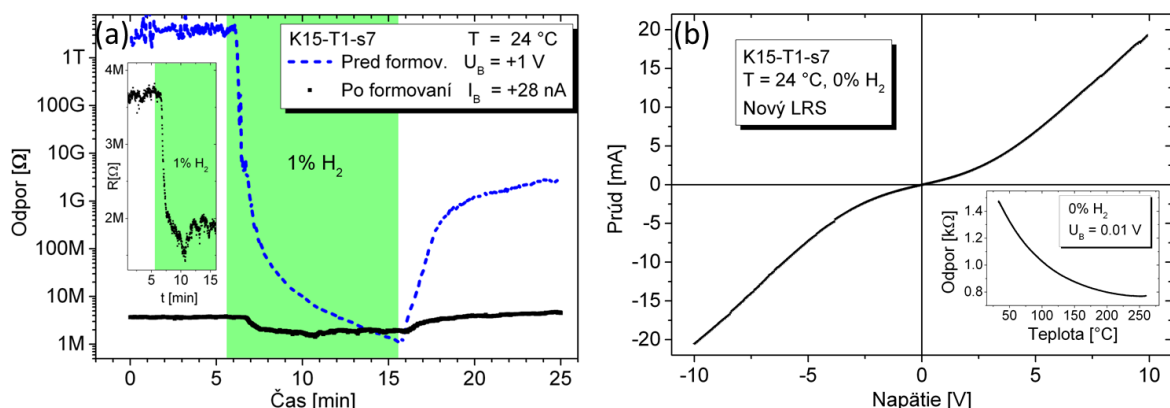
Aby senzor mohol pracovať ako pamäťová bunka, musia byť LRS a HRS navzájom rozlíšiteľné a zároveň stabilné v čase aj medzi jednotlivými prepínacími cyklami. Na obr. 40 sú vykreslené odpory v stave LRS a HRS zodpovedajúce krivkám z obr. 39(a), hodnoty napätia U_{set} v jednotlivých cykloch, ako aj časový vývoj a R-T charakteristika



Obr. 40 (a) Stabilita stavov počas piatich cyklov BRS z obr. 39(b) a rozptyl napätí U_{set} . (b) Časová stabilita odporu v HRS z posledného cyklu. (c) R-T charakteristika v HRS pre klesajúcu teplotu. Hodnota I_B značí amplitúdu konštantného prúdu tečúceho cez senzor.

odporu v poslednom stave HRS. Môžeme konštatovať, že stavy sú dostatočne stabilné a aj najmenší pomer odporov $R_{HRS}/R_{LRS} = 206$ (v 4. cykle) je dostatočný pre pamäťovú funkcionálnosť s dvoma stavmi. Spolu so skokovým charakterom procesu set to vytvára vhodné podmienky na demonštráciu odporového prepnutia indukovaného zmenou koncentrácie cieľového plynu.

Senzor sme preto ponechali v stave HRS a skúmali sme jeho odozvu na 1% H_2 . Odporové prepnutie indukované zmenou koncentrácie prebieha pri napájaní prúdovým zdrojom, a preto sme aj odozvu senzora v stave HRS skúmali pri konštantnom prúde $I_B = +28$ nA, tak aby naložené napätie neprekročilo 0.1 V. Odozva na 1% H_2 s veľkosťou $S \sim 1$, porovnaná s odozvou získanou pred formovacím procesom pri konštantnom napätí



Obr. 41 (a) Odozva sformovaného senzora v HRS (čierna) porovnaná s odozvou pred formovaním (čiarkovaná modrá). Inset zobrazuje zväčšenú oblasť poklesu odporu sformovaného senzora pre 1% H_2 . (b) I-V charakteristika posledného LRS, ktorý nebolo možné prepnúť do HRS. Inset zobrazuje jeho R-T charakteristiku s odporom klesajúcim s teplotou.

$U_B = +1$ V, je zobrazená na obr. 41(a). Z dôvodu nelineárnej I-V charakteristiky však odozva klesá s napätím a pri U_{set} by bola odozva S výrazne menšia. Pre spoľahlivú činnosť by však odozva pri $U_B \approx U_{set}$ mala byť väčšia ako rozptyl $\delta U_{set} \sim 0.46$. Odozvu senzora pri napätí blízko U_{set} však už nebolo možné získať, pretože počas zámeny prúdového zdroja za napäťový došlo k neočakávanej zmene stavu do nového LRS s menším odporom $1.5 \text{ k}\Omega$ a I-V charakteristikou na obr. 41(b). Senzor ani po naložení napätia $+10$ V nezmenil svoj stav, a preto budeme v ďalšom texte uvádzať výsledky z iných vzoriek s rovnakou geometriou hranových elektród, ktoré mali porovnateľné charakteristiky odporového prepínania. Najskôr však prediskutujeme mechanizmus vodivosti a bipolárneho odporového prepínania na základe výsledkov získaných pre senzor K15-T1-s7.

3.5.2. Diskusia k transportu prúdu medzi zrnami

Chemisorbované anióny kyslíka pri adsorpcii na seba viažu elektróny z vodivostného pásu, čím vytvárajú na povrchu zrna záporný náboj a pod povrchom zrna ochudobnenú oblasť. Vodivostné elektróny preto musia pri transporte prekonávať potenciálové bariéry, ktorých výška $qV_S = 0.99 \text{ eV}$ bola pre senzor K15-T1-s7 určená z R-T charakteristiky na obr. 35(a). Transport náboja cez bariéry s výškou 0.99 eV tiež vysvetľuje veľký odpor senzora na vzduchu bez prítomnosti vodíka.

Ak uvažujeme sférické zrná s veľkosťou $2r_g = 15 \text{ nm}$, potom minimálnu koncentráciu donorov N_D môžeme odhadnúť z rovnice (24). Ak za rozdiel potenciálu na okraji a v strede zrna dosadíme experimentálne získanú hodnotu $qV'_S - qV_0 = 0.99 \text{ eV}$, potom pre $\varepsilon = 100\varepsilon_0$, dostávame odhad $N_D = 5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Výrazne menšie N_D by viedlo na šírku vyprázdnenej oblasti väčšiu ako polomer zrna, energetické pásy by boli zdvihnuté v celej oblasti zrna (ako na obr. 17 vpravo) a výška bariéry v tepelne aktivovanom transporte viditeľná na R-T charakteristike pri $0\% \text{ H}_2$ by zrejme bola výrazne menšia. Zhora je hodnota N_D limitovaná koncentráciou $\sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, nad ktorou TiO_2 prechádza do jednej z Magnéliho fáz [27], ktoré majú vodivostné vlastnosti kovov a neumožňovali by detekciu vodíka.

Koncentráciu vodivostných elektrónov v zrne n_b pri $0\% \text{ H}_2$ je možné odhadnúť z R-T charakteristiky nasledovne. Odpor $R_0 = 5.5 \Omega$ v rovnici (33), ktorý zodpovedá odporu senzora bez vplyvu bariér, získame z priesečníku lineárneho fitu s osou y v Arrheniovom grafe na obr. 35(b). Následne použijeme Ohmov zákon $R = d/(\sigma L w)$ a vodivosť $\sigma = en_b \mu_e$ vyjadríme Drudeho formulou, kde $\mu_e = 0.1 - 25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ je pohyblivosť elektrónov v TiO_2

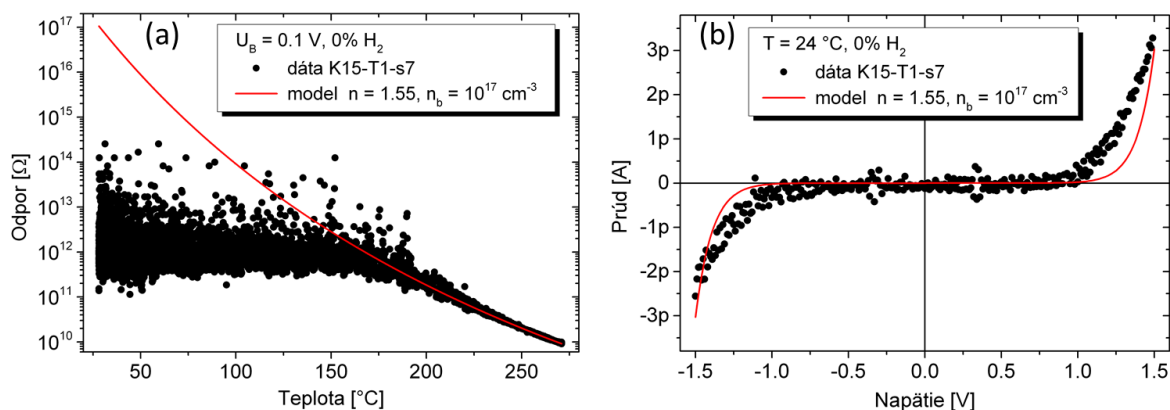
vrstve. Nakoniec zo známych rozmerov senzora $d = 50 \text{ nm}$, $L = 300 \text{ }\mu\text{m}$ a $w = 1 \text{ }\mu\text{m}$ (podľa obr. 34) odhadneme koncentráciu elektrónov vo vnútri zrna na $n_b = 8 \times 10^{16} - 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Vidíme, že bez prítomnosti H_2 je koncentrácia vodivostných elektrónov vo vnútri zrna najmenej o jeden rád menšia než N_D . Zrno je preto úplne vyčerpané a nenachádza sa v ňom oblasť s pôvodnou koncentráciou elektrónov rovnou N_D .

Na základe získaných parametrov sa teraz pokúsime aplikovať jeden z vodivostných mechanizmov uvedených v kap. 2.5. Vzhľadom na malú hodnotu strednej voľnej dráhy elektrónov v TiO_2 $\lambda_e \sim 1 \text{ nm}$ [104], ktorá je oveľa menšia ako $2r_g = 15 \text{ nm}$, budeme predpokladať driftovo-difúzny mechanizmus transportu. Z dôvodu vysokých potenciálových bariér pre 0% H_2 a malého rozmeru zrna ďalej môžeme zanedbať úbytok napätia vo vnútri zrna a predpokladať, že celé napätie U_B naložené na senzor sa rozloží iba na jednotlivé medzizrnové bariéry. S využitím vzťahu (21) potom zjednodušený vodivostný model popíšeme nasledovnou funkciou

$$I(U_B, T) = wL \cdot qn_b\mu_e \sqrt{\frac{qN_D V_S}{2\varepsilon}} \left(1 - \left(\frac{U_B}{n4V_S}\right)^2\right) \cdot e^{-\frac{qV_S \left(1 - \frac{U_B}{n4V_S}\right)^2}{kT}} \left(1 - e^{-\frac{U_B}{nkT}}\right), \quad (34)$$

v ktorej predpokladáme, že napätie sa rovnomerne rozloží medzi n zhodných bariér s výškou qV_S , pričom na každej z nich bude napätie U_B/n . Uvedenú funkciu následne použijeme pre modelovanie experimentálne získanej R-T a I-V charakteristiky z obr. 35(a) a obr. 36(a). Hodnoty použitých parametrov sú pritom zvolené nasledovne $L = 300 \text{ }\mu\text{m}$, $w = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $\mu_e = 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $N_D = 5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ a $qV_S = 0.99 \text{ eV}$.

Na obr. 42(a) je R-T krivka pre 0% H_2 modelovaná vzťahom (34) pre hodnoty $n_b = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $n = 1.55$, kde vidíme výbornú zhodu s experimentálnymi dátami. S rovnakými parametrami pritom bolo možné modelovať aj I-V charakteristiku ako je uvedené na obr. 42(b). Je nutné poznamenať, že krivku R-T je možné namodelovať aj s inou dvojicou n_b a n , avšak iba dvojica $n_b = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $n = 1.55$ dáva rozumný súlad aj s I-V charakteristikou. Experimentálne pozorovaný nárast prúdu pri menšom napätí ako predpovedá model, pritom môže byť spôsobený tým, že niektoré z bariér sú v skutočnosti o niečo menšie ako 0.99 eV . V prípade viacerých sériovo zapojených bariér totiž Arrheniov graf ukáže veľkosť najväčšej z nich. Nie celočíselnú hodnotu počtu medzizrnových bariér je možné zdôvodniť sériovo-paralelným zapojením zrn s nerovnakou veľkosťou, kedy sa medzi elektródami nachádza rôzny počet zrn. Keďže do meraného prúdu prispieva prúd cez zrná pod celou elektródou, meriame v skutočnosti jeho strednú



Obr. 42 (a) R-T charakteristika z obr. 35(a) pre 0% H₂ (čierne body) a model s rovnakými parametrami (červená krivka). Hodnoty vyššie ako 10¹² Ω sú mimo merací rozsah. (b) I-V charakteristika z obr. 36(a) pre 0% H₂ a izbovú teplotu (čierne body) a model (červená krivka).

hodnotu, a preto približný počet zŕn $n+1 = 2.55$ je rozumný odhad. Odhadovaný počet zŕn je tiež konzistentný s pomerom hrúbky vrstvy 50 nm a údajom o veľkosti zrna 15 nm získanom z röntgenovej difrakcie.

3.5.3. Diskusia k mechanizmu odporového prepínania

Pre objasnenie procesov, ktoré prebiehajú v našich štruktúrach počas bipolárneho odporového prepínania (BRS), budeme využívať informácie o priebehu a polarite v procese formovania, I-V a R-T charakteristiky a tiež veľkosť odozvy sformovaného senzora na H₂ v stave LRS.

Začneme analýzou formovacieho procesu z obr. 39(a). Napriek tomu, že v štruktúrach s veľmi tenkou oxidovou vrstvou (< 10 nm) bolo BRS pozorované aj bez procesu formovania, v našej štruktúre s hrúbkou TiO₂ vrstvy $d = 50$ nm musel proces formovania prebehnúť. Počas neho došlo k výraznému poklesu odporu z pôvodnej hodnoty > 1 TΩ na 17.8 MΩ, pričom počas následného BRS už odpor štruktúry nedosiahol vyššiu hodnotu. Môžeme preto predpokladať, že v TiO₂ vrstve sa počas formovania vytvoril vodivý kanál, ktorý zostal v štruktúre prítomný po celý čas.

