



Univerzita Komenského v Bratislave

Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



Ing. Pavol Ďurina

Autoreferát dizertačnej práce

Detektory plynov na báze tenkých vrstiev TiO_2

na získanie akademického titulu philosophiae doctor

v odbore doktorandského štúdia:
Fyzika kondenzovaných látok a akustika

Miesto a dátum: Bratislava 29.06.2012

(2. strana autoreferátu)

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia

na Katedra Experimentálnej Fyziky, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Mlynská dolina F2, 842 48 Bratislava.

Predkladateľ: Ing. Pavol Ďurina
Mlynská dolina F2
842 48 Bratislava

Školiteľ: Prof. RNDr. Andrej Plecenik, DrSc.
Mlynská dolina F2
842 48 Bratislava

Oponenti:
.....
.....
.....
.....
.....

(meno a priezvisko oponenta s uvedením jeho titulov a hodností
a názov ustanovizne, s ktorou je oponent v pracovnom pomere)

**Obhajoba dizertačnej práce sa koná o h
pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia vymenovanou
predsedom odborovej komisie**
(uviesť dátum vymenovania)

.....Fyzika kondenzovaných látok a akustika.....
.....
(študijný odbor) (názov študijného programu doktorandského štúdia)

na Fakulte matematiky, fyziky a informatiky, Mlynská dolina F2, 842 48 Bratislava

Predseda odborovej komisie:

.....
(meno a priezvisko s uvedením titulov a hodností
a presná adresa jeho zamestnávateľa)

Abstrakt

Táto práca sa zaoberá prípravou a analýzou detektorov plynov na báze tenkých vrstiev TiO_2 . Hlavným cieľom bolo vyrobiť pomocou elektrónovej litografie plynový senzor s hrebeňovými kontaktmi, ktorých šírka a vzájomná vzdialenosť sú značne menšie ako $1\ \mu\text{m}$. TiO_2 vrstvy boli pripravené reaktívnym magnetronovým naprašovaním a najskôr kontaktované Pt kontaktmi hrebeňového tvaru s veľkými rozmermi ($\sim 10\ \mu\text{m}$) na povrchu vrstvy. Pomocou elektrických meraní bola overená funkčnosť takto pripravených senzorov a skúmaný vplyv žíhaných a nežíhaných Pt kontaktov na funkčnosť senzora. Žíhaním kontaktov umiestnených na povrchu vrstvy bolo dosiahnuté dvojrádové zvýšenie jeho citlivosti. Experimentálne dáta potvrdili, že na rozhraní Pt elektróda – TiO_2 vrstva senzora so žíhanými kontaktmi vzniká ohmický kontakt a že v prípade senzora s nežíhanými kontaktmi ide o Schottkyho kontakt. Ďalej bol pripravený plynový senzor s Pt kontaktmi umiestnenými pod vrstvou TiO_2 , ktorý bol využitý na analýzu vplyvu znižovania hrúbky TiO_2 vrstvy na funkčnosť senzora. Hlavným a posledným cieľom bolo pripraviť plynový senzor s hrebeňovými kontaktmi sub-mikrometrových rozmerov. Najprv bol navrhnutý postup výroby a optimalizovaný proces elektrónovej litografie. Zámerom bolo pripraviť plynový senzor schopný detekovať jednotky ppm H_2 pri teplote $< 200^\circ\text{C}$, preto bol odpor senzora meraný pri teplote 150°C . Pri zmene koncentrácie H_2 z 0 ppm na 10 000 ppm odpor senzora klesol o ~ 3 rády, čo bolo síce o rád menej ako v prípade plynového senzora so žíhanými kontaktmi pripraveného optickou litografiou, avšak pri expozícii senzora malými koncentraciami H_2 v rozsahu 0 – 100 ppm s krokom 10 ppm je z časovej závislosti detekcie zrejmé, že by dokázal detekovať už zmenu z 0 na 1 ppm. Táto výnimočná citlivosť je spôsobená sub-mikrometrovými rozmermi senzora: odpor senzora je totiž malý a presne merateľný už pri 0 ppm. V súčasnosti je našou snahou pripraviť plynové senzory so vzdialenosťou Pt kontaktov 100 nm na TiO_2 vrstvách hrúbky niekoľko desiatok nanometrov. Výsledky našej práce totiž ukazujú, že kombináciou znižovania rozmerov kontaktov a znižovania hrúbky vrstvy by sme dosiahnutú citlivosť mohli ešte významne zlepšiť.

Abstract

This work deals with preparation and analysis of the gas detectors based on TiO₂ thin films. The principal goal was to utilize e-beam lithography and to fabricate gas sensor with comb contacts pattern in which line width and mutual line distance was much smaller than 1 μm. TiO₂ thin films has been deposited using reactive magnetron sputtering, then Pt contacts of comb pattern with relatively large dimensions (~10 μm) have been formed on the layer surface. Operation of such sensors and influence of the annealed and non-annealed Pt contacts on the sensor performance has been investigated using electrical measurements. Two orders of magnitude increase of sensitivity has been achieved by annealing of contacts situated on the layer top surface. Experiments verified that an ohmic contact is formed on the Pt electrode – TiO₂ layer interface after contacts annealing, whereas in case of non-annealed contacts the Schottky-type contact is present. Moreover we have prepared gas sensor with Pt contacts situated beneath the TiO₂ thin film and this type of device was utilized in investigation of an influence of the TiO₂ layer thickness decrease on the sensor performance. The last and main goal was preparation of gas sensor with comb structure contacts of submicrometer dimensions. At first the production sequence has been proposed and process of e-beam lithography has been optimized. Our objective was an accomplishment of gas sensor with sensitivity in the order of 1 ppm H₂ below 200°C. Therefore the sensor resistance was measured at the temperature of 150°C. Under H₂ concentration change from 0ppm to 10000 ppm the sensor resistivity dropped by 3 orders, which is order of magnitude less than for the gas sensor with annealed contacts produced by optical lithography. However, upon exposure to small H₂ concentrations in the range of 0-100 ppm with the step of 10 ppm it was obvious in time scale of sensitivity that such sensor might detect the smaller change from 0 to 1 ppm already. Such extraordinary sensitivity is due to submicrometer dimensions of the sensor: namely the sensor resistivity is relatively small and it is measurable with high precision already at 0 ppm H₂. At present our effort is put in production of the gas sensors with Pt contacts distance of 100nm on TiO₂ layers of few tenths of nm thickness. Our research results indicate that combination of the decreasing of contacts dimensions and the decreasing of layer thickness might improve the sensor sensitivity even more.

Obsah

Úvod	1
1. Základné vlastnosti TiO ₂	2
2. Mechanizmus povrchovej detekcie plynov polovodivými oxidmi kovov ...	4
3. Ciele práce	6
4. Výsledky štruktúrnej analýzy vrstiev TiO ₂ a elektrických meraní TiO ₂ senzorov	7
4.1. Štruktúrna analýza TiO ₂ vrstiev pripravených magnetrónovým naprašovaním	7
4.2. Elektrické meranie senzorov s kontaktmi na povrchu TiO ₂ vrstvy	8
4.3. Elektrické meranie senzorov s kontaktmi pod TiO ₂ vrstvou	13
4.4. Odozva senzora so sub-mikrometrovými hrebeňovými kontaktmi	16
Záver	19
Zoznam použitej literatúry	21
Zoznam publikovaných prác	22

Úvod

V súčasnosti sa venuje veľké úsilie vývoju tenkovrstvových tuhohlátkových senzorov plynov na báze polovodivých oxidov kovov, ako ZnO, SnO₂, WO₃ a TiO₂ a iných. Plynové senzory na báze oxidov kovov sú charakteristické vysokou citlivosťou. Pre správnu činnosť však potrebujú vysokú pracovnú teplotu (200 - 1000° C) a majú nízku selektivitu. Potreba vyhrievať celé teliesko plynového senzora na vysokú pracovnú teplotu zvyšuje ich energetickú náročnosť. Selektivita senzora je jeho schopnosť rozlišovať medzi plynmi, na ktorých prítomnosť má reagovať. Ak je selektivita senzora nízka, senzor reaguje aj na plyny, ktoré detekovať nepotrebujeme. Riešením, ktoré viedlo k zníženiu energetickej náročnosti, bol vývoj plynových senzorov umiestnených na membráne. Pri umiestnení senzora na membráne nedochádzalo k vyhrievaniu celého substrátu, ale len samotnej membrány, čo viedlo k zníženiu energetickej náročnosti. Pre komplikovanú výrobu s mnohými technologickými krokmi sa však hľadajú aj možnosti prípravy štruktúr senzorov bez použitia membrán. Najnovšie trendy ukazujú, že riešením, ktoré ponúka nové možnosti na zníženie energetickej náročnosti, zvýšenie citlivosti, príp. reakčného času týchto senzorov, je zmenšovanie rozmerov senzorov. Hlavným cieľom je pripraviť plynové senzory s dlhou životnosťou, vysokou citlivosťou a selektivitou, ktoré by boli schopné pracovať pri izbovej teplote. Súčasný výskum plynových senzorov ponúka dve cesty, ako sa dostať k tomuto cieľu. Prvou cestou je výroba štruktúr s rozmermi < 100 nm využitím elektrónovej litografie, druhou cestou je využitie nanotrubiiek, alebo nanodrôtov TiO₂, príp. iných oxidov kovov. Na našom pracovisku sa zameriavame na obidve cesty, pričom najviac rozvinutá je prvá cesta, o ktorej je aj táto práca. V súčasnosti začíname pracovať na príprave senzorov plynov na báze nanotrubiiek TiO₂.

