



Politechnika Wroclawska

DZIEDZINA: nauk inżynieryjno-technicznych

DYSCYPLINA: automatyka, elektronika, elektrotechnika i technologie kosmiczne

ROZPRAWA DOKTORSKA

Ceramiczne czujniki wykorzystujące mikrogeneratory plazmy

mgr inż. Tomasz Matusiak

Promotor:

prof. dr hab. inż. Leszek Golonka

Promotor pomocniczy:

dr inż. Arkadiusz Dąbrowski

Słowa kluczowe: ceramika, czujnik, mikroplazma

WROCŁAW 2023

Składam serdeczne podziękowania:

Mojemu promotorowi **prof. dr hab. inż. Leszkowi Golonce** za wieloletnią opiekę naukową.

Mojemu promotorowi pomocniczemu **dr. inż. Arkadiuszowi Dąbrowskiemu** za merytoryczną pomoc w przeprowadzonych eksperymentach.

Pracownikom, doktorantom i studentom Katedry Mikrosystemów Politechniki Wrocławskiej za udzieloną pomoc i atmosferę pracy.

Pracownikom i doktorantom Katedry Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej Politechniki Wrocławskiej za wieloletnią współpracę naukową.

Streszczenie

Rozprawa dotyczy prac badawczych nt. niezawodności czujników wykorzystujących mikroplazmę do analizy obecności wybranych pierwiastków w roztworach wodnych. W rozprawie przedstawiono przegląd układów pomiarowych stosowanych w laboratoriach badawczych, co zostało poprzedzone wstępem opisującym zasadę działania optycznej spektroskopii emisyjnej. Zwiększające się zanieczyszczenie środowiska stawia nowe wyzwania dla służb jej ochrony przez jego monitorowanie w czasie rzeczywistym. Celem pracy było opracowanie miniaturowych generatorów plazmy do wzbudzania, a następnie analizy roztworów wodnych. Motywacją do podjęcia tematyki badań nad ceramicznymi mikrogeneratorami plazmy jest potrzeba zwiększenia ich czasu życia. W pracy wykonano trzy typu układów: z jedną elektrodą ciekłą, z dwiema elektrodami ciekłymi oraz układ kroplowy. Zbadano wpływ rozmiarów geometrycznych na generowanie plazmy oraz intensywność rejestrowanego sygnału. Materiał ceramiczny LTCC wykorzystywany w pracach badawczych cechuje się odpornością na czynniki środowiskowe (np. kwasy, zasady) oraz odpornością na przebicie elektryczne, co uzasadnia jego potencjał aplikacyjny w omawianych przyrządach analitycznych. W pracy omówiono materiały użyte do konstrukcji mikrogeneratorsa, w szczególności do zastosowania jako warstwy elektrod. W trakcie badań zostały wykonane pasty grubowarstwowe, bazujące na materiałach takich jak grafit, grafen, czy węgiel krzemowy. Materiały te miały za zadanie wydłużenie czasu życia mikrogeneratorów plazmy. Układy zostały wykonane w standardowej technice grubowarstwowej w połączeniu z LTCC oraz HTCC, aby sprawdzić wpływ materiałów na czas życia. Praca mikrogeneratorsa zależy od konstrukcji urządzenia oraz od parametrów sygnału wzbudzającego plazmę, co również było przedmiotem analizy w trakcie prac eksperymentalnych. W rozprawie doktorskiej przedstawiono sposób pracy mikrogeneratorsa plazmy, który zapewnia stabilną pracę czujnika. Najbardziej obiecujące wyniki otrzymano dla układu kroplowego, z którego zastosowania jest wiele korzyści takich jak: brak aparatury mikrofluidycznej, dobra stabilność wyładowania oraz brak ciekłego odpadu.

Abstract

The dissertation presents research work on the reliability of sensors utilizing microplasma to analyze the content of selected elements in aqueous solutions. The overview of measurement systems used in research laboratories has been discussed, which was preceded by describing the principle of optical emission spectroscopy. Increasing environmental pollution poses new challenges for its protection services through real-time monitoring. The aim of the work was to develop miniature plasma generators for excitation and then analysis of aqueous solutions. The motivation to undertake research on ceramic microplasma generators is the need to increase their lifetime. Three types of systems were made in the work: with one liquid electrode, with two liquid electrodes and a drip system. The influence of geometrical dimensions on plasma generation and the intensity of the recorded signal was investigated. The LTCC ceramic material used in research works is characterized by resistance to environmental factors (e.g. acids, alkalis) and resistance to electrical breakdown, which justifies its application potential in the discussed analytical instruments. The paper discusses the materials used for the construction of the microgenerator, in particular for use as electrode layers. During the research, thick-films compositions were made, based on materials such as graphite, graphene or silicon carbide. These materials were designed to extend the lifetime of plasma microgenerators. The chips were made using the standard thick-film technique in combination with LTCC and HTCC to test the effects of materials on a lifetime. The operation of the microgenerator depends on the construction of the device and the parameters of the plasma excitation signal, which was also analyzed during the experimental work. This dissertation presents the method of operation of the plasma microgenerator, which ensures stable operation of the sensor. The most promising results have been obtained for the drip system, the application of which has many advantages, such as: no microfluidic pumps, discharge stability and no liquid waste.

Spis treści

Spis treści	i
Spis akronimów	iii
Stałe fizyczne	vi
Spis równań	vi
Rozdział 1. Wstęp	1
Rozdział 2. Techniki spektroskopowe	6
2.1 Wstęp	6
2.2 Podstawy teoretyczne	11
2.3 Zastosowanie w technice czujnikowej	15
2.4 Stan techniki	18
2.5 Podsumowanie	26
Rozdział 3. Techniki wytwarzania układów wielowarstwowych	27
3.1 Wstęp	27
3.2 Technologia LTCC	30
3.3 Sitodruk	32
3.4 Stan techniki	35
3.5 Podsumowanie	44
Rozdział 4. Wpływ konstrukcji na wytrzymałość czujnika	45
4.1 Wstęp	45
4.2 Układ z jedną elektrodą ciekłą	46
4.2.1 Projekt i technologia układu	46
4.2.2 Charakteryzacja struktur i analiza wyników	49
4.3 Układ z dwiema elektrodami ciekłymi	56
4.3.1 Projekt i technologia układu – wersja 1	56
4.3.2 Charakteryzacja układu – wersja 1	58
4.3.3 Projekt i technologia układu – wersja 2	61
4.3.4 Charakteryzacja układu – wersja 2	63
4.4 Układ stacjonarny	65

4.4.1 Projekt i technologia układu	65
4.4.2 Charakteryzacja układu	67
4.5 Podsumowanie	69
Rozdział 5. Wpływ materiałów na czas życia elektrod	71
5.1 Wstęp	71
5.2 Warstwy grube – analiza wytrzymałości warstw w obecności plazmy	74
5.3 Warstwy grube – materiały komercyjne	77
5.3.1 Wstęp	77
5.3.2 Wyniki	79
5.4 Warstwy grube – projekt i wykonanie warstw własnych	84
5.4.1 Wstęp	84
5.4.2 Wyniki	90
5.5 Łączenie podłoży alundowych z modułami LTCC	94
5.6 Podsumowanie	97
Rozdział 6. Integracja czujnika	99
6.1 Wstęp	99
6.2 Elementy optyczne czujnika	100
6.3 Integracja stanowiska pomiarowego	103
6.4 Wyniki	107
Rozdział 7. Podsumowanie	110
Bibliografia	116

Spis akronimów

<i>Akronim</i>	<i>ang.</i>	<i>pol.</i>
APGD	Atmospheric Pressure Glow Discharge	wyładowanie jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym
AC	Alternating current	prąd zmienny
AC-PDP	Alternating Current Plasma Display Panel	plazmowe wyświetlacze panelowe zasilane prądem zmiennym
CCP	Capacity Coupled Plasma	plazma sprzężona pojemnościowo
CNT	Carbon Nano Tubes	nanorurki węglowe
DC	Direct Current	prąd stały
FLA	Flowing Liquid Anode	przepływająca ciekała anoda
FLC	Flowing Liquid Cathode	przepływająca ciekała katoda
FWHM	Full Width at Half Maximum	szerokość połówkowa
HTCC	High Temperature Cofired Ceramics	technika wysokotemperaturowej ceramiki współwypalanej
ICP	Inductively Coupled Plasma	plazmy sprzężona indukcyjnie
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy	spektroskopia indukowana laserowo
LoC	Lab on Chip	laboratorium na chipie
LoD	Limit of Detection	limit detekcji
LTCC	Low Temperature Cofired Ceramics	technika niskotemperaturowej ceramiki współwypalanej
LTTT	Low Temperature Transfer Tape	niskotemperaturowa folia transferowa
MEMS	Microelectromechanical System	mikrosystem elektromechaniczny
MIP	Microwave Induced Plasma	plazma indukowana mikrofalami
MWCNT	Multi Walled Carbon NanoTubes,	wielościenne nanorurki węglowe
OES	Optical Emission Spectroscopy	optyczna spektroskopia emisyjna
PCB	Printed Circuit Board	plytka obwodu drukowanego
PDP	Plasma Display Panel	wyświetlacz plazmowy
RIE	Reactive Ion Etching	reaktywne trawienie jonowe
SEM	Scanning Electron Microscope	skaningowy mikroskop elektronowy
SWCNT	Single Walled Carbon NanoTubes	jednościenne nanorurki węglowe
TEM	Transmission Electron Microscope	transmisyjny mikroskop elektronowy

Stałe fizyczne

h – stała Plancka ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s),

\hbar – zredukowana stała Plancka ($1,056 \cdot 10^{-34}$ J·s),

c – prędkość światła w próżni ($2,998 \cdot 10^8$ m/s),

k – stała Boltzmana ($1,3806 \cdot 10^{-23}$ J·s)

Spis równań

(1) Równanie wiążące zmianę energii z długością fali, str. 11

(2) Zasada nieoznaczoności Heisenberga, str. 11

(3) Definicja naturalnej szerokości linii widmowych, str. 12

(4) Równanie Łomakina-Scheibego, str. 12

(5) Wzór na ilość całkowitej energii dostarczonej podczas wzbudzenia próbki, str. 13

(6) Prawo Paschena, str. 13

(7) Wzór na granicę wykrywalności, str. 16

(8) Wzór na funkcję przejścia, str. 17

(9) Równanie siatki dyfrakcyjnej, str. 100

(10) Wzór na chromatyczną zdolność rozdzielczą, str. 100

(11) Wzór obliczający długość fali odpowiadającej danemu pikselowi dla minispektrometru, str. 101

Rozdział 1

Wstęp

W rozprawie przedstawiono aktualny stan techniki oraz rezultaty prac badawczych związane z tematyką czujników do detekcji pierwiastków chemicznych, wykorzystujących do wzbudzenia próbki mikrogeneratory plazmy. Możliwości wykonania mikrogeneratorów plazmy w technologii niskotemperaturowej ceramiki współwypalanej (ang. Low Temperature Cofired Ceramics, LTCC) zostały przedstawione w rozprawie doktorskiej J. Macioszczyka [1]. Jednak nie zostały tam omówione w pełni zagadnienia wytrzymałościowe takich mikrogeneratorów. Średni czas funkcjonowania przedstawionych generatorów wynosił godzinę przy pracy ciągłej, a właściwości analityczne układów nie były stałe w czasie. Badania realizowane w ramach niniejszej rozprawy miały na celu **zweryfikowanie wpływu konstrukcji mikrogeneratora oraz zastosowanych materiałów na czas życia układu**. Prace eksperymentalne dotyczyły wykorzystania techniki grubowarstwowej, LTCC oraz wysokotemperaturowej ceramiki współwypalanej (ang. High Temperature Cofired Ceramics, HTCC) do wytworzenia układów generujących mikroplazmę w wyniku wyładowania jarzeniowego.

Przeprowadzone w ramach rozprawy prace badawcze skupiały się na:

1. Zbadaniu wpływu konstrukcji mikrogeneratora plazmy na czas życia czujnika. Przeprowadzono eksperymenty na układach z jedną elektrodą ciekłą, z dwiema elektrodami ciekłymi oraz na układach kropłowych.
2. Zbadaniu wpływu materiałów użytych do konstrukcji mikrogeneratora plazmy na czas życia czujnika. W trakcie prac eksperymentalnych, wykorzystano materiały komercyjne oraz wykonane przez autora rozprawy.
3. Celem autora pracy było również przedstawienie możliwości konstrukcji kompaktowego urządzenia, które mogłoby zastąpić klasyczną aparaturę analityczną stosowaną do ilościowego oznaczania metali ciężkich w laboratoriach.

Motywacją do podjęcia badań nad pomiarami obecności metali ciężkich jest fakt, że metale są ciężkie zaliczane do podstawowych zanieczyszczeń środowiska, a wiele z nich stanowi również czynnik kancerogeny [2]. Zanieczyszczenie metalami ciężkimi nie wynika tylko z eksploracji zasobów naturalnych planety, lecz także ze śladowego ich występowania w przyrodzie. Przeprowadzono szereg analiz porównawczych dotyczących skażeń upraw rolniczych metalami ciężkimi [3, 4], z których wynika,

że wraz ze wzrostem rozwoju gospodarczym, rośnie również zanieczyszczenie. Rozwój cywilizacyjny, zwłaszcza sektora przemysłowego, wpływa na różnorodność ksenobiotyków, w tym związków metali ciężkich w środowisku. Część tych faktów przyczyniła się do rozwoju analityki chemicznej, zajmującej się badaniem zawartości ilościowej pierwiastków w otaczającym nas świecie, stosującej do tego celu różne techniki analiz oraz narzędzia. Niestety przyrządy wykorzystywane w tej dziedzinie nauki są urządzeniami laboratoryjnymi, trudno dostępnymi ze względu na wysoki próg cenowy. Sprawia to, że możliwości kontroli zanieczyszczeń środowiskowych są dostępne tylko dla dobrze wyposażonych laboratoriów stacjonarnych. Wydajność jak i rozdzielczość komercyjnych układów pomiarowych zaspakają potrzeby placówek laboratoryjnych. Ale ze względu na swoje gabaryty nie mogą być one stosowane w miejscu zagrożenia skażeniem lub zastosowanie może być utrudnione. Zwiększające się zanieczyszczenie środowiska stawia nowe wyzwania dla służb jej ochrony przez monitorowanie w czasie rzeczywistym i w miejscu, gdzie dochodzi do bezpośredniego zagrożenia. Miniaturyzacja układów do poziomu tzw. laboratorium na chipie (ang. Lab on Chip, LoC) może posłużyć jako jedno z rozwiązań tego problemu. Systemy typu LoC obecnie wykonywane są m.in. na podłożach krzemowych, szklanych oraz ceramicznych wykorzystując różne techniki obróbki mikroelektronicznej. Materiały ceramiczne np. LTCC znajdują zastosowanie w pracy w agresywnym środowisku jak np. w obszarze plazmy powstającej w trakcie wyładowania w gazie. Plazma jest jednym ze źródeł wzbudzenia dla optycznej spektroskopii emisyjnej (ang. Optical Emission Spectroscopy, OES) pod obniżonym ciśnieniem oraz przy ciśnieniu atmosferycznym. Generowanie plazmy w warunkach otoczenia spotkało się z szerokim zainteresowaniem ze względu na bardzo prosty i nieskomplikowany układ wyładowczy.

Głównym problemem jest krótki czas życia mikrogeneratorów ceramicznych, który jest wyznaczany czasem życia elektrody stałej. Materiał tej elektrody jest łatwy do rozpylenia w plazmie przez cząstki przyspieszone w polu elektromagnetycznym takie jak ciężkie jony lub/i elektrony. Motywacją do podjęcia tematyki badań nad ceramicznymi mikrogeneratorami plazmy jest potrzeba zwiększenia ich żywotności. W niniejszej pracy omówiono materiały użyte do jego konstrukcji, w szczególności materiały służące do wykonania elektrod. Materiał ceramiczny wykorzystywany w technologii LTCC cechuje się odpornością na czynniki środowiskowe (np. kwasy, zasady) czy też odpornością na przebicia przy wysokich napięciach. W trakcie wyładowania elektrycznego materiał elektrody niepokrytej elektrolitem ulega szybkiemu zużyciu w wy-

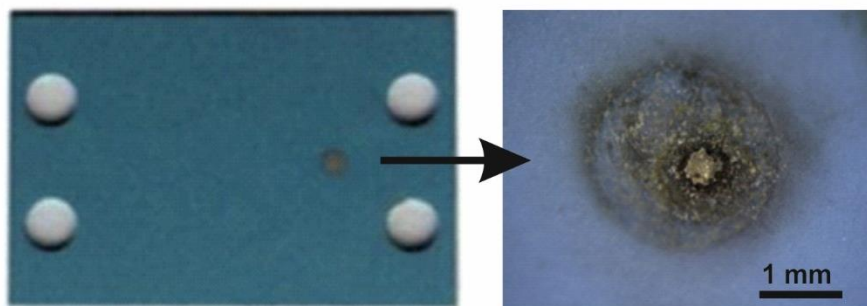
niku oddziaływania zjonizowanej materii. W trakcie badań zostały wykonane pasty grubowarstwowe, bazujące na materiałach takich jak grafit, grafen, czy węgiel krzemu, które miały za zadanie wydłużenie żywotności mikrogeneratorów plazmy. Układy zostały również wykonane w standardowej technice grubowarstwowej w połączeniu z LTCC oraz HTCC, aby sprawdzić wpływ materiałów na czas życia. Czas poprawnego funkcjonowania mikrogeneratorsa zależy również od konstrukcji urządzenia oraz od parametrów sygnału wzbudzającego plazmę, będącego także przedmiotem analizy w trakcie realizacji prac eksperymentalnych.

W literaturze przedmiotu można znaleźć wiele zagadnień związanych z techniką czujnikową. Jedną z prac definiuje czujnik jako element przetwarzający bodźce lub sygnały z otoczenia w mierzalne sygnały elektryczne, co można interpretować jako interfejs pomiędzy otaczającą nas rzeczywistością i światem urządzeń elektrycznych [5]. Głównym zjawiskiem fizycznym wykorzystywanym w pracy jest emisja promieniowania elektromagnetycznego powstałego w wyniku wytworzenia mikroplazmy. Powstaje ona w wyniku wyładowania elektrycznego pod ciśnieniem atmosferycznym pomiędzy co najmniej jedną elektrodą ciekłą oraz elektrodą stałą. Plazmę definiujemy jako objętość materii o bardzo wysokim stanie energetycznym, w której pojawiło się przewodnictwo elektryczne. Mianem mikroplazmy określa się obszar plazmy, dla którego największy jej rozmiar zawiera się w przedziale od 1 do 1000 μm [6].

Większość systemów analitycznych opiera się na detekcji elektrochemicznej, np. kulometrii, woltamperometrii czy potencjometrii [7, 8]. Bardzo obiecującym narzędziem do oznaczania jonów metali w chemii analitycznej jest mikroplazma jako metoda wzbudzania i/lub atomizacji próbek ciekłych. Wyładowanie jarzeniowe pod ciśnieniem atmosferycznym (ang. Atmospheric Pressure Glow Discharge, APGD) zostało opracowane w latach 90 ubiegłego wieku [9, 10]. W tego typu wyładowaniu plazma jest generowana pomiędzy ciekłym roztworem katody oraz stałą anodą. Takie źródło wzbudzenia ma bardzo obiecujące granice wykrywalności (ang. Limit of Detection, LoD) i wykorzystuje ciecz nieprzepływową przez układ wyładowania jako katodę [11]. Taki zminiaturyzowany reaktor APGD może być wykonany w technice LTCC [12].

W mikrowyładowaniach stosunek powierzchni elektrod do objętości (ang. Surface to Volume ratio, S/V) staje się większy, a rola interakcji między plazmą a powierzchnią staje się bardzo istotna, zwłaszcza dla niezawodności materiałów. W rezultacie materiał o większym współczynniku emisji elektronów wtórnych δ^m jest korzystny jako materiał elektrody [13]. Emisja elektronów przez bombardowanie jonami odgrywa

główną rolę w wyładowaniach, ponieważ mówi o prędkości rozpylania materiału w czasie. Na podstawie danych dotyczących wydajności rozpylania oraz współczynnika wtórnej emisji elektronów (δ^m), można wybrać materiał do potencjalnych eksperymentów. Przykład zniszczenia elektrody platynowej wykonanej na podłożu ceramicznej, przedstawiono na rys. 1.1.



Rys. 1.1. Trawienie elektrody w wyniku oddziaływania plazmy.

Wyładowanie APGD może być stosowane zamiast plazmy sprzężonej indukcyjnie (ang. Inductively Coupled Plasma, ICP) w celu obniżenia kosztów eksploatacji, ale nadal będzie istniał problem niszczącego wpływu wyładowania na elektrody. APGD jest znacznie mniejsze pod względem rozmiarów, np. w stosunku do ICP lub plazmy indukowanej mikrofalami (ang. Microwave Induced Plasma, MIP) oraz zapewnia wydajną atomizację i odpowiednie wzbudzenie oznaczanych pierwiastków. Układ wykorzystujący wyładowanie przy ciśnieniu atmosferycznym i elektrolit jako katodę (ang. Electrolyte as Cathode Discharge, ELCAD) został opisany po raz pierwszy w pracy autorstwa Cserfalvi i Mezei [9]. Wyładowanie APGD, pracujące w kontakcie z płynącymi cieczami, wykazuje mniejsze zużycie energii i gazu w porównaniu z innymi źródłami wzbudzenia opartymi na plazmie. Układy APGD cechuje bardzo prosta budowa, co odzwierciedla niski koszt elementów, głównie przez brak aparatury niskociśnieniowej. Transport analitu do strefy, w której następuje wzbudzenie, jest efektem samego wyładowania, nie ma więc potrzeby stosowania specjalnych układów wprowadzania próbek jak ma to miejsce dla ICP oraz MIP. Literatura przedmiotu przedstawia głównie makroreaktory do wzbudzania próbek, za pomocą APGD [12-21]. Zastosowanie mikroplazmy w układach analitycznych dodatkowo zmniejsza moc potrzebną do zasilania takiego układu oraz zmniejsza minimalną objętość próbki potrzebną do przeprowadzenia analizy, w porównaniu do konwencjonalnych układów APGD. Metoda APGD-

ELCAD-OES w jednym pomiarze pozwala wykryć zawartość w cieczy takie metale jak Ag, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Rb oraz Zn z granicami detekcji rzędu $\mu\text{g/l}$.

Na podstawie dostępnej literatury można wyróżnić układy stacjonarne i niestacjonarne. Konstrukcje stacjonarne obejmują układy z elektrodami niepełnymi, natomiast niestacjonarne dotyczą konstrukcji z minimum jedną elektrodą ciekłą. Mikroplazma może być generowana w układach wytwarzanych przy użyciu różnych technologii mikromechanicznych [22, 23]. W pracach [24, 25] przedstawiono miniaturowe chipy ICP i CCP, które wykonano w technologiach mikroelektronicznych. Przedstawione układy służyły do analizy gazów przy wykorzystaniu optycznej spektroskopii gazowej. Ciekawym rozwiązaniem jest konstrukcja przedstawiona w pracy [26], w której wyładowanie inicjowane jest pomiędzy dwiema elektrodami pokrytymi cieczą, gdzie jest ona dodatkowo podgrzewana, aby wstępnie zwiększyć jej energię wewnętrzną. Układy LoC wykonano również w technologii LTCC [12, 27]. Jest to rozwiązanie tańsze niż technologia półprzewodnikowa i mniej podatne na działanie plazmy np. niż krzem. Ponadto materiał ceramiczny jest znacznie bardziej odporny na narażenia środowiskowe, co czyni go odpowiednim dla tych mikroreaktorów.

Badania własne autora zawarte w niniejszej rozprawie skupiały się na poprawie czasu życia generatora mikroplazmy. W momencie rozpoczęcia prac badawczych autora rozprawy, czas pracy elementu czynnego czujnika wynosił około godziny, po czym układ nie nadawał się do ponownego użytku ze względu na uszkodzenia mechaniczne i elektryczne. Na podstawie przeprowadzonych prac wstępnych, zdefiniowano dwa nurty pracy naukowej warte głębszej analizy, mające na celu rozwiązanie problemu czasu życia układu przez zbadanie wpływu konstrukcji i użytych materiałów na wytrzymałość układu. Omówiono również wpływ zasilania na czas życia danego układu.

Rozprawa składa się z 7 rozdziałów. W rozdziale 1 przedstawiono cel i zakres pracy. Rozdział 2 opisuje teoretyczne podstawy analizy sygnałów generowanych z wykorzystaniem wyładowania jarzeniowego pod ciśnieniem atmosferycznym (APGD) na potrzeby optycznej spektroskopii emisyjnej (OES). Rezultaty badań zostały poprowadzone wstępem do techniki użytych do konstrukcji chipów (rozdział 3). Następnie, w rozdziale 4 przedstawiono wykonane trzy typy chipów ceramicznych. W rozdziale 5 opisano wpływ zastosowanych materiałów na czas życia generatorów. Rozdział 6 przedstawia połączenie wszystkich prac badawczych w postaci prototypu urządzenia analitycznego. Podsumowanie oraz wnioski końcowe przedstawiono w rozdziale 7.

Rozdział 2

Techniki spektroskopowe

2.1 Wstęp

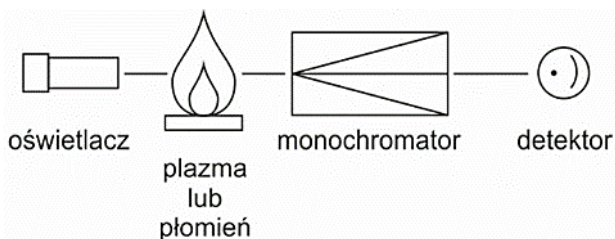
W literaturze przedmiotu możemy uzyskać wiedzę na temat licznych rozwiązań technicznych i konstrukcyjnych czujników. Czujnik to element przetwarzający bodźce lub sygnały z otoczenia w mierzalne sygnały elektryczne [5]. Wszystkie czujniki są kategoryzowane na podstawie ich zastosowań, użytych materiałów i niektórych technologii produkcyjnych. Niektóre czujniki są klasyfikowane również według takich cech, jak np. koszt, dokładność czy zasięg czujnika. Istnieją dwa główne typy czujników: czujniki pasywne, zwane też generacyjnymi i czujniki aktywne, inaczej parametryczne. Czujnik pasywny nie wymaga dodatkowego źródła energii, a sygnał elektryczny jest wytwarzany bezpośrednio w odpowiedzi na bodziec ze źródeł zewnętrznych. Oznacza to, że czujnik przekształca energię wejściową w energię sygnału wyjściowego. Czujnik parametryczny działa na zasadzie zmiany parametrów dołączonego sygnału elektrycznego (np. natężenia prądu) pod wpływem bodźców zewnętrznych.