V našom prípade prebiehal proces formovania na vzduchu v dvoch krokoch. V prvom kroku bolo na štruktúru naložené kladné napätie, ktoré unášalo kyslíkové vakancie smerom k spodnej elektróde (ku katóde). Po dosiahnutí napätia $U_{form} = 10.8$ V došlo k náhlemu poklesu napätia (modrá šípka), čo bolo pravdepodobne spôsobené dosiahnutím kritického elektrického poľa E_c , pri ktorom nastúpila výrazná migrácia vakancií a tie vytvorili v mriežke TiO₂ vodivý kanál (filament), ktorý vyrastal zo spodnej

elektrody. Relatívne veľká hodnota odporu ($17.8 \text{ M}\Omega$) a výrazne nelineárna I-V charakteristika naznačujú, že medzi filamentom a vrchnou elektródou sa stále nachádzala izolujúca oblasť. Vzhľadom na prítomnosť kyslíka v okolí a porézny charakter vrstvy môže na konci filamentu, ktorý sa chová ako katóda, dochádzať k redoxnej reakcii, v ktorej sú kyslíkové vakancie anihilované adsorbovanými atómami kyslíka [14]. To môže byť dôvod, prečo prvý krok formovania v našom prípade vedie na stav s vysokým odporom, ktorý môžeme stotožniť so stavom HRS.

V druhom kroku bolo na senzor naložené napätie s opačnou polaritou, ktoré unášalo vakancie smerom k vrchnej elektróde. Pri výrazne menšej amplitúde záporného napätia -3.0 V sme opäť pozorovali skokový pokles napätia (čierna šípka) a štruktúra prešla do stavu s odporom $114 \text{ k}\Omega$, ktorý môžeme stotožniť so stavom LRS. Následne bolo na štruktúre pozorované BRS v smere cF8 s procesom *set* v zápornej polarite. Dôležité procesy zodpovedné za moduláciu odporu však neprebiehali v celom objeme vrstvy ale iba v úzkej izolujúcej oblasti na konci filamentu, ktorá sa podľa polarít a priebehu procesu formovania nachádzala pod vrchnou elektródou.

V teoretickej časti práce sme uviedli niekoľko mechanizmov, ktoré môžu byť zodpovedné za BRS, konkrétne moduláciu bariéry (napr. Schottkyho typu) neutralizáciou (kap. 2.3.3) alebo migráciou vakancií (kap. 2.3.2), ďalej zmenu vodivostného mechanizmu v dôsledku záchytu elektrónov (kap. 2.3.3) a tiež mechanizmus virtuálnej katódy, v ktorom sa mení šírka izolujúcej oblasti (kap. 2.3.1). Na základe nameraných dát môžeme niektoré z nich vylúčiť, čím zúžime počet potenciálnych mechanizmov.

Podľa R-T charakteristiky pri $1\% \text{ H}_2$ a z dôvodu rozmytého rozhrania Pt/TiO₂ sa v našej štruktúre bariéra v oblasti kontaktu Pt elektródy a TiO₂ vrstvy nenachádza. Jej modulácia prostredníctvom neutralizácie vakancií by navyše viedla na BRS v smere F8 (*set* v kladnej polarite). Mechanizmy založené na modulácii bariéry na rozhraní Pt/TiO₂ teda môžeme vylúčiť. BRS v smere cF8 vyvolaný zmenou mechanizmu vodivosti v dôsledku záchytu elektrónov uvádza Kim et al. v [75] pre štruktúru Pt/TiO₂/Pt podobnú našim senzorom, pričom autori pozorovali po 100 cykloch pokles pomeru $R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}}$ z 20 na 4. Kvalitatívne podobné I-V charakteristiky sme pozorovali aj v našich štruktúrach. Napriek tomu, že pomer $R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}}$ mal pre senzor K16-T2-s5 aj po 60 cykloch hodnotu ~ 500 (obr. 43(c)), nemôžeme daný mechanizmus prebiehajúci v prerušenej časti vodivého filamentu vytvoreného v procese formovania vylúčiť.

V prípade mechanizmu virtuálnej katódy dochádza k zmene šírky izolujúcej oblasti v dôsledku migrácie vakancií. V stave LRS sa v tomto type mechanizmu niekedy pozoruje

odpor rastúci s teplotou, čo indikuje spojenie elektród vodivým filamentom s kovovými vlastnosťami. To by vysvetľovalo veľmi malú odozvu senzora v stave LRS ako bude ukázané v kap. 3.6, keďže vodivosť silne dopovaného filamentu je prakticky nezávislá od hustoty adsorbovaných kyslíkov. Odpor rastúci s teplotou sme v stave LRS ($R_{LRS}(24\text{ °C}) = 1.7\text{ k}\Omega$) v niektorých prípadoch (neuvedených v tejto práci) pozorovali aj v našej štruktúre. Napríklad na vzorke K15-T1-s7 sme však v stave s odporom $1.5\text{ k}\Omega$ pozorovali odpor klesajúci s teplotou (typický pre polovodiče) a mierne nelineárnu I-V charakteristiku (obr. 41(b)). To naznačuje, že v tomto konkrétnom prípade sa medzi elektródou a filamentom nachádzala tenká izolujúca vrstva aj v stave LRS.

Na základe dostupných experimentálnych dát nie je možné definitívne rozhodnúť, ktorý mechanizmus je zodpovedný za BRS v našich štruktúrach, avšak pre realizáciu odporového prepnutia vyvolaného zmenou koncentrácie cieľového plynu, nie je konkrétny typ mechanizmu kritický. Dôležitejšie je, ako proces formovania ovplyvní senzorické vlastnosti a aká bude odozva na cieľový plyn v stave HRS. V oboch uvažovaných mechanizmoch pritom procesy zodpovedné za BRS prebiehali v tenkej izolujúcej oblasti pod vrchnou elektródou, ktorej hrúbka môže rozhodovať o citlivosti senzora v stave HRS, a preto sa ju teraz pokúsime odhadnúť.

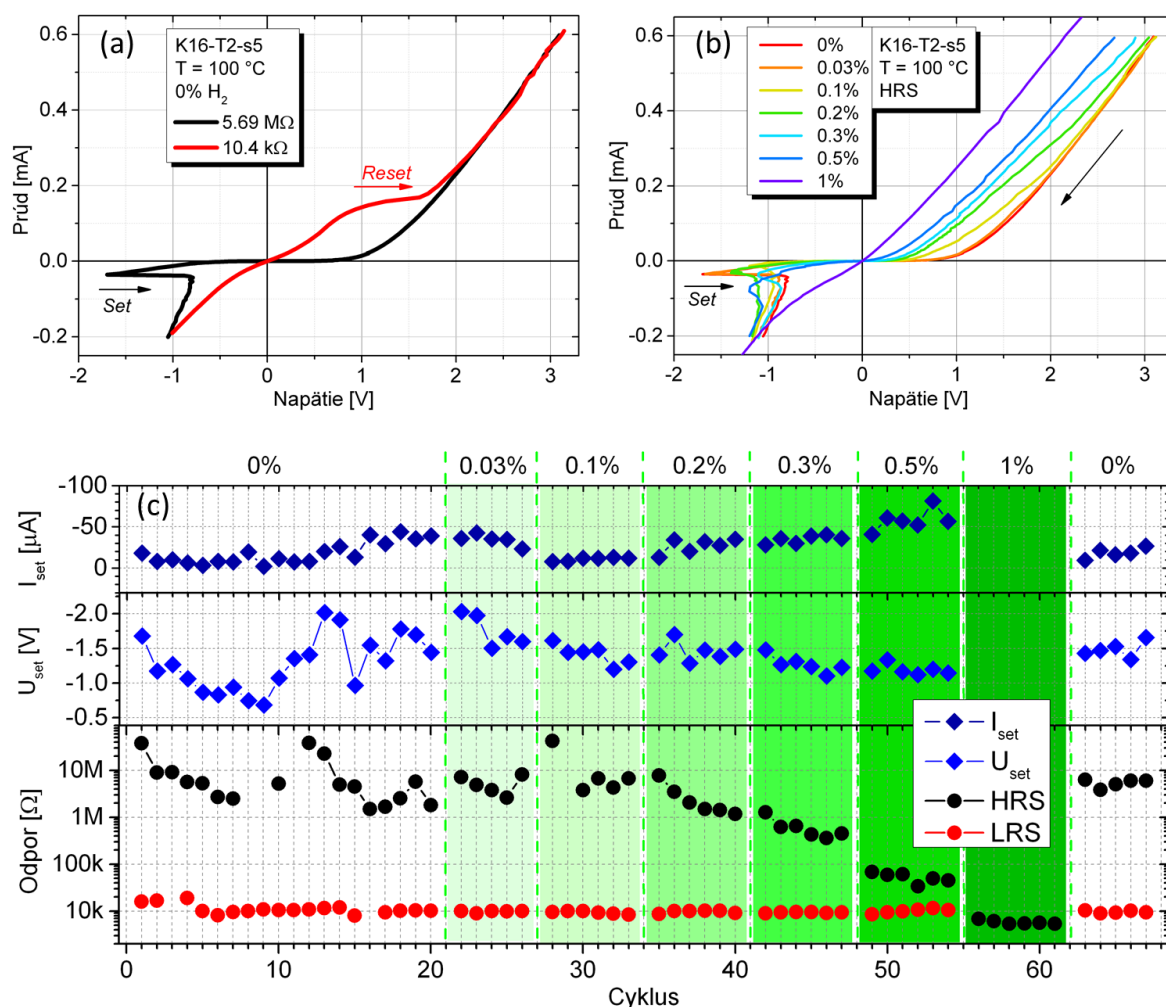
Veľkosť kritického elektrického poľa v prvom kroku formovania odhadneme ako $E_c = U_{form}/d = 2.16 \times 10^6\text{ V/cm}$. Ak uvažujeme, že rovnako silné pole bolo pre migráciu vakancií potrebné aj počas procesu *set*, kedy $U_{set} = -2.4$ až -3.5 V (obr. 40(a)), potom minimálnu hrúbku izolujúcej oblasti medzi filamentom a Pt elektródou v stave HRS môžeme odhadnúť ako $d_H = |U_{set}|/E_c = 11 - 16\text{ nm}$. Keďže intenzita elektrického poľa môže byť v oblasti úzkeho filamentu zvýšená, jedná sa o dolný odhad. Dodajme, že vodivosť filamentu je oveľa väčšia ako vodivosť izolujúcej oblasti a napäťový spád na filamente sme preto mohli zanedbať. Vidíme, že odhadovaná šírka izolujúcej TiO_2 oblasti v stave HRS je porovnateľná s rozmerom zrna. Nie je preto vylúčené, že sa v nej nachádza aj medzizrnová bariéra, ktorej veľkosť bude závislá od koncentrácie vodíka.

3.5.4. Odporové prepínanie v prítomnosti vodíka

Princíp činnosti navrhovanej súčiastky vyžaduje, aby odporové prepínanie prebiehalo aj v prítomnosti vodíka, ktorý spôsobuje výrazné zmeny vo vodivosti TiO_2 vrstvy a môže mať vplyv na parametre a priebeh odporového prepínania. Naopak, aj proces formovania bude mať veľký vplyv na citlivosť senzora. Z tohto dôvodu sme na senzore

K16-T2-s5 skúmali vplyv vodíka na odporové prepínanie a taktiež sme porovnali odozvu pred a po prebehnutí formovacieho procesu. Začneme popisom odporového prepínania v prítomnosti vodíka, ktorého koncentráciu sme v stave HRS menili v siedmych krokoch od 0 do 1% a v poslednom kroku sme sa vrátili k 0%. V každom kroku sme senzor päťkrát prepli medzi stavmi HRS a LRS s maximálnym prúdom zaфіxovaným na 600 μA v kladnej a $-200 \mu\text{A}$ v zápornej polarite. Získané výsledky sú zhrnuté na obr. 43. Panel (a) zobrazuje typický cyklus odporového prepnutia pri 0% H_2 , panel (b) zobrazuje typickú krivku v stave HRS pre každú koncentráciu a v paneli (c) sú chronologicky vykreslené parametre R_{LRS} , R_{HRS} , U_{set} a I_{set} v závislosti od prepínacieho cyklu. Dvojica $[U_{\text{set}}, I_{\text{set}}]$ označuje bod, v ktorom po prvýkrát v procese set došlo ku skoku napätia o viac ako 0.1 V.

Podľa obr. 43(a) prebiehal proces set v kladnej polarite a pri 0% H_2 sa realizoval nasledovným spôsobom. Po dosiahnutí U_{set} najskôr došlo ku skokovému poklesu napätia,



Obr. 43 (a) Typický cyklus odporového prepínania pri 0% H_2 . (b) Krivky v HRS a proces set v prítomnosti vodíka pre sedem koncentrácií od 0 do 1%, uvedených v legende. (c) Parametre odporového prepnutia z HRS do LRS z panelu (b) vykreslené v závislosti od poradového čísla cyklu.

ktorý je na I-V krivke znázornený čiernou šípkou. Pri ďalšom zvyšovaní prúdu až do $-200\text{ }\mu\text{A}$ nasledoval spojitý a pomalý nárast napätia, ktorý spôsoboval ďalší pokles odporu v stave LRS. Podrobnejšie sa priebehom procesu *set* v našich štruktúrach venujeme v kap. 3.5.6. Proces *reset* (červená šípka) prebiehal spojitým spôsobom v kladnej polarite. Po dosiahnutí $\sim 0.7\text{ V}$ začalo napätie rýchlo narastať a od $\sim 2\text{ V}$ mala I-V krivka takmer lineárny charakter. V tomto bode sa štruktúra už nachádzala v stave HRS, pričom odpor v danom stave môže závisieť od maximálneho prúdu I_{max} , ktorý prechádzal štruktúrou počas procesu *reset*. Konkrétne, pri zvýšení I_{max} sme pozorovali nárast R_{HRS} (pozri obr. 52). A preto, aby bol proces *reset* úplne dokončený a dosahovali sme reprodukovateľné stavy s veľkou hodnotou R_{HRS} , zafixovali sme maximálny prúd na $600\text{ }\mu\text{A}$.