V práci je opísaná príprava a merania tenkovrstvových plynových senzorov na báze TiO₂, určených na detekciu vodíka H₂, s konečným dôrazom na odladenie elektrónovej litografie, pre prípravu štruktúr sub-mikrometrových a nanometrovoých rozmerov. Plynovo citlivé vrstvy TiO₂ boli pripravené pomocou magnetronového naprašovania. Analyzovali sme vplyv vybraných parametrov na citlivosť plynového senzora. Pomocou elektrónovej litografie sme vyrobili plynový senzor so sub-mikrometrovými rozmermi, schopný detekovať koncentrácie vodíka H₂ v rozsahu 0 -10 000 ppm (particle per milion), citlivý aj na desiatky ppm pri pracovnej teplote < 200°C.

1. Základné vlastnosti TiO₂

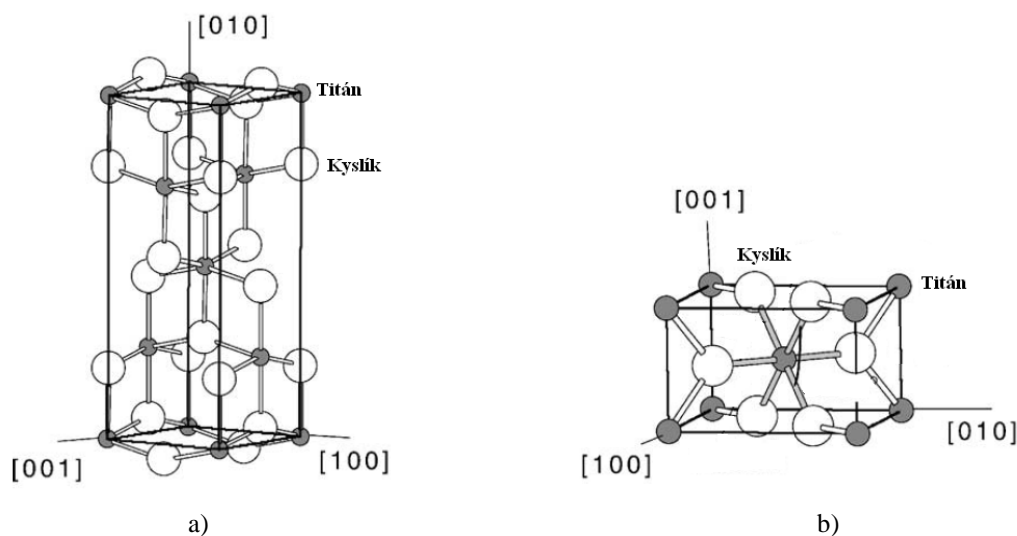
Kryštalografická štruktúra

Prírodný minerál TiO₂ kryštalizuje v troch formách : rutil, anatas a brookit [1]. Všetky tri kryštalografické formy môžu byť pripravené aj synteticky. Rutil je charakteristický najväčšou hustotou materiálu a je zo všetkých foriem najstabilnejší. Anatas a brookit prechádzajú do formy rutilu pri teplotách nad 970K a 1170K [2]. Prechod anatasu a brookitu na rutil je nevratný proces. Základné štruktúrne vlastnosti rutilu, anatasu a brookitu sú pre porovnanie uvedené v Tab. 1.

Tab. 1 Základné štruktúrne vlastnosti jednotlivých foriem TiO₂ (* teplota topenia rutilu) [2,3]

<i>Vlastnosť</i>	<i>Anatas</i>	<i>Brookit</i>	<i>Rutil</i>
Hustota (g.cm ⁻³)	3,894	4,133	4,250
Priestorová grupa	I4 ₁ /amd	Pbca	P4 ₂ /mnm
Kryštalová sústava	tetragonálna	ortorombická	tetragonálna
Mriežkové parametre (nm)	a = 0,3784 c = 0,9515	a = 0,9184 b = 0,5447 c = 0,5145	a = 0,4594 c = 0,2959
Dĺžka väzby Ti-O (nm)	0,1937	0,187-0,204	0,1949
Väzbový uhol O-Ti-O	77,7°	77,0-105°	81,2°
Molekuly/základná bunka	4	8	2
Objem zákl. bunky (.10 ⁻³ nm ³)	34,061	32,172	31,2160
Teplota prechodu na rutil (K)	970	1170	2103-2123*

Rutil a anatas majú tetragonálnu štruktúru v porovnaní s brookitom, ktorý má ortorombickú štruktúru. Tetragonálna štruktúra rutilu a anatasu je znázornená na Obr. 1a, b.



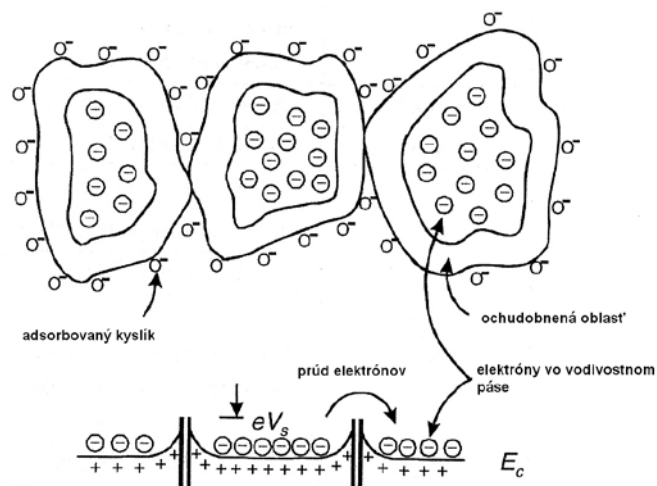
Obr. 1 Tetragonálna štruktúra a) Anatas b) Rutil [4].

Aplikácie TiO₂

Oxid titaničitý TiO₂ má mnoho jedinečných vlastností, vďaka ktorým nachádza uplatnenie v množstve aplikácií. Vysoký index lomu, optická transmitancia a chemická stabilita predurčujú jeho využitie pre optické vrstvy [2]. V oblasti mikroelektroniky našiel TiO₂ svoje uplatnenie ako hradlový oxid pre nové typy MOSFET tranzistorov, alebo pri výrobe kondenzátorov [2, 3]. TiO₂ v súčasnosti nachádza svoje uplatnenie aj pri výrobe solárnych článkov na výrobu elektrickej energie [3]. V oblasti ľudského zdravia sa využívajú nanočastice TiO₂ ako antibakteriálny materiál, ktorý sa pridáva do textílií a obväzov. Vďaka vlastnosti fotokatalytickej mineralizácie premieňa TiO₂ pri dopade UV žiarenia organické molekuly na CO₂ a vodu, čo nachádza uplatnenie pri samosterilizácii predmetov pokrytých TiO₂ napr. v operačných sálach a pod. [3]. V strojárskom priemysle našiel svoje uplatnenie najmä ako ochranný materiál proti korózii. Stabilné vlastnosti TiO₂ pri vysokých teplotách a schopnosť meniť odpor vplyvom adsorpcie plynu podnietili výskum pre využitie TiO₂ ako plynovo citlivú vrstvu v oblasti senzorov plynov [2, 3]. Nielen v spomenutých aplikáciách, ale aj v mnohých iných, nachádza TiO₂ vďaka súčasnému výskumu čoraz väčšie uplatnenie.

2. Mechanizmus povrchovej detekcie plynov polovodivými oxidmi kovov

Interakcie medzi povrchom pevnej látky a molekulami plynu sú príčinou fyzikálnej adsorpcie a chemisorpcie, ktorá spôsobuje zmenu koncentrácie elektrónov pri povrchu materiálu (hraniciach zrn) [2,5]. Ak je plynový senzor vystavený pôsobeniu vzduchu (pri atmosferickom tlaku), na zrnách plynovo citlivej vrstvy sa adsorbujú molekuly kyslíka O_2 , ktoré na seba viažu elektróny z vodivostného pásu a disociujú na ióny kyslíka O^- . Ióny kyslíka O^- , ktoré na seba viažu elektróny z vodivostného pásu, vytvárajú pri povrchu zrn plynovo citlivej vrstvy oblasť ochudobnenú o nosiče náboja (elektróny pri polovodiči typu „n“). Z pohľadu pásovej štruktúry dochádza k zakriveniu valenčného a vodivostného pásu. Ak sú zrná plynovo citlivej vrstvy vzájomne spojené, vzniká na ich hraniciach potenciálová bariéra tzv. dvojité Schottkyho bariéry (Obr. 2), ktorá obmedzuje pohyb elektrónov medzi zrnami a výrazne vplyva na zvýšenie odporu plynocitlivej vrstvy. Ak by bola Schottkyho bariéra príliš vysoká, vodivosť plynocitlivej vrstvy môže klesnúť až na 0 [2]. Pôsobením redukčného plynu sa adsorbované záporné ióny kyslíka O^- viažu na atómy redukčného plynu a opúšťajú povrch plynocitlivej vrstvy, čím uvoľnia viazaný elektrón. Uvoľnený viazaný elektrón prechádza späť do vodivostného pásu, čo vedie k zníženiu potenciálovej bariéry a k zmenšeniu odporu plynocitlivej vrstvy R . V prípade oxidačného plynu je mechanizmus opačný.