Czujniki chemiczne służą do wykrywania obecności określonych pierwiastków, związków chemicznych wraz z oceną ich stężenia. Jedną z powszechnie stosowanych metod detekcji pierwiastków jest metoda optycznej spektroskopii emisyjnej (OES), która jest szybkim sposobem określania zawartości różnych pierwiastków w ciałach stałych [29], cieczach [12] lub będących w fazie gazowej [28]. W ostatnich latach jedną z rozwijanych metod wzbudzania analizowanej próbki jest wzbudzenie próbki z użyciem plazmy. Plazma jest generowana w wyniku wyładowania elektrycznego w próbce, na próbce lub wokół próbki. Technika OES jest wykorzystywana również do kontroli procesów nanotechnologicznych jako bezinwazyjna metoda do ilościowej oceny substratów procesu. Analiza OES wykorzystuje proces rejestracji widma optycznego, który polega na przyłożeniu dostatecznie wysokiej wartości napięcia elektrycznego między elektrodami, a następnie odparowaniu niewielkiej ilości materiału. Reakcja jest nieodwracalna i w efekcie jest to proces niszczący. Jedną z podobnych technik wzbudzenia próbki do analizy ilościowej jest laserowo wzbudzana spektroskopia emisyjna (ang. Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) [29]. Jest to technika szybkiej analizy chemicznej, która wykorzystuje krótki impuls laserowy do wytworzenia plazmy na powierzchni próbki. Jedną z największych zalet tej techniki jest możliwość pomiaru pró-

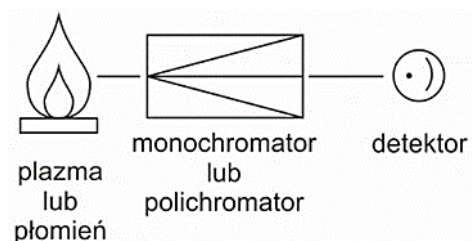
pek bez wcześniejszego przygotowania oraz szeroki zakres pomiarowy pierwiastków np. H, Be, Li, C, N, O, Na i Mg. Układy optyczne w metodzie LIBS, wbudowane w rozwinięte układy mechaniczne, pozwalają na mapowanie spektralne powierzchni próbki z uwzględnieniem głębokości a także rozdzielczości, co pozwala stworzyć mapę 3D składu badanej próbki.

Optyczna spektroskopia emisyjna jest idealnym wyborem do zastosowań, w których wymagana jest znajomość dokładnego, ilościowego rozkładu materiału stałego. Metoda OES charakteryzuje się dużą czułością, specyficznością oraz uniwersalnością. Jednak cechą dominującą jest możliwość prowadzenia analizy wielopierwiastkowej. Powszechnymi zastosowaniami OES są badania składu ropy naftowej w przemyśle petrochemicznym, w medycynie do wykrywania toksycznych pierwiastków czy do oceny zanieczyszczenia wód pitnych. Pozwala wykryć zawartość metali ciężkich. W porównaniu do LIBS, ma tę wadę, że próbka stała musi zostać poddana działaniu roztworu kwasowego najczęściej HCl lub HNO₃. Na rys. 2.1 przedstawiono porównanie technik stosowanych w chemii analitycznej do opisu składu próbek.

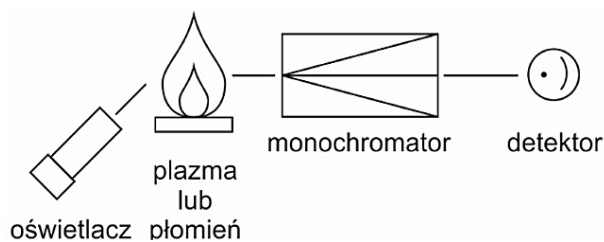
(a) absorpcja atomowa



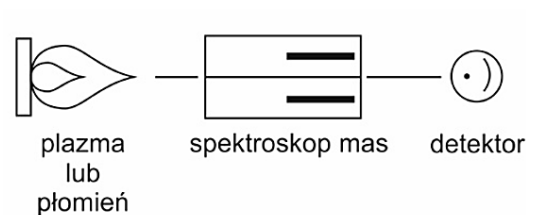
(b) emisja atomowa



(c) fluorescencja atomowa



(d) spektroskopia mas



Rys. 2.1. Porównanie technik analiz spektralnych (na podstawie [30]).

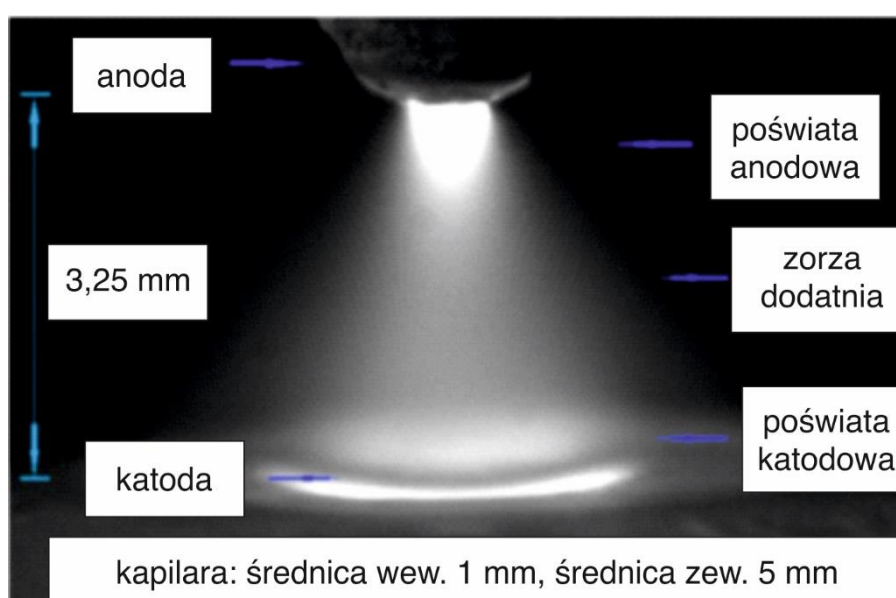
Plazma niskotemperaturowa to narzędzie, które od lat 70-tych ubiegłego wieku jest szeroko stosowane do modyfikacji powierzchni materiałów. W przemyśle mikroelektronicznym oraz półprzewodnikowym plazmę sprzężoną indukcyjnie (ICP) i plazmę sprzężoną pojemnościowo (ang. Capacitively Coupled Plasma, CCP) stosowano do wytwarzania cienkich warstw w układach scalonych o bardzo dużej skali integracji. Aby

zoptymalizować technikę wytwarzania plazmy, ważne jest zbadanie fizyki plazmy i uzyskanie takich wielkości, jak gęstość atomowa, jonowa i elektronowa, temperatura elektronu, prędkość atomowa itp. Te informacje są niezbędne do kontroli plazmy podczas wytwarzania struktury cienkowarstwowej. Obecnie dostępnych jest kilka technik diagnostyki plazmy, a ich liczba wzrasta. W niniejszym rozdziale zawarto krótkie wprowadzenie do optycznej spektroskopii. Jest to zaawansowana technika, która pozwala na analizę fizyki wewnątrz plazmy bez jej zakłócania.

Plazma to czwarty stan skupienia definiowany jako materia o bardzo wysokim stanie energetycznym, która jest najczęściej silnie zjonizowanym gazem. Ze względu na obecność w plazmie jonów, elektronów i cząsteczek neutralnych, jest ona elektrycznie obojętna. Plazmę można podzielić na nisko- oraz wysokotemperaturową. Plazma wysokotemperaturowa charakteryzuje się tym, że zawarte w niej jony i elektrony mają temperaturę wyższą niż 10^6 K. Plazmę niskotemperaturową dzieli się na izotermiczną i nieizotermiczną. Plazma izotermiczna jest układem w równowadze termodynamicznej, a rozkład energii cząstek może być opisany według rozkładu Maxwella. W tym układzie temperatura jonów i elektronów jest równa. W plazmie nieizotermicznej temperatura elektronów jest dużo większa niż jonów, a układ nie znajduje się w równowadze termodynamicznej. Ten rodzaj wyładowań jest charakterystyczny dla procesów technologicznych, w których plazma nie jest doskonale odizolowana od otoczenia. W takich układach, na skutek wzrostu ciśnienia wzrasta liczba zderzeń elektronów z cząsteczkami neutralnymi i temperatura cząstek zawartych w plazmie wyrównuje się, zaś plazma staje się izotermiczną [31].

Gdy wymiar charakterystyczny plazmy jest mniejszy niż 1 mm, to określamy taką plazmę mianem mikroplazmy [31]. Elektrody w generatorach mikroplazmy mają kilkaset mikrometrów długości oraz kilkadziesiąt mikrometrów grubości. Jest to grupa konstrukcji wciąż rozwijająca się, ponieważ daje wiele korzyści względem standardowych układów ze względu na możliwość generowania wyładowania jarzeniowego pod ciśnieniem atmosferycznym. Dzięki temu nie istnieje wymóg stosowania dodatkowych urządzeń obniżających ciśnienie, przede wszystkim pomp próżniowych. Średnia energia kinetyczna nośników ładunków w mikroplazmie jest większa niż w plazmie generowanej w standardowych układach makroskopowych. Dodatkowo, gdy katoda takiego wyładowania jest ciekła (ELCAD) możemy uzyskać charakterystykę emisji spektralnej adekwatną do składu elektrolitu. Między anodą i ciekłą katodą jest przykładane wysokie napięcie, wskutek czego przez układ przepływa prąd o natężeniu maksymalnie kil-

kudziesięciu mA. Moc potrzebna do podtrzymania takiego wyładowania także nie jest duża i zawiera się w zakresie 20-80 W. W trakcie wyładowania w generatorze przy katodzie występuje duży gradient potencjału. Roztwór cieczy przepływający nad katodą jest bombardowany jonami gazu wyładowczego, w wyniku czego następuje rozpylanie jonów metali zawartych w cieczy. Rozpylone krople roztworu wraz z jonami metali unoszą się do plazmy. Następnie krople wody odparowują, a jony metali stają się elektrycznie obojętne. Dzięki temu zachodzi wyładowanie jarzeniowe, podczas którego możemy zaobserwować widma wzbudzonych atomów metali. Na rys. 2.2 przedstawiono schemat wyładowania jarzeniowego.



Rys. 2.2. Schemat wyładowania jarzeniowego ELCAD (na podstawie [32]).

Metoda OES umożliwia pomiar ilościowy na podstawie widma wyładowania jarzeniowego. W 1993 r. metoda OES została po raz pierwszy wykorzystana do analizy wyładowania jarzeniowego małej mocy pod ciśnieniem atmosferycznym z wykorzystaniem ciekłej katody [9,20]. Zakwaszony roztwór z dodatkiem metali był stosowany jako ciekła katoda. W trakcie wyładowania rozpylane atomy emitowały promieniowanie o różnych długościach fali. Obecnie w literaturze tę metodę pomiaru z wykorzystaniem ciekłej katody nazywa się ELCAD-OES [20,33].

Pierwszym zastosowaniem wyładowania jarzeniowego była produkcja ozonu. Obecnie wyładowanie jarzeniowe jest szeroko wykorzystywane w laboratoriach i przemyśle do różnych zastosowań, np. syntez proszków ceramicznych [34] lub metali [35]. W literaturze istnieje wiele przykładów syntezy nanocząstek, np. wspomagana

plazmą, produkcja nanocząstek złota [36]. Redukcja jonów złota następuje na granicy faz plazma-ciecz lub bezpośrednio w cieczy, gdy jedna z elektrod jest zanurzona w roztworze reakcyjnym. Również w wyniku obróbki plazmowej cieczy powstają różne związki azotu. Charakteryzują się one dobrą rozpuszczalnością w wodzie, co znacznie obniża pH cieczy. W wyniku tego rozpuszczania otrzymujemy tzw. wodę aktywowaną plazmowo (ang. Plasma Activated Water, PAW) [37]. Pozostałe, w tym przemysłowe, zastosowania technologii plazmowych, obejmują obróbkę i oczyszczenie powierzchni, trawienie i osadzanie warstw, obróbkę odpadów toksycznych oraz uzdatnianie wody. Mogą stanowić źródło wzbudzenia do analiz chemicznych, a także być wykorzystane w medycynie do sterylizacji oraz fototerapii.

2.2 Podstawy teoretyczne

Idealna emisja promieniowania elektromagnetycznego w warunkach generowania plazmy, zachodzi między dwiema elektrodami płaskimi w odległości d , do których przyłożone jest napięcie U . Pomiedzy elektrodami znajduje się gaz, który w wyniku oddziaływania pola elektromagnetycznego zaczyna przyspieszać elektrony i/lub jony w kierunku jednej z elektrod. W wyniku zderzeń cząsteczek dochodzi do emisji kwantów promieniowania. Dla atomu będącego w stanie gazu lub pary, do którego zostanie dostarczona energia ΔE , elektrony z powłok walencyjnych przechodzą z poziomu podstawowego E_p na wyższy poziom energetyczny E_K . Następnie, po czasie ok. 10^{-8} sekundy, wracają na poziom podstawowy, emitując promieniowanie charakterystyczne dla danego pierwiastka o energii równej różnicy między dwoma poziomami energetycznymi. Zjawisko przejścia do stanu podstawowego nazywa się relaksacją. Powiązanie dostarczonej energii z długością fali można wyrazić zależnością (1):

$$\Delta E = E_K - E_p = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

gdzie

h – stała Plancka ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s),

c – prędkość światła w próżni ($2,998 \cdot 10^8$ m·s⁻¹),

ν – częstotliwość drgań promieniowania elektromagnetycznego (Hz),

λ – długość fali (nm).

Teoretycznie rozwiązując równanie (1), otrzymuje się jedną stałą wartość długości fali. W rzeczywistości obserwuje się zakres spektralny danej emisji widmowej. Linie widmowe rejestrowane w metodzie OES mają kształt krzywych tożsamyh z rozkładem Gaussa. Do określania tej właściwości widma emisyjnego używa się pojęcia szerokości połówkowej $\Delta\lambda_{1/2}$ (ang. Full Width at Half Maximum, FWHM). Gaussowski kształt widma jest związany z fizycznymi właściwościami zjawiska, opisanego zasadą nieokreśloności Heisenberga dla energii i czasu (2):

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2)$$

gdzie \hbar - zredukowana stała Plancka.

Powyższe równanie definiuje, że można opisać dokładną zmianę energii ΔE , jedynie znając jej czas pomiaru Δt . Nie można jednoznacznie określić, czy pomiar ΔE w czasie Δt dotyczył konkretnego przejścia między poziomami energetycznymi, ponieważ jest to ściśle związane z prawdopodobieństwem przejścia do jakiegokolwiek stanu energetycznego. Szerokości poziomów energetycznych zależą od prawdopodobieństwa różnego rodzaju przejść w atomie. Dany poziom energetyczny będzie nieskończenie wąski, jeżeli czas przebywania układu w danym stanie będzie nieskończenie długi. Natomiast szerokości stanów energetycznych o małych czasach życia są znacznie większe. Czasy życia stanów wzbudzonych są rzędu 10^{-8} do 10^{-9} s, co prowadzi do naturalnego poszerzenia linii widmowych $\Delta\nu$ [$\frac{1}{s}$]. Za pomocą zależności (3) definiujemy naturalną szerokość linii:

$$\Delta\nu = \frac{1}{\tau_g} + \frac{1}{\tau_d} \quad (3)$$

gdzie τ_g, τ_d – średnie czasy życia poziomów, g – górnego, d – dolnego.

Kolejnym zjawiskiem wpływającym na poszerzenie linii widmowych jest dopplerskie rozszerzenie linii widmowych. Polega ono na zmianie częstotliwości promieniowania absorbowanego lub emitowanego przez poruszający się atom.

Pierwsze widma linii atomowych zostały zaobserwowane przez von Fraunhofera, Brewstera i Herschela w 1820 roku. Bunsen i Kirchhoff wykazali w 1859 roku, że linie widm mogą być wykorzystane do jakościowej analizy chemicznej. Istotnych uwag do tych obserwacji dostarczyli Stokes, Stewart, Fox i Talbot w roku 1860. Natężenie linii widmowych, czyli intensywność emisji I , zależy od tego, ile atomów emituje promieniowanie danego rodzaju i jest ono proporcjonalne do stężenia jego atomów w promieniującym źródle. Wartość intensywności I można przybliżyć równaniem Łomakina-Scheibego (4):

$$I = C N \frac{hcgA}{\lambda Q(T)} \exp\left(-\frac{E_{wzb}}{kT_{wzb}}\right) \quad (4)$$

gdzie

C – stała uwzględniają geometrię strumienia kwantów i źródła promieniowania,

N – całkowita liczba atomów pierwiastka dla danego stopnia jonizacji,

E_{wzb} – energia wzbudzenia,

T_{wzb} – temperatura źródła wzbudzenia,
 $Q(T)$ – suma stanów energii elektronowej w temperaturze T ,
 g – współczynnik opisujący stopień zdegenerowania stanów,
 A – powierzchnia strumienia kwantów i źródła promieniowania.

Ilość całkowitej energii dostarczonej podczas wzbudzenia próbki można określić zależnością (5):

$$\sum_0^M E = \eta \int u(t)i(t) dt, \quad M = 1, 2, 3 \dots \quad (5)$$

gdzie

η – efektywność kwantyzacji pola elektromagnetycznego,
 $u(t), i(t)$ – przebiegi odpowiednio napięcia i prądu wyładowania,
 M – to ilość cząsteczek we wzbudzonej materii.

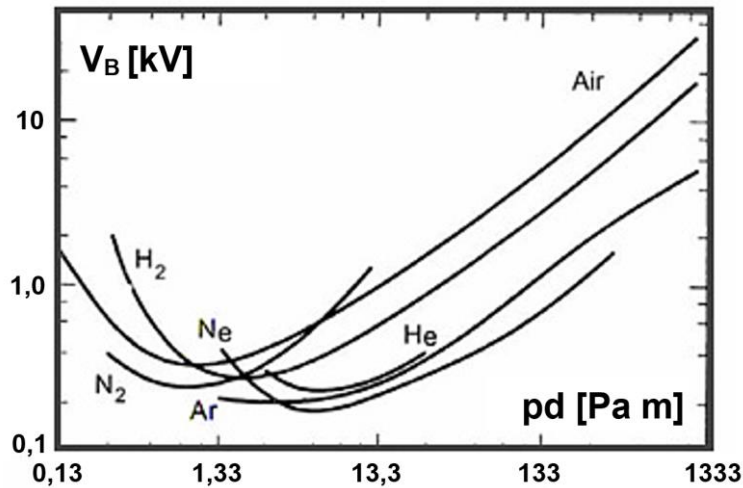
Napięcie V_B niezbędne do inicjacji takiego wyładowania jest definiowane przez prawo Paschena [33] po przyrównaniu go do 0, przedstawione wzorem (6):

$$V_B = \frac{pd}{\ln(pd) - \ln[\ln(1 + \gamma_{SE}^{-1})]} \quad (6)$$

gdzie

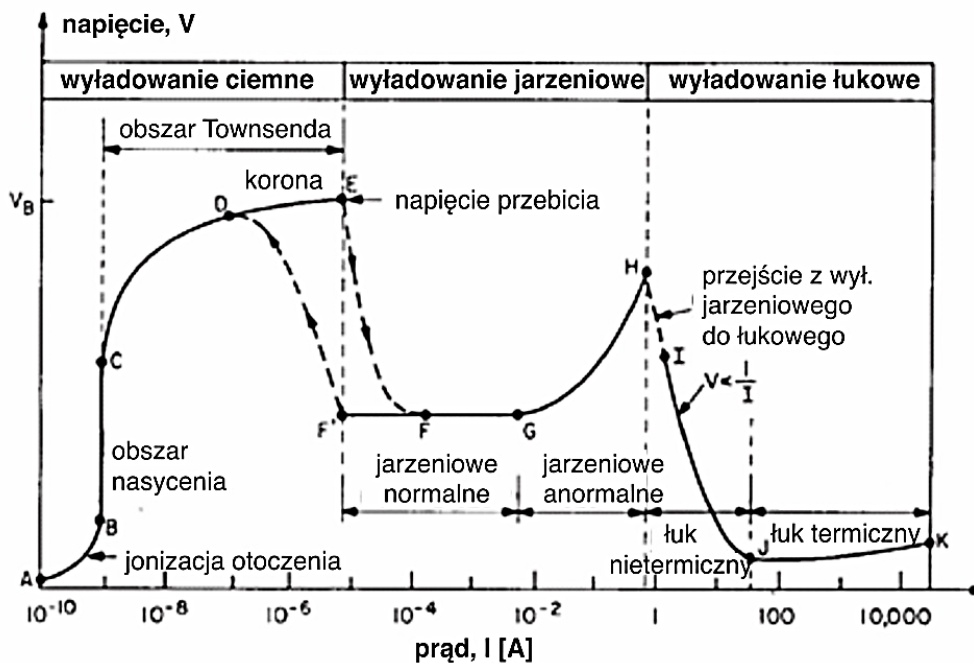
pd – iloczyn ciśnienia i powierzchni elektrod (Pa·m),
 γ_{SE}^{-1} – współczynnik elektronów wtórnych dla danego materiału elektrody.

Rodzinę krzywych dla różnych gazów opisanych prawem Paschena przedstawiono na rys 2.3. Przesuwanie się w prawy górny róg na wykresie dla krzywych Paschena, powoduje zmniejszenie stabilności wyładowania oraz możliwość uzyskania łuku elektrycznego. W łuku elektrycznym nagle wzrasta gęstość mocy, a następnie dochodzi do emisji termicznej.



Rys. 2.3. Krzywa Paschena dla mikrowyładowań (na podstawie [38]).

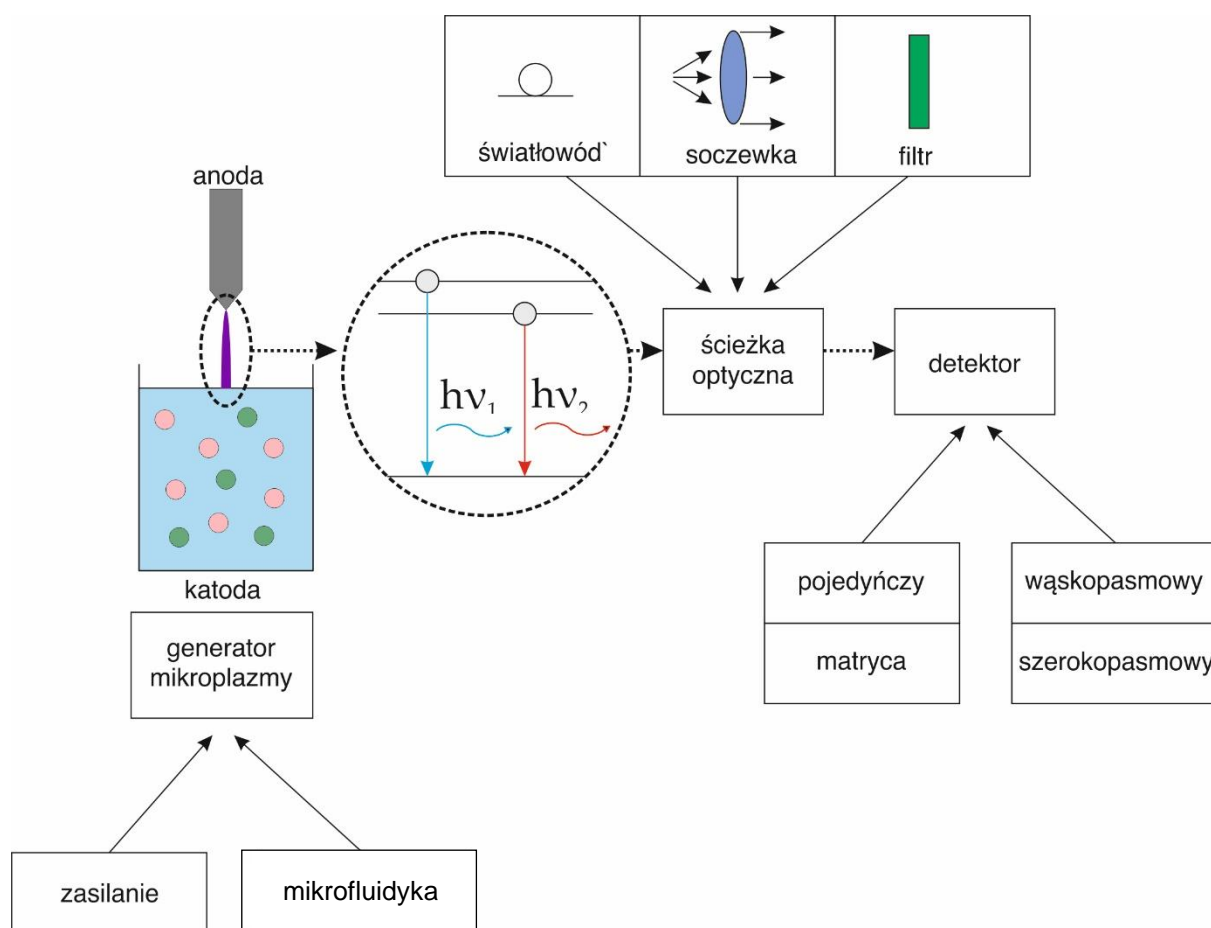
Klasyfikując przebieg prądu oraz napięcia wyładowania można wyróżnić trzy typy wyładowania: ciemne (ang. dark discharge), jarzeniowe (ang. glow discharge) oraz łukowe (ang. arc discharge). Podział wszystkich trzech typów wyładowania przedstawiono na rys. 2.4. Wyładowanie jarzeniowe cechuje się dość dobrą stabilizacją wyładowania oraz, co istotne, nie dochodzi do termoemisji dla przypadku wyładowania łukowego. Termoemisja ma znacznie większy poziom intensywności niż tzw. emisja pierwiastkowa, co sprawia, że rejestrowane widmo nie ma wartości z punktu widzenia chemii analitycznej.