Vplyv vodíka na odporové prepínanie sa prejavil dvoma spôsobmi. Ako prvý budeme diskutovať priebeh procesu *set* zobrazený na obr. 43(b). Charakter spojitého nárastu napätia bol zachovaný, avšak s rastúcou koncentráciou H_2 sa zmenšovala veľkosť prvotného napäťového skoku. Z priebehu parametrov procesu *set* v hornej polovici obr. 43(c) je viditeľný mierny pokles U_{set} a nárast I_{set} s rastúcou koncentráciou až do 0.5 %. Pri koncentrácii 1% proces *set* nebol pozorovaný a I-V charakteristika v HRS bola oveľa viac lineárna. Porovnanie rozptylu R_{HRS} a U_{set} pri 0% a pri rastúcej koncentrácii naznačuje, že prítomnosť H_2 stabilizuje proces *set*. Pri návrate na 0% a po ustálení odporu počas 80 min sa pritom obnovil pôvodný priebeh procesu *set* (narástla veľkosť skokového poklesu napätia) a veľkosti U_{set} aj I_{set} sa vrátili k pôvodným hodnotám avšak s menším rozptylom ako na začiatku. Vzhľadom na čas potrebný pre úplnú regeneráciu (pozri napr. obr. 44(a)) je senzor v poslednom okne pre 0% pravdepodobne stále ovplyvnený zvyškovým množstvom H_2 .

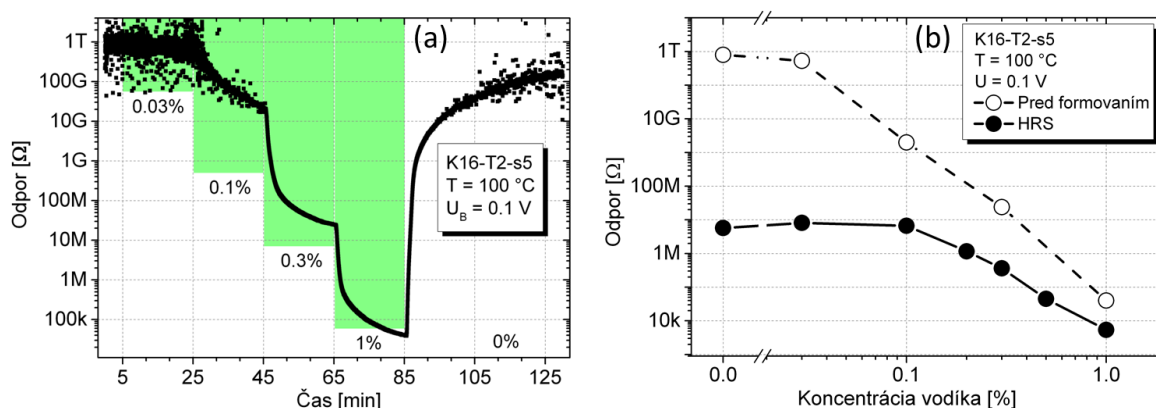
Druhý vplyv bol spôsobený odozvou senzora. Pokles odporu v prítomnosti H_2 sa najviac prejavil na R_{HRS} , ktorý postupne klesol z $\sim 10\text{ M}\Omega$ pri 0% až na hodnoty porovnateľné s odporom R_{LRS} , ktorý bol pre malé koncentrácie $\sim 10\text{ k}\Omega$. Pokles R_{HRS} pri 1% až na $\sim 5.4\text{ k}\Omega$ je zrejme spôsobený nárastom vodivosti TiO_2 vrstvy v prítomnosti H_2 . Podľa náhradnej schémy z obr. 31 je $R_{HRS} = R_S \parallel R_P$, čo pre $R_P(0\%) = 10\text{ M}\Omega$ dáva odhad $R_S(1\%) \sim 5.4\text{ k}\Omega$. Nárast vodivosti TiO_2 je pravdepodobne zodpovedný aj za nárast veľkosti I_{set} . Na dosiahnutie rovnakého napätia U_{set} bol totiž potrebný väčší prúd prechádzajúci aj cez objem TiO_2 mimo oblasti vodivého filamentu. To môže byť aj dôvodom, prečo pri 1% H_2 nepozorujeme proces *set* ani po zvýšení max prúdu na $-300\text{ }\mu\text{A}$, pri ktorom bolo na senzore napätie -1.4 V , teda väčšie ako U_{set} pre 0.5 % a 0.3 %.

Poznamenajme, že ďalšie zvýšenie prúdu počas procesu set by mohlo mať za následok nevratnú zmenu do stavu s veľmi malým odporom, prípadne až zničenie štruktúry.

3.5.5. Odozva sformovaného senzora

Vplyv procesu formovania na odozvu je znázornený na obr. 44(b), v ktorom je porovnaná veľkosť odporu v závislosti od koncentrácie H_2 v stave pred formovaním a po formovaní v stave HRS. Hodnoty odporu R_{HRS} boli získané z I-V kriviek na obr. 43(b). Pre každú koncentráciu bol odpor vypočítaný zo sklonu poslednej I-V krivky pre HRS v oblasti ± 0.1 V. Hodnoty odporu pred formovaním boli získané z R-time merania na obr. 44(a). Koncentrácia sa menila v piatich krokoch so sekvenciou 0, 0.03, 0.1, 0.3, 1 a 0 % H_2 , pričom odpor pre každú koncentráciu bol odčítaný na konci 20 min okna. Aby bolo možné porovnať veľkosť odporu s hodnotami z I-V kriviek v stave HRS, prebiehalo meranie pri teplote 100 °C a napätí $U_B = 0.1$ V. Dôsledkom malého U_B bol veľmi malý prúd pod hranicou meracieho limitu, čím výrazne klesla, prípadne až zanikla odozva na nízke koncentrácie.

Z porovnania na obr. 44(b) je viditeľné, že odozva senzora na 0.03 a 0.1 % H_2 po formovaní zanikla. Pre väčšie koncentrácie, pri ktorých je odpor pred formovaním porovnateľný s $R_{HRS}(0\%)$, však začína byť senzor citlivý aj v stave HRS. Od koncentrácie ~ 0.2 % je pritom sklon krivky v stave HRS podobný ako pred formovaním, čo naznačuje, že za odozvu senzora v stave HRS je zodpovedný objem TiO_2 vrstvy mimo oblasti filamentu. To súhlasí s náhradnou schémou z obr. 31(a), podľa ktorej je odpor TiO_2 vrstvy R_S premostený malým odporom filamentu R_P . Pre malé koncentrácie, kedy $R_S \gg R_P$,



Obr. 44 (a) Dynamická odozva senzora pred formovaním na štyri koncentrácie H_2 , ktorých hodnoty sú zaznačené pod zelenými obdĺžnikmi. (b) Porovnanie odporu senzora pred formovaním (čiarkovaná) a odporu v HRS (plná krivka) v závislosti od koncentrácie.

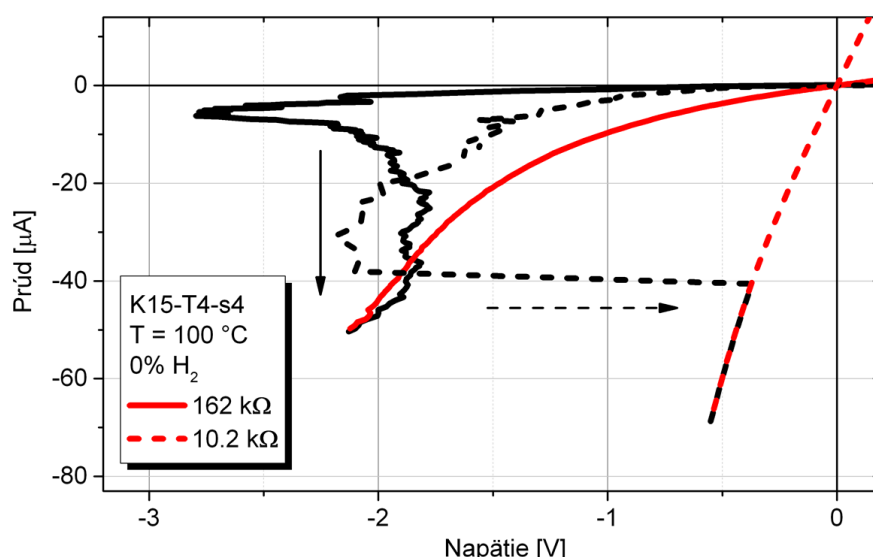
sa zmena R_S neprejaví a výsledný odpor $R_S \parallel R_P$ nie je citlivý na prítomnosť H_2 . Odozva výsledného odporu nastupuje v okamihu, kedy je R_S porovnateľné s R_P . Pre veľké koncentrácie už R_S dominantne určuje výsledný odpor a kalibračná krivka má vtedy rovnaký sklon ako v prípade senzora pred formovaním.

Vplyv vodíka na odporové prepínanie a naopak vplyv procesu formovania na senzorické vlastnosti môžeme zhrnúť nasledovne. Odporové prepínanie stabilne prebieha v širokom rozsahu koncentrácií od 0 do 0.5 % H_2 . Okrem výrazného poklesu R_{HRS} viedlo zvyšovanie koncentrácie k miernemu nárastu I_{set} a k poklesu U_{set} , ktorého hodnota ale ostala v rámci pozorovaného rozptylu. Všetky zmeny boli vratné a prítomnosť H_2 nespôsobila trvalú zmenu, ktorá by zamedzila odporovému prepínaniu. Odozva na H_2 bola pozorovaná aj v stave HRS. Po sformovaní senzora zanikla odozva pre malé koncentrácie, avšak pre koncentrácie väčšie ako 0.2 % mala kalibračná krivka približne rovnaký sklon ako pred formovaním, čo naznačuje, že za odozvu v stave HRS je zodpovedný najmä objem TiO_2 vrstvy mimo oblasti filamentu. Situácia, v ktorej by aj oblasť filamentu malou miernou prispievala k odozve sa však nedá úplne vylúčiť. Stav LRS je takmer úplne necitlivý a jeho odpor nezávisí od koncentrácie vodíka.

3.5.6. Spojitý a skokový charakter procesu set

Zmena stavu z HRS do LRS môže pri použití prúdového zdroja prebiehať so spojitým alebo skokovým charakterom procesu set. V našich vzorkách sme pozorovali oba režimy, ktorých I-V krivky sú porovnané na obr. 45 pre senzor K15-T4-s4. V režime skokového prepnutia (čiarkovaná čiara) nastáva po dosiahnutí U_{set} náhly pokles napätia a senzor skokovo prejde do stavu LRS, ktorého I-V je takmer lineárna. Napätie sa v momente prepnutia skokovo zmení z U_{set} na hodnotu, ktorá zodpovedá úbytku napätia v novom stave a v prípade ďalšieho nárastu prúdu sa R_{LRS} už nemení.

Odporové prepínanie do stavu LRS však môže prebiehať aj iným spôsobom, ktorý reprezentuje spojitá krivka na obr. 45. V tomto prípade sa po dosiahnutí U_{set} zastaví rast napätia a rastúci prúd spôsobuje iba čiastkové skoky v napätí s menšou amplitúdou, ktoré udržiavajú napätie v okolí hodnoty U_{set} . Aj v tomto prípade štruktúra po dosiahnutí U_{set} znižuje svoj odpor, zmena však nie je skoková a výsledná hodnota R_{LRS} je tým menšia, čím väčší prúd bol v procese set použitý. Na rozdiel od prvého prípadu, je teda v tomto režime možné cielene dosiahnuť rôzne hodnoty R_{LRS} . Dodajme, že často bol pozorovaný priebeh odporového prepínania, ktorý bol kombináciou oboch režimov, pričom ako prvý



Obr. 45 Porovnanie spojitého (súvislá krivka) a skokového (čiarkovaná krivka) procesu set.

Červená farba zodpovedá LRS, čierna HRS.

nastal skok v napätí nasledovaný pomalým nárastom napätia a kvázi-spojitém poklesom odporu R_{LRS} .

Akým spôsobom prebieha proces set je pravdepodobne ovplyvnené distribúciou vakancií vo vrstve po procese formovania. Vzhľadom na stochastický priebeh formovania [15] sme v našich vzorkách nemali kontrolu nad tým, ktorý režim odporového prepínania sa bude realizovať a pre senzory formované rovnakým spôsobom sme oba režimy pozorovali približne s rovnakou štatistickou pravdepodobnosťou. Pre účel odporového prepnutia indukovaného zmenou koncentrácie cieľového plynu sme sa však sústredili na skokový režim. Ak totiž nastavíme pracovný prúd tak, že napätie na senzore bude len o málo menšie ako U_{set} , potom senzor pracujúci v skokovom režime aj na malú zmenu vodivosti spôsobenú cieľovým plynom zareaguje výraznou zmenou odporu pri prechode do stavu LRS. Zmena stavu je ľahko rozpoznateľná iba na základe odporu, nezávisle na pracovnom prúde alebo koncentrácii vodíka ako je viditeľné napr. na obr. 51(a). Je to spôsobené lineárnejšou I-V charakteristikou a výrazne zníženou citlivosťou senzora na vodík v stave LRS, ktorý vznikne v režime skokového procesu set.

V prípade spojitého režimu prebieha odporové prepnutie indukované plynom mierne odlišným spôsobom. Uvažujme náhradnú schému z obr. 31(a) a senzor v stave HRS pri 1% H_2 napájaný konštantným prúdom I_B . Celkovému odporu vtedy dominuje odpor TiO_2 vrstvy R_S , ktorý je menší ako odpor oblasti s filamentom R_P . Zmena koncentrácie na 0% H_2 spôsobí rast R_S a s ním aj rast napätia na senzore až po hodnotu U_{set} .

