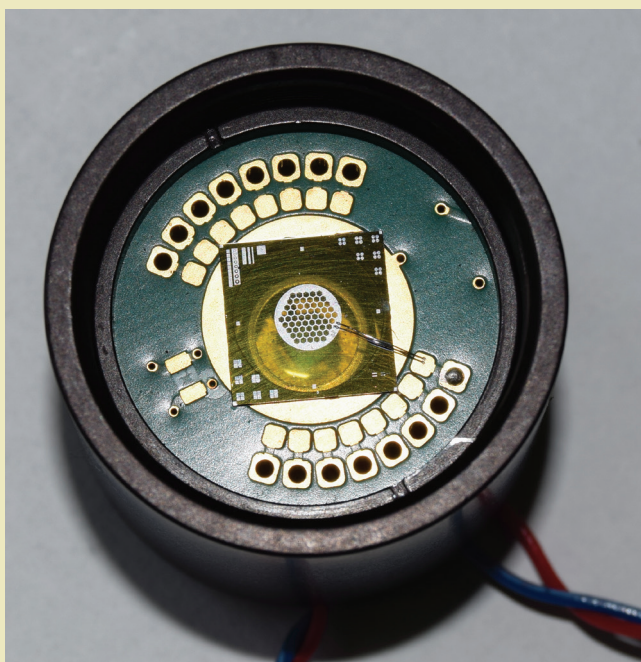


Andrzej Kociubiński

Technologia przyrządów półprzewodnikowych w optycznych pomiarach właściwości cieczy



Technologia przyrządów półprzewodnikowych w optycznych pomiarach właściwości cieczy

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Elektrotechniki i Informatyki
ul. Nadbystrzycka 38A
20-618 Lublin

Andrzej Kociubiński

Technologia przyrządów półprzewodnikowych w optycznych pomiarach właściwości cieczy



Politechnika Lubelska
Lublin 2017

Recenzent:

dr hab. Jerzy Żuk, prof. Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej

Redakcja i skład: Andrzej Kociubiński

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2017

ISBN: 978-83-7947-283-3

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatorp.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 50 egz.

Spis treści

Wykaz najważniejszych skrótów i oznaczeń	7
1. Wstęp	8
2. Metody pomiaru właściwości cieczy	11
2.1. Metody detekcji mechanicznej.....	11
2.2. Metody detekcji elektrycznej i elektrochemicznej.....	14
2.3. Metody detekcji optycznej.....	16
3. Światłowody kapilarne	19
3.1. Budowa układu detekcji optycznej.....	22
3.2. Czujniki fotoniczne ze światłowodem kapilarnym	23
3.2.1. Elektroforeza kapilarna	24
3.2.2. Wiskozymetria kapilarna	27
3.2.3. Refraktometria kapilarna.....	28
3.3. Wieloparametryczny czujnik optoelektroniczny.....	29
3.3.1. Konstrukcje łoża głowicy pomiarowej	32
4. Podzespoły wieloparametrycznego stanowiska do badania właściwości cieczy	41
4.1. Przyrządy do lokalnego ogrzewania cieczy.....	41
4.1.1. Mikrogrzejnik grubowarstwowy	44
4.1.2. Mikrogrzejnik cienkowarstwowy	49
4.1.3. Mikrogrzejnik objętościowy	51
4.1.4. Mikrogrzejnik z chromonikieliny.....	59
4.2. Interfejs optoelektroniczny	65
4.2.1. Modułowy układ interfejsu optoelektronicznego.....	66
4.2.2. Spójna konstrukcja interfejsu optoelektronicznego.....	70

5. Dwuzakresowe detektory promieniowania	77
5.1. Detektory promieniowania ultrafioletowego z węgla krzemu...	79
5.1.1. Promieniowanie ultrafioletowe	79
5.1.2. Fotodetektory promieniowania ultrafioletowego	86
5.1.3. Technologia węgla krzemu – zarys problemu.....	90
5.1.4. Fotodiody na podłożach 4H-SiC wykonane techniką epitaksjalną.....	99
5.1.5. Fotodiody na podłożach 4H-SiC wykonane techniką implantacji jonów	107
5.2. Dwuzakresowe detektory promieniowania UV–VIS	114
5.2.1. Zintegrowany detektor dwuzakresowy.....	114
5.2.2. Stosowy detektor promieniowania UV–VIS–IR.....	124
6. Podsumowanie i wnioski	129
Literatura	131

Wykaz najważniejszych skrótów i oznaczeń

c – prędkość światła w próżni

CE (ang. *Capillary Electrophoresis*) – elektroforeza kapilarna

E – energia

E – moduł Younga

E_C – wartość krytyczna natężenia pola elektrycznego, przy której następuje przebicie samoistne w materiale

E_g – szerokość przerwy zabronionej

f – częstotliwość

FAME (ang. *Fatty Acids Methyl Esters*) – biokomponent w oleju napędowym

h – stała Plancka $6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

IR – promieniowanie podczerwone

k – stała sprężystości

LED (ang. *Light-emitting diode*) – dioda elektroluminescencyjna

m – masa

MEMS (ang. *Micro-Electro-Mechanical Systems*) – mikrosystemy elektromechaniczne

MOEMS (ang. *Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems*) – mikrosystemy optoelektromechaniczne

n – współczynnik załamania światła

q – ładunek

R – rezystancja

SAW (ang. *Surface Acoustic Wave*) – powierzchniowa fala akustyczna

SOI (ang. *Silicon On Insulator*) – krzem na izolatorze

t – czas

T – temperatura

TMAH – wodorotlenek tetrametyloamoniowy

UV – promieniowanie ultrafioletowe

V – napięcie

VIS – promieniowanie widzialne

ε_r – przenikalność elektryczna

η – lepkość

μ – ruchliwość

ν – współczynnik Poissona

σ – naprężenie

1. Wstęp

Najpowszechniej stosowanym przyrządem pomiarowym, w którym wykorzystuje się niewielką objętość substancji płynnej, jest termometr cieczowy napełniony zwykle rtęcią lub alkoholem. Termometr cieczowy zbudowany jest z cienkiej rurki (kapilary) umieszczonej wzdłuż skali oraz zbiorniczka z cieczą o dużej rozszerzalności cieplnej i jej liniowej charakterystyce. Pomiar temperatury wykonywany jest metodą pośrednią, wykorzystując w tym celu zmianę objętości cieczy w funkcji temperatury. Pierwsze wzmianki o podobnym urządzeniu można znaleźć w dorobku Galileusza, który skonstruował przyrząd zwany termoskopem. Przyrząd działał podobnie jak termometr cieczowy, ale reagował również na zmianę ciśnienia. Dopiero w XVIII wieku, Daniel Gabriel Fahrenheit¹ zastosował szczelną rurkę, dzięki czemu odizolował ciecz od wahań otaczającego ciśnienia. Fahrenheit zaproponował też skalę odczytu temperatury, nazwaną później od jego nazwiska skalą Fahrenheita [1].

Czujniki kapilarne, stosowane do pomiarów analitycznych, posiadają wiele zalet. Do podstawowych zalet należy zaliczyć niewielkie zużycie substratów, minimalne ryzyko zanieczyszczenia próbki, precyzyjne dozowanie reagentów oraz kontrolowane warunki reakcji. Mała objętość próbki determinuje również niewielką ilość „odpadów” po analizie i gwarantuje szybkie zmiany temperatury przy niskim zużyciu energii. W efekcie koszt wykonania badania za pomocą mikrosystemów analitycznych może zostać obniżony w stosunku do systemów tradycyjnych. Niewielkie rozmiary mikrosystemów pozwalają na zapewnienie mobilności urządzenia, co pozwala na wykonywanie badań w warunkach polowych. Miniaturyzacja oraz wykorzystanie przyrządów jednorazowych umożliwia produkcję masową, co wpływa pozytywnie na cenę i dostępność określonych badań. Podstawowe ograniczenia tej techniki pomiarowej mogą wynikać z dużego stosunku powierzchni do objętości próbki cieczy, co może wpływać negatywnie na efektywność mieszania reagentów oraz powodować utrudnienia w przebiegu niektórych reakcji i procesów analitycznych [2]–[6].

Obecnie, rozwój technologii i miniaturyzacja urządzeń elektronicznych, mechanicznych i optycznych umożliwiły ich łączenie w zintegrowane struktury wykorzystywane m.in. do badań właściwości cieczy o znikomej objętości, mniejszej niż pojedyncze mikrolitry (μl). Urządzenia tego typu wykorzystują światłowody kapilarne oraz mikrosystemy analityczne o różnym stopniu scalenia i integracji, zwane też laboratoriami chipowymi (ang. *Laboratory-on-a-chip* – *LOC* lub *μ -Total Analysis Systems* – *μ TAS*). Układy takie mogą zawierać elementy mechaniczne, elektroniczne oraz optyczne wykonane zwykle w technologii układu scalonego, umożliwiającego analizę próbki cieczy. Znaczna część z tych urządzeń wykorzystuje więcej niż jeden etap analizy, na przykład różne metody wstępnego przygotowania próbki, hodowlę komórek,

¹ holenderski fizyk i inżynier pochodzący z Gdańska

wykrywanie metabolitów itp. W związku z tym, końcowym celem konstrukcji większości takich urządzeń pomiarowych jest właśnie ich integracja w postaci pojedynczego układu scalonego. Uzyskanie wysokiego poziomu integracji jest możliwe dzięki gwałtownemu rozwojowi prac badawczych w ostatnich kilkudziesięciu latach dotyczących technik światłowodowych oraz konstrukcji i technologii związanych z mikrosystemami elektromechanicznymi zwanymi także urządzeniami typu MEMS (ang. *Micro-Electro-Mechanical Systems*). Układy MEMS są mikromaszynami albo elementami tych mikromaszyn zintegrowanymi w postaci układów scalonych. Do układów MEMS zalicza się również struktury MOEMS (ang. *Micro-Opto-Electro-Mechanical Systems*), RFMEMS (ang. *Radio Frequency Micro-Electro-Mechanical Systems*) oraz Bio-MEMS (ang. *Biomedical / Biological Micro-Electro-Mechanical Systems*). Układy te umożliwiają budowę urządzeń, które są niezwykle atrakcyjne w przypadku rozwoju metod badawczych w naukach biologiczno-chemicznych, ochronie środowiska, kryminalistyce, medycynie, przemyśle itp. [7].

Metody optyczne badania cieczy są niezwykle przyszłościową dziedziną, o czym świadczą m.in. ogromna ilość publikacji i konferencji naukowych oraz dotacje i dofinansowania udzielane dla podmiotów zajmujących się tą tematyką. W przypadku prac badawczych prowadzonych w polskich jednostkach naukowych widoczny jest również duży wkład w rozwój tych metod [8]. Przykładem może być szereg prac prowadzonych na Politechnice Warszawskiej, na Politechnice Wrocławskiej, Politechnice Białostockiej, w Instytucie Technologii Elektronowej, w Instytucie Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej Polskiej Akademii Nauk, w Instytucie Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk oraz Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie [9]–[17].

Niniejsza monografia jest wynikiem prac autora związanych z konstrukcją, technologią oraz zastosowaniem przyrządów mikroelektronicznych i mikroelektromechanicznych w optycznych pomiarach właściwości cieczy. Opracowane urządzenia umożliwiają badania cieczy o mikrolitrowych objętościach przy wykorzystaniu metody z przełączaniem sygnału optycznego w światłowodzie kapilarnym. Prace własne skupiają się na dwóch głównych nurtach badawczych obejmujących:

- opracowanie niestandardowych konstrukcji i technologii półprzewodnikowych do wykonania podzespołów mikroelektronicznych i optoelektronicznych wykorzystywanych w mikrosystemowej głowicy kapilarnej – rozdział 4,
- opracowanie dwuzakresowych detektorów promieniowania z zakresu UV–VIS (ultrafioletowego i widzialnego) oraz UV–IR (ultrafioletowego i podczerwonego) – rozdział 5.

Monografia składa się z czterech części. Wstęp oraz rozdziały 2 i 3 przedstawiają przegląd zagadnień związanych z metodami pomiarów

analitycznych, w szczególności bazujących na wykorzystaniu światłowodów kapilarnych. Rozdział 4 zawiera szczegółowy opis badań konstrukcji i technologii mikrogrzejników do lokalnego ogrzewania cieczy oraz opisuje opracowane bloki optoelektroniczne do wstępnego przetwarzania sygnału optycznego z fotodetektorów. W rozdziale 5 przedstawiono autorskie konstrukcje przyrządów półprzewodnikowych umożliwiających dwuzakresową detekcję promieniowania optycznego. W rozdziale 6 podsumowano przeprowadzone badania oraz wskazano najważniejsze osiągnięcia naukowo-badawcze autora.

2. Metody pomiaru właściwości cieczy

Metody analityczne pozwalają uzyskać szereg informacji jakościowych lub ilościowych o badanej próbce cieczy. W trakcie pomiaru wykorzystuje się rejestrację sygnałów, które są odpowiedzią na różnego rodzaju procesy zachodzące w mierzonym układzie. Analizowanymi procesami mogą być: reakcje chemiczne, elektrochemiczne i termiczne, oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z badaną próbką oraz zjawiska na granicy faz. Detekcja w mikrosystemach analitycznych do badania właściwości cieczy może być prowadzona metodą mechaniczną, optyczną, elektryczną lub elektrochemiczną. W niniejszej pracy skupiono się na metodach optycznych, w związku z tym, pozostałe metody zostały opisane wyłącznie w ogólnym zarysie. Szczegółowe informacje dotyczące metod stosowanych w analizie chemicznej można znaleźć w pracach [18], [19].

2.1. Metody detekcji mechanicznej

W technice mechanicznego wykrywania reakcji biochemicznych zwykle wykorzystywane są membrany lub belki (ang. *cantilevers*) wykonane w skali mikrometrowej lub nanometrowej umożliwiające pomiar ich ugięcia lub zmiany częstotliwości rezonansowej w skutek zmiany masy. Przyrządy takie wytwarzane są zwykle w technologii półprzewodnikowej z krzemu selektywnie trawionego w roztworze KOH (wodorotlenek potasu) lub TMAH (wodorotlenek tetrametyloamonowy) w celu uzyskania ruchomych elementów. Procesy trawienia można uprościć stosując technologię krzemu na izolatorze (ang. *Silicon On Insulator* – *SOI*), w której warstwa zagrzebana SiO_2 (dwutlenek krzemu) umożliwia zatrzymanie głębokiego trawienia krzemu, a wytrawiając warstwę zagrzebaną pod belką lub membraną otrzymuje się uwolniony element ruchomy [20], [21], który oprócz warstwy nośnej (zwykle z krzemu lub azotku krzemu) może składać się z dodatkowych warstw np. materiału piezoelektrycznego [22] lub posiadać elementy grzejne [23].

W celu zwiększenia czułości i selektywności czujnika, powierzchnię aktywną pokrywa się warstwą powierzchniowo czynną, która oddziałuje fizycznie lub chemicznie z analitem i w ten sposób zwiększa się masa substancji adsorbowanej na belce czujnika (Rys. 2.1). Substancja czynna powinna być związkiem o niskiej prężności par oraz powinna zapewnić selektywną absorpcję analitu. Jednocześnie substancja ta powinna pozwalać na szybkie i odwracalne wykonanie procesu analizy. Urządzenia tego typu nazywane są mikrowagami lub detektorami sorpcyjnymi, ponieważ ich zasada działania polega na wiązaniu badanej substancji na powierzchni czujnika, co powoduje zmianę jego częstotliwości rezonansowej.

Zmiana masy drgającej jest powiązana z częstotliwością rezonansową belki zgodnie ze wzorem [24]:

$$\Delta m = k \cdot (4 \cdot n \cdot \pi)^{-1} \cdot (f_1^{-2} - f_0^{-2}) \quad (2.1)$$

w którym:

Δm – masa substancji adsorbowanej,

k – stała sprężystości,

n – współczynnik kształtu ($n = 0,24$ dla belki prostokątnej),

f_0 – częstotliwość własna,

f_1 – częstotliwość drgań belki po adsorpcji.

Przy częstotliwościach pobudzania rzędu 10 MHz możliwy jest pomiar zmiany częstotliwości rezonansowej rzędu ułamków Hz, dzięki czemu przyrządy tego typu można stosować do pomiaru mas rzędu 10 pg [19]. W celu uzyskania odpowiedniej czułości pomiaru oraz założonego zakresu częstotliwości rezonansowych, stosuje się belki o różnych kształtach i rozmiarach, a także używa się różnego rodzaju materiałów na konstrukcję belki nośnej np. Si, SiO₂, Si₃N₄, SiC [25], C [26]. W zależności od aplikacji, mogą się pojawić pewne wymagania wymuszające stosowanie konkretnego materiału, np.: w celu zapewnienia biokompatybilności, dużej adhezji, dobrego transportu ciepła z elementu ruchomego, czy też ułatwienia integracji z elementami mikroelektronicznymi.

Detekcję dołączenia cieczy badanej do substancji nałożonej na powierzchni przyrządu można przeprowadzić wykorzystując wpływ zmiany masy na ugięcie belki (Rys. 2.1). W takim przypadku zmienia się promień krzywizny R belki zgodnie z zależnością [27]:

$$\frac{1}{R} = \frac{6 \cdot (1 - \nu)}{E \cdot d^2} \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) \quad (2.2)$$

gdzie:

ν – współczynnik Poissona,

E – moduł Younga,

d – grubość belki,

σ_1 – naprężenie początkowe górnej powierzchni belki,

σ_2 – naprężenie początkowe dolnej powierzchni belki.

Przy założeniu, że adsorbowana masa jest niewielka w porównaniu z masą belki, można założyć, że [27]:

$$(\sigma_1 - \sigma_2) = C_1 \cdot \Delta m \quad (2.3)$$

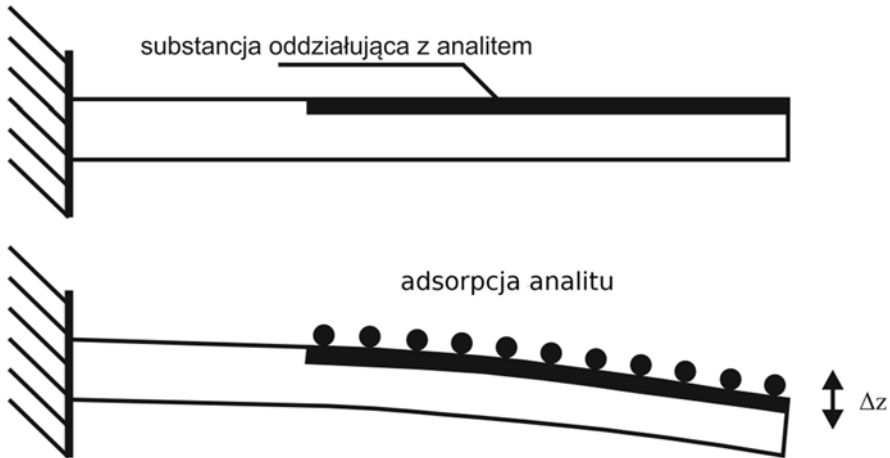
gdzie:

C_1 – stała zależna od współczynnika przyczepności adsorbowanych cząsteczek.

Na podstawie (2.1) i (2.2) odchylenie końca belki Δz wynosi [27]:

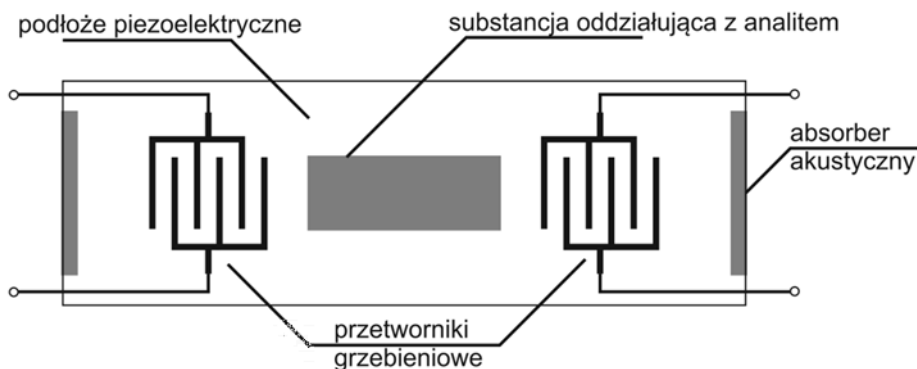
$$\Delta z = C_1 \cdot \frac{3 \cdot l^2(1 - \nu)}{E \cdot d^2} \cdot \Delta m \quad (2.4)$$

gdzie l jest długością belki.



Rys. 2.1. Ugięcie mikrobełki spowodowane adsorpcją [27]

Innym rodzajem przyrządów wykorzystujących detekcję mechaniczną są czujniki, których działanie związane jest z powstawaniem i propagacją powierzchniowej fali akustycznej (ang. *Surface Acoustic Wave* – SAW). Działanie czujników SAW polega na wzbudzeniu fali powierzchniowej w wyniku zastosowania pobudzenia sygnałem o częstotliwości rzędu GHz. O zastosowaniach sensorowych decyduje wpływ zmiany masy lub sprężystości na warunki propagacji fali akustycznej, jak również zmiana przewodnictwa elektrycznego wywołana adsorpcją analizowanej substancji. Sensory wykorzystujące powierzchniowe fale akustyczne (Rys. 2.2) pracują jak rezonatory z wnęką rezonansową i falą stojącą lub linie opóźniające, w których analit wpływa na prędkość propagacji fali. Metoda ta pozwala na oznaczanie analitów na poziomie femtogramów [19], [24], [28].



Rys. 2.2. Sensor z powierzchniową falą akustyczną pracującą jako linia opóźniająca

2.2. Metody detekcji elektrycznej i elektrochemicznej

Metody detekcji elektrycznej lub elektrochemicznej wykorzystują elektrochemiczne właściwości roztworów oraz zjawiska związane z przepływem prądu elektrycznego przez roztwory elektrolitów i reakcje zachodzące na elektrodach zanurzonych w elektrolitach. Pomiary wielkości elektrycznych (napięcia, natężenia prądu, przewodnictwa elektrycznego) w sposób bezpośredni lub pośredni (np. poprzez określenie punktu końcowego miareczkowania) umożliwiają wyznaczenie stężenia lub całkowitej ilości oznaczanej substancji. Reakcje elektrodowe zwane są reakcjami redoks, ze względu na to, że dochodzi zarówno do chemicznych procesów redukcji, jak i utleniania. Ogólna formuła wszystkich reakcji elektrodowych ma postać [18]:



Metody elektroanalityczne można podzielić ze względu na rodzaj mierzonych wielkości elektrycznych na następujące kategorie:

1. Metody pomiaru siły elektromotorycznej układu złożonego z niespolaryzowanych elektrod (bez napięcia zewnętrznego). Przykładem jest potencjometria bezpośrednia, w której wyznaczane jest stężenie składnika elektroaktywnego poprzez pomiar siły elektromotorycznej ogniwa złożonego z dwóch elektrod zanurzonych w roztworze. Wartość siły elektromotorycznej zależy bezpośrednio od potencjałów na elektrodach, które zmieniają się wraz ze zmianą aktywności jonów elektrolitu oraz zależą od charakteru procesów elektrodowych. Z potencjometrii bezpośredniej wydzielono pH-metrię, która stanowi wyspecjalizowaną technikę potencjometryczną umożliwiającą oznaczanie aktywności jonów wodorowych w roztworze. Zastosowanie układu tranzystora polowego z odsłoniętym dielektrykiem bramkowym i elektrodą referencyjną oraz badaną cieczą spełnia rolę układu

czujnikowego, w którym istnieje zależność prądu drenu od pH roztworu. Jeżeli natężenie prądu wyjściowego tranzystora pozostaje stałe, to potencjał bramki zależny jest od aktywności jonów w analizie. Taki przyrząd zwany jest jonoczułym tranzystorem polowym (ang. *Ion-Sensitive Field Effect Transistor – ISFET*) [29]–[32]. Zaletami tranzystorów ISFET są: szybki czas odpowiedzi oraz możliwość miniaturyzacji oraz łatwej integracji z układami scalonymi [33]. Inną techniką pomiarów potencjometrycznych jest kontrola przebiegu miareczkowania, w której reakcja chemiczna jest związana z dodawaniem lub usuwaniem jonów wpływających na stężenie roztworu.

2. Metody z zewnętrznym potencjałem elektrod. Do tej grupy można zaliczyć:

- a. amperometrię – metodę, w której mierzone jest natężenie prądu płynącego przez elektrodę wskaźnikową w zależności od stężenia substancji elektroaktywnej, przy stałym napięciu zewnętrznym. W analizie stosuje się również miareczkowanie amperometryczne z jedną lub dwiema polaryzowanymi elektrodami.
- b. woltamperometrię – metodę, w której bada się natężenie prądu płynącego przez komórkę pomiarową w zależności od przyłożonego napięcia zewnętrznego w układzie elektrody pracującej i odniesienia zanurzonych w roztworze badanym zawierającym oznaczaną substancję i elektrolit podstawowy.
- c. polarografię – podobnie jak przy woltamperometrii, badany jest prąd przepływający przez komórkę pomiarową w zależności od przyłożonego napięcia zewnętrznego. Różnica polega na zastosowaniu elektrody ciekłej z powierzchnią odnawiającą się w sposób ciągły lub okresowy.
- d. elektrogravimetrię – metodę polegającą na wydzielaniu analitu w procesie elektrolizy w postaci osadu na elektrodzie roboczej oraz oznaczeniu wagowym masy osadu z przyrostu masy elektrody. Masy substancji wydzielonych podczas elektrolizy są wprost proporcjonalne do wielkości ładunku elektrycznego, który przepłynął przez elektrolit.
- e. kulometrię – podobnie jak w przypadku elektrogravimetrii, wykorzystującą zjawisko elektrolizy w całej objętości roztworu. Metoda stosowana jest do określania ilości substancji wydzielonej na elektrodzie i związanego z tym stężenia roztworu, na podstawie pomiarów ładunku elektrycznego, który przepłynął przez roztwór.

3. Metody bez reakcji elektrodowej:

- a. konduktometria – polegająca na badaniu przewodnictwa elektrycznego związanego ze zmianami w całym ośrodku o charakterze jonowym pomiędzy dwiema elektrodami.
- b. oscylometria – jest odmianą wysokoczęstotliwościowej konduktometrii bezkontaktowej.

- c. dielektrometria – bazująca na pomiarach przenikalności elektrycznej roztworu. Badania polegają na pomiarze impedancji próbki dla bardzo szerokiego zakresu częstotliwości napięcia wymuszającego.
4. Metody polegające na badaniu zmian w warstwie elektrycznej zachodzących np. w wyniku adsorpcji lub desorpcji związków powierzchniowo czynnych.

2.3. Metody detekcji optycznej

Ilość publikacji wskazuje, że detekcja optyczna wykorzystywana do analizy próbek cieczy jest metodą dominującą i powszechnie stosowaną [10], [34], [35]. Informacja o oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego z próbką cieczy może być zawarta w zmianie amplitudy, fazy, częstotliwości lub polaryzacji promieniowania. Zwykle do zmian parametrów promieniowania dochodzi w wyniku występowania zjawisk absorpcji, załamania, rozpraszania lub luminescencji. Detekcja optyczna wykorzystuje techniki polegające na wzbudzaniu światła w badanej próbce (zjawisko luminescencji) lub na oddziaływaniu światła z próbką (techniki nieluminescencyjne).

Techniki luminescencyjne wykorzystują zjawisko emisji promieniowania fal świetlnych wywołanych przez czynniki inne niż zmiana temperatury. Ze względu na czynnik wzbudzający emisję promieniowania elektromagnetycznego, w systemach analitycznych najczęściej stosuje się poniższe zjawiska:

- chemiluminescencja – gdzie czynnikiem wzbudzającym jest reakcja chemiczna. Jedną z odmian jest bioluminescencja, czyli emisja promieniowania widzialnego przez organizmy żywe;
- elektroluminescencja – gdzie czynnikiem wzbudzającym jest przepływ stałego lub zmiennego prądu elektrycznego;
- fotoluminescencja – gdzie czynnikiem wzbudzającym jest pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnego, ultrafioletu (częściej) lub z podczerwieni (rzadziej). Emitowane fotony mają mniejszą energię niż fotony promieniowania wzbudzającego, co oznacza, że ich widmo fluorescencji jest przesunięte w kierunku fal dłuższych w stosunku do widma absorpcji. Ze względu na czas trwania, fotoluminescencję dzieli się na:
 - fluorescencję – zjawisko występujące wyłącznie podczas oddziaływania z czynnikiem wzbudzającym.
 - fosforescencję – zjawisko występujące przez pewien czas po ustąpieniu czynnika wzbudzającego; substancje zdolne do fosforescencji nazywane są zwyczajowo fosforami.
- scyntylacja – gdzie czynnikiem wzbudzającym jest wpływ promieniowania jonizującego;
- rentgenoluminescencja – gdzie czynnikiem wzbudzającym jest wpływ promieniowania rentgenowskiego;

- radioluminescencja – gdzie czynnikiem wzbudzającym jest wpływ promieniowania alfa (α), beta (β), gamma (γ);
- sonoluminescencja – gdzie czynnikiem wzbudzającym są ultradźwięki;
- termoluminescencja – gdzie czynnikiem wzbudzającym jest wzrost temperatury ośrodka, a sama temperatura pozostaje znacznie niższa niż temperatura żarzenia;
- tryboluminescencja – gdzie czynnikiem wzbudzającym jest proces mechaniczny np. tarcie, zginanie, ściskanie.

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z próbką cieczy można sklasyfikować według różnych kategorii. Podstawowe podziały stosowane są według poniższych kryteriów [18].

1. Podział ze względu na formę wymiany energii między promieniowaniem a materią:
 - a. spektroskopia absorpcyjna – w której pochłanianie promieniowania powoduje zwiększenie energii układu;
 - b. spektroskopia emisyjna – w której emisja promieniowania powoduje zmniejszenie energii układu;
 - c. spektroskopia Ramana (rozpraszanie promieniowania) – w której cechą charakterystyczną jest zmiana częstotliwości emitowanego promieniowania w stosunku do promieniowania wzbudzającego.
2. Podział ze względu na zakres promieniowania elektromagnetycznego:
 - a. spektroskopia gamma;
 - b. spektroskopia rentgenowska;
 - c. spektroskopia optyczna;
 - w zakresie próżniowym i bliskim nadfiolecie;
 - w zakresie widzialnym;
 - w zakresie bliskiej, właściwej i dalekiej podczerwieni;
 - d. radiospektrometria:
 - w zakresie mikrofalowym;
 - w zakresie krótkofalowym;
 - w zakresie długofalowym.
3. Podział ze względu na badaną mikrostrukturę próbki:
 - a. spektroskopia jądrowa – badania dotyczą poziomów energetycznych i właściwości jąder atomowych;
 - b. spektroskopia atomowa – badania dotyczą poziomów energetycznych atomów;
 - c. spektroskopia molekularna (cząsteczkowa) – badania dotyczą poziomów energetycznych i struktur cząsteczek oraz oddziaływań międzycząsteczkowych;

- d. spektroskopia kryształów – badania dotyczą struktur energetycznych kryształów oraz czynników określających i wpływających na tę strukturę.
4. Podział ze względu na sprężystość oddziaływania promieniowania z badaną materią:
- a. oddziaływania sprężyste – nie zachodzi zmiana energii promieniowania, a jedynie dochodzi do zmiany jego kierunku lub innych zjawisk. Do metod tych zaliczane są:
 - refraktometria;
 - mikroskopia optyczna;
 - interferometria;
 - nefelometria;
 - turbidymetria;
 - polarymetria;
 - b. oddziaływania niesprężyste – zachodzi wymiana energii między promieniowaniem a próbką, co wpływa na zmiany zarówno energii wewnętrznej próbki, jak i energii promieniowania. Do oddziaływań niesprężystych zalicza się większość metod związanych z absorpcją i emisją promieniowania elektromagnetycznego.

W zależności od zastosowania, optyczne czujniki mogą oferować szereg zalet w stosunku do innego typu detekcji. Należą do nich możliwość wykorzystania różnorodnych zjawisk optycznych oraz łatwość miniaturyzacji, która pozwala na opracowanie bardzo małych, lekkich i elastycznych przyrządów. Czujniki optyczne w zasadzie nie wymagają elementów odniesienia, takich jak we wszystkich metodach potencjometrycznych. Zaś w przypadku konieczności ich zastosowania, wytwarzanie elementów odniesienia może być stosunkowo proste. Ponadto, włókna światłowodowe o niskim współczynniku strat umożliwiają transmitowanie sygnałów optycznych na duże odległości, a także przesyłanie wielu sygnałów równocześnie. Ze względu na to, że sygnał pierwotny jest optyczny, jest on odporny na zakłócenia elektromagnetyczne, co pozwala na stosowanie czujników również w obecności silnego pola elektrycznego.

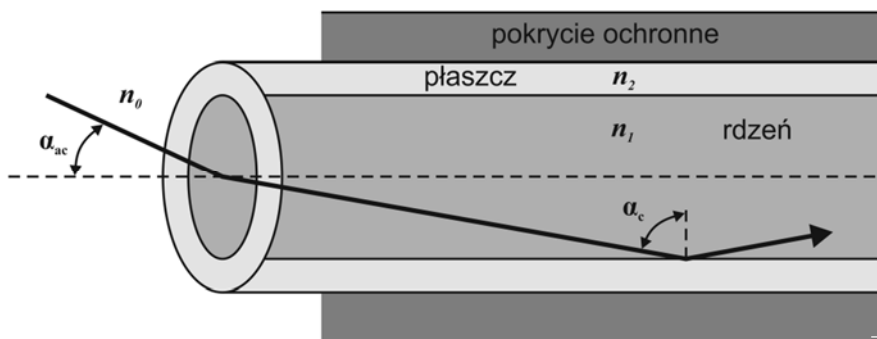
Największą wadą detekcji optycznej może być wpływ promieniowania optycznego z otoczenia, które może zakłócać pomiar. Pomiar optyczny powinien być wykonywany w zaciemnieniu lub sygnał powinien być odpowiednio zakodowany za pomocą modulacji promieniowania w taki sposób, aby był odizolowany od wpływu sygnałów optycznych z otoczenia i tła [24], [36].

3. Światłowody kapilarne

Włókno klasycznego światłowodu składa się z rdzenia otoczonego płaszczem oraz zabezpieczającego pokrycia zewnętrznego. Całkowite wewnętrzne odbicie umożliwiające transmisję promieniowania na większe odległości występuje w sytuacji, gdy współczynnik załamania światła materiału rdzenia n_1 jest większy od współczynnika załamania światła materiału płaszcza n_2 (Rys. 3.1). Jednocześnie, promieniowanie optyczne musi być wprowadzane pod odpowiednim kątem, nie większym niż θ , który definiuje tzw. aperturę numeryczną NA (ang. *Numerical Aperture*) światłowodu [24], [37]:

$$NA = n_0 \cdot \sin \theta = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (3.1)$$

gdzie n_0 oznacza współczynnik załamania światła ośrodka zewnętrznego (powietrze, roztwór). Duża wartość apertury numerycznej, zależna od różnicy współczynników załamania rdzenia i płaszcza, zapewnia szeroki stożek wprowadzanego światła. Wartość apertury numerycznej jest często obniżana w sposób celowy ze względu na złożony charakter prowadzonej wiązki (wielomodowość).



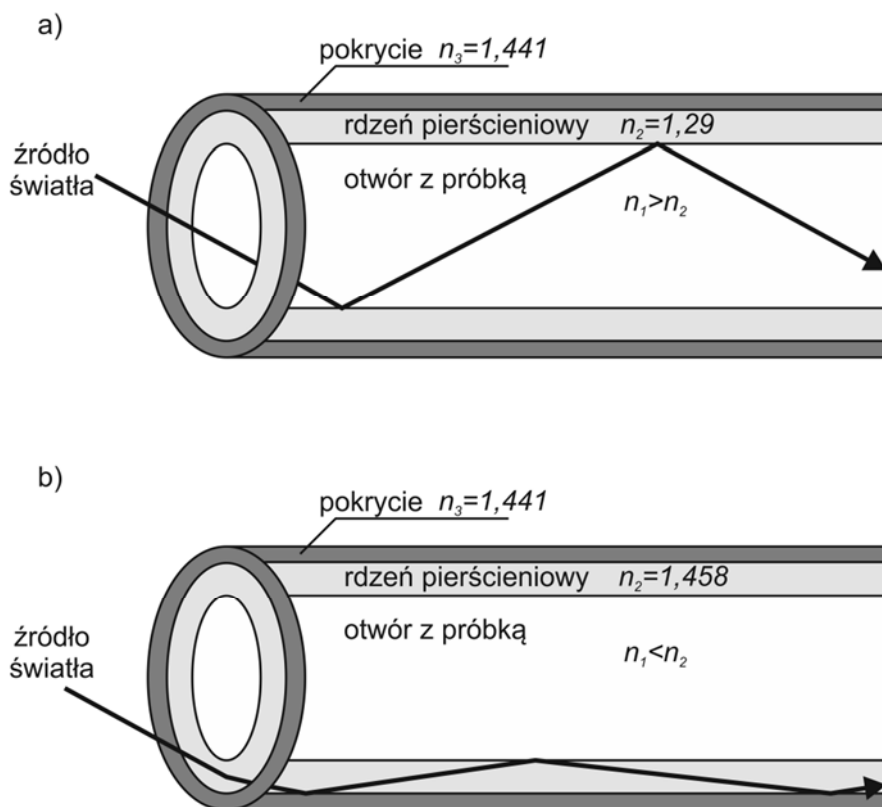
Rys. 3.1. Bieg promienia w światłowodzie włókniowym o skokowej zmianie współczynnika załamania światła rdzenia względem płaszcza

W budowie czujników kapilarnych wykorzystuje się konstrukcję zwaną światłowodem kapilarnym. Jest on zbudowany ze szkła lub polimeru amorficznego posiadającego obszar pierścieniowego rdzenia optycznego, okalającego bezpośrednio otwór, który można odpompować z powietrza (próżnia), wypełnić cieczą [38] lub gazem [39]. Światłowód kapilarny jest włóknem

optycznym o średnicy wewnętrznej w zakresie 1–2000 μm (zwykle 2–700 μm) zapewniającym niskostratną transmisję fali optycznej na znaczne odległości oraz posiadającym właściwości klasycznej kapilary. W światłowodzie kapilarnym możliwy jest transport niewielkich ilości cieczy przeciwbieżnie bądź współbieżnie do kierunku rozchodzenia się fali optycznej. Światłowod kapilarny pokryty jest na zewnątrz warstwą metalową lub polimerową (najczęściej poliamidową) [13], [15], [16]. Światłowod taki zapewnia dokładną kontrolę zarówno objętości, jak i ruchów cieczy umieszczonej w głowicy czujnika, co pozwala na jego wykorzystanie w mikrofluidycznych metodach pomiarowych. Dodatkowymi zaletami są: stosunkowo duża wytrzymałość mechaniczna, elastyczność, odporność termiczna, gładka, czysta i chemicznie niereaktywna powierzchnia wewnętrzna oraz możliwość wytwarzania światłowodów o ściśle określonych i stabilnych wymiarach wewnętrznych i zewnętrznych [17], [40].

W literaturze funkcjonuje zróżnicowane nazewnictwo dla światłowodów kapilarnych (ang. *Capillary Optical Fibers* – COF, lub *Optical Fiber Capillary* – OFC) wynikające z ich wielorakiej konstrukcji i technik wytwarzania. Często są to nazwy rozszerzające np. światłowodów mikrostrukturalne (ang. *Microstructured Optical Fibers* – MOF) lub kształtowane (ang. *Tailored Optical Fibers* – TOF) [40]. Kapilara, w której zachodzi oddziaływanie światła z próbką, nosi również nazwę optrody (ang. *optrode*), który to termin wprowadzono pierwszy raz w 1975 roku, jako skrót nazwy *optical electrode*. W literaturze można spotkać także inne nazewnictwo np. optoda (ang. *optode*) pochodzące z języka greckiego (gr. *οπτικοσ οδος*) [36].

Klasyczna kapilara kwarcowa posiada poliamidowe pokrycie zewnętrzne o współczynniku załamania mniejszym od szkła kapilary, co zapewnia efektywną transmisję optyczną. Możliwe jest obniżenie współczynnika załamania światła w obszarze zewnętrznego pokrycia światłowodu za pomocą domieszkowania fluorem. Domieszkowanie fluorem zwiększa głębokość wnikania oraz natężenie fali zanikającej w świetle otworu. Propagacja fali optycznej może przebiegać w świetle otworu (próżnia, gaz, ciecz) (Rys. 3.2a) lub w szklanym rdzeniu pierścieniowym wokół otworu (Rys. 3.2b). W kapilarach pozbawionych płaszcza kluczową rolę odgrywa pokrycie zewnętrzne światłowodu, które ma również znaczenie dla wytrzymałości mechanicznej.



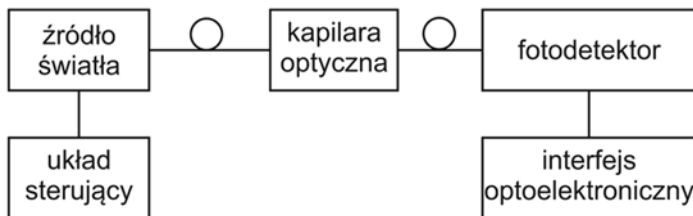
Rys. 3.2. Propagacja fali w światłowodzie kapilarnym a) w otworze, b) w rdzeniu pierścieniowym

Kapilary światłowodowe mają szereg zastosowań w chemii analitycznej, elektroforezie kapilarnej oraz technice laserowej i mikrooptycznej. Komponenty te są również stosowane jako sondy do pobierania, dostarczania oraz dozowania próbek gazów lub cieczy o bardzo małej, ale dobrze określonej objętości. Kapilary używane są w pomiarach spektrofotometrycznych w zakresie UV–VIS–IR, fluorymetrii oraz spektroskopii plazmonowej i spektroskopii Ramana. Tak duży potencjał zastosowań pomiarowych pozwala na wykorzystanie ich w wielu dziedzinach życia np. przy detekcji i określaniu właściwości różnych rodzajów cieczy i gazów stosowanych w kontroli procesów, ochronie środowiska, przemyśle lotniczym, kosmicznym, chemicznym, produkcji materiałów biologicznych i w medycynie [41], [42].

3.1. Budowa układu detekcji optycznej

Konstrukcja typowego układu ze światłowodem kapilarnym do detekcji optycznej składa się z kilku elementów (Rys. 3.3):

- źródła światła,
- układu sterowania źródłem światła,
- toru światłowodowego,
- kapilary optycznej (optrody),
- fotodetektora,
- systemu akwizycji, obróbki i wizualizacji danych.



Rys. 3.3. Schemat blokowy budowy sensora z kapilarą światłowodową

Jako źródła światła w układach detekcji wykorzystujących kapilary najczęściej stosuje się diody elektroluminescencyjne i laserowe z zakresu UV–VIS–IR. Rzadziej wykorzystywane są lampy żarowe (zwykle halogenowe), wyładowcze (zwykle deuterowe, rtęciowe i ksenonowe) i organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) [10], [43]. Tor optyczny służy do transmisji światła ze źródła do kapilary światłowodowej, w której następuje oddziaływanie z próbką oraz do przesłania sygnału optycznego do fotodetektora. Podstawowe parametry toru optycznego to:

- długość toru transmisyjnego,
- typ włókna światłowodowego,
- długość fali optycznej,
- moc optyczna nadajnika,
- typ przetwornika elektrooptycznego,
- sprawność przetwarzania sygnałów optycznych w torze,
- czułość odbiornika,
- typ odbiornika,
- współczynnik sygnał-szum,
- charakterystyki transmisji mocy w funkcji długości fali i mocy promieniowania w torze światłowodowym.

Elementami toru optycznego mogą być światłowody, soczewki, filtry optyczne i siatki dyfrakcyjne. Stosuje się systemy z torem optycznym aktywnym i pasywnym, w zależności od charakteru zjawisk wpływających na zmianę natężenia promieniowania [43]. Fotodetektory stosowane do detekcji sygnału optycznego powinny charakteryzować się dużą czułością, dużą szybkością odpowiedzi, trwałością i niezawodnością, niewielkim prądem ciemnym, niskimi szumami, małym rozmiarem oraz dopasowaniem do aplikacji kosztem [44]. Układy elektroniczne stosowane są do sterowania źródłem światła oraz zapewniają wstępne wzmocnienie i przetwarzanie sygnału z fotodetektora. Układy sterujące mogą być realizowane w postaci niezależnego układu elektronicznego lub mogą być zarządzane za pomocą komputera wraz z dedykowanym oprogramowaniem umożliwiającym przetwarzanie, wizualizację i archiwizację danych pomiarowych. Układy z zastosowaniem komputera wymagają dodatkowych kart wejścia/wyjścia, ale zaletą ich zastosowania jest możliwość modyfikacji parametrów detekcji. Dodatkowo, można wykorzystać algorytmy z zakresu sztucznej inteligencji do poprawy rozdzielczości i stabilności układów optoelektronicznych za pomocą uczenia sieci większą liczbą wzorców lub stosując bardziej wyrafinowaną konfigurację sieci pomiarowej [43], [45], [46].

3.2. Czujniki fotoniczne ze światłowodem kapilarnym

Światłowody kapilarne są stosowane w wielu technikach pomiarowych. W zależności od ich konstrukcji i technologii wytwarzania mogą pełnić różne funkcje w układzie, począwszy od pobierania i dostarczania próbki, jako elementy optyki, skończywszy na wykorzystaniu ich unikalnych możliwości konstrukcyjnych, związanych także ze współbieżnym i przeciwbieżnym prowadzeniem fali optycznej. Dobrym przykładem są krótkie odcinki szklanej kapilary z pokryciem zewnętrznej powierzchni barwnikiem, które były stosowane jako czujnik amoniaku [47]. Opracowano także czujniki i optrody z powłokami wewnętrznymi do pomiaru absorpcji i fluorescencji gazów [24]. Inny typ czujników kapilarnych wykorzystuje propagację światła ograniczoną na pokryciu ścianki oraz zanikającą spektroskopię absorpcyjną. Pokrycie kapilary może w takim przypadku służyć jako substrat do fizycznej adsorpcji chemicznie czułych powłok lub kowalencyjnego unieruchomienia odczynników (bio) chemicznych w konstrukcji czujników [48], [49].

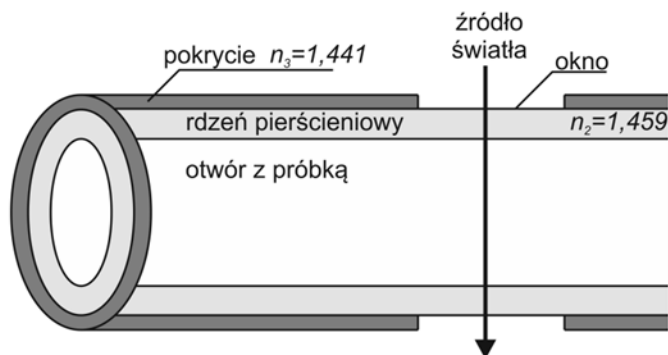
Światłowody kapilarne są wykorzystywane w złożonych układach pomiarowych i zwykle są one zintegrowane z technologią półprzewodnikową. Światłowody te, mogą być częścią miniaturowych laboratoriów analitycznych. W znakomitej większości, otwory kapilarne w tego typu układach tworzy się za pomocą technik litografii oraz trawienia, aczkolwiek w szczególnych przypadkach wykorzystuje się światłowody kapilarne, które mogą pełnić funkcję podzespołów do transportu mikro i nano porcji materii z otoczenia zewnętrznego

do układów typu MOEMS. W czasie transportu w kapilarze optycznej, płyny mogą podlegać np. analizie spektroskopowej, refraktometrycznej, polarymetrycznej itp. [50], [51].

W przypadku kapilar posiadających bardziej złożoną budowę (np. dodatkowe otwory, porowaty płaszcz, refrakcyjne warstwy Bragga, itp.) zbieranie informacji z badanej próbki może następować na wiele sposobów zależnych m.in. od sposobu wprowadzania sygnału nadawczego, odbierania sygnału wyjściowego, propagacji sygnału optycznego w kapilarze oraz z wykorzystaniem różnych zjawisk optycznych np. absorpcji, odbicia i rozpraszania, a także luminescencji. Do najpopularniejszych metod pomiarowych wykorzystujących światłowody kapilarne zaliczyć należy procesy elektroforezy kapilarnej, wiskozymetrii kapilarnej i refraktometrii kapilarnej.

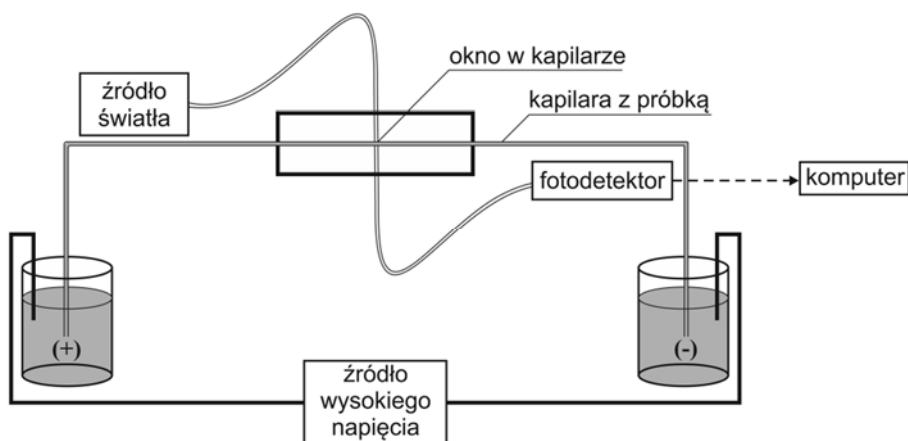
3.2.1. Elektroforeza kapilarna

Elektroforeza jest metodą rozdzielania jonów powiązaną z ich różnicą w prędkości poruszania się w stałym polu elektrycznym o dużym natężeniu. Badania wykonywane w kapilarze (Rys. 3.4) o małej średnicy wewnętrznej ($< 100 \mu\text{m}$) określane są mianem elektroforezy kapilarnej (ang. *Capillary Electrophoresis* – CE) lub wysokosprawnej elektroforezy kapilarnej (ang. *High Performance Capillary Electrophoresis* – HPCE). Metoda ta jest bardzo atrakcyjna dla miniaturyzacji urządzeń, ponieważ przepływ cieczy nie wymaga używania elementów ruchomych, charakteryzuje się szybką odpowiedzią, dobrą selektywnością, dużą czułością, niewielkim kosztem oraz minimalną ilością wytwarzanych odpadów.



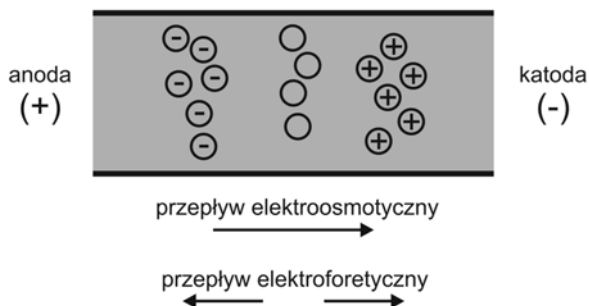
Rys. 3.4. Propagacja sygnału optycznego w kapilarze w elektroforezie kapilarnej

Dodatkowym atutem jest niewielka komplikacja wymaganego oprzyrządowania. System do elektroforezy kapilarnej składa się z dwóch naczyń z elektrolitem (buforem), dwóch elektrod i źródła wysokiego napięcia (rzędu 10–30 kV), detektora, kapilary oraz systemu dozowania próbek. Cały układ kontrolowany jest za pomocą komputera (Rys. 3.5).



Rys. 3.5. Schemat stanowiska do elektroforezy kapilarnej

Pobieranie próbki polega na wprowadzeniu jednego końca kapilary do naczynia z próbką. Typowe objętości badanej próbki wahają się w przedziale 10–100 nL. Następnie, końce kapilary umieszcza się w naczyniach wypełnionych buforem. W momencie przyłożenia wysokiego napięcia do elektrod następuje rozdział składników próbki. Separacja jonów następuje wewnątrz kapilary po przyłożeniu potencjałów do skrajnych końców kapilary, co skutkuje migracją jonów (Rys. 3.6) wynikającą z ich ruchliwości elektroforetycznej.



Rys. 3.6. Schemat wędrówki naładowanych cząstek w polu elektrycznym w metodzie elektroforezy kapilarnej

Kationy przyciągane są przez katodę (-), a aniony przez anodę (+). Parametrami opisującymi zachodzące zjawisko jest stosunek ładunku do masy jonowej, wartość potencjału i wielkości opisujące roztwór elektrolityczny (lepkość, pH i wytrzymałość jonowa). Prędkość elektroforetyczna v_{ef} określona jest wzorem [18]:

$$v_{ef} = \mu_{ef} \cdot E = \left(\frac{q}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \right) \left(\frac{V}{L} \right) \quad (3.2)$$

gdzie:

μ_{ef} – ruchliwość elektroforetyczna,

E – natężenie pola elektrycznego,

q – ładunek cząsteczki,

η – lepkość środowiska,

r – promień cząsteczki,

V – przyłożone napięcie,

L – długość kapilary.