Obr. 2 Znáznornenie chemisorpcie kyslíka na rozhraniach zrn materiálu senzora. Zobrazovaný je vznik oblasti ochudobnenej o nosiče náboja (elektróny) a jej vplyv na Schottkyho bariéru s veľkosťou eV_s v mieste dotyku zrn; E_c predstavuje energiu dna vodivostného pásu [2].

Podľa Yamazoeho [6] modelu polovodičového plynového senzora, závisí odpor plynovo citlivej vrstvy senzora R_v od parciálneho tlaku detekovaného plynu P_A podľa vzťahu :

$$R_v = a.P_A^n , \quad (1)$$

kde a a n sú konštanty. Konštanta n je špecifická pre daný plynovo citlivý materiál a typ detekovaného plynu.

3. Ciele práce

Naším hlavným cieľom bude vyrobiť s pomocou elektrónovej litografie plynový senzor na báze TiO_2 vrstiev s hrebeňovými kontaktmi, ktorých veľkosť a vzájomná vzdialenosť sú značne menšie ako $1 \mu\text{m}$. Podľa prehľadu súčasného stavu takýto senzor doposiaľ urobený nebol. Od jeho realizácie si sľubujeme schopnosť detekovať koncentrácie H_2 v jednotkách ppm a zníženie pracovnej teploty z bežných 350°C pod 200°C . Tak vysoká citlivosť a nízka pracovná teplota podľa našich vedomostí z literatúry zatiaľ pre senzory na báze vrstiev TiO_2 vo vzduchovej atmosfére zatiaľ dosiahnuté neboli.

K dosiahnutiu vyššie uvedeného cieľa potrebujeme :

- pripraviť vrstvy TiO_2 na izolačnom substráte Al_2O_3 a urobiť ich analýzu (XRD, AFM, EDX, WDX)
- pripravené vrstvy kontaktovať platinovými kontaktmi hrebeňového tvaru s tým, že sa najskôr zameriame na kontakty s veľkými rozmermi ($\sim 10\mu\text{m}$), pripravené optickou litografiou a technikou lift-off. Overiť funkčnosť takto pripravených senzorov pomocou elektrických meraní, analyzovať vplyv Pt kontaktov na činnosť senzora v závislosti od detailov ich prípravy (žíhané versus nežíhané kontakty).
- pokúsiť sa o to isté ako v predchádzajúcom bode, avšak pre kontakty umiestnené pod TiO_2 vrstvou (ako to znázorňuje obr. 44). Zistiť aké (ne)výhody vyplývajú z umiestnenia kontaktov pod vrstvou; využiť takto pripravený senzor a preskúmať, ako vplýva na jeho citlivosť znižovanie hrúbky TiO_2 vrstvy.
- porovnať výsledky meraní s Yamazoeho modelom plynového senzora[6].

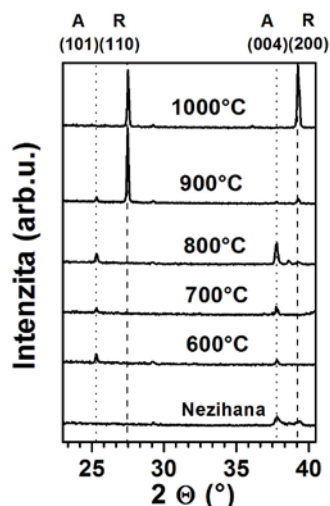
Očakávame, že poznatky získané z výskumu senzorov s kontaktmi veľkých rozmerov nám pomôžu pri návrhu a pochopení vlastností senzora s kontaktmi sub-mikrometrových rozmerov. Samotná príprava senzora s kontaktmi sub-mikrometrových rozmerov si vyžiada :

- Navrhnuť technologický postup prípravy a odladiť proces elektrónovej litografie a leptania iónovým zväzkom.
- Overiť funkčnosť takto pripraveného senzora pomocou elektrických meraní.

4. Výsledky štruktúrnej analýzy vrstiev TiO₂ a elektrických meraní TiO₂ senzorov

4.1. Štruktúrna analýza TiO₂ vrstiev pripravených magnetrónovým naprašovaním

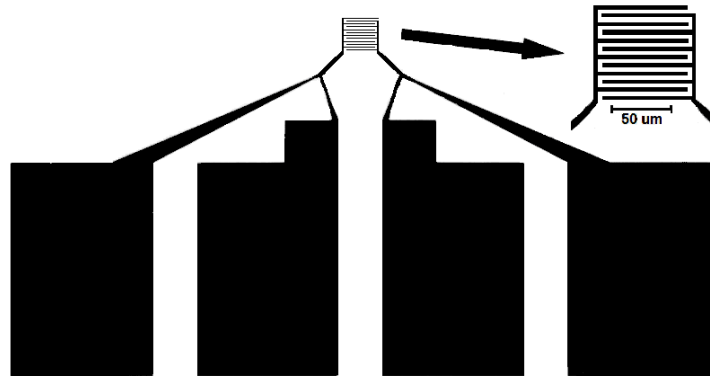
TiO₂ vrstvy sme pripravovali reaktívnym magnetrónovým naprašovaním. Po nanosení na substrát Al₂O₃ boli vrstvy žíhané v elektrickej peci pri rôznych teplotách po dobu 60 min v rozsahu teplôt od 600 do 1000 ° C. Zrná boli najmenšie (cca desiatky nm) pri 600 ° C. Ďalej, vrstvy TiO₂ boli po vyžíhaní pri každej teplote podrobené rtg. difrakčnej analýze. Výsledky analýzy pre každú teplotu žíhania sú znázornené na Obr.3. Z obrázku je vidieť, že medzi teplotami 800 a 900° C nastáva prechod z fázy anatasu do fázy rutilu. Podľa literatúry [7-9] majú vrstvy TiO₂ s fázou anatas v porovnaní s vrstvami s fázou rutil väčšiu citlivosť a rýchlejšiu odozvu na H₂, čo ich zároveň predurčuje na fungovanie pri nižších pracovných teplotách. Za najvhodnejšie vrstvy pre detekciu H₂ považujeme vrstvy žíhané pri teplote 600° C, pretože vo fáze anatas majú najmenšie zrná. Za predpokladu, že detekcia H₂ prebieha na povrchu každého zrna, vrstvy s najmenšími zrnami by mali byť na H₂ najcitlivejšie.



Obr.3 Súbor meraní rtg. difrakcie naprašovaných TiO₂ vrstiev v uhlovom rozsahu najsilnejších maxim pre rutil (R) a anatas (A). Vrstvy boli žíhané v rozsahu teplôt 600 – 1000° C

4.2. Elektrické meranie senzorov s kontaktmi na povrchu TiO₂ vrstvy

Na povrchu TiO₂ vrstiev diskutovaných v predchádzajúcom odseku sme pripravili hrebeňové Pt kontakty. Pri ich príprave sme použili magnetronové naprašovanie, optickú litografiu a techniku lift off. Kompletná geometria pripravenej štruktúry s hrebeňovými kontaktmi je ukázaná na Obr. 4.



Obr. 4 Štruktúra s hrebeňovými Pt kontaktmi. Šípka ukazuje detail kontaktov. Dĺžka kontaktov je 60 µm, ich šírka je 10 µm a vzdialenosť medzi susednými kontaktmi je 10 µm.

Pri príprave kontaktov sme zámerné postupovali dvomi rôznymi spôsobmi. Pri prvom spôsobe boli kontakty pripravené na nežiháných vrstvách, takže súčasne so žiňaním vrstiev prebehlo aj žiňanie kontaktov. Pri druhom spôsobe boli kontakty pripravené na už vyžiháné vrstvy, to znamená, samotné kontakty zostali nevyžihané.