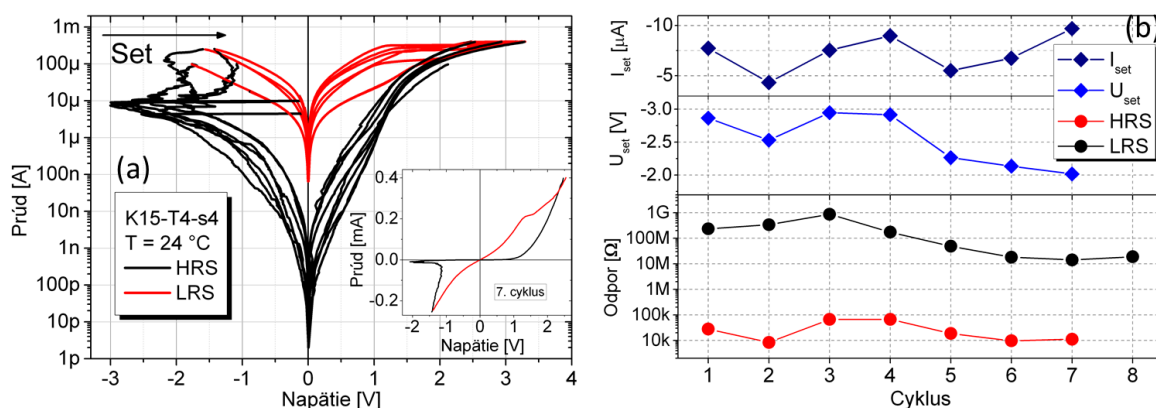
Na rozdiel od predošlých prípadov však pri dosiahnutí U_{set} nedôjde k skokovému prepnutiu do stavu LRS. Namiesto toho sa zastaví rast napätia a aj napriek rastúcemu R_S ostáva senzor v okolí bodu $[I_B, U_{set}]$. Prírastok napätia $\Delta U = \Delta R_S \cdot I_B$ totiž spôsobí zmenu stavu LRS (pokles R_P) a napätie ostáva rovné približne U_{set} . Inak povedané, pokles vodivosti spôsobený zmenou koncentrácie je kompenzovaný nárastom vodivosti v dôsledku spojitého prechodu do stavu LRS. Počas R-time merania teda nepozorujeme zmenu stavu, pretože pomer U/I ostáva približne konštantný. V skutočnosti však senzor prechádza do stavu LRS, o čom sa môžeme presvedčiť pomocou I-V charakteristiky. Závislosť prúdu od napätia v stave LRS, ktorý vznikol spojitým procesom *set*, je totiž silne nelineárna a rozdiel v odpore je výrazný iba pre malé napätia v lineárnej (ohmickej) oblasti, v ktorej sa R_{LRS} a R_{HRS} líšia o niekoľko rádov.

3.6. Odporové prepnutie do stavu LRS indukované poklesom koncentrácie vodíka

V predchádzajúcich kapitolách sme uviedli podmienku a tiež parametre odporového prepínania a veľkosť odozvy, ktoré sú potrebné pre spoľahlivú činnosť navrhovaného senzora. Na základe toho sme potom podrobne preskúmali koexistenciu bipolárneho odporového prepínania a odozvy na prítomnosť vodíka na tej istej štruktúre. Na základe experimentálnych výsledkov sme sa pre splnenie podmienky zamerali na zvýšenie odporu v stave HRS, ktoré sme dosiahli použitým prúdového zdroja v procese formovania. V nasledujúcich kapitolách uvádzame experimentálne pozorované odporové prepnutie do stavu LRS indukované poklesom koncentrácie vodíka ako demonštráciu myšlienky z kap. 2.7.1 realizovanú v praxi. Odporové prepnutie, ktoré prebiehalo v súlade s teoretickým popisom podľa obr. 21(c), sme pritom pozorovali pri teplote 100 °C ale aj pri izbovej teplote a taktiež pri zvýšenej vlhkosti.

3.6.1. Demonštrácia pri teplote 100 °C

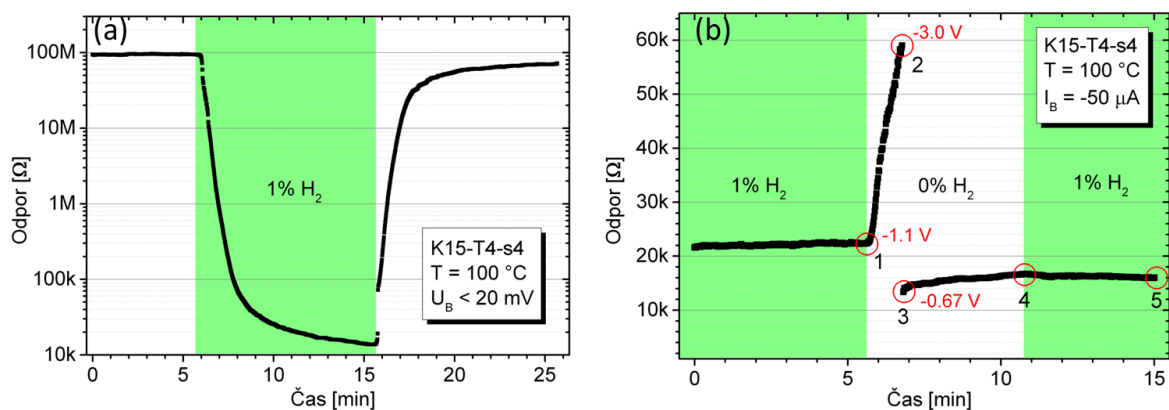
Ako prvé uvidíme výsledky pre senzor K15-T4-s4 pri teplote 100 °C a v suchom vzduchu (relatívna vlhkosť < 5 %). Priebeh odporového prepínania pri izbovej teplote v čistom syntetickom vzduchu je zobrazený na I-V charakteristikách na obr. 46(a) ako sedem cyklov prepnutia medzi stavmi LRS a HRS. Proces *set* sa realizuje v zápornej polarite od prúdu $I_{set} \sim -10 \mu A$ pri napätí U_{set} rovnom -2 až -3 V, kedy napätie skokovo



Obr. 46 (a) I - V charakteristiky 7 cyklov odporového prepínania s procesom set v zápornej polarite. Inset zobrazuje v lineárnej škále posledný proces set a príslušnú dvojicu kriviek pre HRS a LRS. (b) Cyklická stabilita a rozptyl parametrov prepínania do LRS z panelu (a). Hodnoty U_{set} a I_{set} označujú bod, v ktorom došlo k poklesu amplitúdy napätia o viac ako -0.1 V dôsledku procesu set.

poklesne a pri ďalšom zvyšovaní prúdu narastá iba mierne, prípadne ďalej klesá. Proces reset sa realizuje v kladnej polarite od napätia ~ 1 V, pričom maximálny prúd bol zafixovaný na $+400 \mu\text{A}$. V pravom dolnom rohu je typická I - V krivka procesu set (posledný siedmy cyklus) zobrazená v lineárnej škále. Na obr. 46(b) sú vykreslené parametre procesu set v závislosti od poradového čísla cyklu. Dvojica $[U_{set}, I_{set}]$ opäť zodpovedá bodu, v ktorom amplitúda napätia prvýkrát skokovo klesla o viac ako 0.1 V. Pre účel odporového prepnutia indukovaného plynom je najviac relevantný skokový charakter procesu set, veľkosť napäťového skoku a rozptyl napätí U_{set} medzi prepínacími cyklami. Na začiatku U_{set} nadobúdalo maximálne hodnoty približne -3 V a ku koncu kleslo na -2 V, čo dáva krajný odhad pre rozptyl $\delta U_{set} = 0.5$. Podobná hodnota $\delta U_{set} \sim 0.46$ bola pozorovaná aj pre senzor K15-T1-s7. Odporové prepínanie je kvalitatívne aj kvantitatívne porovnateľné s charakteristikami pre senzor K15-T1-s7 na obr. 39(b) alebo senzor K16-T2-s5 na obr. 43(a) a môžeme teda očakávať aj porovnateľný vplyv vodíka. Dodajme, že odporové prepínanie prebiehalo aj pri zvýšenej teplote, pričom sme nepozorovali vplyv teploty na veľkosť U_{set} . Pri teplote 100°C nadobúdalo napätie U_{set} hodnoty -2.15 až -2.88 V s výsledným $\delta U_{set} \sim 0.34$.

Veľkosť rozptylu δU_{set} je potrebné porovnať s veľkosťou odozvy na prítomnosť cieľového plynu pre senzor v stave HRS, ktorá je pre teplotu 100°C zobrazená na obr. 47(a). Počiatočný odpor senzora je $100 \text{ M}\Omega$ a v prítomnosti $1\% \text{ H}_2$ klesne za 10 min na hodnotu $\sim 14 \text{ k}\Omega$, pričom 90% zmena sa dosiahne po čase $\tau_{\text{resp}} = 45$ s. Po odstránení vodíka sa odpor vracia na pôvodnú hodnotu a po 10 min dosahuje $70 \text{ M}\Omega$. Odozva senzora



Obr. 47 (a) Odozva sformovaného senzora v HRS na 1% H_2 pri teplote 100 °C. Napájací prúd bol volený tak, aby napätie na senzore neprekročilo 20 mV. (b) Odporové prepnutie z HRS do LRS indukované poklesom koncentrácie H_2 v R-time charakteristike.

pri znížení koncentrácie vodíka z 1% na 0% (nárast odporu) má veľkosť $S \sim 5 \times 10^3$, teda o štyri rády viac ako δU_{set} . Dostatočne veľkú odozvu, ktorá zabezpečí splnenie nerovnosti (30), preto môžeme očakávať aj pri väčších napätiach mimo lineárnej oblasti. Spolu so známymi hodnotami U_{set} nám to umožnilo správne nastaviť pracovný bod senzora v HRS a indukovať zmenu odporového stavu do LRS poklesom koncentrácie H_2 . Samotný priebeh odporového prepnutia, ktorý demonštruje praktickú realizáciu myšlienky senzora s pamäťou je zobrazený na obr. 47(b).

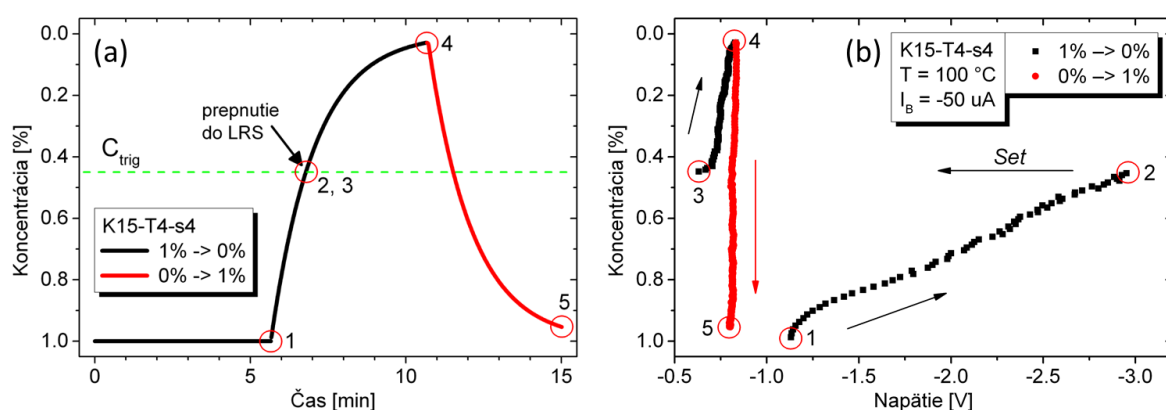
Odporové prepnutie indukované poklesom koncentrácie vodíka prebiehalo nasledovne. Na začiatku meracou komorou prechádzal syntetický vzduch s koncentráciou 1% H_2 a po ustálení odporu bol napájací prúd nastavený na konštantnú hodnotu $I_B = -50 \mu A$, čo zodpovedalo napätiu $-1.1 V < U_{set}$ (bod 1 na obr. 47(b) a obr. 48). Následne bola koncentrácia H_2 zmenená na 0%. Následkom toho začal rásť odpor senzora, a spolu s odporom narastalo aj napätie naložené na senzor, v dôsledku konštantného napájacieho prúdu. Po dosiahnutí napätia $-3.0 V$ odpor skokovo klesol v dôsledku odporového prepnutia do stavu LRS v procese set (prechod z bodu 2 do 3). Následne bola koncentrácia H_2 nastavená na pôvodnú hodnotu 1% (bod 4), pričom odpor na zmenu koncentrácie reagoval už iba minimálne a veľmi mierne klesol (bod 5). Senzor uchoval informáciu o poklese koncentrácie, pretože ak porovnáme odpor senzora na začiatku a na konci, je možné jednoznačne usúdiť, že došlo k odporovému prepnutiu do stavu LRS. Aj bez znalosti vývoja koncentrácie teda môžeme na základe jednoduchého merania odporu usúdiť, že počas merania musela koncentrácia H_2 klesnúť pod istú hraničnú hodnotu c_{trig} .

Odporové prepnutie indukované poklesom koncentrácie cieľového plynu je možné zobrazit' aj v c-U charakteristike, ktorá udáva aktuálnu koncentráciu v komore ako funkciu napätia naloženého na senzor v dôsledku konštantného prúdu. Za týmto účelom sme vypočítali predpokladaný vývoj koncentrácie vodíka v komore. Zo známeho objemu komory V a objemového prietoku plynu Q dostávame charakteristickú časovú konštantu miešania plynov $\tau = V/Q = 141\text{cm}^3/100\text{ cm}^3\text{min}^{-1} = 84.6\text{ s}$. Ak uvažujeme exponenciálnu saturáciu, potom koncentráciu c ako funkciu času t môžeme napísať nasledovne

$$c(t) = \begin{cases} c_m \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\tau}}, & t \in (t_0, t_1) \\ c_m \cdot \left(1 - e^{-\frac{t-t_1}{\tau}}\right), & t \in (t_1, t_2) \end{cases}, \quad (35)$$

kde c_m je koncentrácia vodíka v syntetickom vzduchu, ktorý preteká komorou, t_0 je okamih zmeny koncentrácie z 1% na 0%, t_1 je okamih zmeny koncentrácie z 0% na 1% a t_2 značí koniec merania. S použitým funkciou $c(t)$, vykreslenej na obr. 48(a), a časovým vývojom odporu na obr. 47(b) sme priebeh odporového prepnutia zobrazili v c-U charakteristike, v ktorej os y zodpovedá koncentrácii a os x napätiu na senzore, a ktorá je zobrazená na obr. 48(b). Predpokladali sme pritom, že senzor reaguje na zmenu koncentrácie dostatočne rýchlo, čo je aj splnené vzhľadom na časovú konštantu miešania plynov $\tau = 84.6\text{ s}$ a rýchlosť odozvy senzora $\tau_{resp} = 45\text{ s}$ z obr. 47(a).