Przepływ cieczy wewnątrz kapilary jest również efektem procesu określanego jako przepływ elektroosmotyczny (ang. *Electroosmotic Flow – EOF*), który polega na przemieszczaniu się całej masy elektrolitu w kierunku jednej z elektrod. Bezpośrednią przyczyną jego powstania jest ładunek elektryczny na ściankach kapilary oraz ładunek jonowej podwójnej warstwy dyfuzyjnej na granicy kapilara-bufor. Prędkość przepływu elektroosmotycznego v_{eo} wywołuje podstawową siłę pompującą składniki wewnątrz kapilary i może być opisana równaniem [18]:

$$v_{eo} = \mu_{eo} \cdot E = \left(\frac{\varepsilon \cdot \zeta}{\eta} \right) \cdot \left(\frac{V}{L} \right) \quad (3.3)$$

gdzie:

μ_{eo} – ruchliwość elektroosmotyczna jonów wchodzących w skład elektrolitu rozdzielającego,

ε – przenikalność elektryczna elektrolitu rozdzielającego,

ζ – wartość potencjału podwójnej warstwy dyfuzyjnej przy ściankach kapilary.

Prędkość transportu jest wypadkową prędkości migracji elektroforetycznej i prędkości przepływu elektroosmotycznego [18]:

$$v = v_{ef} + v_{eo} \quad (3.4)$$

Przepływ elektroosmotyczny zależy od kilku parametrów, głównie od pH i stężenia roztworu, natężenia pola elektrycznego, modyfikacji wewnętrznej powierzchni ścianek kapilary oraz dodatkowych substancji chemicznych

wprowadzanych intencjonalnie do roztworu, np. rozpuszczalników lub związków powierzchniowo czynnych. Do pomiaru charakterystycznych właściwości dla substancji rozdzielanych metodą CE stosuje się montowane u wylotu detektory elektrochemiczne, fluorymetryczne, spektrofotometryczne lub spektrometrię masową [2], [3], [18], [35], [52], [53].

Elektroforeza kapilarna jest podstawową techniką pomiarową w analizie protein, peptydów, związków chiralnych, farmaceutyków, jonów nieorganicznych i DNA [54]. Była to jedna z głównych metod pomiarowych w projekcie „*Human Genome Project*” mającym na celu poznanie sekwencji wszystkich komplementarnych par zasad tworzących ludzki genom [55].

3.2.2. Wiskozymetria kapilarna

Światłowodowy kapilarny są powszechnie stosowane do badania zjawisk lepkości cieczy, która jest miarą tarcia wewnętrznego. Zajmuje się tym wiskozymetria, która jest działem reologii. Pomiar lepkości następuje pod wpływem przepływu laminarnego, w którym płyn nie podlega mieszanii (w odróżnieniu od przepływu turbulentnego). Przesuwanie się cieczy względem siebie napotyka na opór wskutek istnienia przyciągających sił międzycząsteczkowych. Ruch laminarny może zachodzić, jeśli ciecz należy do płynów niutonowskich oraz siły bezwładności przemieszczających się cząsteczek nie przewyższają siły wynikającej z lepkości. Parametr jest określany liczbą Reynoldsa, która nie może przekraczać wartości krytycznej. Podczas pomiaru lepkości konieczne jest utrzymanie stałej temperatury cieczy w kapilarze, ze względu na obniżenie sił oddziaływań międzycząsteczkowych wraz ze wzrostem temperatury, co skutkuje obniżeniem lepkości. Jednostką lepkości jest puaz, a typową wartością dla cieczy jest centypuaz [cP]. Wiskozymetria kapilarna bazuje na równaniu Poiseuille’a, zgodnie z którym objętość cieczy V przepływająca w czasie t przez kapilarę o promieniu r i długości l pod wpływem różnicy ciśnień Δp na końcach kapilary wynosi [56], [57]:

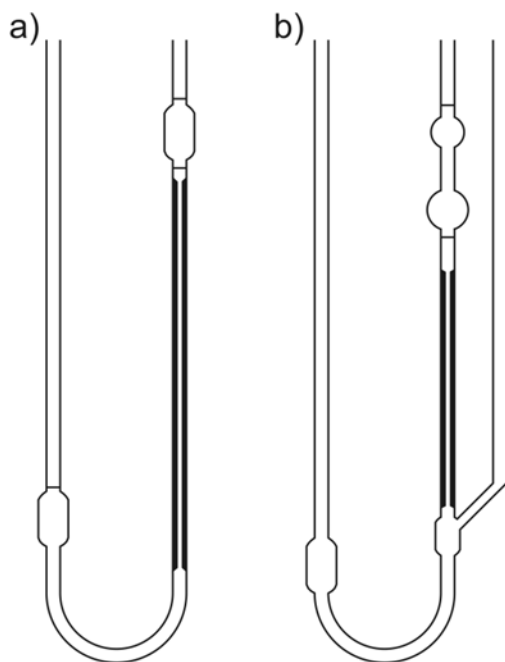
$$V = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad (3.5)$$

gdzie:

η – lepkość cieczy.

Najczęściej stosowana jest metoda porównawcza, w której wyznaczenie lepkości badanej cieczy polega na pomiarze czasów przepływu przez pionową rurkę identycznych objętości: wzorcowej o znanej lepkości oraz badanej próbki. Przykładowymi lepkościomierzami kapilarnymi są lepkościomierz Ostwalda (Rys. 3.7a) oraz lepkościomierz Ubbelohde’a (Rys. 3.7b) [58]. Pomiar polega na napełnieniu wiskozymetru do określonego poziomu. A następnie, podciągnięciu cieczy do poziomu powyżej górnej wartości pomiarowej za pomocą

rukki gumowej wywołującej niewielkie podciśnienie. Po otwarciu końca gumowej rurki, określa się czas, w którym ciecz pod wpływem własnego ciężaru mija kolejne wartości pomiarowe. W wiskozymetrze Ubbelohde'a, na wlocie i wylocie kapilary panuje takie samo ciśnienie i nie zależy ono od ilości cieczy w zbiorniku. Zmienność ciśnienia w wiskozymetrze Ostwalda jest źródłem błędów i wymusza każdorazowe napełnianie przy kolejnym pomiarze [57]–[60].

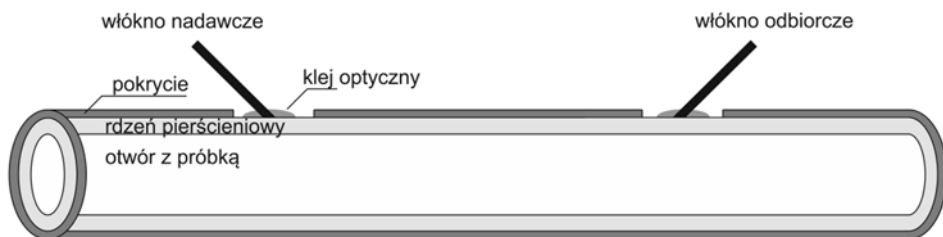


Rys. 3.7. Wiskozymetry kapilarne: a) wiskozymetr Ostwalda, b) wiskozymetr Ubbelohde'a

3.2.3. Refraktometria kapilarna

Refraktometria kapilarna jest metodą pomiarową wykorzystującą współczynniki załamania i dyspersję światła do badania własności fizykochemicznych płynów. Kapilara z badaną cieczą tworzy układ dwóch soczewek związanych ze ścianką kapilary i średnicą zewnętrzną oraz wewnętrzną kapilary. Po oświetleniu kapilary dwiema zbieżnymi wiązkami otrzymuje się prążki zlokalizowane w odległości ogniskowej soczewki kapilarnej i transferowane do płaszczyzny obrazowania. Na płaszczyźnie obrazowania powstaje układ prążków bocznych i głównych. Przy dokładnej znajomości parametrów geometrycznych kapilary (średnica wewnętrzna i zewnętrzna, eliptyczność, osiowość), metoda ta pozwala na wyznaczenie współczynnika załamania światła cieczy wypełniającej kapilarę z klasycznej

zależności na ogniskową kapilarnej soczewki dwuskładnikowej [40]. Refraktometria kapilarna umożliwia wyznaczanie nieznannej refrakcji cieczy o małych objętościach, w tym także cieczy chemicznie nieobojętnych np. kwasów, alkaliów, alkoholi i olejów. Dodatkowo, istnieje możliwość prowadzenia ciągłych pomiarów refrakcji w warunkach zachowania stałego przepływu cieczy [61], [62]. Przykładem czujnika kapilarnego wykorzystującego w metodzie pomiarowej współczynniki załamania światła jest konstrukcja zwana LCW (ang. *Liquid Core Waveguide* – LCW) (Rys. 3.8) [63], która zapewnia dużą czułość w wykrywaniu analitów w małym stężeniu. Związane jest to z przejściem światła bezpośrednio przez całą długość rdzenia kapilary (nawet kilka metrów) wypełnionego roztworem [64], [65].



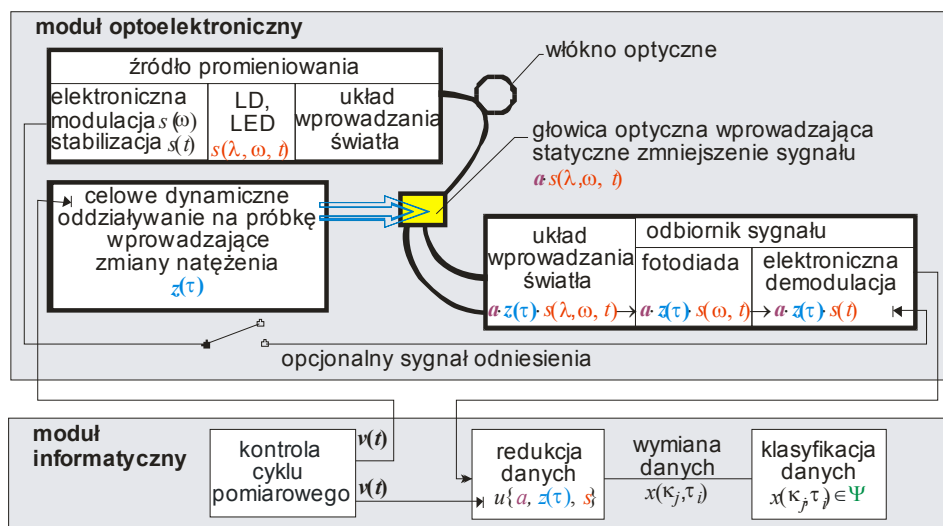
Rys. 3.8. Konstrukcja kapilarnego czujnika współczynnika załamania światła cieczy [17]

3.3. Wieloparametryczny czujnik optoelektroniczny

W odróżnieniu od przedstawionych w poprzednim rozdziale układów wykorzystujących kapilary do badania cieczy, w opracowanych konstrukcjach czujnika optoelektronicznego stosuje się przetwarzanie wieloparametryczne. Analiza taka polega na pozyskaniu informacji z badanej próbki cieczy poddanej zewnętrznemu wymuszeniu podczas cyklu pomiarowego. W takich rozwiązaniach kapilara pracuje jako podzespół fotoniczny. Wymuszenie, polegające na lokalnym podgrzaniu próbki cieczy do temperatury wrzenia w celu uzyskania bąbla par własnych, powoduje przełączanie sygnału optycznego na soczewkach cieczowych tworzących się na końcach słupów cieczy [14], [66].

Stanowisko pomiarowe do wieloparametrycznego badania cieczy składa się z modułów informatycznego i optoelektronicznego (Rys. 3.9). Część informatyczną stanowi komputer PC z systemem operacyjnym Windows oraz blokiem służącym do akwizycji i sterowania. W tym celu zastosowano system firmy Measurement Computing Corporation (urządzenie Daq 3000 wraz z oprogramowaniem DasyLab), który zapewnia obsługę wejść i wyjść [67]. Do akwizycji sygnałów optycznych pochodzących z odbiorników (tj. mierników temperatury i optoelektronicznych interfejsów pomiarowych) wykorzystywane są wejścia

analogowe. Wyjścia analogowe wykorzystano do sterowania oddziaływaniem mikrogrzejnika na badaną próbkę podczas trwania cyklu pomiarowego. Do tego celu zastosowano programowalny zasilacz HM8143 firmy Rohde&Schwarz [68], posiadający funkcję umożliwiającą sterowanie wyjściami zasilającymi za pomocą wejść analogowych. Rozwiązanie to zapewnia możliwość generacji sygnału zasilającego o praktycznie dowolnym przebiegu w funkcji czasu.



Rys. 3.9. Schemat blokowy wieloparametryczny czujnika optoelektronicznego [70]

Moduł optoelektroniczny składa się z generatora modulowanego sygnału optycznego, interfejsu optoelektronicznego do detekcji i demodulacji sygnału oraz głowicy pomiarowej zbudowanej z podstawy (łoża), do którego mocowane są podzespoły optyczne i mikrogrzejnik.

Proponowana metoda polega na umieszczeniu w głowicy pomiarowej badanej próbki w wymiennej kapilarze w tej samej płaszczyźnie, co sygnał nadawczy (źródło światła lub sygnał doprowadzony światłowodem) i światłowód odbiorczy. Następnie, próbka jest oświetlana i dochodzi do detekcji sygnału odbiorczego. Sygnał optyczny podlega przełączaniu pod wpływem lokalnego ogrzewania próbki cieczy. Temperatura rośnie w miejscu ogrzewania do wartości wrzenia, co powoduje powstanie bąbla par własnych z cieczy umieszczonej w kapilarze. Lokalne przejście z fazy ciekłej do fazy gazowej powoduje przełączanie sygnału optycznego lub zmianę warunków odbicia. Jednocześnie, w momencie zarejestrowania powstania bąbla, ogrzewanie jest wyłączane i badana próbka powraca do temperatury wyjściowej.

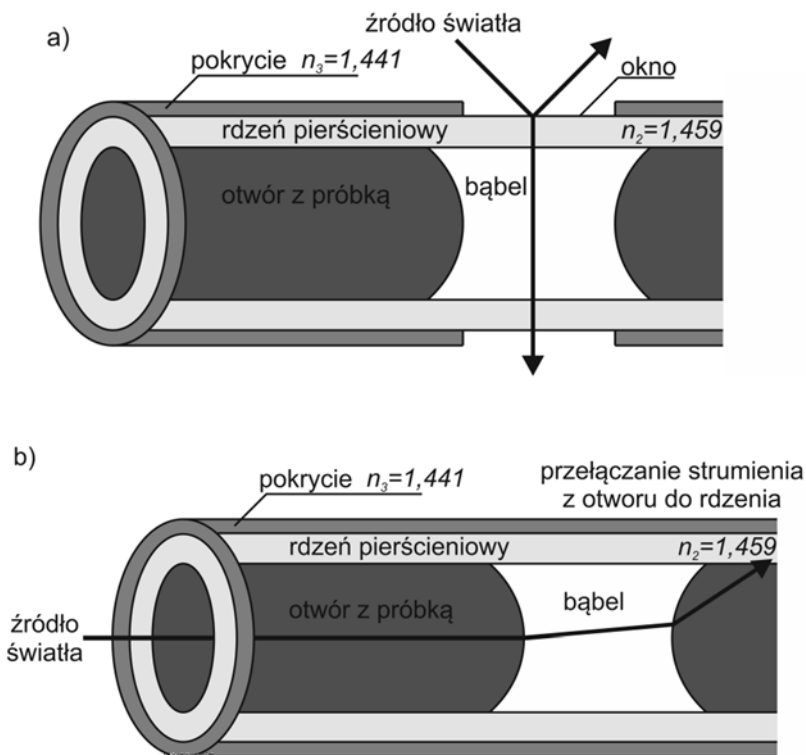
Monitorowany zanik lub istnienie bąbla zależy od wielu parametrów i zjawisk termodynamicznych panujących w kapilarze. Główny wpływ

na zachowanie próbki cieczy mają relacje ciśnienia prężności par własnych do ciśnienia zewnętrznego, energia dostarczona do układu, temperatura wrzenia, ciepło parowania, objętość próbki, średnica kapilary, sposób pozycjonowania cieczy w kapilarze oraz lepkość i napięcie powierzchniowe cieczy [69].

Stosowane są dwa podstawowe układy pracy zależne od sposobu przełączania sygnału optycznego w głowicy. Pierwszy z nich umożliwia odbieranie sygnału odbitego i rozproszonego² w kapilarze (Rys. 3.10a), gdy sygnał optyczny jest wprowadzany pod określonym kątem do kapilary. Technika odbiciowo-rozproszeniowa może być stosowana dla wszystkich rodzajów cieczy, choć zwykle używana jest dla płynów nieprzezroczystych lub półprzezroczystych. Drugie rozwiązanie to układ transmisyjny, w którym światło ze źródła prowadzone jest w cieczy umieszczonej w kapilarze (Rys. 3.10b), zaś rejestracja sygnału może odbywać się na wiele sposobów, zwykle w okolicy miejsca lokalnego ogrzewania próbki cieczy. W takim układzie najczęściej badane są próbki przezroczyste, ewentualnie półprzezroczyste.

Ważnym warunkiem dokładności pomiaru jest zapewnienie odpowiedniego poziomu sygnału użytecznego w stosunku do poziomu szumów. W związku z tym, konieczne jest ograniczenie wpływów zewnętrznych w trakcie cyklu pomiarowego. Konfiguracja w układzie transmisyjnym zapewnia stosunkowo dobre zabezpieczenie przed promieniowaniem z otoczenia, ze względu na przełączenie wiązki promieniowania pomiędzy otworem a ścianą kapilary. W układzie odbiciowo-rozproszeniowym konieczne jest zastosowanie dodatkowej izolacji od sygnałów z zewnątrz. W tym celu układ może zostać zamknięty w obudowie o odpowiedniej konstrukcji lub konieczne jest użycie rozwiązań do modulacji i demodulacji sygnału.

² Składowa rozproszeniowa jest dominująca w świetle przechodzącym przez kapilarę.



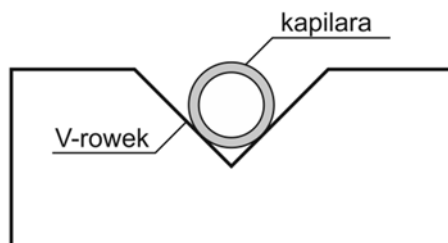
Rys. 3.10. Przełączanie sygnału optycznego w głowicy: a) w kapilarze pracującej jako podzespół optyczny, b) w kapilarze pracującej jako podzespół światłowodowy

3.3.1. Konstrukcje łoża głowicy pomiarowej

Podstawowym elementem stanowiska do klasyfikacji właściwości cieczy jest łoże głowicy pomiarowej, które pozwala na stosowanie jednorazowych, krótkich odcinków kapilar światłowodowych. Jednocześnie, konstrukcja łoża umożliwia:

- doprowadzenie sygnału optycznego do próbki cieczy;
- pozycjonowanie podzespołów detekcyjnych;
- precyzyjne mocowanie mikrogrzejnika;
- precyzyjne pozycjonowanie wymiennej kapilary względem powierzchni grzejnej oraz czoł światłowodów nadawczych i odbiorczych.

Do wykonania łoża głowicy zwykle były wykorzystywane bloki o przekroju kołowym ze stali magnetycznej o średnicy 60 mm. Metodą frezowania wykonano w blokach wyprofilowany otwór do mocowania mikrogrzejnika, a także V-rowki pozwalające na powtarzalne umieszczanie w nich kapilary oraz włókien światłowodowych (Rys. 3.11). Wzajemne rozmieszczenie elementów na łożu głowicy zależne jest od planowanego układu pracy czujnika.

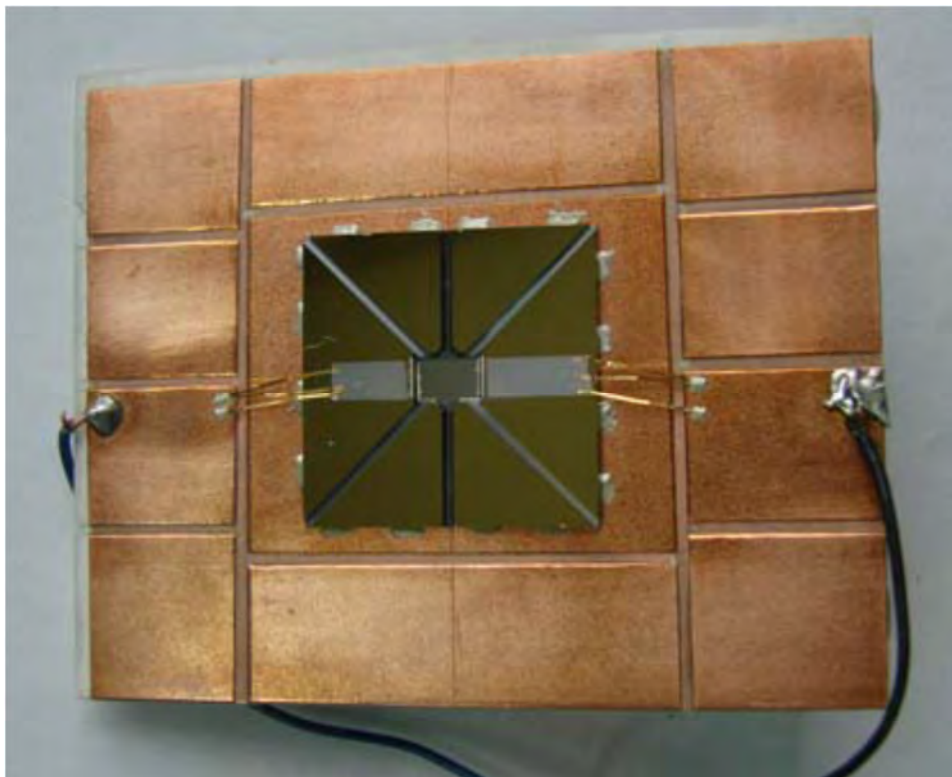


Rys. 3.11. Schemat przekroju otworu w kształcie V-rowka wykonanego w łożu głowicy pomiarowej z umieszczoną kapilarą

Podjęmowano również próby zbudowania głowic pomiarowych na bazie płytek z monokrystalicznego krzemu, w których otwory na światłowody i kapilarę wykonano w procesie trawienia krzemu (Rys. 3.12). Wykorzystanie technologii trawienia krzemu w roztworach KOH lub TMAH pozwala na uzyskanie precyzyjnych kształtów o odpowiedniej tolerancji mechanicznej [71], [72], w tym również takich, które umożliwiają bardzo precyzyjne mocowanie zewnętrznych podzespołów [73]. Dodatkową zaletą tego rozwiązania jest możliwość integracji z technologią krzemową, która pozwala na wykonanie bezpośrednio w podłożu głowicy pomiarowej rezystora grzejnego oraz elementów optoelektronicznych (źródło światła, fotodetektor, mikrozwierciadła) i mikroelektronicznych (czujnik temperatury, układ wzmacniająco-odczytowy). Głowica wykonana z krzemu zapewniała dużą dokładność i powtarzalność wyników w cyklach pomiarowych, aczkolwiek jej wykonanie było bardziej czasochłonne od głowicy stalowej, a jej koszt był wielokrotnie większy. Ponadto, głowica krzemowa nie zapewnia tak dużej wytrzymałości mechanicznej, co może być szczególnie istotne w przypadku przeprowadzania pomiarów w warunkach polowych [74], [75].

Stosowanie wymiennej kapilary jest bardzo praktyczne przy wykonywaniu pomiarów wielu próbek, w odróżnieniu od kapilar niewymiennych, w których proces mycia i suszenia jest kłopotliwy i czasochłonny. Wadą tego rozwiązania jest czasochłonność związana z każdorazowym justowaniem kapilary w celu zachowania precyzyjnej odległości od włókien po wymianie kapilary z badaną próbką. Rozwiązanie tego problemu wymaga mocowania światłowodów na stałe do głowicy pomiarowej przy użyciu metalowych mikrouchwytów, natomiast

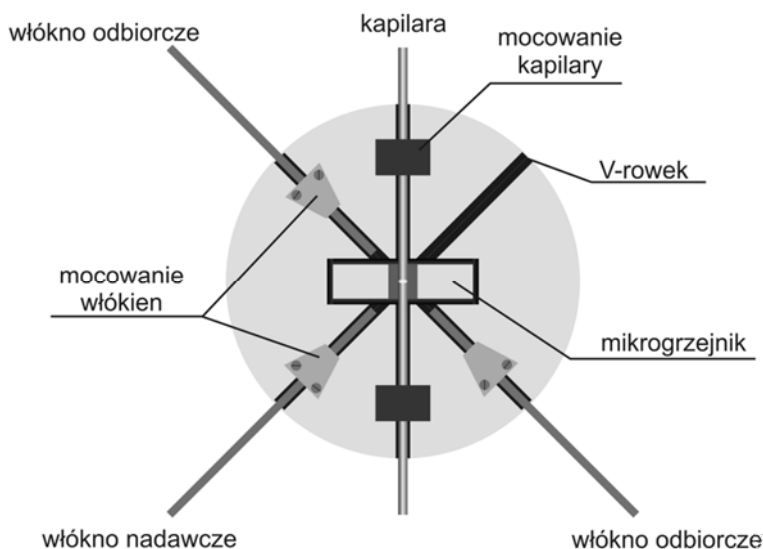
kapilara blokowana jest na czas pomiaru za pomocą podzespołów magnetycznych. Taka konstrukcja pozwala na przeprowadzanie powtarzalnej serii badań wykonywanych w tych samych warunkach pomiarowych oraz przeciwdziała wprowadzaniu sygnałów pasożytniczych.



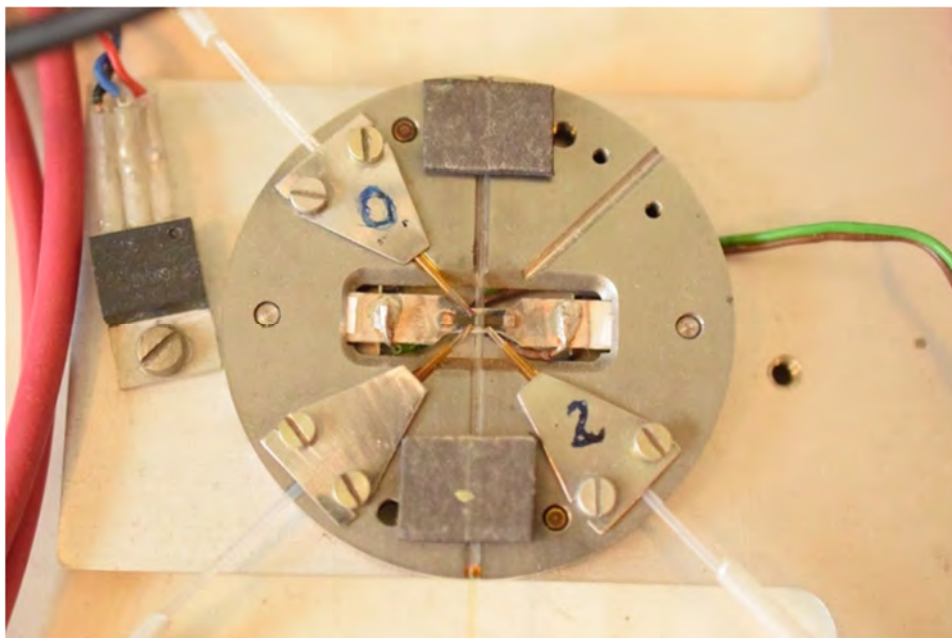
Rys. 3.12. Łoże głowicy pomiarowej wykonane w podłożu krzemowym [75]

Głowica umożliwiająca pracę w układzie odbiciowo-rozproszeniowym (Rys. 3.13) zawiera V-rowki do pozycjonowania światłowodu nadawczego oraz dwóch włókien odbiorczych: dla sygnału rozproszenia oraz sygnału odbitego. Otwór wykonany przez środek łoża głowicy jest przeznaczony dla wymiennej kapilary zawierającej badaną ciecz. W centralnej części łoża wykonano otwór od spodniej strony z miejscem mocowania mikrogrzejnika. Kapilara oświetlana jest z boku poprzez włókno nadawcze, zaś sygnały rozproszony i odbity transmitowane są przez włókna odbiorcze (Rys. 3.14–3.15). Sygnał rozproszony, przenoszony przez włókno znajdujące się po przeciwnej stronie kapilary w stosunku do światłowodu nadawczego, wykorzystywany jest do pomiaru parametrów badanej cieczy, a jego moc zależy m.in. od stanu i parametrów

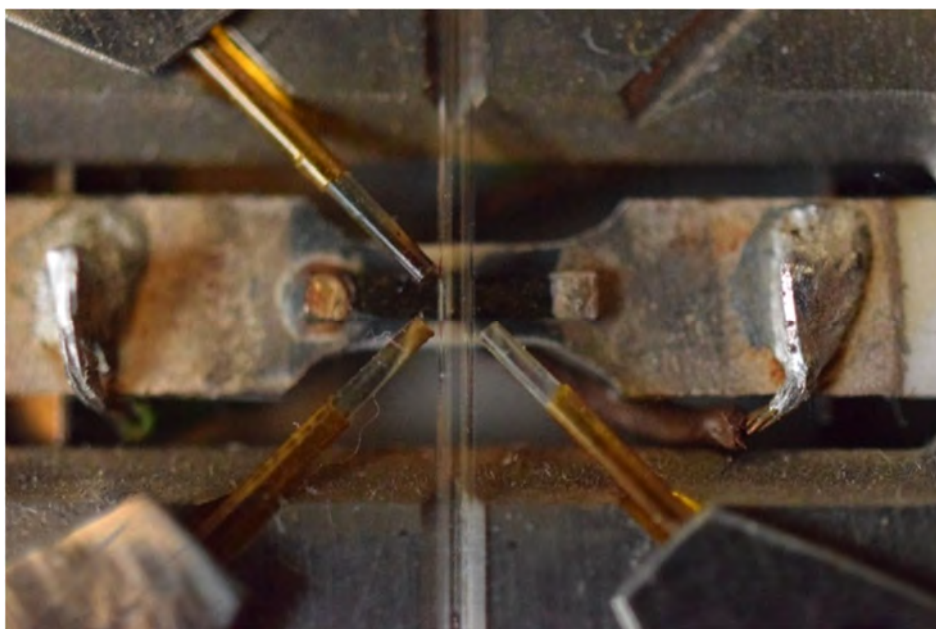
badanej próbki. W tym układzie można stosować jednostronne zamknięcie kapilary w celu zapewnienia swobodnego ruchu cieczy w trakcie cyklu pomiarowego, co jednocześnie nie powoduje wypływania cieczy. Sygnał odbity od ściany kapilary z cieczą jest transmitowany przez światłowód znajdujący się po tej samej stronie co włókno nadawcze i może być wykorzystany również do kontroli położenia kapilary. Sygnał detekcji bąbla par własnych można uzyskiwać od zewnętrznej bądź wewnętrznej strony kapilary. Należy przy tym uwzględnić fakt, że jego pozycja może ulegać zmianie w obszarze lokalnego grzania, co związane jest z rozrzutem rzeczywistych wymiarów kapilary w jej nominalnym przedziale tolerancji. Ponadto, wykrywanie bąbla od zewnętrznej strony kapilary jest dodatkowo narażone na niedokładność wynikającą ze stopnia jej czystości. W związku z tym za optymalną uznano metodę detekcji od jej wewnętrznej strony.



Rys. 3.13. Schemat łoża głowicy pomiarowej w układzie odbiciowo-rozproszeniowym

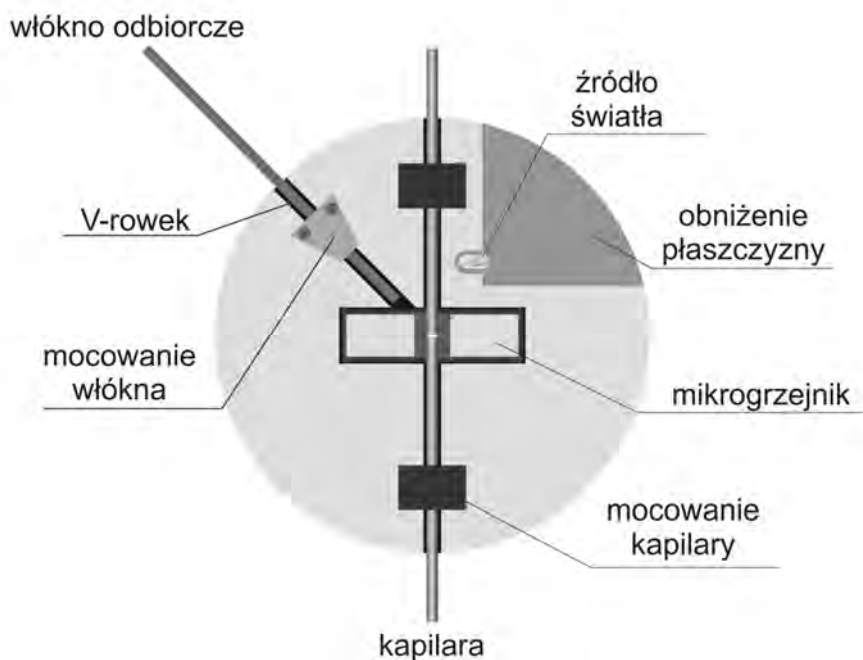


Rys. 3.14. Łoże głowicy pomiarowej w układzie odbiciowo-rozprosczeniowym z zamocowanymi światłowodami nadawczym i odbiorczymi

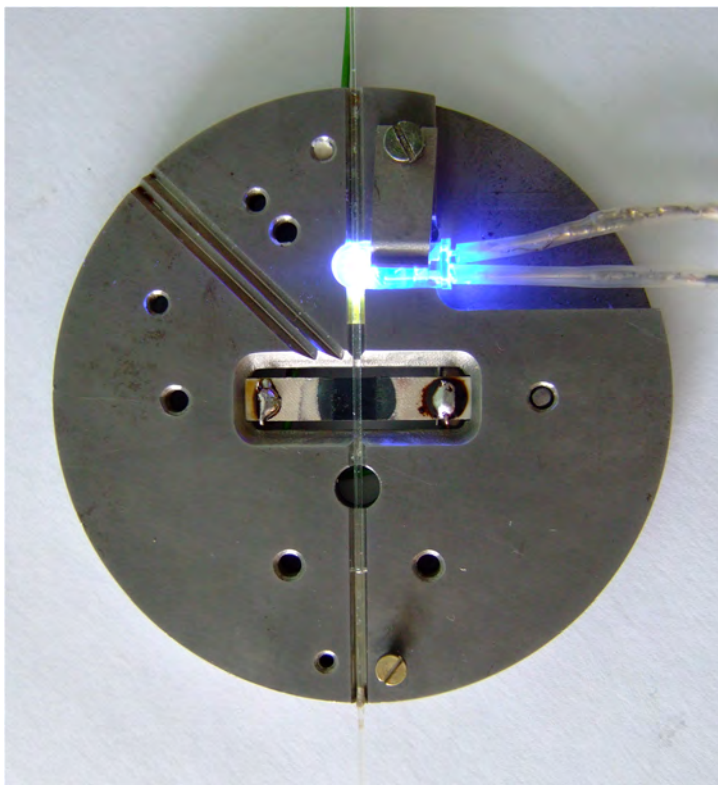


Rys. 3.15. Pomiarowy układ odbiciowo-rozprosczeniowy zawierający światłowody nadawczy i odbiorcze wraz z kapilarą oraz mikrogrzejnikiem

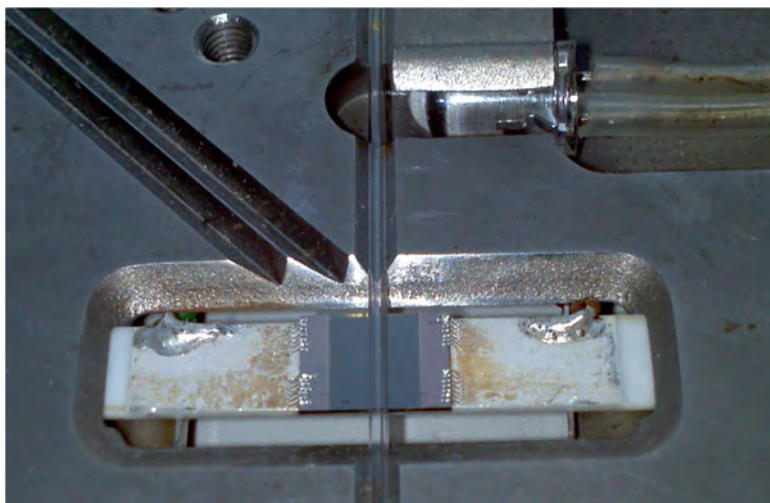
Optyczne sygnały nadawczo-odbiorcze w głowicy pracującej w układzie transmisyjnym są ułożone w taki sposób, aby światło mogło przechodzić wzdłuż rdzenia wypełnionego badaną cieczą. Po napotykananiu bąbla par własnych wytworzonego wskutek lokalnego ogrzewania, dochodzi do przełączenia sygnału optycznego (Rys. 3.16). Łoże głowicy umożliwia, tak jak we wcześniejszym układzie, właściwe pozycjonowanie kapilary optycznej, mocowanie światłowodów oraz mikrogrzejnika. W układach transmisyjnych istnieje również możliwość mocowania źródła światła bezpośrednio na łożu głowicy (Rys. 3.17–3.18).



Rys. 3.16. Schemat głowicy pomiarowej w układzie transmisyjnym

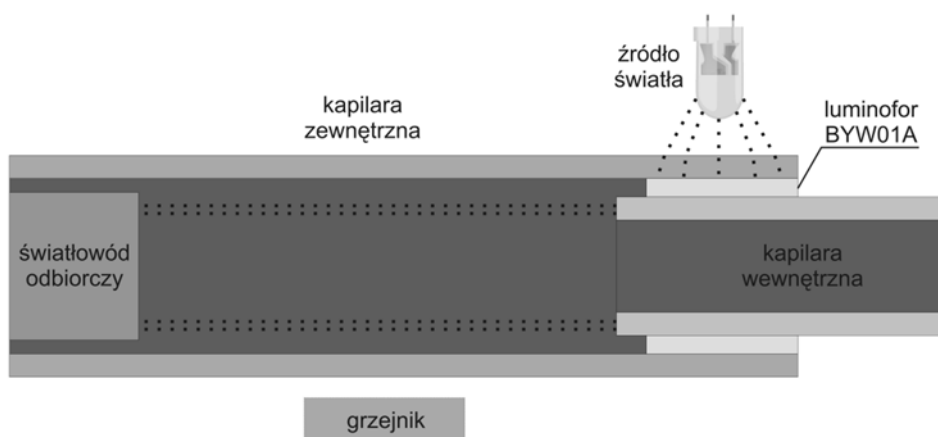


Rys. 3.17. Głowica pomiarowa w układzie transmisyjnym

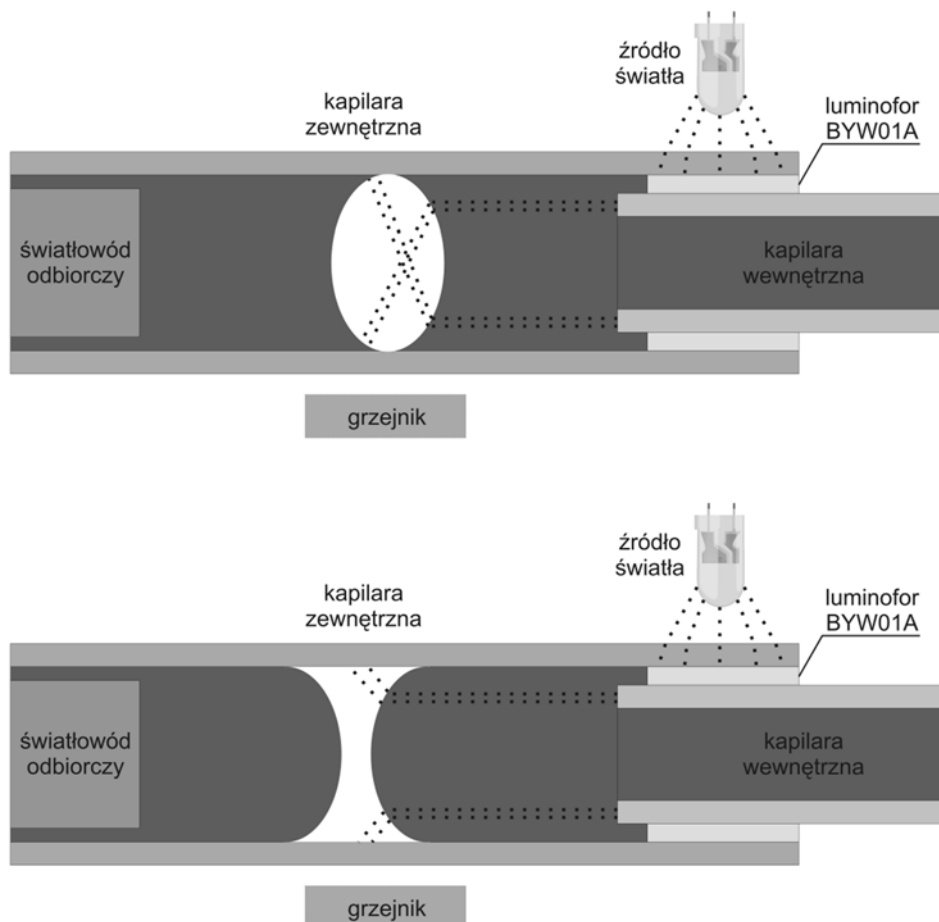


Rys. 3.18. Pomiarowy układ transmisyjny z diodą elektroluminescencyjną, kapilarą, mikrogrzejnikiem i otworami do mocowania światłowodów odbiorczych

Do badania właściwości cieczy w układzie z głowicą pomiarową pracującą w układzie transmisyjnym można zastosować optrodę przygotowaną z dwóch kapilar połączonych warstwą przetwornika optycznego (Rys. 3.19). Pobudzone cząstki fotoluminoforu można traktować jako punktowe źródła sygnału optycznego o zmienionej barwie. Sygnał ten jest sprzęgany do ścianki wewnętrznej kapilary, która wypromieniowuje go przez czoło wprost do badanej próbki cieczy. Przełączanie sygnału następuje w momencie pojawienia się bąbla par własnych, ponieważ granica fazy ciekłej i gazowej tworzy soczewkę o kształcie zależnym od badanej cieczy (Rys. 3.20). Sygnał optyczny propagowany w objętości cieczy zostaje załamany na soczewce i wprowadzony do ścian kapilary zewnętrznej. Całość sygnału zostaje wypromieniowana z optrody przez czoło kapilary zewnętrznej, a sygnał przestaje być doprowadzany do włókna odbiorczego. Na charakterystyce wyjściowej można zaobserwować wyraźną zmianę poziomu sygnału odbieranego przez detektor. Po wyłączeniu ogrzewania, powstały bąbel zmniejsza się wraz ze spadkiem temperatury. Jeżeli ciśnienie pary bąbla jest mniejsze niż suma ciśnienia atmosferycznego i ciśnienia wynikającego z napięcia powierzchniowego, to jest on wchłaniany przez ciecz. Następuje ponowna transmisja sygnału do detektora, a sygnał wraca do poziomu pierwotnego.



Rys. 3.19. Schemat optrody do pomiaru właściwości biopaliw pracującej w układzie transmisyjnym



Rys. 3.20. Schemat przełączania sygnału na soczewce z bąblą par własnych cieczy w optrodzie umieszczonej w głowicy pomiarowej pracującej w układzie transmisyjnym

W prowadzonych badaniach wykorzystywano luminofor BYW01A firmy Phosphortech, szklane kapilary optyczne wykonane w Katedrze Promieniowania Optycznego Politechniki Białostockiej oraz komercyjne kapilary np. Polymicro TSP850700 o średnicy zewnętrznej około $850\text{ }\mu\text{m}$ i średnicy wewnętrznej $700\text{ }\mu\text{m}$, ich długość wynosiła 75 mm ; kapilary szklane VitroCom CV7087Q o średnicy zewnętrznej około $870\text{ }\mu\text{m}$, średnicy wewnętrznej $700\text{ }\mu\text{m}$ i długości 100 mm .

4. Podzespoły wieloparametrycznego stanowiska do badania właściwości cieczy

W ramach prowadzonych wieloletnich prac badawczych, zaprojektowano i wykonano różne konstrukcje specjalistycznych podzespołów do wieloparametrycznego stanowiska badania cieczy, w tym:

- różne rodzaje mikrogrzejników do lokalnego ogrzewania cieczy,
- interfejsy optoelektroniczne,
- dwuzakresowe detektory promieniowania.

4.1. Przyrządy do lokalnego ogrzewania cieczy

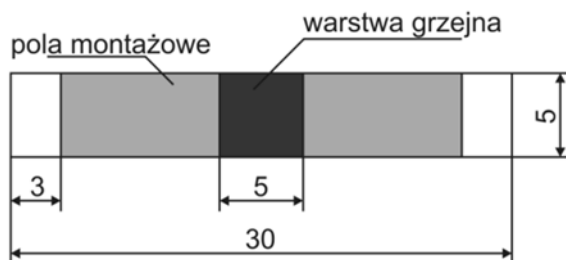
W ostatnich latach liczba zastosowań mikrogrzejników rezystancyjnych wykonywanych w technologii MEMS znacząco wzrosła ze względu na ich kluczową rolę w aplikacjach czujnikowych. Umożliwiają one lokalne podgrzewanie próbki cieczy lub gazu, a ich głównymi zaletami są niski pobór mocy oraz krótki czas odpowiedzi. Mikrosystemy wykorzystujące rezystory do ogrzewania badanych próbek budowane są najczęściej na podłożu krzemowym z warstwą SiO_2 lub Si_3N_4 [76]–[79], co wynika z powszechnego zastosowania tych warstw dielektrycznych w technologii półprzewodnikowej. Coraz częściej wykorzystuje się materiały podłożowe, które mają lepsze parametry termiczne od krzemu, jak np. węglik krzemu [80], diament [81] lub takie, które są atrakcyjne dla specjalistycznych zastosowań np. materiały elastyczne lub biokompatybilne [82]. Grzejnik oporowy może być wykonany z różnego rodzaju warstw np. polikrzemu [83]–[86], platyny [79], [87]–[89], platyny z tytanem lub tantalem [78], [90], azotku tytanu [76], niklu [77], borku hafnu [91], [92], srebra [82], domieszkowanego węglika krzemu [93] lub węglika krzemu z wolframem [80].

Rezystor oporowy do lokalnego ogrzewania próbki cieczy powinien dostarczać wystarczającą ilość energii podczas pomiaru, aby badana próbka mogła przejść z fazy ciekłej do gazowej. Niektóre roztwory mogą mieć na tyle wysokie temperatury wrzenia (np. olej napędowy 150–300°C [94]–[96]), że typowe komercyjne rozwiązania elektroniczne mogą być niewystarczające. Dla struktur wykonywanych ze specjalnego drutu rezystywnego, stworzonego z myślą o technice grzewczej, takie wartości temperatur nie stanowią najmniejszego problemu. Jednak dużą trudnością jest zapewnienie stałej i powtarzalnej odległości pomiędzy powierzchnią mikrogrzejnika a kapilarą. Z tego powodu lepszym rozwiązaniem wydają się być konstrukcje planarne. Wymagana gęstość mocy wynosząca ok. 0,4 W/mm², a także optymalny zakres rezystancji z przedziału 10–50 Ω [94], [95], [97] powodują, że większość powszechnie dostępnych konstrukcji hybrydowych (np. Vishay Current Sensing Bondable Chip Resistors typu S.C., Vishay High Power Thin Film Wraparound

Chip Resistor w obudowie 2512) nie może być wykorzystana w budowie opisywanego stanowiska pomiarowego [98], [99].

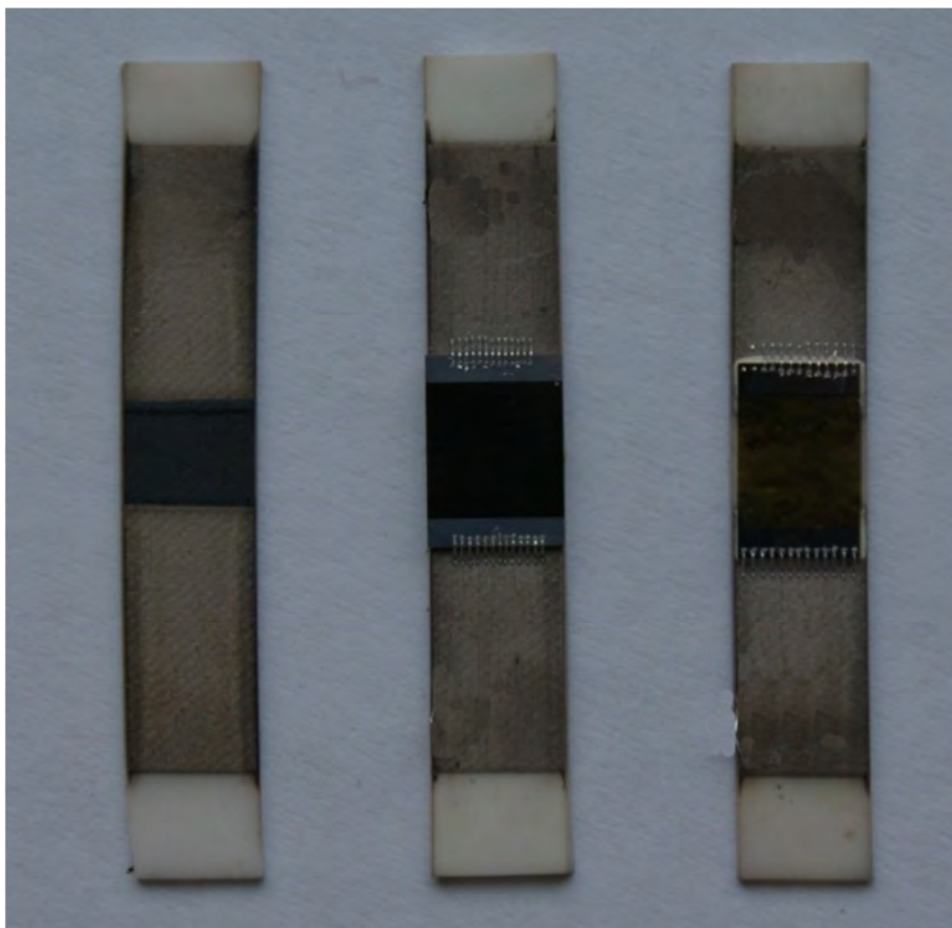
Pierwsze prace badawcze były przeprowadzane przy wykorzystaniu mikrogrzejnika wykonanego w technice grubowarstwowej [13], [14], [100], [101]. Typowym podłożem o wymiarach $30\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ była ceramika alundowa o grubości $635\text{ }\mu\text{m}$ lub ceramika cyrkonowa o grubości $200\text{ }\mu\text{m}$. Do budowy warstwy grzejnej użyto pasty rezystywnej R-312-A ($R_{\square} = 100\text{ }\Omega/\square$) firmy ESL ElectroScience nałożonej bezpośrednio na podłożu ceramicznym, przy czym pole czynne grzejników wynosiło: a) $2,5 \times 4\text{ mm}^2$, b) $4 \times 4\text{ mm}^2$. Pola montażowe zostały wykonane z pasty przewodzącej R-310-A ($R_{\square} = 1\text{ }\Omega/\square$) firmy ESL ElectroScience, która umożliwia dołączenie przewodów za pomocą techniki lutowania. Grzejnik rezystywny mógł pracować powtarzalnie w 20-sekundowych cyklach pomiarowych, gdy jego temperatura nie przekraczała 200°C . Również zmiany rezystancji były nieznaczne i wynosiły około $1,5\text{ }\Omega$ w temperaturze z przedziału $30\text{--}200^{\circ}\text{C}$ (rezystancja początkowa grzejnika była równa $31,4\text{ }\Omega$). Napięcie zasilające grzejnik zostało ustalone na $12,5\text{ V}$, co pozwalało uzyskać około 5 W mocy rozproszonej (dla zmierzonej rezystancji początkowej). Po 30 sekundach grzania temperatura pasty rezystywnej osiągała 300°C , a rozkład temperatur na jej powierzchni był niejednorodny, co często prowadziło do pęknięcia warstwy rezystywnej w jej środkowej części. Konieczność zastosowania wyższych temperatur przy zachowaniu powtarzalności warunków pomiarowych wymuszała opracowanie specjalnych konstrukcji grzejnika przy wykorzystaniu innych warstw grzejnych oraz materiałów podłożowych [66].

Rozbudowa stanowiska do wieloparametrycznej klasyfikacji właściwości olejów napędowych, mających znacznie wyższe temperatury wrzenia niż ciecze biologiczne, wymagała opracowania i przetestowania specjalnych konstrukcji grzejnika. W tym celu przygotowano trzy różne wersje mikrogrzejników: grubowarstwowy, cienkowarstwowy i objętościowy, każdy z powierzchnią grzejną o wymiarach $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ nałożoną lub zamontowaną na standardowym podłożu ceramicznym (Rys. 4.1).