Rys. 2.4. Klasyfikacja wyładowań ze względu na przebieg i natężenie prądu (na podstawie [39]).

2.3 Zastosowanie w technice czujnikowej

Na rys. 2.5 przedstawiono ogólny schemat układu detekcji pierwiastków wykorzystującego mikrogeneratory plazmy. Można wyszczególnić dwie charakterystyczne części -aktywną, mającą na celu wygenerowanie sygnału optycznego oraz pasywną, odpowiadającą za odbiór i przesłanie sygnału optycznego do detektora. Intensywność sygnału generowanego dla danego pierwiastka zależy od układu wzbudzenia oraz od zasilania. Istotnym faktem jest, że sygnał optyczny jest propagowany z plazmy w każdym kierunku. Jedynym z najczęściej stosowanych elementów optycznych jest kolimator fal elektromagnetycznych. Ze względów praktycznych w układach laboratoryjnych nie stosuje się więcej niż jednego kolimatora.



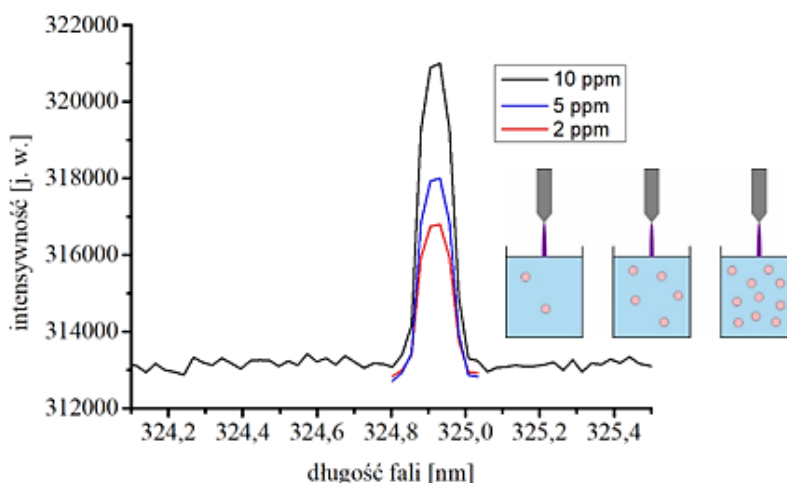
Rys. 2.5. Schemat układu detekcji pierwiastków wykorzystujące mikrogeneratory plazmy (na podstawie [40]).

Podstawowymi parametrami czujnika opartego na metodzie OES są czułość, funkcja przejścia, współczynnik temperaturowy sygnału optycznego, liniowość i roz-

dzielczość. Czułość to iloraz przyrostu odpowiedzi czujnika przez odpowiadający mu przyrost sygnału wejściowego. Procedura kalibracji czułości w przypadku OES wymaga najpierw statystycznego pomiaru tła, a następnie wyznaczenie odpowiedzi układu dla różnych stężeń analizowanego materiału. Aby zapewnić przewodność ciekłej elektrody stosuje się najczęściej roztwór 0,1 mol/dm³ HNO₃ (kwasu azotowego) lub HCl (kwasu solnego). Procedura kalibracyjna jest wykonywana statystycznie dla 10 pomiarów tła czystego roztworu i obliczenia odchylenia standardowego (σ) tła (N), pomiaru odpowiedzi dla próbek o przykładowych stężeniach (C): 2, 5 i 10 ppm, następnie wyznaczania liniowości odpowiedzi - α tj. nachylenia krzywej oraz określeniu granicy wykrywalności (LoD) na podstawie [41] (7):

$$LoD = \frac{3\sigma}{\alpha} [ppb] \quad (7)$$

W widmie występuje tło spektralne pochodzące od innych składników plazmy, również nieanalitycznych. Dlatego pomiar tła odbywa się z użyciem roztworu zakwaszającego. Przykład zmiany intensywności linii emisyjnej dla wybranej długości fali przedstawiono na rys. 2.6.



Rys. 2.6. Przykładowa zmiana intensywności linii emisyjnej trzech różnych stężeń.

Funkcja przejścia to opis odpowiedzi czujnika w postaci sygnału optycznego I [j.w.] na stężenie danego pierwiastka C [ppb]. Jej opis matematyczny jest postaci (8):

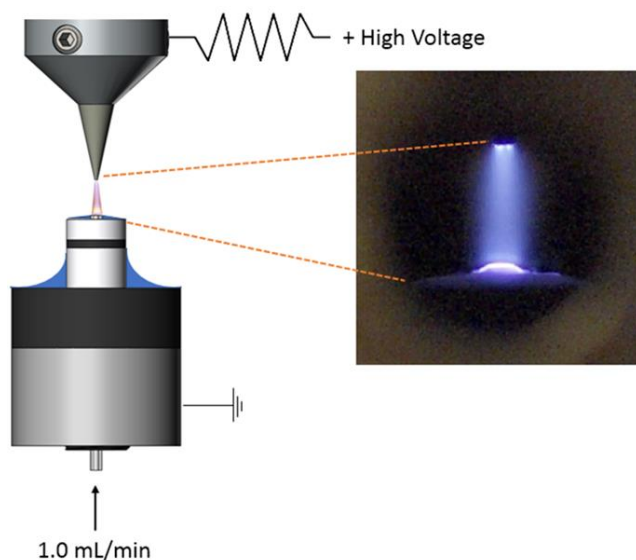
$$I = \alpha * C + N \text{ [j. w.]} \quad (8)$$

Wzór (8) jest uproszczeniem wzoru Łomakina-Scheibego (4). Współczynnik temperaturowy to zmiana wyjściowego sygnału optycznego w stosunku do zmiany temperatury otoczenia. Zmiana temperatury otoczenia prowadzi do zwiększenia szumów termicznych tła N , co jest istotne przy charakteryzacji czułości układu. Liniowość to zmienność pomiaru określana w odniesieniu do wielkości pomiaru. Rozdzielczość dla detektorów wielopunktowych, w tym spektrometrów, jest definiowana jako najmniejsza różnica między dwoma punktami pomiarowymi. Niezawodność jest właściwością czujnika, która umożliwia mu wypełnianie wymaganych funkcji przez określony czas w danych warunkach. Niezawodność opisuje sposób w jaki czujnik utrzymuje swój poziom jakości w czasie, np. będąc pod wpływem obciążenia środowiska pomiarowego lub metody pomiaru. W poniższej rozprawie niezawodność czujnika wykorzystującego mikrogenerator plazmy zdefiniowano jako czas pracy wynoszący dwie godziny będącego pod stałym wpływem oddziaływania metody wzbudzenia.

2.4 Stan techniki

W niniejszym rozdziale przedstawiono stan techniki istotny dla rozprawy doktorskiej (na dzień 1-ego sierpnia 2022). Wybrano prace, które generowały plazmę w układach geometrycznie podobnych do generatorów wykonanych przez autora niniejszej pracy. Przedstawiono dodatkowo wybrane zgłoszenia patentowe dotyczące układów związanych z generowaniem mikroplazmy.

W pracy [42] przedstawiono dokładny opis stanowiska pomiarowego do analizy pierwiastkowej w trybie ciągłym czyli tzw. trybie online. Autorzy porównują instalacje laboratoryjne oraz konstrukcję przedstawioną przez nich, która nadaje się do zastosowania w przemyśle petrochemicznym, co ma pozwolić na polepszenie jakości produktów. Na rys 2.7 przedstawiono uproszczony schemat działania układu oraz zdjęcie przedstawiające rzeczywistą pracę układu.



Rys. 2.7. Schemat układu wyładowczego przedstawionego w pracy [42].

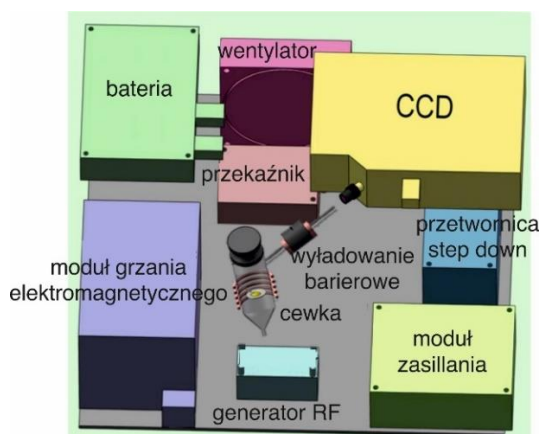
Jako detektor posłużył spektrometr Horiba iHR550 Synapse CCD oraz siatka dyfrakcyjna 3600 linii/mm, co ustala cenę takiego stanowiska na dość wysokim poziomie. Część mikrofluidyczna składa się z bocznika mikrodozującego do układu wyładowczego z wydajnością 1,0 ml/min. W pracy [42] nie został przedstawiony układ optyczny między układem wyładowczym a detektorem. Autor nie podał też jakie materiały zastosowano do konstrukcji układu. Użyto jednak osłony gazowej, która umożliwiła wyeliminowanie szumu tła. Wykrywane pierwiastki to: Cu (324,7 nm, 327,4 nm); Co (240,7 nm), Co (242,5 nm), Ni (232,0 nm), Cd (228,8 nm). Wizualizacja kompletnego układu jest przedstawiona na rys. 2.8. Układ zaprezentowany w pracy [42] może pracować

w trybie ciągłym np. jako układ bocznikowy w instalacjach przemysłowych. Autorzy nie omówili problemu niejednorodności badanej próbki w wypadku układu pracującego w trybie bocznikowym. W trybie pracy ciągłej bezpośrednio nad badaną cieczą dochodzi do wtrąceń różnych związków do cieczy, co zazwyczaj powoduje jej zakwaszenie.



Rys. 2.8. Wizualizacja kompletnego układu [42].

Autorzy pracy [43] przedstawili sposób połączenia grzania analizowanej próbki oraz wyładowania barierowego do jej dalszego wzbudzenia. Układ zaprezentowany na rys. 2.9 jest układem przenośnym zasilanym bateryjnie, który wymaga podłączenia do źródła gazu osłonowego (w tym wypadku Ar/H₂).



(a)

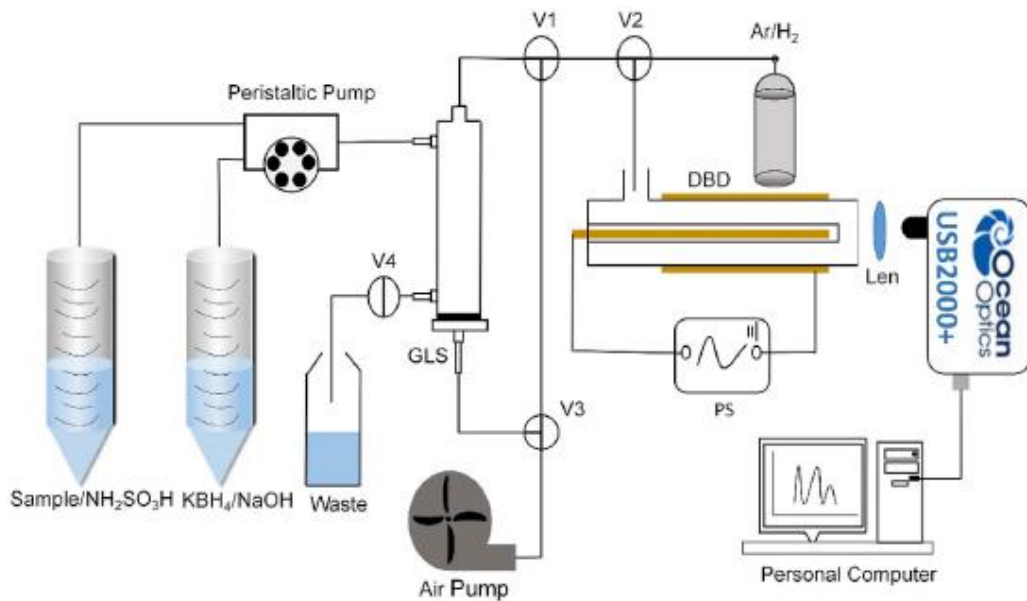


(b)

Rys. 2.9. Schemat blokowy urządzenia (a), urządzenie w trakcie pracy (b) (na podstawie [43]).

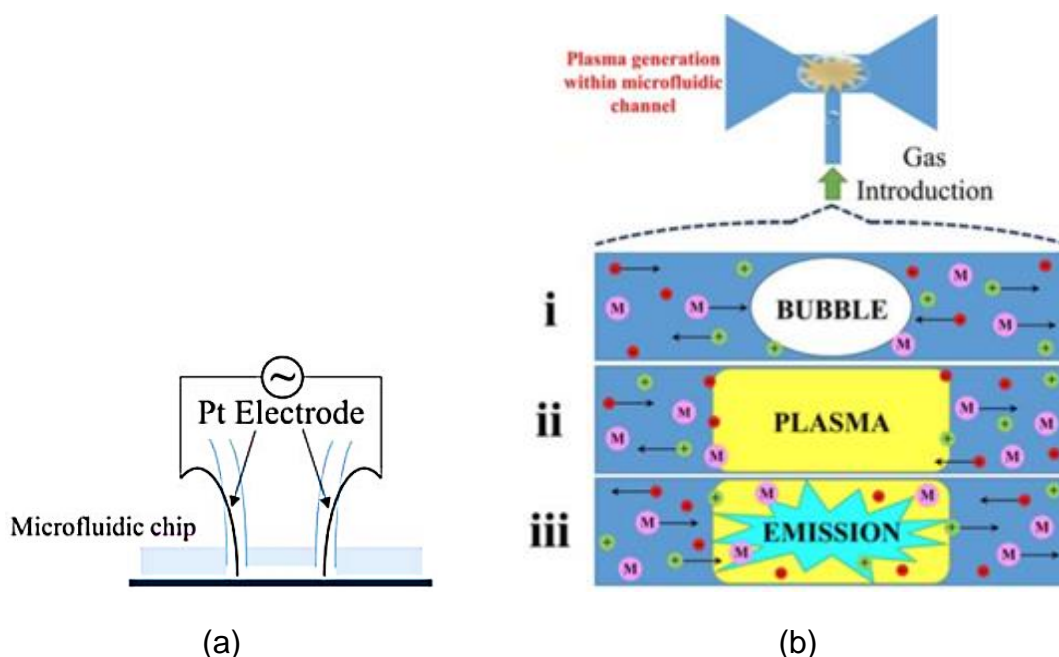
Dodatkowo autorzy stosują tzw. chemiczne wzmacniacze sygnału KBH₂/NaOH dodawane do badanego roztworu. Jedną z wad urządzenia jest ilość sprzętu i mediów

potrzebnych do uruchomienia (rys. 2.10), a w szczególności podłączenie gazów osłonowych.



Rys. 2.10. Schemat układu pomiarowego [43].

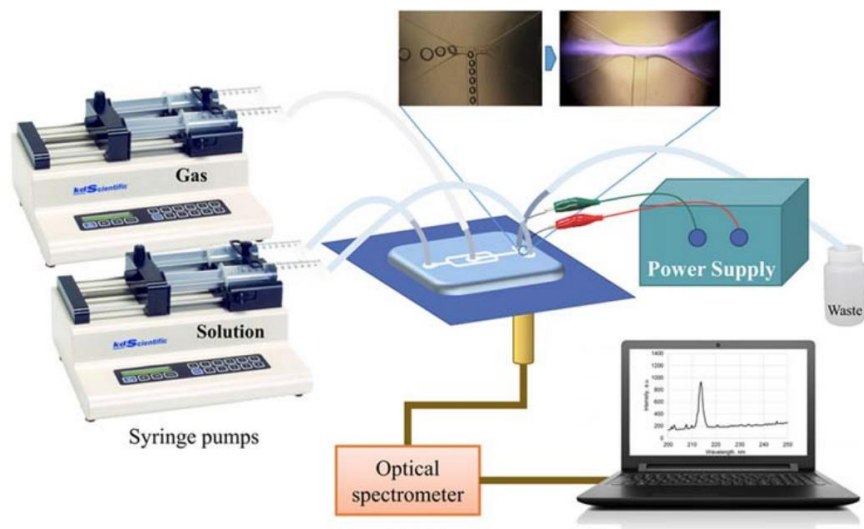
W opublikowanych pracach firmy Micro Emission Ltd wykorzystano technologie nanoelektroniczne do wykonania układu przepływowego, w którym wyładowanie zachodziło między dwiema napierającymi na siebie wzajemnie cieczami [44-46]. Jednym z przedstawionych układów był chip wykonany z polidimetylosiloksanu (PDMS) wykorzystujący platynowe elektrody drutowe jako elektrody czynne. W trakcie badań użyto jako roztwór wyznaczający poziom tła 0,1 mol/dm³ HNO₃. Na rys. 2.11a przedstawiono sposób polaryzacji układu, a rys. 2.11b prezentuje fizykochemiczne podstawy pracy układu.



Rys. 2.11. Sposób polaryzacji układu oraz (b) kolejne kroki generowania wyładowania w zamkniętym obszarze powietrza [44].

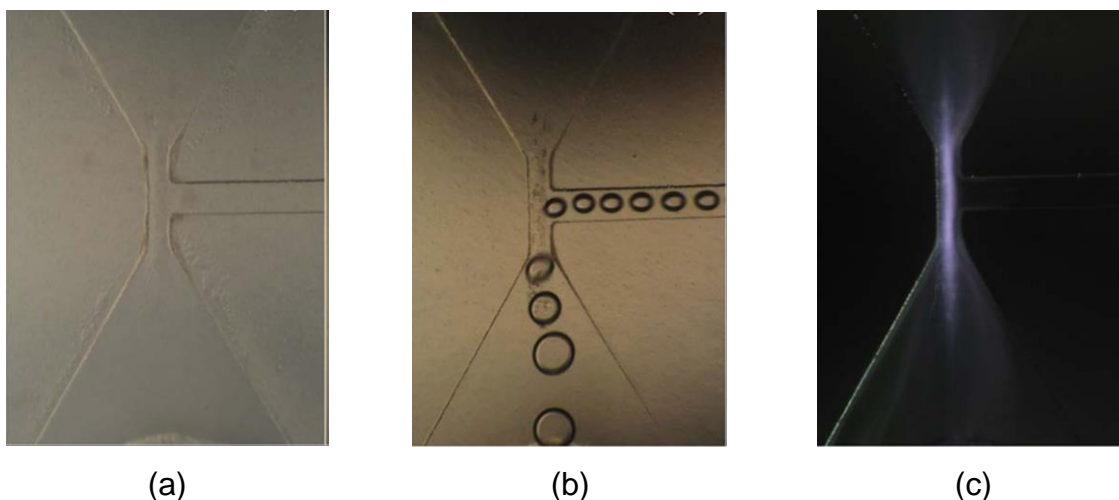
W pracy [44] została przeprowadzona analiza porównawcza wpływu zasilania na zmianę wymiarów geometrycznych układu wyładowczego. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że 300 s wyładowania zmiennoprądowego (ang. alternating current, AC) ma mniejszy wpływ na system niż 30 s wyładowania stałoprądowego (ang. direct current, DC). Ważna uwaga dotyczy tego, że wyładowanie AC jest generowane przy mniejszej mocy. Dla wyładowania DC rozszerzenie komory wyładowczej wyniosło 69,1%, zaś dla wyładowania AC zaledwie 3,32%. Zbadano wpływ zasilania zmiennoprądowego i stałoprądowego na niszczenie układu. Wyładowanie stałoprądowe miało następujące parametry: 1400 V, przepływ 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ przy wypełnieniu sygnału 60% (czas włączenia 3 ms, czas wyłączenia 2 ms). Parametry wyładowania zmiennoprądowego wynosiły 3000 V dla częstotliwości 20 kHz i przepływie analizów 30 $\mu\text{l}/\text{min}$. Do zbadania widma wyładowań wykorzystano spektrometr firmy Ocean Optics z czasem całkowania 50 ms, co odpowiadało 10 pełnym cyklom wyładowania stałoprądowego. Autorzy podają, że obecność rozpuszczonego azotu w roztworze wodnym była przyczyną generowania zamkniętych objętości powietrza w trakcie. Podczas pomiarów zarejestrowano sygnał dla grupy OH, Pb, oraz przejść H_{α} i H_{β} . Docelowo zbadano koncentrację Pb w zakresie stężeń 0-100 ppm w 0,1 mol/dm^3 HNO_3 . Odpowiedź liniową zarejestrowano w zakresie od 25 do 100 ppm. We wnioskach pracy podkreślono, że bez względu na typ zasilania, zewnętrzne podłączenie

gazu umożliwia obniżenie napięcia zasilania oraz poprawia generowanie zamkniętych objętości gazu, co w efekcie zwiększa czas życia układu. Układ testowy przedstawiono na rys. 2.12.



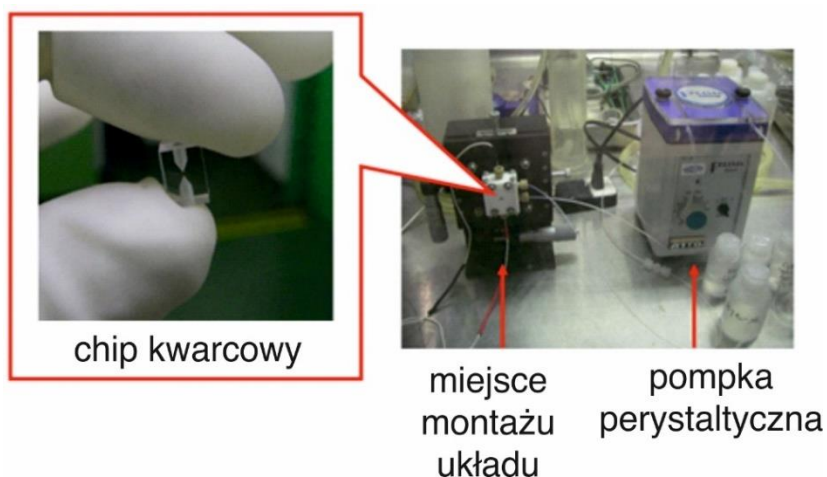
Rys. 2.12. Stanowisko testowe z układem wykonanym z PDMS [44].

Na rys. 2.13 przedstawiono kolejne kroki generowania plazmy. W pracy [44] podkreślono jak istotne jest generowanie pęcherzy powietrza w powtarzalny sposób, co zapewnia stabilną pracę układu.

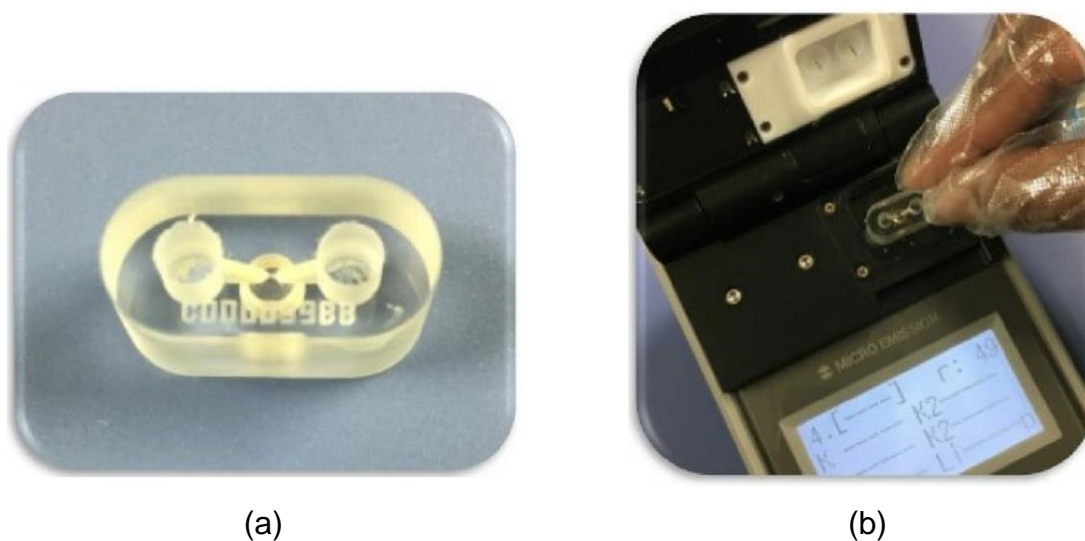


Rys. 2.13. Zdjęcia mikroskopowe kanału wyładowczego w każdym etapie eksperymentu: (a) przed generowaniem pęcherzy, (b) w trakcie generowania pęcherzy, (c) generowanie plazmy [44].

Jednym z kolejnych wariantów rozwiązania przedstawionego przez firmę Micro Emission jest kwarcowa kuweta do generowania mikroplazmy [45]. Układ testowy przedstawiono na rys. 2.14. Wersję rozwojową produktu przedstawiono na rys. 2.15, na którym przedstawiony jest montaż chipu testowego w urządzeniu.



Rys. 2.14. Układ do generowania mikroplazmy w chipie kwarcowym (na podstawie [45]).



Rys. 2.15. (a) Chip używany przez firmę Micro Emission o nazwie handlowej LepiCuve oraz (b) montaż LepiCuve w urządzeniu MH-500 [45].

Rozwojowym produktem bazującym na urządzeniu MH-500 jest model MH-6000A, którego zarys działania przedstawiono na rys. 2.16.



Rys. 2.16. Zasada działania urządzenia MH-6000A firmy Micro Emission (na podstawie [46]).

Firma Micro Emission jako zaletę rozwiązania w układzie [46] przedstawia brak konieczności stosowania wyciągów gazów i oparów powstających w czasie pracy układu, brak cieczy chłodzącej oraz brak wymogu przystosowania powierzchni laboratoryjnej. Układ jest łatwy w użyciu, ponieważ wymaga jedynie małego zbiornika na odpady. Wadą rozwiązania jest konieczność podłączenia zewnętrznych pomp infuzyjnych.

W literaturze przedmiotu przedstawionych jest wiele publikacji patentowych dotyczących sposobu generowania plazmy oraz konstrukcji samych generatorów. Jeden z patentów WO2007087285A2 [47] opisuje metodę generowania matrycy mikroplazmy w sposób kontrolowany, w głównym zastosowaniu jako plazmowy wyświetlacz panelowy zasilany prądem zmiennym (ang. Alternating Current Plasma Display Panel, AC-PDP). Technologia wykonania pokazuje zastosowanie układu wielowarstwowych ceramik zamiast technologii krzemowej i różnych powłok mających na celu wydłużenie czasu życia takich wyświetlaczy. Problematyka związana jest z destrukcyjną gęstością mocy podczas pracy układu, a zaproponowane rozwiązanie pozwala ukryć elektrody, co zwiększa efektywność odprowadzania energii.