Čierna krivka na obr. 48(b) zodpovedá poklesu koncentrácie, ktorého dôsledkom je nárast napätia až do bodu 2 $[-3.0\text{ V}; 0.45\% \text{ H}_2]$, v ktorom dôjde v procese set ku



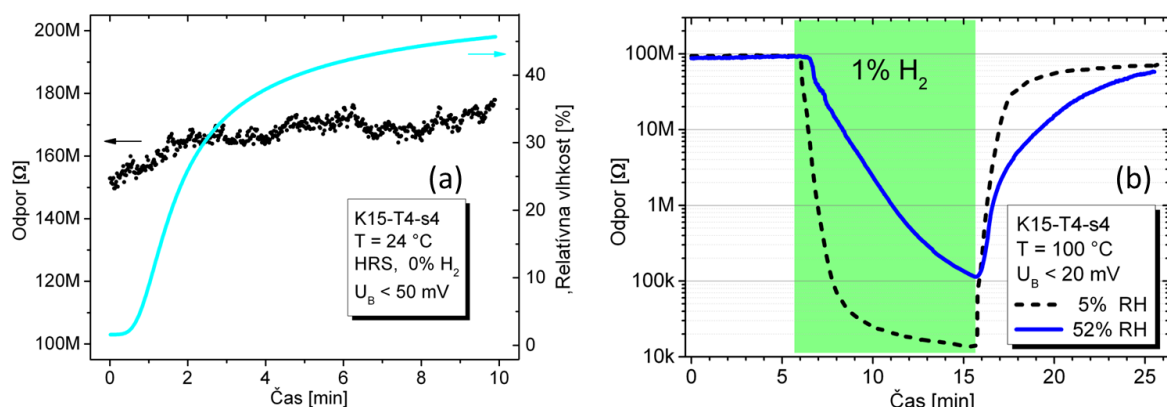
Obr. 48 (a) Časový priebeh koncentrácie vodíka v komore pre meranie na obr. 47(b) podľa funkcie (35). Čiarkovanou čiarou je naznačená hraničná hodnota koncentrácie, ktorej prekročenie vyvolá odporové prepnutie. (b) Priebeh odporového prepnutia v c-U charakteristike, v ktorej je vykreslená aktuálna koncentrácia c v komore v závislosti od napätia U na senzore. Odporové prepnutie do LRS nastalo po dosiahnutí napätia -3.0 V pri hraničnej koncentrácii H_2 približne 0.45% .

skokovému poklesu napätia (do bodu 3). Po ustálení prechodových javov sa napätie stabilizuje na -0.8 V , čomu zodpovedá $R_{LRS} = 16\text{ k}\Omega$. Následný návrat koncentrácie na 1% H_2 (červená krivka) spôsobí iba minimálny pokles napätia, pretože senzor v stave LRS má veľmi malú odozvu na prítomnosť vodíka a takmer nemení svoj odpor. Získaná c-U charakteristika má podobné rysy ako I-V charakteristika tyristora, ak namiesto prúdu uvažujeme koncentráciu plynu. Presnejšie povedané, náš senzor prechádza do otvoreného stavu nie pri prekročení hraničného prúdu ale pri prekročení hraničnej koncentrácie c_{trig} a v otvorenom stave zostáva aj pri návrate koncentrácie späť nad/pod hraničnú hodnotu. Na rozdiel od tyristora, ktorý sa pri poklese prúd pod tzv. pridrznú hodnotu prúdu zatvorí, náš senzor ostáva v stave LRS s malým odporom v celom rozsahu koncentrácií a do HRS (zatvorený stav) sa vráti až v procese *reset* pri naložení napätia U_{reset} v opačnej polarite. Skúmaný senzor teda môže pracovať aj ako spínač spúšťaný nárastom alebo poklesom koncentrácie cieľového plynu.

3.6.2. Demonštrácia pri teplote $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zvýšenej vlhkosti

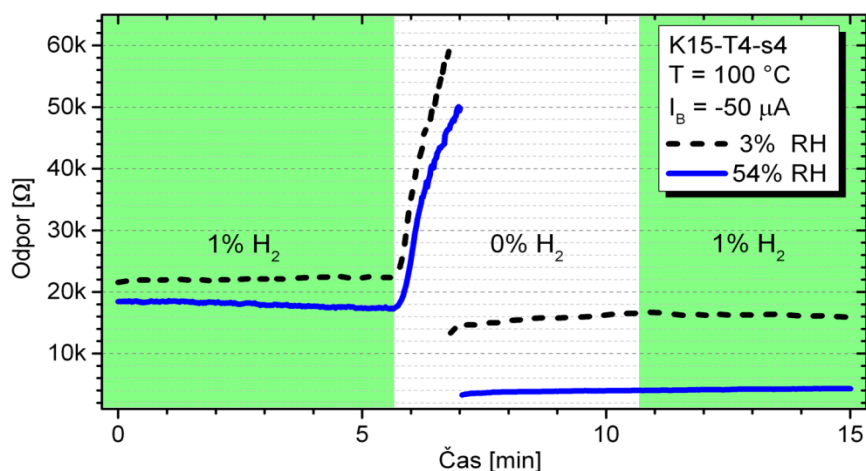
Všetky hore uvedené merania boli vykonané v atmosfére suchého vzduchu (relatívna vlhkosť $< 5\%$). V reálnych podmienkach však vlhkosť okolitého vzduchu býva niekoľko desiatok percent. To môže mať nezanedbateľný efekt na funkčnosť chemorezistívnych senzorov, vzhľadom na fakt, že častice vody a najmä OH^- skupiny vstupujú do reakčných mechanizmov zodpovedných za zmenu elektrického odporu. Preto sme senzor K15-T4-s4 po prechádzajúcom odporovom prepnutí vrátili procesom *reset* späť do stavu HRS a podrobili ho aj meraniam pri zvýšenej vlhkosti.

Časová stálosť odporu senzora v stave HRS pri izbovej teplote počas nárastu relatívnej vlhkosti (RH) z 1.5 na 45 % je zobrazená na obr. 49(a). Vo všeobecnosti spôsobuje prítomnosť molekúl vody pokles základného odporu senzora [102][105]. Odpor nášho senzora v stave HRS je však stabilný voči zmene vlhkosti, čo je pravdepodobne dôsledkom zníženia odporu v procese formovania. Zníženie celkového odporu senzora z $10^{12}\text{ }\Omega$ na $10^8\text{ }\Omega$, spôsobí pokles citlivosti (podobne ako pri odozve na H_2), pretože malé zmeny odporu TiO_2 vrstvy majú zanedbateľný vplyv na celkový odpor, ktorý je o štyri rády menší. K stabilite odporu určitou mierou môže prispieť aj vertikálna geometria elektród, v ktorej je spodná elektróda pokrytá vrstvou oxidu a difúzia častíc vody (väčších než častice vodíka) smerom k spodnej elektróde je výrazne sťažená. V našom prípade odpor mierne stúpa, čo možno prisúdiť pomalej relaxácii R_{HRS} pozorovanej aj na obr. 40(b).



Obr. 49 (a) Stabilita základného odporu v HRS (čierna krivka) voči nárastu relatívnej vlhkosti v komore (modrá krivka). (b) Porovnanie odozvy senzora v HRS pri 100 °C na 10 min okno 1% H_2 pri malej vlhkosti (5 % – čierna krivka) a zvýšenej vlhkosti (52 % – modrá krivka).

Výbornú stabilitu základného odporu vidíme aj na dynamickej odozve zobrazenej na obr. 49(b), v ktorej je pre porovnanie ponechaná aj odozva pri 5 % RH (čierna čiarkovaná krivka). V oboch prípadoch je základný odpor $\sim 100 \text{ M}\Omega$ a v prítomnosti 1% H_2 rýchlo klesá. Zvýšená vlhkosť sa prejaví výrazným spomalením odozvy a spôsobí, že odpor počas 10 min nestihne dosiahnuť saturáciu. Rovnaký efekt pomalšej reakcie je viditeľný aj pri návrate odporu na základnú hodnotu po odstránení vodíka. Ak je však senzor vystavený 1% H_2 po dlhšiu dobu, jeho odpor klesá podobe nízko ako v prípade suchého vzduchu. Dobre viditeľné je to na obr. 50, kde je porovnaný priebeh odporového prepnutia do stavu LRS indukovaného poklesom koncentrácie vodíka pri malej (RH = 3 %, čierna prerušovaná krivka) a zvýšenej vlhkosti (RH = 52 %, modrá krivka). Ako vidíme,



Obr. 50 Odporové prepnutie plynom pri zvýšenej vlhkosti (54 % RH, modrá krivka) v porovnaní so suchým vzduchom (čierna čiarkovaná krivka).

v oboch prípadoch senzor dosahuje podobné hodnoty saturovaného odporu v stave HRS pri 1% H_2 a pri poklese koncentrácie H_2 nastáva odporové prepnutie do stavu LRS aj pri zvýšenej vlhkosti. Odpor v stave LRS je pritom menší ako na začiatku merania, čím je splnená požadovaná funkcionálna pamäť. Môžeme tiež vidieť, že odpor v stave LRS je opäť necitlivý na H_2 . Keďže stav LRS bude zrejme rovnako necitlivý aj na vlhkosť, rozdiel vo veľkosti R_{LRS} v suchom a vo vlhkom vzduchu je pravdepodobne spôsobený rozptylom parametrov odporového prepínania, ktoré boli pozorované pri cyklickom prepínaní na obr. 46(b).

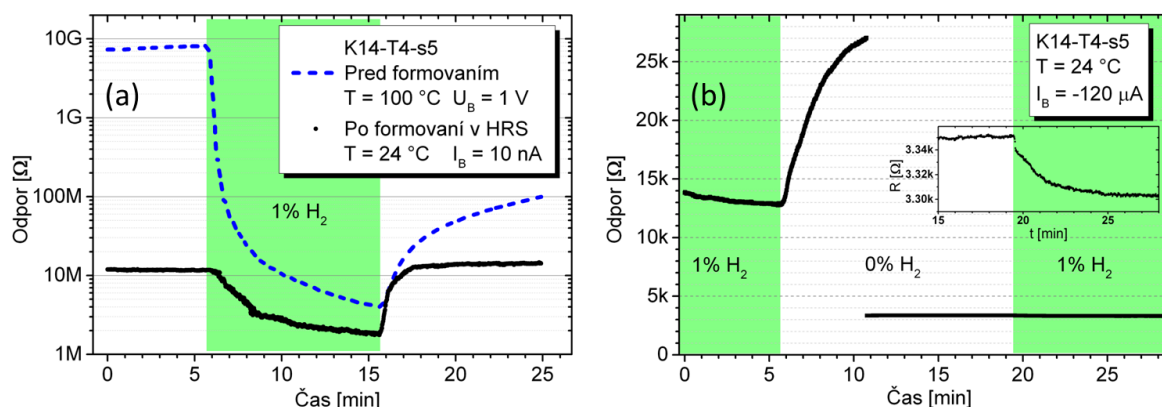
Na záver môžeme konštatovať, že senzor pracujúci pri teplote 100 °C je možné poklesom koncentrácie vodíka spoľahlivo prepnúť do stavu LRS nielen v suchom vzduchu, ale aj pri zvýšenej vlhkosti $RH = 52\%$ blízkej reálnym podmienkam. Zvýšená vlhkosť pritom nemá zásadný vplyv na odporové prepnutie a prejavuje sa iba spomalením odozvy senzora na prítomnosť vodíka.

3.6.3. Demonštrácia pri izbovej teplote

Doteraz uvádzané prípady odporového prepnutia indukované poklesom koncentrácie vodíka používali senzor pracujúci pri 100 °C. Pre praktickú realizáciu súčiastky to nie je prekážka. Komerčné chemorezistívne senzory založené na polovodivých oxidoch spravidla obsahujú na jednom čipe aj výhrevné teliesko zabezpečujúce ohrev na pracovnú teplotu, typicky 200 až 300 °C, pri ktorej má senzor optimálne vlastnosti. Energia potrebná na ohrev však výrazne zvyšuje spotrebu súčiastky, ktorá môže byť kritická napríklad pri prenosných zariadeniach napájaných z batérií. Preto sa v súčasnosti výskum zameriava na zníženie pracovnej teploty daných senzorov až k izbovej teplote. Vertikálne usporiadania elektród s veľmi úzkou vrchnou elektródou (~100 nm) výrazne zvyšuje rýchlosť a veľkosť odozvy senzora a tým umožňuje detekciu vodíka aj pri zníženej teplote mimo optimálnej hodnoty.

Veľkú hodnotu odozvy už pri izbovej teplote sme pozorovali aj v našich štruktúrach s hranovými elektródami. Odpor senzora K15-T1-s7 pri teplote 24 °C napríklad klesol v prítomnosti 1% H_2 o viac ako šesť rádov (obr. 37) a po 10 min dosiahol hodnotu ~1.1 M Ω , ktorá je porovnateľná s R_{HRS} . Aj pre sformovaný senzor v stave HRS preto môžeme očakávať dostatočne veľkú odozvu, ktorá splní nerovnosť (30). Senzor s pamäťovou funkcionálnou pamäťou môže teda pracovať aj pri izbovej teplote, čo sme experimentálne potvrdili pre senzor K14-T4-s5.