Aby sme mohli efektívne analyzovať vplyv kontaktov na funkčnosť pripraveného senzora, je vhodné definovať náhradnú schému ukázanú na obrázku Obr. 5. Podľa tejto schémy môžeme odpor senzora (R) vyjadriť vzťahom

$$R = R_{k1} + R_v + R_{k2} , \quad (2)$$

kde R_{k1} a R_{k2} sú kontaktné odpory a R_v je odpor vrstvy. R_v sme vyjadrili vzťahom

$$R_v = R_0 \cdot e^{\left(\frac{q \cdot V_s}{k_B \cdot T}\right)}, \quad (3)$$

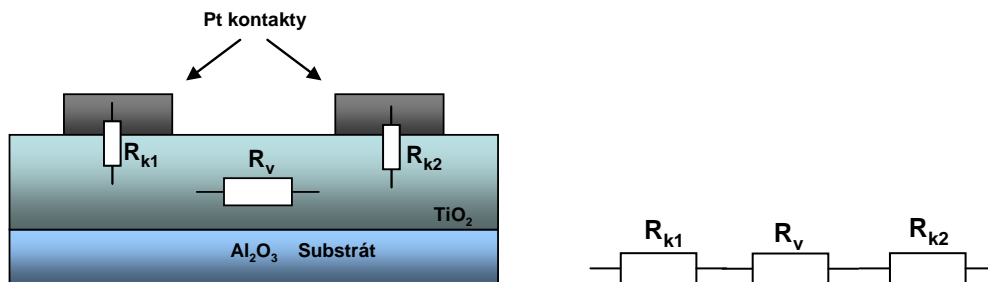
kde $q \cdot V_s$ je výška medzizrbovej bariéry. Pripomínáme, že R_0 je odpor vrstvy bez prítomnosti atmosférického kyslíka a (detekovaného) vodíka. Čo sa týka kontaktných odporov, v prípade Schottkyho kontaktov máme

$$R_k = C \cdot e^{\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}}, \quad (4)$$

kde ΔE je aktivačná energia (výstupná práca z Fermiho hladiny kovu do vodivostného pásu polovodiča) a C je konštanta. V prípade ohmických kontaktov očakávame

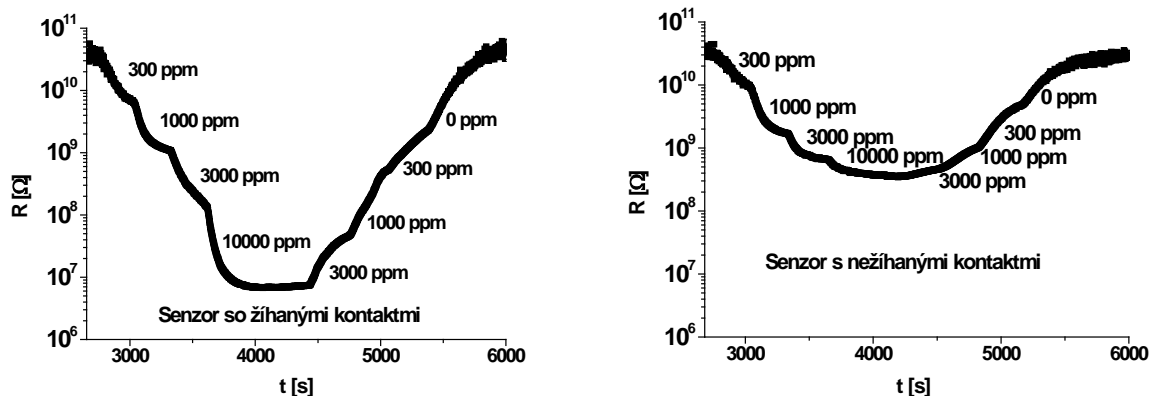
$$R_k \sim C \ll R_v \quad . \quad (5)$$

Túto jednoduchú teóriu teraz porovnáme s elektrickými meraniami odporu.



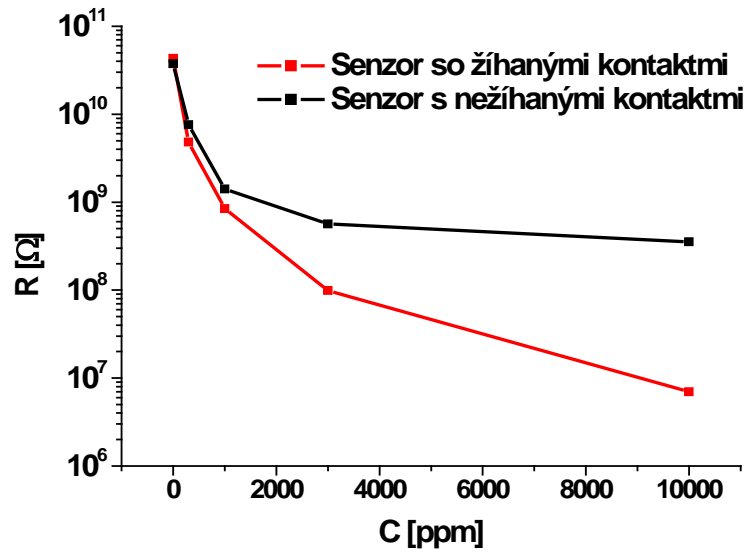
Obr. 5 Náčrt vľavo ukazuje rez senzorom s kontaktmi na povrchu TiO₂ vrstvy pre jeden pár susediacich kontaktov z hrebeňovej štruktúry na Obr. 4. Náčrt vpravo ukazuje náhradnú odporovú schému senzora. Odpor vrstvy je R_v , R_{k1} je kontaktný odpor kontaktu 1 a R_{k2} je kontaktný odpor kontaktu 2. Celkový odpor senzora je $R = R_{k1} + R_v + R_{k2}$.

Elektrické merania sme robili nasledovným spôsobom. Po umiestnení do meracej komory bola vzorka vyhrievaná na teplote 350° C po dobu 2 hodín pri prietoku syntetického vzduchu. Predpokladáme, že za 2 hodiny kyslíkové molekuly zo syntetického vzduchu stihnú predifundovať rovnomerne do všetkých hraníc medzi zrnami, t.j., všetky zrná v TiO₂ vrstve budú obalené kyslíkovými atómami (viď Obr. 2) zhruba rovnako. Po uplynutí dvoch hodín sme po každých 7 minútách skokovo zvyšovali v komore koncentráciu vodíka H₂, a to z 0 ppm na 300 ppm, z 300 na 1000 ppm, z 1000 na 3000 ppm, z 3000 na 10 000 ppm, a presne opačným postupom sme sa vrátili z 10 000 ppm na 0 ppm. Počas celej procedúry zvyšovania a znižovania koncentrácie H₂ sme merali odpor senzora ako funkciu času.



Obr. 6 Odpor senzora v závislosti od času expozície vodíkom pre rôzne koncentrácie H_2 , vyjadrené v jednotkách ppm. Pracovná teplota senzora bola $350^\circ C$. Vľavo je ukázaná závislosť nameraná pre senzor so žíhanými kontaktmi, vpravo ukazujeme závislosť nameranú pre senzor s nežíhanými kontaktmi.

Výsledky tohto merania sú ukázané na Obr. 6 pre senzor so žíhanými kontaktmi a pre senzor s nežíhanými kontaktmi. Vidno, že výsledky pre obidva typy senzorov sa výrazne líšia. Zatiaľ čo senzor so žíhanými kontaktmi vykazuje medzi 0 ppm H_2 a 10 000 ppm H_2 pokles odporu o 4 rády, senzor s nežíhanými kontaktmi ukazuje pokles odporu len o 2 rády. Ak vezmeme z výsledkov na Obr. 6 len saturované hodnoty odporov pre jednotlivé hodnoty ppm, dostaneme výsledky na Obr. 7. Z tohto obrázku vidno, že v prípade senzora s nežíhanými kontaktmi sa odpor senzora pre dostatočne veľkú koncentráciu H_2 (niekde medzi 3000 a 10 000 ppm) saturuje zhruba na hodnote $R = 4 \cdot 10^8 \Omega$, zatiaľ čo odpor senzora so žíhanými kontaktmi má tendenciu so zvyšovaním koncentrácie H_2 ďalej klesať. Pokúsme sa vysvetliť fyzikálny pôvod tohto rozdielu.



Obr. 7 Odpor senzora v závislosti od koncentrácie H_2 pre senzor so žíhanými a nežíhanými kontaktmi. Ukázané hodnoty odporov sú odpory získané z Obr. 6 ako saturované hodnoty pri jednotlivých koncentráciach H_2 . Keďže v niektorých prípadoch na Obr. 6 saturácia ešte nebola dokonalá, saturovanú hodnotu pre dané ppm sme z Obr. 6 určovali ako priemernú hodnotu z dvojice “saturovaných“ hodnôt, nameraných pre to isté ppm pri znižovaní a zvyšovaní koncentrácie H_2 .