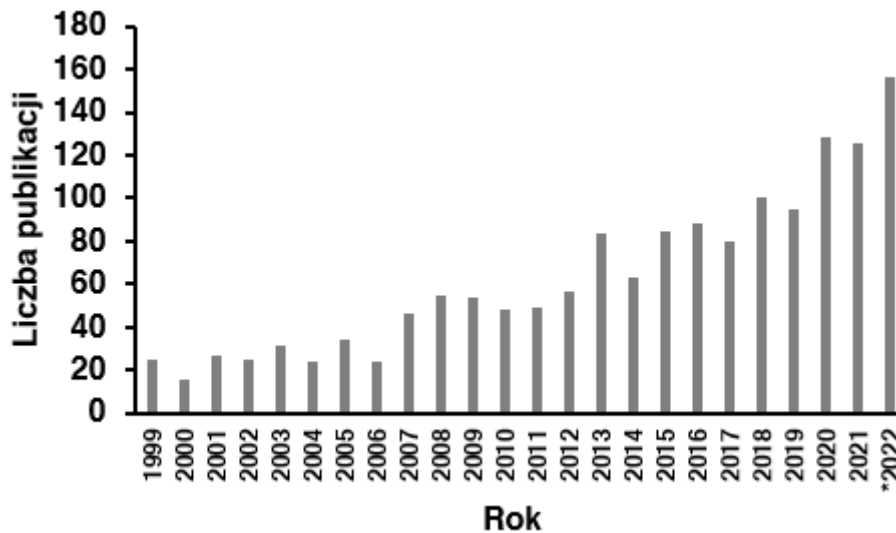
Patent US 7123361 [48] opisuje kompleksowe urządzenie do analizy próbek pod kątem ilościowych danych o pierwiastkach. Na urządzenie składa się układ kontrolny sprzężony z układem detekcyjnym. Układ wzbudza próbkę wykorzystując plazmę generowaną anteną, pracującą przy częstotliwościach radiowych. Jako materiał

na antenę zaproponowano wysokoprzewodzącą miedź przy wykorzystaniu podłoży takich jak FR4, RF35 lub FLY5. Jednak przy uwzględnieniu gęstości mocy potrzebnej do wygenerowania mikroplazmy, wyżej wspomniane materiały mogą ulec bardzo szybko degradacji (np. temperatura zeszklenia RF35 to 315 °C).

Patent CN113630950A [49] opisuje generowanie plazmy w obecności pola elektromagnetycznego wysokiej częstotliwości lub energii mikrofalowej. Przedstawiony układ jest rozwiązaniem dość popularnym pod względem konstrukcji i wystarczającym dla placówek zajmujących się analizą ilościową. W trakcie działania układu wytwarzane jest nadciśnienie gazu osłonowego, które neutralizuje tło gazów takich jak tlen czy azot, powszechnie znajdujących się w otaczającym powietrzu. Jest to dość popularny zabieg, który również obniża tło widma ciągłego związków np. NO-X związanego z efektami termicznymi.

2.5 Podsumowanie

W niniejszym rozdziale przedstawiono opisy stanowisk pomiarowych wykorzystujące mikroplazmę w układach detekcyjnych. Zgodnie z bazą Google Patents liczba haseł związanych z terminem „microplasma” (na dzień 1 sierpień 2022) wynosi 135 828 pozycji, a przy zawężeniu wyszukiwania do pozycji zawierających dodatkowo słowo klucz „spectroscopy” otrzymujemy 81 753 pozycji (wg sciencedirect.com [50]). Na rys. 2.17 przedstawiono liczbę publikacji z hasłem kluczowym „microplasma” dla ostatnich ponad 20 lat. Rosnąca liczba prac badawczych może świadczyć o aktualności tematu podjętych prac badawczych.



Rys. 2.17. Liczba publikacji z hasłem kluczowym „microplasma” wg bazy sciencedirect.com [50] (na dzień 1.08.2022 r.).

Rozdział 3

Techniki wytwarzania układów wielowarstwowych

3.1 Wstęp

Rozwój techniki w latach 80 i 90 XX wieku był uwarunkowany przemysłem elektronicznym, dzięki któremu obecnie dochodzi do postępującej cyfryzacji społeczeństwa. Skala rozwoju oraz kolejne etapy postępu były i są związane z rozdzielczością procesu technologicznego danego układu elektronicznego lub elektromechanicznego (ang. MicroElectroMechanical System, MEMS). Rosnący poziom złożoności oraz stopień integracji układów scalonych wytwarzanych w technologii półprzewodnikowej spowodował, że konieczne było opracowanie metod pozwalających na wytworzenie sieci połączeń elektrycznych między układami, poszczególnymi komponentami systemów elektronicznych oraz wzajemnych połączeń między elementami. Wykonanie licznych i gęsto upakowanych połączeń wymaga metodologii wielowarstwowego wytwarzania sieci ścieżek przewodzących, ponieważ realizacja ich na jednej warstwie byłaby niewykonalna. W zależności od procesu technologicznego można wyróżnić trzy typy układów wielowarstwowych tzw. modułów wielostrukturalnych (ang. MultiChip Module, MCM) [51]:

- MCM-L (ang. Lamination) to wielowarstwowe układy laminowane wykorzystujące do wytworzenia materiały organiczne. Technologia podobna jak w przypadku powszechnie znanych płytek obwodów drukowanych (ang. Printed Circuit Board, PCB). Wykorzystywane techniki bazują na fotolitografii mozaiki ścieżek, galwanizacji połączeń elektrycznych między warstwami danego układu, czy też utwardzania warstw rezystywnych.
- MCM-C (ang. Ceramics) to wielowarstwowe układy ceramiczne. Technologia bazuje na wykorzystywaniu materiałów izolacyjnych między kolejnymi warstwami układu, których utwardzanie lub wypalanie zachodzi w znacznie wyższej temperaturze. Stosowane najczęściej do wykonywania układów mocy, co związane jest z przewodnością cieplną zastosowanych układów i dobrą izolacją elektryczną. W procesie wytwarzania układów powszechnie wykorzystuje się technikę grubowarstwową, ale także podstawowe techniki elektroniczne jak fotolitografia.

- MCM-D (ang. Deposition) to wielostrukturowe układy wykonane techniką osadzania warstw. Wytwarzane przez osadzanie cienkich warstw na podłożach krzemowych, diamentowych i ceramicznych. Jednak najczęściej technologia wykorzystuje podłoża półprzewodnikowe do osadzania warstw cienkich o pożądanej przewodności elektrycznej. Dodatkowo stosuje się połączenia drutowe zgrzewane np. ultradźwiękowo jako połączenia między warstwami układu. Cechuje się największą gęstością upakowania. Jako podłoża stosowane są też: ceramika alundowa (96% Al₂O₃), berylowa (BeO) lub bazujące na azotku glinu (AlN).

Tab. 3.1 Zestawienie właściwości materiałów stosowanych do produkcji MCM

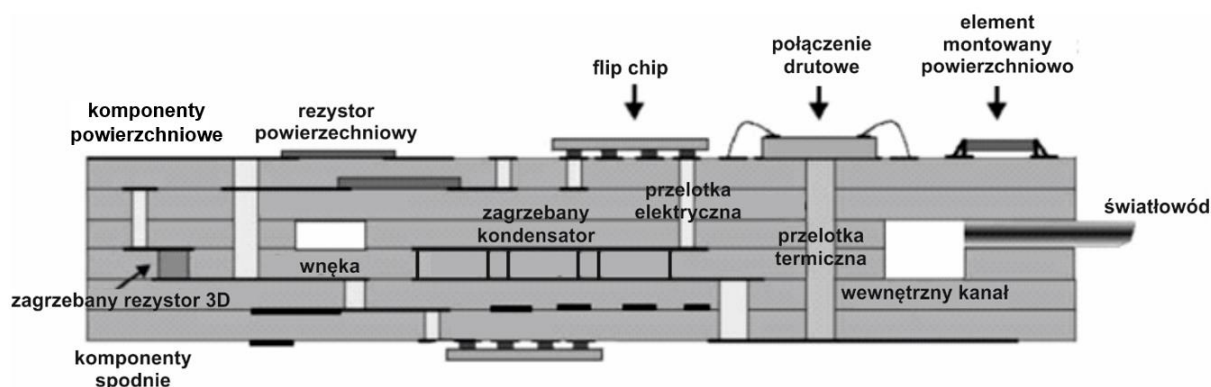
Materiał	Przewodność termiczna [W/(m·K)]	Rozszerzalność termiczna [10⁻⁶/K]	Rezystywność [Ω·m]	Względna przenikalność dielektryczna (f = 1 MHz)
AlN	160 ÷ 190	4,6	4·10 ¹¹	10
Al ₂ O ₃	10-35	7,3	>10 ¹⁴	9,5
BeO	150 ÷ 250	5,40	10 ¹³ ÷ 10 ¹⁵	7
DuPont 951	2-3	5,8 ÷ 7	>10 ¹²	5,9 ÷ 9
Ferro A6	3,3	7		
FR4	0,25	13 ÷ 17	10 ³ ÷ 10 ¹⁰	3,9 ÷ 4,4
Si	148	2,8 ÷ 7,3	640	11,68
Cu	394	16,8	1,72·10 ⁻⁸	-
RO4003	0,71	40	4,2·10 ⁹	3,8

Najczęściej stosowaną ceramiką w układach MCM jest ceramika alundowa, która oprócz dobrych parametrów termicznych i dielektrycznych, cechuje się również względnie niskim kosztem zakupu. Zaletą ceramiki wykonanej z azotku glinu oraz berylowej jest bardzo duża przewodność termiczna, jednak ich koszt jest znacznie większy niż podłoża alundowych. Ceramika AlN jest kompatybilna pod względem współczynnika rozszerzalności cieplnej z krzemem, a ceramika alundowa z arsenkiem galu. Kryteriami przy wyborze materiałów są: zastosowanie układu (częstotliwości mikrofalowe), warunki pracy (przewodność cieplna) oraz konkurencyjny koszt końcowego produktu. W latach 70-tych opracowano technikę HTCC. W technologii tej na niewypalone

folie ceramiczne, składające się przede wszystkim z Al_2O_3 (ok. 96%), nanosi się metodą sitodruku ścieżki przewodzące z wolframu lub molibdenu. Po procesie układania warstw folii w stos i ich laminacji, struktury są wypalane w zakresie temperaturowym od 1600 do 1800 °C. Wadą technologii HTCC jest przede wszystkim wysoka temperatura wypalania, a co za tym idzie duża rezystancja ścieżek przewodzących. W drugiej połowie lat osiemdziesiątych powstała technologia LTCC, która połączyła zalety technologii wielowarstwowych układów grubowarstwowych i technologii HTCC. Zgodnie z klasyfikacją elementy wykonane w technologii LTCC podobnie jak grubowarstwowe układy wielowarstwowe oraz HTCC należą do układów typu MCM-C.

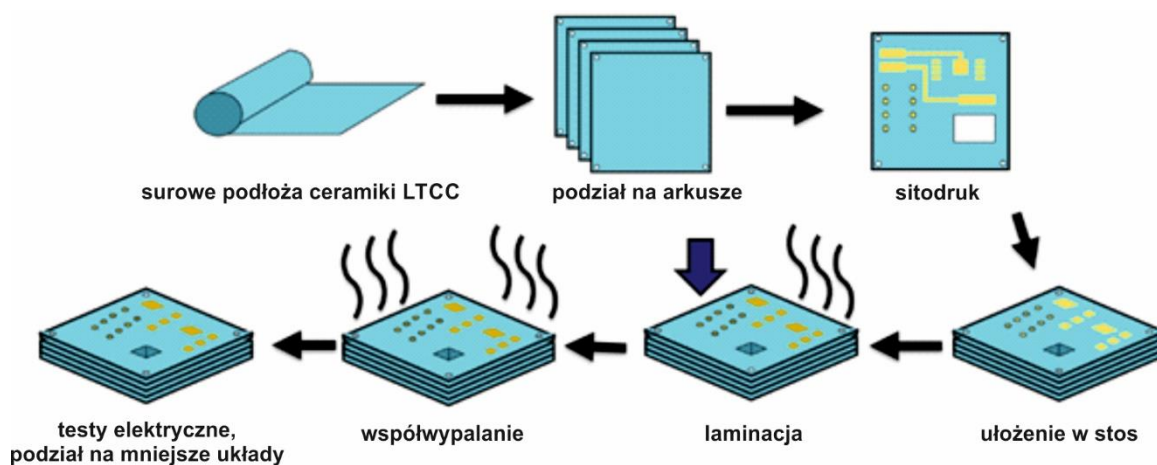
3.2 Technologia LTCC

Podłoża stosowane do wytwarzania układów LTCC są materiałami dielektrycznymi, składającymi się głównie z ceramiki oraz szkła. Technologia LTCC łączy zalety techniki warstw grubych oraz HTCC. W odróżnieniu od HTCC temperatura wypalania LTCC jest blisko dwukrotnie niższa i mieści się w zakresie od 850 do 900 °C. Umożliwia to wykonywanie metalizacji z materiałów o dużej przewodności elektrycznej, wykorzystywanych w standardowej technologii warstw grubych. Szczególne właściwości wypalonych podłoży LTCC to odporność na wysokie wartości temperatury, duża rezystywność, dobra przewodność cieplna oraz mała chropowatość powierzchni. Technologia ta pozwala na wykonywanie kondensatorów, rezystorów i/lub cewek między poszczególnymi warstwami układu. Dodatkowo można wykonywać wnęki czy też przewodnice na światłowód. Układy LTCC świetnie nadają się również do montażu nieobudowanych struktur krzemowych. Przykład elementów możliwych do wykonania w technice LTCC przedstawiono na rys. 3.1.



Rys. 3.1. Przekrój przez układ LTCC (na podstawie [52]).

Podstawę wykonania układów LTCC stanowi surowa folia ceramiczna o grubości od około 50 do 250 μm , będąca mieszanką proszków ceramiki i szkła oraz nośnika organicznego. Na powierzchni folii nakładane są metodą sitodruku warstwy grube o pożądanych właściwościach. Wycinane są również otwory przetłokowe oraz połączeniowe. Poszczególne warstwy tworzące jedną strukturę są składane w odpowiedniej kolejności, a następnie laminowane pod ciśnieniem 20 MPa. Końcowy proces to wypalanie układu w temperaturze ok. 850 °C. Etapy typowego procesu LTCC przedstawiono na rys. 3.2.



Rys. 3.2. Typowy proces technologiczny LTCC (na podstawie [53]).

3.3 Sitodruk

Podstawową techniką nakładania warstw w technologii grubowarstwowej i LTCC jest sitodruk. Warstwy wykonywane są z półpłynnych kompozycji zwanych pastami przygotowanych do tego celu. Składają się one z trzech komponentów:

- składnik podstawowy lub też składnik aktywny, który nadaje ostateczne właściwości tj. warstwa przewodząca, rezystywna, izolacyjna;
- osnowa czyli szkło, które zapewnia adhezję wypalanej warstwy do podłoża;
- nośnik organiczny, który odpowiada za reologię past.

Za właściwości elektryczne odpowiada składnik podstawowy. Jest to sproszkowany materiał o wielkości ziaren mniejszej niż $1\ \mu\text{m}$. W pastach przewodzących stosowane są proszki złota, srebra i stopów PdAg, PtAg, PtAu. Pasty rezystywne tworzone są z użyciem tlenków metalicznych: dwutlenku rutenu (RuO_2), dwutlenku irydu (IrO_2) i rutenianu bizmutu ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$). Pasty dielektryczne zawierają kompozycje szklano-ceramiczne. Fazę wiążącą stanowi szkliwo, które zapewnia adhezję wypalanej warstwy do podłoża i łączy ziarna składnika podstawowego. Wielkości ziaren tego komponentu są rzędu kilku μm . Najczęściej stosowanym szkłem jest szkło ołowio-borowo-krzemowe ($\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$). Ostatnim składnikiem jest nośnik organiczny, dzięki któremu możliwe jest nanoszenie pasty na podłoże metodą sitodruku. Jest to ciecz składająca się z rozpuszczalnika oraz etylocelulozy. Rozpuszczalnik odpowiada za lepkość pasty, zmniejszenie napięcia powierzchniowego oraz zwiększenie zwilżalności pasty. Zadaniem etylocelulozy jest zapewnienie wstępnej przyczepności nadrukowanej pasty do podłoża po procesie suszenia, ponieważ zostaje ona utwardzona w wyniku polimeryzacji. Pozwala to na nanoszenie wielu warstw grubych na to samo podłoże i wypalanie ich w jednym procesie. Podczas wypalania nośnik organiczny zostaje usunięty z warstwy w wyniku jego rozkładu termicznego w czasie procesu wypalania. Warstwy przewodzące uzyskują wartości rezystancji powierzchniowej w zakresie od 2 do $100\ \text{m}\Omega/\square$, a warstwy rezystywne od 10 do $10^7\ \Omega/\square$.

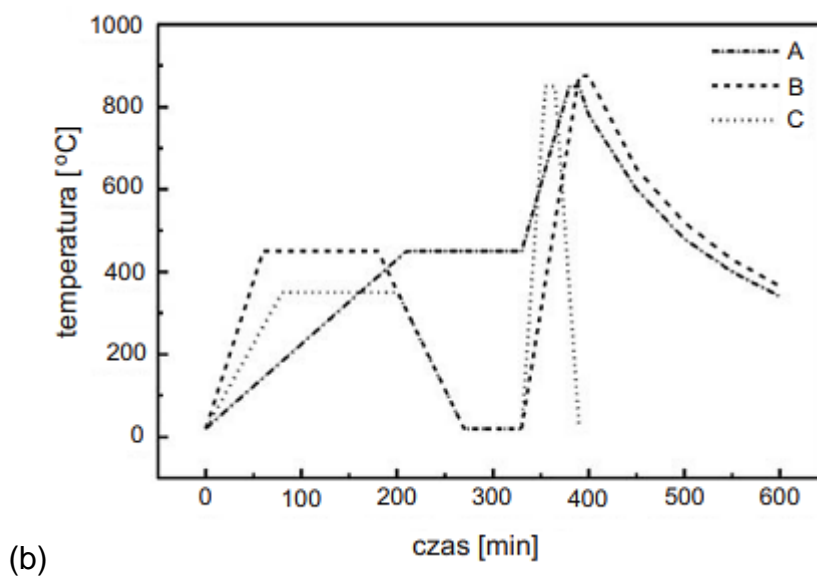
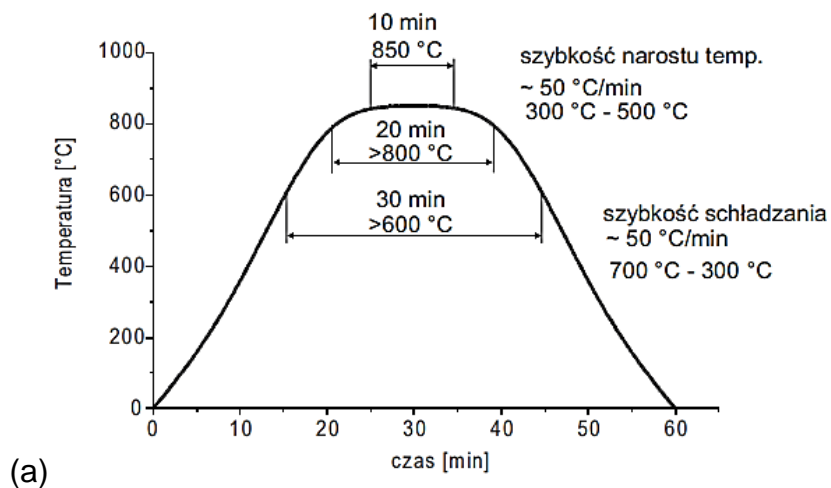
Ważnym etapem w procesie wytwarzania układu grubowarstwowego jest dobór odpowiedniego sita. Sita są wykonywane z nylonu, fosforobrazu lub stali nierdzewnej. Gęstość jest głównym parametrem charakteryzującym sito, która jest określana w ilości oczek na 1 cm (oznaczenie T) lub ilości oczek na 1 cal długości (oznaczenie M). Wartość ta powinna być dobierana zależnie od stosowanego rodzaju pasty oraz pożądanej grubości warstwy. Sita o najmniejszej gęstości (od 100 do 200 M) są

stosowane do nanoszenia past dielektrycznych, natomiast sita o największej gęstości (od 300 do 400 M) do druku past przewodzących. Wzory do procesu sitodruku są najczęściej wykonywane przez naświetlenie i wywołanie emulsji światłoczułej nałożonej na sito. Przebieg procesu sitodruku został zilustrowany na rys. 3.3. W wyniku docisku i przesuwu rakli na pastę znajdującą się na sicie działają siły ścinające, które prowadzą do zmniejszania jej lepkości i w efekcie jej przejścia na podłoże przez niezamaskowane obszary na sicie.

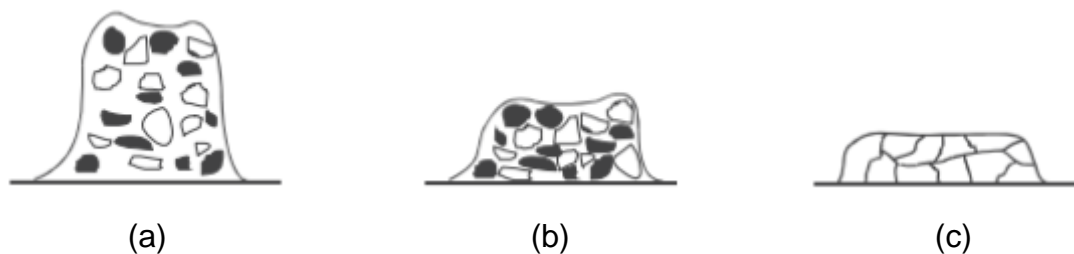


Rys. 3.3. Proces nanoszenia warstw grubych w procesie sitodruku [54].

Naniesione i wysuszone warstwy grube są wypalane najczęściej w piecach tunelowych. Temperatura maksymalna wynosi ok. 850 °C i jest utrzymywana przez 10 minut. Jej wartość jest dobierana zależnie od składu wybranych materiałów. Przykładowy profil wypalania zamieszczono na rys. 3.4a. Na początku procesu (od 300 do 500 °C) dochodzi do pirolizy żywicy oraz ulatniania się rozpuszczalnika zawartych w składniku organicznym. W wyższej temperaturze (od 600 do 850 °C) następuje topnienie szkliwa, spiekanie ziaren i zachodzą reakcje chemiczne. W wyniku tych procesów formuje się końcowa postać warstwy. Zmiany w niej zachodzące przedstawiono na rys. 3.5. Właściwości pasty po nadruku w głównej mierze zależą również od proporcji fazy przewodzącej w osnowie. Stosunek ten opisany jest jako próg perkolacji, przybliżający teoretyczny początek przewodnictwa kompozytu dla granicznej objętości fazy czynnej, dla której następuje krytyczny wzrost przewodnictwa. W celu porównania procesów wypalania układów grubowarstwowych i modułów LTCC, na rys. 3.4b pokazano przykładowe profile temperaturowo-czasowe stosowane do wypalania ceramiki LTCC. Główna różnica widoczna w znacznie dłuższym czasie procesu oraz konieczności odpowiednio długiego czasu przetrzymania w temperaturze z zakresu od 400 do 450 °C wynika z konieczności usunięcia dużej ilości materiałów polimerowych nie tylko z samej warstwy, ale przede wszystkim z podłoża LTCC.



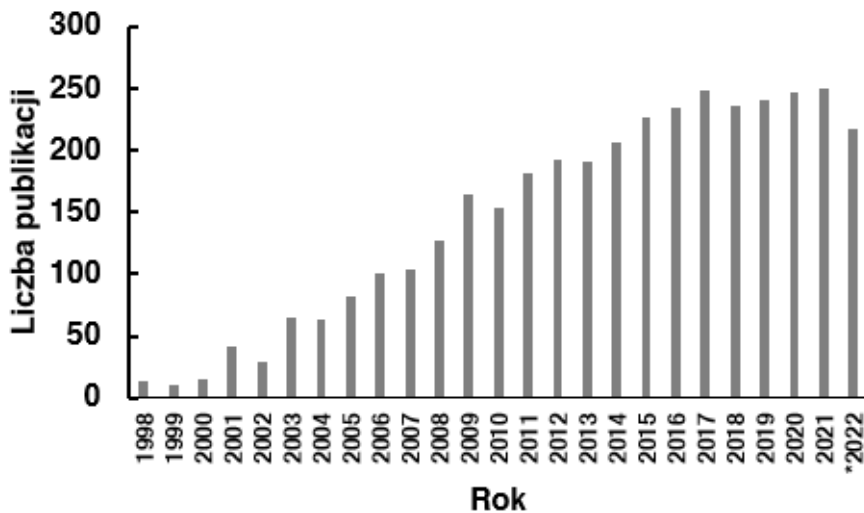
Rys. 3.4. Porównanie procesu wypalania (a) warstw grubych na podłożu alundowym oraz (b) LTCC dla różnych producentów: A - Ferro, B - DuPont, C - Heraeus [54].



Rys. 3.5. Warstwa gruba po naniesieniu pasty (a), wysuszeniu (b) i (c) usunięciu składnika organicznego [54].

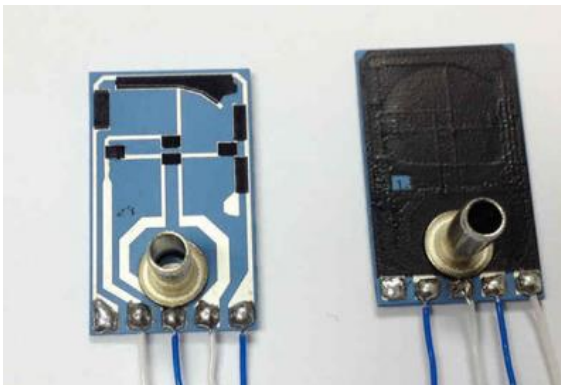
3.4 Stan techniki

Głównym czynnikiem prowadzącym do rozwoju i zastosowań techniki LTCC było zwiększenie gęstości upakowania układów przy stosunkowo niskiej cenie materiałów. Na rys. 3.6 przedstawiono liczbę publikacji związanych z hasłem „LTCC”, który pokazuje rosnący trend w nawiązaniu do tej techniki.