Odporové prepínanie v tomto prípade prebiehalo podobným spôsobom ako v predošlých senzorocho. Proces *set* nastával v zápornom napätí a mal výrazný skokový charakter. Typická hodnota R_{HRS} bola $\sim 10 \text{ M}\Omega$ s pomerom $R_{HRS}/R_{LRS} \sim 1000$, pričom ich hodnoty ostávali stabilné aj počas viacnásobného odporového prepínania, ktoré pre šesť po sebe idúcich cyklov ukázalo rozptyl napätí $\delta U_{set} \sim 0.80$. Dynamické odozvy senzora pred formovaním a v HRS sú porovnané na obr. 51(a). Odozva v HRS s veľkosťou $S = 5.5$ pritom spĺňala podmienku $S > \delta U_{set}$ s dostatočnou rezervou. To umožnilo demonštrovať odporové prepnutie indukované poklesom koncentrácie H_2 aj pri izbovej teplote, tak ako je zobrazené na obr. 51(b). Senzor bol v tomto prípade napájaný konštantným prúdom $I_B = -120 \mu A$ a prepnutie do stavu LRS nastalo na základe vývoja koncentrácie podľa funkcie (35) približne pri hodnote $c_{trig} \sim 0.03 \% H_2$. Stav senzora na začiatku a na konci merania je opäť jednoducho rozlíšiteľný. Odpor v stave LRS je pritom oveľa menej citlivý na prítomnosť H_2 a s nárastom jeho koncentrácie klesne už len minimálne ($S \sim 0.015$, pozri inset), podobne ako aj v predošlých meraniach.



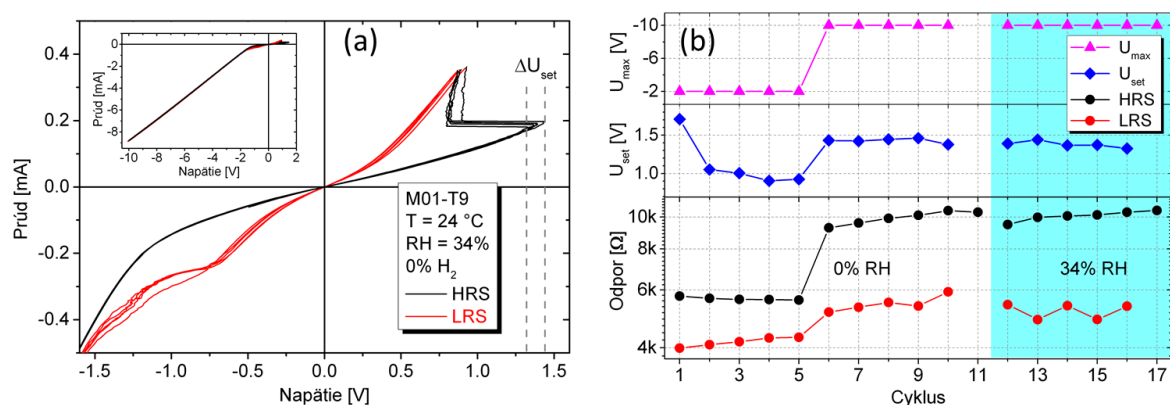
Obr. 51(a) Odozva sformovaného senzora v HRS na 1% H_2 pri izbovej teplote (čierna) porovnaná s odozvou pred formovaním pri 100 °C (čiarkovaná modrá krivka). (b) Odporové prepnutie pri izbovej teplote indukované poklesom koncentrácie vodíka z 1% na 0%. Inset zobrazuje detail odozvy v LRS.

3.6.4. Demonštrácia pri izbovej teplote a zvýšenej vlhkosti

Kombinácia izbovej teploty a zvýšenej vlhkosti má významný negatívny vplyv na citlivosť chemorezistívnych senzorov a spravidla vedie k výraznému zníženiu citlivosti. Možnosť odporového prepnutia indukovaného plynom je však aj v tomto prípade možná, najmä ak sa odporové prepínanie vyznačuje veľmi malým rozptylom δU_{set} a lineárnou I-V

charakteristikou v stave HRS, kedy s narastajúcim napätím výrazne neklesá odozva senzora.

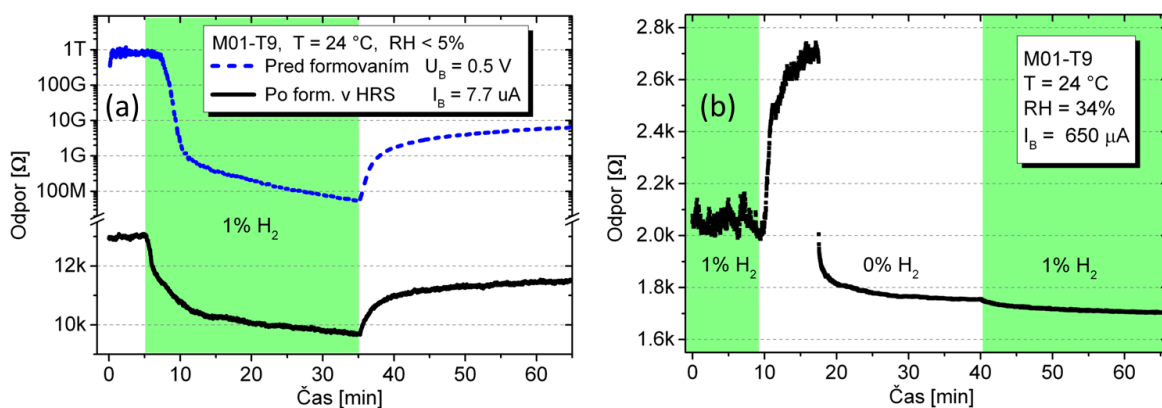
Na obr. 52(a) je zobrazená I-V charakteristika odporového prepínania meraná pomocou prúdového zdroja, ktorá mala kvalitatívne aj kvantitatívne rozdielny priebeh ako v predošlých prípadoch. Závislosť prúdu od napätia bola v stave HRS lineárna pre široký rozsah napätí, pričom od napätia približne -2 V nadobúdala iný sklon, ktorý si zachovala až do napätia -10 V. Krivka pre stav LRS bola mierne nelineárna a krivky v oboch stavoch boli približne symetrické. Pomer $R_{HRS}/R_{LRS} \sim 1.3$ až 2.1 bol menší ako v predošlých prípadoch, avšak dostatočný pre rozlíšenie stavov. Proces *set* sa tu realizoval v kladnej polarite pri napätí U_{set} rovnom 1.33 až 1.44 V s rozptylom $\delta U_{set} = 0.083$ V, pričom mal výrazný skokový charakter, nasledovaný veľmi miernym nárastom napätia. Proces *reset* sa realizoval spojitým spôsobom v zápornej polarite od napätia približne -0.6 V. Výsledná veľkosť odporu R_{HRS} závisela od maximálneho napätia (prúdu) U_{max} aplikovaného v procese *reset*, ako je viditeľné z výsledkov cyklickej stability na obr. 52(b). V prvých piatich cykloch bolo U_{max} nastavené na -2 V, čomu zodpovedala minimálna hodnota $R_{HRS} = \sim 5.6$ k Ω . V cykloch 6 až 11 a 12 až 17 bolo U_{max} nastavené na -10 V, čo viedlo na zvýšenie minimálnej hodnoty R_{HRS} na ~ 9.3 k Ω , pričom odpor v ďalších cykloch mierne stúpал. Posledné cykly 12 až 17 zobrazujú odporové prepínanie pri zvýšenej vlhkosti (34 % RH), ktorá nemala vplyv na stabilitu a hodnoty odporov v stavoch HRS a LRS. Aby sa dosiahla väčšia hodnota R_{HRS} , ktorá vedie na väčšiu odozvu senzora, bolo napätie U_{max} zafixované na -10 V.



Obr. 52 (a) Odporové prepínanie na senzore M01-T9 pri zvýšenej vlhkosti (34 % RH). Inset zobrazuje maximálnu amplitúdu napätia v procese *reset*. (b) Vplyv maximálneho napätia v procese *reset* a relatívnej vlhkosti na stabilitu odporových stavov medzi jednotlivými prepínanými cyklami.

V cykloch 1 až 5 bolo bol max. napätie v procese *reset* -2 V. V cykloch 6 až 11 to bolo -10 V.

Posledné cykly prebiehali pri zvýšenej vlhkosti (34 % RH).

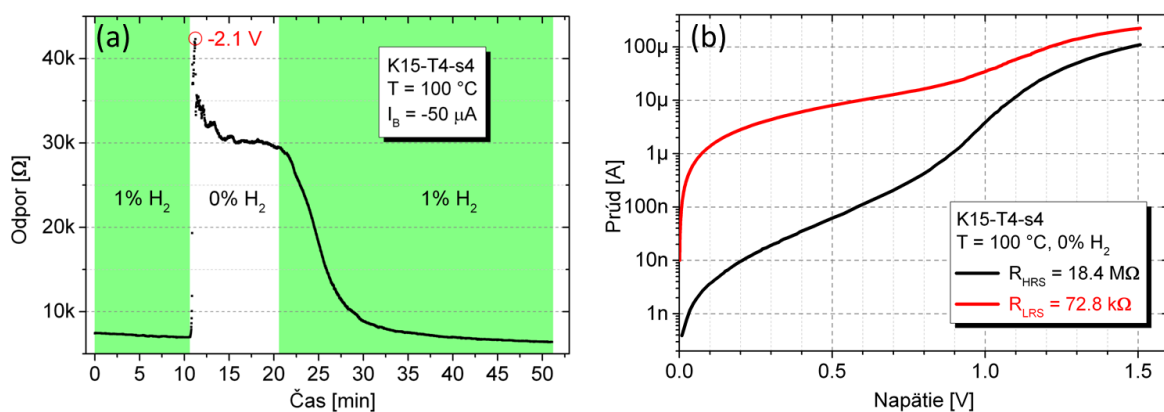


Obr. 53 (a) Porovnanie odozvy senzora M01-T9 na 1% H₂ pred formovaním (čierna krivka) a po formovaní (čiarkovaná modrá krivka) pri izbovej teplote a suchom vzduchu. (b) Odporové prepnutie do stavu LRS indukované poklesom koncentrácie vodíka z 1% na 0% pri relatívnej vlhkosti 34 % a izbovej teplote.

Odozva v stave HRS na 1% H₂ pri izbovej teplote a v suchom vzduchu (RH < 5 %) je zobrazená na obr. 53(a), kde je porovnaná aj s odozvou senzora pred formovaním. Okrem výrazného poklesu odporu z 10^{12} na $1.3 \times 10^4 \Omega$ spôsobil proces formovania aj pokles odozvy z 1.4×10^4 na 0.33. Vzhľadom na veľmi malý rozptyl $\delta U_{set} = 0.083$ V je však podmienka $S > \delta U_{set}$ stále splnená. Navyše, vďaka lineárnej I-V krivke v stave HRS, je odozva menej závislá od priloženého napätia. Za takýchto podmienok je možné senzor prepnúť do stavu LRS zmenou koncentrácie vodíka dokonca aj pri izbovej teplote a zvýšenej vlhkosti (34 % RH), čo sme aj experimentálne pozorovali, ako ukazuje obr. 53(b). Senzor bol napájaný konštantným prúdom $I_B = 650 \mu A$ a podľa vývoja koncentrácie vypočítanej na základe funkcie (35) nastalo odporové prepnutie približne pri hodnote $c_{trig} \sim 0.15$ % H₂. Odpor v stave LRS bol slabo citlivý na H₂ a po návrate na 1% H₂ sme pozorovali odozvu s veľkosťou $S \sim 0.032$.

3.6.5. Demonštrácia v prípade spojitého procesu set

Príklad odporového prepnutia do stavu LRS so spojitou charakteristikou procesu set indukovaného poklesom koncentrácie H₂ je zobrazený na obr. 54(a). Senzor sa pred meraním nachádzal v stave HRS s odporom $R_{HRS} = 18.4$ MΩ. Následne bola koncentrácia nastavená na 1% H₂ a po saturácii odporu pri prúde $I_B = -50 \mu A$ bola znížená na 0% (obr. 54(a)). Odpor spočiatku prudko rástol až do momentu, keď napätie dosiahlo hodnotu $U_{set} = -2.1$ V, čo vyvolalo mierny pokles. Následne sme opakovane pozorovali nárast a pokles odporu s malou amplitúdou, čo značí prebiehajúci spojitý proces set. Po návrate



Obr. 54 (a) Priebeh prepnutia do LRS indukovaného znížením koncentrácie vodíka v prípade spojitého procesu set. Stav senzora na konci merania nie je možné jednoznačne určiť iba na základe odporu. (b) Porovnanie I-V charakteristík senzora v paneli (a) pri 0% H₂ v stave HRS pred meraním (čierna krivka) a v stave LRS po prepnutí plynom.

na 1% H₂ bol však odpor U/I_B na R-time charakteristike rovnaký ako na začiatku. Zmena odporového stavu senzora na $R_{LRS} = 72.8 \text{ k}\Omega$ je jednoznačne viditeľná až na I-V charakteristike pri 0% H₂ (červená krivka na obr. 54(b)) nameranej po prepnutí plynom, v ktorej bol R_{LRS} určený pre malé napätia $\pm 0.1 \text{ V}$. Je nutné dodať, že v tomto prípade bol odpor senzora pri 1% H₂ v stave HRS aj v stave LRS rovnaký z dôvodu veľkej odozvy senzora. Pri 1% H₂ bola totiž zmena odporového stavu zakrytá paralelným odporom vrstvy $R_S \ll R_{LRS}$. Aby bola zmena odporového stavu priamo pozorovateľná bolo by potrebné naladiť odpor senzora pri 1% H₂ na vyššiu hodnotu, napríklad zmenou pracovnej teploty.