Rys. 4.1. Schemat struktury mikrogrzejnika (wymiarów podane w mm)

Przyrządy różniły się od siebie technologią wytwarzania elementu grzejnego oraz grubością warstwy aktywnej. W mikrogrzejniku grubowarstwowym częścią grzejną była warstwa rezystywna wykonana przy użyciu technik grubowarstwowych (nakładanie past przewodzących i rezystywnych) – sitodruku. Do wytworzenia przyrządu cienkowarstwowego zastosowano proces osadzania cienkich warstw metodami naporowywania próżniowego oraz rozpylania magnetronowego. Techniki te umożliwiają wytwarzanie różnego rodzaju metalizacji o bardzo precyzyjnie kontrolowanych grubościach oraz dużej jednorodności. W mikrogrzejniku objętościowym wykorzystany został wysoko domieszkowany monokryształ węgla krzemu, który był obszarem grzejnym w całej swojej objętości (Rys. 4.2).



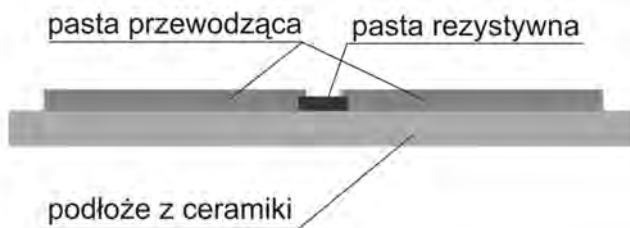
Rys. 4.2. Opracowane rezystory planarne do zastosowania w układzie pomiarowym w celu lokalnego ogrzewania cieczy umieszczonej w kapilarze: (od lewej) grubowarstwowo, cienkowarstwowo, objętościowy [98]

Charakteryzację mikrogrzejników przeprowadzono przy wykorzystaniu układu akwizycji, rezystora odniesienia, zasilacza laboratoryjnego oraz kamery termowizyjnej FlexCam® Fluke Ti35 umożliwiającej pomiar temperatury w zakresie od -20°C do 350°C z dokładnością $<0,1^{\circ}\text{C}$. Pomiar rozkładu temperatury i mocy wykonano w funkcji czasu oraz napięcia na rezystorze.

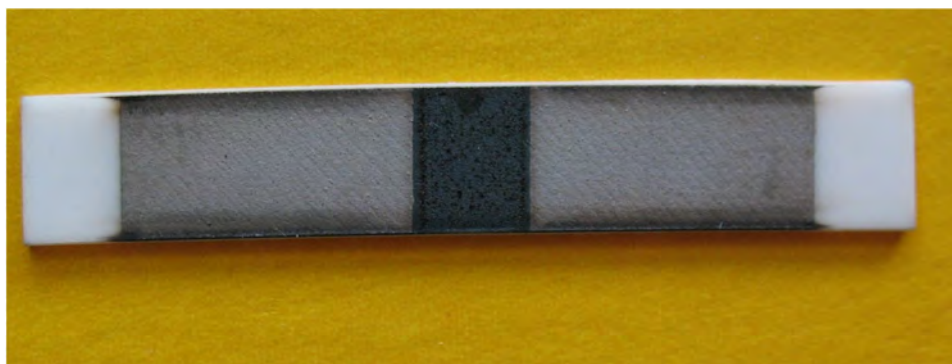
W celu zrozumienia zjawisk i mechanizmów transportu energii podczas lokalnego ogrzewania próbki cieczy, równoległe z pracami technologicznymi, opracowywano trójwymiarowe modele układu mikrogrzejnik-kapilara dla poszczególnych odmian mikrogrzejników. Pomimo niewielkiej liczby podzespołów, układ ten jest dość skomplikowany do przeprowadzenia analizy termicznej. Jest to spowodowane małymi rozmiarami, wysoką temperaturą pracy, zmiennością parametrów poszczególnych warstw w funkcji temperatury oraz koniecznością uwzględnienia wymiany ciepła z otoczeniem na drodze radiacji i konwekcji. Model taki został opracowany w zintegrowanym środowisku programistycznym CoventorWare®, dedykowanym do modelowania mikro- i nanostruktur oraz symulacji elektrycznych, mechanicznych, termicznych, elektrostatycznych, piezoelektrycznych, mikrofluidycznych oraz ich kombinacji np. termomechanicznych. Pierwsze modele uproszczono w taki sposób, że element grzejny miał oddawać moc z całej swojej objętości [98], [99], [102]. Kolejne modele zostały rozbudowane i były bardziej zbliżone do warunków rzeczywistych, np. wydzielanie ciepła wymuszano poprzez przepływ prądu o zadanym natężeniu.

4.1.1. Mikrogrzejnik grubowarstwowy

Grzejniki grubowarstwowe przygotowano według opracowanej wcześniej procedury technologicznej [69], [103]. Gotowe przyrządy wytworzono techniką grubowarstwową za pomocą nakładania pasty rezystywnej pełniącej rolę warstwy grzejnej na powierzchni $7\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ (Rys. 4.3). Środkowa część aktywna miała wymiary $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ oraz przewidziano połączenie elektryczne do pól montażowych o wymiarach $1\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ przy dwóch krawędziach warstwy. Pasta przewodząca została nałożona po obu stronach obszaru roboczego, tworząc połączenie elektryczne z pastą rezystywną. W ten sposób utworzono pola montażowe do łączenia struktury z przewodami elektrycznymi za pomocą techniki lutowania (Rys. 4.4).

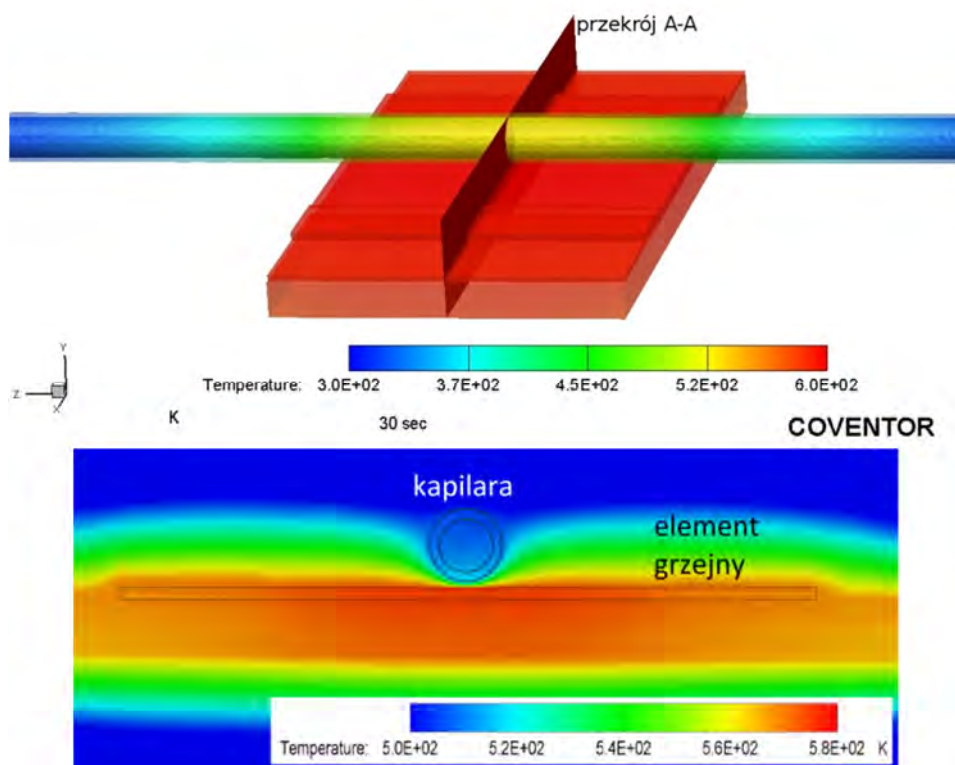


Rys. 4.3. Schemat przekroju grzejnika grubowarstwowego



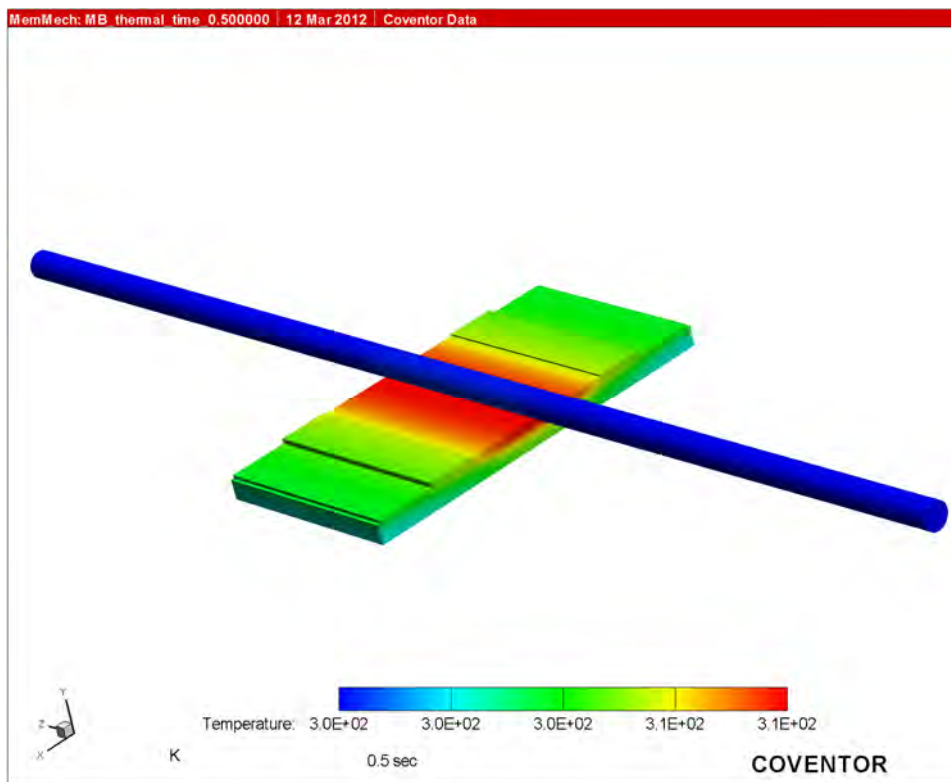
Rys. 4.4. Wykonany mikrogrzejnik grubowarstwow na podłożu z ceramiki alundowej

Równolegle, przygotowano model konstrukcji takiego przyrządu w środowisku CoventorWare® w celu wyjaśnienia zjawisk, które mogły prowadzić do pęknięcia warstwy rezystywnej w trakcie grzania. Model grzejnika grubowarstwowego zawierał warstwę pasty rezystywnej, aluminiowe elektrody oraz podłoże ceramiczne. Kapilara optyczna wraz z cieczą została zamodelowana wykorzystując materiały: szkło i wodę, których parametry były dostępne w bazie materiałów pakietu CoventorWare®. Źródło ciepła zamodelowano zarówno poprzez wymuszenie odpowiedniego napięcia elektrycznego na elektrodach, jak i poprzez ustalenie stałej mocy wydzielanej w warstwie pasty rezystywnej bezpośrednio pod kapilarą (Rys. 4.5). Porównano uzyskane wyniki symulacji, które wykazały, że różnice modelowania obu sposobów dostarczania ciepła do cieczy w kapilarze są nieznaczne. Rozkład temperatury w funkcji czasu w kapilarze dla obu modeli był bardzo zbliżony, a wybór sposobu rozpraszania mocy nie miał istotnego znaczenia dla modelowanego układu.



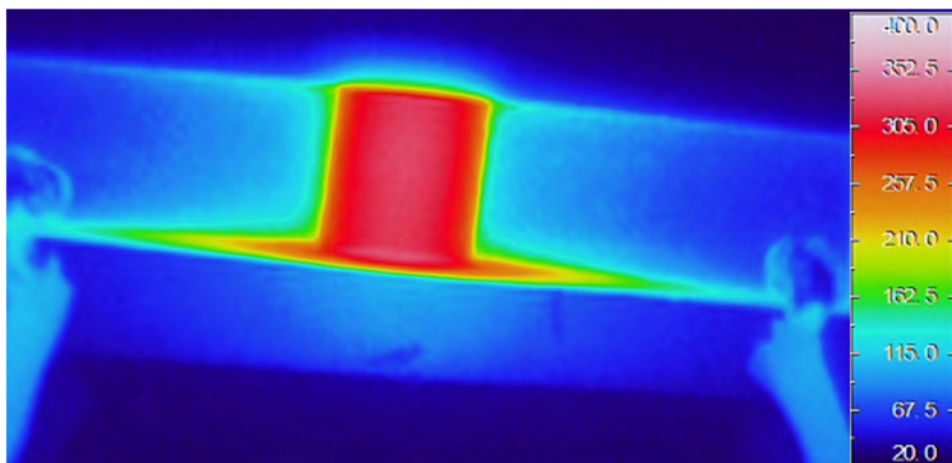
Rys. 4.5. Wynik obliczeń rozkładu temperatury po 30 sekundach grzania dla mocy równej 5 W w układzie z grzejnikiem grubowarstwowym z kapilarą optyczną wypełnioną cieczą z zaznaczoną płaszczyzną przekroju A–A (u góry) oraz przekrój A–A (u dołu) [98]

Analiza wyników modelowania uzyskanych w obliczeniach numerycznych dla układu zasilanego napięciem elektrycznym, jak i wyników pomiarów termowizyjnych wykazała, że element grubowarstwowy wykazuje niejednorodny rozkład temperatur na całej swojej powierzchni (Rys. 4.6). Był to jeden z powodów prowadzących do uszkodzenia elementu grzejnego w okolicy jego środka przy dużych mocach rozpraszanych.

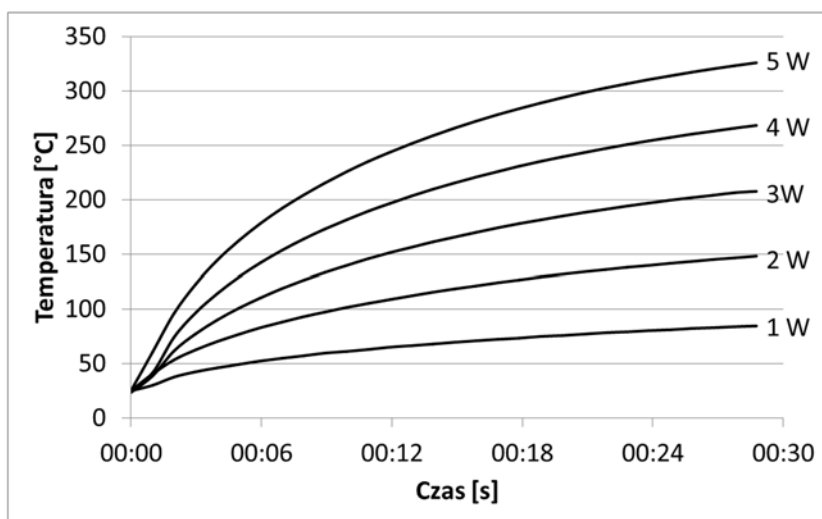


Rys. 4.6. Wyniki symulacji rozkładu temperatury w mikrogrzejniku grubowarstwowym po 0,5 sekundach grzania mocą 6 W

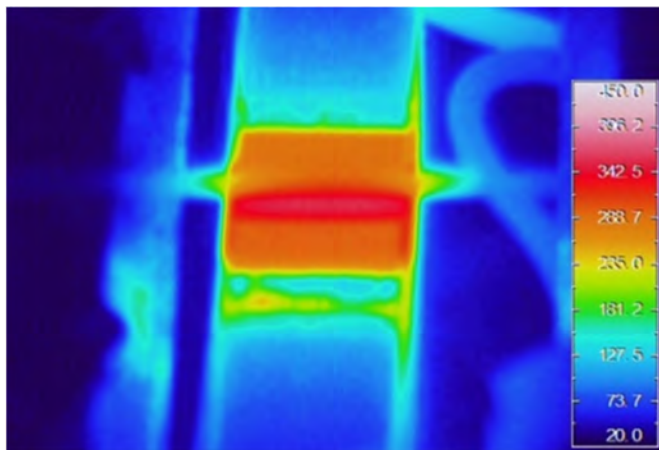
Element grzejny był w stanie pracować powtarzalnie bez zauważalnych zmian rezystancji w cyklach trwających kilkadziesiąt sekund, jeśli temperatura nie przekraczała 200°C. Pomiar maksymalnej temperatury wykazał, że przy mocy grzejnej około 5 W dla rezystancji początkowej (przed rozpoczęciem nagrzewania), uzyskiwano wartości temperatury wynoszące ponad 300°C (Rys. 4.7). Pomiary zostały przeprowadzone przy stałych wartościach napięć zasilania rezystora grzejnego, przeliczonych na moc rozpraszaną przy wartości rezystancji początkowej (Rys. 4.8). Dodatkowo wykazano, że rozkład temperatur ulega zmianie w momencie dołączenia do układu kapilary z cieczą i obserwowane jest gromadzenie się ciepła bezpośrednio pod kapilarą, przez co temperatura grzejnika w tym miejscu wzrasta nawet o 50°C (Rys. 4.9). Związane jest to z niewielką odległością wynoszącą około 50 μm (pomiar mikroskopem optycznym) pomiędzy tworzącą kapilary a warstwą grzejną. Zarówno niejednorodny rozkład temperatury na powierzchni warstwy grzejnej, jak i stosowanie temperatur większych niż 200°C mogły prowadzić do pęknięcia warstwy grzejnej w jej środkowej części [98].



Rys. 4.7. Obraz termowizyjny grzejnika grubowarstwowego z widocznym rozkładem temperatury (skala w °C) po 30 sekundach od przyłożenia napięcia (przeliczonego na 5 W mocy dla początkowej wartości rezystancji) [98]



Rys. 4.8. Wyniki pomiarów maksymalnych temperatur uzyskanych w ciągu 30-sekundowego grzania na powierzchni mikrogrzejnika grubowarstwowego dla mocy 1–5 W (dla rezystancji początkowej) uzyskane kamerą termowizyjną [98]



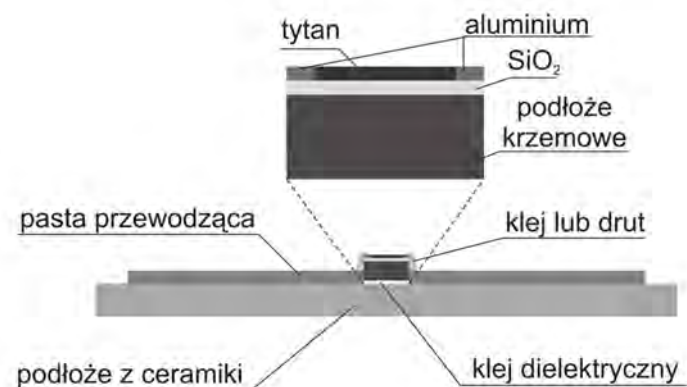
Rys. 4.9. Obraz z kamery termowizyjnej układu grzejnika grubowarstwowego i kapilary wypełnionej wodą z widocznym rozkładem temperatury. Zdjęcie wykonane po 30 sekundach od przyłożenia napięcia (5 W mocy dla początkowej wartości rezystancji) pod kątem 30 stopni do powierzchni mikrogrzejnika [98]

Mikrogrzejnik wykonany w technice grubowarstwowej spełniał właściwie swoją rolę jako element układu do pomiaru cieczy z wymuszeniem termicznym pod warunkiem, że nie używano w trakcie pomiaru temperatury przekraczającej 200°C. Taki zakres temperatur jest wystarczający dla większości cieczy biologicznych i analizy wielu substancji chemicznych. Zaletami mikrogrzejnika wykonywanego w technologii grubowarstwowej są niewielki koszt i prosta budowa w stosunku do pozostałych odmian tego przyrządu. Wady tego rozwiązania ujawniały się przy konieczności uzyskiwania wyższych temperatur. Wówczas następowała szybka degradację parametrów elektrycznych mikrogrzejnika, co prowadziło do całkowitego przepalenia warstwy rezystywnej.

4.1.2. Mikrogrzejnik cienkowarstwowy

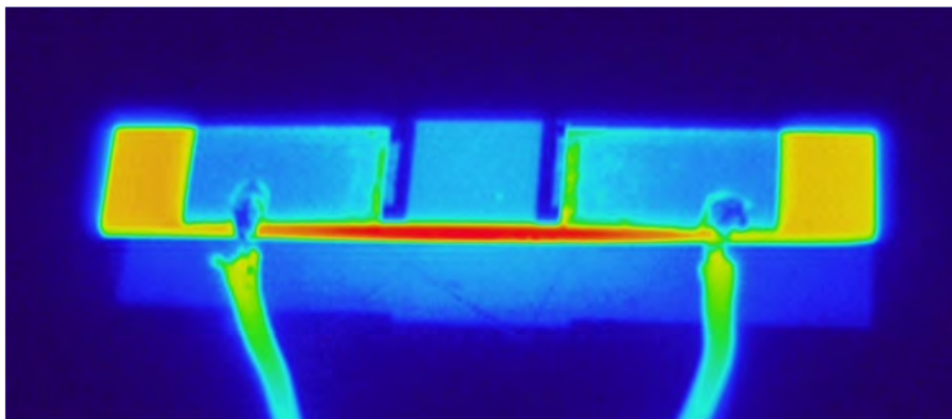
Pierwsze grzejniki cienkowarstwowe zostały wykonane na podłożach krzemowych z warstwą metalizacji zintegrowanych z podłożem ceramicznym. Do wykonania mikrogrzejnika cienkowarstwowego wykorzystano linię technologii krzemowej dostępną w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie. Podłoże krzemowe o średnicy 4 cali zostało utlenione metodą termiczną w celu uzyskania warstwy dwutlenku krzemu (SiO_2) o grubości około 1 μm . Następnie, na warstwie SiO_2 osadzono warstwę tytanu o grubości około 100 nm w procesie rozpylania magnetronowego oraz warstwę aluminium o grubości około 300 nm w procesie naparowywania próżniowego. Po każdym procesie osadzania metalizacji przeprowadzono proces fotolitografii w celu uzyskania odpowiedniego wzoru. Warstwa aluminium pełniła rolę pola kontaktowego do montażu drutowego w celu uzyskania połączenia elektrycznego z pastą

przewodzącą nałożoną na ceramice podłożowej. Warstwa tytanu, ze względu na większą wartość rezystancji, miała pełnić funkcję elementu grzejnego. Płytkę krzemową została pocięta diamentową piłą mechaniczną na fragmenty o powierzchni $7\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, które przymocowano klejem do ceramiki alundowej o grubości $635\text{ }\mu\text{m}$, a następnie przeprowadzono montaż drutem aluminium o średnicy $100\text{ }\mu\text{m}$ metodą ultradźwiękową (Rys. 4.10).



Rys. 4.10. Schemat przekroju grzejnika cienkowarstwowego, u góry znajduje się powiększony element warstwy grzejnej z tytanu na podłożu krzemowym wykonany w technologii półprzewodnikowej

Pierwszy pomiar rezystancji dla różnych wartości napięć polaryzacji wykazał, że w grzejniku cienkowarstwowym występuje znaczący, nieliniowy rozrzut rezystancji, który pozostaje zależny od napięcia polaryzacji. Rozrzut ten zawierał się w przedziale $13\text{--}150\text{ }\Omega$ i świadczył o wadliwym przygotowaniu konstrukcji grzejnika. Pierwotne połączenie elementu grzejnego z podłożem za pomocą kleju elektroprzewodzącego powodowało, że przykładane do elektrod napięcie wywoływało przepływ prądu przez klej, co potwierdzono przy użyciu kamery termowizyjnej (Rys. 4.11) [98].



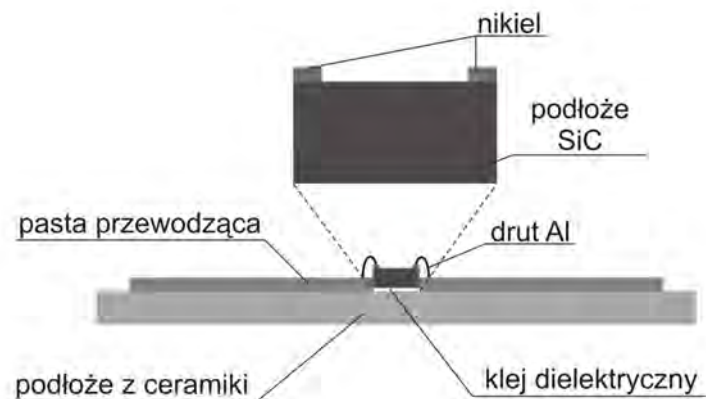
Rys. 4.11. Rozkład temperatury w grzejniku cienkowarstwowym po przyłożeniu napięcia na elektrodach [98]

W drugiej wersji, integrację płytki krzemowej z ceramiką alundową wykonano poprawnie za pomocą kleju o właściwościach dielektrycznych, a połączenie elektryczne pomiędzy metalizacją rezystora na podłożu krzemowym a pastą przewodzącą na ceramice zapewniono przy użyciu kleju elektroprzewodzącego. Również w tej wersji element grzejny nie pracował poprawnie, gdyż wartość rezystancji drutu montażowego lub kleju (w zależności od zastosowanej metody łączenia) była wyższa niż rezystancja warstwy tytanu. Prowadziło to bezpośrednio do nagrzewania materiałów montażowych, zamiast do nagrzewania tytanowej warstwy grzejnej. Kolejne eksperymenty wykazały, że tego typu konstrukcja ma zbyt wiele wad związanych z montażem i doбором właściwych materiałów łączeniowych, dlatego na tym etapie zaniechano dalszych eksperymentów.

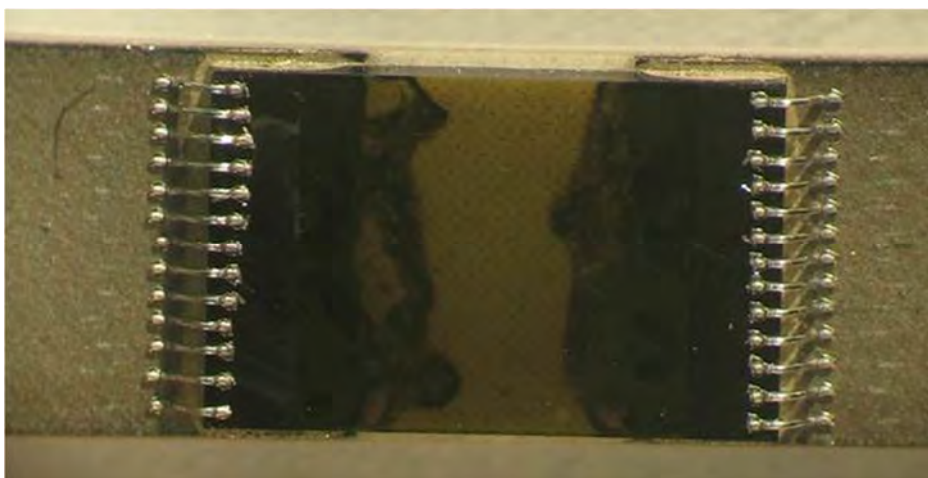
4.1.3. Mikrogrzejnik objętościowy

W mikrogrzejniku objętościowym element grzejny został wykonany z wysokodomieszkowanego węgla krzemu. W technologii mikromechanicznej, materiał ten zyskał dużą popularność ze względu na większą stabilność chemiczną niż krzem oraz możliwość pracy w dużo wyższych temperaturach. W związku z brakiem takiego przyrządu dostępnego komercyjnie, zakupiono w firmie Cree Inc. płytkę podłożową SiC w celu wytworzenia w niej rezystora grzejnego. Płytkę podłożową o grubości około 400 μm politypu 4H była domieszkowana azotem (przewodnictwo typu n), a jej rezystywność wynosiła 0,021 $\Omega\cdot\text{cm}$. Wytworzenie mikrogrzejnika wymagało wykonania pól montażowych na krawędziach podłoża służących do zapewnienia kontaktu elektrycznego. W tym celu na podłożu 4H-SiC osadzono warstwę niklu w procesie rozpylania magnetronowego. Kształt metalizacji zdefiniowano

w procesie fotolitografii negatywowej i odrywania (ang. *lift-off*). Wytworzenie kontaktów omowych o niskiej wartości rezystancji wymagało w przypadku tej technologii wygrzewania struktury w temperaturze 1050°C w czasie 5 minut w atmosferze ochronnej argonu. Następnie, identycznie jak w przypadku struktury krzemowej, płytka 4H-SiC została pocięta diamentową piłą mechaniczną na fragmenty o wymiarach 7 mm × 5 mm. Pojedyncze elementy zostały przyklejone do podłoża ceramicznego przy użyciu kleju o właściwościach dielektrycznych oraz połączone elektrycznie do warstwy z pasty przewodzącej na ceramice za pomocą metody ultradźwiękowej drutem aluminium o średnicy 100 µm (Rys. 4.12–4.13).

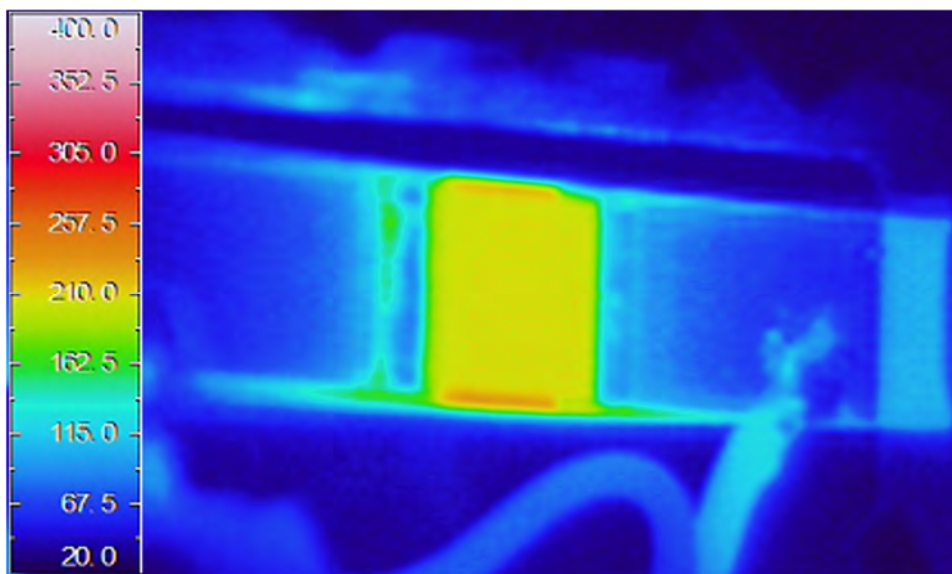


Rys. 4.12. Schemat przekroju grzejnika objętościowego

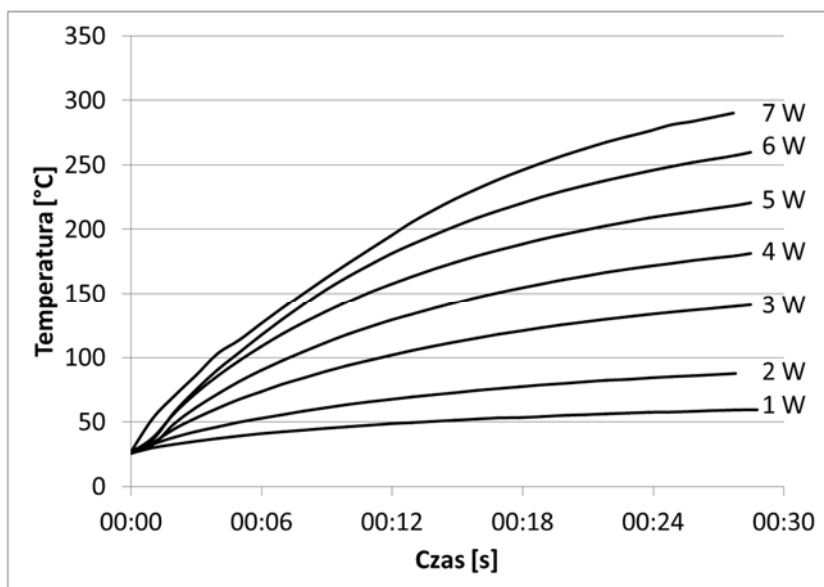


Rys. 4.13. Rezystor z węglika krzemu o rozmiarach 7 mm × 5 mm × 0,4 mm zamocowany na podłożu ceramicznym i połączony elektrycznie do pasty przewodzącej metodą montażu drutowego

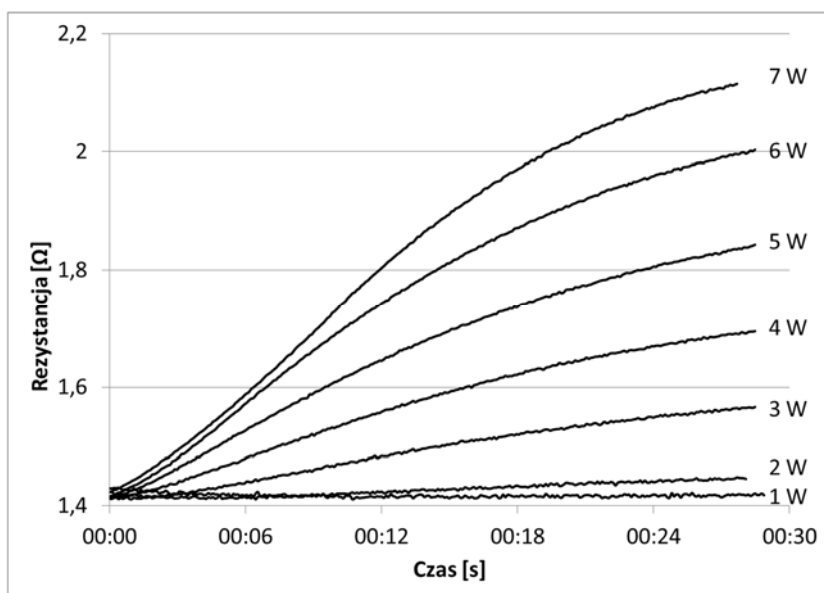
Zmontowany mikrogrzejnik objętościowy poddano cyklowi pomiarowemu w czasie 30 sekund (Rys. 4.14) dla stałych wartości napięć zasilających rezystor, przeliczonych na moc rozpraszaną o wartości 1–7 W dla wartości rezystancji początkowej (Rys. 4.15), która wynosiła 1,42 Ω . Otrzymane charakterystyki były nieliniowe (Rys. 4.16), a zmiany rezystancji wahały się nawet do 50% przy różnicy temperatur między 30°C a 300°C. Efekt ten jest stosunkowo łatwy do wyeliminowania w docelowym urządzeniu. W odpowiednio skonstruowanym układzie lokalnego grzania można go kompensować stosując pomiar rezystancji dynamicznej i wykorzystując jej wartość w sprzężeniu zwrotnym do sterowania napięciem zasilającym grzejnik. Pozwala to na utrzymanie stałej wartości dostarczanej mocy do układu.



Rys. 4.14. Obraz z kamery termowizyjnej grzejnika objętościowego z widocznym rozkładem temperatury po 30 sekundach od przyłożenia napięcia (5 W mocy dla początkowej wartości rezystancji) [98]



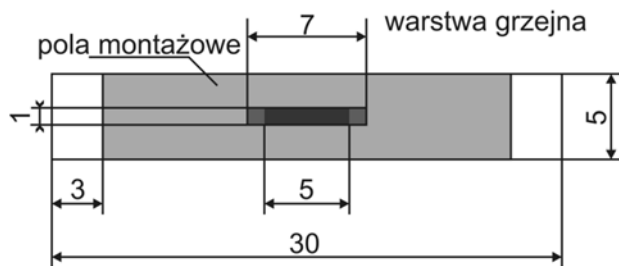
Rys. 4.15. Wyniki pomiarów kamerą termowizyjną maksymalnych temperatur uzyskanych w ciągu 30 sekundowego grzania na powierzchni mikrogrzejnika objętościowego dla kolejnych wartości napięć (podana moc 1–7 W oznacza wartość zmierzoną dla rezystancji początkowej) [98]



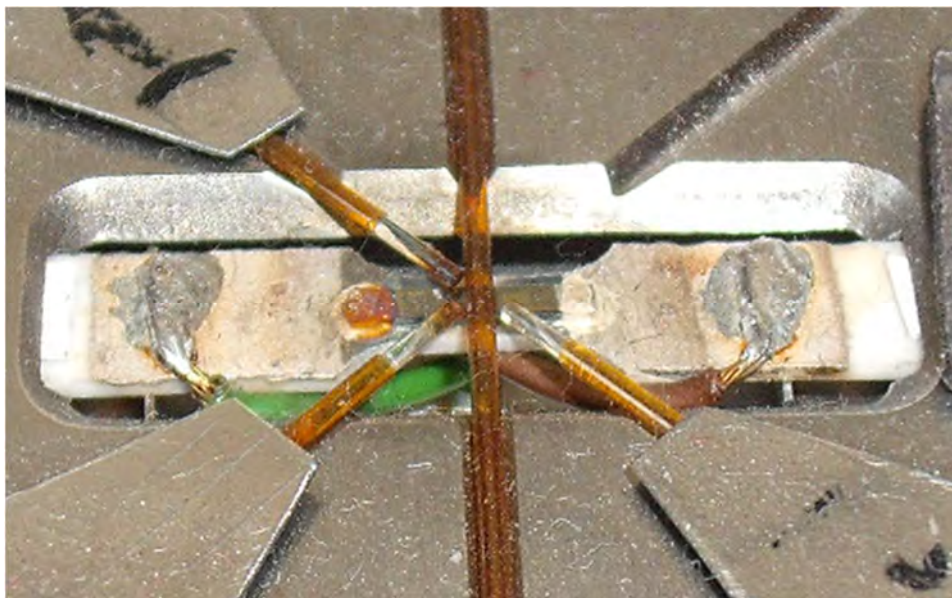
Rys. 4.16. Wyniki pomiaru rezystancji mikrogrzejnika objętościowego w trakcie cyklu pomiarowego dla kolejnych wartości napięć (podana moc 1–7 W oznacza wartość zmierzoną dla rezystancji początkowej) [98]

Wyniki uzyskane po charakteryzacji trzech rozwiązań mikrogrzejników wykazały, że dla cieczy o temperaturach wrzenia niższych od 200°C (np. większość cieczy biologicznych), rezystor wykonany w technice grubowarstwowej spełnia odpowiednie wymagania w układzie pomiarowym z kapilarą optyczną. Natomiast, podgrzewanie cieczy o wyższych temperaturach wrzenia (np. oleje napędowe) wymaga zastosowania elementu z węgla krzemu. Mikrogrzejnik objętościowy umożliwia przeprowadzenie wielu powtarzalnych cykli pomiarowych bez znaczących zmian parametrów elektrycznych i termicznych. Jednocześnie, w odróżnieniu od elementu grubowarstwowego, mikrogrzejnik objętościowy zachowuje jednorodny rozkład temperatur na swojej powierzchni. Wadą tego rozwiązania jest dość skomplikowany sposób wytworzenia przyrządu w porównaniu do techniki grubowarstwowej oraz wyższe koszty materiałów (w szczególności koszt płytki podłożowej z węgla krzemu) oraz procesów technologicznych.

W związku z obiecującymi wynikami uzyskanymi w układzie z rezystorem z węgla krzemu wykonano kolejne wersje mikrogrzejników objętościowych, różniące się szerokością elementu grzejnego. Po wykonaniu pomiarów rezystancji wytworzonych elementów, wybrano najkorzystniejszy z nich, czyli konstrukcję o wymiarach powierzchni warstwy grzejnej 1 mm × 5 mm (Rys. 4.17). Na bazie tego przyrządu przygotowano stanowisko pomiarowe z głowicą pracującą w układzie odbiciowo-rozproszeniowym (Rys. 4.18) i przeprowadzono eksperyment umożliwiający opracowanie rzeczywistego modelu układu z lokalnym ogrzewaniem cieczy w kapilarze światłowodowej [99].



Rys. 4.17. Schemat projektowanego mikrogrzejnika z rezystorem z węgla krzemu (wymiarów podane w mm)



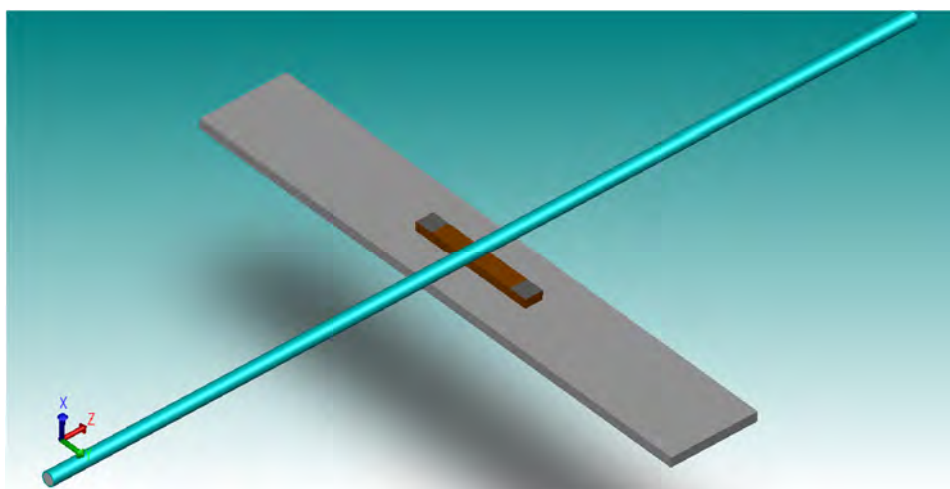
Rys. 4.18. Głowica pomiarowa w układzie odbiciowo-rozproszeniowym z zamontowanym mikrogrzejnikiem z węgla krzemu o wymiarach powierzchni grzejnej $1\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, kapilarą optyczną oraz światłowodami odbiorczymi i nadawczym

Eksperyment polegał na analizie sygnału optycznego oświetlającego kapilarę z wodą podgrzewaną do temperatury wrzenia. W momencie przejścia fazowego mikrogrzejnik był wyłączany. Wynikiem pomiaru był czas, po którym następowało przejście z fazy ciekłej do gazowej. Pomiary przeprowadzono dla różnych wartości mocy rozpraszanych w grzejniku, zawierających się w przedziale od 1 W do 6 W. Identyczne procesy zamodelowano w środowisku CoventorWare[®]. Zaprojektowanie trójwymiarowego modelu układu mikrogrzejnik-kapilara wymagało wprowadzenia do bazy danych parametrów nowego materiału, z którego wytworzony został mikrogrzejnik. Baza danych w środowisku CoventorWare[®] umożliwia parametryzację materiału pod kątem różnych właściwości (np. elektryczne, mechaniczne, termiczne). W rozważanym przypadku skupiono się jedynie na właściwościach istotnych z punktu widzenia prowadzonych analiz termicznych. Parametry węgla krzemu o politypie 4H, kluczowe dla rozważanych obliczeń numerycznych, zostały zestawione w tabeli 4.1 w porównaniu do parametrów krzemu monokrystalicznego o orientacji krystalograficznej $\langle 100 \rangle$. Wartości zostały przedstawione w jednostkach właściwych dla środowiska CoventorWare[®].

Tabela 4.1. Porównanie parametrów węgla krzemu (4H-SiC) i krzemu monokrystalicznego (Si) podanych (wartości podane w jednostkach stosowanych w środowisku CoventorWare[®]) [104]–[108]

Material	Si	4H-SiC
Gęstość (kg/m ³)	2331	3210
Współczynnik rozszerzalności cieplnej (1/K)	$2,49 \times 10^{-6}$	$2,49 \times 10^{-6}$
Przewodność cieplna (pW/μm·K)	$1,57 \times 10^8$	$3,5 \times 10^8$
Ciepło właściwe (pJ/kg·K)	$7,03 \times 10^{14}$	$7,03 \times 10^{14}$
Przewodność elektryczna (pS/μm)	$1,4 \times 10^9$	$1,4 \times 10^9$

Wymiary modelowanego mikrogrzejnika były zgodne z wymiarami urządzenia rzeczywistego. Na rezystorze naniesiona została warstwa z tytanu do wytworzenia z niej kontaktów omowych o wymiarach planarnych 1 mm × 1 mm i grubości 0,1 μm. Rezystor został umieszczony na płycie ceramicznej o wymiarach 30 mm × 5 mm × 635 μm (Rys. 4.19). Zamodelowana kapilara miała średnicę zewnętrzną równą 750 μm, średnicę wewnętrzną 600 μm i była oddalona od mikrogrzejnika o 50 μm, zaś jej długość wynosiła 75 mm. Ponadto, uwzględnione zostały dodatkowe straty ciepła w układzie na drodze konwekcji, radiacji i przewodnictwa. Wartości te są bardzo istotne w badanym układzie z uwagi na wysokie temperatury, które osiąga mikrogrzejnik, w związku z czym nieuwzględnienie ich na etapie projektowania modelu mogłoby doprowadzić do powstania istotnych błędów [99].



Rys. 4.19. Model 3D projektowanego układu mikrogrzejnik-kapilara

Wyniki uzyskane z obliczeń numerycznych oraz na drodze eksperymentalnej były bardzo zbliżone (Tab. 4.2). W utworzonym modelu przy mocy grzejnej o wartości 1 W, umieszczona w kapilarze woda osiągała temperaturę wrzenia po 17,5 s od rozpoczęcia lokalnego grzania, podczas, gdy czas otrzymany w eksperymencie wyniósł 17,4 s. Dla kolejnych wartości, otrzymane wyniki również charakteryzowały się odstępstwem od obliczonych nie większym niż 0,1 s. W związku z powyższym stwierdzono, że utworzony trójwymiarowy model układu mikrogrzejnik-kapilara jest zbliżony do układu rzeczywistego i umożliwia uzyskanie porównywalnych rezultatów z otrzymanymi w układzie eksperymentalnym [99]. Identyczny eksperyment przeprowadzono również dla acetonu, a wyniki uzyskane po przeprowadzeniu symulacji były zbliżone do rezultatów otrzymanych w eksperymencie [102].

Tabela 4.2. Czas grzania w funkcji mocy rozpraszanej dla wyników uzyskanych na drodze eksperymentalnej oraz symulacji numerycznej

moc rozpraszana [W]	1	2	3	4	5	6
czas grzania (eksperyment) [s]	17,4	5,4	2,7	2,1	1,6	1,1
czas grzania (symulacja) [s]	17,5	5,4	2,7	2,2	1,6	1,2

Z uwagi na fakt, że dla każdego cyklu pomiarowego kapilara jest mocowana ręcznie w głowicy i istnieje możliwość niedokładnego pozycjonowania kapilary, przeprowadzono obliczenia wpływu odległości pomiędzy powierzchnią grzejną a kapilarą na czas grzania próbki. Przyjęta w modelu odległość pomiędzy kapilarą a powierzchnią grzejną wynosiła 50 μm , co wynikało z pomiaru rzeczywistych odległości wykonanego za pomocą mikroskopu optycznego. Przeprowadzono serię symulacji termicznych zmieniając wartość tej odległości na 25 μm , 50 μm , 75 μm i 100 μm (Tab. 4.3).

Wnioskiem płynącym z powyższych obliczeń jest dodatkowa informacja, że dokładność zamocowania kapilary dla kolejnych cykli pomiarowych może mieć znaczący wpływ na otrzymane wyniki. Również precyzja wykonania łoża głowicy pomiarowej jest bardzo istotna ze względu na dokładność pozycjonowania kapilary przed każdym pomiarem. W przypadku stosowania łoża głowicy z prawidłowo wykonanymi V-rowkami, pozycjonowanie kapilary jest powtarzalne. Potwierdzono ten fakt, wykonując kilkadziesiąt pomiarów i odnotowując zawsze czas potrzebny do przejścia fazowego z marginesem błędu nieprzekraczającym 0,1 s.

Tabela 4.3. Wpływ odległości mikrogrzejnik-kapilara na czas grzania wody do temperatury wrzenia

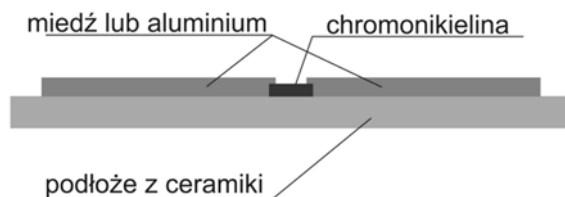
Moc rozpraszana [W]	Czas grzania [s]			
	d = 25 μm	d = 50 μm	d = 75 μm	d = 100 μm
1	14,8	17,5	18,8	19,6
2	4,4	5,4	6,3	6,8
3	2,1	2,7	3,2	3,6
4	1,7	2,2	2,7	3
5	1,2	1,6	2	2,2
6	0,9	1,2	1,5	1,7

4.1.4. Mikrogrzejnik z chromonikieliny

Ze względu na złożoność procesu wytwarzania oraz koszt mikrogrzejnika z węgla krzemu, w dalszym pracach zwrócono uwagę na zupełnie inne rozwiązanie, które łączyłoby zalety prostej technologii, niskiego kosztu, a jednocześnie pozwoliłoby uzyskać parametry porównywalne do grzejnika objętościowego. Taką możliwość uzyskano po zakupieniu przez Politechnikę Lubelską urządzenia Nano 36 firmy Kurt J. Lesker [109]. Przy zastosowaniu osadzania cienkich warstw metalizacji metodą rozpylania magnetronowego można było wykonać mikrogrzejnik z warstwą grzejną wykonaną z chromonikieliny (NiCr – stop niklu i chromu). Chromonikielina o zawartości 80% niklu i 20% chromu jest używana w większości układów scalonych, gdzie wymagana jest wysoka niezawodność, duża rezystywność, małe szумы, dobre rozpraszanie mocy oraz niemal zerowy temperaturowy współczynnik rezystancji. Ze względu na temperaturę topnienia wynoszącą około 1400°C, odporność na utlenianie oraz stabilność w wysokich temperaturach, materiał ten jest często używany w urządzeniach jako element grzejny [110]–[112].

Przygotowano dwa warianty mikrogrzejników, różniących się grubością warstwy chromonikieliny oraz materiałem pól montażowych. Wymiary całej struktury były takie same, jak w przypadku poprzednich rozwiązań, co było podyktowane wymiarami łoża głowicy pomiarowej. W pierwszym wariancie grubość warstwy chromonikieliny wynosiła około 100 nm. Jako metalizację umożliwiającą wykonanie drutowych połączeń elektrycznych zastosowano warstwę aluminium o grubości około 350 nm. Drugi wariant mikrogrzejnika różnił się grubością warstwy grzejnej, która wynosiła około 200 nm. Metalizacja pól montażowych została wykonana z miedzi o grubości około 400 nm (Rys. 4.20). W tabeli 4.4 zebrano parametry materiałów przekazane przez producenta urządzenia do rozpylania magnetronowego. Współczynnik Z jest

parametrem, dzięki któremu można uzyskać kontrolę szybkości wzrostu warstwy metalicznej. Dla chromonikieliny współczynnik Z nie jest znany i w takich przypadkach producent zaleca ustawienie tego parametru na wartość 1 lub eksperymentalny dobór wartości tego parametru.