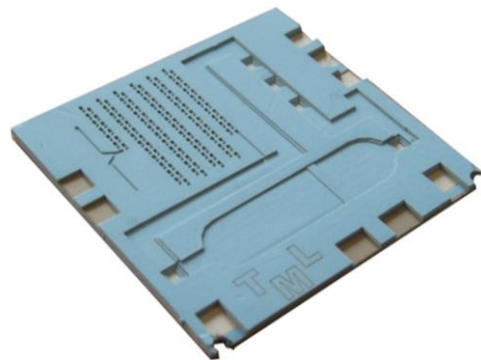


Rys. 3.6. Liczba publikacja dla hasła „LTCC” [50].

Wraz z próbami integracji z komponentami nieelektronicznymi powstało szereg niekonwencjonalnych zastosowań. W literaturze znajdziemy wiele przykładów, w których technologia LTCC służy do wykonania nie tylko wielowarstwowych układów elektronicznych wysokich częstotliwości jak pierwotnie zakładano, ale również do wytwarzania czujników wielkości fizycznych i wiele innych, co pokazano na rys. 3.7-3.13.



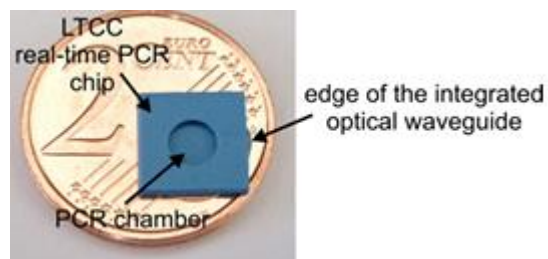
Rys. 3.7. Czujni ciśnienia wody [55].



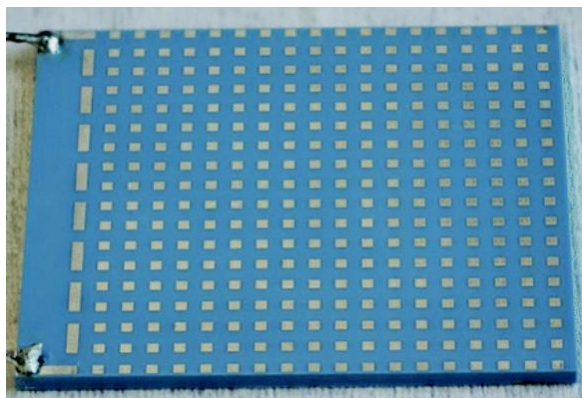
Rys. 3.8. Rozbudowany system mikrofluidyczny [56].



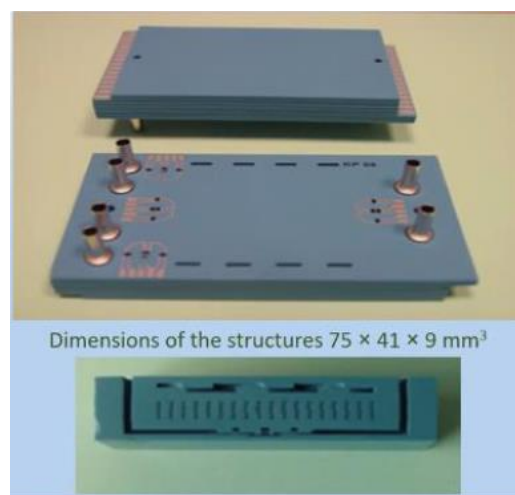
Rys. 3.9. Czujnik pola elektromagnetycznego do zastosowania w reaktorach typu Tokamak [57].



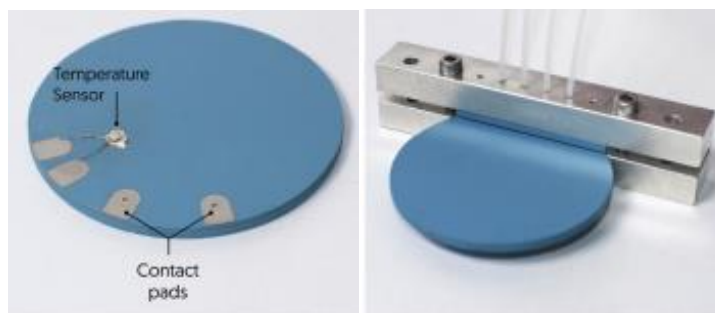
Rys. 3.10. Mikroreaktor do przeprowadzania reakcji polimerazy (PCR) [58].



Rys. 3.11. Termogenerator [59].



Rys. 3.12. Mikroreaktor chemiczny do produkcji wodoru [60].

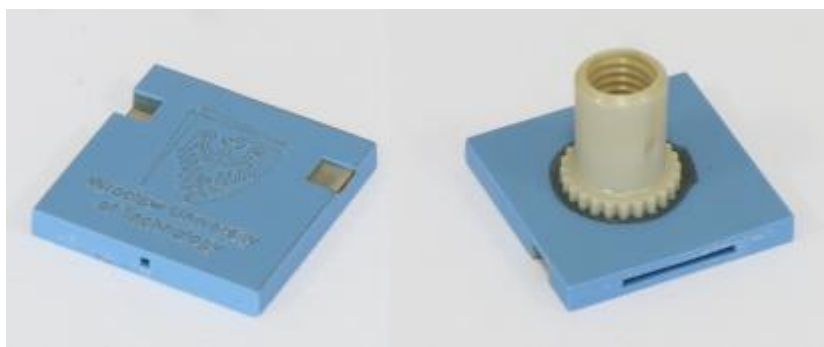


Rys. 3.13. Mikroreaktor chemiczny do syntezy nanokropek węglowych [61].

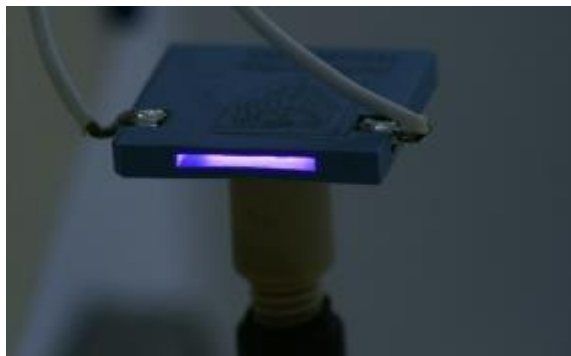
Materiały używane powszechnie do wytwarzania układów mikrofluidycznych to polimery, szkło, krzem oraz PDMS. Jednak ze względu na właściwości fizyczne ceramiki i względną łatwość w wykonaniu układów wielowarstwowych, w literaturze można odnaleźć szereg prac związanych z wytworzeniem generatorów mikroplazmy [7, 27-37]. W niektórych rozwiązaniach elektrody nie mają styczności z plazmą, ponieważ są oddzielone od komór wyładowczych warstwami dielektrycznymi [31, 33, 34]. Takie po-

dejście eliminuje problem niszczenia elektrod, ale także powoduje generację wyładowania barierowego, co zmienia sposób generowania plazmy. W literaturze zaprezentowane są również prace innych autorów dotyczące generowania plazmy z wykorzystaniem techniki LTCC.

W pracy [28] został wykonany układ w standardowym procesie technologicznym LTCC w systemie DuPont 951 z wykorzystaniem ceramiki o grubości 254 μm . Do wykonania komory wyładowczej w procesie LTCC wykorzystano warstwy węglowe, które ulegały zgazowaniu w trakcie wypalania modułu. Wykonany układ umożliwił generowanie plazmy w atmosferze tlenu, argonu i azotu co było dobrze widoczne na widmach emisyjnych zarejestrowanych przez autorów. Parametry zasilania układu to: 30 kV AC o częstotliwości sygnału nośnego 30 kHz dla generowania plazmy pod ciśnieniem atmosferycznym. Czas działania jednego z układu wyniósł około 7 minut, co miało związek z uszkodzeniem się zasilacza wysokonapięciowego. Autorzy wyciągnęli wniosek, że wraz ze wzrastającym ciśnieniem gazu zmniejsza się sygnał optyczny przez nich rejestrowany. Do obserwacji widma emisyjnego użyto światłowodu krzemowego. Plazma była generowana wertykalnie. Wadą tego układu są połączenia lutowane, które łatwo mogą ulec rozłączeniu na skutek ciepła generowanego w układzie. Na rys. 3.14 przedstawiono układ LTCC po kompletnym procesie technologicznym, a na rys. 3.15 układ w trakcie pomiarów.

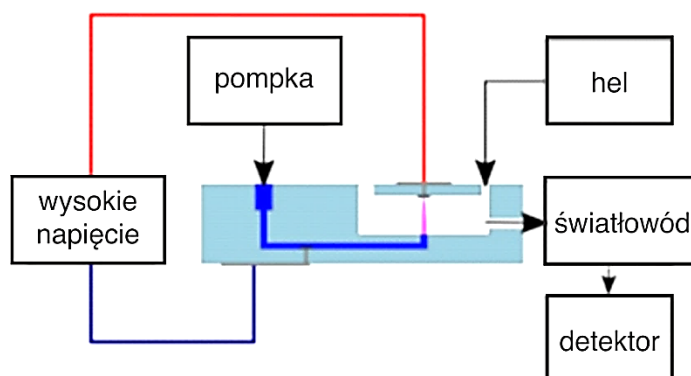


Rys. 3.14. Chip LTCC po kompletnym procesie technologicznym [28].



Rys. 3.15. Układ LTCC w trakcie generowania plazmy [28].

Innym przykładem zastosowania technologii LTCC w układach generacji plazmy jest urządzenie służące do zapalania wyładowania jarzeniowego przy ciśnieniu atmosferycznym z przepływającą i parującą elektrodą ciekłą [12]. Głównym celem wytworzenia tego typu chipu było wzbudzenie wpływającego do niego elektrolitu z użyciem mikroplazmy, generowanej w wyniku wyładowania jarzeniowego. Na rys. 3.16 przedstawiono koncepcyjny schemat układu. Nie jest to układ w pełni przepływowy, ponieważ należy odparować całkowicie próbkę dzięki czemu nie jest wymagany kanał powrotny. To z kolei wprowadza problem zanieczyszczenia kanałów, ponieważ odparowujemy ciecz, a część cząstek stałych osadza się. Mała szansa na rozpylenie wszystkich cząstek stałych jest problemem z równowagą w układzie między prędkością przepływu a odparowaniem cieczy. Kolejny problem to fluktuacja parametrów zasilacza wysokonapięciowego z czasem, co prowadzi najczęściej do zmniejszenia energii, a dla układu może spowodować zalanie komory wyładowczej. Zastosowany gaz osłonowy pomógł wygasić tła molekularne (w zakresie UV), co umożliwiło autorom zarejestrowanie linii emisyjnych Cu 324,7 nm i Cu 327,4 nm.



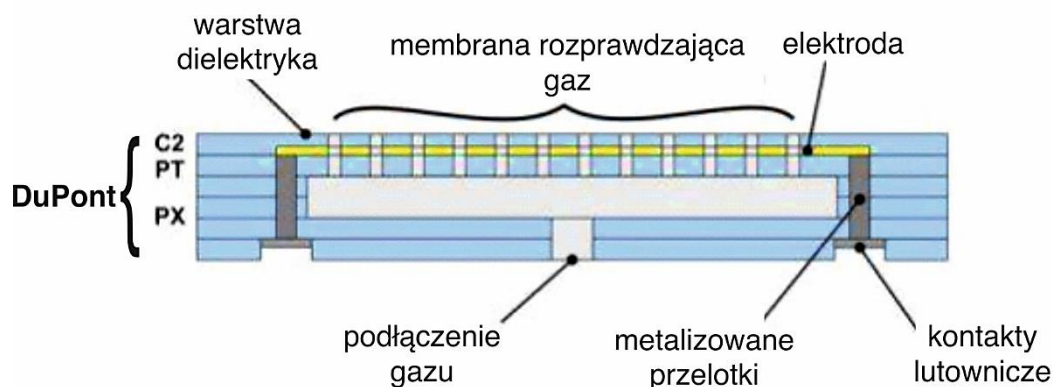
Rys. 3.16. Schemat działania układu (na podstawie [12]).

Na rys. 3.17 przedstawiono układy po całym procesie technologicznym z zamontowanymi przyłączami gazu, analitu i dodatkowego, umieszczonego w obudowie umożliwiającej dobre spasowanie względem światłowodu. Plazma w tym układzie była generowana wertykalnie.

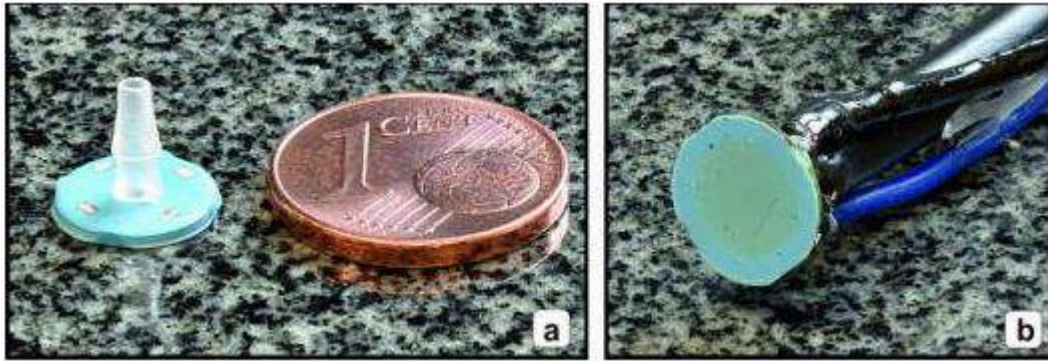


Rys. 3.17. Chip LTCC umieszczony w uchwycie polimerowych [12].

Przykładem modułu ceramicznego do generowania plazmy w wyładowaniu barierowym jest układ do oddziaływania na kultury komórek [62]. Technologia chipu opiera się na dość prostym układzie wielowarstwowym wykorzystującym trzy ceramiki LTCC firmy DuPont różnej grubości. Koncepcja układu zakłada generowanie plazmy w pobliżu wierzchnich warstw układu (geometria horyzontalna). Przez układ przepływa gaz osłonowy wspomagający zarówno inicjację jak i podtrzymanie wyładowania. Przekrój poprzeczny przez chip przedstawiono na rys. 3.18. Na rys. 3.19 przedstawiono gotowy chip z monetą dla skali. Zmierzono widmo i porównano między kolejnymi chipami.

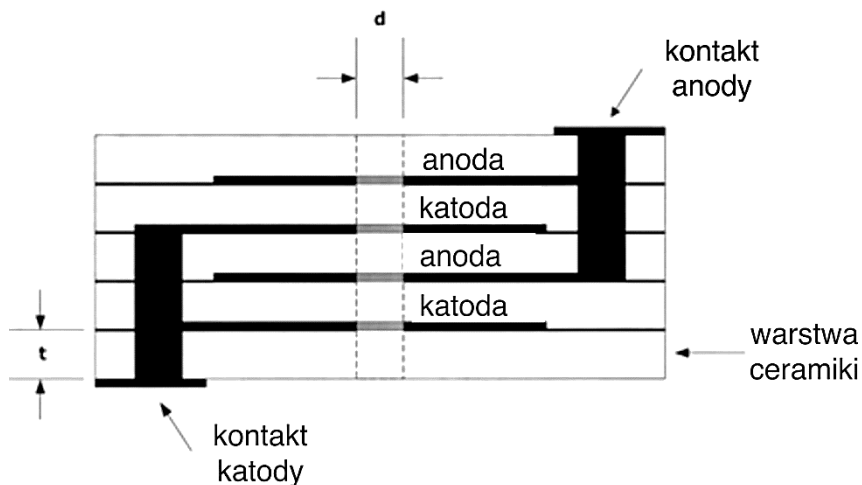


Rys. 3.18. Kolejne warstwy generatora plazmy wykonanego w technologii LTCC (na podstawie [62]).



Rys. 3.19. Generator plazmy po kompletnym procesie LTCC oraz z zamontowanymi złączami (a) przyłączy gazu (widok od góry) (b) spód generatora [62].

Kolejnym przykładem generatora plazmy wykonanego w technologii LTCC jest układ z palczastą wertykalną geometrią elektrod [63]. W przedstawionym układzie plazma była generowana we wnęce o średnicy $d = 140 \mu\text{m}$, co pozwoliło na generowanie plazmy o jej długości aktywnej $267 \mu\text{m}$ i napięciem zasilania 154 V . Do wykonania układu wykorzystano system DuPont GreenTape 951 o grubości $114 \mu\text{m}$ w stanie surowym, co po wypaleniu przekładało się na $89 \mu\text{m}$ odległości między elektrodami. Układ przetestowano z wykorzystaniem neonu jako gazu osłonowego przy ciśnieniu 533 hPa . Przekrój poprzeczny przez układ przedstawiono na rys. 3.20. Na rys. 3.21 przedstawiono układ przed wypaleniem i po wypaleniu. Dla wykonanych układów zmierzono widmo emisyjne plazmy dla różnych wartości ciśnienia gazu osłonowego. Na zarejestrowanych widmach zidentyfikowano obecność srebra, które było materiałem elektrod.

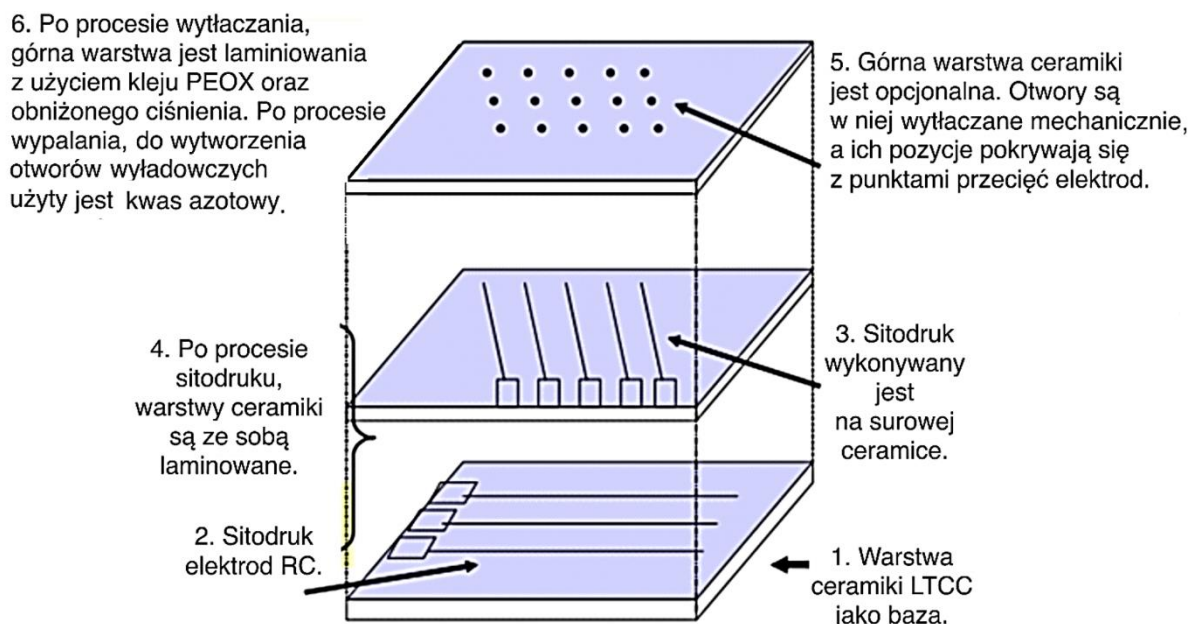


Rys. 3.20. Kolejne warstwy układu LTCC (na podstawie [63]).

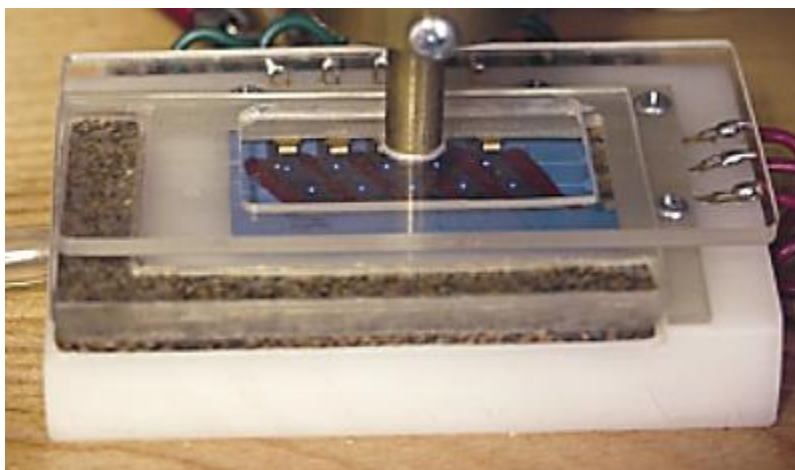


Rys. 3.21. Od lewej kolejno chip LTCC przed wypaleniem oraz po wypaleniu. Moneta dla skali [63].

Konstrukcja i technologia urządzenia generującego mikroplazmę, które miało zostać podstawą do platformy mikrosystemowej LTCC, jest przedmiotem badań innej z grup badawczych [64]. Bazując na tym rozwiązaniu możliwe jest wykonanie zminiaturyzowanej wersji systemów wielkoskalowych do zastosowań w spektrofotometrii. Na rys. 3.22 przedstawiono kolejne warstwy układu. Plazma była generowana z wykorzystaniem sygnału o częstotliwości radiowej. Zaprezentowany układ warstw klasyfikuje ten typ wyładowania jako wyładowanie barierowe, gdzie barierę stanowi współwypalana warstwa ceramiki między elektrodami. Na rys. 3.23 przedstawiono układ w trakcie działania.

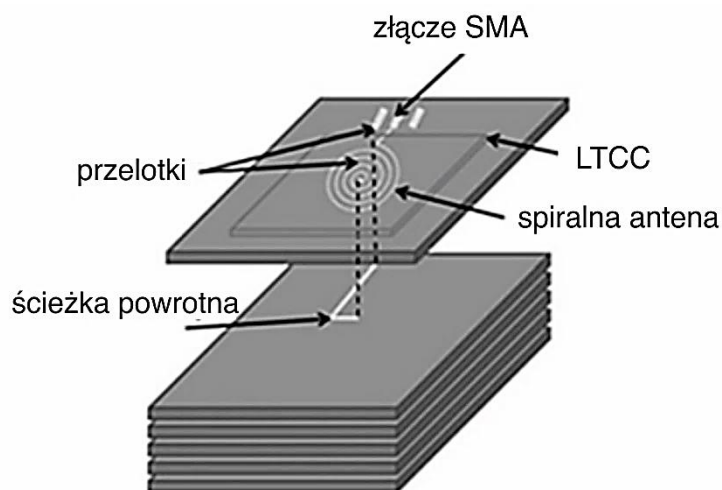


Rys. 3.22. Kolejne warstwy układu wyladowczego, z zarysem wykonania w technice LTCC (na podstawie [64]).



Rys. 3.23. Układ w trakcie generowania plazmy [64].

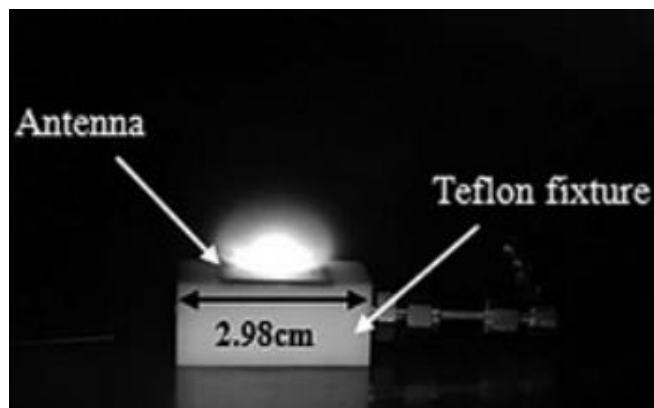
W literaturze przedmiotu znajdujemy również doniesienia o możliwości wykonania generatora plazmy zasilanego sygnałem o częstotliwościach radiowych, który jest de facto prototypem mikrosilnika elektrostatycznego do zastosowania w warunkach próżni np. do zasilania mikrosatelitów [65]. Do wykonania układu użyto systemu DuPont GreenTape 951. Kolejne warstwy układu przedstawiono na rys. 3.24. Spiralna antena została przykryta cienką warstwą ceramiki 951P2 grubości 165 μm . Do wykonania pozostałych warstw wykorzystano ceramikę 951PX o grubości 254 μm . Grubość dolnych warstw dobrano tak, aby umożliwić podłączenie złącza SMA. Do przylutowania złącza użyto spoiwa lutowniczego Sn-Pb Kester 44.



Rys. 3.24. Kolejne warstwy mikrosilnika elektrostatycznego, na podstawie [65].

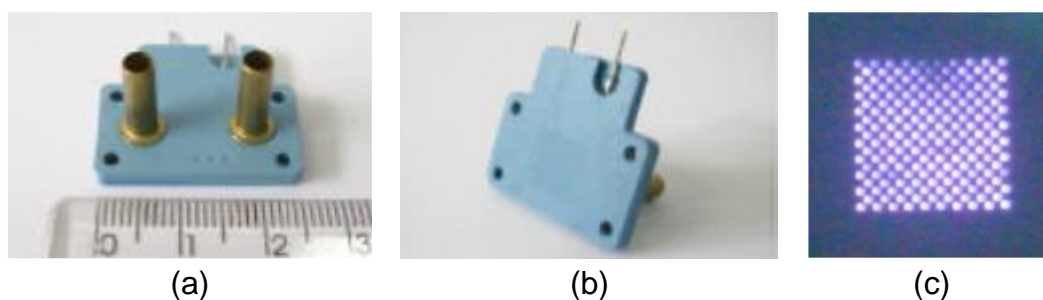
Najniższą moc potrzebną do wzbudzenia silnika odnotowano dla zakresu ciśnienia od 120 do 133 Pa i mocy 0,2 W dla częstotliwości nośnej 918 MHz.

Mikrosilnik na potrzeby testów umieszczono w teflonowej obudowie. Układ w trakcie pracy przedstawiono na rys. 3.25.



Rys. 3.25. Mikrosilnik podczas działania [65].

Połączenie technologii LTCC oraz technologii niskotemperaturowej folii transferowej (ang. Low Temperature Transfer Tape, LT TT) również pozwala na wytwarzanie generatorów mikroplazmy [66]. Technologia LT TT umożliwia wykonanie struktur mikrofluidycznych o dobrych parametrach fizycznych, jak np. duża przewodność cieplna. W układzie wykorzystano ją do przygotowania gęstych metalowych siatek, które posłużyły jako elektrody w generowanym układzie. Do wykonania układu wykorzystano system DuPont GreenTape 951 (wersja PX o grubości 254 μm), a do wykonania elektrod użyto pasty PdAg. Na rys. 3.26 przedstawiono wykonany układ i jego działanie.