Zapišeme najprv vzťah (2) pre senzor so žíhanými kontaktmi v približnej forme

$$R^{žih} \approx R_v = R_0 \cdot e^{\left(\frac{q \cdot V_s}{k_B \cdot T}\right)}, \quad (6)$$

ktorá predpokladá, že v prípade žíhaných kontaktov je $R_k^{žih} \ll R_v$. Ďalej, pre senzor s nežíhanými kontaktmi zapišeme vzťah (2) vo forme

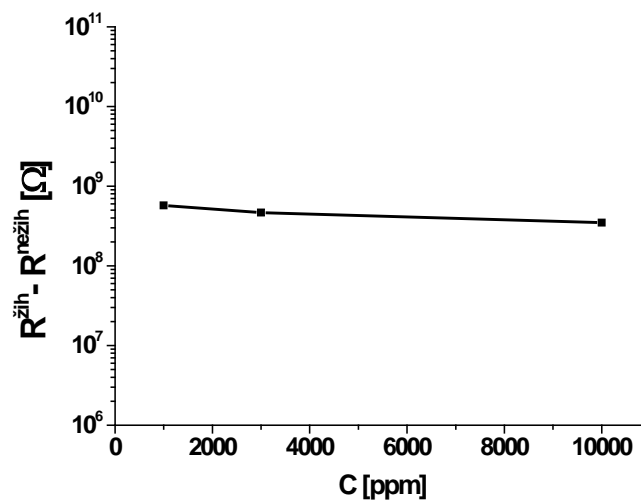
$$R^{nežih} = R_k^{nežih} + R_v, \quad (7)$$

ktorá predpokladá, že odpor TiO_2 vrstvy, R_v , je u oboch senzorov rovnaký, avšak kontaktný odpor $R_k^{nežih}$ je nezanedbateľný.

Ak posledné dve rovnice od seba odčítame, dostaneme, že

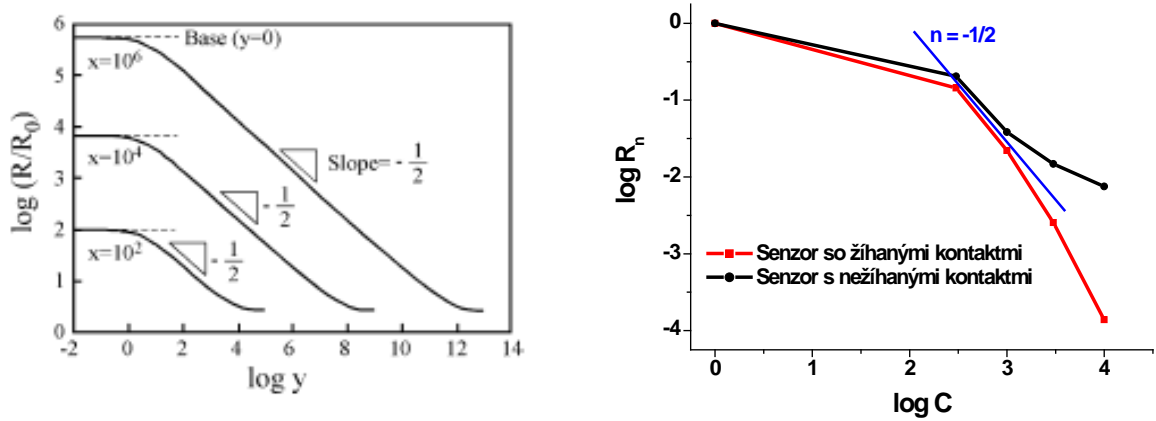
$$R_k^{nežih} \approx R^{žih} - R^{nežih}. \quad (8)$$

Aby sme vyššie uvedené úvahy preverili experimentálne, postupujeme nasledovne. Najprv od seba odpočítame experimentálne dáta pre $R^{žih}$ a $R^{nežih}$ na Obr. 7. Získané výsledky (pozri Obr. 8) ukazujú, že rozdiel $R^{žih} - R^{nežih}$ je v oblasti 1000 – 10 000 ppm H_2 približne konštantný, rovný cca $4 \cdot 10^8 \Omega$. Keďže $R^{nežih}$ pri 1000 ppm H_2 ešte nie je saturované, je rozumné získané hodnoty rozdielu $R^{žih} - R^{nežih}$ interpretovať ako od koncentrácie H_2 nezávislý kontaktný odpor $R_k^{nežih}$. Práve to tvrdí vzťah (7). Preto uzatvárame, že saturácia $R^{nežih}$ na hodnote cca $4 \cdot 10^8 \Omega$, pozorovaná na Obr. 6, je vlastne stav $R^{nežih} = R_k^{nežih}$.



Obr. 8 Rozdiel $R^{žih} - R^{nežih}$, získaný odpočítaním experimentálnych dát pre na Obr. 7.

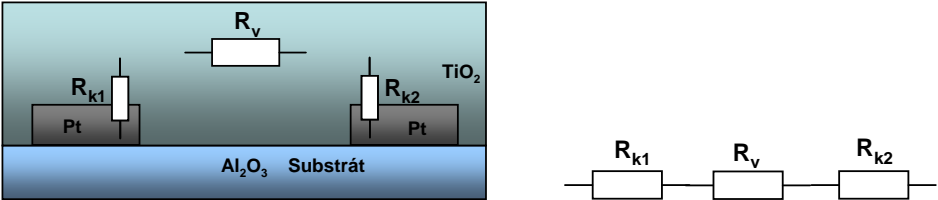
Na záver sme naše merania odporu senzora porovnali s dátami podľa Yamazoeho modelu [6]. Toto porovnanie je prezentované na Obr.9. Pretože nedisponujeme dostatočne veľkým počtom nameraných bodov, nemôžeme robiť spoľahlivé kvantitatívne závery. Zdá sa však, že naše experimentálne dáta pre oba typy senzorov naznačujú existenciu oblasti s lineárnym poklesom so sklonom $-1/2$, t.j., mocninnú závislosť od koncentrácie H_2 s mocninou $-1/2$.



Obr.9 Vľavo: Logaritmus odporu v závislosti od logaritmu pomerného parciálneho tlaku redukčného plynu podľa Yamazoeho [6]. Vpravo: Nami nameraný logaritmus odporu v závislosti od logaritmu koncentrácie H_2 . Modrá čiara je priamka so sklonom $-1/2$.

4.3. Elektrické meranie senzorov s kontaktmi pod TiO_2 vrstvou

V predchádzajúcom odseku sme analyzovali TiO_2 senzor s hrebeňovými kontaktmi na povrchu vrstvy. V tomto odseku sa zameriame na senzor s tou istou geometriou kontaktov (Obr. 4), avšak v tomto prípade budú najprv na Al_2O_3 substrát nanesené hrebeňové kontakty a až potom TiO_2 vrstva. To znamená, že kontakty budú pod vrstvou, ako sa to často robí v snahe zväčšiť detekčný objem vrstvy. Po narastení sme TiO_2 vrstvu (spolu s kontaktmi pod ňou) žíhali pri $600^\circ C$ po dobu 60 min. Takto vyrobený senzor je schématicky znázornený na Obr. 10.

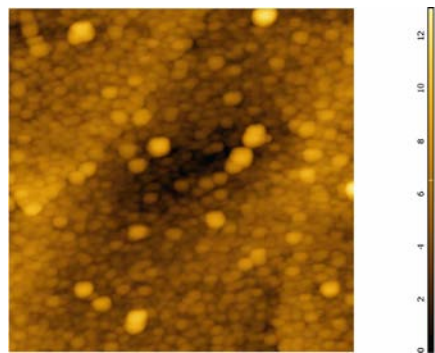


Obr. 10 Analogický náčrt ako na Obr. 5, avšak pre senzor s kontaktmi pod TiO_2 vrstvou.

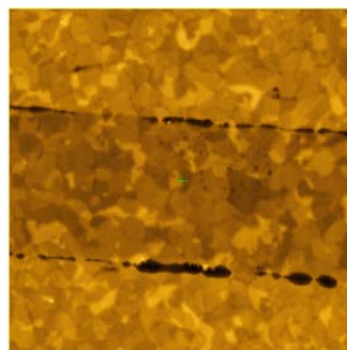
Senzor nám umožňuje preskúmať ako vplýva na jeho činnosť hrúbka TiO_2 vrstvy, konkrétne stačí merať odpor senzora pri rôznych hrúbkach vrstvy získaných postupným odleptávaním vrstvy. Odleptávanie hrúbky vrstvy z počiatočných 240 nm až po 40 nm (konkrétne 240 nm, 200 nm, 140 nm, 90 nm, 70 nm a 40 nm) sme robili pomocou iónového leptania.

Na Obr. 11 je ukázaná AFM snímka povrchu 240-nanometrovej vrstvy. Táto snímka je menej kvalitná ako snímka na Obr. 11. Napriek tomu môžeme konštatovať, že v oboch prípadoch ide o veľmi podobnú zrnitú štruktúru (so zrnami veľkosti jednotky až desiatky nanometrov). To znamená, že Pt kontakty pod vrstvou nemajú na zrnitú štruktúru vplyv.

Na Obr. 12 zase ukazujeme veľkoplošnú AFM snímku povrchu vrstvy zleptanej na ~ 20 nm. Na snímke vidno, že sme sa preleptali až na platinový kontakt (jeden "prst" hrebeňovej štruktúry) pod vrstvou. Vrstva je na hranách kontaktu prerušená, senzor s touto hrúbkou vrstvy už nebol funkčný.



Obr. 11 AFM snímka povrchu TiO_2 vrstvy hrúbky 240 nm (s kontaktmi pod vrstvou), žihanej pri 600°C . Skenovaná plocha $1 \times 1 \mu\text{m}$.