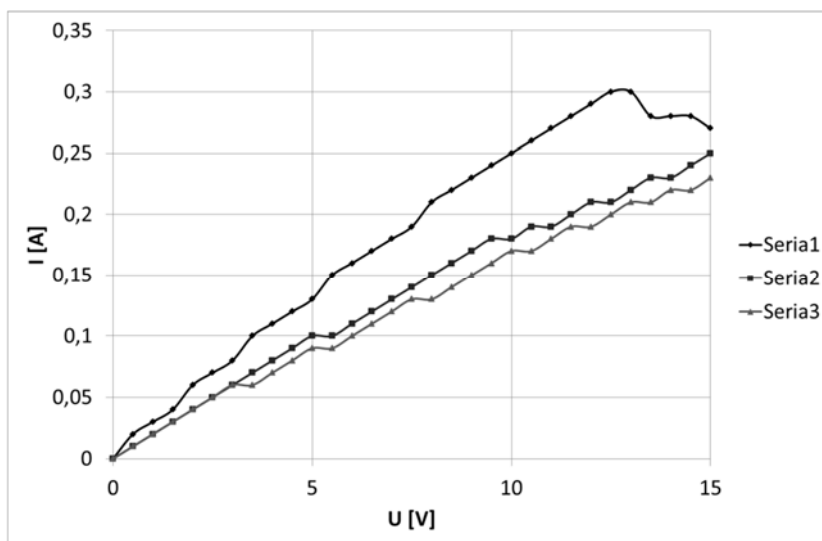


Rys. 4.20. Schemat przekroju grzejnika cienkowarstwowego wykonanego bezpośrednio na podłożu ceramicznym

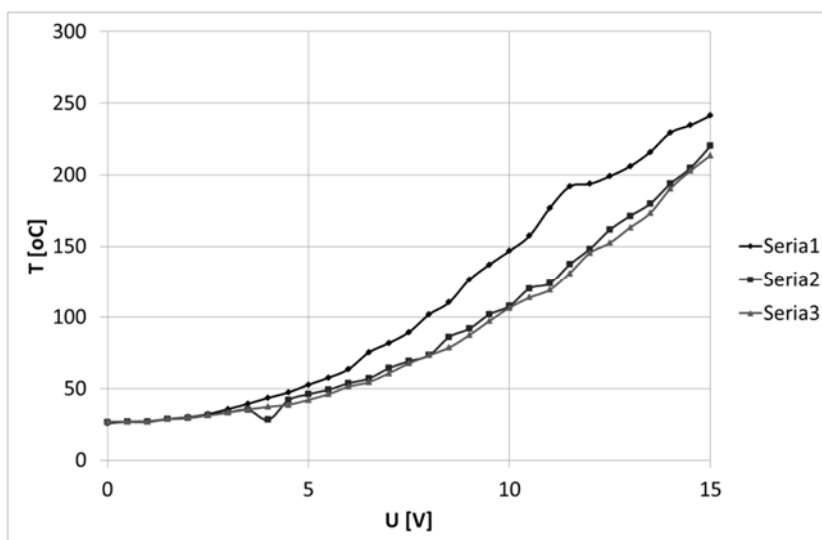
Tabela 4.4. Zestawienie parametrów źródeł materiału do rozpylania magnetronowego [109]

	NiCr	Al	Cu
Temp. topnienia [°C]	1395	660	1083
Gęstość [kg/m³]	8500	2720	8933
Czystość [%]	99,9	99,9995	99,99
Rezystywność [$\Omega \cdot m$]	$(100 \div 150) \cdot 10^{-8}$	$2,82 \cdot 10^{-8}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$
Współczynnik Z [-]	1	1,08	0,437

Mikrogrzejnik NiCr/Al (wariant 1) został scharakteryzowany w zakresie napięć 0–15 V z krokiem 0,5 V (Rys. 4.21). Podczas pierwszej serii pomiarów zaobserwowano znaczący wzrost rezystancji grzejnika po zakończeniu cyklu grzania. Od początkowej wartości 34,5 Ω rezystancja grzejnika wzrosła do 55 Ω . W kolejnej serii pomiarów wartości zmieniły się od 54,8 Ω do 55,85 Ω , a w trzeciej serii od 59,88 Ω do 60,3 Ω . Trzecia seria pomiarów została przeprowadzona po pełnym ochłodzeniu grzejnika do temperatury otoczenia, który w poprzedniej serii był wygrzewany przez czas 30 minut. Rezystor zachowuje stabilność wartości rezystancji, a temperatury osiągane na jego powierzchni były zbliżone w obu seriach pomiarowych (Rys. 4.22).



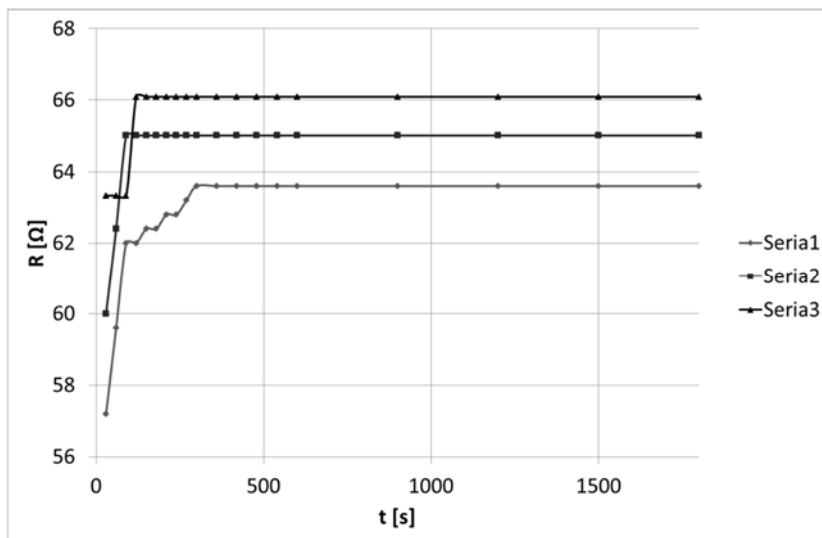
Rys. 4.21. Wyniki 3 kolejnych pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych rezystora NiCr/Al



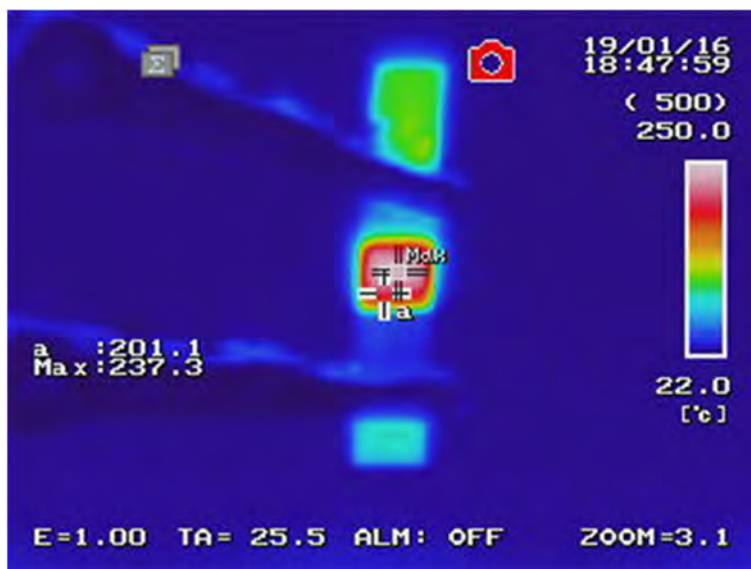
Rys. 4.22. Wyniki 3 kolejnych pomiarów temperatury rezystora NiCr/Al w funkcji przyłożonego napięcia

Kolejne serie 30-minutowych pomiarów przeprowadzono w celu oceny zmian rezystancji po dłuższym czasie wygrzewania struktury. Zaobserwowano wzrost rezystancji w pierwszych 60 sekundach grzania, po którym to czasie rezystancja nie ulegała dalszym zmianom i jej wartość pozostawała stała

podczas całego pomiaru (Rys. 4.23). W trakcie pomiarów wykonano szereg zdjęć kamerą termowizyjną, na których widoczny jest stosunkowo jednorodny rozkład temperatur na powierzchni mikrogrzejnika (Rys. 4.24).

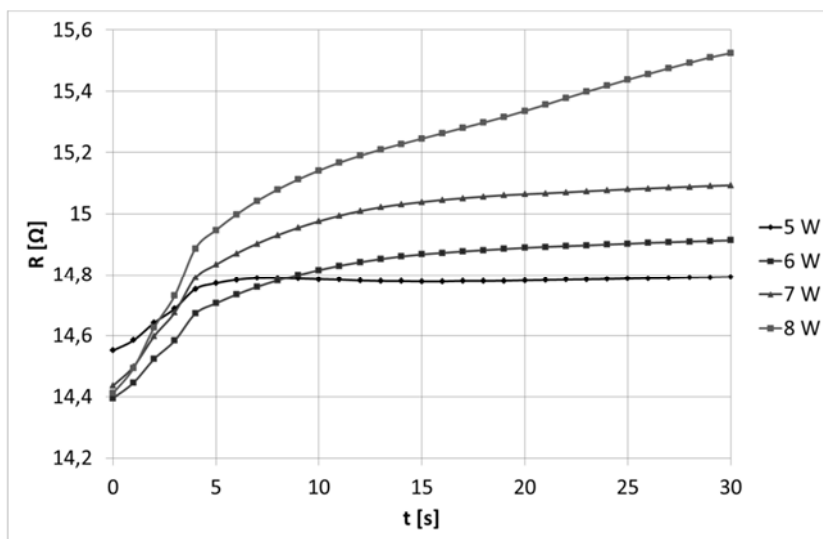


Rys. 4.23. Wyniki 3 kolejnych pomiarów rezystancji grzejnika NiCr/Al podczas 30 minutowych wygrzewań



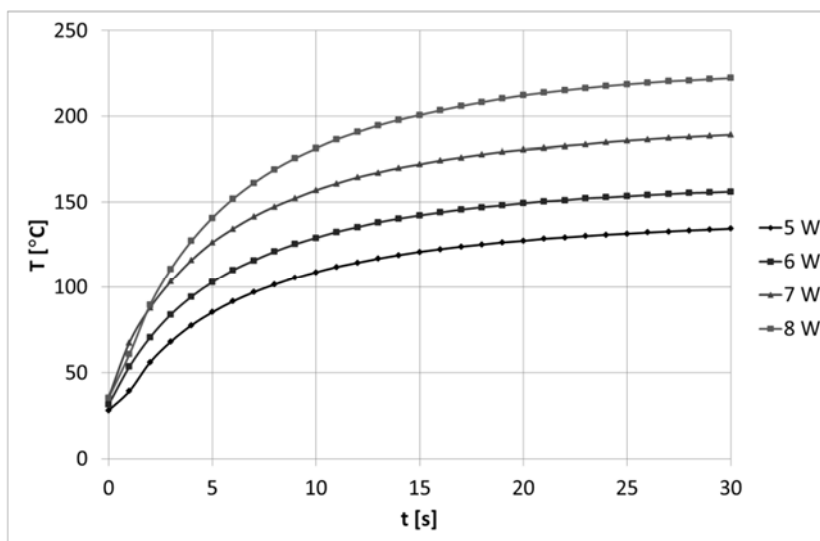
Rys. 4.24. Obraz z kamery termowizyjnej grzejnika NiCr/Al z widocznym rozkładem temperatury po 30-minutowym wygrzewaniu

W drugim wariantcie grzejnika z chromonikieliny zamiast aluminium zastosowano miedź. Zmiana materiału została podyktowana trudnościami włączeniu do warstwy aluminium przewodów elektrycznych techniką lutowania. Dodatkowo, w tym wariantcie warstwa chromonikieliny została dwukrotnie pogrubiona w celu uzyskania niższej wartości rezystancji grzejnika. Pomiary przeprowadzono w układzie umożliwiającym utrzymanie stałej mocy rozpraszanej na powierzchni mikrogrzejnika, wykorzystując pomiar rezystancji w sprzężeniu zwrotnym i korygując napięcie zasilania [113]. Wykonana struktura NiCr/Cu została przebadana pod kątem stabilności rezystancji (Rys. 4.25). Wraz ze wzrostem wydzielanej mocy zaobserwowano większą dynamikę zmian rezystancji grzejnika, ale są to zmiany stosunkowo małe, nieprzekraczające $1,2\ \Omega$.



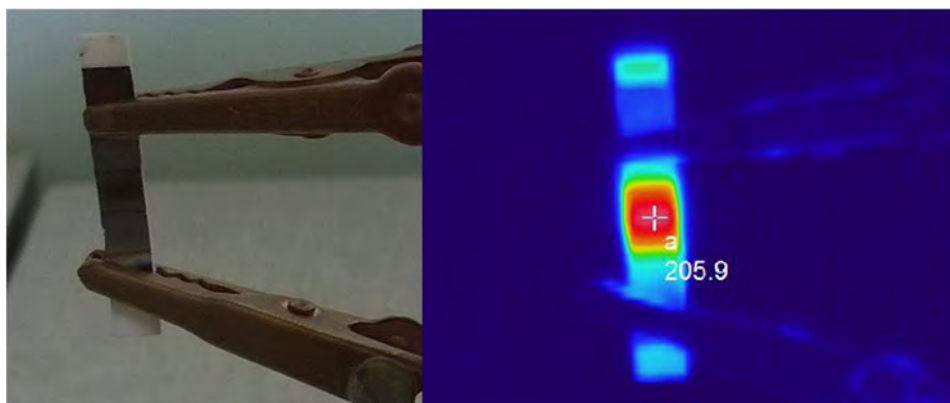
Rys. 4.25. Rezystancja grzejnika NiCr/Cu w funkcji czasu [s] dla różnych wartości rozpraszanej mocy

W czasie 30-sekundowego cyklu zarejestrowano zmiany temperatury dla różnych wartości mocy rozpraszanej. Temperatura osiągnięta po 30 sekundach przy wydzielanej mocy 5 W wynosiła około 135°C , a przy mocy 8 W około 225°C (Rys. 4.26). Osiągane wartości temperatury są całkowicie bezpieczne dla analizowanej konstrukcji grzejnika. Nie odnotowano znaczących zmian parametrów podczas powtarzanych cykli grzania.



Rys. 4.26. Temperatura na powierzchni grzejnika NiCr/Cu w trakcie cyklu pomiarowego dla różnych wartości rozpraszanej mocy

Obraz grzejnika NiCr/Cu uzyskany kamerą termowizyjną umożliwił ocenę rozkładu temperatury na powierzchni wykonanego przyrządu (Rys. 4.27). Na powierzchni opracowanego rezystora był on stosunkowo jednorodny. Nieznacznie większą temperaturę odnotowano w centrum warstwy grzejnej, zaś pola kontaktowe na podłożu ceramicznym zachowywały o wiele niższą temperaturę, bezpieczną dla mocowania połączeń techniką lutowania.



Rys. 4.27. Zdjęcia mikrogrzejnika NiCr/Cu w uchwycie po 23 sekundach grzania wykonane aparatem cyfrowym (z lewej) i kamerą termowizyjną (z prawej)

Obydwa warianty grzejników spełniają wymagania stawiane tej klasie przyrządów kompatybilnych z czujnikami kapilarnymi oraz nadają się do analizy cieczy o temperaturze wrzenia wyższej niż 200°C. W praktyce lepszym rozwiązaniem okazał się grzejnik NiCr/Cu, gdyż charakteryzował się niewielkim wzrostem rezystancji od wartości początkowej podczas wielokrotnych cykli grzania oraz umożliwiał wykonanie dobrych połączeń techniką lutowania. Zaletami grzejników z warstwą chromonikieliny wykonywanych bezpośrednio na podłożu ceramicznym, w porównaniu do grzejników objętościowych z węgla krzemu, są niskie koszty wytwarzania oraz relatywnie prosta technologia.

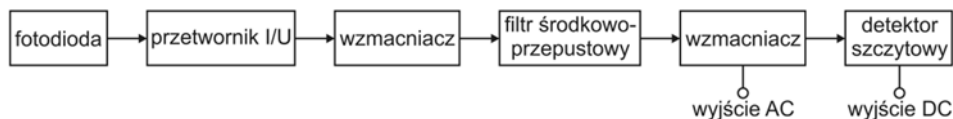
4.2. Interfejs optoelektroniczny

Interfejs optoelektroniczny w układzie detekcji odpowiada za przetwarzanie sygnału optycznego. W układzie pomiarowym ze światłowodem kapilarnym można wyróżnić następujące rozwiązania interfejsów optoelektronicznych [114]:

- Fotodioda spolaryzowana w kierunku zaporowym z wyjściem na układ akwizycji i detekcji (UAI_D) zbudowany z karty przetworników analogowo-cyfrowych zainstalowanej razem z oprogramowaniem na komputerze i służącej do realizacji funkcji filtracji, demodulacji oraz detekcji wartości badanej.
- Fotodioda ze wzmacniaczem + UAI_D, dzięki czemu można uzyskać dodatkową redukcję szumu pojawiającego się w układzie.
- Fotodioda ze wzmacniaczem + filtr + UAI_D. Rozwiązanie takie nie obciąża komputera wyznaczaniem transformaty Fouriera w czasie rzeczywistym, co może stanowić problem w przypadku jednostek obliczeniowych o małej wydajności.
- Fotodioda ze wzmacniaczem + filtr + wzmacniacz AC + demodulator + UAI_D. Konstrukcja taka pozwala na znaczne zmniejszenie wymaganej szybkości akwizycji.
- Fotodioda wraz z oprogramowanym mikrokontrolerem wyposażonym w przetworniki i wyświetlacz.

Odporność na tło optyczne uzyskuje się dzięki zastosowaniu modulacji źródła sygnału optycznego określoną częstotliwością oraz filtru o wysokiej dobroci w strukturze układu odczytowego. W klasycznych systemach, układ przeznaczony do pracy z sygnałem modulowanym zbudowany jest ze zintegrowanego przetwornika optoelektronicznego, filtru środkowoprzepustowego, wzmacniaczy i detektora poziomu szczytowego do odtwarzania obwiedni badanego sygnału (Rys. 4.28). Układ taki najczęściej jest sterowany za pomocą komputera z dołączonymi kartami akwizycji danych, który umożliwia jednoczesną rejestrację, wizualizację i archiwizację wyników pomiarowych. Wartość częstotliwości modulacji źródła promieniowania zależy

od możliwości zastosowanego zestawu komputerowego oraz możliwości kart pomiarowych i zwykle mieści się w przedziale od 1 kHz do 10 kHz [43].



Rys. 4.28. Schemat blokowy klasycznego interfejsu optoelektronicznego [43]

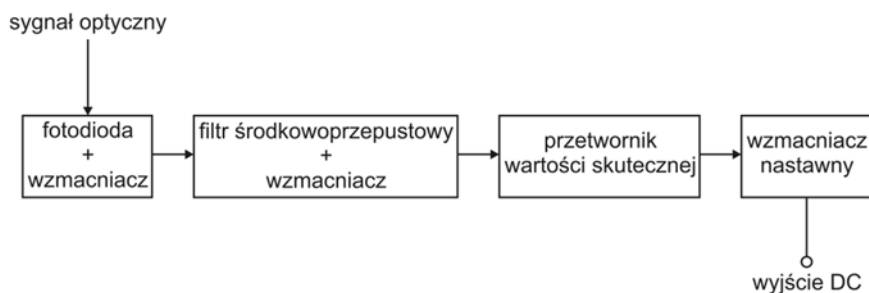
Pomiarowy układ optyczny z kapilarą światłowodową wymaga zastosowania interfejsów z wysoką czułością na sygnały użyteczne mierzone na światłowodzie wyjściowym, mając na uwadze duże sygnały zakłóceń zewnętrznych tj. oświetlenie tła. Dodatkowo, ze względu na charakter akwizycji dynamicznych zmian natężenia sygnału, pożądane jest, aby wyjście interfejsu dawało napięcie proporcjonalne do mocy sygnału. Konstrukcja układu optoelektronicznego pracująca w paśmie $1\text{ kHz} \pm 10\text{ Hz}$ zaproponowana w [43], w stosunku do klasycznego interfejsu, umożliwiała pracę układu ze sprawnością przetwarzania $0,45\text{ A/W}$ (dla testowanej długości fali 650 nm) przy błędzie 2 mV . W odróżnieniu od klasycznych rozwiązań, zastosowano w nim dodatkowo układy zintegrowane np. OPT101 firmy Texas Instruments. Modyfikacja taka zwiększała wyraźnie zakres dynamiki sygnału użytecznego. Nie było to rozwiązanie uniwersalne, gdyż wymagało żmudnego strojenia. Jednocześnie, dla pełnej skali sygnału wynoszącej 8 nW umożliwiało uzyskanie jedynie 40 poziomów rozdzielczości.

W związku z tym, podjęto się opracowania konstrukcji układu optoelektronicznego, który umożliwiałby detekcję przy niskich poziomach sygnału użytecznego oraz posiadałby wysoką rozdzielczość, przy zachowaniu stosunkowo niskich kosztów wytworzenia.

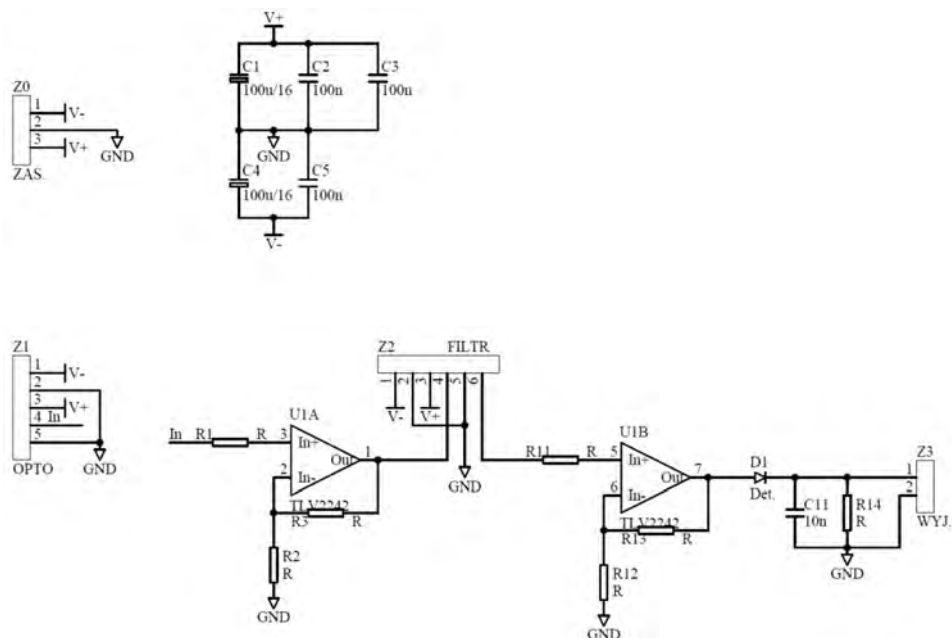
4.2.1. Modułowy układ interfejsu optoelektronicznego

Pierwszym rozwiązaniem było opracowanie konstrukcji interfejsu optoelektronicznego na bazie modułów wymiennych umożliwiających ocenę wpływu każdego z nich na parametry docelowego układu (Rys. 4.29). Warunkiem brzegowym było wykonanie układu do wzmacniania i selekcji sygnałów optycznych o charakterze natężeniowym, modulowanych częstotliwością 1 kHz i mocach użytecznych 10-krotnie niższych od sygnału tła wynoszącego ok. 100 nW . W związku z tym, zaprojektowano płytkę bazową (Rys. 4.30) oraz dołączane moduły przetworników optoelektronicznych, filtrów środkowoprzepustowych oraz wzmacniaczy (Rys. 4.31). Przebadanymi przetwornikami optoelektronicznymi były dostępne komercyjnie układy OPT101, OPT301 firmy Texas Instruments (Rys. 4.32) oraz S8745-01 firmy

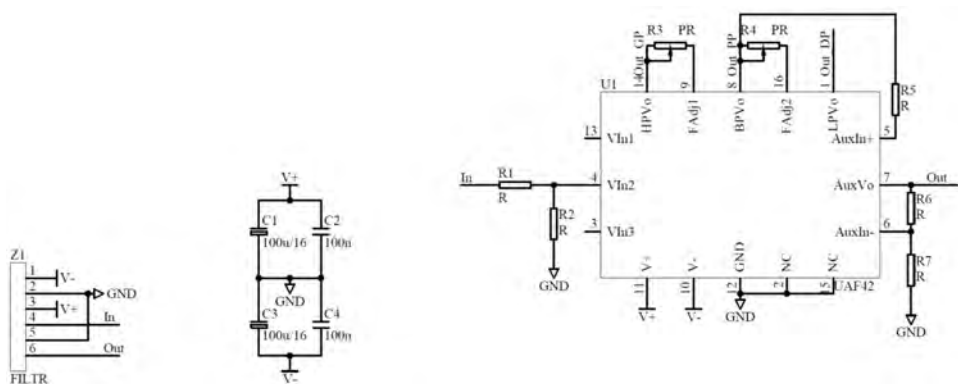
Hamamatsu (Rys. 4.33). Układy te są konstrukcją hybrydową, zawierającą wzmacniacz operacyjny i fotodiode o powierzchni aktywnej wynoszącej około $2,4 \text{ mm} \times 2,4 \text{ mm}$. Duża powierzchnia aktywna była konieczna ze względu na stosowanie w układzie pomiarowym światłowodów o średnicy rdzenia rzędu 1 mm. W dalszej części toru użyto filtru pasmowoprzepustowego UAF42 firmy Texas Instruments, wzmacniaczy instrumentalnych AD8253 i AD8250 oraz konwertera RMS/DC AD536 firmy Analog Devices (Rys. 4.34). Pasmo zaprojektowanego interfejsu określono na $1 \text{ kHz} \pm 10 \text{ Hz}$ [114].



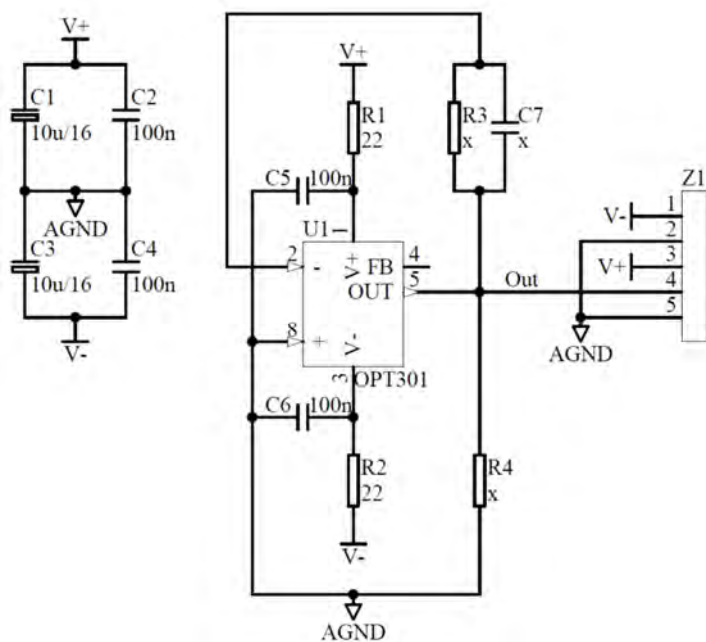
Rys. 4.29. Schemat blokowy optoelektronicznego interfejsu modułowego dla wieloparametrycznego czujnika do pomiarów właściwości cieczy [115]



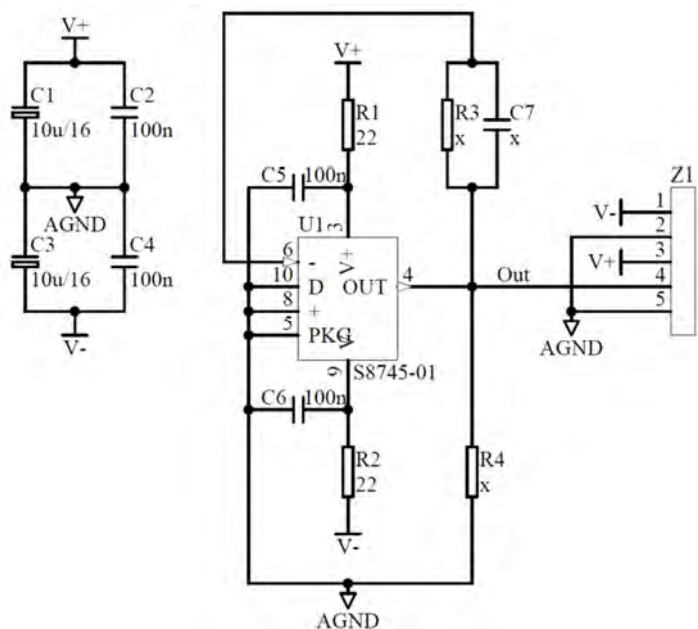
Rys. 4.30. Schemat układu płytki bazowej ze złączami na filtr, zasilanie i przetwornik optoelektroniczny



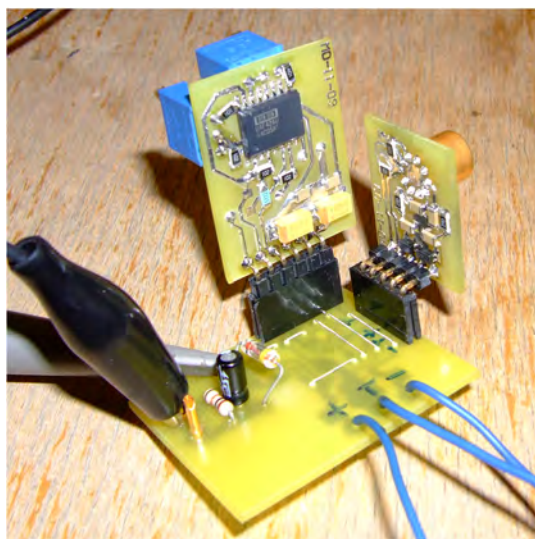
Rys. 4.31. Schemat układu filtra środkowoprzepustowego



Rys. 4.32. Schemat układu przetwornika optoelektronicznego Texas Instruments OPT301



Rys. 4.33. Schemat układu przetwornika optoelektronicznego Hamamatsu S8745



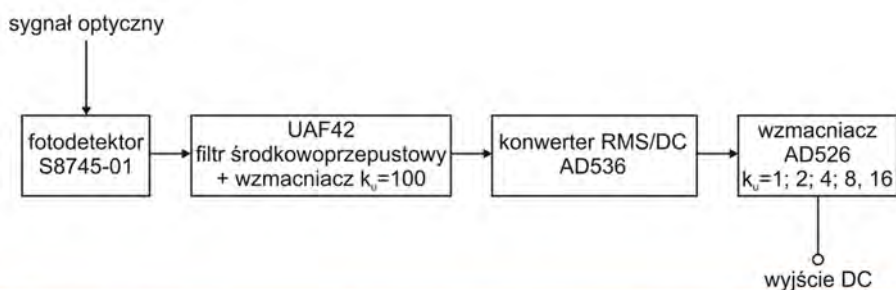
Rys. 4.34. Modułowy interfejs elektroniczny z układami S8745-01 oraz UAF42 [114]

Zaprojektowana konstrukcja z układem S8745-01 oraz filtrem środkowo-przepustowym UAF42 pozwoliła na osiągnięcie prawie 4-krotnie większej rozdzielczości (150 poziomów) w odróżnieniu od opisywanej wcześniej

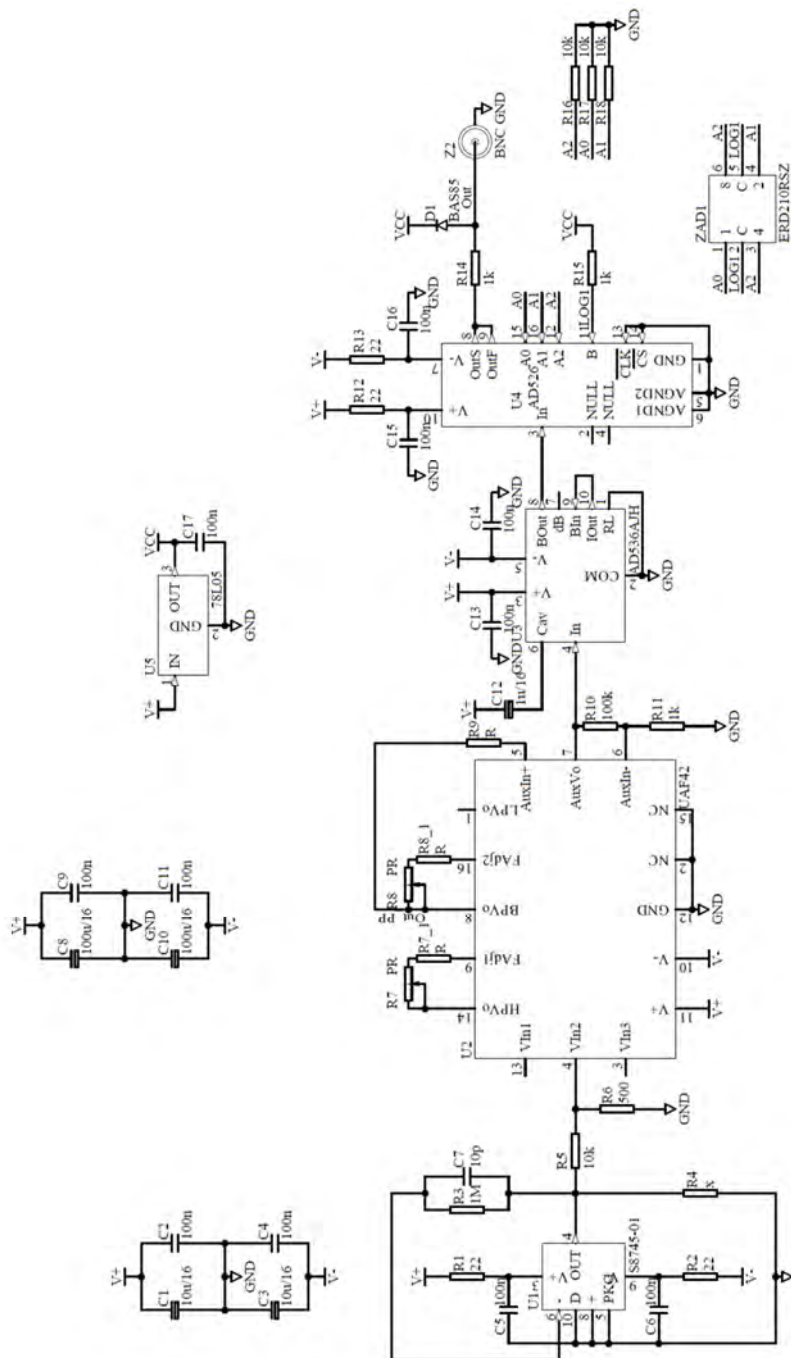
konstrukcji interfejsu. Jednocześnie, uzyskano znaczące zmniejszenie opóźnień układu przy przełączaniu sygnału od wartości 100 ms [43] do kilku milisekund. Wyniki badań układu pracującego z modułowym interfejsem optoelektronicznym wykorzystano do opracowania docelowej konstrukcji.

4.2.2. Spójna konstrukcja interfejsu optoelektronicznego

Do uzyskania spójnej konstrukcji opracowanego układu optoelektronicznego na pojedynczej płycie drukowanej, zaprojektowano poszczególne elementy detekcji, wzmacniania i przetwarzania sygnału. Wprowadzanie promieniowania ze światłowodu do detektora zrealizowano przy użyciu złącza SMA pozycjonującego światłowód względem okna fotodetektora. Przetestowana w wariancie modułowym fotodioda firmy Hamamatsu S8745-01 została zastosowana do detekcji sygnału. Rolę filtra środkowoprzepustowego pełnił układ UAF42 firmy Texas Instruments, który umożliwił dostrojenie wymaganego pasma częstotliwości z jednoczesnym 100-krotnym wzmocnieniem sygnału w środku pasma. Natomiast, układ AD536 firmy Analog Devices pracował jako przetwornik wartości skutecznej. Zaprojektowane urządzenie posiadało regulator nastawnego wzmacniacza AD526, który umożliwiał zmianę wzmocnienia sygnału wyjściowego: 1, 2, 4, 8 lub 16 V/V (Rys. 4.35–4.36).



Rys. 4.35. Schemat blokowy (u góry) i opracowana konstrukcja (u dołu) interfejsu optoelektronicznego



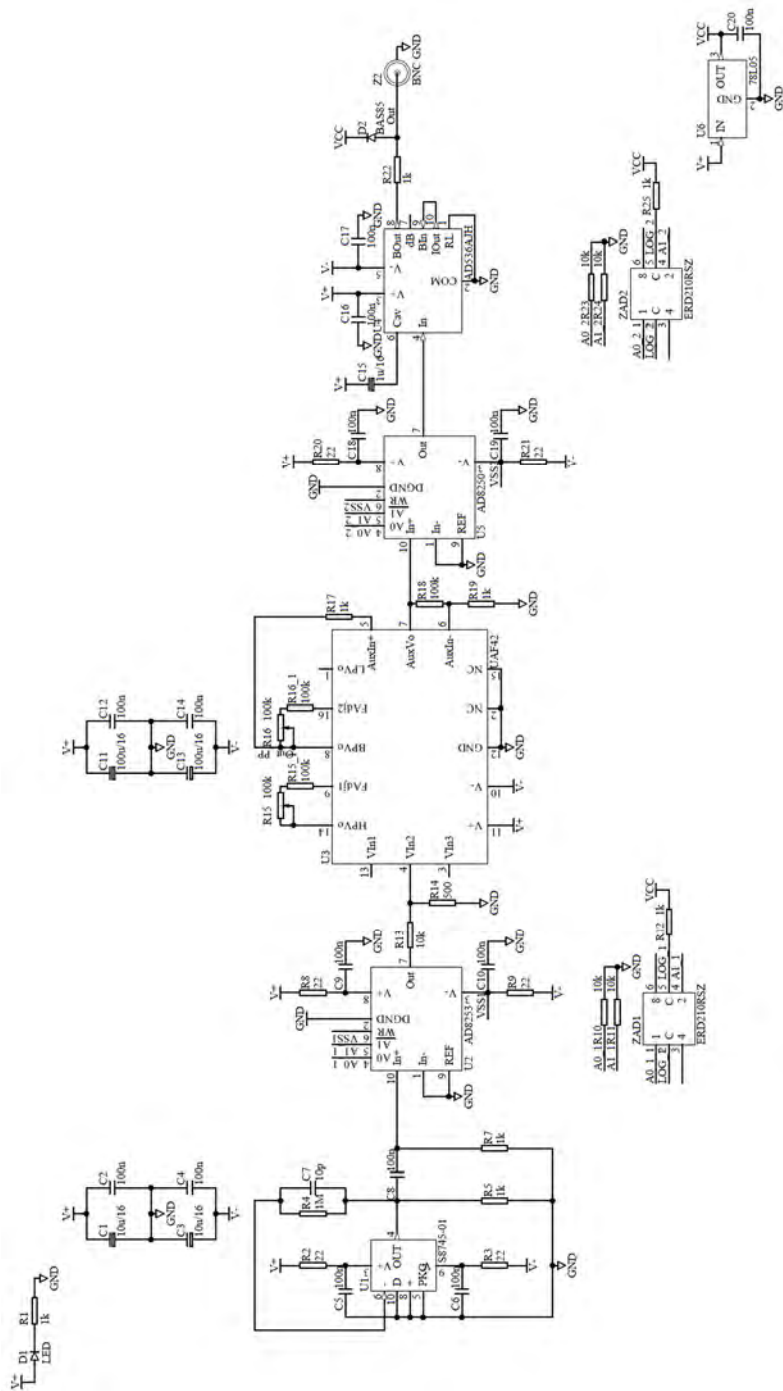
Rys. 4.36. Schemat spójnego układu interfejsu optoelektronicznego

Pozytywny wpływ zmian konstrukcyjnych układu optoelektronicznego na jakość przetwarzania sygnału okazał się znaczny i pomimo obecności zakłóceń umożliwił prawidłową pracę w szerokim zakresie mocy sygnałów wejściowych. Parametry badanego sygnału wskazują, że w wyniku modyfikacji konstrukcji układu w odniesieniu do poprzednich rozwiązań [115]:

- poziom szumu zmniejszył się znacząco,
- uzyskano większą czułość optyczną,
- poziom prądu ciemnego zmniejszył się 2-krotnie,
- rozdzielczość układu wzrosła ok. 4-krotnie.

Badania układu przeprowadzono wykonując pomiary w układzie odbiciowym dla 4 różnych wariantów głowicy pomiarowej: bez kapilary (brak odbicia), z pustą kapilarą (z powietrzem), z kapilarą wypełnioną wodą oraz z kapilarą wypełnioną ciekłą śmietanką wykonaną z proszku Cremona (ciecz nieprzezroczysta). Pomiar wartości napięcia sygnału bez zamocowanej kapilary wynosił około 220 mV. W tym przypadku znikoma część mocy sygnału ze światłowodu nadawczego trafiała do światłowodu odbiorczego. W przypadku pustej kapilary oraz kapilary wypełnionej wodą, poziom światła odbitego był niewielki, a wartości zmierzonych napięć wyjściowych wynosiły odpowiednio około 330 mV (powietrze) oraz około 400 mV (woda). Użycie kapilary wypełnionej cieczą nieprzezroczystą spowodowało odbicie bardzo dużej ilości światła. Wartość napięcia wyjściowego wyniosła około 2,6 V [115].

W trakcie dalszych prac badawczych związanych z pomiarami właściwości cieczy, zaprojektowano i testowano kolejne konstrukcje interfejsów, które były modyfikacjami powyższej wersji. Zmieniono sposób montażu podzespołów elektronicznych na płycie drukowanej z przewlekane na powierzchniowy. Miało to na celu zastosowanie mniejszych elementów oraz zminimalizowanie długości ścieżek pomiędzy nimi, co miało bezpośredni wpływ na zaszumienie sygnału użytecznego. W związku z tym, zastąpiono wzmacniacz AD526 układem AD8250 w obudowie umożliwiającej montaż powierzchniowy. Dodano wzmacniacz AD8253 bezpośrednio za układem S8745-01 w celu dodatkowego wzmocnienia sygnału z fotodiody. Dalsza charakteryzacja wykazała również, że konieczne jest odcięcie składowej stałej dla sygnału otrzymanego z fotodiody oraz zmiana kolejności dwóch ostatnich bloków w celu wzmocnienia sygnału przed układem AD536 (Rys. 4.37–4.38).



Rys. 4.37. Schemat zmodyfikowanego układu interfejsu optoelektronicznego



Rys. 4.38. Schemat blokowy zmodyfikowanego układu interfejsu optoelektronicznego

Przeprowadzone testy i pomiary wskazują na wysoką użyteczność zastosowania konstrukcji interfejsu optoelektronicznego zbudowanego na bazie zintegrowanych podzespołów optoelektronicznych oraz elektronicznych. Opracowany układ pracuje prawidłowo w systemie akwizycji i spełnia stawiane wymagania w zakresie charakterystyk szumowych i czułości sygnałów optycznych uzyskiwanych ze źródeł i głowicy. W przypadku produkcji masowej tego typu urządzeń, celowa wydaje się również realizacja układu specjalizowanego, którego koszt w przypadku zastosowań jednostkowych jest zbyt wysoki.

Prace badawcze z zastosowaniem opracowanych podzespołów na wieloparametrycznym stanowisku były przeprowadzane zarówno dla cieczy biologicznych [100], [116], jak i roztworów chemicznych [70], [97], [117]–[120]. Głównym kryterium wymuszającym dobór konstrukcji głowicy pomiarowej jest przezroczystość cieczy oraz zakres mierzonych parametrów. Dla cieczy nieprzezroczystych stosowana jest głowica pomiarowa pracująca w układzie odbiciowo-rozproszeniowym, natomiast dla cieczy przezroczystych głowica pomiarowa pracująca w układzie transmisyjnym. Ciecze półprzezroczyste można mierzyć na stanowisku w dowolnej konfiguracji, zwykle zależnej od stopnia przezroczystości oraz oczekiwanych parametrów wyjściowych.

Jednym z wielu możliwych zastosowań jest wykorzystanie przedstawionej metodyki pomiarowej w urządzeniach do badania składu paliw płynnych a w szczególności biopaliw. Potrzeba szybkiej metody klasyfikacji paliw wynika z obowiązku dodawania biokomponentów do paliw płynnych, wprowadzony przez prawo Unii Europejskiej³ oraz Polski⁴. W związku z tym, konieczne wydaje się opracowanie urządzeń służących do klasyfikacji biopaliw pod względem zawartości biokomponentów oraz oceny ich jakości przy jednoczesnym zachowaniu niskiego kosztu w przeliczeniu na pojedynczy pomiar.

³ Zgodnie z dyrektywą 2003/30/WE udział biokomponentów w rynku paliw transportowych miał wynosić 5,75% w 2010 r. i zgodnie z dyrektywą 2009/28/WE – 10% w 2020 r.

⁴ "Wieloletni program promocji biopaliw lub innych paliw odnawialnych na lata 2008–2014", przyjęty uchwałą nr 134/2007 Rady Ministrów z dnia 24 lipca 2007 r

Stosowane obecnie metody laboratoryjne badania paliw wymagają użycia znacznych objętości próbek, stosowania reagentów chemicznych oraz specjalistycznej aparatury pomiarowej. Niedogodnością tych badań jest ich relatywnie wysoki koszt, dość długi czas niezbędny do uzyskania wyniku oraz trudności występujące w interpretacji wyników. Wykorzystanie światłowodu kapilarnego pracującego z głowicą pomiarową jako klasyfikator może być alternatywą dla konwencjonalnych badań laboratoryjnych, w przypadku gdy nie jest wymagana dokładna informacja o poszczególnych parametrach, a użytkownik oczekuje szybkiej informacji o ilości i rodzaju biokomponentów [70], [97], [117].

Proces technologiczny otrzymywania klasycznych paliw polega na destylacji ropy naftowej, w związku z tym, dla paliw ciekłych nie stosuje się pojęcia temperatury wrzenia, lecz parametr destylacji (punkt wrzenia). Zarówno benzyna, jak i oleje napędowe są modyfikowane przed konkretnym zastosowaniem, co powoduje, że ich zakres temperatur destylacji może być bardzo szeroki np. dla olejów napędowych wynosi 150–300°C (Tab. 6.1). Zastosowanie metody pomiarowej z głowicą wykorzystującą przełączenie strumienia optycznego jest odpowiednia dla klasyfikacji paliw do silników iskrowych i wysokoprężnych, ponieważ zmiana fazowa powstaje w układzie podobnym do warunków panujących w momencie wtrysku paliwa. Szklana kapilara zapewnia samoczynne pobieranie niewielkiej objętości cieczy, a lokalny układ ogrzewania powoduje powstanie bąbla par własnych paliwa. Po pojawieniu się bąbla par własnych grzejnik jest wyłączany, a zachowanie próbki zależy od ciśnienia prężności par własnych do ciśnienia zewnętrznego, ciepła parowania, temperatury wrzenia, objętości próbki, średnicy kapilary, sposobu pozycjonowania cieczy w kapilarze oraz lepkości i napięcia powierzchniowego cieczy. Analiza sygnału bazuje na parametrach cieczy oraz zachodzących w niej zjawiskach [70], [97], [117].

Przeprowadzone pomiary szybkości przejścia paliwa w fazę gazową wskazują, że na ich podstawie możliwa jest ocena właściwości użytkowych biopaliw. Lokalne ogrzewanie próbki w kapilarze zachodzi w warunkach zbliżonych do panujących w momencie wtrysku paliwa i może być monitorowane za pomocą optoelektronicznych metod detekcji. Badanie takiego przejścia jest możliwe z zastosowaniem kapilar i optoelektronicznych metod detekcji. Na podstawie badań wykazano, że opracowane urządzenie może być efektywnie wykorzystane do badania właściwości biopaliw. Uzyskane wyniki umożliwiają ich klasyfikację poprzez określenie średniego czasu grzania próbki, rozrzutu czasu grzania oraz maksymalnego czasu wymaganego do przejścia fazowego [70], [71], [117], [269].

Tabela 4.5. Wybrane parametry paliw ciekłych [66]

	Benzyna	Olej napędowy	Methanol	Ethanol	Propan-1-ol
Punkt wrzenia [°C]	35–200	150–300	64,6	78,3	97,2
Ciepło parowania [MJ/kg]	–	–	1,154	0,913	0,297
Lepkość w 20°C [mPa·s]	0,29–0,57	4–6	0,59	1,20	1,94
Napięcie powierzchniowe [mN/m]	<17	–	22,6	22,2	23,7

5. Dwuzakresowe detektory promieniowania

Do badań właściwości cieczy w wersji przyrządu z fotoluminescencyjnym przetwornikiem długości fali światła transmitowanego w wypełnionej kapilarze, konieczny jest układ detekcyjny zapewniający separację promieniowania oświetlającego warstwę luminoforu od promieniowania wzbudzonego. Detekcja promieniowania ultrafioletowego i widzialnego w jednym torze optycznym za pomocą oddzielnych przyrządów jest bardzo utrudniona. Zagadnienie jest szczególnie istotne przy pracach z cieczami biologicznymi lub roztworami chemicznymi, gdzie należy zachować identyczne warunki eksperymentu oraz wykonać pomiar sygnałów optycznych w tym samym czasie. W takich przypadkach, konieczne jest stosowanie wielu elementów toru optycznego, co mocno komplikuje konstrukcję całego urządzenia. Rozwiązaniem tego problemu pomiarowego może być fotodetektor składający się z dwóch różnych materiałów półprzewodnikowych czułych na różne długości fali promieniowania. W dwóch różnych technologiach półprzewodnikowych należałoby wykonać przyrządy do fotodetekcji, a następnie oba elementy połączyć ze sobą. Zintegrowane fotodetektory umożliwiałyby zastosowanie pojedynczego urządzenia do jednoczesnego pomiaru mocy promieniowania z zakresów UV i VIS z funkcją rozdzielania składowych [121]. W celu przeprowadzania badań z zakresu diagnostyki biomedycznej związanej z pochłanianiem i fluorescencją substancji organicznych i ich produktów podjęto się opracowania dwuzakresowego detektora UV–VIS, który pozwalałby na równoległe monitorowanie pojedynczego toru sygnału w dwóch różnych pasmach optycznych.

Stosowanie klasycznych elementów optycznych, takich jak filtry, pryzmaty i siatki do wyodrębnienia pożądaných długości fali przed detektorem zwiększa złożoność systemów optycznych. Prosty system powinien być wynikiem połączenia pojedynczego systemu optycznego i detektora, który może reagować niezależnie na dwa różne zakresy długości fali. Z tego powodu nieustannie rozwijane są możliwości detekcyjne przyrządów półprzewodnikowych, które mają zdolność odseparowania informacji pozyskanych dla różnych zakresów częstotliwości. Podstawowym zastosowaniem wielozakresowych systemów optycznych jest niewątpliwie elektronika wojskowa. Większość aktualnych systemów śledzenia, wykrywania, naprowadzania i rozpoznawania jest wyposażona w wielopasmowe systemy optyczne, zwykle z dwóch zakresów podczerwieni [122], [123]. Zaletą proponowanego rozwiązania w porównaniu z systemami jednopasmowymi jest znaczny wzrost ilości uzyskiwanych informacji, dzięki czemu wzrasta precyzja identyfikacji i możliwości odróżnienia rzeczywistego celu od wabików [124]. Korzystając z czujników wielozakresowych można precyzyjniej rozpoznać emisyjność widmową konkretnych materiałów w celu ich identyfikacji w znacznie szerszym zakresie niż przy użyciu czujników jednopasmowych. Detektory wielopasmowe umożliwiają prowadzenie pomiarów temperatury obiektów oraz zmiany temperatury

monitorowanych sektorów przestrzeni powietrznej. Dwuzakresowy obraz termiczny można wykorzystać również do wykrywania min pod powierzchnią gruntu i materiałów wybuchowych [125]. Systemy wielozakresowe mają również zastosowanie w medycynie, do diagnostyki różnych chorób, obrazowania termicznego, monitorowania środowiska, w walce z pożarami lasów [126], astronomii [127] oraz do kontroli stanu izolacji termicznej budynków. Mogą być również stosowane w systemach bezpieczeństwa [128], [129].

Jednoczesna detekcja różnych długości fali promieniowania elektromagnetycznego zwykle możliwa jest dzięki zastosowaniu elementów optycznych, takich jak soczewki [130], [131], filtry [132], [133], pryzmaty i siatki stosowane do oddzielania poszczególnych długości fali, zanim dotrą do detektora [134]. Głównym problemem dla wszystkich materiałów optycznych w projektowaniu soczewek dwuzakresowych w porównaniu do konstrukcji soczewek jednozakresowych jest aberracja chromatyczna. Alternatywą jest zastosowanie wielowarstwowych układów z materiałów czułych na różne długości fali [135]–[140] lub integracja przyrządów w konstrukcję stosu fotodetektorów w procesie bondingu [141].

Ciekawym przykładem detektora dwuzakresowego pracującego w zakresach UV i IR jest przyrząd wykonany w technologii azotków osadzanych w procesie RF-MBE na podłożu krzemowym oraz szafirowym. W pierwszym przypadku wykonano złącze p-GaN/n-InGaN. Natomiast w drugim, było to złącze z barierą Schottky'ego wykonane z transparentnej dla promieniowania z zakresu UV elektrody Au na warstwie AlGaN [126]. Stosuje się również konstrukcje składające się z 3 obszarów zwanych: kontaktem, barierą i emiterem, które mogą być wykorzystane do wielozakresowej detekcji promieniowania. Dla zakresów UV–MIR oraz UV–FIR wykorzystano detektory wykonane w technologii GaN/AlGaN. W takiej strukturze detekcja promieniowania z zakresu UV przebiega w procesie absorpcji międzypasmowej, podczas gdy detekcja MIR–FIR jest absorpcją wolnych nośników w obszarach emiter/kontakt, a następnie wewnętrznej fotoemisji przez barierę w złączu GaN/AlGaN [142]. Kolejny przykład detekcji UV–IR zawiera strukturę wykonaną z warstw AlGaN i GaN osadzonych na podłożu szafirowym [143]. Wykrywanie promieniowania z dwóch zakresów obejmuje dwa różne mechanizmy wykrywania. Detekcja promieniowania z zakresu UV opiera się na absorpcji międzypasmowej nośników w warstwie $\text{Al}_{0,026}\text{Ga}_{0,974}\text{N}$, podczas gdy detekcja promieniowania z zakresu IR wynika z przepływu wolnych nośników w warstwie GaN. Podobna zasada działania przedstawiona została w pracy [144] przy wykorzystaniu warstw InAs i GaSb. Innym przykładem jest dwuzakresowy detektor wykonany w technologii osadzania warstw MgZnO na podłożu krzemowym w procesie RF-MBE (ang. *Radio Frequency Molecular Beam Epitaxy*). Wykonany przyrząd, w zależności od kierunku polaryzacji elektrycznej, posiada dobre właściwości detekcyjne dla fal o długościach krótszych od 280 nm (polaryzacja w kierunku przewodzenia) lub 301 nm (polaryzacja w kierunku zaporowym) [145].