Rys. 3.26. Mikrogenerator plazmy: (a) front, (b) tył, (c) w trakcie działania [66].

Dla przedstawionego układu zmierzono widmo emisyjne plazmy dla 3 różnych przepływów tlenu i argonu. Dodatkowo zaobserwowano prawo Paschena dla różnych gazów (argon, tlen, fluorek siarki i azot). Układ był testowany w aparaturze przeznaczonej do reaktywnego trawienia jonowego (ang. Reactive Ion Etching, RIE).

3.5 Podsumowanie

W niniejszym rozdziale przedstawiono technologię LTCC oraz zarys technologii grubowarstwowej. Technologia LTCC jest główną technologią wykorzystywaną w niniejszej rozprawie. Przedstawiono również obecny stan wiedzy na temat generatorów mikroplazmy zawarty w literaturze przedmiotu. Omówione zostały generatory plazmy wertykalne jak i horyzontalne. Część z nich, opisanych w pracach autorstwa dra Macioszczyka niekiedy z udziałem autora niniejszej rozprawy, to integralne podwaliny pod poniższą rozprawę doktorską. Pozostałe prace nawiązują głównie do generowania plazmy, ale większość z nich nie opisuje ich czasu życia, przez co są nazywane przez autora niniejszej pracy tzw. demonstratorami technologii. Zestawiając prace z niniejszego rozdziału i stanu techniki przedstawionego w rozdziale 2, można powiedzieć, że omówione układy stanowiły jedynie tymczasowe stanowiska laboratoryjne. W dalszych rozdziałach rozprawy, autor będzie starał się przedstawić kolejne etapy swoich prac badawczych, wyszczególniając wady jak i zalety poszczególnych rozwiązań.

Rozdział 4

Wpływ konstrukcji na wytrzymałość czujnika

4.1. Wstęp

We wstępie niniejszej rozprawy przedstawiono, że celem pracy jest wykazanie możliwości technologicznego wykonania trwałych czujników na bazie ceramicznych generatorów mikroplazmy. Zasada działania czujnika przedstawiono na rys 3.3, w najprostszym rozwiązaniu wykorzystuje generowanie plazmy między jedną elektrodą ciekłą a elektrodą stałą. Pierwsze prace nad miniaturyzacją układów laboratoryjnych do poziomu ceramicznych LoC dotyczyły tego typu konstrukcji [12, 67], omówionych w rozdziale 3. Prace te nie dały jednak wystarczających wyników, aby móc jednoznacznie określić czas życia układów, który w najlepszym wypadku wynosił około godziny. Na podstawie tego wyznaczono czas dwóch godzin jako minimalny okres potwierdzający znacznie lepszą niezawodność niż układy [12, 67], co zostało zweryfikowane dla następujących konfiguracji układów wyładowczych:

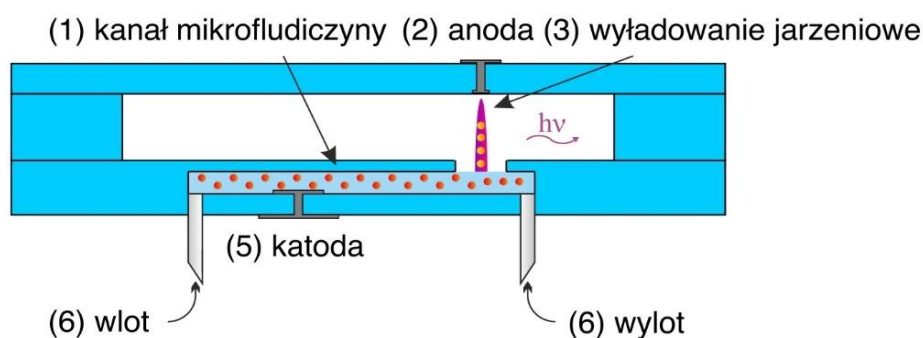
- przepływowy:
 - układy z jedną elektrodą ciekłą (rozdział 4.2),
 - układy z dwiema elektrodami ciekłymi (rozdział 4.3),
- stacjonarny, tj. układ kroplowy (rozdział 4.4).

Charakteryzację czujników przeprowadzono we współpracy z Zakładem Analityki Chemicznej, Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

4.2 Układ z jedną elektrodą ciekłą

4.2.1 Projekt i technologia układu

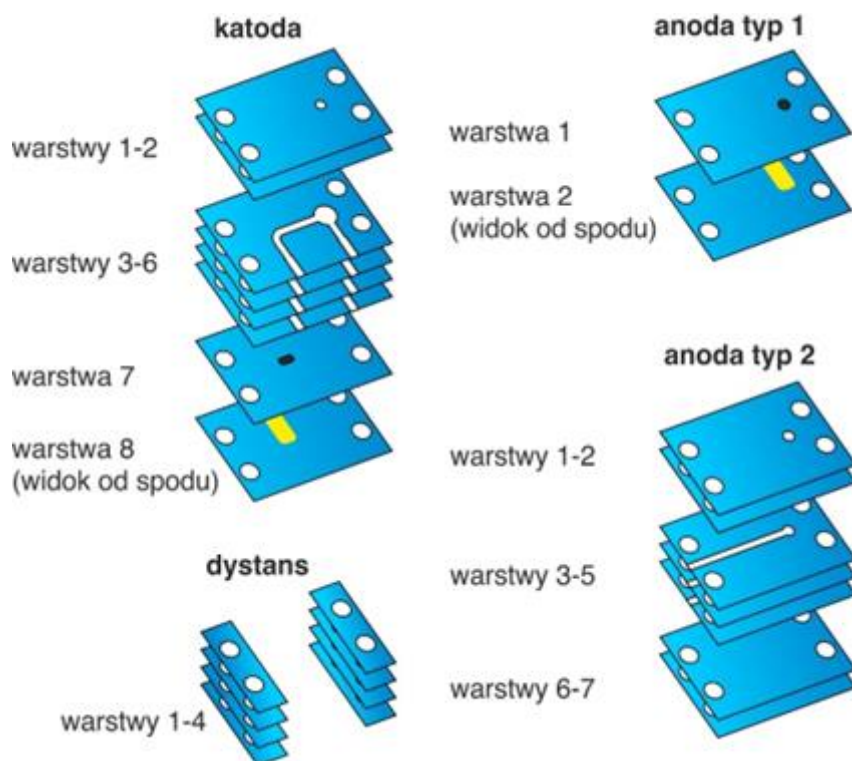
Poglądowa konstrukcja i zasada działania układu z jedną elektrodą ciekłą zostały przedstawione na rys. 4.1. Badana ciecz jest pompowana do kanału mikroprzepływowego wewnątrz układu, a następnie analit przepływa do otwartej przestrzeni, gdzie dochodzi do wyładowania. Zamknięcie obwodu elektrycznego jest możliwe dzięki grubowarstwowej katodzie, która wskutek kontaktu z jej wewnętrzną częścią, umożliwia przepływ prądu elektrycznego. Wyżej wspomniany układ określany jest mianem przepływającej ciekłej katody (ang. Flowing Liquid Cathode, FLC). Istnieje również układ wykorzystujący ciekłą anodę (ang. Flowing Liquid Anode, FLA), ale jest on bardziej destrukcyjny dla niechronionej cieczą katody.



Rys. 4.1. Przekrój poprzeczny układu z jedną elektrodą ciekłą [40]

Kolejne warstwy katody i anod pokazano na rys. 4.2. Do wytworzenia układu w technologii LTCC został użyty system DuPont GreenTape 951 (rys. 3.3). Wszystkie wzory zostały wycięte laserem (LPKF ProtoLaser U, Nd:YAG 355 nm) w arkuszach surowej ceramiki DuPont 951PX (grubość 254 μm).

Katoda składała się z ośmiu warstw ceramiki. Zewnętrzna elektroda umieszczona na warstwie 8 została wykonana z pasty złotej DuPont 5742, natomiast wewnętrzną katodę wykonano z pasty Pt (DuPont 9141). Do połączenia metalizacji wewnętrznych elektrody katody wykorzystano dwie przelotki (średnica przed wypaleniem 200 μm) wypełnione pastą złotą (DuPont 5738R). Wszystkie warstwy metaliczne naniesiono przez sito 325M za pomocą sitodrukarki (Aurel VS1520A). Kanał mikroprzepływowy znajdował się na warstwach 3-6. Na wierzchnich warstwach układu (warstwy 1-2) umieszczono aperturę katody. W ramach prac katodę wykonano z trzema rozmiarami apertury: 0,5 mm; 1,0 mm; 1,5 mm.



Rys. 4.2 Kolejne warstwy poszczególnych części układu z jedną elektrodą ciekłą [40]

Anoda typu pierwszego składała się z dwóch warstw ceramiki 951PX, gdzie wewnętrzna elektroda o średnicy 3 mm została wykonana metodą sitodruku z wykorzystaniem pasty platynowej DuPont 9141. Do wykonania pola kontaktowego anody użyto pasty złotej DuPont 5742. Do połączenia warstwy czynnej anody i pola kontaktowego wykorzystano otwór przelotowy o średnicy 200 μm wypełniony pastą złotą DuPont 5738R. Anodę typu pierwszego wykonano z trzema rozmiarami platynowej elektrody: 0,5 mm; 1,0 mm; 1,5 mm.

Anoda typu drugiego została wykonana z drutu wolframowego umieszczonego wewnątrz struktury ceramicznej. Na warstwach 3-5 został umieszczony kanał, w którym można umieścić drut wolframowy. Wierzchnie warstwy 1-2 to apertura anody, a warstwy dolne 6-7 zamykają układ. Anodę typu 2 wykonano w trzech wariantach apertury: 0,5 mm; 1,0 mm; 1,5 mm.

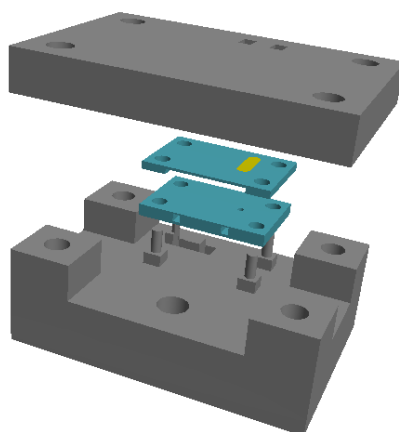
W projekcie znalazły się również elementy dystansowe składające się z czterech warstw ceramiki LTCC, które po wypaleniu miały łącznie grubość 0,7 mm. Proces suszenia naniesionych metalizacji przeprowadzono w temperaturze 120 $^{\circ}\text{C}$ dla pasty Au oraz 100 $^{\circ}\text{C}$ dla pasty Pt. Proces laminacji został zmodyfikowany, aby zapobiec zapadnięciu się kanałów mikroprzepływowych. Na potrzeby wykonania układów ci-

śnienie zostało zmniejszone ze standardowych 20 MPa do 5 MPa. Czas laminacji wynosił 10 min w temperaturze 70 °C. Każda z wykonanych struktur miała otwory bazujące, które umożliwiały pozycjonowanie względem siebie kolejnych części układu. Układy zostały wypalone w piecu komorowym Nabertherm HTC03-16, zgodnie ze standardowym profilem termicznym zalecanym przez producenta ceramiki LTCC. Wymiary gotowej struktury wynosiły 21 x 40 x 2,6 mm³. W części katody wklejono igły o średnicy 0,2 mm przy użyciu epoksydowego kleju dwuskładnikowego, co umożliwiło podłączenie kanałów do pompki perystaltycznej. Na rys. 4.3 przedstawiono anodę typu 1 oraz typu 2.



Rys. 4.3. Anoda (a) typu 1 oraz (b) typu 2 [40].

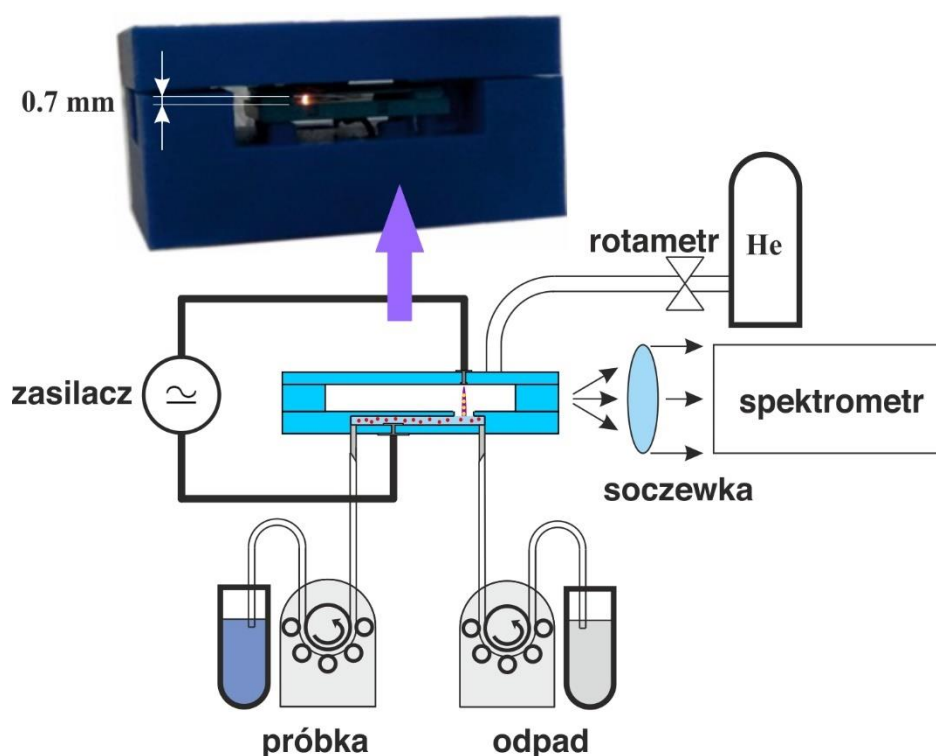
Katoda, dystanse oraz anoda typu 1 i 2 zostały umieszczone w polimerowej obudowie, co zapewniało odpowiednie justowanie komponentów układu względem siebie. Projekt obudowy został przedstawiony na rys. 4.4 i został wykonany z materiału ABS w drukarce 3D.



Rys. 4.4. Złożenie chipu w zaprojektowanej obudowie polimerowej [40].

4.2.2 Charakteryzacja struktur i analiza wyników

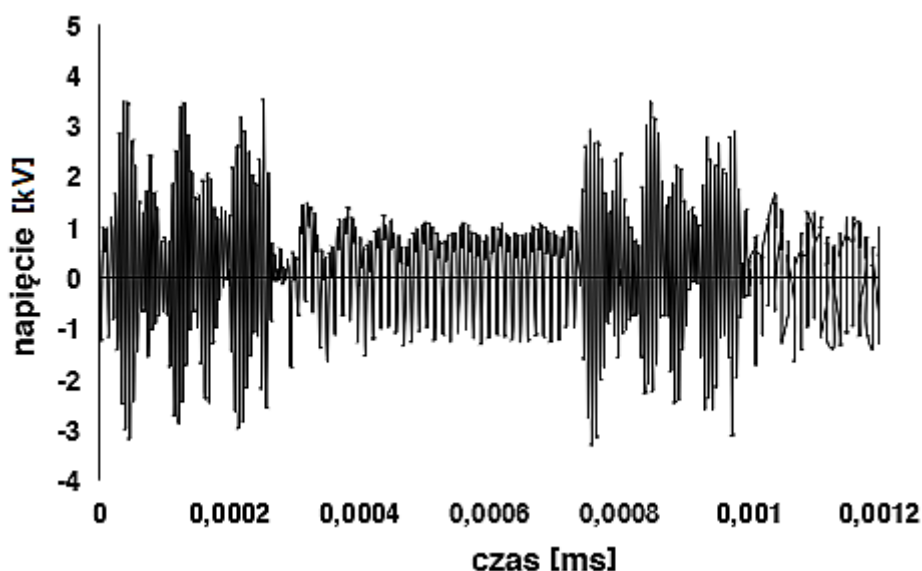
Promieniowanie emitowane przez mikroplazmę było kierowane na szczelinę wejściową spektrometru za pomocą soczewki kolimacyjnej. Układ pomiarowy jest przedstawiony na rys. 4.5 wraz z momentem generowania plazmy przez układ. Składał się z pompy perystaltycznej Reglo Ismatec ICC z trzema niezależnymi kanałami, zbiornikiem ciśnieniowym z helem jako gazem roboczym, zasilaczem wysokonapięciowym firmy Dora Laboratory oraz spektrometrem Shamrock SR500i z przetwornikiem CCD Newtona DU-920-OE. Spektrometr posiadał dwie siatki dyfrakcyjne: 1800 linii/mm dla zakresu spektralnego 200-400 nm i 1200 linii/mm dla zakresu 400-900 nm. Analizowanymi próbkami były roztwory $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ zawierające Cd i Zn w stężeniach 1, 2, 5 i 10 mg/l.



Rys. 4.5. Schemat układu pomiarowego [40].

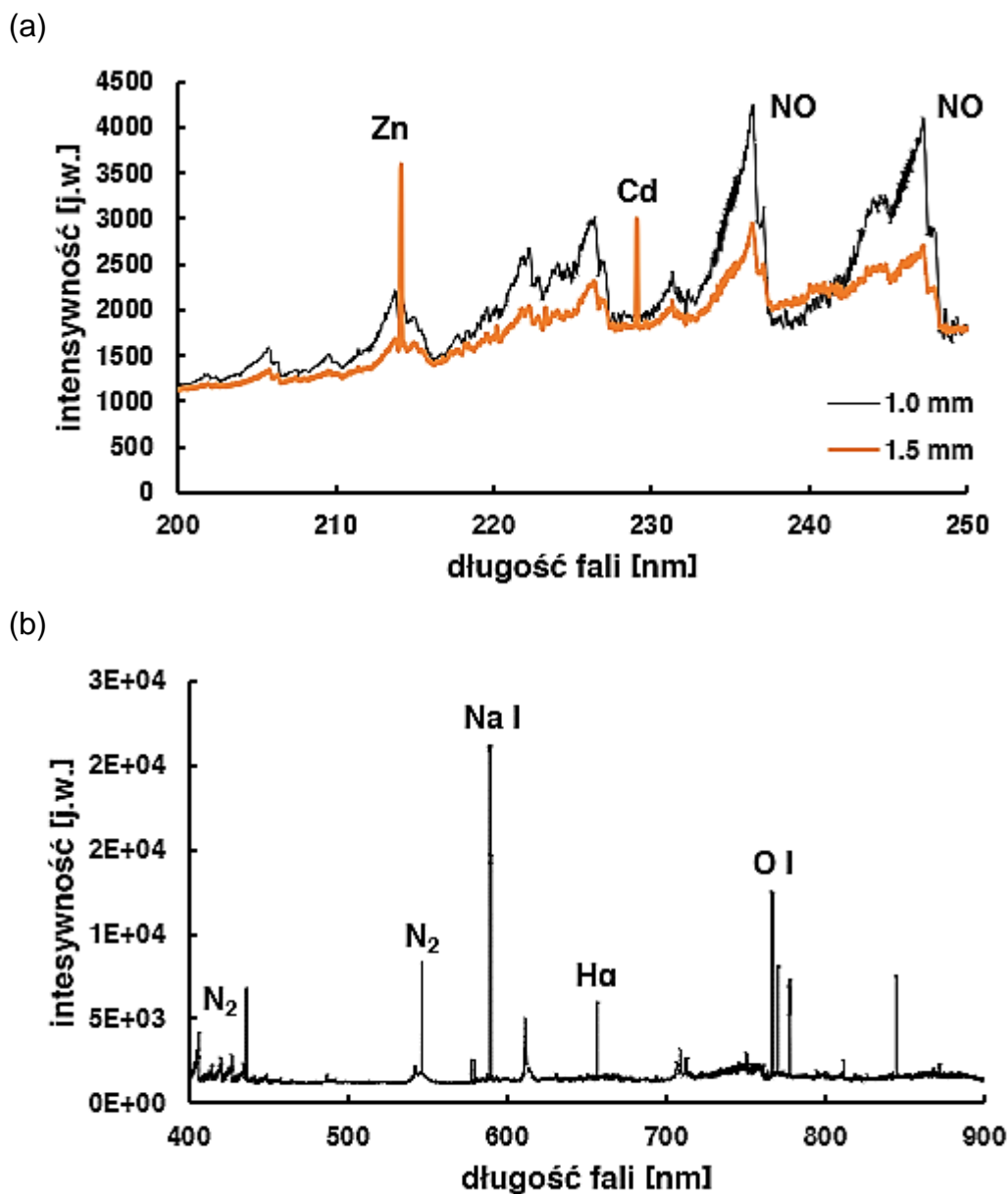
Chip ceramiczny z anodą typu pierwszego był zasilany prądem stałym o napięciu 1700 V i natężeniu przepływu helu 5 l/min. Natężenie pompowania cieczy do układu było zmienne w zakresie 1-4 ml/min, a całość była odpompowywana z układu dla przepływu 1 ml/min. Układ charakteryzował się krótkim czasem pracy, który wynosił około godziny, co było powodowane głównie rozpylaniem powierzchni anody ale plazma była stabilna przez okres trwania eksperymentu. W widmie wyładowania zaobserwowano stosunkowo intensywne linie emisji atomów Cd (213,9 nm) i Zn (228,8 nm). Dodatkowo zidentyfikowano pasma cząsteczkowe OH, NO, OH i N₂. Wartości LoD wg (7) dla Cd oraz Zn osiągalne przy użyciu mikrowyładowania sterowanego prądem stałym ustalono odpowiednio na 0,082 mg/l i 0,24 mg/l.

Chip ceramiczny z anodą typu drugiego był zasilany prądem przemiennym. Widma emisyjne dla tej konfiguracji zarejestrowano dla następujących parametrów: natężenie przepływu helu 5 l/min, napięcie międzyszczytowe zasilania 7,5 kV przy średnim prądzie 4 mA i częstotliwość fali nośnej 1,37 kHz. Natężenie przepływu badanego analitu przez część katody wynosiło 1-4 ml/min w zależności od średnicy apertury katody. Tak jak w przypadku chipu typu 1 linie emisji atomowej dla Zn i Cd zostały zidentyfikowane odpowiednio dla długości fali 213,9 nm i 228,8 nm. Przebieg napięcia zasilającego wyładowanie przedstawiono na rys. 4.6. Przebieg napięcia zmierzono za pomocą wysokonapięciowej sondy oscyloskopowej.



Rys. 4.6. Przebieg napięcia zasilania zmiennoprądowego podczas pracy układu z anodą typu 2.

Przykład widma emisyjnego zarejestrowanego dla wyładowania zmiennoprądowego dla anody typu 2 przedstawiono na rys. 4.7 dla natężenia przepływu analizów 1 ml/min. W tab. 4.1. przedstawiono zidentyfikowane pierwiastki dla wyładowania zmiennie- i stałoprądowego.



Rys. 4.7. Widmo zarejestrowane podczas eksperymentu dla zakresu UV dla dwóch apertur katody 1 mm oraz 1,5 mm (a), dla zakresu widzialnego dla apertury katody 1,5 mm (b).

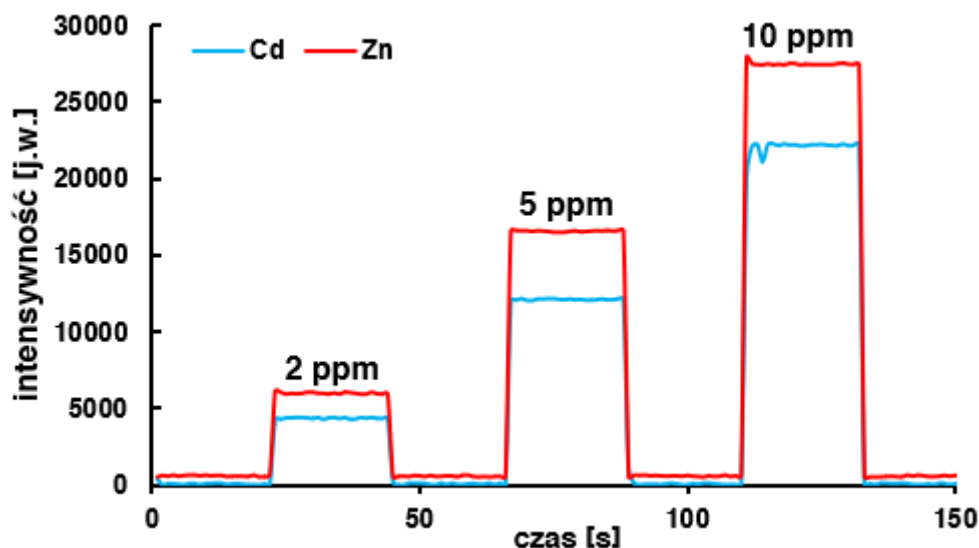
Tab. 4.1. Pierwiastki zidentyfikowane podczas analizy układu z jedną elektrodą ciekłą.

Długość fali [nm]	Atom/molekuła	Intensywność [j.w.]	
		Zasilanie	
		AC	DC
213,9	Zn	$2,70 \times 10^3$	$1,70 \times 10^3$
228,8	Cd	$2,22 \times 10^3$	$5,44 \times 10^3$
247,9	NO	$4,20 \times 10^3$	$7,36 \times 10^3$
282,9	OH	$7,07 \times 10^3$	$4,21 \times 10^3$
308,9	OH	$6,43 \times 10^3$	$5,70 \times 10^3$
337,2	OH	$1,15 \times 10^3$	$5,40 \times 10^3$
357,2	N ₂	$5,20 \times 10^3$	$4,70 \times 10^3$
375,2	N ₂	$1,06 \times 10^3$	$3,60 \times 10^3$
380,2	N ₂	$9,38 \times 10^3$	$4,50 \times 10^3$
589,0	Na	$9,98 \times 10^3$	Nie wykryto

Jak przedstawiono w tabeli 4.2 uzyskano różne wartości LoD dla Cd i Zn dla danych rozmiarów apertury katody i przepływu badanego roztworu w zakresie od 1 ml/min do 4 ml/min. Granice wykrywalności (LoD) dla Cd i Zn obliczono na podstawie równania (7). Najniższe LoD Cd (0,053 mg/l) i Zn (0,14 mg/l) otrzymano dla apertury katody o średnicy 1,5 mm i prędkości przepływu roztworu 1 ml/min. W takich warunkach odchylenie standardowe tła (σ) w otoczeniu linii emisji atomowej Cd i Zn mierzonej dla roztworu 0,1 mol/dm³ HNO₃ było najniższe i wynosiło odpowiednio 39,2 oraz 126 j.w. Na rys. 4.8 przedstawiono krzywą kalibracyjną dla Cd oraz Zn.