Obr. 12 AFM snímka TiO_2 vrstvy zleptanej na hrúbku ~ 20 nm, t.j., až po Pt kontakt pod vrstvou. Skenovaná plocha $20 \times 20 \mu\text{m}$.

V dôsledku umiestnenia kontaktov pod vrstvou bol pokles odporu senzora v rozmedzí 0 ppm H₂ – 10 000 ppm H₂ iba cca 5 až 10 násobný, čo je o viac ako 3 rády slabší pokles ako u senzora s kontaktmi na vrstve (Obr. 6, ľavý panel). Senzor s kontaktmi pod vrstvou mal problémy detekovať koncentráciu 300 ppm H₂. Práve kvôli týmto negatívnym zisteniam budeme v nasledujúcom odseku, kde študujeme senzor so submikrometrovými hrebeňovými kontaktmi, uvažovať len kontakty na povrchu vrstvy.

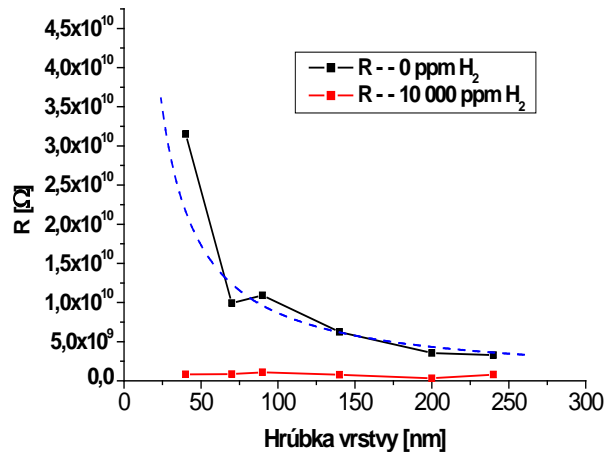
Na Obr. 13 ukazujeme závislosť odporu senzora od hrúbky TiO₂ vrstvy pre 0 ppm H₂ a pre 10 000 ppm H₂. Vidno, že pre 0 ppm H₂ nameraný odpor rastie so znižovaním hrúbky vrstvy (d) približne ako $\propto 1/d$, teda v zhode s Ohmovým zákonom. To znamená, že odpor senzora pri 0 ppm H₂ je daný vzťahom

$$R = R_{k1} + R_{k2} + R_v \cong R_v, \quad (9)$$

pretože $R_v \propto 1/d$ (kontaktné odpory R_k určite od d nezávisia, takže pri 0 ppm H₂ zrejme platí $R_v \gg R_k$). Na druhej strane, pre 10 000 ppm H₂ je odpor R v podstate nezávislý od hrúbky TiO₂ vrstvy. Z toho môžeme usúdiť, že odpor senzora pri 10 000 ppm H₂ je limitovaný najmä kontaktnými odpormi $R_k \gg R_v$, t.j.,

$$R = R_{k1} + R_{k2} + R_v \cong R_{k1} + R_{k2}. \quad (10)$$

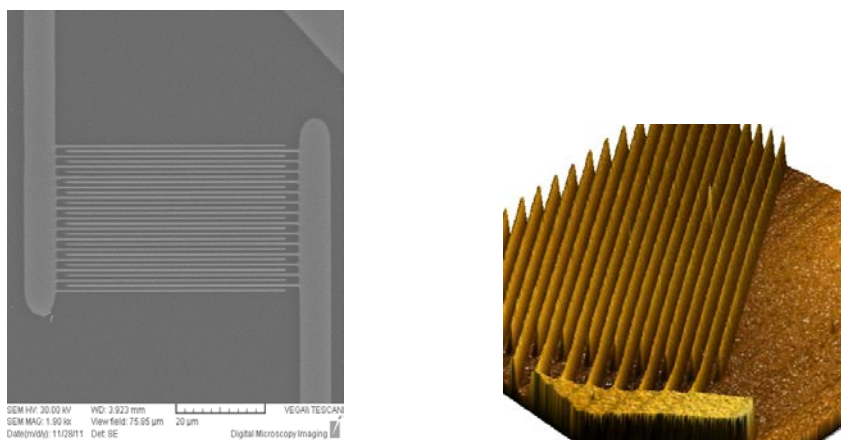
Na záver ešte raz skonštatujeme, že TiO₂ senzor s kontaktmi pod TiO₂ vrstvou reaguje na prítomnosť vodíka oveľa slabšie ako TiO₂ senzor s kontaktmi na povrchu TiO₂ vrstvy. Na druhej strane, výsledok na Obr. 13 ukazuje, že odozvu senzora zlepšuje klesajúca hrúbka vrstvy: pomer $R(0 \text{ ppm H}_2) / R(\text{ppm H}_2)$ rastie.



Obr. 13 Odpor senzora v závislosti od hrúbky vrstvy pre koncentrácie vodíka 0 ppm a 10 000 ppm. Prerušovaná čiara fituje závislosť odporu od hrúbky pre 0 ppm H₂ ohmickou závislosťou $R = K/d$, kde d je hrúbka vrstvy a $K = 86 \cdot 10^{10}$.

4.4. Odozva senzora so sub-mikrometrovými hrebeňovými kontaktmi

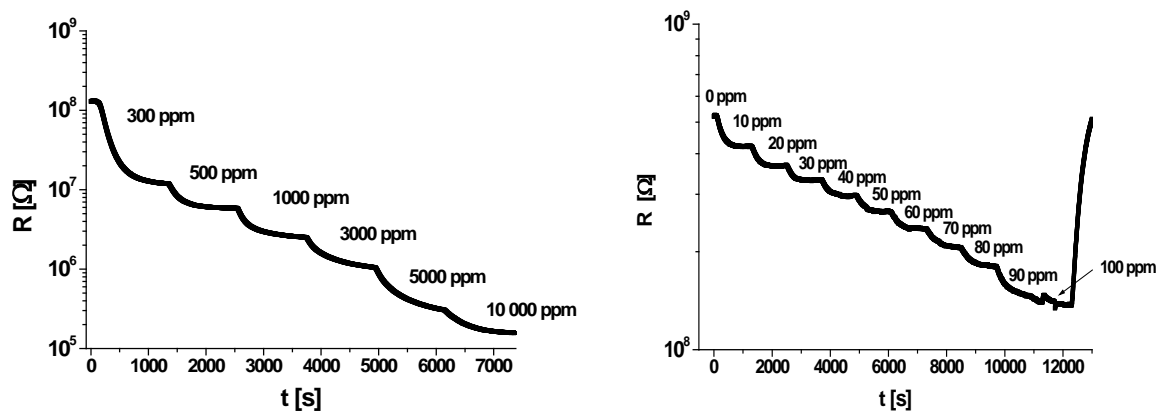
Hlavným cieľom tejto práce bolo pripraviť plynový senzor na báze TiO₂ vrstiev, ktorý by bol schopný detekovať malé koncentrácie H₂ a pracovať pri teplote < 200° C. Pre prípravu sub-mikrometrových hrebeňových Pt štruktúr sme zoptimalizovali proces elektrónovej litografie. Pomocou reaktívneho magnetronového naprašovania sme naniesli na Al₂O₃ substrát 100 nm hrubé vrstvy TiO₂, ktoré sme vyžili obvyklým spôsobom (60 min pri 600° C). Na ich povrchu sme pripravili hrebeňové Pt kontakty so šírkou a vzájomnou vzdialenosťou 400 nm. Schématický rez takto pripraveným senzorom je ten istý ako na Obr. 5.



Obr. 14 Snímky TiO₂ senzora s hrebeňovými kontaktmi so šírkou 400 nm a medzikontaktovou vzdialenosťou 400 nm, pripravených elektrónovou litografiou. Vľavo SEM, vpravo AFM.

Pre senzor so submikrometrovými hrebeňovými Pt kontaktmi s medzikontaktnou vzdialenosťou 400 nm sme urobili tie isté merania ako v predchádzajúcich prípadoch. Snímka tohto senzora je na Obr. 14. Nameraná odozva senzora na vodík je ukázaná na Obr. 15. Na ľavom paneli je odozva na koncentrácie v rozsahu 0 ppm H₂ – 10 000 ppm H₂. Vidno pokles odporu o 3 rády. Tento veľký rozdiel sa dá pripísať veľmi rozdielnemu pomeru medzikontaktnej vzdialenosti ku šírke kontaktu.

Za najvýznamnejší dosiahnutý výsledok považujeme výsledok na pravom paneli Obr. 15. Ten ukazuje, že senzor bez problémov detekuje vodík v rozsahu 0 ppm H₂ – 100 ppm H₂ s krokom 10 ppm H₂. Menší krok nám neumožňovalo nastaviť zariadenie. Z časového priebehu odozvy medzi 0 ppm H₂ a 10 ppm H₂ je však zrejmé, že senzor by bol schopný rozlíšiť aj koncentrácie na úrovni 1 ppm H₂. Z literatúry vyplýva, že doposiaľ dostupné odporové senzory na báze polovodivých oxidov kovov, kam patria aj naše senzory na báze TiO₂, boli schopné detekovať H₂ v rozsahu od 20 ppm do 2 %. Napríklad Shaposhník a kol.[10] nedávno pripravili senzor na báze SnO₂:TiO₂, ktorý detekoval najmenšie koncentrácie 20 ppm H₂. Zaujímavá je aj veľmi krátka doba návratu pri 100 ppm H₂ pri pracovnej teplote 150° C(Obr. 15).