Pomimo różnorodnych doniesień literaturowych dotyczących dwuzakresowych fotodetektorów, na rynku komercyjnym ciągle brakuje przyrządu odpowiadającego wymaganiom stawianym dla wzmiankowanej głowicy pomiarowej. W związku z tym zaistniała konieczność zaprojektowania i wykonania takiego urządzenia, w którym kluczowym elementem jest fotodiody zapewniająca jednoczesną detekcję w zakresie UV oraz jak najmniejszą czułość na zakres promieniowania widzialnego. Z dostępnych materiałów półprzewodnikowych o szerokiej przerwie zabronionej, największą dojrzałością technologiczną cechuje się obecnie bez wątpienia technologia węgla krzemu. Ta cecha spowodowała, że zdecydowano się na opracowanie specjalistycznej konstrukcji fotodiody z tego materiału umożliwiającej skonstruowanie dwuzakresowego detektora UV–VIS [121], [146].

5.1. Detektory promieniowania ultrafioletowego z węgla krzemu

5.1.1. Promieniowanie ultrafioletowe

Słowo "ultrafiolet" pochodzi z połączenia dwóch członów oznaczających "powyżej fioletu", gdzie pierwszy człon "ultra" z języka łacińskiego oznacza "ponad, powyżej", a drugi jest nazwą barwy o najwyższej częstotliwości w zakresie światła widzialnego. Cechą charakteryzującą właściwości konkretnego zakresu widma promieniowania jest długość fali promieniowania. Długość fali elektromagnetycznej jest ściśle powiązana z częstotliwością [37]:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (5.1)$$

oraz energią fotonu:

$$E = h\nu \quad (5.2)$$

gdzie:

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ [J} \cdot \text{s]}$ – jest stałą Plancka,

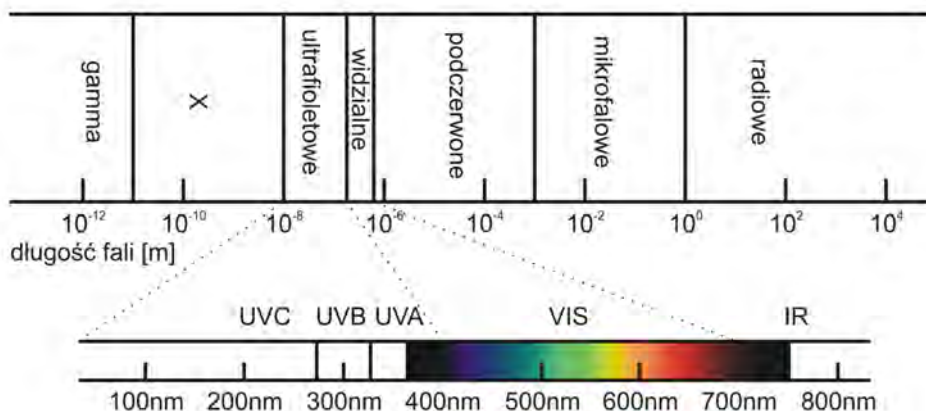
ν – jest częstotliwością,

λ – jest długością fali elektromagnetycznej,

c – jest prędkością światła w próżni.

W widmie promieniowania elektromagnetycznego można wyróżnić kilka zakresów fal w zależności od długości fali oraz jej częstotliwości (Rys. 5.1). Promieniowanie ultrafioletowe (ultrafiolet, nadfiolet, UV) obejmuje niewielką część widma promieniowania elektromagnetycznego i zawiera się w zakresie o długościach fali od około 10 nm do 400 nm, nie wywołując wrażen wzrokowych u człowieka.

Inne obszary obejmują fale radiowe, mikrofae, promieniowanie podczerwone, światło widzialne, promieniowanie X (rentgenowskie) i promieniowania gamma. Ultrafiolet jest to promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwościach między zakresem światła widzialnego a promieniowaniem rentgenowskim.



Rys. 5.1. Widmo fal elektromagnetycznej

Energia przenoszona przez fale elektromagnetyczne zależy od długości fali promieniowania i w próżni odbywa się bez żadnych strat. Konsekwencją przenoszonej przez fale elektromagnetyczne energii jest różnorodność własności każdego rodzaju fal oraz ich oddziaływania z materią. Ultrafiolet jest promieniowaniem wysokoenergetycznym i niesie ze sobą kwanty energii o wartości od ok. 3 eV (400 nm) do 124 eV (10 nm).

Najsilniejszym naturalnym źródłem promieniowania nadfioletowego jest Słońce. Około 9% energii otrzymanej ze Słońca, w wyższych warstwach atmosfery, mieści się w zakresie UV. Zakres promieniowania nadfioletowego został odkryty niezależnie przez dwóch naukowców w 1801 roku. Byli nimi niemiecki fizyk Johann Wilhelm Ritter oraz brytyjski przyrodnik William Hyde Wollaston. Pionierzy badania promieniowania nadfioletowego wykazali, że pewne reakcje chemiczne są przyspieszane przez pewną formę energii promieniowania w zakresie widma słonecznego z ciemnej części bliskiej fioletu. Początek badań nad promieniowaniem ultrafioletowym rozpoczął się w drugiej połowie dziewiętnastego wieku. Szybko zauważono, że atmosfera ziemską, a konkretnie ozon O_3 znajdujący się w stratosferze mocno ogranicza obserwację ultrafioletowych długości fal poniżej 300 nm. Spektrografy przeniesione w góry na duże wysokości, gdzie atmosfera ziemską ulega znacznemu rozrzedzeniu, dały jednak zaskakujące wyniki, wykazując emisję słoneczne i gwiazdne zachodzące również w zakresie krótszych długości fal w stosunku do promieniowania

widzialnego. Zbyt silne pochłanianie promieniowania UV w atmosferze ziemskiej uniemożliwiało obserwacje astronomiczne obiektów emitujących przede wszystkim ultrafiolet. Możliwość taka pojawiła się dopiero po wyniesieniu teleskopów ponad atmosferę ziemską [147], [148]. Z tego powodu, detektory UV pracujące w zakresie 100–280 nm nazywane są w literaturze anglojęzycznej „*solar-blind*” (nieczułe na emitowane ze Słońca promieniowanie ultrafioletowe). Natomiast, detektory ultrafioletu pracujące w dowolnym przedziale w zakresie 100–400 nm, w porównaniu do urządzeń czułych na promieniowanie z zakresu widzialnego (400–700 nm), nazywane są detektorami „*visible-blind*” (nieczułe na promieniowanie widzialne) [147], [149]. W literaturze można znaleźć różne podziały promieniowania ultrafioletowego na podzakresy, wynikające z obszarów zainteresowań aplikacyjnych. Dla celów spektroskopii zwykle stosuje się dwa poniższe nazewnictwa i zakresy [147], [150]:

- bliski ultrafiolet (ang. *near ultraviolet* – NUV) 400–300 nm
- pośredni ultrafiolet (ang. *mid ultraviolet* – MUV) 300–200 nm
- daleki ultrafiolet (ang. *far ultraviolet* – FUV) 200–100 nm
- skrajny ultrafiolet (ang. *extreme ultraviolet* – EUV) 100–10 nm

lub:

- próżniowy ultrafiolet (ang. *vacuum ultraviolet* – VUV) 200–10 nm
- głęboki ultrafiolet (ang. *deep ultraviolet* – DUV) 350–190 nm

Fale o długościach krótszych niż 200 nm są silnie pochłaniane przez tlen cząsteczkowy O₂ będący składnikiem powietrza atmosferycznego. Promieniowanie z tego zakresu może być badane pod warunkiem, że spektrograf jest umieszczony w komorze próżniowej. Stąd zakres częstotliwości fal krótszych niż 200 nm jest nazywany ultrafioletem próżniowym. Promieniowanie w środku zakresu (MUV) pomiędzy długością fali 200 nm a 300 nm jest pochłaniane głównie przez ozon w górnych warstwach atmosfery. Gazy atomowe i cząsteczkowe są silnymi absorberami dla obszaru EUV, czyli fal o długości poniżej 100 nm.

Inny podział widma promieniowania UV wynika ze skutków oddziaływania promieniowania na organizmy żywe, które mogą być różne w zależności od długości fali. Z tego względu wyróżniono trzy zakresy widma UV [147], [150]:

- ultrafiolet-A, UVA 400–320 nm (od 3,1 do 3,87 eV)
- ultrafiolet-B, UVB 320–280 nm (od 3,87 do 4,43 eV)
- ultrafiolet-C, UVC 280–100 nm (od 4,43 do 6,20 eV)

Wartość 280 nm (czasami podawana jest wartość 290 nm) dzieląca zakresy UVB i UVC została wybrana dlatego, że fale krótsze promieniowania UV praktycznie nie docierają do powierzchni Ziemi, z wyjątkiem dużych wysokości. Wybór wartości 320 nm jako podziału między zakresami UVB i UVA jest raczej

arbitralny, chociaż promieniowanie w zakresie fal krótszych niż 320 nm jest na ogół bardziej aktywne biologicznie niż promieniowanie UV o dłuższych długościach fali. W fotobiologii molekularnej uważa się, że bardziej odpowiedni jest dodatkowy podział tego zakresu na pasma UVAI (340–400 nm) i UVAIL (320–340 nm) [147].

Ilościowe pomiary promieniowania UV są wyrażane przy użyciu terminologii radiometrycznej (Tab. 5.1). Wielkościami odnoszącymi się do wiązki promieniowania przechodzącej przez określoną przestrzeń są energia promieniowania i strumień promieniowania. Określeniami opisującymi źródła promieniowania są natężenie (natężenie) promieniowania oraz radiancja. Termin irradiancja jest najczęściej używany w fotobiologii i odnosi się do obiektu np. napromieniowanego pacjenta. Radiometryczne wielkości mogą być również wyrażone terminologią związaną z długością fali, dodając do parametru słowo "spektralna" np. radiancja spektralna, irradiancja spektralna [44], [147].

Tabela 5.1. Wielkości radiometryczne w układzie Si [44]

Wielkość	Symbol	Jednostka	Definicja
Energia promieniowania	Q	J	Energia emitowana, przenoszona lub padająca na powierzchnię
Moc promieniowania	Φ	W	Moc emitowana, przenoszona lub padająca na powierzchnię
Natężenie promieniowania	I	W/sr	Strumień energetyczny emitowany w jednostkowy kąt bryłowy
Emitancja energetyczna	M	W/m ²	Strumień energetyczny emitowany przez jednostkową powierzchnię źródła
Luminancja energetyczna	L	W/(m ² ·sr)	Strumień energetyczny emitowany przez jednostkową powierzchnię w jednostkowy kąt bryłowy

Zainteresowanie chemików promieniowaniem UV wynika z możliwości aktywacji wielu procesów chemicznych pod wpływem tego promieniowania. Jednym z wielu przykładów jest wykorzystanie promieniowania UV w przemysłowych reakcjach fotochemicznych do otrzymywania kaprolaktamu, stosowanego do produkcji tworzyw termoplastycznych, żywic lub jako półprodukt do tworzenia polimerów i poliamidu. Innym zastosowaniem nadfioletu są reakcje fotopolimeryzacji powodujące zmiany własności fizycznych materiału i zachodzące pod wpływem promieniowania z zakresu UV.

Polimeryzacja fotochemiczna stosowana jest w przemyśle elektronicznym, drukarskim, meblarskim oraz mechanice precyzyjnej [150], [151].

Energia niesiona przez falę elektromagnetyczną o długości z zakresu UV może być na tyle duża, by wyraźnie wpływać na organizmy żywe. Promieniowanie UVA, zwane abiotycznym, jest silnie absorbowane przez kwasy nukleinowe i białka. Promieniowanie UVB (biotyczne) jest zakresem absorbowanym najintensywniej przez kwasy nukleinowe, wywołując różne reakcje fotochemiczne. Promieniowanie UVC, podobnie jak promieniowanie X i γ rozkłada jądra komórkowe nawet wówczas, gdy używane są stosunkowo niewielkie dawki. Znaczenie biologiczne ma tylko promieniowanie z zakresu UVB i UVA, ponieważ warstwa ozonowa w stratosferze skutecznie pochłania promieniowanie UVC. Promieniowanie UV, ze względu na swoje działanie bakteriobójcze, jest także jednym z najskuteczniejszych środków dezynfekujących wszędzie tam, gdzie konieczne jest niszczenie drobnoustrojów np. w salach operacyjnych, czy w transporcie owoców [151].

Promieniowanie UV, a tym samym jego zmiany, mogą mieć istotny wpływ na procesy w ekosystemie, np. obieg składników pokarmowych i równowagę węgla. Modyfikacja równowagi węgla następuje poprzez zmiany w wychwytywaniu CO₂ (proces fotosyntezy), składowaniu dwutlenku węgla i jego uwalnianiu (oddychanie i fotodegradacja) [152]. Badania prowadzone na roślinach uprawnych wykazały, że w warunkach zwiększonego promieniowania UV następuje zmniejszanie powierzchni liści, skrócenie długości pędów i ograniczenie fotosyntezy. Część roślin wprowadziła mechanizmy obronne, np. zmiany pigmentacyjne, lecz w takich warunkach zwykle należy się liczyć ze zmniejszonym zbiorem upraw [151].

Promieniowanie ultrafioletowe odgrywa istotną rolę w wielu procesach biologicznych i chemicznych. Jego wpływ może być pozytywny, ale w przypadku przekroczenia pewnych wartości progowych, może być bardzo szkodliwe [151], [153]. Przykładowo, duży wpływ na uśmiercanie rafy koralowej ma pośrednio promieniowanie UV. Wynika to z wpływu na koralowce popularnego składnika filtrów przeciwsłonecznych, czyli oksybenzonu (inna nazwa to benzofenon-3). Substancja ta sprzyja blaknięciu koralowców, zmniejsza ich odporność na zmiany klimatu oraz uszkadza materiał genetyczny, wpływając na zmniejszenie populacji [153], [154].

W odróżnieniu od człowieka i większości zwierząt, istnieją gatunki mające zdolność widzenia w zakresie ultrafioletowym. Zwykle wynika to z konieczności zdobywania pożywienia [155]. Austriacki biolog Karl von Frisch⁵ badając zachowanie pszczół wykonał serię zdjęć kwiatów w zakresie ultrafioletu. Na fotografiach ukazały się wzory kresek i kropek, których oko ludzkie nie jest w stanie dostrzec. Odkrył on, że kwiaty, które dla nas są po prostu żółte lub

⁵ Karl von Frisch (1886–1982) - laureat Nagrody Nobla w 1973 roku z fizjologii i medycyny za szczegółowy opis sposobu komunikowania się pszczół

białe, w rzeczywistości zdobi jeszcze ultrafioletowy deseń wykorzystywany przez pszczoły do poszukiwania nektaru. Zdolność do postrzegania w zakresie ultrafioletu wykryto także u wielu gatunków ptaków. Niektóre ptaki drapieżne np. pustułka zwyczajna (łac. *Falco tinnunculus*) rozpoznają na tej podstawie ślady moczu gryzoni. Ślady smug moczu gryzoni odbijają nadfiolet, więc teren, na którym widać dużo smug musi obfitować w zdobycz. Innym przykładem jest modraszka zwyczajna (łac. *Cyanistes caeruleus*) posiadająca niebieską czapeczkę, która bardzo intensywnie odbija promieniowanie ultrafioletowe niezauważalne dla ludzkiego oka. Modraszki widzą zarówno widzialny dla człowieka zakres fal elektromagnetycznych, jak i odcienie nadfioletu. Jedną z cech oceny atrakcyjności samców są różnice odbijania promieniowania od ich czapeczek. Odbijanie promieni UV przez pióra na głowie samic wyraźnie wpływa na zaangażowanie samca w karmienie piskląt. Także upierzenie wielu gatunków ptaków wykazuje specyficzne cechy. Niektóre gatunki ptaków są w stanie modyfikować odbicie UV upierzenia poprzez wydzielinę z gruczołu kuprowego, którą ptak rozprowadza po upierzeniu przy pomocy dzioba [156]. Ciekawym przykładem są renifery zamieszkujące Arktykę, gdzie warstwa ozonowa jest cieńsza i przepuszcza więcej promieni ultrafioletowych i są one dodatkowo odbijane od śniegu. Sierść wilków polujących na renifery oraz ślady ich moczu na śniegu silnie kontrastują z otoczeniem w zakresie UV. Renifery mają możliwość widzenia ultrafioletu oraz są wyjątkowo odporne na uszkodzenia wzroku spowodowane promieniowaniem o tej długości fali. Cecha ta umożliwia im unikanie drapieżników oraz poszukiwanie pożywienia (porosty absorbują ultrafiolet), szczególnie rankiem i o zmierzchu, gdy brakuje światła [157].

Absorpcja promieniowania ultrafioletowego przez ozon powoduje wzrost temperatury stratosfery, co wpływa na klimat całej planety. W przypadku ziemskiej atmosfery najniższą warstwą jest troposfera. To tutaj występuje większość chmur, a temperatura spada wraz z wysokością. Nad troposferą znajduje się stratosfera. W jej przypadku sytuacja jest odwrotna: wraz ze wzrostem wysokości rośnie też temperatura. Nad powierzchnią Ziemi dzieje się tak dlatego, że warstwa ozonowa w stratosferze absorbuje większość promieniowania ultrafioletowego pochodzącego od Słońca.

Wpływ promieniowania UV na zdrowie człowieka

Skutki oddziaływania promieniowania UV na człowieka mogą być zarówno korzystne, jak i bardzo szkodliwe. Korzystny wpływ nadfioletu polega przede wszystkim na jego działaniu przeciwkrzywiczym. Promieniowanie słoneczne z zakresu UVB jest głównym źródłem witaminy D₃ dla większości ludzi, ponieważ promieniowanie z tego zakresu widmowego inicjuje syntezę skórną tej witaminy u człowieka. Witamina D₃ jest niezbędna do prawidłowego rozwoju. Jej niedobór w dzieciństwie powoduje zmiany w układzie kostnym i zaburzenia rozwojowe. U dorosłych niedobór witaminy D₃ powoduje osteomalację, sprzyjającą złamaniom kości. Promieniowania słoneczne z zakresu UVB i witamina D₃ zmniejszają ryzyko zachorowania na ponad 16 typów nowotworów. Ostatnie

badania dostarczyły dowodów, że promieniowanie słoneczne UVB i witamina D₃ zmniejszają ryzyko chorób układu oddechowego związanych z infekcją, częściowo wyjaśniając, dlaczego takie choroby są częstsze w zimie. Promieniowanie słoneczne z zakresu UVB i witamina D₃ zmniejszają także ryzyko zachorowania na choroby autoimmunologiczne, takie jak stwardnienie rozsiane. W północnych częściach Ziemi, gdzie promieniowanie z zakresu UVB jest słabsze ze względu na niewielki kąt padania promieni słonecznych, należy uzupełniać niedobory witaminy D₃ lub doświetlać się w celu wywołania pożądanej reakcji fotochemicznej. Należy jednak zaznaczyć, że dawka promieniowania potrzebna do uzupełnienia witaminy D₃ jest dużo mniejsza niż taka, która wywołuje opaleniznę [147], [151], [158].

Dawka słonecznego promieniowania ultrafioletowego zależy od lokalnego klimatu oraz trybu życia. Tryb życia obejmuje zarówno czas spędzony na świeżym powietrzu, jak i wykorzystanie środków ochronnych. Choć czynniki klimatyczne wpływają na poziom promieniowania ultrafioletowego na powierzchni Ziemi, to zachowanie ludzi przebywających na zewnątrz ma znacznie większy wpływ na naświetlanie konkretnego człowieka promieniowaniem z zakresu UVB. Osoby pracujące na zewnątrz otrzymują 3–4 razy większą roczną dawkę promieniowania nadfioletowego w porównaniu z np. pracownikami biurowymi. Do metod ochrony osobistej należą: unikanie bezpośredniego światła słonecznego w lecie około południa (tzw. "szukanie cienia"); noszenie odzieży pochłaniającej promieniowanie UV; kapeluszy osłaniających twarz i szyję; stosowanie miejscowych filtrów przeciwsłonecznych, np. okularów lub kremów [159].

Promieniowanie z zakresu UV odpowiada jednocześnie za znaczną część chorób skóry i oczu u wielu zwierząt wyższych. Promieniowanie UVB jest odpowiedzialne za oparzenia skóry człowieka (reakcja erytemalna) oraz może powodować wystąpienie nowotworów skóry. Ultrafiolet bardzo silnie wpływa na uszkodzenia oczu, w tym zarówno rogówki, soczewki oraz siatkówki. Zapalenie rogówki występuje głównie wskutek silnej ekspozycji. Uszkodzenie soczewki powoduje różnego rodzaju zaćmy, co związane jest z efektami kumulacyjnymi średnich dawek rocznych oraz tych otrzymanych przez całe życie. Częstą chorobą oczu związaną z działaniem UV jest zapalenie spojówek, na którą zwykle chorują ludzie na dalekiej północy i w ośnieżonych górach, ze względu na odbijanie promieni UV od powierzchni pokrywy śnieżnej. Na zapalenie spojówek narażeni są również spawacze łukiem elektrycznym, gdzie ultrafiolet jest emitowany przez atomy żelaza w stanie gazowym [151], [153], [160]–[162].

Istnieją silne dowody, że ekspozycja na promieniowanie ultrafioletowe przyczynia się do powstawania nowotworów podstawnokomórkowych skóry, ślepoty śnieżnej, skrzydlika i zaćmy korowej. Istnieją też nie w pełni potwierdzone dowody na związek pomiędzy promieniowaniem z zakresu UV a rozwojem innych chorób oczu, takich jak: tłuszczak, zaćma jądrowa

i podtorebkowa tylna, czy nowotwory płaskonabłonkowe zlokalizowane na powierzchni oka. Natomiast, nie ma wystarczających dowodów, aby stwierdzić, czy związane z wiekiem zwyrodnienie plamki żółtej (AMD) wynika z ekspozycji na promieniowanie UV. W wielu krajach stosuje się naświetlanie pacjenta promieniowaniem UV przy leczeniu wielu schorzeń. Przykładem jest naświetlanie chorych na łuszczycę lub badania fototerapii nowotworów. Jednak ta metoda zwykle ma zbyt niebezpieczne efekty uboczne (np. oddziaływanie na białe krwinki, inicjowanie nowotworów skóry), które powodują, że kuracja może być traktowana jako niebezpieczna dla zdrowia pacjentów [151], [160], [163].

5.1.2. Fotodetektory promieniowania ultrafioletowego

Pojawianie się w środowisku naturalnym promieniowania o długości fali poniżej 280 nm jest zwykle wynikiem działalności człowieka. Pomimo tego, detektory UV mają wiele zastosowań również w obszarach naziemnych. Ich rozwój został podyktowany głównie potrzebami techniki wojskowej. Obecnie istnieje duży obszar zastosowań detektorów UV w sprzęcie wojskowym oraz w zastosowaniach cywilnych obejmujący szeroki zakres np. badania naukowe, obserwacje astronomiczne, przemysł chemiczny, biologiczny, wojskowy, monitorowanie środowiska i przestrzeni powietrznej, wykrywanie płomienia, komunikację optyczną itp. Za pomocą tego typu detektorów można wykrywać emisję UV od ognia w obecności otoczenia o wysokiej temperaturze, takiego jak emisja podczerwieni z gorących cegieł w piecu. Technika monitorowania z użyciem detektorów UV umożliwia doskonałą kontrolę płomienia przy systemach dozowania gazów w dużych piecach i kotłach. Obszary bezpieczeństwa i kontroli płomienia to jedno z wielu możliwych zastosowań dla detektorów ultrafioletu [164], [165].

Wydajne urządzenie do fotodetekcji powinno mieć wysoką czułość, wysoką dynamikę i dużą selektywność spektralną. Jednocześnie, urządzenie powinno pracować przy krótkich czasach odpowiedzi oraz w sposób powtarzalny i stabilny. W pewnych przypadkach, takich jak wykrywanie płomienia w rozgrzanym silniku, wymagana jest także duża stabilność termiczna przyrządu [149]. Do detekcji promieniowania nadfioletowego wykorzystuje się detektory fotonów zwanych również fotodetektorami oraz detektory termiczne. W detektorach termicznych padające promieniowanie jest absorbowane i następuje wzrost temperatury materiału. Sygnał wyjściowy jest obserwowany jako zmiana różnych własności materiału zależnych od temperatury. W detektorach piroelektrycznych zmiana temperatury powoduje zmianę ich spontanicznej polaryzacji. W bolometrach mierzy się zmianę oporu elektrycznego wynikającą ze zmiany temperatury wywołanej pochłanianiem padającego promieniowania. Efekty termiczne w bolometrach zwykle nie zależą od długości fali padającej na powierzchnię materiału absorbującego. Czułość i szybkość

odpowiedzi tego typu detektorów jest często niewielka. Z tego względu rzadko są one stosowane w zakresie analizy promieniowania z zakresu UV [166].

Detektory fotonów dzieli się ze względu na zasadę wykrywania promieniowania na emulsje światłoczułe (fotograficzne) i przyrządy fotoelektryczne. Emulsje fotograficzne działają w oparciu o chemiczne zmiany wywołane promieniowaniem. Ich zaletą jest możliwość rejestracji i przechowywania dużej ilości danych w pojedynczej ekspozycji, stosowanych np. przy sumowaniu efektów promieniowania emitowanego w długim okresie czasu. Ograniczeniem tego typu detektorów jest znacznie mniejsza czułość od detektorów fotoelektrycznych oraz nieselektywna czułość na szeroki zakres długości fali powodująca problemy przy eliminacji tła wywołanego światłem rozproszonym oraz cząstkami wysokich energii. W fotodetektorach padające fotony są absorbowane w materiale w wyniku interakcji z elektronami związanymi z atomami sieci krystalicznej lub domieszek oraz ze swobodnymi elektronami. Detektory fotoelektryczne mają większą czułość niż emulsje światłoczułe, a ich odpowiedź jest szybsza i ma charakter liniowy. Detektory te działają wykorzystując zewnętrzny efekt fotoelektryczny, który polega na emisji elektronów z powierzchni materiału. Za zamianę energii fali elektromagnetycznej na sygnał elektryczny w detektorach półprzewodnikowych odpowiada wewnętrzny efekt fotoelektryczny, polegający na selektywnym przenoszeniu nośników ładunku pomiędzy pasmami energetycznymi na skutek promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej częstotliwości (energii). W detektorach półprzewodnikowych padające fotony wywołują generację pary elektron-dziura. Zjawisko to zachodzi pod warunkiem, że energia fotonu jest większa niż szerokość pasma zabronionego w danym materiale półprzewodnikowym. Po przejściu elektronu do pasma przewodzenia, w paśmie walencyjnym pozostaje dziura. Oba nośniki ładunku są rozdzielane przez pole elektryczne, co powoduje przepływ prądu, którego wartość zależy od liczby zaabsorbowanych fotonów [37], [44].

Fotodetektory mogą pracować w dwóch trybach: fotoprzewodnictwa (polaryzacja elektryczna w kierunku zaporowym) i fotowoltaicznym (brak polaryzacji). Tryb fotoprzewodnictwa wymaga polaryzacji zaporowej złącza p-n, gdzie na granicy dwóch materiałów półprzewodnikowych o przeciwnym typie domieszkowania (przewodnictwa) powstaje obszar zubożony w swobodne nośniki. Fotony są absorbowane w materiale półprzewodnikowym i jeśli energia fotonów jest większa od szerokości przerwy zabronionej w półprzewodniku, to tworzą się pary elektron-dziura. Krawędź absorpcji λ_g wynikająca z minimalnej energii fotonów mogących wygenerować parę elektron-dziura zależy od szerokości przerwy zabronionej, czyli w zasadzie od materiału półprzewodnikowego i warunków otoczenia [44]:

$$\lambda_g = \frac{hc}{E_g} \quad (5.1)$$

Jeżeli długość fali zostanie wyrażona w [μm], a szerokość przerwy zabronionej E_g w [eV], to wtedy zależność na krawędź absorpcji można opisać zależnością [44]:

$$\lambda_g = \frac{1,238}{E_g} \quad (5.2)$$

Dzięki oddziaływaniu pola elektrycznego, elektrony będą przepływać w kierunku półprzewodnika typu n, a dziury w kierunku półprzewodnika typu p dając impuls prądowy proporcjonalny do liczby zaabsorbowanych fotonów.

W literaturze anglosaskiej występują dwa określenia detektorów: nieczuły na promieniowanie widzialne ($400 \text{ nm} > \lambda$), nieczuły na promieniowanie słoneczne ($280 \text{ nm} > \lambda$). Pierwsze detektory nieczułe na promieniowanie słoneczne powstały w roku 1996 i były to fotorezystory. Wiele późniejszych konstrukcji odznaczało się hybrydową konstrukcją metal-półprzewodnik-metal (ang. *Metal-Semiconductor-Metal* – MSM). Międzypalczaste struktury metalizacji tworzyły kontakty omowe, bądź kontakty omowe i Schottky’ego [37], [44].

Najczęściej spotykane typy detektorów UV to:

- fotorezystory,
- diody Schottky’ego,
- struktury (MSM),
- diody p–n oraz p–i–n.

Najlepiej poznanym i najszerzej wykorzystywanym materiałem półprzewodnikowym jest krzem, a fotodiody wykonane na bazie tego materiału zwykle były projektowane dla promieniowania z zakresu widzialnego. Aczkolwiek, można je również stosować dla promieniowania w zakresie ultrafioletu [167]–[169]. Technologia krzemowa wykorzystywana do budowy detektorów z zakresu promieniowania ultrafioletowego ma pewne ograniczenia. Jednym z podstawowych problemów jest utrzymanie wysokiej wydajności podczas długoletniej pracy przyrządu narażonego na promieniowanie z zakresu UV, które powoduje jego degradację. Krzemowe fotodiody mają dużą czułość w zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni, co również negatywnie wpływa na detekcję promieniowania UV, ze względu na tło sygnałów pochodzących z zakresu VIS i NIR. Niemniej jednak, większość przyrządów półprzewodnikowych jest produkowana z krzemu, ze względu na niski koszt oraz możliwość integracji z innymi układami elektronicznymi, co ułatwia miniaturyzację docelowych urządzeń czujnikowych [170]. Dodatkowo, ze względu na niewielką szerokość przerwy zabronionej tego półprzewodnika ($E_g=1,12 \text{ eV}$) materiał ten wymaga stosowania drogich filtrów optycznych i luminoforów do ograniczenia absorpcji fotonów niskoenergetycznych (VIS i IR) [171]. W przyrządach krzemowych problematyczny jest także wzrost prądu ciemnego wraz ze wzrostem temperatury, co również wpływa na obniżenie wydajności kwantowej fotodetektorów.

W przypadku zastosowania półprzewodników o szerokiej przerwie zabronionej np. węgla krzemu, azotku galu, czy diamentu nie ma potrzeby stosowania dodatkowych filtrów. A jednocześnie mają one znacznie mniejsze wartości prądów ciemnych oraz mogą pracować wydajnie w wyższych temperaturach niż krzem [167], [172]–[174].

W technologii krzemowej najczęściej wykonuje się dwa typy przyrządów pracujących jako detektor UV:

- fotodioda dyfuzyjna, w której powstaje warstwa zubożona pomiędzy obszarami o domieszkowaniu typu p oraz typu n,
- fotodioda z barierą Schottky’ego, w której do detekcji wykorzystywany jest interfejs metal-półprzewodnik i związana z formowaniem tego interfejsu bariera potencjału pomiędzy dwoma materiałami.

Czułość krzemowych detektorów UV jest niska, ale można uzyskać stosunkowo wysoką wydajność kwantową oraz zwiększyć odporność na destrukcyjne działanie ultrafioletu, stosując przy powierzchni krzemu cienką warstwę o dużej koncentracji domieszki [175], [176]. Innym rozwiązaniem jest wykonanie sąsiadujących fotodiod o różnej czułości w zakresie UV (a zbliżonej czułości w zakresie VIS i NIR), w którym na wyjściu przyrządu uzyskuje się użyteczny sygnał różnicowy [170].

Związki azotu z pierwiastkami III grupy układu okresowego (GaN, AlN, InN i ich związki potrójne i poczwórne) mają ogromny potencjał do zastosowań w dziedzinie wysokowydajnych detektorów z zakresu ultrafioletowego oraz widzialnego. Materiały te wydają się wręcz idealne ze względu na proste przerwy zabronione o wartościach odpowiadających promieniowaniu od głębokiego ultrafioletu do podczerwieni. Materiały te charakteryzują się wysokim natężeniem krytycznego pola elektrycznego, stabilnością termiczną oraz są odporne na promieniowanie jonizujące [149], [177]. Pierwszy detektor UV z azotku galu został opracowany w 1992 roku [178]. Od tego czasu, różne zespoły rozwijały praktycznie wszystkie rodzaje struktur fotodetekcyjnych na bazie azotków np. metal-izolator-półprzewodnik (MIS), metal-półprzewodnik-metal (MSM), fototranzystory, matryce detektorowe, detektory fotoprzewodzące oraz diody lawinowe, p–n, p–i–n i Schottky’ego. W dalszych etapach prac opracowano również matryce aplikacyjne FPA (ang. *Focal Plane Array*) na bazie GaN i AlGaN [104], [172], [179].

Ciekawym związkiem półprzewodnikowym jest AlGaN, w którym w zależności od procentowej zawartości glinu, zmienia się szerokość przerwy zabronionej, a co za tym idzie, górna wartość zakresu długości fal odbieranych przez fotodetektor. Wysoka stabilność termiczna oraz chemiczna azotku galu oraz detektorów zbudowanych na bazie GaN powoduje, że mogą być one doskonałym materiałem do detekcji cząstek wysokoenergetycznych [172].

Do konstrukcji detektorów ultrafioletu stosowano również takie materiały jak ZnO [180]–[183], TiO₂ [184], [185] oraz warstwy diamentowe [174], [186], [187]. Zwłaszcza diament jest bardzo atrakcyjny ze względu na swoje właściwości, jednak ze względu na koszty i trudno dostępną technologię, nie planowano jego zastosowania w konstrukcji detektorów UV do celów niniejszej pracy [166], [187]–[190].

Obecnie, najbardziej powszechnym materiałem z szeroką przerwą zabronioną stosowanym do budowy półprzewodnikowych detektorów promieniowania ultrafioletowego jest węglik krzemu. Zbudowano różne przyrządy na bazie tego związku, które zostały przebadane pod kątem wykrywania i monitorowania światła z zakresu UV, w tym diody Schottky'ego [191]–[194], diody lawinowe [195]–[197], diody p–n [198], [199], diody p–i–n [200]–[202], tranzystory bipolarne [203], jak również struktury z warstw amorficznych a-Si/a-SiC:H [204]–[206].

Podstawową barierą stojącą na przeszkodzie dynamicznego rozwoju technologii półprzewodników z szeroką przerwą zabronioną jest trudność w opanowaniu procesów umożliwiających wytwarzanie przyrządów elektronicznych oraz technologii wytwarzania kryształów o dużej średnicy, co bezpośrednio przekłada się na wyższe koszty podłoża. Najbardziej dojrzałą technologią wydaje się być technologia węglika krzemu. Wynika to z podobieństw wielu procesów opanowanych przy wytwarzaniu przyrządów z wykorzystaniem technologii krzemowej [166], [207]. W związku z powyższym, zdecydowano się na wykorzystanie podłoża SiC do opracowania przyrządu umożliwiającego detekcję promieniowania ultrafioletowego.

5.1.3. Technologia węglika krzemu – zarys problemu

Węglik krzemu jest rzadkością w przyrodzie, a jego synteza w postaci materiału kompozytowego zawierającego wiązania krzem-węgiel została po raz pierwszy opisana przez Berzeliusa w roku 1824 [208]. Jöns Jacob Berzelius jest znany głównie z tego, że otrzymał czysty krzem z dwutlenku krzemu (krzemionki). Był jednak również naukowcem, który jako pierwszy zsyntetyzował węglik krzemu. Wiele lat później, w 1892 roku Edward Goodrich Acheson po wymieszanu w piecu koksu z krzemionką uzyskał materiał krystaliczny charakteryzujący się dużą twardością i wysoką temperaturą topnienia [209]. Opisywał go jako związek węgla z krzemem. Proces ten (zwany później procesem Achesona) umożliwił produkcję objętościową proszków z węglika krzemu używanych do cięcia, szlifowania, polerowania. Było to pierwsze zastosowanie przemysłowe tego materiału. Acheson nazwał swój produkt "carborundum" i nadał mu właściwą formułę chemiczną – SiC. W procesie wlewki powstają małe monokrystaliczne płytki SiC (głównie politypu 6H-SiC), które można otrzymywać jako produkt uboczny. Chociaż płytki takie są mocno zanieczyszczone, były używane do podstawowych badań

nad właściwościami fizycznymi i chemicznymi tego materiału. W 1907 została wyprodukowana pierwsza dioda LED (ang. *Light-emitting diode*) z węgla krzemu [210]. Jednak ekstrakcja kryształów była bardzo kłopotliwym procesem, wymagała cierpliwości, a czystość kryształów była słabo kontrolowana. Dopiero w 1955 roku nastąpił przełom i wzrost produkcji, dzięki metodzie wzrostu kryształu wynalezionej przez J.A. Lely'ego [211]. W międzyczasie odkryto naturalny SiC Moissana i zbadano ten materiał jako minerał [212]. To dlatego w mineralogii lub w dziedzinie kamieni szlachetnych SiC jest nazwany "moissanite". Gdy Acheson znalazł błyszczące, heksagonalne kryształy przymocowane do elektrody węglowej, posłał ich próbkę do prof. Benjaminu W. Fraziera z Uniwersytetu Lehigh. Prof Frazier badając je, odkrył politypizm węgla krzemu wskazując, że chociaż wszystkie kryształy były z tego samego materiału, to różniły się pod względem struktury krystalicznej. Z czasem odkrywano kolejne cenne właściwości użytkowe węgla krzemu np. bardzo wysoką odporność termiczną, niską podatność na erozję oraz dużą odporność chemiczną. Węgiel krzemu jest bardzo twardym materiałem, którego moduł Younga wynosi 424 GPa, a twardość osiąga wartość 9,2 w skali Mohsa [213]. Na przełomie lat 40. i 50. XX wieku zainteresowanie SiC nabrało szczególnego znaczenia w związku z odkryciem jego właściwości półprzewodnikowych [214]–[216].

Węgiel krzemu jest związkiem materiałów z IV grupy układu okresowego o unikalnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Silne kowalencyjne wiązania chemiczne między atomami Si i C tworzą materiał o bardzo dużej twardości, obojętny chemicznie, z dużą przewodnością cieplną. Obydwa atomy tworzące ten materiał mają na zewnętrznej powłoce 4 elektrony walencyjne: węgiel – $1s^2 2s^2 2p^2$, krzem – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Połączenie atomów Si i C za pomocą wiązań kowalencyjnych wynika z hybrydyzacji tetraedrycznej sp^3 . Atomy węgla mające większą elektroujemność od krzemu ($C = 2,5$, $Si = 1,8$ w skali Paulinga) dążą do przyciągnięcia atomów krzemu, w wyniku czego powstaje wiązanie o charakterze rezonansowym między homo a heteropolarnym. Typowymi strukturami posiadającymi sieć krystaliczną z takim rodzajem wiązań koordynacji to: typ wurcytu, sfalerytu i struktura romboedryczna [217]. Monokryształy węgla krzemu mogą mieć różny układ płaszczyzn atomowych i w zależności od warunków procesu krystalizacji przybierają strukturę wurcytu, sfalerytu lub struktur pośrednich. Każdy atom posiada tetraedryczną konfigurację wiązań. Różnica struktur wynika z orientacji i długości wiązania wzdłuż osi $\langle 0001 \rangle$, a periodyczność ułożenia warstw Si-C wzdłuż tej osi określa całkowitą symetrię kryształu. Oznacza to, że teoretycznie istnieje nieskończona liczba konfiguracji tych ułożeń, czyli politypów. Skrajnymi przypadkami ułożenia są politypy 3C-SiC oraz 2H, gdzie pierwszy z nich ma strukturę kubiczną typową dla sfalerytu, a drugi z nich jest typowym wurcytem (struktura heksagonalna). Pozostałe politypy mają struktury pośrednie pomiędzy tymi dwoma i tworzą struktury heksagonalne np. 4H, 6H lub romboedryczne np. 15R. Symbole te oznaczają ilość warstw Si-C składających

się na komórkę elementarną, natomiast litera określa całkowitą symetrię komórki: kubiczną (C), heksagonalną (H) oraz romboedryczną (R) [215], [218].

Dotychczas, opisano ponad 200 różnych struktur krystalograficznych SiC, zwanych odmianami alotropowymi będących wynikiem różnego ułożenia tych samych oktaedrów w sieci krystalicznej. Różne układy krystalograficzne mają wpływ na szereg właściwości elektrycznych np. szerokość przerwy zabronionej, czy ruchliwość nośników w wybranych kierunkach krystalograficznych, ponieważ węgiel krzemu jest półprzewodnikiem o właściwościach anizotropowych. Obecnie, praktyczne zastosowanie mają trzy z nich: dwie odmiany heksagonalne 4H-SiC i 6H-SiC (oznaczane też jako α -SiC) oraz odmiana kubiczna 3C-SiC (β -SiC). Identyfikacja danego politypu monokryształu SiC jest zwykle przeprowadzana metodami rentgenowskimi [218].

Jako półprzewodnik, materiał ten charakteryzuje się szeroką przerwą zabronioną i w tej klasie materiałów jest jednym z najbardziej dopracowanych technologicznie. Komercyjnie dostępne są obecnie podłoża o politypie heksagonalnym 4H-SiC oraz 6H-SiC o średnicy 6 cali. Zainteresowanie tym materiałem wynika z jego bardzo dobrych parametrów fizycznych oraz odporności na wysokie temperatury. Wiele instytucji naukowych i wdrożeniowych zajmuje się rozwojem technologii SiC. Wynika to z konieczności poszukiwania nowych materiałów umożliwiających pokonanie barier i ograniczeń, które posiadają przyrządy budowane na bazie krzemu. Przyrządy krzemowe mają ograniczone możliwości działania w wyższych temperaturach, przy dużych napięciach i mocach oraz przy wysokich częstotliwościach. Jednocześnie są wrażliwe na różnego rodzaju promieniowanie oraz dużą aktywność chemiczną środowiska. Ograniczenia temperaturowe krzemu wynikają z niskiego współczynnika przewodności cieplnej, małej szerokości przerwy zabronionej i niskiej wartości natężenia krytycznego pola elektrycznego. Ograniczenia związane z gęstością mocy oraz częstotliwością pracy przyrządów wynikają przede wszystkim z ruchliwości i prędkości nasycenia nośników oraz wartości natężenia krytycznego pola elektrycznego (Tab. 5.2) [105], [219], [220].

Wszystkie odmiany SiC mają równe proporcje atomów krzemu i węgla. Jednak, ze względu na to, że różnią się one sekwencją ułożenia pomiędzy płaszczyznami, wykazują różne właściwości elektroniczne i optyczne. Szerokość pasma zabronionego (energia przerwy zabronionej) w węglu krzemu zależy od politypu i zmienia się od 2,39 eV dla odmiany 3C-SiC do 3,33 eV dla odmiany 2H-SiC [223], [224]. Najpowszechniej stosowanym politypem jest odmiana 4H-SiC z energią przerwy zabronionej wynoszącej 3,265 eV w temperaturze pokojowej. Szerokie pasmo zabronione sprawia, że możliwe jest konstruowanie przyrządów półprzewodnikowych pracujących w bardzo wysokich temperaturach. Podstawowym ograniczeniem podczas pracy w wysokiej temperaturze typowych przyrządów wykonanych z krzemu jest jonizacja termiczna elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W przypadku węgla krzemu zjawisko to jest pomijalne w porównaniu do krzemu [213], [224].

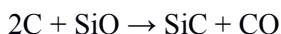
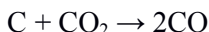
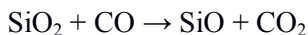
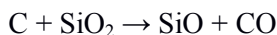
Innymi zaletami węgla krzemu są biokompatybilność oraz odporność na promieniowanie jonizujące, która również jest związana bezpośrednio z szerokością przerwy zabronionej. Odporność na wysokie temperatury, jak i promieniowanie jonizujące pozwala na budowę przyrządów energoelektronicznych, ale także elektronicznych i pomiarowych (sensory). Są one zdolne do pracy w środowiskach ekstremalnych, w których urządzenia zbudowane na bazie przyrządów krzemowych nie mogą pracować poprawnie [225]. Dzięki temu, jest to materiał atrakcyjny dla zastosowań w technice jądrowej i kosmicznej [213], [221], [226], [227].

Tabela 5.2. Właściwości półprzewodników z szerokim pasmem zabronionym w porównaniu do właściwości krzemu [105], [219]–[222]

	Si	GaAs	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	C
Energia przerwy zabronionej [eV]	1,12 skośna	1,42 prosta	2,39 skośna	3,25 skośna	3,0 skośna	5,5 skośna
Ruchliwość elektrony dziury [cm²/V·s]	1450 500	9000 400	1000 60	1050 100	400 80	2200 2100
Krytyczne pole elektryczne [MV/cm]	0,3	0,4	2,0	3,0	3,0	10,0
Maksymalna prędkość unoszenia elektronów [cm/s]	10 ⁷	2×10 ⁷	2×10 ⁷	2×10 ⁷	2×10 ⁷	2,7×10 ⁷
Stała dielektryczna [-]	11,9	12,9	9,7	9,7	9,7	5,7
Przewodność cieplna [W/cm·K]	1,5	0,5	4,0	4,0	4,0	10,0
Temperatura mięknięcia [°C]	1412	1238	2830	2830	2830	4000

Największą barierą w rozwoju technologii węgla krzemu była przez wiele lat trudność w otrzymywaniu jednorodnego monokryształu z minimalną ilością defektów, a wyłącznie w takiej formie może on być wykorzystany w mikroelektronice oraz optoelektronice. W materiale tym występują zarówno defekty punktowe, błędy ułożenia atomów, naprężenia, dyslokacje, mikrokanały (ang. *micropipes*) oraz makrodefekty. Najbardziej uciążliwym defektem są mikrokanały powstające w kierunku wzrostu kryształu. Są to dyslokacje śrubowe z otwartym rdzeniem, widoczne na powierzchni jako otwory. Gęstość mikrokanalów została w ostatnich 20 latach mocno zredukowana praktycznie do zera z ponad 100/cm² [228]. Płytki z niewielką ilością defektów są dostępne, ale ich produkcja jest bardzo kosztowna w porównaniu z krzemem, co ma istotny wpływ na cenę finalnych przyrządów półprzewodnikowych [222], [229].

Historycznie pierwszą metodą uzyskiwania węgla krzemu jest, wspomniany wcześniej, proces Achesona. Polega on na podgrzaniu mieszaniny krzemionki lub piasku kwarcowego i sproszkowanego koksu (węgla). Proces ten został opatentowany przez Edwarda Goodricha Achesona w 1896 roku [209]. Po odkryciu tego procesu Acheson zaprojektował piec elektryczny w oparciu o rezystancyjne grzanie, który do dziś jest podstawą produkcji węgla krzemu do zastosowań mechanicznych. W piecu prąd elektryczny przepływa przez rdzeń grafitowy otoczony przez piasek, sól i węgiel. Prąd elektryczny ogrzewa grafit i pozostałe materiały, co pozwala im reagować wzajemnie, w wyniku czego powstaje warstwa SiC wokół rdzenia grafitowego. Podczas procesu zachodzą cztery reakcje chemiczne dzięki którym uzyskuje się węgiel krzemu [108]:



Cienkie warstwy SiC mogą być wytwarzane w następujących odmianach procesu epitaksji:

- epitaksja z fazy gazowej VPE (ang. *Vapour Phase Epitaxy*),
- epitaksja z fazy ciekłej LPE (ang. *Liquid Phase Epitaxy*),
- osadzanie chemiczne z fazy gazowej pod ciśnieniem atmosferycznym AP CVD (ang. *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*),
- szybkie termiczne osadzanie chemiczne z fazy gazowej RT CVD (ang. *Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition*).

Do otrzymania objętościowego monokryształu SiC stosuje się metodę sublimacji oraz krystalizacji na monokrystalicznym zarodku. Kryształ uzyskuje się w wyniku osadzania z fazy lotnej metodą PVT (ang. *Physical Vapour*

Transport). Do tego celu wykorzystuje się piece otwartoprzepływowe, w których nagrzane do temperatury 2000°C substraty reakcji zaczynają sublimować. Proces sublimacji wynika z rozkładu materiału źródłowego, którym zwykle jest proszek SiC w postaci polikrystalicznej. W chłodniejszej strefie (o około 100°C) znajduje się zarodek monokryształu, na którym zachodzi krystalizacja materiału w wyniku osadzania się pary przesyconej. Wzrost kryształu możliwy jest dzięki gradientowi temperatur pomiędzy stanem równowagi fazy stałej i gazowej materiału. Proces wymaga zachowania ekstremalnych wymogów dotyczących czystości stosowanych materiałów oraz bardzo precyzyjnej kontroli rozkładu temperatury wewnątrz reaktora. Transport par odbywa się w próżni lub w atmosferze gazu neutralnego np. argonu. Urządzenie do wytwarzania kryształu składa się z rury kwarcowej chłodzonej powietrzem, wewnątrz której znajduje się tygiel grafitowy nagrzewany indukcyjnie. Pomiędzy rurą kwarcową i tygłem znajduje się płaszcz grafitowy służący do izolacji termicznej tygla. W związku z różnicami temperatur w piecu, wyróżnia się trzy strefy: sublimacji, transportu i krystalizacji. Tempo wzrostu kryształu jest silnie zależne od temperatury, odległości źródła od kryształu zarodkującego oraz ciśnienia. Krytycznym momentem procesu jest jego faza początkowa, by już na starcie można było uzyskać przestrzennie jednorodny transport par ze źródła oraz zapewnić szybkości narastania kryształu poniżej 0,1 mm/h [217]. Obecnie, najpowszechniej produkowane są płytki z węgla krzemu o średnicy 4 cali [230], ale są już producenci, którzy wytwarzają komercyjne podłoża o średnicy 6 cali np. Cree Inc. [228], II-IV Inc. [231], Dow Corning [232].

Jedną z podstawowych zalet węgla krzemu, podobnie jak krzemu, jest zdolność do tworzenia naturalnego dielektryka w postaci dwutlenku krzemu. Znane z technologii krzemowej procesy, ich parametry oraz metody charakteryzacji, wymagały pewnych modyfikacji lub wręcz należało je opracować od nowa na potrzeby technologii węgla krzemu. Ze względu na właściwości sieci krystalicznej SiC, praktycznie wszystkie krytyczne procesy technologiczne są procesami wysokotemperaturowymi (utlenianie termiczne, formowanie kontaktów omowych, implantacja jonowa, wygrzewanie poimplantacyjne mające na celu elektryczną aktywację wprowadzonej domieszki). Pozytywną cechą wpływającą na właściwości wysokotemperaturowe jest dyfuzja własna, która w przypadku węgla krzemu jest bardzo mała. Z drugiej strony, uniemożliwia to przeprowadzenie procesu dyfuzji termicznej, który wymaga wysokich temperatur sięgających 2000°C, co powoduje znaczną degradację powierzchni materiału. Domieszki dla tego materiału muszą być implantowane lub wprowadzane w procesie epitaksji [213], [233], [234].

Techniki implantacyjne wywołują jednak powstawanie licznych defektów. Część z nich może zostać usunięta przy wygrzewaniu poimplantacyjnym w temperaturze rzędu 1700°C, zaś pozostałe powodują pogorszenie parametrów wytwarzanych przyrządów. Warstwy półprzewodnikowe typu n otrzymuje się

przeważnie poprzez implantację jonów azotu lub fosforu, natomiast domieszkami typu p są: bor, gal oraz glin. Spośród trzech domieszek akceptorowych, glin ma najmniejszą energię jonizacji, stąd jest on powszechnie stosowany w tej technologii. Wymusza to konieczność konstrukcji i stosowania specjalnego źródła jonowego wytwarzającego wiązkę jonów Al^+ o natężeniu prądu odpowiednio wysokim i stabilnym w czasie [235]. Problemem pozostaje także uzyskanie pełnej aktywacji elektrycznej implantowanych atomów domieszek. W celu redukcji zniszczeń poimplantacyjnych i zwiększenia sprawności aktywacji można wykonać proces implantacji w temperaturach z zakresu 500–800°C, a następnie wygrzać implantowany materiał w celu aktywacji większej ilości domieszki oraz usunięcia zniszczeń poimplantacyjnych [236]–[239]. Bor jako domieszka ze względu na niski stopień aktywacji (0,1% dla 1700°C) oraz bardzo dużą redyfuzję w trakcie wygrzewania jest zbyt problematyczny z punktu widzenia komercyjnych procesów technologicznych. Alternatywną metodą wprowadzenia domieszki do węgla krzemu jest domieszkowanie „*in-situ*” w trakcie procesu epitaksji, w którym domieszkowanie jest realizowane podczas wzrostu kryształu. Proces epitaksji ma zastosowanie tylko w przypadku wytwarzania przyrządów w technologii cienko-warstwowej, przy czym dodatkowy problem stwarza wykonanie epitaksji selektywnej [229], [240].