Odporové prepínanie so spojitým procesom set je možné využiť v senzore s pamäťou v analógovom režime. Veľkosť R_{LRS} sa v tomto prípade dá nastaviť, pretože závisí od maximálneho prúdu použitého v procese set. Počas odporového prepnutia indukovaného zmenou koncentrácie sa od dosiahnutia U_{set} síce nemení celkový odpor senzora, mení sa však pomer R_S/R_P , ktorý určuje v akom pomere sa rozdelí prúd I_B (pozri obr. 31(a)). To potom znamená, že prúd prechádzajúci cez R_P rastie v závislosti od zmeny koncentrácie. Po návrate koncentrácie na pôvodnú hodnotu pritom vo veľkosti R_P ostane zapísaná informácia o tom, do akej miery bola prekročená hraničná hodnota koncentrácie c_{trig} . Senzor tak môže pracovať aj v analógovom režime a zapamätať si aká bola minimálna hodnota koncentrácie v minulosti (prípadne maximálna pre oxidačný cieľový plyn alebo polovodič typu p).

4. Záver

Predkladaná práca sa venuje návrhu polovodičového senzora vodíka s novou funkcionalitou, ktorá umožňuje trvale uchovať informáciu o predošlej zmene jeho koncentrácie. Uvedená funkcionalita je dosiahnutá spojením javu odporového prepínania a chemorezistívneho princípu detekcie vodíka. Za týmto účelom sme v práci experimentálne skúmali koexistenciu bipolárneho odporového prepínania (BRS) a detekcie vodíka v tej istej vertikálnej, kondenzátoru podobnej štruktúre Pt/TiO₂/Pt s nanokryštalickou tenkou vrstvou TiO₂, ktorá mala hrúbku 50 nm a veľkosť zŕn ~15 nm.

Analýzou teoretického princípu sme ukázali, že pre spoľahlivú činnosť senzora s pamäťovou funkcionalitou musí byť rozptyl parametrov BRS dostatočne malý a/alebo odozva senzora v stave HRS musí byť dostatočne veľká. Zamerali sme sa pritom na veľkosť odozvy. Odporovému prepínaniu v našich štruktúrach predchádzal proces formovania, ktorý trvale znížil základný odpor senzora z $10^{12} \Omega$ na 10^7 až $10^4 \Omega$. To sa prejavilo výrazným poklesom odozvy, čo je pravdepodobne spôsobené vytvorením vodivého filamentu v TiO₂ vrstve, ktorý sa chová ako paralelná vodivosť necitlivá na prítomnosť vodíka. Porovnaním väčšieho súboru sformovaných senzorov sme pozorovali nárast odozvy s rastúcim odporom v stave HRS. Zamerali sme sa preto na BRS, ktorý pracuje s vysokými hodnotami odporov. Ukázali sme, že formovanie štruktúr prúdovým zdrojom v kladnej polarite a v atmosfére syntetického vzduchu vedie v prvom kroku na stav HRS s veľkým odporom, čím sa vo veľkej miere zachovali senzorké vlastnosti štruktúry. Následne sme pozorovali stabilné a reprodukovateľné BRS, ktoré malo v stave HRS dostatočne veľkú odozvu na 1% vodíka.

Zmenu odporového stavu takto sformovaných senzorov bolo možné indukovať zmenou koncentrácie vodíka. Ukázali sme, že senzor napájaný prúdovým zdrojom v stave HRS zmenil v dôsledku poklesu koncentrácie vodíka svoj odporový stav na LRS. Od momentu, kedy senzor zmenil svoj stav bolo možné bez ohľadu na aktuálnu koncentráciu a iba na základe merania odporu senzora usúdiť, že v minulosti došlo k prekročeniu hraničnej koncentrácie vodíka. Senzor tak uchoval informáciu o dočasnej zmene koncentrácie. Experimentálne pozorovanie prebiehalo v súlade s teoretickým popisom, čím sme ukázali praktickú realizáciu senzora s novou pamäťovou funkcionalitou, čo bolo aj konečným cieľom práce.

Odporové prepnutie do stavu LRS indukované poklesom koncentrácie vodíka z 1% na 0% bolo pritom demonštrované nielen pri zvýšenej pracovnej teplote 100 °C ale aj pri

izbovej teplote. Nízka pracovná teplota pritom môže výrazne znížiť výslednú spotrebu energie finálnej súčiastky. Stabilitu základného odporu, odozvy a parametrov odporového prepínania sme preskúmali aj pri relatívnej vlhkosti 32 a 52 %. Ukázalo sa, že zvýšená vlhkosť nemá vplyv na parametre BRS ani na veľkosť saturovanej odozvy a prejavuje sa iba predĺžením času potrebného pre dosiahnutie saturovanej odozvy. Schopnosť senzora uchovať informáciu o zmene koncentrácie sme tak úspešne demonštrovali aj pri zvýšenej okolitej vlhkosti, ktorej vplyv môže byť dôležitý v reálnej prevádzke.

Senzor s uvedenou funkcionalitou môže nájsť uplatnenie všade tam, kde je potrebné nepretržité monitorovanie úrovne koncentrácie oxidačných alebo redukčných plynov, napríklad vo výrobných procesoch. Pri prekročení hraničnej koncentrácie senzor zmení svoj stav, čím trvale uchová informáciu o jej prekročení, ktorú je možné kedykoľvek odčítať. Hraničnú koncentráciu je pritom možné plynule nastaviť zmenou konštantného napájacieho prúdu. Okrem senzora so zabudovanou pamäťou môže súčiastka pracovať aj ako tyristoru podobný spínač riadený koncentráciou cieľového plynu, ktorý aj po dočasnom prekročení hraničnej hodnoty trvale zmení svoj stav. Výsledná senzorická súčiastka má pritom maximálne jednoduchú štruktúru MIM a uvedenú funkcionalitu dosahuje bez použitia prídavných elektronických prvkov, ktoré by zvyšovali spotrebu energie a obmedzovali škálovanie do nanorozmerov.

V niektorých prípadoch sme pozorovali spojitý proces set, počas ktorého bolo možné spojitou nastaviť výsledný odpor v stave LRS. Uvedený efekt môže byť potenciálne využitý v konštrukcii senzora s pamäťovou funkcionalitou, ktorý by pracoval v analógovom režime a uchovával informáciu o veľkosti prekročenia hraničnej koncentrácie.

Zoznam publikácií

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

- ADC01 R. Sobota, T. Plecenik, M. Gregor, T. Truchlý, L. Satrapinskyy, M. Vidiš, K. Sečianska, F. Kurth, B. Holzapfel, K. Iida, P. Kúš, A. Plecenik
Surface properties of Co-doped BaFe₂As₂ thin films deposited on MgO with Fe buffer layer and CaF₂ substrates
Applied Surface Science, vol. 312 (2014), pp. 182-187
- ADC02 M. Koscelanská, T. Plecenik, M. Moško, M. Vidiš, M. Gregor, T. Roch, B. Grančič, L. Satrapinskyy, P. Kúš, A. Plecenik
Point contact spectroscopy of superconductors via nanometer scale point contacts formed by resistive switching
AIP Advances, vol. 8, no. 12 (2018), pp. 1-18
- ADC03 M. Vidiš, T. Plecenik, M. Moško, S. Tomašec, T. Roch, L. Satrapinskyy, B. Grančič, A. Plecenik
Gasistor: A memristor based gas-triggered switch and gas sensor with memory
Applied Physics Letters, vol. 115, no. 9 (2019), pp. 1-5
- ADC04 Z. Li, A. A. Haidry, T. Plecenik, M. Vidiš, B. Grančič, T. Roch, M. Gregor, P. Ďurina, Z. Yao, A. Plecenik
Influence of nanoscale TiO₂ film thickness on gas sensing properties of capacitor-like Pt/TiO₂/Pt sensing structure
Applied Surface Science, vol. 499 (2020), pp. 1-9

AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných vedeckých konferencií

- AFG01 I. Shpetnyy, M. Vidiš, M. Patrnčíak, T. Plecenik, M. Gregor, A. Plecenik
Flexible gas sensor based on TiO₂ thin layer with vertical electrodes configuration
Progress in applied surface, interface and thin film science 2019 : extended abstract book. - Bratislava : Univerzita Komenského v Bratislave, 2019. - S. 149-149.

[Progress in applied surface, interface and thin film science 2019. Florencia, 18.11.2019 - 21.11.2019]

ISBN 978-80-223-4811-9

AFG02 M. Vidiš, T. Plecenik, M. Moško, S. Tomašec, T. Roch, L. Satrapinskyy, B. Grančič, A. Plecenik

Memristor with gas-triggered resistive switching as a gas sensor with memory

Progress in applied surface, interface and thin film science 2019 : extended abstract book. - Bratislava : Univerzita Komenského v Bratislave, 2019. - S. 184-185.

[Progress in applied surface, interface and thin film science 2019. Florencia, 18.11.2019 - 21.11.2019]

ISBN 978-80-223-4811-9

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

AFD01 O. Krško, M. Vidiš, T. Plecenik, T. Roch, B. Grančič, L. Satrapinskyy, M. Truchlý, P. Ďurina, M. Gregor, P. Kúš, A. Plecenik

Flexible TiO₂-based hydrogen gas sensor on polyimide foil

23rd Conference of Slovak Physicists: proceedings. - Košice : Slovenská fyzikálna spoločnosť, 2018. - S. 51-52.

[Konferencia slovenských fyzikov 2018. 23, Smolenice, 05.09.2018 - 08.09.2018]

ISBN 978-80-89855-06-3

AGJ Prihlášky patentov a úžitkových vzorov

AGJ T. Plecenik, M. Vidiš, M. Truchlý, A. Plecenik, O. Krško, B. Grančič, P. Ďurina, T. Roch, M. Gregor, L. Satrapinskyy, J. Noskovič

Polovodičový detektor plynov s plynocitlivou vrstvou a jeho použitie : zverejnená prihláška úžitkového vzoru, číslo prihlášky: 50036-2019, Úrad priemyselného vlastníctva SR, 2019, TRL 4

Referencie

- [1] C. Poon and K. Zhou, “Neuromorphic silicon neurons and large-scale neural networks : challenges and opportunities,” *Front. Neurosci.*, vol. 5, no. 108, pp. 1–3, 2011.
- [2] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *Nature*, vol. 453, no. 7191, pp. 80–83, 2008.
- [3] T. W. Hickmott, “Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 9, pp. 2669–2682, 1962.
- [4] G. Dearnaley, A. M. Stoneham, and D. V Morgans, “Electrical phenomena in amorphous oxide films,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 33, pp. 1129–1191, 1970.
- [5] D. P. Oxley, “Electroforming, Switching and Memory Effects in Oxide Thin Films,” *Electrocompon. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 217–224, 1977.
- [6] H. Pagnia and N. Sotnik, “Bistable switching in electroformed metal–insulator–metal devices,” *Phys. Status Solidi*, vol. 108, no. 11, pp. 11–65, 1988.
- [7] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, “Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites,” *Nature*, vol. 388, pp. 50–52, 1997.
- [8] M. N. Kozicki, M. Yun, L. Hilt, and A. Singh, “Applications of programmable resistance changes in metal-doped chalcogenides,” *Electrochem. Soc. Proc.*, vol. 99, no. 13, pp. 298–309, 1999.
- [9] A. Beck, J. G. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, “Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 1, pp. 139–141, 2000.
- [10] N. Taguchi, “Method for making a gas-sensing element,” U.S. Patent, 3625756, 1971.
- [11] J. Joshua Yang *et al.*, “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 21, p. 215201, 2009.
- [12] J. P. Strachan *et al.*, “Characterization of electroforming-free titanium dioxide memristors,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 467–473, 2013.
- [13] D. H. Kwon *et al.*, “Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 2, pp. 148–153, 2010.
- [14] D. S. Jeong, H. Schroeder, U. Breuer, and R. Waser, “Characteristic electroforming behavior in Pt/TiO₂/Pt resistive switching cells depending on atmosphere,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 12, p. 123716, 2008.

- [15] J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, “Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 2, no. 3, p. 031303, 2015.
- [16] H. Y. Lee *et al.*, “Low Power and High Speed Bipolar Switching with A Thin Reactive Ti Buffer Layer in Robust HfO₂ Based RRAM,” in *Technical Digest - International Electron Devices Meeting*, 2008, pp. 297–300.
- [17] J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, “Memristive devices for computing,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 1, pp. 13–24, 2013.
- [18] S. Pi *et al.*, “Memristor crossbar arrays with 6-nm half-pitch and 2-nm critical dimension,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 1, pp. 35–39, 2019.
- [19] C. C. Lin, J. W. Liao, and W. Y. Li, “Resistive switching properties of TiO₂ film for flexible non-volatile memory applications,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. SUPPL.1, pp. S733–S737, 2013.
- [20] Y. Li, Z. Wang, R. Midya, Q. Xia, and J. J. Yang, “Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenge,” *J. Phys. D*, vol. 51, no. 50, p. 503002, 2018.
- [21] X. L. Hong, D. J. J. Loy, P. A. Dananjaya, F. Tan, C. M. Ng, and W. S. Lew, “Oxide-based RRAM materials for neuromorphic computing,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 12, pp. 8720–8746, 2018.
- [22] Z. Wang *et al.*, “Fully memristive neural networks for pattern classification with unsupervised learning,” *Nat. Electron.*, vol. 1, no. 2, pp. 137–145, Feb. 2018.
- [23] D. Ielmini, “Brain-inspired computing with resistive switching memory (RRAM): Devices, synapses and neural networks,” *Microelectron. Eng.*, vol. 190, pp. 44–53, 2018.
- [24] Y. Zhang *et al.*, “Brain-inspired computing with memristors: Challenges in devices, circuits, and systems,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–24, 2020.
- [25] H. Jiang *et al.*, “A novel true random number generator based on a stochastic diffusive memristor,” *Nat. Commun.*, vol. 8, pp. 1–9, 2017.
- [26] I. Hwang *et al.*, “A new simple method for point contact Andreev reflection (PCAR) using a self-aligned atomic filament in transition-metal oxides,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 18, pp. 8531–8535, 2015.
- [27] M. Dvoranová *et al.*, “Point contact spectroscopy of superconductors via nanometer scale point contacts formed by resistive switching,” *AIP Adv.*, vol. 8, no. 12, pp. 125217–125217, 2018.
- [28] B. Sharma, A. Sharma, and J. S. Kim, “Recent advances on H₂sensor technologies