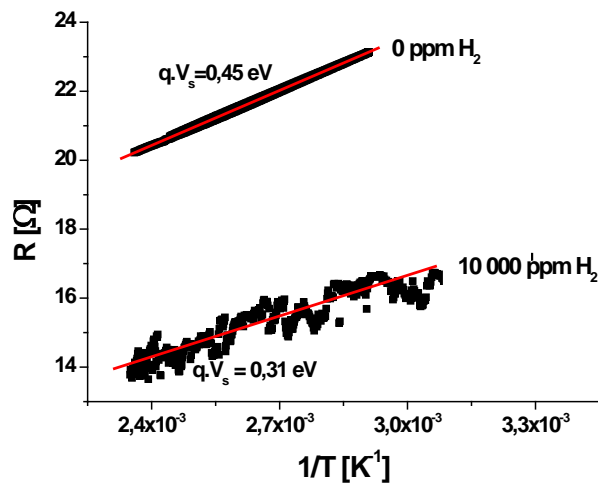


Obr. 15 Odpor senzora z Obr. 14 v závislosti od času od času expozície vodíkom pre rôzne koncentrácie H₂. Vľavo je ukázaná závislosť pre koncentrácie H₂ v rozsahu od 0 do 10 000 ppm, vpravo vidno závislosť pre koncentrácie H₂ v rozsahu od 0 do 100 ppm. Pracovná teplota senzora bola 150° C.

Na záver si ešte všimnime teplotnú závislosť odporu tohto senzora. Je ukázaná na Obr. 16 pre 0 ppm H₂ a 10 000 ppm H₂. V oboch prípadoch sa nameraná závislosť dá veľmi dobre fitovať vzt'ahom

$$R = R_{k1} + R_{k2} + R_0 \cdot \exp\left(\frac{q \cdot V_s}{k_B \cdot T}\right) \approx R_0 \cdot \exp\left(\frac{q \cdot V_s}{k_B \cdot T}\right), \quad (11)$$

ktorý predpokladá, že odpory R_k sú malé a dominuje odpor vrstvy $R_v = R_0 \cdot \exp(q \cdot V_s / k_B \cdot T)$. Získané hodnoty $q \cdot V_s$ sú na úrovni niekoľkých desiatok meV , pričom hodnota pri 0 ppm H_2 je väčšia. Tieto dve zistenia sú opäť vo veľmi dobrom súlade s predstavou [6], že aktivačná energia $q \cdot V_s$ je medzizrnová energetická bariéra (vid' Obr. 2).



Obr. 16 Závislosť $\ln R$ versus $1/T$ pre senzor z Obr. 14. Priamky červenej farby ukazujú fit nameraných bodov závislosťou $R \approx R_v = R_0 \cdot \exp(q \cdot V_s / k_B \cdot T)$.

Záver

V tejto práci sme sa zaoberali prípravou a analýzou detektorov plynov na báze tenkých vrstiev TiO_2 . Naším hlavným cieľom bolo vyrobiť pomocou elektrónovej litografie plynový senzor s hrebeňovými kontaktmi, ktorých šírka a vzájomná vzdialenosť sú značne menšie ako $1 \mu\text{m}$.

Reaktívnym magnetrónovým naprašovaním sme pripravili vrstvy TiO_2 , ktoré sme žihali v rozsahu teplôt od 600 do 1000°C . Z výsledkov analýz (XRD, AFM) vyplýva, že najvhodnejšia teplota žihania vrstiev je 600°C . Pri tejto teplote žihania majú vrstvy požadovanú kryštalickú fázu anatas s veľkosťou zŕn desiatky nanometrov (pri vyšších teplotách žihania je to fáza rutil, ktorá je pre senzorické aplikácie menej vhodná [7-9]). Navyše, pri teplote žihania 600°C sa Pt kontakty na vrstve TiO_2 zmenili zo Schottkyho kontaktov na ohmické kontakty.

Pripravené vrstvy TiO_2 sme najprv kontaktovali Pt kontakmi hrebeňového tvaru s veľkými rozmermi ($\sim 10 \mu\text{m}$). Pomocou elektrických meraní sme overili funkčnosť takto pripravených senzorov a skúmali vplyv žíhaných a nežíhaných Pt kontaktov na funkčnosť senzora. Elektrické merania pri teplote 350°C ukázali, že plynový senzor s žíhanými kontaktmi vystavený pôsobeniu H_2 dosiahol pri zmene koncentrácie H_2 z 0 na $10\,000 \text{ ppm}$ o 2 rády väčší pokles odporu ako senzor s nežíhanými kontaktmi. Merania potvrdili, že na rozhraní Pt elektróda – TiO_2 vrstva senzora so žíhanými kontaktmi vzniká ohmický kontakt a že v prípade senzora s nežíhanými kontaktmi ide o Schottkyho kontakt. Ukázali sme, že namerané dáta sú v zhode s Yamazoeho modelom činnosti senzora s poréznu vrstvou.

Ďalej sme pripravili plynový senzor s Pt kontaktmi umiestnenými pod vrstvou TiO_2 , ktorý sme využili na analýzu vplyvu zmenšovania hrúbky TiO_2 vrstvy na funkčnosť senzora. Hrúbku vrstvy sme zmenšovali z počiatočných 240 nm až po 40 nm a zaznamenali sme zväčšenie citlivosti senzora (zväčšenie zmeny odporu) až o 1 rád pri hrúbke 40 nm . Pri tejto hrúbke bol už senzor schopný detekovať prítomnosť H_2 aj pre koncentráciu 300 ppm . Dôležité je, že pozorovaný nárast citlivosti je len vlastnosťou vrstvy, pretože kontakty pod vrstvou sú stále tie isté.

Hlavným a posledným cieľom bolo pripraviť plynový senzor s hrebeňovými kontaktmi sub-mikrometrových rozmerov. Najprv sme navrhli postup výroby a optimalizovali proces elektrónovej litografie. Elektrónovou litografiou s rezistom SU-8 sme pripravili senzor so šírkou a vzdialenosťou kontaktov 400 nm .

Z vykonaných elektrických meraní bolo vidieť, že odpor senzora pri ľubovolnej koncentrácii H_2 bol daný výlučne odporom TiO_2 vrstvy t.j., že pripravené sub-mikrometrové Pt kontakty vykazovali kontaktný odpor zanedbateľne malý v porovnaní s odporom TiO_2 vrstvy, a to bez toho aby sme Pt kontakty žihali pri teplote $600^\circ C$. Keďže zámerom bolo pripraviť plynový senzor schopný detekovať jednotky ppm H_2 pri teplote $< 200^\circ C$, odpor sme merali pri teplote $150^\circ C$. Pri zmene koncentrácie H_2 z 0 ppm na 10 000 ppm odpor klesol o ~ 3 rády, čo je síce o rád menej ako v prípade plynového senzora so žíhanými kontaktmi pripraveného optickou litografiou, avšak pri expozícii senzora malými koncentráciami H_2 v rozsahu 0 – 100 ppm s krokom 10 ppm je z časovej závislosti detekcie zrejmé, že by dokázal detekovať už zmenu z 0 na 1 ppm, ktorú nám neumožňovalo nastaviť zariadenie.

Tieto výsledky možno považovať za dobré aj keď ich porovnáme s inými známymi typmi plynových senzorov. Z literatúry vyplýva, že dostupné odporové plynové senzory na báze polovodivých oxidov kovov, kam patria aj naše senzory na báze TiO_2 , sú schopné detekovať H_2 v rozsahu od 20 ppm do 2 %.

V súčasnosti je našou snahou pripraviť plynové senzory so vzdialenosťou Pt kontaktov 100 nm na TiO_2 vrstvách hrúbky niekoľko desiatok nanometrov. Výsledky našej práce totiž ukazujú, že kombináciou znižovania rozmerov kontaktov a znižovania hrúbky vrstvy by sme dosiahnutú citlivosť mohli ešte významne zlepšiť.

Na záver zhrniem môj osobný prínos k výsledkom prezentovaným v tejto dizertačnej práci. Mojou prácou bola optimalizácia procesu elektrónovej litografie, naprašovanie Pt vrstiev pri príprave kontaktov plynových senzorov, žíhanie, iónové leptanie, elektrónová mikroskopia, elektrické merania senzorov a ich fyzikálna interpretácia pomocou Yamazoeho modelu. Pri ostatných technologických a analytických procesoch som bol osobne prítomný.