Węgiel krzemu nie ma fazy ciekłej, sublimuje w temperaturze powyżej 1800°C. Składnikami pary podczas sublimacji są głównie Si, Si_2C i SiC_2 w określonych proporcjach, w zależności od temperatury. Problematyczne są procesy stopniowej degradacji materiału związane ze zmianą składu w procesie sublimacji, które w konsekwencji mogą nawet stać się przyczyną utraty jego właściwości półprzewodnikowych [213], [217].

Jedną z najbardziej cennych właściwości węgla krzemu dla zastosowań w urządzeniach pracujących przy dużych mocach jest wysoka wartość krytycznego pola elektrycznego E_C , czyli graniczna wartość natężenia pola elektrycznego inicjująca przebiecie elektryczne. Przy domieszkowaniu na poziomie 10^{16} cm^{-3} , wartość E_C wynosi 2,49 MV/cm [241]. Dla krzemu domieszkowanego na tym samym poziomie wartość E_C wynosi około 0,401 MV/cm [242]. W przypadku urządzeń działających przy wysokich częstotliwościach, jednym z ważniejszych parametrów jest prędkość nasycenia elektronów, która dla SiC wynosi $2 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$ [243] i jest dwa razy większa niż dla krzemu. Innym parametrem, ważnym dla zastosowań w energetyce i w urządzeniach przetwarzających wysokie częstotliwości jest przewodność cieplna materiału. Wzrost temperatury z reguły prowadzi do zmian właściwości fizycznych przyrządu półprzewodnikowego, które zwykle mają negatywny wpływ na ich działanie, np. zmniejszanie się ruchliwości nośników wraz ze wzrostem temperatury. Przewodność cieplna dla węgla krzemu wynosi od 3,0 do ~5,0 W/cm·K w zależności zarówno od czystości kryształu, jak również od kierunku w sieci krystalograficznej [244]. Jednym z niewielu

parametrów SiC, który ma gorsze wartości w porównaniu z krzemem, jest ruchliwość nośników. Dla politypu 4H-SiC ruchliwość elektronów jest o około 20% mniejsza niż w krzemie. Powyższe parametry dają możliwość dokonania oceny potencjalnych, teoretycznych możliwości wykorzystania węgla krzemu do budowy aplikacji nieosiągalnych lub trudnych do uzyskania dla przyrządów wykonanych w technologii krzemowej [105], [213], [233].

Innym zastosowaniem węgla krzemu w elektronice jest wykorzystanie tego materiału jako podłoże do wytwarzania warstw heteroepitaksjalnych np. azotku galu używanych do produkcji laserów emitujących światło niebieskie. Wykorzystuje się w tym przypadku przede wszystkim niewielkie niedopasowanie sieci krystalicznych, wysoką przewodność cieplną oraz niewielki współczynnik rozszerzalności termicznej węgla krzemu [217], [244], [245].

Do porównania właściwości materiałów stosuje się złożone wskaźniki, które określają możliwości zastosowania danego materiału do konkretnego celu np. dla elektroniki dużych mocy, wysokich częstotliwości, czy wysokich temperatur. Współczynnik JFOM (ang. *Johnson Figure of Merit*) bierze pod uwagę pole krytyczne oraz prędkość nasycenia i określany jest wzorem [246]:

$$JFOM = \frac{E_C^2 v_s^2}{4\pi^2} \quad (5.1)$$

gdzie:

E_C – krytyczne pole elektryczne,

v_s – prędkość nasycenia nośników.

Współczynnik KFOM (ang. *Keyes Figure of Merit*) zawiera dodatkowo informacje dotyczące przewodności cieplnej materiału [247]:

$$KFOM = \lambda \sqrt{\frac{c v_s}{4\pi \epsilon_r}} \quad (5.2)$$

gdzie:

λ – przewodność cieplna,

c – prędkość światła w próżni,

ϵ_r – przenikalność elektryczna.

Trzecim często stosowanym współczynnikiem jest BFOM (ang. *Baliga Figure of Merit*), który odnosi się do zastosowań wysokich mocy, przy niskich częstotliwościach, czyli typowych zastosowań materiałów półprzewodnikowych do konstrukcji przyrządów mocy dla energoelektroniki [248]:

$$BFOM = \epsilon \mu E_C^3 \quad (5.3)$$

gdzie:

μ – ruchliwość nośników.

W tabeli 5.3 zestawiono współczynniki dla węgla krzemu politypów 6H-SiC i 4H-SiC w porównaniu z Si oraz GaAs. Wartości zostały znormalizowane w stosunku do krzemu [213].

Tabela 5.3. Wartości złożonych współczynników charakteryzujących materiały półprzewodnikowe w odniesieniu do krzemu [213]

	JFM	KFM	BFOM
Si	1	1	1
GaAs	9	0,41	22
6H-SiC	900	5,0	920
4H-SiC	1640	5,9	1840

W przypadku procesów trawienia węgla krzemu stosuje się metody bazujące na suchym trawieniu wspomaganym plazmą np. ICP – plazma sprzężona indukcyjnie (ang. *Inductively Coupled Plasma*), ECR – elektronowy rezonans cyklotronowy (ang. *Electron Cyclotron Resonance*) oraz typowy proces RIE – reaktywne trawienie jonowe (ang. *Reactive Ion Etching*). Stosowane parametry procesu trawienia muszą zapewniać agresywniejsze środowisko niż podczas trawienia krzemu. Pomimo tego, tempo trawienia jest duże wolniejsze. W związku z tym, maski stosowane w procesie selektywnego trawienia węgla krzemu muszą być bardziej odporne niż w przypadku krzemu. Trawienie węgla krzemu w ciekłych roztworach chemicznych nie jest praktycznie możliwe ze względu na duże siły wiązań międzyatomowych. W wyjątkowych sytuacjach można trawić SiC w mieszaninach stopionych soli NaOH-KOH. Jednak ten proces nie jest w powszechnym użyciu ze względu na konieczność zastosowania wysokiej temperatury procesu (350–600°C), brak możliwości uzyskania anizotropii procesu trawienia oraz małą szybkość trawienia [240], [249].

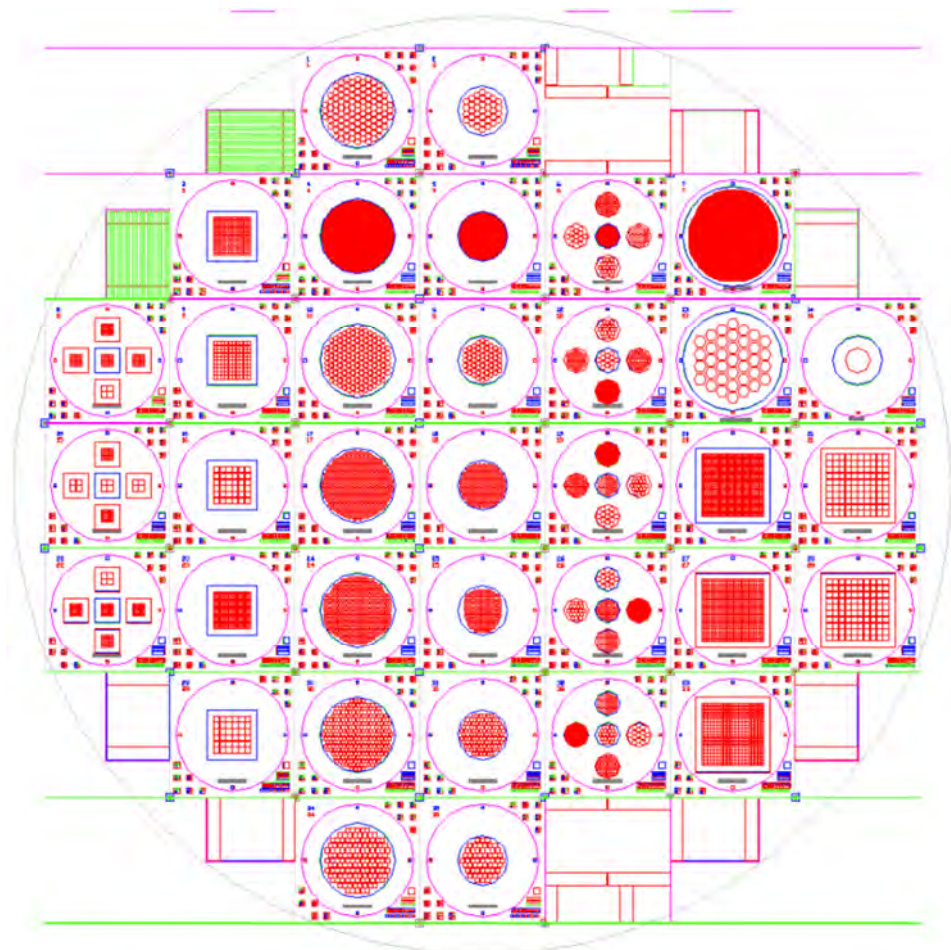
Jednym z podstawowych zagadnień technologicznych w technologii półprzewodnikowej jest otrzymywanie kontaktów omowych o jak najniższej rezystancji i wysokiej stabilności parametrów podczas długotrwałej pracy w wysokich temperaturach. W przypadku węgla krzemu jest to proces bardzo problematyczny, zależny od zastosowanej metalizacji, poziomu domieszkowania podłoża oraz zastosowanej obróbki termicznej. W celu uzyskania kontaktu omowego o liniowej charakterystyce prądowo-napięciowej i niewielkiej wartości rezystancji, podłoże należy domieszkować bardzo wysoko [250]–[255].

Obecne postępy w technologii węgla krzemu umożliwiają zastosowanie go w wielu aplikacjach. W szczególności tam, gdzie koszt urządzenia jest mniej

istotny niż cechy funkcjonalne, takie jak odporność na wysokie temperatury, promieniowanie jonizujące, czy agresywne środowisko. Rozwój metod i technik związanych z obróbką technologiczną z udziałem węgla krzemu jest prowadzony w wielu ośrodkach, przy znacznych nakładach finansowych, co czyni realnym zastosowanie tego materiału w wybranych obszarach techniki [225], [240], [256], [257].

5.1.4. Fotodiody na podłożach 4H-SiC wykonane techniką epitaksjalną

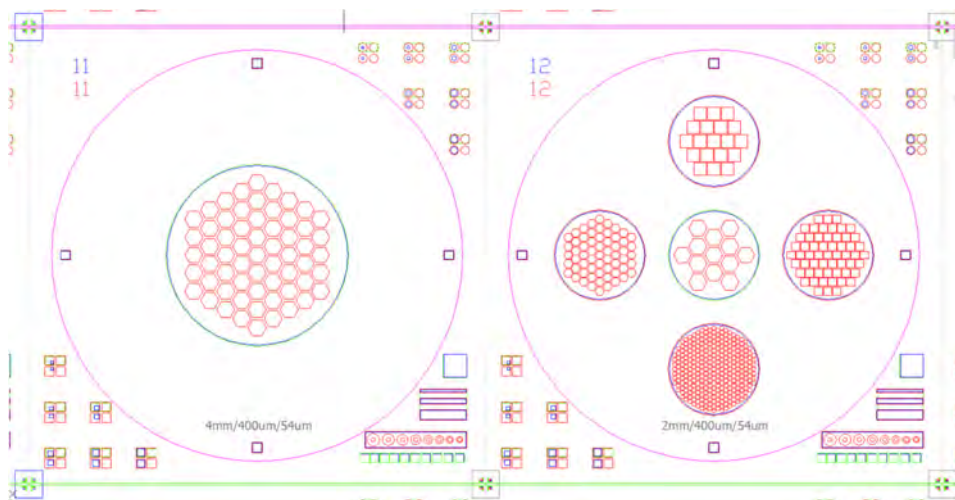
Promieniowanie ultrafioletowe jest silnie pochłaniane w monokrystalicznym węglu krzemu, a natężenie światła maleje w kryształach wykładniczo wraz z głębokością wnikania. Ultrafiolet penetruje płytko, a zasięg jest zależny od długości fali. W odróżnieniu od detektorów podczerwieni, w których światło wypełnia całą objętość kryształu [258], [259], jest to różnica sprawiająca, że detektor ultrafioletu musi być konstruowany w specyficzny sposób. Opracowanie fotodiody z węgla krzemu czulej na promieniowanie ultrafioletowe, która będzie jednocześnie przezroczysta dla promieniowania widzialnego wymagało zaprojektowania zestawu dedykowanych masek technologicznych (Rys. 5.2). W związku z tym, że metalizacja górnej elektrody zwykle działa jak lustro dla promieniowania optycznego, zaprojektowano ją w taki sposób, aby jej geometria nie przesłaniała całej powierzchni aktywnej, tylko zawierała otwory umożliwiające propagację światła w kierunku części detekcyjnej. Dodatkowo, konstrukcja diody centralnej do detekcji promieniowania z zakresu UV powinna przepuszczać jak największą część padającego promieniowania w taki sposób, aby mogło ono przenikać przez całą grubość podłoża, do następnego detektora umieszczonego pod strukturą SiC. Typową geometrią otworów w metalizacji górnej elektrody były sześciokąty ułożone w naturalny kształt zwany „plastrem miodu”. W metalizacji o geometrii kwadratowej stosowano także kwadratowe otwory [260]. Inną techniką umożliwiającą propagację promieniowania do części detekcyjnej mogło być zastosowanie półprzezroczystej elektrody [193]. Z punktu widzenia aplikacji oraz dostępnej technologii wymagałoby to opracowania dedykowanego procesu wytwarzania metalizacji o ściśle określonej grubości oraz zastosowania dodatkowej warstwy metalicznej (pogrubienie metalizacji) poza obszarem aktywnym, co jest konieczne do wykonania montażu drutowego. Założono jednocześnie, że wykonana w ten sposób metalizacja będzie odbijać znaczącą część światła, która powinna zostać wprowadzona do detektora znajdującego się pod fotodiodą SiC w porównaniu z rozwiązaniem wykorzystującym otwory w metalizacji.



Rys. 5.2. Projekt zestawu masek technologicznych do wytwarzania fotodiod z węgliku krzemu na podłożu o średnicy 3"

W celu ułatwienia cięcia podłoża na fragmenty z przyrządami przeznaczonymi do montażu, w przygotowanym projekcie zastosowano podział na niezależne moduły o wymiarach $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$. Każdy z modułów zaprojektowano w taki sposób, aby w centralnej części znajdowała się fotodioda wielkopowierzchniowa (Rys. 5.3). W projekcie znalazły się przyrządy o przekroju kołowym oraz kwadratowym o średnicy lub boku wynoszącymi odpowiednio 2, 4, 6 lub 8 mm. W przypadku fotodiod o najmniejszych rozmiarach, dołączono w projekcie 4 dodatkowe diody różniące się tylko konstrukcją otworów w górnej elektrodzie. Pojedynczy moduł o powierzchni 1 cm^2 składa się z obszaru aktywnego fotodiody i dwóch dodatkowych obszarów testowych, z czego pierwszy z nich umożliwia badanie transmisji optycznej

(obszar wokół fotodiody centralnej)), natomiast drugi zawiera struktury testowe do kontroli procesów. W skrajnych położeniach narożnych umieszczono znaki centrujące, pozwalające centrować kolejne poziomy masek ze wzorami wykonywanymi w podłożu w poprzednich procesach technologicznych.



Rys. 5.3. Projekt zestawu masek technologicznych modułów o powierzchni 1 cm² zawierających struktury testowe, znaki centrujące oraz fotodiody o średnicy 4 mm (z lewej), fotodiody o średnicy 2 mm (z prawej)

W każdym module znajdował się numer danej struktury oraz 3 obszary ze strukturami testowymi oznaczone literami (Tab. 5.4):

- „A” – okrągłe złącza p-n o średnicach 60–160 μm ;
- „B” – kwadratowe złącza p-n o bokach 60–160 μm ;
- „D” – kwadratowe złącze p-n o boku 500 μm oraz prostokątne złącza p-n o rozmiarach 50×1000 μm^2 , 100×1000 μm^2 , 200×1000 μm^2 .

Dodatkowo, w module „A” i „B” były umieszczone kondensatory o przekroju kołowym i średnicy 200 μm oraz o przekroju kwadratowym o boku 200 μm . Moduł „D” zawierał także struktury do pomiaru rezystancji górnej warstwy węgla krzemu (epitaksjalnej lub implantowanej). Symbolem „C0” oznaczono moduł z diodą centralną, a przy najmniejszej średnicy również jej cztery satelitarne kopie („C1–C4”).

Tabela 5.4. Zestawienie testowych złączy p–n umieszczonych na każdym niezależnym module o rozmiarze 1 cm²

symbol	geometria	rozmiar
A1A	kołowa	średnica 60 μm
A2A	kołowa	średnica 80 μm
A3A	kołowa	średnica 100 μm
A4A	kołowa	średnica 120 μm
A5A	kołowa	średnica 140 μm
A6A	kołowa	średnica 160 μm
B1A	kwadratowa	bok 60 μm
B2A	kwadratowa	bok 80 μm
B3A	kwadratowa	bok 100 μm
B4A	kwadratowa	bok 120 μm
B5A	kwadratowa	bok 140 μm
B6A	kwadratowa	bok 160 μm
D1	kwadratowa	bok 500 μm ²
D2	prostokątna	wymiary 50×1000 μm ²
D3	prostokątna	wymiary 100×1000 μm ²
D4	prostokątna	wymiary 200×1000 μm ²

W celu otrzymania epitaksjalnych złączy p–n przetestowano dwa warianty z dostępnych możliwości technologicznych. Pierwszy wariant zakładał wykonanie epitaksjalnej warstwy typu p na podłożu typu n w procesie osadzania z fazy lotnej. Natomiast, drugi wariant zakładał zakup płytki w firmie Cree Inc. z wykonanymi przez producenta warstwami epitaksjalnymi o przewodnictwie typu n i typu p, które pozwalają na uformowanie z nich złącza o zakładanej geometrii.

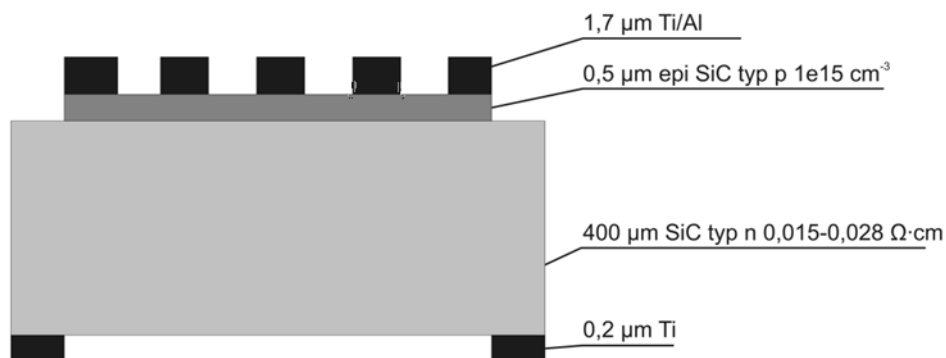
W pierwszym wariancie materiałem bazowym była zakupiona w firmie Cree Inc. płytka o średnicy 3” z węgla krzemu o politypie 4H-SiC i przewodnictwie typu n. Podłoże o grubości 400 μm było obustronnie polerowane, a jego rezystywność wynosiła 0,015–0,028 Ω·cm. Przed wykonaniem eksperymentu płytka została pocięta piłą diamentową na fragmenty o rozmiarach pojedynczego, niezależnego modułu, czyli 1 cm × 1 cm. Sekwencja procesów

technologicznych koniecznych do wytworzenia fotodiody metodą epitaksjalną zawierała szereg procesów, w których kluczową operacją był wzrost epitaksjalny warstwy o grubości 0,5 μm , przewodnictwie typu p i domieszkowaniu na poziomie 10^{15} cm^{-3} (Rys. 5.4). W tabeli 5.5 zebrano czynności wykonane w celu wytworzenia docelowych przyrządów. W zestawie pominięto takie operacje jak:

- standardowe czyszczenie podłoży przed poszczególnymi procesami;
- nakładanie i usuwanie emulsji światłoczułej w procesach fotolitograficznych;
- nakładanie pokryw zabezpieczających w niektórych procesach technologicznych.

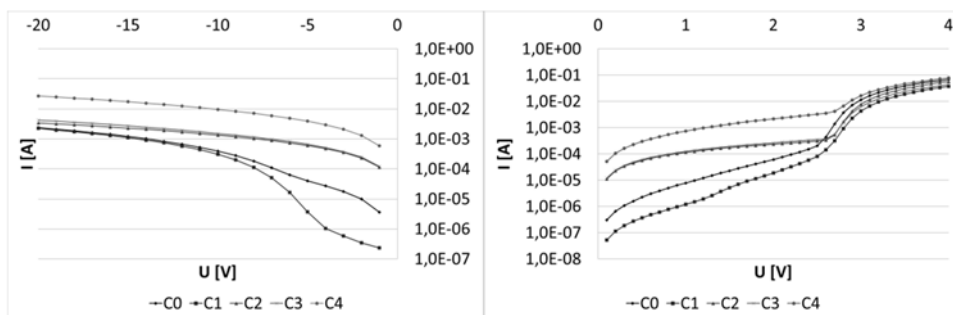
Tabela 5.5. Sekwencja procesów technologicznych zastosowana do wytworzenia złącza p–n metodą epitaksjalną

Lp.	Proces
1	Mycie i czyszczenie płytki (HF)
2	Epitaksja węgla krzemu 0,5 μm , domieszkowanie 10^{15} cm^{-3} typ p
3	Osadzanie SiO_2 (grub. 0,7–0,8 μm)
4	FOTO 1: MESA – trawienie 1,1 μm SiC
5	Trawienie SiO_2
6	Trawienie głębokie węgla krzemu do wykonanie mes wokół złączy p–n
7	Usuwanie SiO_2
8	Osadzanie SiO_2 (grub. 0,7–0,8 μm)
9	FOTO 2: kontakty od góry
10	Trawienie SiO_2
11	FOTO 3: pod lift-off metalu od góry
12	Osadzanie metalizacji na kontakt omowy od góry (Tytan/Aluminium)
13	Zrywanie metalizacji (lift-off)
14	Trawienie RIE od spodu (~1,5 μm)
15	FOTO 4: pod lift-off metalu od spodu. Centrowanie do ścięcia bazowego
16	Osadzanie metalizacji na kontakt omowy od spodu (Tytan)
17	Zrywanie metalizacji (lift-off)
18	Termiczne formowanie kontaktów

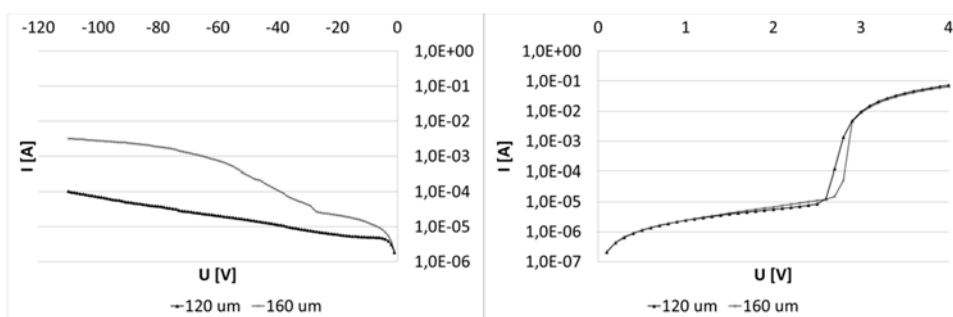


Rys. 5.4. Schemat przekroju fotodiody p–n, w której warstwę epitaksjalną typu p wykonano techniką chemicznego osadzania z fazy lotnej

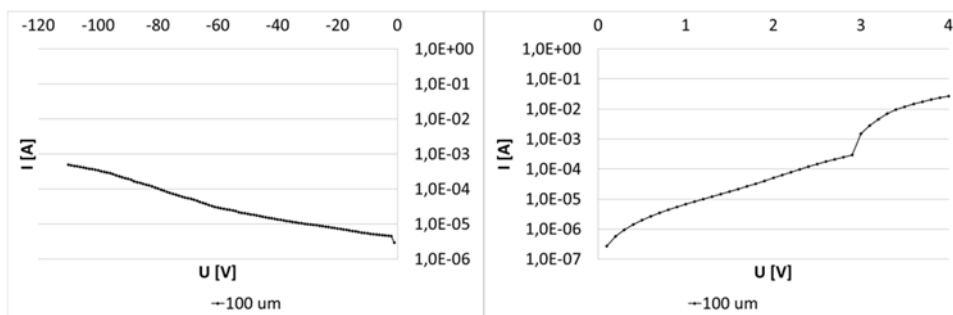
Po przeprowadzeniu pełnej sekwencji procesów technologicznych i wykonaniu struktury diody epitaksjalnej przeprowadzono pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych dla fotodiod wielkopowierzchniowych (centralnych) oraz złączy p–n umieszczonych w modułach testowych przy użyciu wielofunkcyjnego miernika KEITHLEY SMU 237. Charakterystyki były oceniane pod kątem kształtu uzyskanego przebiegu w stosunku do idealnej charakterystyki diody. Ocena jakościowa miała na celu wyeliminowanie przyrządów, których wyniki pomiarów mocno odbiegają od „charakteru diodowego” fotodetektora. Drugim ocenianym kryterium były wartości natężenia prądu ciemnego przy polaryzacji w kierunku zaporowym, w zakresie typowym dla napięć zasilania złącza pracującego jako fotodetektor (do kilku V). Otrzymane wartości prądów ciemnych dla centralnych fotodiod okrągłych o średnicy 2 mm były stosunkowo wysokie już przy napięciu -1 V (Rys. 5.5). Podobne wartości prądów uzyskano dla testowych złączy p–n, zarówno kołowych (Rys. 5.6), jak i kwadratowych (Rys. 5.7), pomimo dużo mniejszej powierzchni struktur w porównaniu z diodą centralną [261].



Rys. 5.5. Charakterystyki prądowo-napięciowe fotodiod centralnych o średnicy 2 mm spolaryzowanych w kierunku zaporowym (z lewej) i w kierunku przewodzenia (z prawej)



Rys. 5.6. Charakterystyki prądowo-napięciowe wybranych złączy p-n o przekroju kołowym z modułu testowego "A" spolaryzowanych w kierunku zaporowym (z lewej) i w kierunku przewodzenia (z prawej)

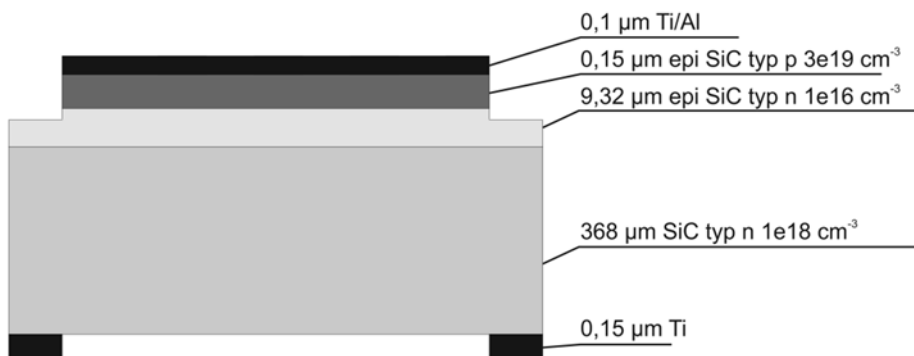


Rys. 5.7. Charakterystyki prądowo-napięciowe wybranego kwadratowego złącza p-n z modułu testowego "B" spolaryzowanego w kierunku zaporowym (z lewej) i w kierunku przewodzenia (z prawej)

W celu przetestowania złączy p-n wytwarzanych w warstwach epitaksjalnych wykonanych przez producenta podłoży półprzewodnikowych zakupiono płytkę 4H-SiC o grubości 368 μm i domieszkowaniu typu n na

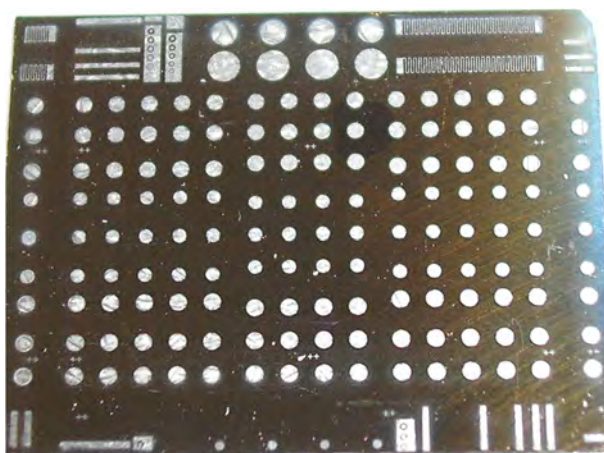
poziomie 10^{18} cm^{-3} . Na górnej powierzchni zostały osadzone dwie warstwy epitaksjalne, które wykorzystano następnie do uformowania z nich złącza p-n (Rys. 5.8):

- warstwa typu n o domieszkowaniu $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i grubości $9,32 \text{ } \mu\text{m}$;
- warstwa typu p o domieszkowaniu $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ i grubości $0,15 \text{ } \mu\text{m}$.



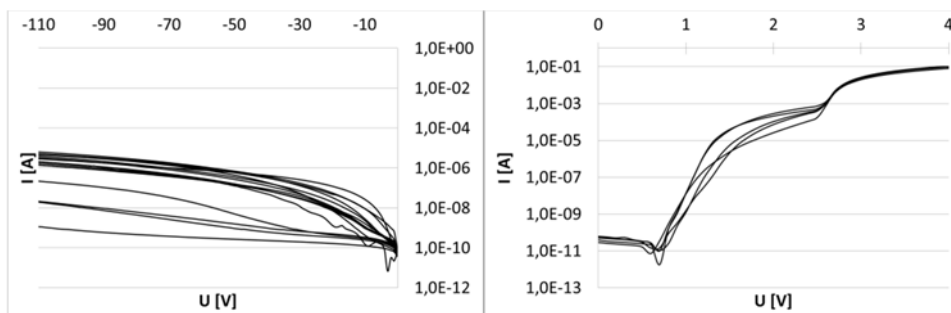
Rys. 5.8. Schemat przekroju fotodiody p-n wykonanej na podłożu z warstwami epitaksjalnymi wykonanymi przez producenta płytek

Sekwencja procesów technologicznych była identyczna jak w wariacie pierwszym, oprócz czynności związanych z procesem epitaksji. Z pewnych względów (równolegle prowadzone prace dotyczące wytwarzania połączeń drutowych do metalizacji na węglu krzem), eksperyment przeprowadzono przy użyciu innego zestawu masek. Zawierały one złącza p-n o przekroju kołowym o średnicach $400 \text{ } \mu\text{m}$ i $500 \text{ } \mu\text{m}$ (Rys. 5.9).

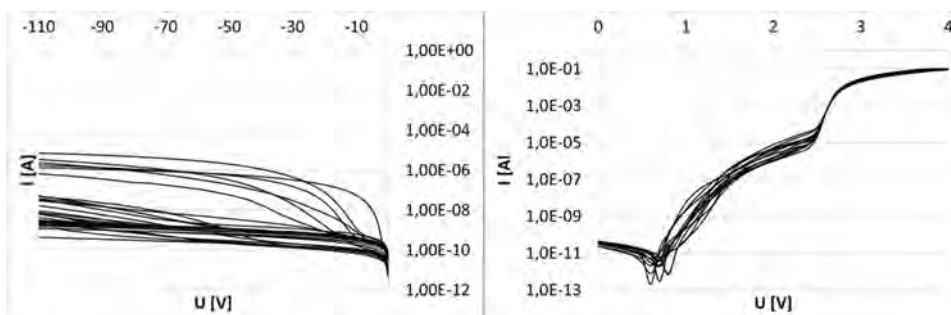


Rys. 5.9. Zdjęcie struktury ze złączami p-n na podłożu 4H-SiC z warstwami epitaksjalnymi wykonanymi przez producenta podłoża

Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych w zakresie napięć polaryzacji od -110 V do 4 V wykonano w identycznych warunkach jak w wariancie pierwszym. Otrzymane wartości prądów ciemnych dla prawie wszystkich otrzymanych złączy p-n były bardzo niskie. Przy napięciach kilku woltów w kierunku zaporowym, wartości prądów wynosiły około 10^{-10} A (Rys. 5.10–5.11).



Rys. 5.10. Charakterystyki prądowo-napięciowe złączy p-n o średnicy 400 μm spolaryzowanych w kierunku zaporowym (z lewej) i w kierunku przewodzenia (z prawej)



Rys. 5.11. Charakterystyki prądowo-napięciowe złączy p-n o średnicy 500 μm spolaryzowanych w kierunku zaporowym (z lewej) i w kierunku przewodzenia (z prawej)

5.1.5. Fotodiody na podłożach 4H-SiC wykonane techniką implantacji jonów

Do wykonania fotodiod techniką implantacji użyto zakupioną w firmie Cree Inc. 3-calową płytkę 4H-SiC o domieszkowaniu typu n i grubości 400 μm oraz rezystywności $0,021 \Omega \cdot \text{cm}$. Gęstość mikrokanalów, zgodnie z deklaracją producenta, nie przekraczała $7,97 \text{ cm}^{-2}$. Na podłożu niskorezystywnym były wykonane przez producenta dwie warstwy epitaksjalne:

- typu n o domieszkowaniu około $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ i grubości 0,5 μm ;
- typu p o domieszkowaniu $1,52 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i grubości 4,51 μm .

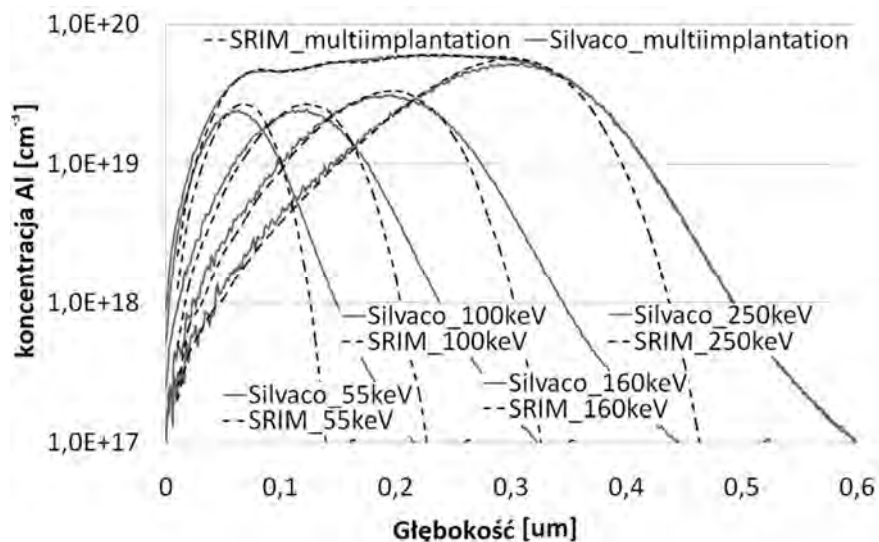
W celu uzyskania złącza p–n z jednorodnym rozkładem domieszkowania przed procesem implantacji przeprowadzono obliczenia w programach SRIM oraz Silvaco TCAD [262]–[264]. Szukanymi wartościami były parametry procesu implantacji umożliwiające wykonanie domieszkowania jonami glinu o koncentracji około $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ na głębokość około $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ (Tab. 5.6).

Tabela 5.6. Otrzymane w wyniku obliczeń numerycznych energie i dawki jonów do wielokrotnego procesu implantacji

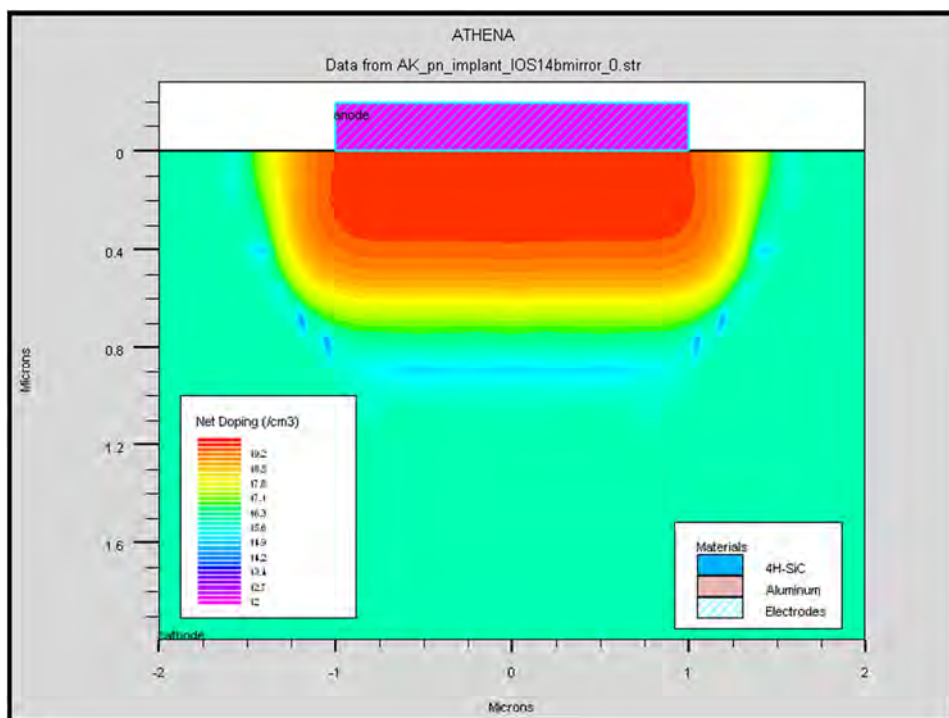
Energia [keV]	Dawka jonów [cm⁻²]
250	$3,7 \times 10^{14}$
160	$1,7 \times 10^{14}$
100	$1,0 \times 10^{14}$
55	$6,5 \times 10^{13}$

Obliczenia numeryczne przeprowadzono za pomocą obu programów i porównano otrzymane wyniki rozkładu domieszki (Rys. 5.12). Ponadto, w programie Silvaco TCAD istniała możliwość zasymulowania całej sekwencji technologicznej, łącznie z procesami wysokotemperaturowymi, które wpływają również na dyfuzję jonów domieszki. Po przeprowadzeniu obliczeń numerycznych otrzymano głębokość złącza, która wynosiła około $0,78 \text{ }\mu\text{m}$ (Rys. 5.13) [188], [260], [265].

Operacje technologiczne zostały poprzedzone cięciem płytki podłożowej na 9 modułów, o wymiarach nieprzekraczających $22 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$. Wymiary były zdeterminowane możliwościami dostępnego implantatora, którego powierzchnia implantacji o przekroju kołowym ma średnicę około 50 mm [235]. Kluczowy proces implantacji wielokrotnej przeprowadzono przy zastosowaniu parametrów otrzymanych z obliczeń numerycznych (Tab. 5.6). W celu ograniczenia zniszczeń poimplantacyjnych w materiale podłożowym proces wykonano przy temperaturze podłoża na poziomie 500°C . Pełna sekwencja procesów technologicznych koniecznych do wytworzenia fotodiody (Rys. 5.14) została przedstawiona w tabeli 5.7.



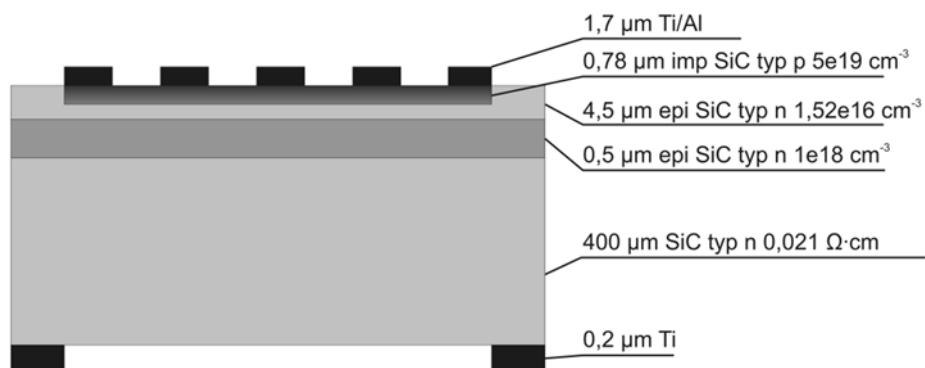
Rys. 5.12. Porównanie wyników symulacji numerycznych złącza p-n wykonanych w programach SRIM i Silvaco TCAD



Rys. 5.13. Wyniki dwuwymiarowej symulacji złącza p-n wykonanego metodą wielokrotnej implantacji w podłoże z węgla krzemu

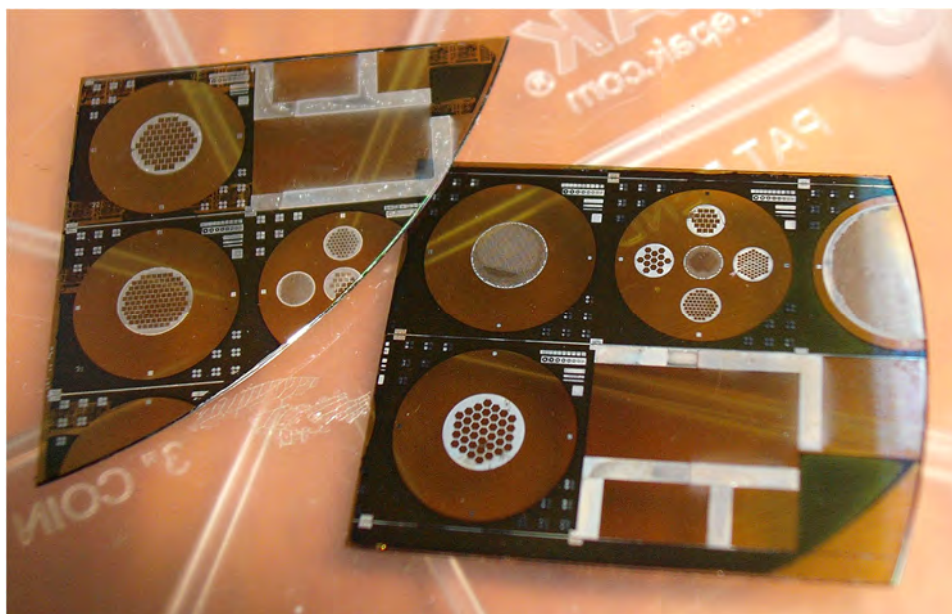
Tabela 5.7. Sekwencja procesów technologicznych zastosowana do wytworzenia złącza p-n metodą implantacyjną

Lp.	Proces
1.	Osadzanie SiO ₂ (grubość 1,0–1,5 μm)
2.	FOTO 1: otwory do implantacji – centrowanie do ścięcia bazowego
3.	Trawienie SiO ₂ – otwory do implantacji
4.	Usuwanie fotorezystu
5.	Implantacja Al do koncentracji na poziomie $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ w temp. ~500°C: • 250 keV, $9,25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ • 160 keV, $4,25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ • 100 keV, $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ • 55 keV, $1,62 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
6.	FOTO 2: Odsłonięcie znaków centrujących do wytrawienia w SiC
7.	Trawienie znaków centrujących (SF ₆)
8.	Usuwanie fotorezystu
9.	Usuwanie SiO ₂
10.	Czyszczenie płytki (HF)
11.	Wyrzewanie po implantacji (1600°C, 20 min.)
12.	Osadzanie SiO ₂ (grub. 0,7–0,8 μm)
13.	FOTO 3: kontakty od góry
14.	Trawienie SiO ₂
15.	Usuwanie fotorezystu
16.	FOTO 4: pod lift-off metalu od góry
17.	Osadzanie metalizacji na kontakt omowy od góry (Tytan/Aluminium)
18.	Zrywanie metalizacji (lift-off)
19.	Trawienie RIE od spodu (~1,5 μm)
20.	FOTO 5: pod lift-off metalu od spodu. Centrowanie do ścięcia bazowego
21.	Osadzanie metalizacji na kontakt omowy od spodu (Tytan)
22.	Zrywanie metalizacji (lift-off)
23.	Termiczne formowanie kontaktów
24.	Cięcie na struktury (10 mm × 10 mm)

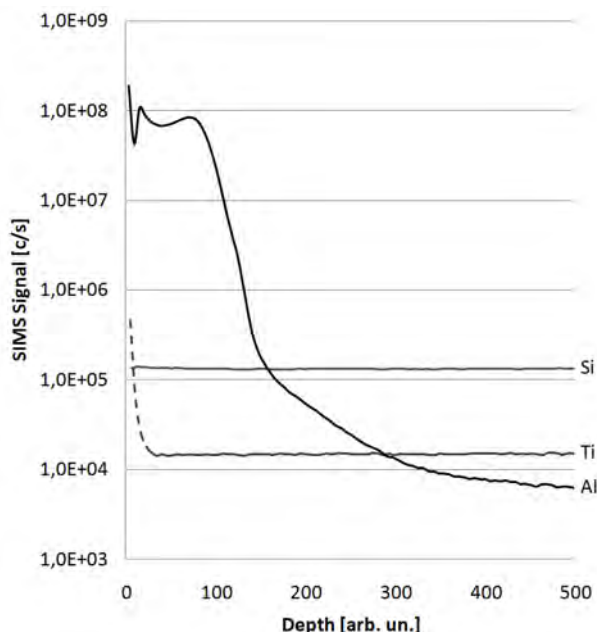


Rys. 5.14. Schemat przekroju fotodiody p-n, w której warstwę typu p wykonano za pomocą implantacji jonów Al

Struktury otrzymane techniką implantacji (Rys. 5.15) zostały poddane charakteryzacji elektrycznej. Wykonano także analizę rozkładu domieszki w złączu za pomocą techniki SIMS (ang. *Secondary Ion Mass Spectroscopy*), dzięki której potwierdzono uzyskanie jednorodnego profilu domieszki w podłożu 4H-SiC (Rys. 5.16).

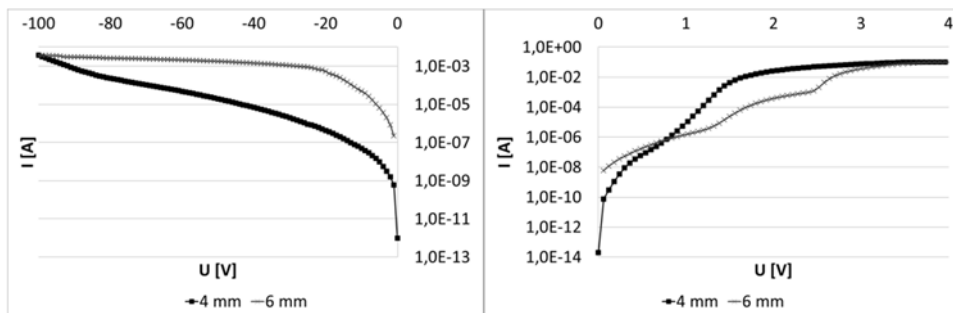


Rys. 5.15. Podłoże 4H-SiC ze złączami p-n wytworzonymi metodą implantacji

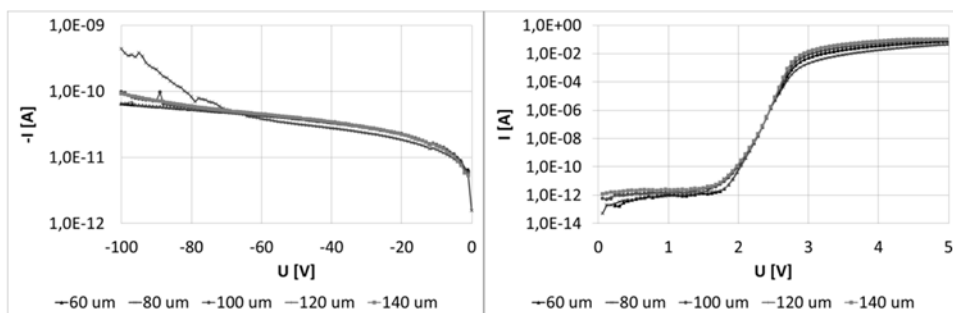


Rys. 5.16. Profil domieszkowania jonami glinu w podłożu 4H-SiC uzyskany techniką SIMS po implantacji i wygrzewaniu w temperaturze 1600°C

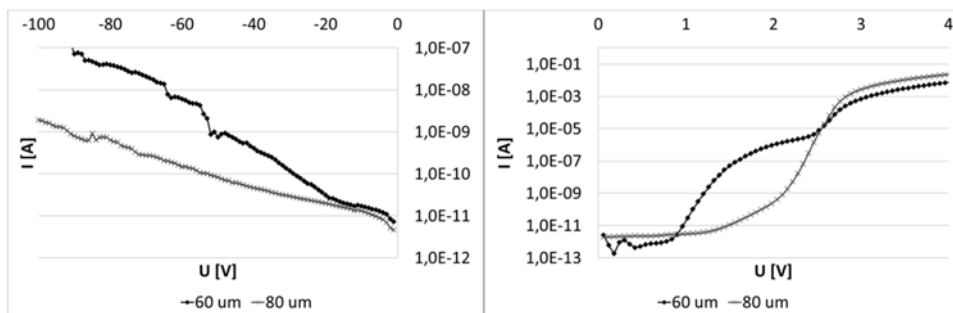
Wartości prądów ciemnych dla wielkopowierzchniowych fotodiod umieszczonych w centralnej części niezależnych modułów charakteryzowały się dużym rozrzutem. Parametry dla przyrządów o większych powierzchniach ulegały wyraźnemu pogorszeniu w stosunku do testowych przyrządów o małych powierzchniach, na co z pewnością miała wpływ gęstość defektów podłoża w obrębie obszaru aktywnego (Rys. 5.17). Na wartość prądu ciemnego mogło mieć też wpływ sposób czyszczenia podłoża, co jest szczególnie istotne w przypadku procesów prowadzonych na podłożach o małych wymiarach. Dla przyrządów testowych o niewielkich powierzchniach czynnych uzyskane wartości prądów ciemnych na poziomie poniżej 10^{-10} A były zadowalające zarówno dla przyrządów o geometrii kołowej (Rys. 5.18), jak i geometrii kwadratowej (Rys. 5.19). Po przeliczeniu uzyskanych wartości prądu ciemnego na jednostkę powierzchni aktywnej złącza, wartość gęstości prądu przy polaryzacji w kierunku zaporowym napięciem $U_R = -5$ V była rzędu 10^{-9} A/cm².



Rys. 5.17. Charakterystyki prądowo-napięciowe wielkopowierzchniowych złączy p-n o średnicach 4 i 6 mm spolaryzowanych w kierunku zaporowym (z lewej) i w kierunku przewodzenia (z prawej)



Rys. 5.18. Charakterystyki prądowo-napięciowe wybranych kołowych złączy p-n o różnych średnicach spolaryzowanych w kierunku zaporowym (z lewej) i w kierunku przewodzenia (z prawej)



Rys. 5.19. Charakterystyki prądowo-napięciowe wybranych kwadratowych złączy p-n o bokach 60 i 80 μm spolaryzowanych w kierunku zaporowym (z lewej) i w kierunku przewodzenia (z prawej)

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów dla różnych dostępnych technologii wytwarzania złącza p-n oraz po analizie pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych, kolejne prace technologiczne prowadzono z wykorzystaniem techniki implantacji w celu opracowania przyrządu do detekcji promieniowania z zakresu UV, wymaganego do konstrukcji dwuzakresowego detektora UV-VIS.