- based on MOX and FET devices: A review,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 262, pp. 758–770, 2018.
- [29] C. Xiang *et al.*, “A room-temperature hydrogen sensor based on Pd nanoparticles doped TiO₂ nanotubes,” *Ceram. Int.*, vol. 40, pp. 16343–16348, 2014.
 - [30] G. Korotcenkov, “The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 61, no. 1–6, pp. 1–39, 2008.
 - [31] G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimanoe, and N. Yamazoe, “Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 80, no. 2, pp. 125–131, 2001.
 - [32] M. Zhang, Z. Yuan, J. Song, and C. Zheng, “Improvement and mechanism for the fast response of a Pt/TiO₂ gas sensor,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 148, no. 1, pp. 87–92, 2010.
 - [33] Y. Li *et al.*, “Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO₂ thin films,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 83, pp. 160–163, 2002.
 - [34] T. Plecenik *et al.*, “Fast highly-sensitive room-temperature semiconductor gas sensor based on the nanoscale Pt-TiO₂-Pt sandwich,” *Sens. Actuators, B*, vol. 207, pp. 351–361, 2015.
 - [35] Z. Li *et al.*, “Influence of nanoscale TiO₂ film thickness on gas sensing properties of capacitor-like Pt/TiO₂/Pt sensing structure,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 499, p. 143909, 2020.
 - [36] A. A. Haidry *et al.*, “Remarkable Improvement in Hydrogen Sensing Characteristics with Pt/TiO₂ Interface Control,” *ACS Sensors*, vol. 4, no. 11, pp. 2997–3006, 2019.
 - [37] R. Zhang *et al.*, “Enabling selectivity and fast recovery of ZnO nanowire gas sensors through resistive switching,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 238, pp. 357–363, 2017.
 - [38] S. C. Chae *et al.*, “Random Circuit Breaker Network Model for Unipolar Resistance Switching **,” *Adv. Mater.*, vol. 20, pp. 1154–1159, 2008.
 - [39] B. S. Ahn *et al.*, “Write Current Reduction in Transition Metal Oxide Based Resistance-Change Memory **,” *Adv. Mater.*, vol. 20, pp. 924–928, 2008.
 - [40] S. B. Lee *et al.*, “Scaling behaviors of reset voltages and currents in unipolar resistance switching,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 212105, 2008.
 - [41] K. Fujiwara, T. Nemoto, M. J. Rozenberg, Y. Nakamura, and H. Takagi, “Resistance Switching and Formation of a Conductive Bridge in Metal / Binary

- Oxide / Metal Structure for Memory Devices,” *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 8, pp. 6266–6271, 2008.
- [42] I. H. Inoue, S. Yasuda, H. Akinaga, and H. Takagi, “Nonpolar resistance switching of metal/binary-transition-metal oxides/metal sandwiches : Homogeneous/inhomogeneous transition of current distribution,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, pp. 1–7, 2008.
 - [43] S. H. Chang *et al.*, “Oxide double-layer nanocrossbar for ultrahigh-density bipolar resistive memory,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 35, pp. 4063–4067, 2011.
 - [44] C. Nauenheim, C. Kuegeler, A. Ruediger, and R. Waser, “Investigation of the electroforming process in resistively switching TiO₂ nanocrosspoint junctions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 122902, 2010.
 - [45] T. Menke, R. Dittmann, P. Meuffels, K. Szot, and R. Waser, “Impact of the electroforming process on the device stability of epitaxial Fe-doped SrTiO₃ resistive switching cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, p. 114507, 2009.
 - [46] Y. Watanabe *et al.*, “Current-driven insulator–conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO₃ single crystals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 23, pp. 3738–3740, 2001.
 - [47] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at a rectifying Ti / Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ interface,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 18, p. 4073, 2004.
 - [48] J. P. Strachan *et al.*, “Direct identification of the conducting channels in a functioning memristive device,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 32, pp. 3573–3577, 2010.
 - [49] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 7, pp. 429–433, 2008.
 - [50] Y. C. Bae *et al.*, “Oxygen ion drift-induced complementary resistive switching in homo TiO_x/TiO_y/TiO_x and hetero TiO_x/TiON/ TiO_x triple multilayer frameworks,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 4, pp. 709–716, 2012.
 - [51] K. Szot, R. Dittmann, W. Speier, and R. Waser, “Nanoscale resistive switching in SrTiO₃ thin films,” *Phys. stat. sol. (Rapid Res. Lett.)*, vol. 1, no. 2, pp. 86–88, 2007.
 - [52] B. M. Janousch, G. I. Meijer, U. Staub, B. Delley, S. F. Karg, and B. P. Andreasson, “Role of Oxygen Vacancies in CrDoped SrTiO₃ for Resistance-Change Memory,” *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 2232–2235, 2007.
 - [53] J. J. Yang, J. Borghetti, D. Murphy, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “A family of

- electronically reconfigurable nanodevices,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 37, pp. 3754–3758, 2009.
- [54] A. Janotti and C. G. Van De Walle, “Oxygen vacancies in ZnO,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 12, pp. 1–3, 2005.
 - [55] S. Lee, J. S. Lee, J. Park, Y. K. Kyoung, M. Lee, and T. W. Noh, “Anomalous effect due to oxygen vacancy accumulation below the electrode in bipolar resistance switching Pt/Nb:SrTiO₃ cells,” *APL Mater.*, vol. 2, p. 066103, 2014.
 - [56] J. Sung Lee, S. Buhm Lee, B. Kahng, and T. Won Noh, “Two opposite hysteresis curves in semiconductors with mobile dopants,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 25, p. 253503, 2013.
 - [57] Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, and W. Lu, “Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories,” *Nat. Commun.*, vol. 3, pp. 732–738, 2012.
 - [58] S. B. Lee *et al.*, “Time-dependent current-voltage curves during the forming process in unipolar resistance switching,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 053503, 2011.
 - [59] C. Yoshida, K. Tsunoda, H. Noshiro, and Y. Sugiyama, “High speed resistive switching in PtTi O₂ TiN film for nonvolatile memory application,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 22, p. 223510, 2007.
 - [60] U. Russo *et al.*, “Conductive-filament switching analysis and self-accelerated thermal dissolution model for reset in NiO-based RRAM,” *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM*, pp. 775–778, 2007.
 - [61] D. B. Strukov and R. S. Williams, “Exponential ionic drift : fast switching and low volatility of thin-film memristors,” *Appl. Phys. A*, vol. 94, pp. 515–519, 2009.
 - [62] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, “Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges,” *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 2632–2663, 2009.
 - [63] D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, “Coexistence of Bipolar and Unipolar Resistive Switching Behaviors in a Pt/TiO₂/Pt Stack,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, pp. 51–53, 2007.
 - [64] B. Butcher *et al.*, “High Endurance Performance of 1T1R HfO_x based RRAM at Low (<20uA) Operative Current and Elevated (150°C) Temperature,” *Int. Electron Devices Meet. Final Rep.*, pp. 146–150, 2011.
 - [65] V. Rana and R. Waser, “Redox-Based Memristive Devices,” in *Memristors and Memristive Systems*, R. Tetzlaff, Ed. Springer, 2014, pp. 223–251.

- [66] K. Kinoshita *et al.*, “Reduction in the reset current in a resistive random access memory consisting of NiOx brought about by reducing a parasitic capacitance,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, p. 033506, 2008.
- [67] D. Ielmini, “Filamentary-switching model in RRAM for time, energy and scaling projections,” *Int. Electron Devices Meet. IEDM*, pp. 409–412, 2011.
- [68] J. Park *et al.*, “Resistive switching characteristics of ultra-thin TiOx,” *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 7, pp. 1136–1139, 2011.
- [69] I. K. Yoo *et al.*, “Interpretation of set and reset switching in nickel oxide thin films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 222902, 2014.
- [70] D. C. Kim *et al.*, “Improvement of resistive memory switching in NiO using IrO2,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 232106, 2006.
- [71] J. H. Yoon *et al.*, “Highly Improved Uniformity in the Resistive Switching Parameters of TiO2 Thin Films by Inserting Ru Nanodots,” *Adv. Mater.*, vol. 25, pp. 1987–1992, 2013.
- [72] J. Borghetti, D. B. Strukov, M. D. Pickett, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Electrical transport and thermometry of electroformed titanium dioxide memristive switches,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, p. 124504, 2009.
- [73] R. Waser and M. Aono, “Nanoionics-based Resistive Switching Memories,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 11, pp. 833–840, 2007.
- [74] D. S. Shang *et al.*, “Improvement of reproducible resistance switching in polycrystalline tungsten oxide films by in situ oxygen annealing,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 7, p. 072103, 2010.
- [75] K. M. Kim *et al.*, “A detailed understanding of the electronic bipolar resistance switching behavior in Pt/TiO2/Pt structure,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 25, 2011.
- [76] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [77] M. Batzill and U. Diebold, “The surface and materials science of tin oxide,” *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, no. 2–4, pp. 47–154, 2005.
- [78] A. Bielanski and J. Haber, “Oxygen in Catalysis on Transition Metal Oxides,” *Catal. Rev.*, vol. 19, no. 1, pp. 1–41, 1979.
- [79] J. Nowotny, T. Bak, L. R. Sheppard, and M. K. Nowotry, “Reactivity of TiO2 with Oxygen at room temperature and the related Charge transfer,” *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 30, pp. 9984–9993, 2008.
- [80] N. Barsan and U. Weimar, “Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors,” *J.*

- Electroceramic*, vol. 7, no. 3, pp. 143–167, 2001.
- [81] A. Broniatowski, G. De Physique, and D. E. Normale, *Electronic States at Grain Boundaries in Semiconductors*. 1985.
 - [82] P. Schlosser, “Chemical sensors based on TiO₂ thin films,” Dissertation thesis, Comenius University in Bratislava, 2012.
 - [83] O. Krško, “Semiconductor gas sensors : transition to nanometer scale and flexible substrates,” Dissertation thesis, Comenius University in Bratislava, 2017.
 - [84] C. Malagu, V. Guidi, M. Stefancich, M. C. Carotta, and G. Martinelli, “Model for Schottky barrier and surface states in nanostructured semiconductor,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 2, pp. 808–814, 2002.
 - [85] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, 2003.
 - [86] E. Yagi, R. R. Hasiguit, and M. Aono, “Electronic conduction above 4 K of slightly reduced oxygen-deficient rutile TiO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 11, pp. 7945–7956, 1996.
 - [87] A. Samsonov, *The Oxide Handbook*. IFI/Plenum Press, New York, 1973.
 - [88] F. C. Walsh and R. G. A. Wills, “The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes,” *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6342–6351, 2010.
 - [89] A. Ronnau, “A Closer Look at the TiO₂ (110) Surface with STM,” Dissertation thesis, University of Aarhus, Denmark, 2003.
 - [90] S.-D. Mo and W. Y. Ching, “Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13023–13032, 1995.
 - [91] W. Gopel and G. Rocker, “Intrinsic defects of TiO₂(110): Interaction with chemisorbed O₂, H₂, CO, and CO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 6, pp. 3427–3438, 1983.
 - [92] D. Morris, Y. Dou, J. Rebane, C. E. J. Mitchell, and R. G. Egdell, “Photoemission and STM study of the electronic structure of Nb-doped TiO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 13445–13457, 2000.
 - [93] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy, “Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 4, pp. 2042–2047, 1994.
 - [94] R. G. Breckenridge and W. R. Hosler, “Electrical properties of titanium dioxide

- semiconductors,” *Phys. Rev.*, vol. 91, no. 4, pp. 793–802, 1953.
- [95] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin, and L. Zuppiroli, “High mobility n-type charge carriers in large single crystals of anatase (TiO₂),” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 633–635, 1994.
- [96] J. Jaćimović, C. Vaju, R. Gaál, A. Magrez, H. Berger, and L. Forró, “High-Pressure Study of Anatase TiO₂,” *Materials (Basel)*, vol. 3, pp. 1509–1514, 2010.
- [97] A. Sawa, “Resistive switching in transition metal oxides,” *Mater. Today*, vol. 11, no. 6, pp. 28–36, 2008.
- [98] Z. Yunusa, M. N. Hamidon, A. Kaiser, and Z. Awang, “Gas Sensors : A Review,” *Sensors and Transducers*, vol. 168, no. 4, pp. 61–75, 2014.
- [99] K. M. Kim, D. S. Jeong, and C. S. Hwang, “Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; A review on the present status and outlook,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 25, 2011.
- [100] T. Roch *et al.*, “Structural properties of Pt/TiO₂/Pt heterostructure grown on sapphire substrate - Influence of annealing processes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 312, pp. 192–198, 2014.
- [101] X. Ma, X. Wu, Y. Wang, and Y. Dai, “Schottky barrier and band edge engineering: Via the interfacial structure and strain for the Pt/TiO₂ heterostructure,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 28, pp. 18750–18756, 2017.
- [102] O. Krško *et al.*, “Flexible highly sensitive hydrogen gas sensor based on a TiO₂ thin film on polyimide foil,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 240, pp. 1058–1065, 2017.
- [103] J. Yu, S. J. Ippolito, W. Wlodarski, M. Strano, and K. Kalantar-Zadeh, “Nanorod based Schottky contact gas sensors in reversed bias condition,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 26, p. 265502, 2010.
- [104] G. G. Fuentes, E. Elizalde, F. Yubero, and J. M. Sanz, “Electron inelastic mean free path for Ti, TiC, TiN and TiO₂ as determined by quantitative reflection electron energy-loss spectroscopy,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 33, no. 3, pp. 230–237, 2002.
- [105] Z. Li *et al.*, “Facile synthesis of nitrogen doped ordered mesoporous TiO₂ with improved humidity sensing properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 742, pp. 814–821, 2018.