Zoznam použitej literatúry

- [1] MUNNIX S., SCHMEITS M. *Electronic structure of ideal TiO₂(110), TiO₂(001), and TiO₂(100) surfaces*. Phys. Rev. B, 30, 1984. 2202 p.
- [2] ZAKRZEWSKA, K. *Titanium Dioxide Thin Films for Gas Sensors and Photonic Applications*. Krakow, 2003. ISSN 0867-6631
- [3] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. Surface science report 48, 2003. 53 -229 p.
- [4] TiO₂ structure. Dostupné na internete :
<http://cst-www.nrl.navy.mil/users/sullivan/TiO2/tio2.html>. 2012.
- [5] ANDERSON, J.S., ROBERTS, M.W., THOMAS, J.M. *Surface and Defect Properties of Solids*. The Chemical Society 1. 1971.
- [6] YAMAZOE, N., SHIMANOE, K. *Theory of power laws for semiconductor gas sensors*. Sensors and Actuators B, vol. 128, 2008. 566-573 p.
- [7] GRIMES, A. *Unique ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped TiO₂ nanotube arrays*. Science and Technology vol. 1, 2007. 1-2 p.
- [8] TANG, H., et al. *TiO₂ anatase thin film as gas sensors*. Sensors and Actuators B26-27, 1995. 71-75 p.
- [9] SHIMIZU, Y., et al. *High H₂ sensing performance of anodically oxidized TiO₂ film contacted with Pd*. Sensors and Actuators B 83, 2002. 195-201 p.
- [10] SHAPOSHNIK, D. *Hydrogen sensors on the basis of SnO₂-TiO₂ systems*. Procedia Engeneering 25, 2011. 1133-1136 p.

Zoznam publikovaných prác

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ADC01 Haidry, Azhar Ali - Schlosser, Peter - Ďurina, Pavol - Mikula, Marián - Tomášek, Milan 1 - Plecenik, Tomáš - Roch, Tomáš - Pidík, Andrej - Štefečka, Miloslav - Noskovič, Jaroslav - Zahoran, Miroslav - Kúš, Peter - Plecenik, Andrej: Hydrogen gas sensors based on nanocrystalline TiO(2) thin films
Lit. 19 záz.n. In: Central European Journal of Physics. - Vol. 9, No. 5 (2011), s. 1351-1356

ADC02 Plecenik, Tomáš - Tofail, S. A. M. - Gregor, Maroš - Zahoran, Miroslav - Truchlý, Martin - Laffir, F. - Roch, Tomáš - Ďurina, Pavol - Vargová, Melinda - Plesch, Gustáv - Kúš, Peter - Plecenik, Andrej: Direct creation of microdomains with positive and negative surface potential on hydroxyapatite coatings
Lit. 13 záz.n. In: Applied Physics Letters. - Vol. 98, No. 11 (2011), Art. No. 113701, s. 1-3

ADC03 Roch, Tomáš - Dobročka, Edmund - Mikula, Marián - Pidík, Andrej - Ďurina, Pavol - Haidry, Azhar Ali - Plecenik, Tomáš - Truchlý, Martin - Grančič, Branislav - Plecenik, Andrej - Kúš, Peter: Strong biaxial texture and polymorph nature in TiO₂ thin film formed by ex-situ annealing on c-plane Al₂O₃ surface
Lit. 36 záz.n., In: Journal of Crystal Growth. - Vol. 338, No. 1 (2012), s. 118-124

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

AFC01 Haidry, Azhar Ali - Ďurina, Pavol - Truchlý, Martin - Satrapinský, Leonid - Plecenik, Tomáš - Mikula, Marián - Grančič, Branislav - Roch, Tomáš - Tomášek, Milan - Gregor, Maroš - Kúš, Peter - Plecenik, Andrej: Studies of hydrogen gas sensing properties of anatase TiO₂ thin films prepared by magnetron sputtering
Lit. 7 záz.n. In: IMCS 2012 : The 14th International Meeting on Chemical Sensors. - Wunstorf : AMA Service GmbH, 2012. - S. 1271-1274. - ISBN 978-3-9813484-2-2
[IMCS 2012 : Chemical Sensors : International Meeting. 14th, Nuremberg, 20.-23.5.2012]

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

AFD01 Ďurina, Pavol - Roch, Tomáš - Štefečka, Miloslav - Kostič, Ivan - Kúš, Peter - Plecenik, Andrej: Preparation of submicrometer structures using electron beam lithography [elektronický dokument]
Lit. 2 záz.n., 2 obr. In: 17th Conference of Slovak Physicists Proceedings (CD ROM). - Bratislava : Slovak Physical Society, 2009. - S. 175-176. - ISBN 978-80-969124-7-6 [Konferencia slovenských fyzikov 2009. 17., Bratislava, 16.-19.9.2009]

AFD02 Ďurina, Pavol - Štefečka, Miloslav - Roch, Tomáš - Noskovič, Jaroslav - Trgala, Marián - Pidík, Andrej - Kostič, Ivan - Konečnicková, A. - Matay, L. - Kúš, Peter - Plecenik, Andrej: Patterning of nanometer structures by using direct-write e-beam lithography for the sensor development

Recenzované Lit. 3 záz. In: ASDAM 2010. - Piscataway : IEEE, 2010. - S. 89-92. - ISBN 978-1-4244-8572-7 [ASDAM 2010 : Advanced Semiconductor Devices and Microsystems : International Conference. 8th, Smolenice, 25.-27.10.2010]

AFD03 Puškelová, Jarmila - Haidry, Azhar Ali - Ďurina, Pavol - Truchlý, Martin: Příprava a štúdium vodíkových senzorov na báze TiO₂ [elektronický dokument] Lit.: 3 záz., 3 obr.
In: Študentská vedecká konferencia PriF UK 2012 (CD-ROM). Zborník recenzovaných príspevkov. - Bratislava : Univerzita Komenského, 2012. - S. 993-996. - ISBN 978-80-223-3213-2 [Študentská vedecká konferencia PriF UK 2012. Bratislava, 25.4.2012]

AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií

AFG01 Ďurina, Pavol - Noskovič, Jaroslav - Štefečka, Miloslav - Kostič, Ivan - Kúš, Peter - Plecenik, Andrej: Preparation of submicrometer structures using electron beam lithography for the gas sensor development
In: Vrstvy a povlaky 2011. - Trenčín : Miloš Vavřík - Kníhviazačstvo, 2011. - S. 201. - ISBN 978-80-970824-0-6 [Vrstvy a povlaky 2011. 10., Rožnov pod Radhoštěm, 17.-18.10.2011]

AFG02 Noskovič, Jaroslav - Ďurina, Pavol - Plecenik, Tomáš - Roch, Tomáš - Truchlý, Martin - Kúš, Peter - Plecenik, Andrej: Using of thin films based on metal oxides for studying resistive switching phenomenon
In: Vrstvy a povlaky 2011. - Trenčín : Miloš Vavřík - Kníhviazačstvo, 2011. - S. 207. - ISBN 978-80-970824-0-6 [Vrstvy a povlaky 2011. 10., Rožnov pod Radhoštěm, 17.-18.10.2011]

AFG03 Roch, Tomáš - Mikula, Marián - Grančič, Branislav - Ďurina, Pavol - Plecenik, Tomáš - Plecenik, Andrej - Kúš, Peter - Vargová, M. - Plesch, Gustáv: Structure and morphology of functional thin TiO₂ layers fabricated by sol-gel spincoating and DC reactive magnetron sputtering methods
In: Vrstvy a povlaky 2011. - Trenčín : Miloš Vavřík - Kníhviazačstvo, 2011. - S. 209. - ISBN 978-80-970824-0-6 [Vrstvy a povlaky 2011. 10., Rožnov pod Radhoštěm, 17.-18.10.2011]

AFG04 Puškelová, Jarmila - Haidry, Azhar Ali - Ďurina, Pavol - Truchlý, Martin: Plynové senzory na báze TiO₂ pripravené sál-gélovou metódou Lit. 2 záz. In: Chemické listy. - Roč. 105, č. 5 (2011), s. 442 [Mezioborové setkání mladých biologů, biochemiků a chemiků. 11., Žďár nad Sázavou, 24.-26.5.2011]

AFH Abstrakty príspevkov z domácich konferencií

AFH01 Haidry, Azhar Ali - Schlosser, Peter - Mikula, Marián - Ďurina, Pavol - Noskovič, Jaroslav - Plecenik, Tomáš - Husanikova, Petra - Roch, Tomáš - Vargová, Melinda - Plesch, Gustáv - Pídík, Andrej - Zahoran, Miroslav 7% - Plecenik, Andrej 7% - Kúš, Peter 7%: Comparative study of hydrogen gas sensors

based on TiO₂ thin films prepared by sol-gel method and reactive magnetron sputtering

Lit.: 4 záz.n., 2 obr.In: WODiM 2010. 16th Workshop on Dielectrics in Microelectronics. - Bratislava : IEE SAS, 2010. - S. 138 [Dielectrics in Microelectronics 2010 : Workshop. 16th, Bratislava, 28.-30.6.2010]