5.2. Dwuzakresowe detektory promieniowania UV-VIS

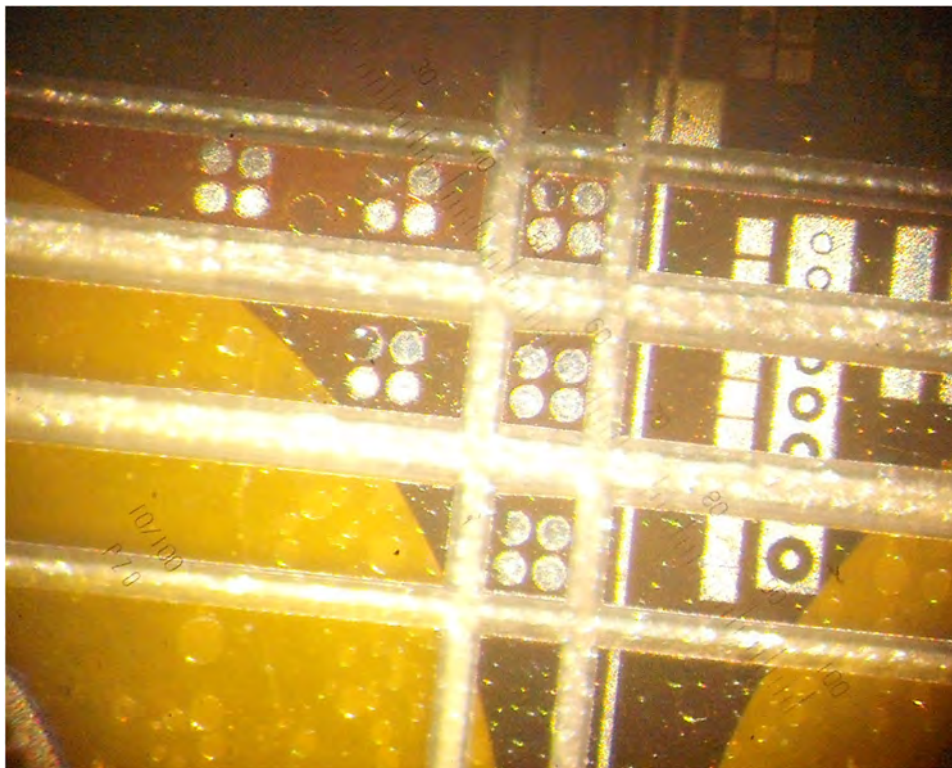
Opracowano dwie konstrukcje detektorów dwuzakresowych, z których pierwsza składa się z okrągłej, wielkopowierzchniowej fotodiody krzemowej o średnicy 6 mm oraz małej fotodiody w węglika krzemu o powierzchni czynnej nieprzekraczającej $0,1 \text{ mm}^2$. Oba przyrządy są trwale połączone ze sobą i nie ingerują między sobą w tory optyczne odbieranych sygnałów. Drugi wariant konstrukcyjny jest bardziej złożony i uniwersalny. Urządzenie składa się z dwóch niezależnych fotodiod, z których pierwsza, czuła na zakres UV, została opracowana od podstaw z węglika krzemu, natomiast drugą może być praktycznie dowolna fotodioda dostępna komercyjnie i pracująca w zakresach VIS i/lub IR. Połączenie fotodiod w układ stosowy względem siebie powoduje, że tylko część sygnału użytecznego jest odbierana przez drugą (dolną) fotodiodę, ponieważ zanim sygnał optyczny dotrze do obszaru aktywnego drugiej fotodiody, w pierwszej kolejności przechodzi przez całą grubość płytki z węglika krzemu.

Obie proponowane konstrukcje dwuzakresowych detektorów mogą spełniać różne funkcje związane z monitorowaniem sygnałów optycznych w czujnikach z kapilarą światłowodową, co zostało omówione w poprzednich rozdziałach. Dodatkowo, w przypadku zastosowania 2 par dwuzakresowych detektorów, z których jedna para mierzy sygnał pobudzenia, a druga sygnał emitowany, mogą one zastąpić dwa spektrometry. Sygnały obu par fotodiod mogą być matematycznie analizowane przy użyciu zestawu komputerowego wyposażonego w kartę akwizycji i oprogramowanie. Koszt takiego rozwiązania jest wielokrotnie niższy od uniwersalnych urządzeń pomiarowych, a samo rozwiązanie może doskonale sprawdzać się w specjalizowanych aplikacjach [266].

5.2.1. Zintegrowany detektor dwuzakresowy

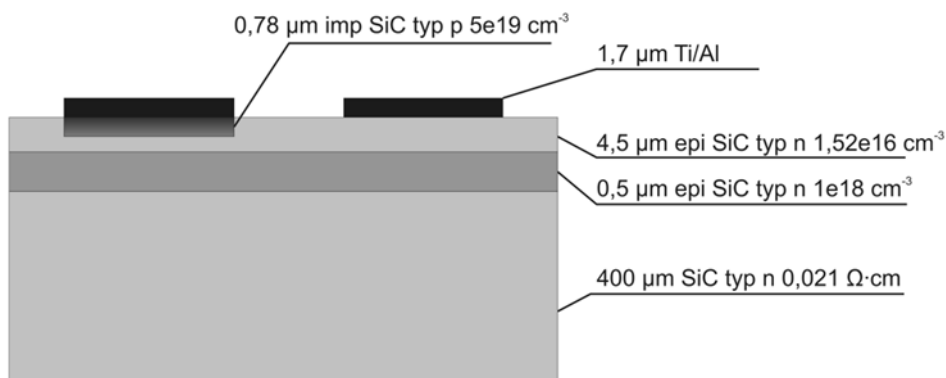
Pierwsza konstrukcja dwuzakresowego detektora bazowała na dwóch zintegrowanych ze sobą fotodiodach wytworzonych w technologii krzemowej i węglika krzemu w oddzielnych sekwencjach technologicznych. Złącza p-n z węglika krzemu do budowy detektora pozyskano z testowych modułów oznaczonych literą „A” wykonanych techniką implantacji. Z wytworzonych przyrządów wybrano złącza, których wartości gęstości prądów ciemnych przy napięciu -5 V były niższe niż 10^{-9} A/cm^2 . Z podłoża wycięto piłą diamentową niewielkie fragmenty o wymiarach około $0,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ (Rys. 5.20)

zawierające złącza p–n. Rozmiar powierzchni aktywnej fotodetektora (obszar zaimplantowanej domieszki) wynosił $0,2\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$, z czego jej większa część była pokryta warstwą metalizacji ograniczającej bezpośrednią propagację promieniowania do złącza p–n.



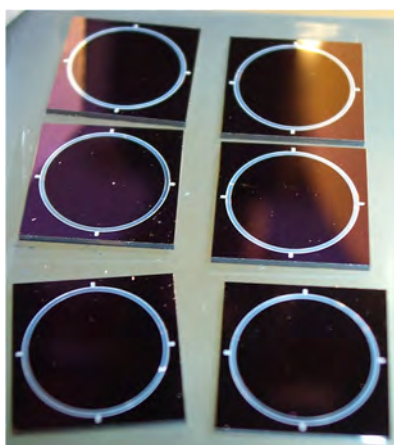
Rys. 5.20. Podłoże 4H-SiC z 3 wyciętymi strukturami o rozmiarach $0,5\text{ mm} \times 0,5\text{ mm}$ zawierające złącza p–n

W związku z tym, że część powierzchni aktywnej złącza p–n nie była przysłonięta warstwą metalizacji, możliwe było zastosowanie tego przyrządu do detekcji promieniowania z zakresu UV. W stosunku do wcześniej zmierzonych struktur z modułów testowych „A”, zmieniono położenie kontaktu omowego do obszaru typu n. W tym przypadku, zamiast kontaktu od spodu, wykorzystano metalizację z kontaktem omowym do górnej warstwy epitaksjalnej domieszkowanej na poziomie $1,52 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ (Rys. 5.21). Dzięki temu, że zarówno anoda, jak i katoda były umiejscowione na górnej powierzchni struktury, uzyskano relatywnie prosty sposób mocowania tej struktury spodnią stroną do wielkopowierzchniowej fotodiody krzemowej oraz łatwy montaż drutowy połączeń elektrycznych do obu elektrod.

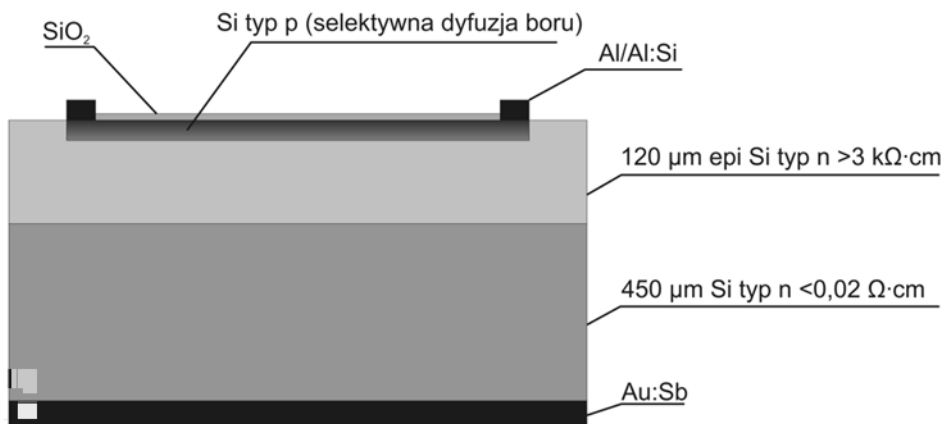


Rys. 5.21. Schemat przekroju fotodiody z węglika krzemu

Drugim przyrządem użytym do budowy dwuzakresowego detektora była fotodioda krzemowa o przekroju kołowym i średnicy 9 mm wykonana w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie (Rys. 5.22). Grubość warstwy aktywnej typu p wynosiła około 120 μm i została wykonana w wysokorezystywnej warstwie epitaksjalnej ($\rho > 3 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$) osadzonej na podłożu typu n^+ ($\rho < 0,02 \Omega\cdot\text{cm}$) o orientacji krystalograficznej $\langle 111 \rangle$ (Rys. 5.23). Elektroda do obszaru typu p ze stopu Al/Al:Si, została wykonana w kształcie pierścienia wokół obszaru aktywnego przyrządu. Całą powierzchnię aktywną pokryto antyrefleksyjną warstwą SiO_2 wykonaną w procesie utleniania termicznego krzemu. Fotodioda charakteryzowała się czułością powyżej 0,35 A/W w zakresie długości fali promieniowania promieniowania od 550 nm do 1000 nm [267].

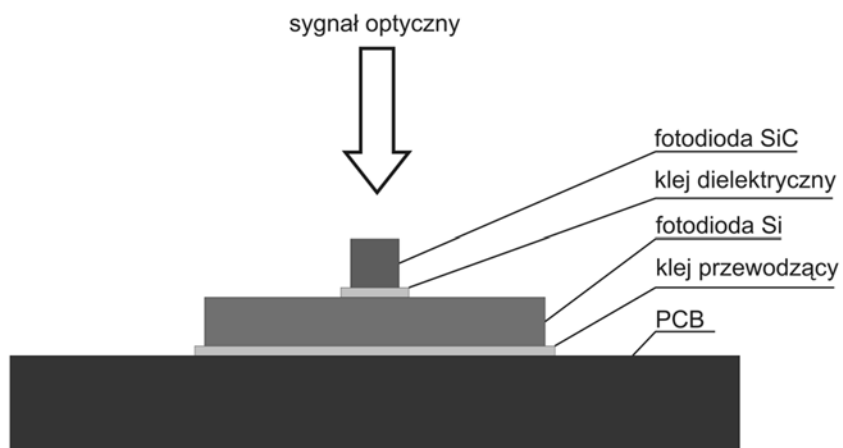


Rys. 5.22. Wielkopowierzchniowe fotodiody krzemowe wykonane w Instytucie Technologii Elektronowej w Warszawie

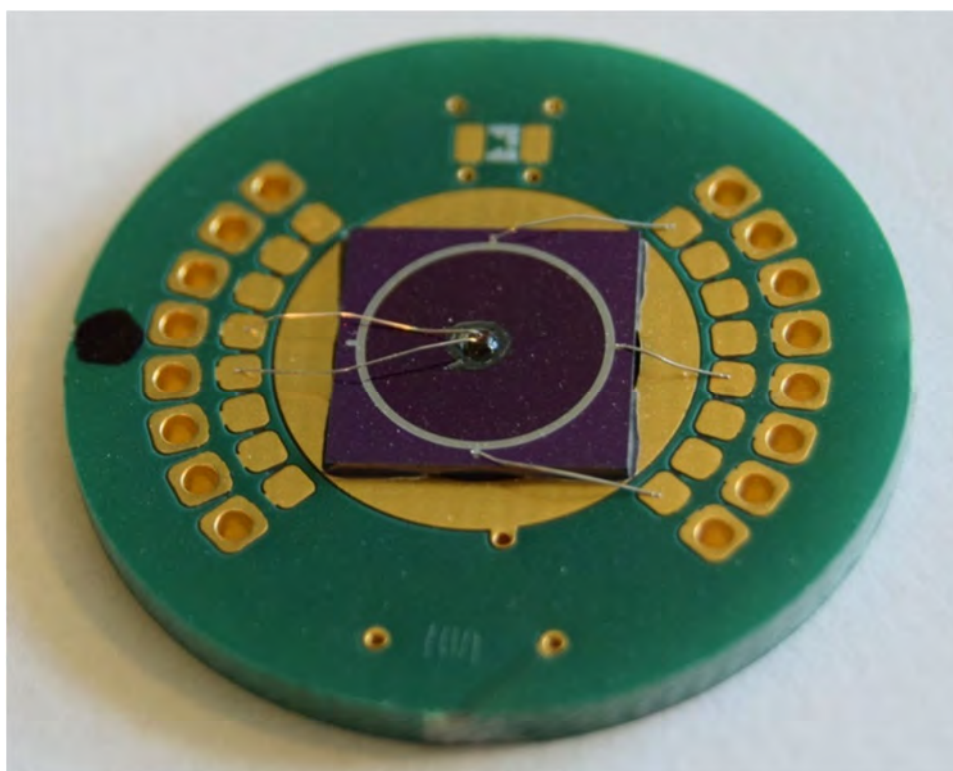


Rys. 5.23. Schemat przekroju wielkopowierzchniowej fotodiody z krzemu

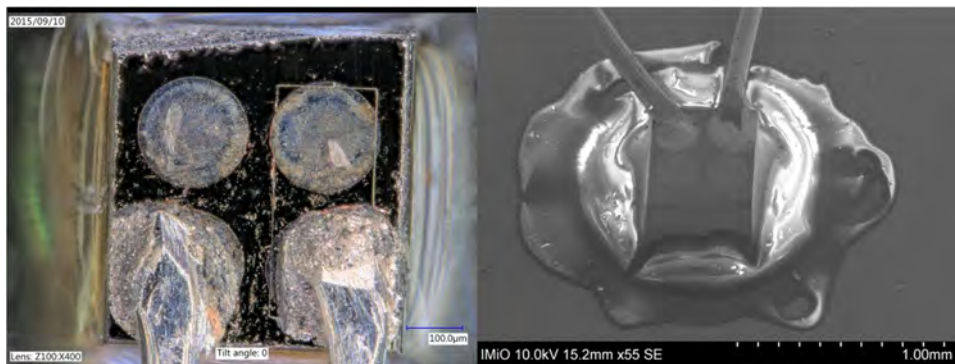
Fotodioda krzemowa została zamocowana do okrągłej płytki drukowanej o średnicy 1" z przygotowanymi polami montażowymi (Rys. 5.24) przy użyciu kleju przewodzącego EPO-TEK H20E, który zapewniał elektryczny kontakt podłoża z metalizacją na płytce drukowanej. Fotodiodę z węgla krzemu dołączyła za pomocą kleju dielektrycznego EPO-TEK 353ND w centralnej części fotodiody krzemowej (Rys. 5.25). Połączenia elektryczne górnej elektrody złącza krzemowego oraz obydwie elektrody złącza SiC z metalizacją na płytce drukowanej wykonano za pomocą montażu drutowego techniką ultradźwiękową. Wykonana konstrukcja ma możliwość niezależnej detekcji promieniowania ultrafioletowego przez niewielką fotodiodę z węgla krzemu (Rys. 5.26) oraz promieniowania z zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni przez wielkopowierzchniową fotodiodę krzemową (Rys. 5.27).



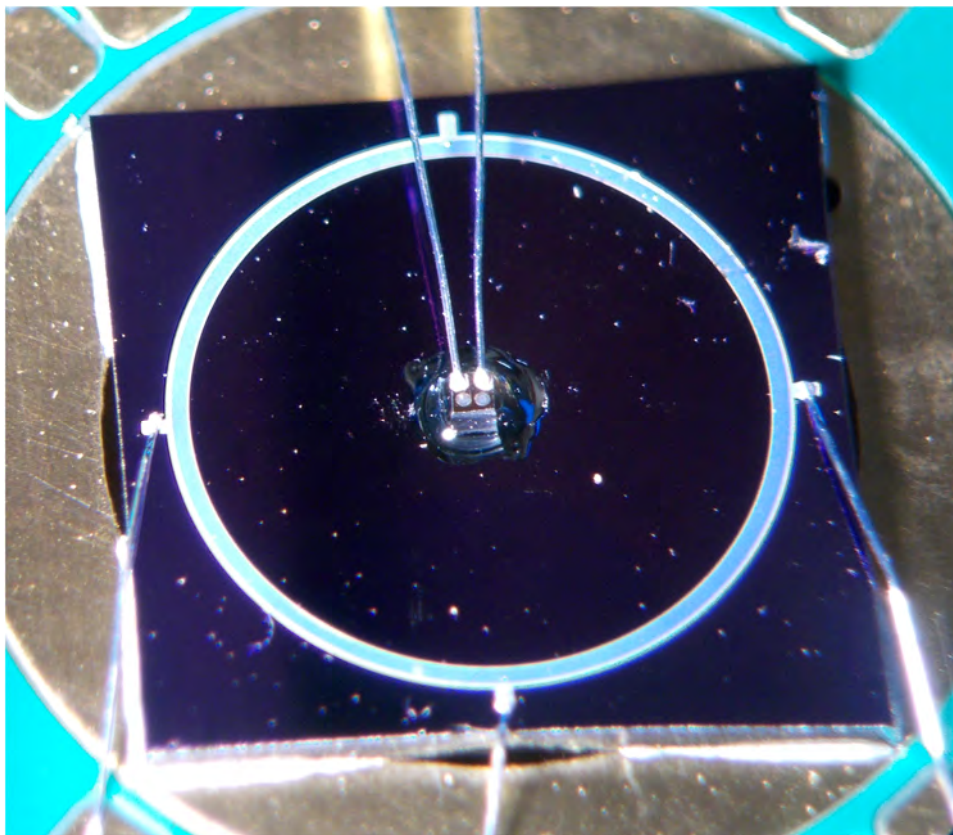
Rys. 5.24. Schemat przekroju dwuzakresowego detektora składającego się z fotodiód z SiC i Si zamocowanych na płycie drukowanej



Rys. 5.25. Dwuzakresowy detektor składający się z fotodiód krzemowej i węglíkkrzemowej

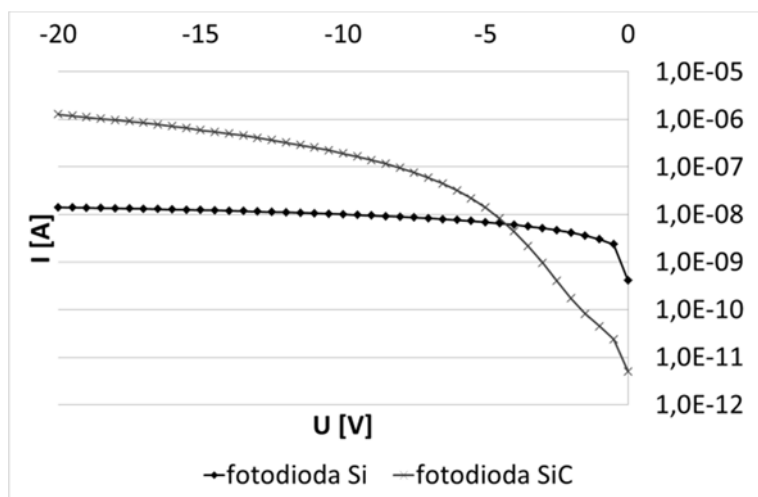


Rys. 5.26. Wycięty element z podłoża SiC zawierający fotodiode po zamocowaniu na fotodiodzie krzemowej: a) zdjęcie z mikroskopu cyfrowego Keyence VHX 5000, b) zdjęcie z mikroskopu elektronowego Hitachi S-3400N [268]



Rys. 5.27. Wielkopowierzchniowa fotodiode krzemowa z dołączoną w centralnej części fotodiode z węgla krzemu

Opracowana konstrukcja dwuzakresowego detektora została scharakteryzowana pod kątem parametrów elektrycznych i optycznych. Pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych wykonano przy użyciu jednostki pomiarowej Keithley 236 SMU. W przypadku złącza p-n z węgliku krzemu, cięcie i montaż struktury mocno wpłynęło na wartości prądów ciemnych, które dla kilku fotodiod zwiększyły się o kilka rzędów wielkości. Dla diod krzemowych zmiany charakterystyk prądowo-napięciowych były niewielkie. Do pomiarów detekcji optycznej wybrano najlepszą strukturę, której wartości prądów ciemnych fotodiody SiC były najniższe (Rys. 5.28).



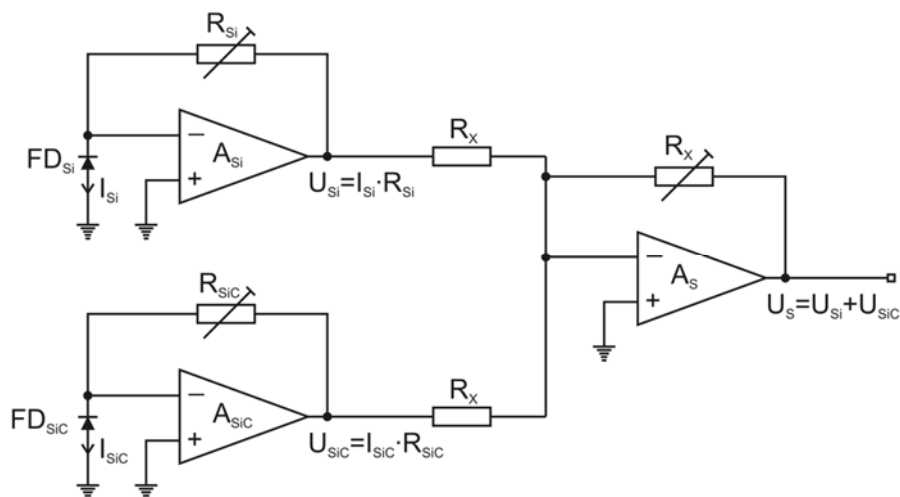
Rys. 5.28. Charakterystyki prądowo-napięciowe przy polaryzacji w kierunku zaporowym wielkopowierzchniowej fotodiody krzemowej i fotodiody z węgliku krzemu po zintegrowaniu ich na płytce drukowanej [268]

Dobrana wielkość płytki drukowanej umożliwia dopasowanie jej do standardowych elementów SM1 firmy Thorlabs. Przy pomiarach detekcji optycznej została ona zamocowana przy użyciu pierścieni SM1RR w tubie SM1L30C. Obudowa ta pozwala na stabilne pozycjonowanie detektora względem światłowodu poprzez łącznik SM1-SMA do uchwyty SMA stosowanego powszechnie w spektroskopii (Rys. 5.29). Dzięki temu, możliwa jest prosta integracja filtrów oraz włókien optycznych. W obudowie za detektorem umieszczono drugą płytkę drukowaną zawierającą układ elektroniczny zapewniający wzmocnienie i konwersję sygnału optycznego na elektryczny.



Rys. 5.29. Detektor dwuzakresowy zamontowany w obudowie firmy Thorlabs

Zaprojektowany układ elektroniczny (Rys. 5.30) zawierał 2 wzmacniacze transimpedancyjne A_{Si} i A_{SiC} z odpowiednio dobranym wzmocnieniem do wzmacniania prądów z fotodiod oraz wzmacniacz sumacyjny A_S do wytworzenia sygnału z regulowanym współczynnikiem czułości w zakresie UV–VIS. Wartości rezystorów dobrano zgodnie z wielkością powierzchni aktywnych fotodiod. Dla wielkopowierzchniowej diody krzemowej wartość R_{Si} wynosiła 4,7 k Ω , natomiast dla przyrządu z węgla krzemu pomiary wykonano dla wartości R_{SiC} wynoszących 470 k Ω oraz 200 k Ω .



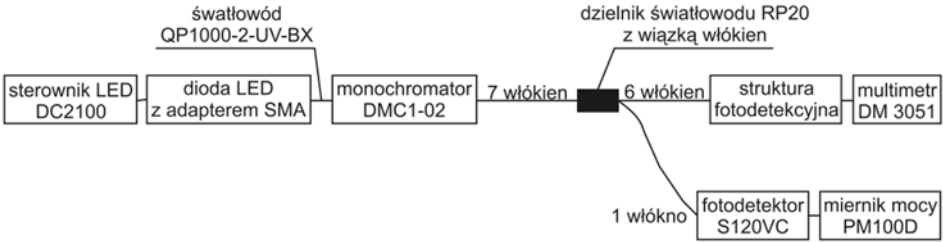
Rys. 5.30. Układ elektroniczny do wzmacnienia i konwersji sygnałów z fotodiody krzemowej i fotodiody z węgla krzemu [268]

Testy optyczne przeprowadzono przy użyciu źródeł światła deuterowego i wolframowego z urządzenia MINID2T umożliwiającego ich niezależne przełączanie. Sygnał optyczny doprowadzono do detektora za pomocą światłowodu QP1000-2-UV-BX. Źródło deuterowe pracuje w zakresie długości fal promieniowania 200–380 nm, natomiast źródło wolframowe w zakresie fal promieniowania 380–1100 nm. Wyniki pomiarów, zgodnie z oczekiwaniami potwierdziły, że fotodiody SiC nie jest wrażliwa na światło z zakresu widzialnego, natomiast była czuła na promieniowanie ultrafioletowe. Testy fotodiody krzemowej wykazały jej stosunkowo niewielką czułość na światło deuterowe i bardzo wyraźną reakcję na promieniowanie ze źródła wolframowego (Tab. 5.8) [269].

Tabela 5.8. Wyniki pomiarów optycznych z fotodiody krzemowej i fotodiody z węgla krzemu [269]

Wolfram	Deuter	Sygnał diody Si [μW]	Sygnał diody SiC [nW]
–	–	0,02	10
–	włączone	0,16	36,5
włączone	–	1,28	11
włączone	włączone	1,43	37

Drugi test optyczny polegał na zbadaniu zdolności detektora do regulacji współczynnika czułości w zakresie UV–VIS (Rys. 5.31). Przed rozpoczęciem pomiarów, monochromator DMC1-02 firmy Optometrics Corp. oraz miernik referencyjny został ustawiony na długość fali emitowanej przez wybraną diodę LED (260 nm lub 490 nm). Wynikami pomiarów były wartości napięć U_{Si} i U_{SiC} mierzone dla dobranych rezystorów sprzężenia zwrotnego R_{Si} oraz R_{SiC} . Ze względu na brak kompensacji prądów ciemnych, zmierzone napięcia były sumą sygnału wynikającego z prądów płynących bez oświetlenia w fotodiodzie oraz właściwego sygnału nadawczego. Czułość struktury fotodetekcyjnej mierzono za pomocą korekcji matematycznej składnika sygnału pochodzącego od prądów ciemnych (Tab. 5.9).

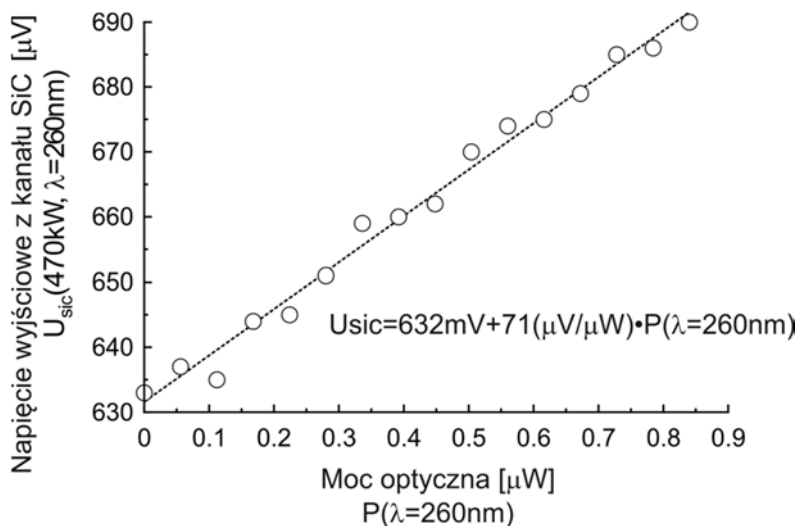


Rys. 5.31. Schemat stanowiska do badania możliwości regulacji współczynnika czułości w zakresie UV–VIS dla detektora dwuzakresowego [268]

Tabela 5.9. Wyniki pomiarów sygnałów dla fotodiody krzemowej i fotodiody z węgla krzemu oświetlanych diodami LED 260 nm i 490 nm [268]

Długość fali	260 nm		490 nm	
	składnik prądu ciemnego [μV]	czułość [μV/μW]	składnik prądu ciemnego [μV]	czułość [μV/μW]
fotodioda SiC				
$R_{SiC} = 470\text{ k}\Omega$	632	71	632	0
$R_{SiC} = 200\text{ k}\Omega$	271	35	271	0
fotodioda Si				
$R_{Si} = 4,7\text{ k}\Omega$	8	12	8	250

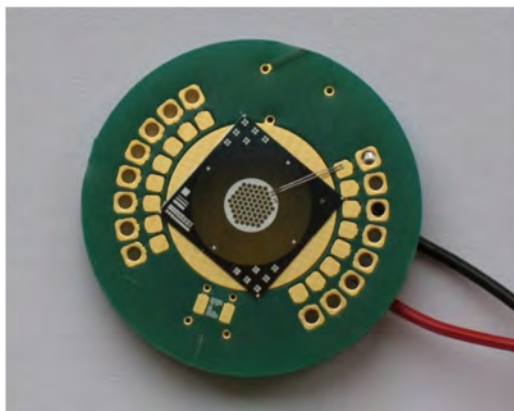
Zmierzoną charakterystykę dla fotodiody z węglika krzemu przy długości fali $\lambda = 260 \text{ nm}$ i wartości R_{SiC} równej $470 \text{ k}\Omega$ przedstawiono na rysunku 5.32. Zmierzony składnik pochodzący od prądu ciemnego był równy 632 mV , a czułość po przeliczeniu wynosiła $71 \text{ }\mu\text{V}/\mu\text{W}$. Wartości te zależą od dobranego rezystora i w przypadku wartości $R_{SiC} = 200 \text{ k}\Omega$ wyniki się zmieniają odpowiednio na 271 mV i $35 \text{ }\mu\text{V}/\mu\text{W}$. Dla źródła światła z zakresu widzialnego wartość sygnału elektrycznego z fotodiody z węglika krzemu jest pomijalna, natomiast dla fotodiody krzemowej wynosi $250 \text{ }\mu\text{V}/\mu\text{W}$ [268].



Rys. 5.32. Sygnał zmierzony dla fotodiody z węglika krzemu przy zastosowaniu $R_{SiC} = 470 \text{ k}\Omega$ i $\lambda = 260 \text{ nm}$ [268]

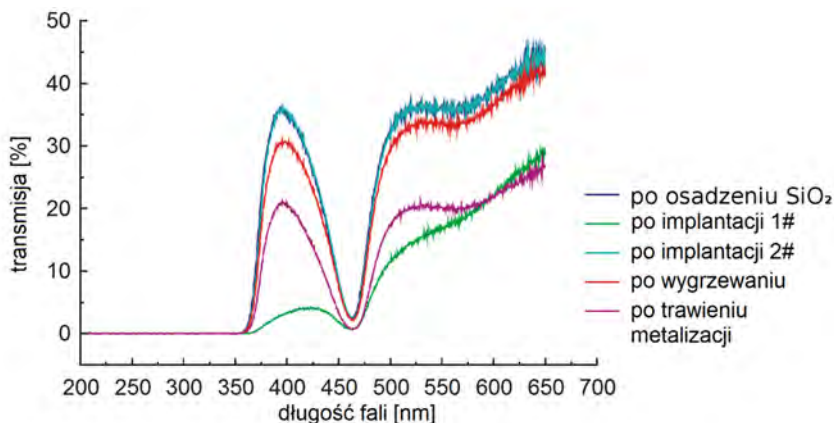
5.2.2. Stosowy detektor promieniowania UV–VIS–IR

Druga konstrukcja detektora dwuzakresowego bazowała na fotodiodzie wielkopowierzchniowej z węglika krzemu (Rozdział 5.1.3) z metalizacją tylko częściowo pokrywającą warstwę aktywną złącza p–n. Wybrana struktura, wykonana techniką implantacji, została zamontowana na płytce drukowanej klejem przewodzącym, zapewniającym kontakt elektryczny do podłoża. Górna elektroda została połączona elektrycznie za pomocą montażu drutowego techniką ultradźwiękową (Rys. 5.33).

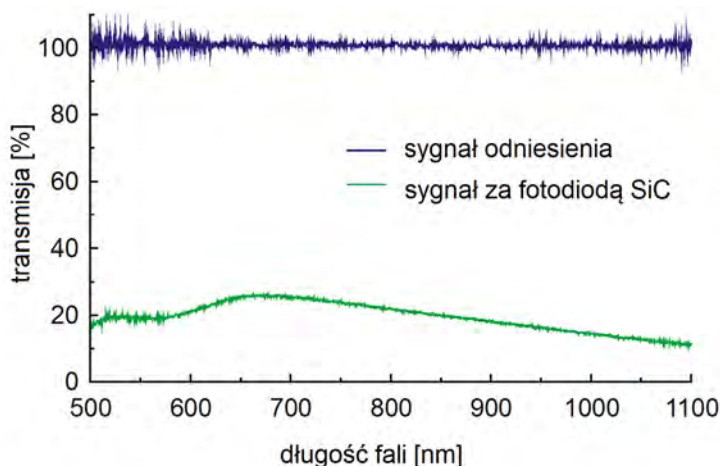


Rys. 5.33. Wielkopowierzchniowa fotodioda o średnicy 4 mm z węgliku krzemu zamontowana na płycie drukowanej

W trakcie prac technologicznych wykonano pomiary transmisji promieniowania przez podłoże węgliku krzemu. W zakresie częstotliwości charakterystycznych dla zakresu promieniowania UV, węgiel krzemu pochłaniał całkowicie promieniowanie elektromagnetyczne. W zakresie widzialnym transmisja wynosiła od 40% po pierwszych procesach do około 20% po procesie osadzania metalizacji (Rys. 5.34). Transmisja promieniowania optycznego przez obszar fotodiody została zmierzona na podłożu po przeprowadzeniu pełnej sekwencji technologicznej (Rys. 5.35). W zakresie promieniowania widzialnego wynosi ona około 20%, natomiast w zakresie bliskiej podczerwieni spada wraz z długością fali do około 12%.

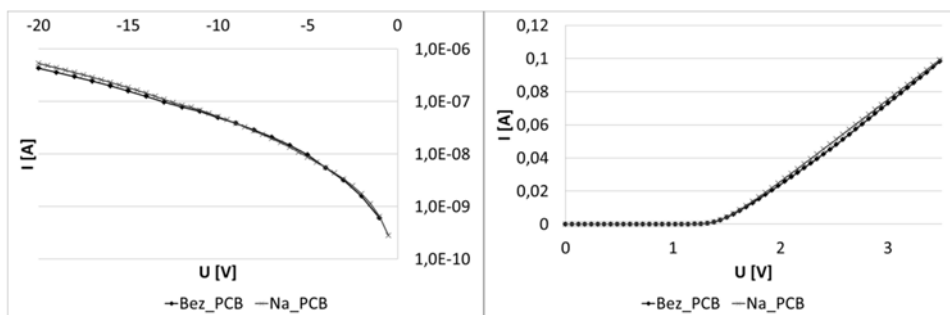


Rys. 5.34. Transmisja promieniowania przez podłoże 4H-SiC po kluczowych procesach technologicznych (transmisja po implantacji została zmierzona w 2 punktach obszaru implantowanego)

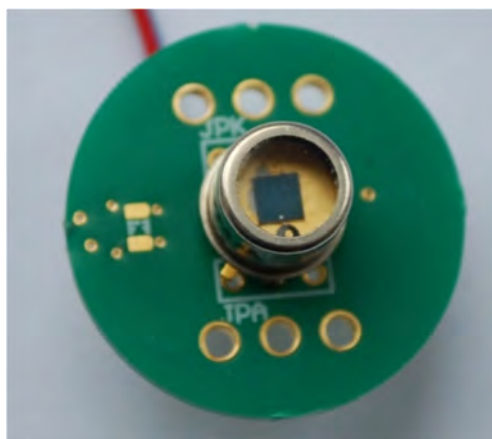


Rys. 5.35. Pomiar transmisji promieniowania elektromagnetycznego przez fotodiode z węgla krzemu wykonany po przeprowadzeniu pełnej sekwencji technologicznej

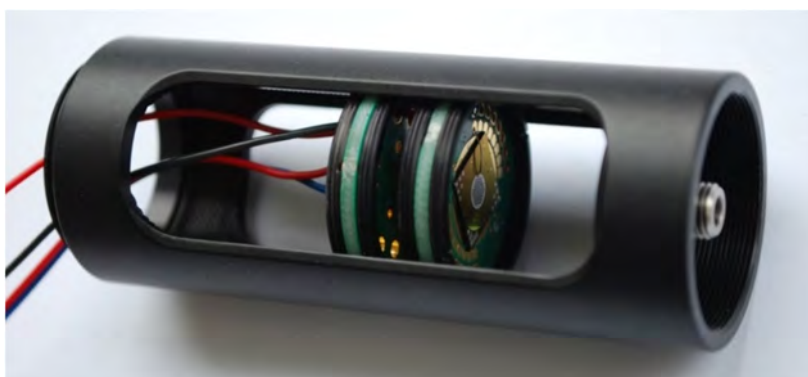
Po zamontowaniu fotodiody na płycie drukowanej zmierzono jej charakterystyki prądowo-napięciowe, na których również można zauważyć niewielką zmianę wartości prądów w porównaniu do charakterystyki zmierzonej przed montażem (Rys. 5.36). Pomimo tego, parametry elektryczne tego przyrządu były na tyle obiecujące, że przeprowadzono pomiary optyczne, w identycznych warunkach, jak dla opisanego wcześniej detektora dwuzakresowego. Fotodiode zamontowano w obudowie firmy Thorlabs i dołączono za nią krzemową fotodiode CEMI BPYP44 (Rys. 5.37). Cały układ detektora dwuzakresowego w postaci stosu dwóch fotodiod (Rys. 5.38) został oświetlony źródłem deuterowym i wolframowym (Rys. 5.39). Otrzymane wyniki (Tab. 5.10) potwierdziły przyjęte założenia, związane z detekcją promieniowania ultrafioletowego przez przyrząd z węgla krzemu oraz promieniowania widzialnego i bliskiej podczerwieni przez fotodiode krzemową. W tak połączonym torze optycznym z dwoma elementami detekcyjnymi, promieniowanie z zakresu UV jest filtrowane przez podłoże SiC, a do drugiej fotodiody trafia jedynie około 20% sygnału użytecznego z zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni.



Rys. 5.36. Charakterystyki prądowo-napięciowe wielkopowierzchniowej fotodiody z węglika krzemu o średnicy 4 mm spolaryzowanej w kierunku zaporowym (z lewej) i w kierunku przewodzenia (z prawej) przed i po zamontowaniu na płycie drukowanej



Rys. 5.37. Fotodioda krzemowa CEMI BPYP44 zamontowana na 1 calowej płycie drukowanej



Rys. 5.38. Stosowy detektor dwuzakresowy składający się z fotodiody z węglika krzemu i fotodiody krzemowej zamontowanych w jednym torze optycznym



Rys. 5.39. Stanowisko do pomiarów optycznych detektora dwuzakresowego z włączonym źródłem deuterowym i wolframowym

Tabela 5.10. Wyniki pomiarów optycznych wielkopowierzchniowej fotodiody z węgla krzemu

Wolfram	Deuter	Sygnal diody Si [μW]	Sygnal diody SiC [μW]
—	—	0,01	0,04
—	włączone	0,01	0,09
włączone	—	0,27	0,04
włączone	włączone	0,28	0,08

Uzyskane wyniki charakteryzacji stosowego detektora dwuzakresowego są bardzo obiecujące. Obecnie trwają dalsze prace pomiarowe oraz testy kolejnych zaprojektowanych układów elektronicznych do wzmacniania sygnałów z fotodiody UV i komercyjnego detektora VIS–IR. Po przeprowadzeniu dokładnej charakteryzacji urządzenia zostanie ono wykorzystane w badaniach właściwości cieczy ze światłowodem kapilarnym.

6. Podsumowanie i wnioski

Technologia półprzewodnikowa stosowana jest obecnie w wielu dziedzinach życia, między innymi dzięki możliwości miniaturyzacji wielu elementów elektronicznych, mechanicznych i optycznych. Rozwój przyrządów typu MOEMS spowodował, że pomiary analityczne, a w szczególności grupa metod optycznych, pozwalają na operowanie na próbkach o coraz mniejszych objętościach. Pojedynczy pomiar trwa stosunkowo szybko i nie wymagane jest stosowanie dodatkowych reagentów chemicznych. Jednocześnie, wprowadzenie mikroelektroniki i optoelektroniki do badań analitycznych otwiera możliwości opracowania przenośnych urządzeń pomiarowych do badania wybranych parametrów cieczy. Wymaga to jednak zaangażowania interdyscyplinarnych zespołów z różnych dziedzin nauki i techniki. Autor wykorzystał swoje doświadczenia związane z technologią półprzewodnikową opracowując specjalizowane podzespoły układów pomiarowych do rozwoju obszarów związanych z zastosowaniem światłowodów kapilarnych.

Prowadzenie różnorodnych prac badawczych i pomiarowych z zastosowaniem kapilar wymaga wykonania specjalistycznych podzespołów w skali mikro, które można obecnie wytwarzać stosując procesy opracowane na potrzeby klasycznej technologii krzemowej oraz mikrosystemów elektromechanicznych. W pracy przedstawiono wybrane problemy mikroelektroniki i optoelektroniki związane z badaniami właściwości cieczy metodami optycznymi. Obszerną dziedzinę ograniczono do metody z przełączaniem sygnału optycznego pod wpływem lokalnego ogrzewania cieczy znajdującej się w światłowodzie kapilarnym.

Do najważniejszych, zdaniem autora, osiągnięć prezentowanych w niniejszej pracy należą:

1. Opracowanie technologii dedykowanych mikrogrzejników oraz przeprowadzenie analizy lokalnego ogrzewania próbki cieczy przy zastosowaniu autorskich konstrukcji mikrogrzejników.
2. Opracowanie modelu do symulacji układu mikrogrzejnik-kapilara z próbką cieczy pozwalający analizować różne właściwości układu.
3. Zaprojektowanie i wykonanie dedykowanych układów optoelektronicznych pozwalających na wzmacnianie i konwersję sygnału użytecznego wielokrotnie niższego od sygnału tła.
4. Opracowanie specjalistycznej konstrukcji fotodiody z węgla krzemu, która umożliwia detekcję promieniowania ultrafioletowego i jednocześnie absorbując promieniowanie z zakresu ultrafioletu, jest przezroczysta dla zakresu VIS oraz IR.

5. Opracowanie konstrukcji i technologii dwuzakresowego detektora UV–VIS składającego się z fotodiody z węgliku krzemu i wielkopowierzchniowej fotodiody krzemowej oraz układów wzmacniających sygnały użyteczne.
6. Opracowanie technologii dwuzakresowego detektora stosowego składającego się wielkopowierzchniowej fotodiody z węgliku krzemu o dedykowanej konstrukcji będącej filtrem UV i umożliwiającej współpracę z komercyjną fotodiody czułą na zakres VIS i/lub IR.

Przedstawione w niniejszej pracy opracowane konstrukcje przyrządów i urządzeń oraz wyniki badań z użyciem metod optycznych nie wyczerpują wszystkich zagadnień związanych z wieloparametryczną metodą pomiarową właściwości cieczy. Dalsze badania powinny być prowadzone w kierunku zastosowania opracowanych detektorów dwuzakresowych w pomiarach cieczy oraz rozwoju urządzeń pod kątem ich zastosowania w procesach „*in-situ*”. Doskonalenia wymaga zarówno strona konstrukcyjna, jak i metody analizy oraz interpretacji wyników.

Literatura

- [1] H. Chang, *Inventing temperature: measurement and scientific progress*, London, Oxford University Press, 2007.
- [2] V. Kašička, *Recent developments in capillary and microchip electroseparations of peptides (2013–middle 2015)*, 2016, „Electrophoresis”, vol. 37(1), s. 162–188.
- [3] V. Kašička, *Recent developments in capillary and microchip electroseparations of peptides (2011–2013)*, 2014, „Electrophoresis”, vol. 35(1), s. 69–95.
- [4] V. Kašička, *Recent developments in CE and CEC of peptides (2009–2011)*, 2012, „Electrophoresis”, vol. 33(1), s. 48–73.
- [5] S. Štěpánová i V. Kašička, *Recent applications of capillary electromigration methods to separation and analysis of proteins*, 2016, „Analytica Chimica Acta”, vol. 933, s. 23–42.
- [6] S. Štěpánová i V. Kašička, *Recent developments and applications of capillary and microchip electrophoresis in proteomic and peptidomic analyses*, 2016, „Journal of Separation Science”, vol. 39 (1), s. 198–211.
- [7] M. Gad-el-Hak, *The MEMS handbook*, Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [8] R. Romaniuk i J. Dorosz, *Rozwój techniki światłowodowej w Polsce 2017*, 2017, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, nr. 1(3), s. 5–13.
- [9] J. A. Dziuban, *Technologia i zastosowanie mikromechanicznych struktur krzemowych i krzemowo-szklanych w technice mikrosystemów*, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2004.
- [10] R. Walczak, *Laboratoria chipowe z detekcją optyczną: konstrukcja, technologia i przykłady wykorzystania*, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2014.
- [11] A. Baranowska, P. Miluski, M. Kochanowicz, J. Zmojda i D. Dorosz, *Capillary optical fibre with Sm 3+ doped ribbon core*, 2015, „Proc. of SPIE vol. 9662, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2015”, s. 96620Z-1–96620Z-6.
- [12] W. Wójcik i R. S. Romaniuk, *Optical fiber technology 2012*, 2013, „International Journal of Electronics and Telecommunications”, vol. 59(2), s. 131–140.
- [13] M. Borecki, M. L. Korwin-Pawlowski, P. Wrzosek i J. Szmidt, *Capillaries as the components of photonic sensor micro-systems*, 2008, „Measurement Science & Technology”, vol. 19, s. 1–9.

- [14] M. Borecki, M. L. Korwin-Pawłowski, M. Bełłowska, J. Szmidt i A. Jakubowski, *Optoelectronic capillary sensors in microfluidic and point-of-care instrumentation*, 2010, „Sensors”, vol. 10(4), s. 3771–3797.
- [15] R. S. Romaniuk i J. Dorosz, *Technology of soft-glass optical fiber capillaries*, 2006, „Proc. of SPIE vol. 6247, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2006”, s. 634710-1–634710-9.
- [16] R. Romaniuk i J. Dorosz, *Wytwarzanie i charakteryzacja światłowodów kapilarnych*, 2006, „Kwartalnik Elektroniki i Telekomunikacji”, vol. 52(3), s. 427–449.
- [17] R. Romaniuk, *Capillary optical fiber – design, fabrication, characterization and application*, 2008, „Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences”, vol. 56(2), s. 87–102.
- [18] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.
- [19] A. Hulanicki, *Współczesna chemia analityczna: wybrane zagadnienia*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2001.
- [20] G. Pfusterschmied, M. Kucera, V. Ruiz-Diez, A. Bittner, J. L. Sanchez-Rojas i U. Schmid, *Multi roof tile-shaped vibration modes in mems cantilever sensors for liquid monitoring purposes*, 2015, „Proc. of 28th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) 2015”, s. 718–721.
- [21] G. Huang, Y. X. Li, L. Qian i Q. Li, *Fabrication of a Pendulous Resonant Micro-Machined Biosensor for Direct Liquid Detection*, 2015, „Key Engineering Materials”, vol. 645–646, s. 1267–1272.
- [22] A. Ali i J. E.-Y. Lee, *Electrical characterization of piezoelectric-on-silicon contour mode resonators fully immersed in liquid*, 2016, „Sensors and Actuators A: Physical”, vol. 241, s. 216–223.
- [23] H. Ma, W. Wang, E. Ding, X. Zhao i T. Cheng, *Cantilever-type microheater fabricated with thick silicon*, 2015, „Microsystem Technologies”, vol. 21(4), s. 801–807.
- [24] T. Pisarkiewicz, *Mikrosensory gazów*, Kraków, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, 2007.
- [25] A. Kociubiński, T. Bieniek i G. Janczyk, *Design, Modeling and Simulation of MEMS Devices on Si, SiC, and Diamond for Harsh Environment Applications*, 2014, „Acta Physica Polonica A”, vol. 125(6), s. 1374–1376.
- [26] A. Kociubiński, M. Duk, T. Bieniek i G. Janczyk, *Zaawansowane modelowanie warstw diamentowych CVD w zastosowaniach MEMS/MOEMS*, 2010, „Przegląd Elektrotechniczny”, vol. 86, s. 221–223.

- [27] P. G. Datskos i I. Sauers, *Detection of 2-mercaptoethanol using gold-coated micromachined cantilevers*, 1999, „Sensors Actuators B Chemical”, vol. 61(1–3), s. 75–82.
- [28] D. S. Ballantine i H. Wohltjen, *Surface acoustic wave devices for chemical analysis*, 1989, „Analytical Chemistry”, vol. 61(11), s. 704A–715A.
- [29] A. G. Revesz, *On the mechanism of the ion sensitive field effect transistor*, 1977, „Thin Solid Films”, vol. 41(2), s. L43–L47.
- [30] B. Jaroszewicz, D. Tomaszewski, A. Kociubiński, M. Nikodem, P. Grabiec, D. Pijanowska, W. Torbicz i M. Chudy, *Rozwój konstrukcji i technologii jonoczułych tranzystorów polowych*, 2004, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, vol. 45(10), s. 27–28.
- [31] B. Jaroszewicz, P. Grabiec, J. Koszur, A. Kociubiński i Z. Brzózka, *Technology and Measurements of Backside Contacted ISFETs*, 2002, „Proc. of the 9-th International Conference MIXDES’2002”, s. 139–141.
- [32] C. Toumazou i P. Georgiou, *Piet Bergveld – 40 years of ISFET technology: from neuronal sensing to DNA sequencing*, 2011, „Electronics Letters”, vol. 47(26), s. S7–S12.
- [33] N. Moser, T. S. Lande, C. Toumazou i P. Georgiou, *ISFETs in CMOS and Emergent Trends in Instrumentation: A Review*, 2016, „IEEE Sensors Journal”, vol. 16(17), s. 6496–6514.
- [34] R. Bashir, *BioMEMS: state-of-the-art in detection, opportunities and prospects*, 2004, „Advanced Drug Delivery Reviews”, vol. 56(11), s. 1565–1586.
- [35] W. Wang i S. A. Soper, *Bio-MEMS: technologies and applications*, Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group, 2007.
- [36] W. Gpel, J. Hesse i J. N. Zemel, Red., *Sensors Set: A Comprehensive Survey*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995.
- [37] B. Ziętek, *Optoelektronika*, Toruń, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 2011.
- [38] R. Altkorn, I. Koev, R. P. Van Duyne i M. Litorja, *Low-loss liquid-core optical fiber for low-refractive-index liquids: fabrication, characterization, and application in Raman spectroscopy*, 1997, „Applied Optics”, vol. 36(34), s. 8992–8998.
- [39] A. Lancia, *Hollow Core Fiber Guides As Gas Analysis Cells for Laser Spectroscopy*, 2000, „Optical Sensors and Microsystems”, Boston, Kluwer Academic Publishers, s. 235–240.
- [40] R. Romaniuk, *Światłowody kapilarne*, Warszawa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2010.

- [41] M. E. Lippitsch, S. Draxler, D. Kieslinger, H. Lehmann i B. H. Weigl, *Capillary waveguide optrodes: an approach to optical sensing in medical diagnostics*, 1996, „Applied Optics”, vol. 35(19), s. 3426–3431.
- [42] O. S. Wolfbeis, *Capillary waveguide sensors*, 1996, „TrAC Trends in Analytical Chemistry”, vol. 15(6), s. 225–232.
- [43] M. Borecki, *Metody natężeniowe modelowania, analizy i syntezy systemów światłowodowych*, Warszawa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2004.
- [44] Z. Bielecki i A. Rogalski, *Detekcja sygnałów optycznych*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne PWN-WNT, 2001.
- [45] J. Arabas i J. Tenniel, *Wykłady z algorytmów ewolucyjnych*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne PWN-WNT, 2004.
- [46] M. Borecki, *Intelligent Fiber Optic Sensor for Estimating the Concentration of a Mixture-Design and Working Principle*, 2007, „Sensors”, vol. 7(3), s. 384–399.
- [47] J. F. Giuliani, H. Wohltjen i N. L. Jarvis, *Reversible optical waveguide sensor for ammonia vapors*, 1983, „Optics letters”, vol. 8(1), s. 54–56.
- [48] B. H. Weigl, H. Lehmann i M. E. Lippitsch, *Optical sensors based on inhomogeneous waveguiding in the walls of capillaries ('capillary waveguide optrodes')*, 1996, „Sensors Actuators B Chemical”, vol. 32(3), s. 175–179.
- [49] C. R. Taitt, G. P. Anderson i F. S. Ligler, *Evanescent wave fluorescence biosensors*, 2005, „Biosensors and Bioelectronics”, vol. 20(12), s. 2470–2487.
- [50] S. Martellucci, A. N. Chester i A. G. Mignani, *Optical sensors and microsystems: new concepts, materials, technologies*, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.
- [51] M. A. Mentzer, *Applied optics fundamentals and device applications: nano, MOEMS, and biotechnology*, Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
- [52] V. García-Cañas, C. Simó, M. Castro-Puyana i A. Cifuentes, *Recent advances in the application of capillary electromigration methods for food analysis and Foodomics*, 2014, „Electrophoresis”, vol. 35(1), s. 147–169.
- [53] K. Swinney i D. J. Bornhop, *Detection in capillary electrophoresis*, 2000, „Electrophoresis”, vol. 21(7), s. 1239–1250.
- [54] H. Schwartz i A. Guttman, *Separation of DNA by capillary electrophoresis*, Beckman Instruments, Inc., Fullerton, California, 1995.
- [55] F. S. Collins, *The language of God: a scientist presents evidence for belief*, United States, Free Press, 2007.