Tab. 4.2 Granice detekcji (LoD) dla Zn i Cd w funkcji przepływu i apertur katody.

Natężenie przepływu [ml/min]	LoD [mg/l] dla danych apertur katody			
	1,0 mm		1,5 mm	
	Cd	Zn	Cd	Zn
1	0,14	0,42	<u>0,053</u>	<u>0,14</u>
2	0,094	0,30	0,16	0,25
3	0,073	0,25	0,097	0,26
4	0,069	0,16	<u>0,053</u>	0,22

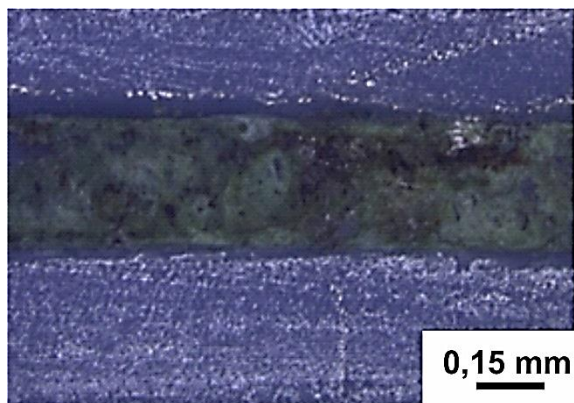


Rys. 4.8. Krzywa kalibracyjna dla Zn oraz Cd [40].

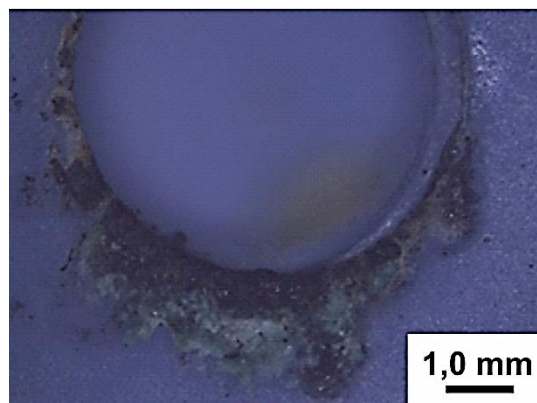
Wykrywalność Zn była słabsza niż Cd, ponieważ linię analityczną tego pierwiastka zaburzało pasmo molekularne NO. Dlatego odchylenie standardowe tła w pobliżu linii emisji atomowej Zn było gorsze. Jej wyższe wartości uzyskiwane w tych warunkach spowodowało pogorszenie LoD dla Zn.

W widmie emisyjnym zaobserwowano pasma molekularne OH (A-X) dla układów zasilanych prądem stałym i zmiennym, co wynikało z dysocjacji pary wodnej. Na podstawie tych widm emisyjnych określono temperaturę rotacyjną plazmy (T_{rot}) [20]. Wykorzystano do tego oprogramowanie Lifbase 2. W tym przypadku porównano empiryczne widmo emisyjne cząsteczek OH z symulowanymi przez program widmami. W przypadku wyładowania stałoprądowego wyznaczono, że największa wartość korelacji ($R = 0,93$) pomiędzy widmami wystąpiła dla $T_{rot} = 3000$ K. Dla wyładowania zasilanego prądem stałym wartość T_{rot} została ustalona na 4500 K z współczynnikiem korelacji $R = 0,91$.

Na rys. 4.9 przedstawiono przekrój poprzeczny przez układ katody, który pokazuje zanieczyszczenie kanału cząstkami stałymi. Na rys. 4.10 przedstawiono nadtopianie się apertury układu katody, której jeden z brzegów był bardziej nadtopiony, co było prawdopodobnie związane z kierunkiem przepływu elektrolitu.

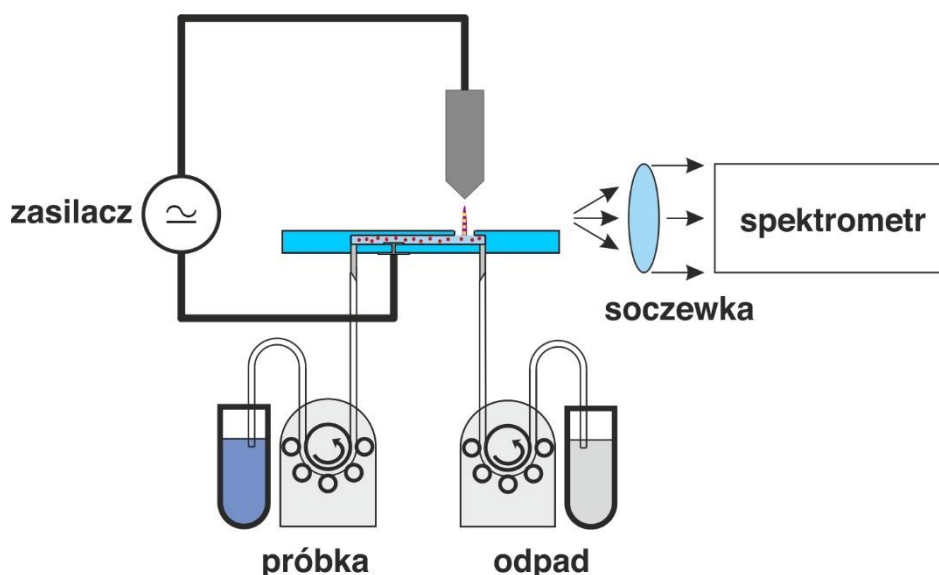


Rys. 4.9. Przykład zanieczyszczenia toru optycznego.



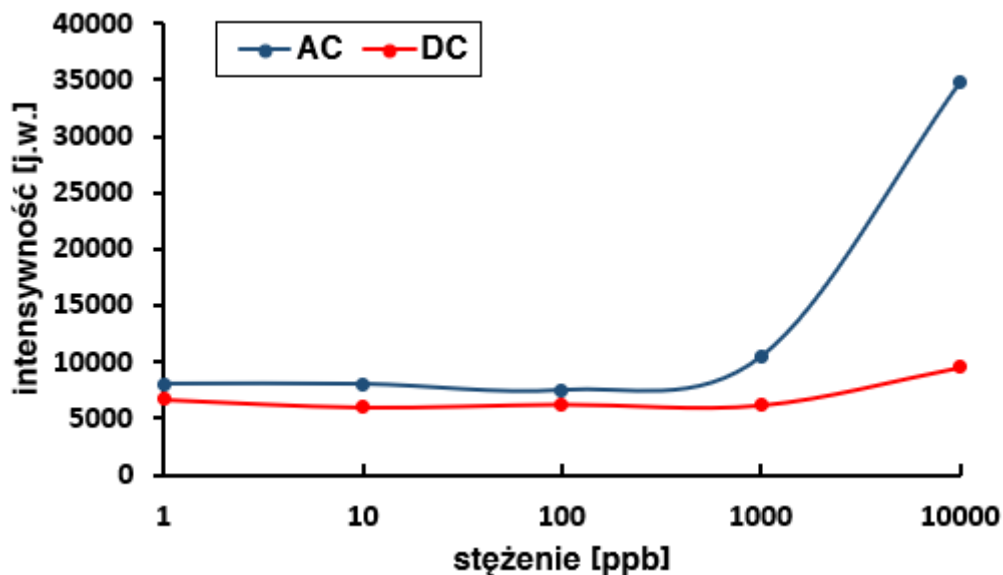
Rys. 4.10. Przykład nadtopienia apertury układu wyładowczego.

Wykonano również charakteryzację porównawczą zasilania samego układu anody z wykorzystaniem pręta wolframowego o średnicy 5 mm i zakończeniu stożkowym o kącie 45° (anoda typu trzeciego). Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rys. 4.11. Parametry przepływowe układu to pompowanie i odpompowanie równe 1 ml/min. Układ wyładowczy nie był wspomagany gazem osłonowym. Czas akwizycji dla pomiarów optycznych wynosił 0,5 s przy liczbie próbek 10. Napięcie szczytowe zasilające wyładowanie zmiennoprądowe wynosiło 10 kV, a prąd skuteczny 10 mA. Z kolei zasilanie stałoprądowe miało parametry 4 kV oraz 4 mA. Czas wyładowania był uzależniony od subiektywnej oceny końca odparowania próbki.



Rys. 4.11. Schemat układu pomiarowego dla układu z jedną elektrodą ciekłą i prętą wolframowym.

Do charakteryzacji układu użyto próbek sodu w stężeniach 1, 10, 100, 1000, 10000 ppb roztworzonego w 0,1 mola/dm³ HNO₃. Wynik charakteryzacji układu przedstawiono na rys. 4.12.



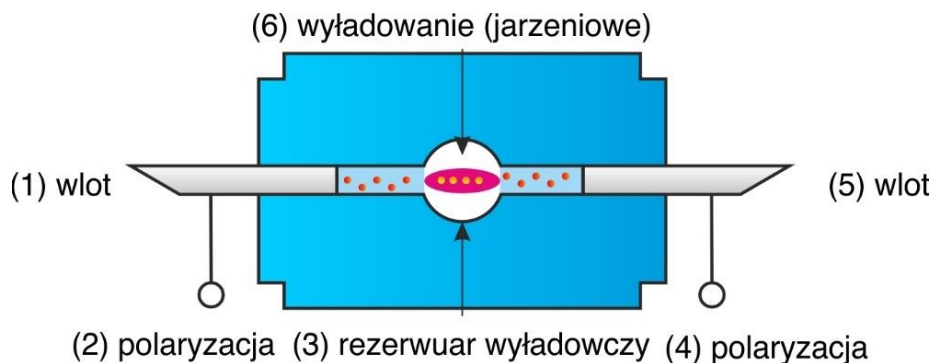
Rys. 4.12. Charakteryzacja odpowiedzi układu z jedną elektrodą ciekłą dla sodu i anodą typu trzeciego (Na).

Dla przedstawionego powyżej układu nie wyznaczono zakresu liniowości ze względu na dość intensywne linie emisyjne dla stężeń z zakresie od 1 do 1000 ppb. Dla 10000 ppb zmiana wartości intensywności była dość znacząca, jednak zebrane dane nie pozwoliły na wyznaczenie liniowej zależności pomiędzy stężeniami a otrzymanymi wynikami intensywności. Stąd nie wyznaczano LoD dla sodu.

4.3 Układ z dwiema elektrodami ciekłymi

4.3.1 Projekt i technologia układu – wersja 1

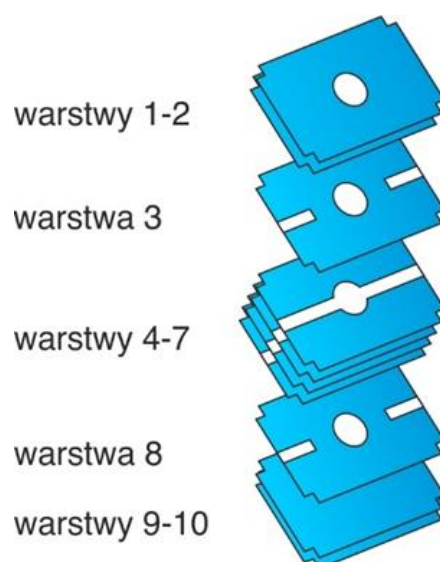
Zasada działania układu z dwiema elektrodami ciekłymi bazuje na wyładowaniu między dwiema nacierającymi na siebie nawzajem cieczami, pomiędzy którymi następuje wyładowanie. Zaletą takiego rozwiązania jest ochrona elektrod wyładowczych, dzięki czemu miała zostać zwiększona żywotność układów. Koncepcję takiego układu przedstawiono na rys. 4.13, na którym wyszczególniono rezerwuar wyładowczy. Układy wykonano z trzema różnymi rozmiarami rezerwuaru: 1 mm, 2 mm oraz 3 mm. Zasada działania opierała się na polaryzacji wpływających elektrolitów poprzez igły wklejone do układu.



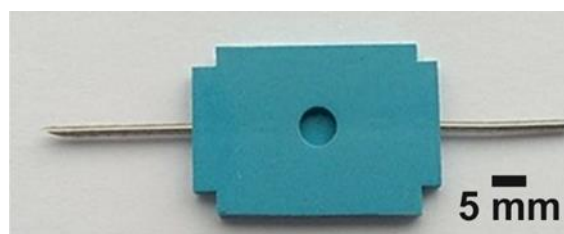
Rys. 4.13. Zasada działania układu z dwiema ciekłymi elektrodami nr 1.

Struktury ceramiczne zostały wykonane w standardowym procesie LTCC (rys. 3.3). Wzory w surowych arkuszach ceramiki DuPont 951 PX (grubość 254 μm) zostały wycięte laserem (ProtoLaser U, Nd:YAG 355 nm). W układzie nie wykonano żadnych metalizacji. Proces laminacji został zmodyfikowany, aby zapobiec zapadnięciu się kanałów mikroprzepływowych. W tym przypadku ciśnienie zostało zmniejszone z 20 MPa do 5 MPa. Czas laminacji wynosił 10 min w temperaturze 70 °C.

Kolejne warstwy układu przedstawiono na rys. 4.14. Na warstwie 1 i 2 jest umieszczona apertura wyładowcza układu. Warstwy 3 i 8 mają kanały odpowiedzialne za spozycjonowanie igły podczas montażu w konkretnym położeniu. Warstwy 4-7 zawierają komorę wyładowczą oraz kanały mikrofluidyczne. Układ jest zamknięty dwiema warstwami ceramiki (warstwa 9-10) Gotowy chip ceramiczny po wszystkich procesach przedstawiono rys. 4.15.



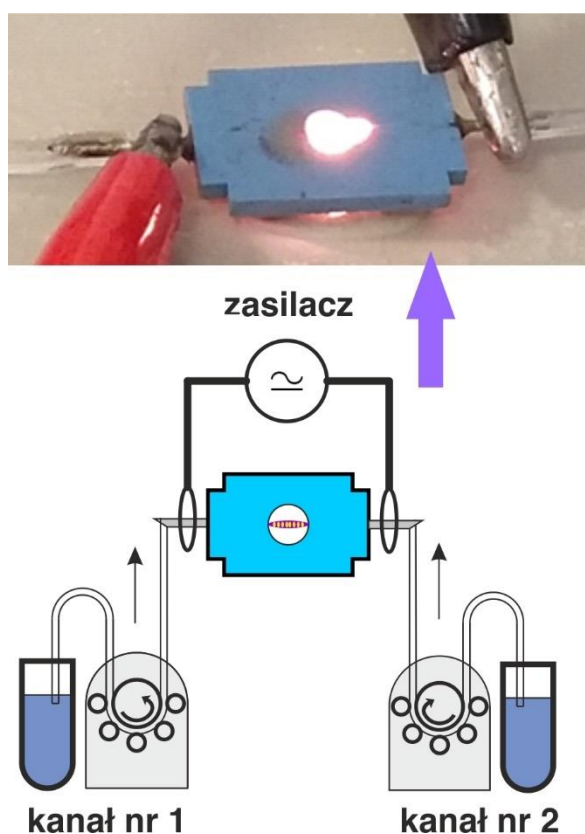
Rys. 4.14. Kolejne warstwy ceramiki układu z dwiema elektrodami ciekłymi nr 1.



Rys. 4.15. Wykonany układ ceramiczny z dwiema elektrodami ciekłymi nr 1.

4.3.2 Charakteryzacja układu – wersja 1

Do zasilania układu użyto zasilacza wysokonapięciowego firmy Dora Laboratory. Zasilacz ten ustawiono na 10 kV, częstotliwość sygnału nośnego 40 kHz. Na podstawie danych producenta, oszacowano że natężenie prądu, który zasiliał wyładowanie wynosiło w szczytowym punkcie 500 mA. Wyładowanie łukowe powstałe w trakcie eksperymentu między dwiema elektrodami przedstawiono na rys. 4.16. Główną wadą tego typu wyładowań jest temperatura znacznie wyższa niż dla wyładowania jarzeniowego. Ponadto jest ono mniej kontrolowalne. Dodatkowo elektrony opuszczają ciekłą elektrodę przez emisję cieplną, co sprawia, że intensywność emisji pierwiastków wzbudzonych jest mniejsza.

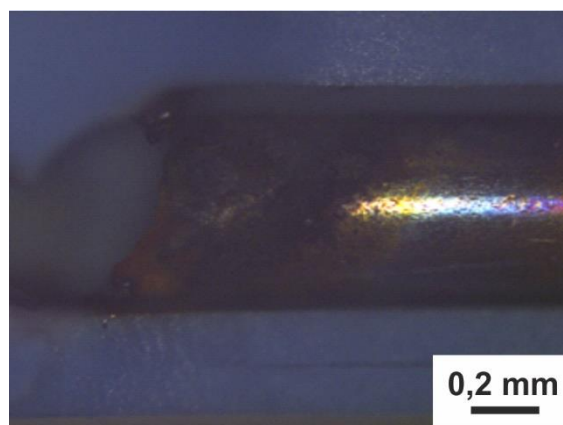


Rys. 4.16. Schemat pomiarowy układu z dwiema elektrodami ciekłymi nr 1.

Głównym problemem przedstawionego rozwiązania jest łatwość zwarcia katody i anody przez zetknięcie się płynnych elektrod. Drugim problemem jest powstawanie wyładowania wewnątrz cieczy, ponieważ roztwory wodne (H_2O) mają duże tłumienie promieniowania w obszarze UV, przez co niemożliwe jest wykrycie niektórych pierwiastków, jak Ag, Cd, Cu, Zn. Ponadto, ze względu na pracę mikrogeneratorów w at-

mosferze otoczenia, następuje wnikanie N_2 z powietrza do plazmy. Ze względu na te warunki pracy w widmie UV występują intensywne pasma wzbudzonych cząsteczek plazmy, które mogą nakładać się na najbardziej czułe linie rezonansowe niektórych pierwiastków, znajdujące się przeważnie w tym samym zakresie spektralnym.

Zaletą tej konstrukcji jest znaczne zmniejszenie zużycia analitów (zmniejszenie przepływu z 1 ml/min do 0,01 ml/min w porównaniu do generatorów z jedną elektrodą ciekłą, patrz rozdział 4.2). Efekty wpływu silnego pola magnetycznego powstałego w wyniku przepływu prądu elektrycznego przedstawiono na przekroju poprzecznym na rys. 4.17. Na rysunku tym widoczny jest wytrawiony koniec igły oraz zabarwienie stali pokrytej tlenkami, świadczące o nagrzewaniu się końca igły w trakcie pracy układu.



Rys. 4.17. Przekrój poprzeczny chipu nr 1 – widoczna korozja elektrolityczna na igle.

Układ LTCC z rezerwuarem o średnicy 3 mm po eksperymencie z wyładowaniem łukowym przedstawiono na rys. 4.18. Układ pękł prawdopodobnie w wyniku dużego gradientu temperatury. Dodatkowo widoczne jest wytrącenie szkła (biały nalot na krawędziach rezerwuaru).

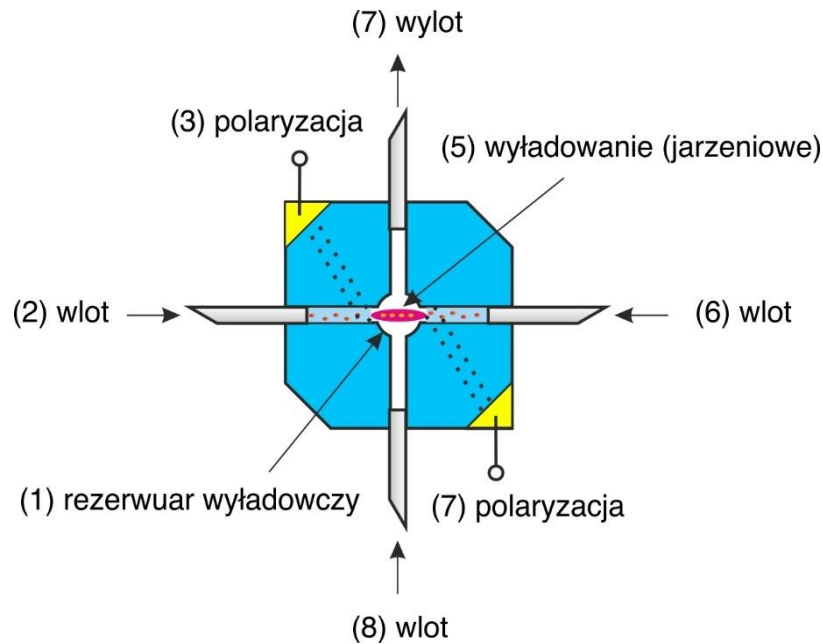


Rys. 4.18. Pęknięcie układu ceramicznego na dwie części.

Zweryfikowano eksperymentalnie możliwość uruchomienia układów z rezerwuarami o średnicy 1 mm oraz 2 mm. Przy pierwszej średnicy nie było możliwe wygenerowanie plazmy nawet dla bardzo małych przepływów (poniżej 0,01 ml/min), ponieważ dochodziło do bardzo szybkiego zalewania rezerwuaru. Układ ze średnicą 2 mm generował plazmę dla przepływu 0,01 ml/min. Wyładowanie trwało około 30 s, co było ograniczone ryzykiem powstania łuku elektrycznego w wyniku znaczącego nagrzewania się igły.

4.3.3 Projekt i technologia układu – wersja 2

Konfiguracja elektrod uległa zmianie w tej wersji generatora w stosunku do wersji pierwszej. W projekcie dodano dwie elektrody polaryzujące wpływające elektrolity, aby nie zwiększać ryzyka elektrokorozji igieł. Dodatkowo strumień gazu ma przecinać rezerwuar wyładowczy, dzięki któremu można zapobiec zwarceniu dwóch cieczy. Zasada działania i istotne komponenty układu zostały przedstawione na rys. 4.19.

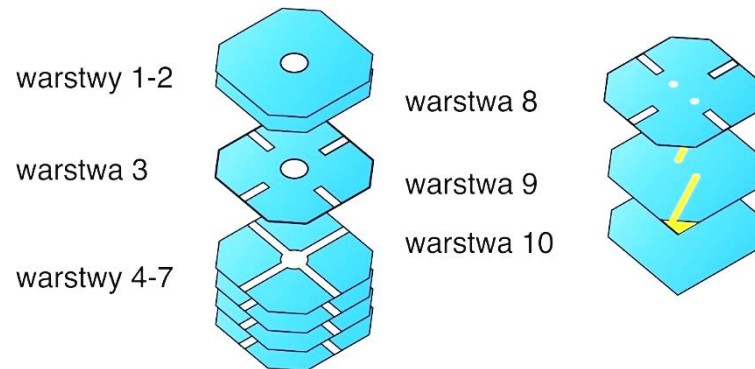


Rys. 4.19. Zasada działania układu z dwiema elektrodami ciekłymi nr 2 i gazem wyładowczym.

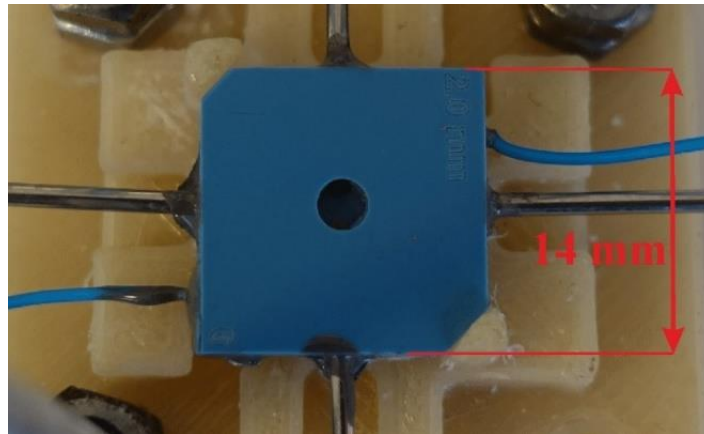
Do wytworzenia kolejnego typu mikrogeneratorów wykorzystano ten sam proces technologiczny LTCC (rys. 3.3) jak dla układu z dwiema elektrodami ciekłymi nr 1, który został wzbogacony o proces sitodruku.

Kolejne warstwy układu przedstawiono na rys. 4.20. Na warstwie 8 naniesiono elektrody platynowe (DuPont 9141), które pełniły rolę warstw czynnych. Na warstwie nr 9 naniesiono metalizacje z użyciem pasty złotej DuPont 5742, które służyły jako elektrody kontaktowe. Pomiędzy warstwą 8 a 9 znajdowały się cztery otwory przelotowe o średnicy 200 μm metalizowane z użyciem złotej pasty DuPont 5738R. W procesie sitodruku wykorzystano sita o gęstości siatki 325M. Dodatkowo na warstwie 3 oraz 8 znajdują się kanały pozycjonujące igły tak, jak w przypadku poprzedniego układu. Warstwy 4-7 to rezerwuar wyładowczy wraz z kanałami mikrofluidycznymi. Na wierzchnich warstwach układu 1-2 znajduje się apertura

wyładowcza. Układy w tej wersji wytworzono z aperturami o średnicy 2 mm oraz 3 mm. Wykonany układ po wszystkich procesach technologicznych przedstawiono na rys. 4.21.