- [56] S. H. Maron i R. J. Belner, *Low Shear Capillary Viscometer with Continuously Varying Pressure Head*, 1955, „Journal of Applied Physics”, vol. 26(12), s. 1457–1460.
- [57] H. Buchowski i W. Ufnalski, *Fizykochemia gazów i cieczy*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne PWN-WNT, 1998.
- [58] T. Broniewski, *Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych*, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne PWN-WNT, 2000.
- [59] V. Teboul, J. M. St-Arnaud, T. K. Bose i I. Gelinas, *An optical capillary flow viscometer*, 1995, „Review of Scientific Instruments”, vol. 66(7), s. 3985–3988.
- [60] D. P. Norwood i W. F. Reed, *Comparison of On-line Single-Capillary and Bridge Capillary Viscometric Detectors for Size Exclusion Chromatography*, 1997, „International Journal of Polymer Analysis and Characterization”, vol. 4(2), s. 99–132.
- [61] W. Peng, Y. Liu, X. Zhang, F. Cheng i M. Han, *High Sensitivity Evanescent Field Refractometer Based on Modal Interference in Micro-Capillary Wall*, 2014, „IEEE Sensors Journal”, vol. 14(2), s. 430–435.
- [62] S. Calixto, M. Rosete-Aguilar, D. Monzon-Hernandez i V.P. Minkovich, *Capillary refractometer integrated in a microfluidic configuration*, 2008, „Applied Optics”, vol. 47(6), s. 843–848.
- [63] B. K. Keller, M. D. DeGrandpre i C. P. Palmer, *Waveguiding properties of fiber-optic capillaries for chemical sensing applications*, 2007, „Sensors Actuators B Chemical”, vol. 125(2), s. 360–371.
- [64] M. Belz, P. Dress, K. Klein, W. Boyle, H. Franke i K. Gratten, *Liquid core waveguide with fiber optic coupling for remote pollution monitoring in the deep ultraviolet*, 1998, „Water Science and Technology”, vol. 37(12), s. 279–284.
- [65] T. Okada, *Liquid-core waveguide in CE*, 2007, „Electrophoresis”, vol. 28(19), s. 3414–3419.
- [66] M. Borecki, M. Bełłowska, J. Szmidt, A. Kociubiński i M. Korwin Pawłowski, *Zagadnienia klasyfikacji biopaliw: głowica hybrydowa współpracująca z optrodami kapilarnymi*, 2011, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, vol. 52(9), s. 56–59.
- [67] *Data Acquisition (DAQ) Solutions* [Online]. Dostępne na: <https://www.mccdaq.com/>. [dostęp: 6 sierpnia 2017].
- [68] *Rohde & Schwarz - Rohde & Schwarz Poland*, [Online]. Dostępne na: https://www.rohde-schwarz.com/pl/home_48230.html. [dostęp: 6 sierpnia 2017].

- [69] M. Borecki i M. L. Korwin-Pawłowski, *Optical capillary sensors for intelligent microfluidic sample classification*, w *Nanosensors : theory and applications in industry, healthcare, and defense*, 2011, Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group, s. 215–246.
- [70] M. Borecki, J. Szmidt, P. Doroz, P. Pszczółkowski, M. Duk, A. Kociubiński i M. Korwin-Pawłowski, *Wieloparametryczna klasyfikacja właściwości użytkowych biopaliw ciekłych: optymalizacja głowicy sensora*, 2013, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, vol. 54(9), s. 49–51.
- [71] M. Duk, A. Kociubiński, T. Bieniek i P. Janus, *Modelowanie 3-wymiarowe anizotropowego trawienia krzemu*, 2010, „Przegląd Elektrotechniczny”, vol. 86, s. 281–283.
- [72] A. Kociubiński, M. Duk, T. Bieniek i P. Janus, *Modeling, Simulation and Calibration of Silicon Wet Etching*, 2009, „Journal of Telecommunications and Information Technology”, vol. 4, s. 65–70.
- [73] M. Hoffmann i E. Voges, *Bulk silicon micromachining for MEMS in optical communication systems*, 2002, „Journal of Micromechanics and Microengineering”, vol. 12(4), s. 349360.
- [74] M. Borecki, M. L. Korwin-Pawłowski, M. Bełowska, M. Szmidt, K. Urbańska, J. Kalenik, Ł. Chudzian, Z. Szczepański, K. Kopczyński, A. Jakubowski i J. Szmidt, *Capillary microfluidic sensor for determining the most fertile period in cows*, 2010, „Acta Physica Polonica A”, vol. 118(6), s. 1093–1099.
- [75] Z. Szczepański, M. Borecki, D. Szmigiel i M. L. Korwin Pawłowski, *Design and realization of a microfluidic capillary sensor based on a silicon structure and disposable optrodes*, 2012, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, vol. 53(1), s. 28–30.
- [76] J. F. Creemer, D. Briand, H. W. Zandbergen, W. van der Vlist, C. R. de Boer, N. F. de Rooij i P. M. Sarro, *Microhotplates with TiN heaters*, 2008, „Sensors and Actuators A: Physical”, vol. 148(2), s. 416–421.
- [77] H. Saha, S. Basu, P. Bhattacharyya i P. K. Basu, *MEMS based nano crystalline zinc oxide methane gas sensors*, 2007, „Proc. of International Workshop on Physics of Semiconductor Devices, IWPSD 2007”, s. 645–651.
- [78] S. L. Firebaugh, K. F. Jensen i M. A. Schmidt, *Investigation of high-temperature degradation of platinum thin films with an in situ resistance measurement apparatus*, 1998, „Journal of Microelectromechanical Systems”, vol. 7(1), s. 128–135.

- [79] L. Xu, T. Li, X. Gao, Y. Wang, R. Zheng, L. Xie i L. Lee, *A low power catalytic combustion gas sensor based on a suspended membrane microhotplate*, 2011, „Proc. of 6th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems”, s. 92–95.
- [80] T. Abe, H. Kishimoto, N. Nakazato, J. S. Park, H. C. Jung, Y. Kohno i A. Kohyama, *SiC/SiC composite heater for IFMIF*, 2012, „Fusion Engineering and Design”, vol. 87(7–8), s. 1258–1260.
- [81] S. T. Weir, D. D. Jackson, S. Falabella, G. Samudrala i Y. K. Vohra, *An electrical microheater technique for high-pressure and high-temperature diamond anvil cell experiments*, 2009, „Review of Scientific Instruments”, vol. 80(1), s. 13905-1–13905-6.
- [82] L. Liu, S. Peng, X. Niu i W. Wen, *Microheaters fabricated from a conducting composite*, 2006, „Applied Physics Letters”, vol. 89(22), s. 223521-1–223521-3.
- [83] J. S. Suehle, R. E. Cavicchi, M. Gaitan i S. Semancik, *Tin oxide gas sensor fabricated using CMOS micro-hotplates and in-situ processing*, 1993, „IEEE Electron Device Letters”, vol. 14(3), s. 118–120.
- [84] L. Sheng, Z. Tang, J. Wu, P. C. H. Chan i J. K. O. Sin, *A low-power CMOS compatible integrated gas sensor using maskless tin oxide sputtering*, 1998, „Sensors Actuators B Chemical”, vol. 49(1–2), s. 81–87.
- [85] S. Astié, A. M. Gué, E. Scheid i J. P. Guillemet, *Design of a low power SnO₂ gas sensor integrated on silicon oxynitride membrane*, 2000, „Sensors Actuators B Chemical”, vol. 67(1–2), s. 84–88.
- [86] W.-J. Hwang, K.-S. Shin, J.-H. Roh, D.-S. Lee i S.-H. Choa, *Development of Micro-Heaters with Optimized Temperature Compensation Design for Gas Sensors*, 2011, „Sensors”, vol. 11(12), s. 2580–2591.
- [87] J. Courbat, D. Briand i N. F. de Rooij, *Reliability improvement of suspended platinum-based micro-heating elements*, „Sensors Actuators A Physical”, vol. 142(1), s. 284–291.
- [88] B. Jiang, P. Muralt, P. Heeb, A. J. Santis-Alvarez, M. Nabavi, D. Poulikakos, P. Niedermann i T. Maeder, *A micro heater platform with fluid channels for testing micro-solid oxide fuel cell components*, 2012, „Sensors Actuators B Chemical”, vol. 175, s. 218–224.
- [89] L. Xu, Y. Wang, H. Zhou, Y. Liu, T. Li i Y. Wang, *Design, Fabrication, and Characterization of a High-Heating-Efficiency 3-D Microheater for Catalytic Gas Sensors*, 2012, „Journal of Microelectromechanical Systems”, vol. 21, nr 6, s. 1402–1409.

- [90] Y. Mo, Y. Okawa, K. Inoue i K. Natukawa, *Low-voltage and low-power optimization of micro-heater and its on-chip drive circuitry for gas sensor array*, 2002, „Sensors Actuators A Physical”, vol. 100(1), s. 94–101.
- [91] F. Solzbacher, C. Imawan, H. Steffes, E. Obermeier i M. Eickhoff, *A new SiC/HfB₂ based low power gas sensor*, 2001, „Sensors Actuators B Chemical”, vol. 77(1–2), s. 111–115.
- [92] F. Solzbacher, C. Imawan, H. Steffes, E. Obermeier i H. Möller, *A modular system of SiC-based microhotplates for the application in metal oxide gas sensors*, 2000, „Sensors Actuators B Chemical”, vol. 64(1–3), s. 95–101.
- [93] S.-S. Noh, J.-H. Seo i E.-A. Lee, *The Fabrication by using Surface MEMS of 3C-SiC Micro-heaters and RTD Sensors and their Resultant Properties*, 2009, „Transactions on Electrical and Electronic Materials”, vol. 10(4), s. 131–134.
- [94] N. Ladommatos, Z. Xiao i H. Zhao, *The effect of piston bowl temperature on diesel exhaust emissions*, 2005, „Proc. of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering”, vol. 219(3), s. 371–388.
- [95] W. Yuan, A. Hansen i Q. Zhang, *Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels*, 2005, „Fuel”, vol. 84(7–8), s. 943–950.
- [96] M. Borecki, J. Kalenik, P. Pszczółkowski, E. Ciupa, M. Duk, M. Korwin-Pawłowski i J. Frydrych, *Wieloparametryczna klasyfikacja właściwości użytkowych biopaliw ciekłych: głowica współpracująca z optrodami kapilarnymi*, 2012, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, vol. 53(9), s. 57–60.
- [97] M. Borecki, P. Doroz, P. Prus, P. Pszczolkowski, J. Szmidt, M.L. Korwin-Pawłowski, J. Frydrych, A. Kociubinski i M. Duk, *Fiber Optic Capillary Sensor with Smart Optode for Rapid Testing of the Quality of Diesel and Biodiesel Fuel*, 2014, „International Journal On Advances in Systems and Measurements”, vol. 7(1–2), s. 57–67.
- [98] A. Kociubiński, M. Kozicki, M. Borecki i J. Kalenik, *Analiza układu lokalnego ogrzewania próbki cieczy o nanolitrowej objętości w wieloparametrycznych czujnikach kapilarnych*, 2012, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, vol. 53(9), s. 91–94.
- [99] M. Gęca, A. Kociubiński i M. Borecki, *Analysis of local heating of liquid samples in multiparametric capillary sensors*, 2014, „Proc. of SPIE vol. 9290, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2014”, s. 92900V-1–92900V-8.

- [100] M. Borecki, M. Szmidt, M. K. Pawłowski, M. Beblowska, T. Niemiec i P. Wrzosek, *A method of testing the quality of milk using optical capillaries*, 2009, „Photonics Letters of Poland”, vol. 1(1), s. 37–39.
- [101] M. Borecki, M. L. Korwin Pawlowski, M. Beblowska i A. Jakubowski, *Short capillary tubing as fiber optic sensor of viscosity of liquids*, 2007, „Proc. of SPIE 6585, Optical Sensing Technology and Applications”, s. 65851G-1–65851G-6.
- [102] M. Geca, M. Borecki, M. L. Korwin-Pawlowski i A. Kociubiński, *Local liquid sample heating: integration and isolation of a micro-heater*, 2015, „Proc. of SPIE vol. 9662, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2015”, s. 96620E-1–96620E-10.
- [103] J. Milewski, M. Borecki, J. Kalenik i K. Król, *Thick Film Heater for Sensor Application*, 2014, „Journal of Physics: Conference Series”, vol. 494(1), s. 12014-1–12014-6.
- [104] E. Monroy, F. Omn s i F. Calle, *Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors*, 2003, „Semiconductor Science and Technology”, vol. 18(4), s. R33–R51.
- [105] G. L. Harris, *Properties of Silicon Carbide*, London, Institution of Electrical Engineers INSPEC, 1995.
- [106] *Properties and Applications of Silicon Carbide*, red. R. Gerhardt, London, InTech, 2011.
- [107] S. M. Sze i K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, New Jersey, John Wiley & Sons, 2007.
- [108] *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, red. A.W. Weimer, Dordrecht: Springer Netherlands, 1996.
- [109] *Kurt J. Lesker Company*, [Online]. Dostępne na: <http://www.lesker.com/>. [dostęp: 6 sierpnia 2017].
- [110] V. Petley, S. Sathishkumar, K. H. Thulasi Raman, G. M. Rao i U. Chandrasekhar, *Microstructural and mechanical characteristics of Ni–Cr thin films*, 2015, „Materials Research Bulletin”, vol. 66, s. 59–64.
- [111] S. Vinayak, H. P. Vyas i V. D. Vankar, *Microstructure and electrical characteristics of Ni–Cr thin films*, 2007, „Thin Solid Films”, vol. 515(18), s. 7109–7116.
- [112] I. H. Kazi, P. M. Wild, T. N. Moore i M. Sayer, *Characterization of sputtered nichrome (Ni–Cr 80/20 wt.%) films for strain gauge applications*, 2006, „Thin Solid Films”, vol. 515(4), s. 2602–2606.
- [113] M. Gęca, T. Lizak, A. Kociubiński, M. Borecki i M. L. Korwin-Pawlowski, *Nichrome micro-heaters as actuators for microfluidic sensors*, 2016, „Proc. of SPIE vol. 10031, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2016”, s. 1003126-1–1003126-8.

- [114] M. Duk, A. Kociubiński, T. Zyska i M. Borecki, *Moduły elektroniczne do integracji mikrocieczowego czujnika kapilarnego*, 2010, „Zeszyty Naukowe Wydziału ETI Politechniki Gdańskiej. Technologie Informacyjne”, vol. 19, s. 397–400.
- [115] M. Duk, T. Zyska, A. Kociubiński i M. Borecki, *Optoelektroniczny interfejs nowej generacji dla światłowodowych czujników mikrocieczowych*, 2010, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, vol. 51(6), s. 102–104.
- [116] M. Borecki, J. Szmidt, M. L. Korwin-Pawłowski, M. Duk, A. Kociubinski, T. Niemiec, M. Szmidt, K. Urbanska, P. Prus i E. Prus, *Sensing of Essential Amino Acids Behaviour Under Fast Thermal Shocks in Liquid Water Environment*, 2014, „Proc. of 5th International Conference on Sensor Device Technologies and Applications, SENSORDEVICES 2014”, s. 32–38.
- [117] M. Borecki, P. Doroz, J. Szmidt, M. L. Korwin-Pawłowski, A. Kociubiński i M. Duk, *Sensing Method and Fiber Optic Capillary Sensor for Testing the Quality of Biodiesel Fuel*, 2013, „Proc. of 4th International Conference on Sensor Device Technologies and Applications, SENSORDEVICES 2013”, s. 19–24.
- [118] P. Prus, M. Borecki, M. L. Korwin-Pawłowski, A. Kociubiński i M. Duk, *Automatic detection of characteristic points and form of optical signals in multiparametric capillary sensors*, „Proc. of SPIE vol. 9290, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2014”, s. 929009-1–929009-9.
- [119] M. Borecki, J. Szmidt, M. L. Korwin-Pawłowski, A. Kociubiński, M. Duk, J. Frydrych i P. Prus, *Capillary Rise Multiparametric Sensor for Testing of Diesel and Biodiesel Fuel*, 2015, „Proc. of 6th International Conference on Sensor Device Technologies and Applications, SENSORDEVICES 2015”, s. 37–43.
- [120] M. Borecki, M. L. Korwin-Pawłowski, M. Duk, A. Kociubiński, J. Frydrych, P. Prus i J. Szmidt, *Dynamical Capillary Rise Photonic Sensor for Testing of Diesel and Biodiesel Fuel*, 2015, „Sensors & Transducers”, vol. 193(10), s. 11–22.
- [121] M. Borecki, M. Bełowska, K. Kopczyński, Z. Mierczyk i J. Szmidt, *Półprzewodnikowy fotodetektor wielowarstwowy*, Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej, Patent 397020, Zatwierdzony 2011.
- [122] A. Rogalski, *Dual-band infrared detectors*, 2000, „Proc. of SPIE vol. 3948, Photodetectors: Materials and Devices V”, s. 17–30.

- [123] Y. Reibel, F. Chabuel, C. Vaz, D. Billon-Lanfrey, J. Baylet, O. Gravrand, P. Ballet i G. Destefanis, *Infrared dual-band detectors for next generation*, 2011, „Proc. of SPIE vol. 8012, Infrared Technology and Applications XXXVII”, s. 801238-1-801238-13.
- [124] E. H. Aifer, J. G. Tischler, J. H. Warner, I. Vurgaftman, J. R. Meyer, C.L. Canedy i E. M. Jackson, *Dual band LWIR/VLWIR type-II superlattice photodiodes*, 2005, „Proc. of SPIE vol. 5783, Infrared Technology and Applications XXXI”, s. 112-122.
- [125] J. J. Lepley i M. T. Averill, *Detection of buried mines and explosive objects using dual-band thermal imagery*, 2011, „Proc. of SPIE vol. 8017, Detection and Sensing of Mines, Explosive Objects, and Obscured Targets XVI”, s. 80171V-1 80171V-12.
- [126] D. Starikov, C. Boney, R. Pillai i A. Bensaoula, *Dual-band UV/IR optical sensors for fire and flame detection and target recognition*, 2004, „Proc. of ISA/IEEE Sensors for Industry Conference”, s. 36–40.
- [127] Shahid Aslam, D. Franz, C. Stahle, L. Miko, D. Pugel, Jianping Zhang i R. Gaska, *Dual band ultraviolet AlGaIn photodetectors for space applications*, 2007, „Proc. of International Semiconductor Device Research Symposium”, s. 1–11.
- [128] A. Rogalski, *Progress in focal plane array technologies*, 2012, „Progress in Quantum Electronics”, vol. 36(2–3), s. 342–473.
- [129] L. Smith, M. Richardson, R. Ayling i N. Barlow, *Effective expendable countermeasure model against dual-band infrared and ultraviolet man-portable air-defence seeker systems*, 2015, „Optical Engineering”, vol. 54(8), s. 85104-1–85104-12.
- [130] J. N. Vizgaitis i A. Hastings, *Dual band infrared picture-in-picture systems*, 2013, „Optical Engineering”, vol. 52(6), s. 61306-1–61306-8.
- [131] A. S. Garshin i A. V. Bakholdin, *Dual-band infrared lenses design*, 2015, „Proc. of SPIE vol. 9626, Optical Systems Design 2015: Optical Design and Engineering VI”, s. 96261B-1–96261B-6.
- [132] T. D. Rahmlow, Jr., J. E. Lazo-Wasem, S. Wilkinson i F. Tinker, *Filters for dual band infrared imagers*, 2009, „Proc. of SPIE vol. 7298, Infrared Technology and Applications XXXV”, s. 72982J-1–72982J -8.
- [133] J. Vizgaitis, *Increasing dual band infrared zoom ranges*, 2015, „Proc. of SPIE vol. 9580, Zoom Lenses V”, s. 95800B-1-95800B-10.
- [134] O. Stenzel, *Optical coatings: material aspects in theory and practice*, Berlin, Springer Science & Business, 2014.
- [135] E. R. Blazejewski, *Bias-switchable dual-band HgCdTe infrared photodetector*, 1992, „Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures”, vol. 10(4), s. 1626–1632.

- [136] S. W. Seo, D. L. Geddis i N. M. Jokerst, *3-D stacked thin-film photodetectors for multispectral detection applications*, 2003, „IEEE Photonics Technology Letters”, vol. 15(4), s. 578–580.
- [137] M. Kaldirim, S. U. Eker, Y. Arslan, U. Tumkaya i C. Besikci, *Large-Format Voltage-Tunable Dual-Color Midwavelength Infrared Quantum-Well Infrared Photodetector Focal Plane Array*, 2008, „IEEE Photonics Technol. Letters”, vol. 20(9), s. 709–711.
- [138] G. Parish, C. A. Musca, J. F. Siliquini, J. Antoszewski, J. M. Dell, B.D. Nener, L. Faraone i G. J. Gouws, *A monolithic dual-band HgCdTe infrared detector structure*, 1997, „IEEE Electron Device Letters”, vol. 18(7), s. 352–354.
- [139] S. Chakrabarti, X. H. Su, P. Bhattacharya, G. Ariyawansa i A. G. U. Perera, *Characteristics of a multicolor InGaAs-GaAs quantum-dot infrared photodetector*, 2005, „IEEE Photonics Technol. Letters”, vol. 17(1), s. 178–180.
- [140] M. N. Abedin, T. F. Refaat, Y. Xiao i I. Bhat, *Characterization of dual-band infrared detectors for application to remote sensing*, 2005, „Proc. of SPIE vol. 5883, Infrared Spaceborne Remote Sensing 2005”, s. 588307-1–588307-8.
- [141] S. S. Murtaza, I.-H. Tan, R. V. Chelakara, M. R. Islam, A. Srinivasan, K.A. Anselm, J. E. Bowers, E. L. Hu, R. D. Dupuis, B. G. Streetman i J. C. Campbell, *High-efficiency, dual-wavelength, wafer-fused resonant-cavity photodetector operating at long wavelengths*, 1995, „IEEE Photonics Technol. Letters”, vol. 7(6), s. 679–681.
- [142] A. G. U. Perera, G. Ariyawansa, M. B. M. Rinzan, M. Stevens, M. Alevli, N. Dietz, S. G. Matsik, A. Asghar, I. T. Ferguson, H. Luo, A. Bezinger i H. C. Liu, *Performance improvements of ultraviolet/infrared dual-band detectors*, 2007, „Infrared Physics & Technology”, vol. 50(2–3), s. 142–148.
- [143] G. Ariyawansa, M. B. M. Rinzan, M. Alevli, M. Strassburg, N. Dietz, A. G. U. Perera, S. G. Matsik, A. Asghar, I. T. Ferguson, H. Luo, A. Bezinger i H. C. Liu, *GaN/AlGaN ultraviolet/infrared dual-band detector*, 2006, „Applied Physics Letters”, vol. 89(9), s. 91113-1–91113-3.
- [144] E. Plis, N. Gautam, S. Myers, S. S. Krishna, E. P. Smith, S. Johnson i S. Krishna, *High performance dual-band InAs/GaSb SLS detectors with nBn and pBp architectures*, 2011, „Proc. of SPIE vol. 8012, Infrared Technology and Applications XXXVII”, s. 80120X-1-80120X-9.
- [145] Y. N. Hou, Z. X. Mei, H. L. Liang, D. Q. Ye, C. Z. Gu i X. L. Du, *Dual-band MgZnO ultraviolet photodetector integrated with Si*, 2013, „Applied Physics Letters”, vol. 102(15), s. 153510-1–153510-4.

- [146] H. Ou, Y. Ou, A. Argyraki, S. Schimmel, M. Kaiser, P. Wellmann, M.K. Linnarsson, V. Jokubavicius, J. Sun, R. Liljedahl i M. Syväjärvi, *Advances in wide bandgap SiC for optoelectronics*, 2014, „The European Physical Journal B”, vol. 87(3), s. 58-1–58-16.
- [147] B. L. Diffey, *Sources and measurement of ultraviolet radiation*, 2002, „Methods”, vol. 28(1), s. 4–13.
- [148] N. Brosch, J. Davies, M. C. Festou i J.-C. Gérard, *A View to the Future: Ultraviolet Studies of the Solar System*, 2006, „Astrophysics and Space Science”, vol. 303(1–4), s. 103–122.
- [149] L. Sang, M. Liao i M. Sumiya, *A comprehensive review of semiconductor ultraviolet photodetectors: from thin film to one-dimensional nanostructures*, 2013, „Sensors”, vol. 13(8), s. 10482–10518.
- [150] F. Omnès, E. Monroy, E. Muñoz i J.-L. Reverchon, *Wide bandgap UV photodetectors: a short review of devices and applications*, 2007, „Proc. of SPIE vol. 6473, Gallium Nitride Materials and Devices II”, s. 64730E-1–64730E-15.
- [151] J. Latosińska i L. Latanowicz, *Promieniowanie UV a środowisko*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.
- [152] W. K. Smith, W. Gao i H. Steltzer, *Current and future impacts of ultraviolet radiation on the terrestrial carbon balance*, 2009, „Frontiers of Earth Science in China”, vol. 3(1), s. 34–41.
- [153] *UV-B and Biosphere*, red. J. Rozema, W. W. C. Gieskes, S. C. Van De Geijn, C. Nolan i H. De Boois, Netherlands, Dordrecht: Springer, 1997.
- [154] C. A. Downs, E. Kramarsky-Winter, R. Segal, J. Fauth, S. Knutson, O. Bronstein, F. R. Ciner, R. Jeger, Y. Lichtenfeld, C. M. Woodley, P. Pennington, K. Cadenas, A. Kushmaro i Y. Loya, *Toxicopathological Effects of the Sunscreen UV Filter, Oxybenzone (Benzophenone-3), on Coral Planulae and Cultured Primary Cells and Its Environmental Contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands*, 2015, „Archives of environmental contamination and toxicology”, vol. 70(2), s. 265-288.
- [155] T. M. Frank, S. Johnsen i T. W. Cronin, *Light and vision in the deep-sea benthos: II. Vision in deep-sea crustaceans*, 2012, „The Journal of experimental biology”, vol. 215(19), s. 3344–3353.
- [156] J. Rajchard, *Ultraviolet (UV) light perception by birds: a review*, 2009, „Veterinarni medicina”, vol. 54(8), s. 351–359.
- [157] C. Hogg, M. Neveu, K.-A. Stokkan, L. Folkow, P. Cottrill, R. Douglas, D. M. Hunt i G. Jeffery, *Arctic reindeer extend their visual range into the ultraviolet*, 2011, „The Journal of experimental biology”, vol. 214(12), s. 2014–2019.

- [158] W. B. Grant, *Roles of solar UV radiation and vitamin D in human health and how to obtain vitamin D*, 2007, „Expert Review of Dermatology”, vol. 2(5), s. 563–577.
- [159] B. L. Diffey, *Human exposure to solar ultraviolet radiation*, 2002, „Journal of cosmetic dermatology”, vol. 1(3), s. 124–130.
- [160] R. P. Gallagher i T. K. Lee, *Adverse effects of ultraviolet radiation: a brief review*, 2006, „Progress in biophysics and molecular biology”, vol. 92(1), s. 119–131.
- [161] I. Galván, J. Erritzøe, K. Wakamatsu i A. P. Møller, *High prevalence of cataracts in birds with pheomelanin-based colouration*, 2012, „Comparative biochemistry and physiology. Part A, Molecular & integrative physiology”, vol. 162(3), s. 259–264.
- [162] M. Llabrés, S. Agustí, M. Fernández, A. Canepa, F. Maurin, F. Vidal i C. M. Duarte, *Impact of elevated UVB radiation on marine biota: a meta-analysis*, 2013, „Global Ecology and Biogeography”, vol. 22(1), s. 131–144.
- [163] J. C. S. Yam i A. K. H. Kwok, *Ultraviolet light and ocular diseases*, 2014, „International ophthalmology”, vol. 34(2), s. 383–400.
- [164] W. Wójcik, *Nowoczesne technologie paliw i spalania*. Lublin, Komitet Inżynierii Środowiska PAN, 2011.
- [165] A. J. Smolarz, A. Kotyra, W. Wójcik i J. Ballester, *Advanced diagnostics of industrial pulverized coal burner using optical methods and artificial intelligence*, 2012, „Experimental Thermal and Fluid Science”, vol. 43(SI), s. 82–89.
- [166] M. Razeghi i A. Rogalski, *Semiconductor ultraviolet detectors*, 1996, „Journal of Applied Physics”, vol. 79(10), s. 7433–1–7433–41.
- [167] L. Shi i S. Nihtianov, *Comparative Study of Silicon-Based Ultraviolet Photodetectors*, 2012, „IEEE Sensors Journal”, vol. 12(7), s. 2453–2459.
- [168] M. A. Green i M. J. Keevers, *Optical properties of intrinsic silicon at 300 K*, 1995, „Progress in Photovoltaics: Research and Applications”, vol. 3(3), s. 189–192.
- [169] R. Kuroda i S. Sugawa, *UV/VIS/NIR imaging technologies: challenges and opportunities*, 2015, „Proc. of SPIE vol. 9481, Image Sensing Technologies: Materials, Devices, Systems, and Applications II”, s. 948108-1-948108-8.
- [170] Y. R. Sipauba Carvalho da Silva, Y. Koda, S. Nasuno, R. Kuroda i S. Sugawa, *An ultraviolet radiation sensor using differential spectral response of silicon photodiodes*, 2015, „IEEE Sensors”, s. 1–4.
- [171] Y. Koda, R. Kuroda i S. Sugawa, *High quantum efficiency 200–1000 nm spectral response photodiodes with on-chip multiple high transmittance optical layers*, 2014, „IEEE Sensors”, s. 1664–1667.

- [172] E. Muñoz, *(Al,In,Ga)N-based photodetectors. Some materials issues*, 2007, „Physica Status Solidi (b)”, vol. 244(8), s. 2859–2877.
- [173] T. Toda, M. Hata, Y. Nomura, Y. Ueda, M. Sawada i M. Shono, *Operation at 700°C of 6H-SiC UV Sensor Fabricated Using N+ Implantation*, 2004, „Japanese Journal of Applied Physics”, vol. 43(1A/B), s. L27–L29.
- [174] M. Liao, J. Alvarez i Y. Koide, *Thermal Stability of Diamond Photodiodes Using Tungsten Carbide as Schottky Contact*, 2005, „Japanese Journal of Applied Physics”, vol. 44(11), s. 7832–7838.
- [175] T. Nakazawa, R. Kuroda, Y. Koda i S. Sugawa, *Photodiode dopant structure with atomically flat Si surface for high-sensitivity and stability to UV light*, 2012, „Proc. of SPIE vol. 8298, Sensors, Cameras, and Systems for Industrial and Scientific Applications XIII”, s. 82980M-1–82980M-8.
- [176] R. Kuroda, S. Kawada, S. Nasuno, T. Nakazawa, Y. Koda, K. Hanzawa i S. Sugawa, *A Highly Ultraviolet Light Sensitive and Highly Robust Image Sensor Technology Based on Flattened Si Surface*, 2014, „ITE Transactions on Media Technology and Applications”, vol. 2(2), s. 123–130.
- [177] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan i R. Van Overstraeten, *III-nitrides: Growth, characterization, and properties*, 2000, „Journal of Applied Physics”, vol. 87(3), s. 965–1006.
- [178] M. A. Khan, J. N. Kuznia, D. T. Olson, J. M. Van Hove, M. Blasingame i L. F. Reitz, *High-responsivity photoconductive ultraviolet sensors based on insulating single-crystal GaN epilayers*, 1992, „Applied Physics Letters”, vol. 60(23), s. 2917–2919.
- [179] E. Muñoz, E. Monroy, J. L. Pau, F. Calle, F. Omnès i P. Gibart, *III nitrides and UV detection*, 2001, „Journal of Physics: Condensed Matter”, vol. 13(32), s. 7115–7137.
- [180] A. Taube, M. Sochacki, N. Kwietniewski, A. Werbowy, S. Gieraltowska, Ł. Wachnicki, M. Godlewski i J. Szmidt, *Electrical properties of isotype and anisotype ZnO/4H-SiC heterojunction diodes*, 2017, „Applied Physics Letters”, vol. 110(14), s. 143509-1–143509-5.
- [181] N. Kwietniewski, M. Maslyk, A. Werbowy, A. Taube, S. Gieraltowska, Ł. Wachnicki i M. Sochacki, *Electrical characterization of ZnO/4H-SiC n-p heterojunction diode*, 2016, „Physica Status Solidi (a)”, vol. 213(5), s. 1120–1124.
- [182] A. Echresh, C. O. Chey, M. Zargar Shoushtari, V. Khranovskyy, O. Nur i M. Willander, *UV photo-detector based on p-niO thin film/n-ZnO nanorods heterojunction prepared by a simple process*, 2015, „Journal of Alloys and Compounds”, vol. 632, s. 165–171.

- [183] S. K. Shaikh, S. I. Inamdar, V. V. Ganbavle i K. Y. Rajpure, *Chemical bath deposited ZnO thin film based UV photoconductive detector*, 2016, „Journal of Alloys and Compounds”, vol. 664, s. 242–249.
- [184] Z. Liu, F. Li, S. Li, C. Hu, W. Wang, F. Wang, F. Lin i H. Wang, *Fabrication of UV Photodetector on TiO₂/Diamond Film*, 2015, „Scientific reports”, vol. 5, s. 14420-1–14420-7.
- [185] D. Zhang, X. Gu, F. Jing, F. Gao, J. Zhou i S. Ruan, High performance ultraviolet detector based on TiO₂/ZnO heterojunction, 2015, „Journal of Alloys and Compounds”, vol. 618, s. 551–554.
- [186] C. R. Lin, D. H. Wei, M. K. BenDao, W. E. Chen i T. Y. Liu, *Development of High-Performance UV Detector Using Nanocrystalline Diamond Thin Film*, 2014, „International Journal of Photoenergy”, vol. 2014, s. 1–8.
- [187] F. Mendoza, V. Makarov, B. R. Weiner i G. Morell, *Solar-blind field-emission diamond ultraviolet detector*, 2015, „Applied Physics Letters”, vol. 107(20), s. 201605-1–201605-5.
- [188] R. B. Beck, *Technologia krzemowa*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 1991.
- [189] A. BenMoussa, A. Theissen, F. Scholze, J. F. Hochedez, U. Schühle, W. Schmutz, K. Haenen, Y. Stockman, A. Soltani, D. McMullin, R.E. Vest, U. Kroth, C. Laubis, M. Richter, V. Mortet, S. Gissot, V. Delouille, M. Dominique, S. Koller, J. . Halain, Z. Remes, R. Petersen, M. D’Olieslaeger i J.-M. Defise, *Performance of diamond detectors for VUV applications*, 2006, „Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment”, vol. 568(1), s. 398–405.
- [190] J. Hiscock i A. T. Collins, *Comparison of diamond and silicon ultraviolet photodetectors*, 1999, „Diamond and Related Materials”, vol. 8(8–9), s. 1753–1758.
- [191] Jun Hu, Xiaobin Xin, C. L. Joseph, Xueqing Li i J. H. Zhao, *1x16 Pt/4H-SiC Schottky Photodiode Array for Low-Level EUV and UV Spectroscopic Detection*, 2008, „IEEE Photonics Technology Letters”, vol. 20(24), s. 2030–2032.
- [192] M. Mazzillo, A. Sciuto, F. Roccaforte i V. Raineri, *4H-SiC Schottky photodiodes for ultraviolet light detection*, 2011, „Proc. of IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record 2011”, s. 1642–1646.
- [193] Feng Yan, Xiaobin, S. Aslam, Yuegang Zhao, D. Franz, J. H. Zhao i M. Weiner, *4H-SiC UV photo detectors with large area and very high specific detectivity*, 2004, „IEEE Journal of Quantum Electronics”, vol. 40(9), s. 1315–1320.

- [194] M. De Napoli, G. Raciti, E. Rapisarda i C. Sfienti, *Light ions response of silicon carbide detectors*, 2007, „Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment”, vol. 572(2), s. 831–838.
- [195] H. Liu, D. McIntosh, X. Bai, H. Pan, M. Liu, J. C. Campbell i H. Y. Cha, *4H-SiC PIN Recessed-Window Avalanche Photodiode With High Quantum Efficiency*, 2008, „IEEE Photonics Technology Letters”, vol. 20(18), s. 1551–1553.
- [196] H.-D. Liu, X. Guo, D. McIntosh i J. C. Campbell, *Demonstration of Ultraviolet 6H-SiC PIN Avalanche Photodiodes*, 2006, „IEEE Photonics Technology Letters”, vol. 18(23), s. 2508–2510.
- [197] A. Vert, S. Soloviev, A. Bolotnikov i P. Sandvik, *Silicon carbide photomultipliers and avalanche photodiode arrays for ultraviolet and solar-blind light detection*, 2009, „IEEE Sensors”, s. 1893–1896.
- [198] D. M. Brown, E. T. Downey, M. Ghezzi, J. W. Kretchmer, R. J. Saia, Y. S. Liu, J. A. Edmond, G. Gati, J. M. Pimbley i W. E. Schneider, *Silicon carbide UV photodiodes*, 1993, „IEEE Transactions on Electron Devices”, vol. 40(2), s. 325–333.
- [199] A. Sciuto, M. Mazzillo, S. Di Franco, F. Roccaforte i G. D’Arrigo, *Visible Blind 4H-SiC P+-N UV Photodiode Obtained by Al Implantation*, 2015, „IEEE Photonics Journal”, vol. 7(3), s. 1–6.
- [200] J. Cai, X. Chen, R. Hong, W. Yang i Z. Wu, *High-performance 4H-SiC-based p-i-n ultraviolet photodiode and investigation of its capacitance characteristics*, 2014, „Optics Communications”, vol. 333, s. 182–186.
- [201] X. Chen, W. Yang i Z. Wu, *Visible blind p-i-n ultraviolet photodetector fabricated on 4H-SiC*, 2006, „Microelectronic Engineering”, vol. 83(1), s. 104–106.
- [202] X. F. Liu, G. S. Sun, J. M. Li, J. Ning, M. C. Luo, L. Wang, W. S. Zhao i Y. P. Zeng, *Visible blind p+-n-n+ ultraviolet photodetectors based on 4H-SiC homoepilayers*, 2006, „Microelectronics Journal”, vol. 37(11), s. 1396–1398.
- [203] Y. Bai, C. Z. Li, H. J. Shen, Y. D. Tang i X. Y. Liu, *Structural Optimization of 4H-SiC BJT for Ultraviolet Detection with High Optical Gain*, 2016, „Materials Science Forum”, vol. 858, s. 1036–1039.
- [204] S.-C. Jwo, M.-T. Wu, J.-K. Chen, J.-W. Hong i C.-Y. Chang, *Amorphous silicon/silicon carbide superlattice avalanche photodiodes*, 1988, „IEEE Transactions on Electron Devices”, vol. 35(8), s. 1279–1283.
- [205] G. de Cesare, F. Irrera, F. Palma, M. Tucci, E. Jannitti, G. Naletto i P. Nicolosi, *Amorphous silicon/silicon carbide photodiodes with excellent sensitivity and selectivity in the vacuum ultraviolet spectrum*, 1995, „Applied Physics Letters”, vol. 67(3), s. 335–337.

- [206] D. Caputo, G. de Cesare i A. Nascetti, *Innovative Amorphous Silicon Balanced Ultraviolet Photodiode*, 2008, „IEEE Electron Device Letters”, vol. 29(12), s. 1299–1301.
- [207] *Wide Bandgap Semiconductors*, red. K. Takahashi, A. Yoshikawa i A. Sandhu, Berlin, Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [208] J. J. Berzelius, *Untersuchungen über die Flusspathsäure und deren merkwürdigsten Verbindungen*, 1825, „Annalen der Physik”, vol. 80(6), s. 117–156.
- [209] E. G. Acheson, *Manufacture of graphite*, Urząd Patentowy USA, Patent US 568323 A, Zatwierdzony 1896.
- [210] H. J. Round, *A note on carborundum*, 1907, „Electrical World”, vol. 49, s. 309.
- [211] J. A. Lely, *Darstellung von Einkristallen von Silicium Carbid und Beherrschung von Art und Menge der eingebauten Verunreinigungen*, 1955, „Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft”, vol. 32, s. 229–236.
- [212] H. Moissan, *Nouvelles recherches sur la météorité de Cañon Diablo*, 1904, „Comptes rendus de l'Académie des sciences”, vol. 139, s. 773–780.
- [213] S. E. Saddow i A. Agarwal, *Advances in Silicon Carbide Processing and Applications*, Norwood, Artech House, 2004.
- [214] I. Świdorski, *Badania procesów krystalizacji węgla krzemu*, Wydawnictwo Przemysłu Maszynowego WEMA, 1977.
- [215] P. T. B. Shaffer, *A review of the structure of silicon carbide*, 1969, „Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry” vol. 25(3), s. 477–488.
- [216] M. R. Krames i R. D. Dupuis, *History, Development, and Applications of High-Brightness Visible Light-Emitting Diodes*, 2008, „Journal of Lightwave Technology”, vol. 26(9), s. 1154–1171.
- [217] K. Kościewicz, E. Tymicki i K. Grasa, *SiC: materiał dla elektroniki*, 2006, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, vol. 47(9), s. 22–27.
- [218] M. Pawłowski, *Zastosowanie elektronowego rezonansu spinowego (ESR) do określania politypu kryształów SiC*, 2008, „Materiały Elektroniczne”, s. 70–86.
- [219] K. Shenai, R. S. Scott i B. J. Baliga, *Optimum semiconductors for high-power electronics*, 1989, „IEEE Transactions on Electron Devices”, vol. 36(9), s. 1811–1823.
- [220] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov i M. Burns, *Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies*, 1994, „Journal of Applied Physics”, vol. 76(3), s. 1363–1398.

- [221] B. J. Baliga, *Silicon Carbide Power Devices*, North Carolina, World Scientific, 2005.
- [222] Y. S. Park, *SiC materials and devices*, Massachusetts, Academic Press, 1998.
- [223] G. Golan, A. Axelevitch i B. Gorenstein, *Si-C multilayer quasi crystals preparation by DC magnetron sputtering*, 2006, „Microelectronics Journal”, vol. 37(12), s. 1538–1542.
- [224] W. J. Choyke i G. Pensl, *Physical Properties of SiC*, 1997, „MRS Bulletin, vol. 22(3), s. 25–29.
- [225] Z. Lisik i H. Stojek, *Węglik krzemu - nowy materiał mikroelektroniki*, 1998, „Elektronika : prace naukowe”, vol. nr 3, s. 223–241.
- [226] R. Cheung, *Silicon Carbide Microelectromechanical Systems for Harsh Environments*, London, Imperial College Press, 2006.
- [227] M. Wijesundara i R. Azevedo, *Silicon Carbide Microsystems for Harsh Environments*, Berlin, Springer Science & Business Media, 2011.
- [228] *LED Lighting, LED Chips and Components – Cree, Inc.* [Online]. Dostępne na: <http://www.cree.com/>. [dostęp: 6 sierpnia 2017].
- [229] P. Friedrichs, T. Kimoto, L. Ley i G. Pensl, *Silicon carbide Vol. 1. Growth, defects, and novel applications*, Hoboken, John Wiley & Sons, 2009.
- [230] R. Yakimova i E. Janzén, *Current status and advances in the growth of SiC*, 2000, „Diamond and Related Materials”, vol. 9(3), s. 432–438.
- [231] *II-VI Incorporated: A global leader in engineered materials and optoelectronic devices and components*, [Online]. Dostępne na: <http://www.ii-vi.com/>. [dostęp: 6 sierpnia 2017].
- [232] *Silicone Solutions, Products & Technologies - Dow Corning*, [Online]. Dostępne na: <http://www.dowcorning.com/>. [dostęp: 6 sierpnia 2017].
- [233] *Physics and Technology of Silicon Carbide Devices*, red. Y. Hijikata, London, InTech, 2012.
- [234] C.-M. Zetterling, *Process Technology for Silicon Carbide Devices*, Stevenage, Institution of Engineering and Technology, 2002.
- [235] M. Turek, S. Prucnal, A. Drozdziel i K. Pysznik, *Versatile plasma ion source with an internal evaporator*, 2011, „Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms”, vol. 269(7), s. 700–707.
- [236] J. Žuk, J. Romanek i W. Skorupa, *Micro-Raman depth profile investigations of beveled Al⁺-ion implanted 6H-SiC samples*, 2009, „Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms”, vol. 267(8–9), s. 1251–1254.

- [237] J. Gimbert, T. Billon, T. Ouisse, J. Grisolia, G. Ben-Assayag i C. Jaussaud, *Nitrogen implantation in 4H and 6H-SiC*, 1999, „Materials Science and Engineering: B”, vol. 61–62, s. 368–372.
- [238] A. Heft, E. Wendler, T. Bachmann, E. Glaser i W. Wesch, *Defect production and annealing in ion implanted silicon carbide*, 1995, „Materials Science and Engineering: B”, vol. 29(1–3), s. 142–146.
- [239] M. Rambach, A. J. Bauer i H. Ryssel, *Electrical and topographical characterization of aluminum implanted layers in 4H silicon carbide*, 2008, „Physica Status Solidi”, vol. 245(7), s. 1315–1326.
- [240] T. Kimoto i J. A. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications*, Hoboken, John Wiley & Sons, 2014.
- [241] A. O. Konstantinov, Q. Wahab, N. Nordell i U. Lindefelt, *Ionization rates and critical fields in 4H silicon carbide*, 1997, „Applied Physics Letters”, vol. 71, s. 90–92.
- [242] B. J. Baliga, *Fundamentals of power semiconductor devices*, Berlin, Springer, 2008.
- [243] K. Järrendahl i R. F. Davis, *Materials Properties and Characterization of SiC*, 1998, „Semiconductors and Semimetals”, vol. 52, s. 1–20.
- [244] S. T. Allen, S. T. Sheppard, W. L. Pribble, R. A. Sadler, T. S. Alcorn, Z. Ring i J. W. Palmour, *Recent Progress in SiC Microwave MESFETs*, 1999, „MRS Proceedings”, vol. 572, s. 15–22.
- [245] S. G. Müller, M. F. Brady, W. H. Brixius, G. Fechko, R. C. Glass, D. Henshall, H. McD. Hobgood, J. R. Jenny, R. T. Leonard, D. P. Malta, A. R. Powell, V. F. Tsvetkov, S. T. Allen, J. W. Palmour i C.H. Carter Jr., *High Quality SiC Substrates for Semiconductor Devices: From Research to Industrial Production*, 2002, „Materials Science Forum”, vol. 389–393, s. 23–28.
- [246] E. Johnson, *Physical limitations on frequency and power parameters of transistors*, 1996, „IRE International Convention Record”, vol. 13, s. 27–34.
- [247] R. W. Keyes, *Figure of merit for semiconductors for high-speed switches*, 1972, „Proc. of the IEEE”, vol. 60(2), s. 225–225.
- [248] B. J. Baliga, *Semiconductors for high-voltage, vertical channel field-effect transistors*, 1982, „Journal of Applied Physics”, vol. 53(3), s. 1759–1764.
- [249] R. Kirschman, *Status of Silicon Carbide (SiC) as a WideBandgap Semiconductor for HighTemperature Applications: A Review*, Hoboken, John Wiley & Sons, 1999.
- [250] J. Crofton, L. M. Porter i J. R. Williams, *The Physics of Ohmic Contacts to SiC*, 1997, „Physics Status Solidi”, vol. 202(1), s. 581–603.

- [251] M. Wzorek, A. Czerwiński, A. Kuchuk, J. Ratajczak, A. Piotrowska i J. Kątcki, *Badania elektronomikroskopowe kontaktów omowych do węgliku krzemu wytwarzanych na bazie niklu*, 2011, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, vol. 52(9), s. 37–40.
- [252] J. S. Chen, A. Bächli, M.-A. Nicolet, L. Baud, C. Jaussaud i R. Madar, *Contact resistivity of Re, Pt and Ta films on n-type β -SiC: Preliminary results*, 1995, „Materials Science and Engineering: B”, vol. 29(1–3), s. 185–189.
- [253] F. Touati, K. Takemasa i M. Saji, *Electrical properties and interface chemistry in the Ti/3C-SiC system*, 1999, „IEEE Transactions on Electron Devices”, vol. 46(3), s. 444–448.
- [254] M. Mysliwiec, M. Sochacki, R. Kisiel, M. Guziewicz i M. Wzorek, *TiAl-based ohmic contacts on p-type SiC*, 2011, „Proc. of the 2011 34th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)”, s. 68–72.
- [255] R. Kisiel, M. Guziewicz, K. Golaszewska, M. Sochacki i W. Paszkowicz, *Mechanisms of carriers transport in Ni/n-SiC, Ti/n-SiC ohmic contacts*, 2011, „Materials Science”, vol. 29(3), s. 233–240.
- [256] Z. Lisik, *Opracowanie metod projektowania oraz wytwarzania struktur i przyrządów na podłożu z węgliku krzemu*, 2006, „Elektronika – konstrukcje, technologie, zastosowania”, vol. 9, s. 14–16.
- [257] A. Kubiak, M. Sochacki, Z. Lisik, J. Szmidt, A. Konczakowska i R. Barlik, *Power devices in Polish National Silicon Carbide Program*, 2009, „Materials Science and Engineering B: Advanced Functional Solid-state Materials”, vol. 165(1–2), s. 18–22.
- [258] J. F. Piotrowski i A. Rogalski, *Półprzewodnikowe detektory podczerwieni*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1985.
- [259] A. Rogalski, *Infrared detectors*, Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
- [260] M. Borecki, A. Kociubiński, M. Duk, N. Kwietniewski, M. L. Korwin-Pawłowski, P. Doroz i J. Szmidt, *Large-area transparent in visible range silicon carbide photodiode*, 2013, „Proc. of SPIE vol. 8903, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2013”, s. 89030H-1-89030H-9.
- [261] A. Kociubiński, M. Duk, D. Teklinska, N. Kwietniewski, M. Sochacki i M. Borecki, *Fabrication and characterization of epitaxial 4H-SiC pn junctions*, 2014, „Proc. of SPIE vol. 9228, Optical Fibers and Their Applications”, s. 922804-1-922804-6.
- [262] F. G. Della Corte, F. Pezzimenti i R. Nipoti, *Simulation and experimental results on the forward J–V characteristic of Al implanted 4H-SiC p–i–n diodes*, 2007, „Microelectronics Journal”, vol. 38(1)2, s. 1273–1279.

- [263] M. V. Rao, *Maturing ion-implantation technology and its device applications in SiC*, 2001, „Proc. of the International Semiconductor Device Research Symposium”, s. 519–522.
- [264] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler i J. P. Biersack, *SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)*, 2010, „Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms”, vol. 268(11–12), s. 1818–1823.
- [265] J. Romanek, D. Grambole, F. Herrmann, M. Voelskow, M. Posselt, W. Skorupa i J. Žuk, *Ion implantation-induced damage depth profile determination in SiC by means of RBS/C and bevelling technique*, 2006, „Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms”, vol. 251(1), s. 148–156.
- [266] M. Borecki, M. L. Korwin-Pawłowski i M. Beblowska, *A method of examination of liquids by neural network analysis of reflectometric time domain data from optical capillaries and fibers*, 2007, „Proc. of SPIE vol. 6619, Third European Workshop on Optical Fibre Sensors”, s. 66193M-1–66193M-4.
- [267] M. Węgrzecki, I. Węgrzecka, J. Bar, W. Słysz, R. Grodecki, P. Grabiec, S. Krzemiński, T. Budzyński, A. Panas i M. Zaborowski, *Nowe fotodetektory opracowane w ITE*, 2007, „Materiały konferencyjne IX Konferencja Technologia Elektronowa ELTE 04-07.09.2007”, s. 121–124.
- [268] A. Kociubiński, M. Borecki, M. Duk, M. Sochacki i M. L. Korwin-Pawłowski, *3D photodetecting structure with adjustable sensitivity ratio in UV–VIS range*, 2016, „Microelectronic Engineering”, vol. 154, s. 48–52.
- [269] A. Kociubiński, M. Duk, T. Bieniek, G. Janczyk i M. Borecki, *Innovative SiC over Si photodiode based dual-band, 3D integrated detector*, 2014, „Proc. of the International 3D Systems Integration Conference (3DIC'2014)”, s. 1–4.