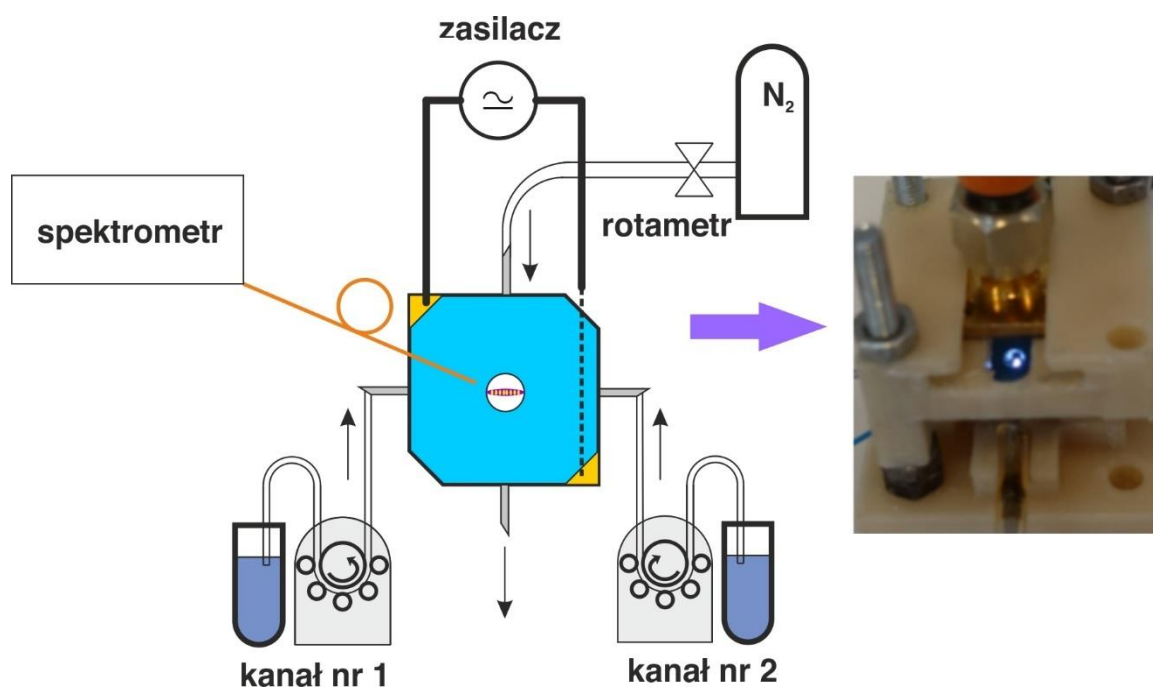
Rys. 4.20. Kolejne warstwy ceramiki układu z dwiema elektrodami ciekłymi nr 2.



Rys. 4.21. Mikrogenerator plazmy z dwiema elektrodami ciekłymi wersja 2.

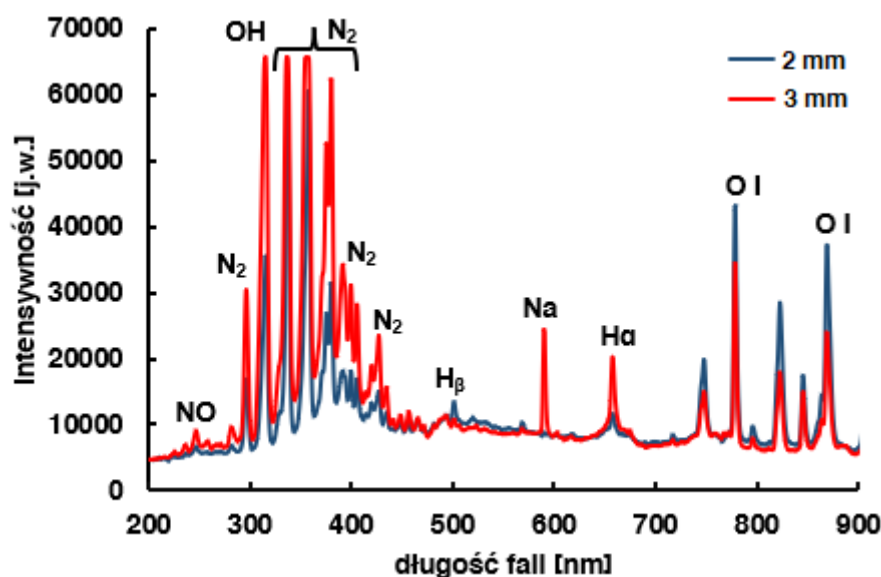
4.3.4 Charakteryzacja układu – wersja 2

Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 4.22. W celu pozycjonowania generatora we właściwej pozycji, wydrukowano polimerową obudowę, która umożliwiała montaż gniazda SMA. Dzięki projektowi obudowy można było spozycjonować złącze na światłowód tak, aby obserwować dokładnie obszar wyładowania.



Rys. 4.22. Schemat pomiarowy układu LTCC z dwiema elektrodami i strugą powietrza.

Układy były zasilane prądem przemiennym o napięciu 10 kV (Dora Laboratory) z przepływającym przez komorę azotem, dla którego natężenie przepływu wyniosło 1 l/min. Analizowana próbka cieczy była roztworem 0,1 mola/dm³ HNO₃ zawierającym 10 ppm Rb. Dla badanego analitu zastosowano szybkość przepływu 0,01 ml/min na każdy kanał. Do rejestracji widm wykorzystano spektrometr StellarNet Silver-Nova 25. Układy z aperturą 2 mm i 3 mm pracowały przez dwie godziny i nie stwierdzono żadnych uszkodzeń wewnątrz reaktora. Na rys. 4.23 przedstawiono widmo wyładowania zarejestrowane dla apertury 2 oraz 3 mm. W tab. 4.6 przedstawiono pierwiastki zidentyfikowane w trakcie wyładowań.



Rys. 4.23. Widmo zarejestrowane podczas eksperymentu dla apertury 2 oraz 3 mm.

Tab. 4.3. Zidentyfikowane pierwiastki podczas analizy układu z dwiema ciekłymi elektrodami

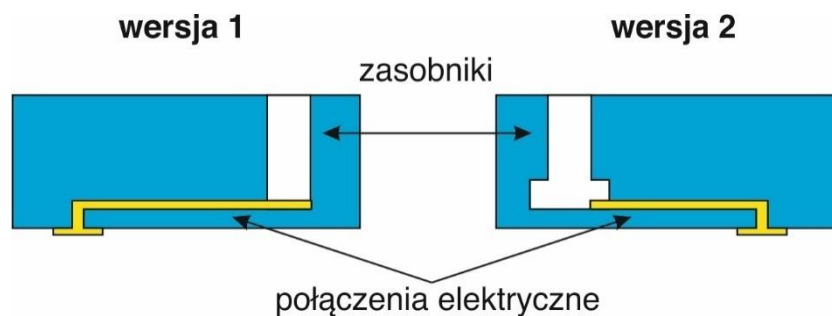
Długość fali [nm]	Atom/molekuła	Intensywność [j.w.]	
		Apertura: 2 mm	Apertura: 3 mm
247,0	NO	$6,08 \times 10^3$	$8,41 \times 10^3$
308,0	OH	$3,68 \times 10^4$	$6,45 \times 10^4$
380,2	N ₂	$3,12 \times 10^4$	$6,22 \times 10^4$
392,0	N ₂	$1,64 \times 10^4$	$3,33 \times 10^4$
502,0	H _β	$1,26 \times 10^4$	-
589,0	Na	-	$2,43 \times 10^4$
658,1	H _α	$1,05 \times 10^4$	$2,05 \times 10^4$
777,5	O I	$4,24 \times 10^4$	$3,42 \times 10^4$
868,0	O I	$2,27 \times 10^4$	$3,55 \times 10^4$

W związku z tym, że pomiary widm przeprowadzono za pomocą spektrometru StellarNet Silver-Nova 2, nie przeprowadzono analizy termicznej widma OH-X w celu determinacji temperatur oscylacyjnych. W trakcie wstępnych porównań widm zarejestrowanych oraz wygenerowanych przez program Lifbase zaobserwowano znacznie mniejszy współczynnik korelacji ze względu na mniejszą rozdzielczość pomiarową spektrometru.

4.4 Układ stacjonarny

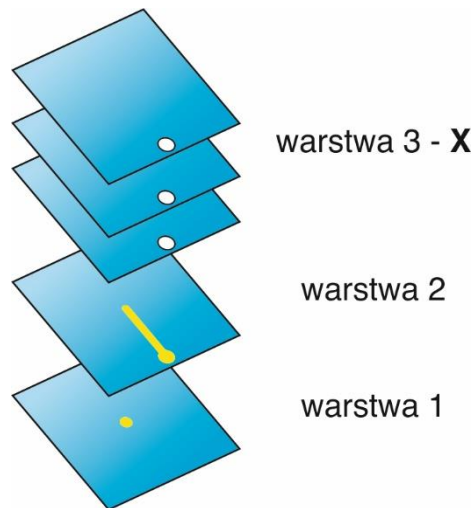
4.4.1 Projekt i technologia układu

Układ stacjonarny to najprostsza wersja chipu ceramicznego do generowania plazmy, ponieważ nie zawiera części mikrofluidycznej. W układzie tym chip ceramiczny zawiera jedynie rezerwuuar na badaną ciecz, która następnie w wyniku wyładowania jest odparowywana. Chipy wykonano w dwóch wariantach, których przekrój poprzeczny przedstawiono na rys. 4.24.



Rys. 4.24. Przekrój poprzeczny przez dwie wersje układu kroplowego [68].

Układy ceramiczne wykonano w standardowym procesie LTCC (rys. 3.3). Wzory poszczególnych warstw układu wycięto w surowych arkuszach ceramiki LTCC (DuPont 951 PX, grubość 254 μm) z użyciem lasera (ProtoLaser U, Nd:YAG 355 nm). We wstępnych badaniach przebadano dwa materiały elektrod: pastę platynową DuPont 9141 oraz złotą DuPont 5742. Wyniki oparte na natężeniu linii atomowej Hg (253,7 nm) wykazały, że wykorzystanie platyny jako materiału elektrod zwiększyło emisję tła, co spowodowało pogorszenie LoD. Widma uzyskane przy użyciu chipów z elektrodami złotymi charakteryzowały się mniejszą i bardziej stabilną emisją tła. Dlatego wybrano je do dalszych prac. Warstwy przewodzące wykonano metodą sitodruku (Aurel VS1520A). Kolejne warstwy układu przedstawiono na rys. 4.25. Na warstwie drugiej naniesiono elektrody złote jak i również na warstwie pierwszej wykorzystując do tego pastę DuPont 5742. Pomiędzy warstwą 1 i 2 znajdowały się dwie przelotki metalizowane pastą złotą (DuPont 5738R). Sitodruk warstw został wykonany przez sito o gęstości siatki 325M. Na warstwie 3 i wyżej znajdował się rezerwuuar wyładowczy, którego głębokość zależała od liczby warstw ceramiki.

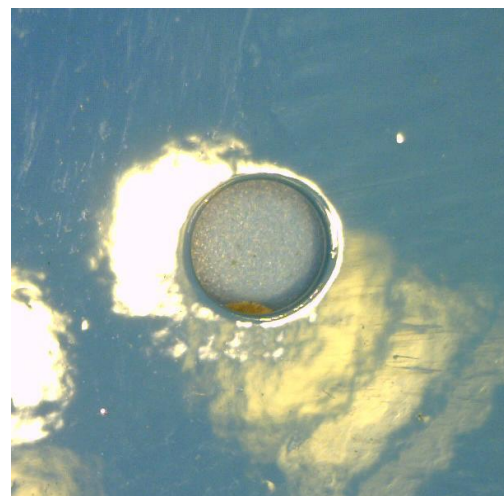


Rys. 4.25. Kolejne warstwy układu kropłowego [68].

Chipy ceramiczne po wszystkich procesach przedstawiono na rys. 4.26. Układy w wersji 2 nie były w stanie wygenerować plazmy w trakcie wyładowania jarzeniowego. Wersja 1 zapewniała stabilne wyładowanie, co oznaczało że ta konfiguracja elektrod ze złotymi metalizacjami została wybrana do dalszych badań.



(a)

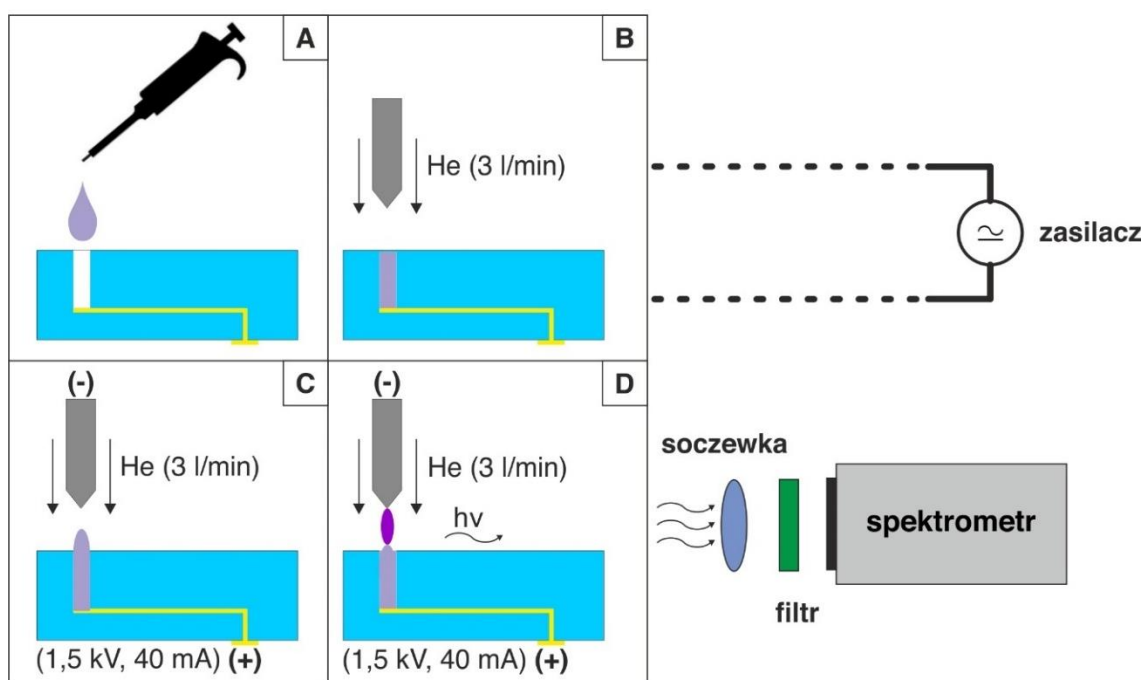


(b)

Rys. 4.26. Widok dwóch wersji układu od strony aplikacji próbki: (a) wersja 1 - elektroda w układzie bezpośrednim (b) wersja 2 - schowana elektroda [68].

4.4.2 Charakteryzacja układu

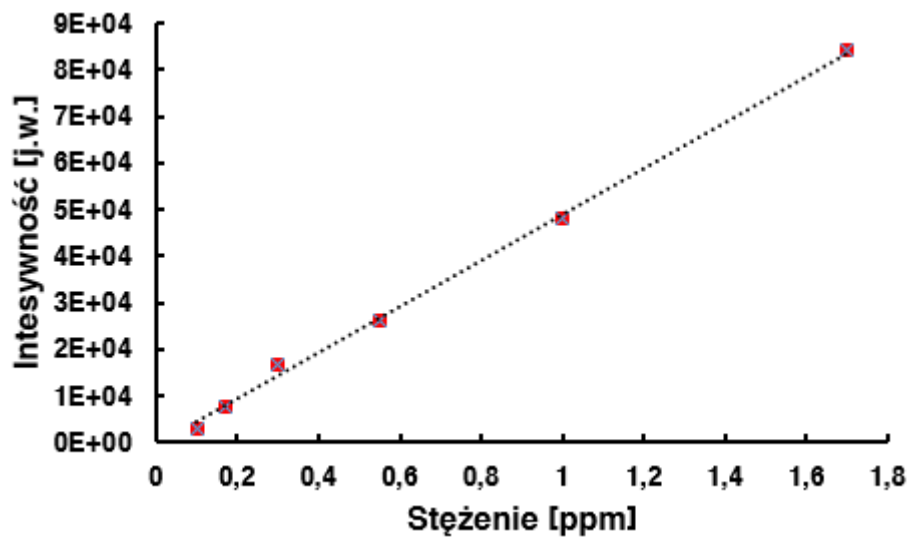
Charakteryzację układu kroplowego przeprowadzono dla wersji 1, dla której zbadano dwanaście wersji geometrycznych rezerwuaru. Możliwe kombinacje dotyczyły trzech różnych głębokości: 0,6, 1,0 i 2,0 mm oraz czterech średnic rezerwuaru: 0,5 mm, 1,0 mm, 1,5 mm i 3,0 mm. Wszystkie chipy o średnicy wgłębienia 0,5 mm i różnych głębokościach zostały zniszczone podczas inicjacji wyładowania. Mogło to być spowodowane zbyt dużą gęstością prądu na małej powierzchni elektrod. W wyładowaniach generowanych w układach wykorzystujących rezerwuary o średnicy 1,0 mm oraz głębokości 1,0 mm i 2,0 mm nie zaobserwowano linii emisyjnej dla rtęci (253,7 nm). Zjawisko to było powtarzalne, a jego pochodzenie nie jest jasne. Najlepsze wyniki uzyskano dla średnicy rezerwuaru 3,0 mm i głębokości 0,6 mm. Na rys. 4.27 przedstawiono procedurę uruchomienia pomiaru.



Rys. 4.27. Schemat uruchomieniowy układu: (A) aplikacja badanej próbki, (B) uruchomienie przepływu gazu osłonowego, (C) uruchomienie wysokiego napięcia, (D) rejestracja widma emitowanego przez plazmę.

Dla każdego układu zmierzono odpowiedź spektralną dla 6 stężeń Hg roztworzonego w 0,1 mol//dm³ HNO₃. Dla widma emisyjnego zarejestrowanego dla linii atomowej 253,7 nm i geometrii rezerwuaru 3 mm x 0,6 mm wyznaczono granicę

detekcji na poziomie 47 ppb. Odpowiedzi układu na różne stężenia Hg przedstawiono na rys. 4.28.



Rys. 4.28. Wartości intensywności zarejestrowane dla poszczególnych stężeń Hg [68].

4.5. Podsumowanie

W niniejszym rozdziale opisano konstrukcję kilku badanych przez autora układów generacji mikroplazmy, zastosowanych do detekcji obecności wybranych pierwiastków chemicznych. Dla układu FLA, gdzie katoda nie jest pokryta warstwą cieczy, dochodzi do jej bombardowania, w większości ciężkimi jonami, co znacząco zmniejsza czas życia układu. Dla układu FLC to ciekła katoda jest bombardowana w większości ciężkimi jonami. Mimo to czas życia anody typu 1 (grubowarstwowej) w układzie z jedną elektrodą ciekłą był krótki. Zastosowanie anody typu 2 znacznie poprawia czas życia układu. Wyładowania stałoprądowe są bardziej niszczące niż wyładowania zmiennoprądowe, ale wpływa to również na efektywność wzbudzenia analitu. Wpływ zasilania na odpowiedź układu przedstawiono na rys. 4.12, gdzie dla wyładowania stałoprądowego otrzymano większe wartości intensywności dla wszystkich stężeń niż dla wyładowania zmiennoprądowego. Układ z katodą ciekłą wykonany w technice LTCC, był stabilny w czasie tylko podczas pracy z anodami o bardzo dużym stosunku powierzchni do objętości (S/V) (anody typu 2 i 3), co pozwoliło wykazać zadowalającą niezawodność na poziomie dwóch godzin. Dla układu z jedną katodą ciekłą wyznaczono granice wykrywalności oraz krzywe kalibracyjne dla Cd, Na oraz Zn.

W układach z dwiema elektrodami ciekłymi, największym zagrożeniem jest duże ryzyko zwarcia elektrod przez ciecz. Dla wersji nr 1 układu z aperturą 1 mm nie było możliwe wygenerowanie plazmy między dwiema elektrodami ciekłymi. Układ z aperturą 3 mm uległ uszkodzeniu, prawdopodobnie w związku z dużym gradientem temperatury pomiędzy chipem a otoczeniem. Wersje układu nr 2 wykonano z aperturami 2 mm oraz 3 mm. Powietrze przecinające pod ciśnieniem środek wyładowania znacząco podwyższyło niezawodność układu z dwiema ciekłymi elektrodami. Dla tego układu, w którym plazma była generowana horyzontalnie, wykonano polimerową obudowę umożliwiającą montaż złącza SMA a następnie podłączenie światłowodu. Podczas eksperymentów nie zarejestrowano widma pierwiastkowego pochodzącego od analizowanych metali ciężkich a jedynie od składowych roztworu wodnego, w tym sodu traktowanego jako zanieczyszczenie próbki. Mimo to układy nr 2 z aperturami 2 mm oraz 3 mm wykazały się niezawodnością na poziomie dwóch godzin.

Układ kropłowy wstępnie zweryfikowano dla dwóch konstrukcji rezerwuaru. Dla układu z zagrzebaną wnęką wyładowczą generowanie plazmy było niemożliwe. Przetestowano 12 wariantów geometrycznych układu w wersji 1 i zarejestrowano obie-

cujące wyniki dla rtęci przy średnicy rezerwuaru 3,0 mm i głębokości 0,6 mm. Złote elektrody wciąż ulegały nieznacznemu trawieniu przez plazmę w związku z jej oddziaływaniem bezpośrednio na elektrodę po odparowaniu próbki. Układy kroplowe pozwalają na nieograniczoną ilość pomiarów przy zastosowaniu odpowiedniego czasu trwania wyładowania.

Zaprezentowane konstrukcje układów wykazują kolejne etapy prac badawczych, prowadzących do opracowania metodologii dozowania próbki, wyboru zasilania, stosowanych materiałów czy geometrii układu. Zdaniem autora najbardziej niezawodne oraz najprostsze technologicznie są struktury z dozowaniem kroplowym próbki. Struktury takie mają znaczącą przewagę nad układami przepływowymi w związku z brakiem konieczności stosowania układów wymuszających przepływ. Układy przepływowe wiążą się z ciągłą pracą układu, co w efekcie powoduje podgrzanie się układu i osiągnięcie bardzo wysokich wartości temperatury. Spadek efektywności zasilacza wysokiego napięcia w czasie powoduje zmniejszenie mocy dostarczonej do układu wyładowczego, co zmniejsza ilość odparowanej cieczy, a następnie skutkuje zwarcieniem z anodą. Układy z dwiema elektrodami cechują się dobrą niezawodnością, która jest spowodowana przepływem powietrza przez układ, dzięki czemu układ jest chłodzony. Wadą jest dodatkowy układ ciśnieniowy, który komplikuje układ wyładowczy.

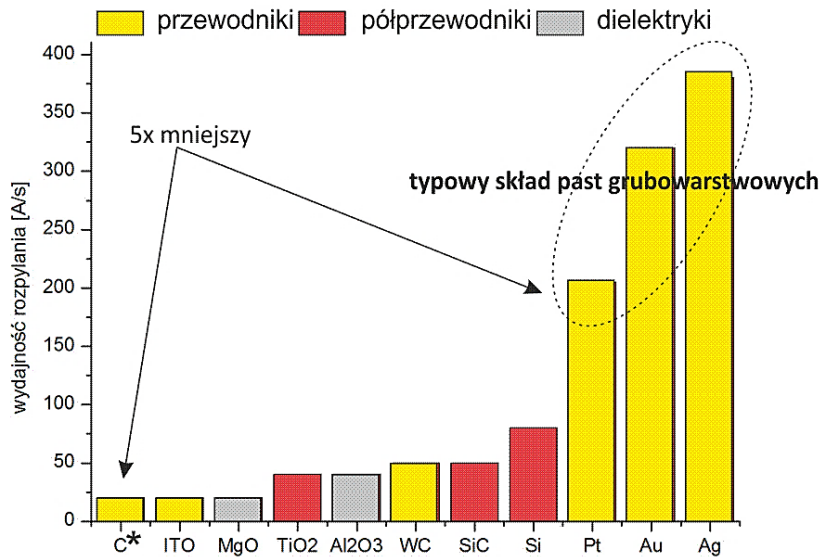
Uzyskane wyniki potwierdzają osiągnięcie pierwszego z postawionych celów pracy, tj. opracowano prostą konstrukcję ceramicznych układów kroplowych, które w połączeniu z objętościową przeciwelektrodą i odpowiednim czasem wyładowania wykazują założoną niezawodność układu.

Rozdział 5

Wpływ materiałów na czas życia elektrod

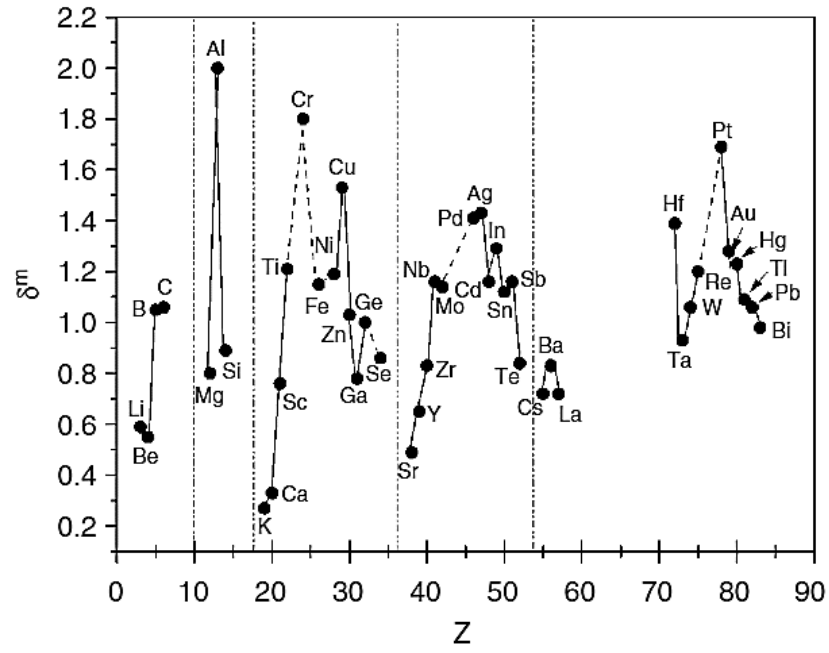
5.1 Wstęp

Jednym z istotnych zagadnień związanych z budową urządzeń lub komponentów, które mają bezpośredni kontakt z plazmą, są użyte materiały, wpływające na czas życia tego typu układów. Spowodowane jest to m. in. oddziaływaniem wysokiej temperatury i/lub bombardowaniem materiałów przez przyspieszone oraz zjonizowane molekuly. Praca wyjścia materiału charakteryzują energię potrzebną do uwolnienia elektronu z powierzchni materiału. Największy wpływ na trwałość danej warstwy pod działaniem plazmy ma wydajność rozpylania materiału, która jest powiązana z pracą wyjścia danego materiału. Zagadnienie trwałości warstw pod oddziaływaniem plazmy zostało szeroko opisane przy wytwarzaniu paneli plazmowych (ang. Plasma Display Panel, PDP), a częściowo także emiterów elektronów. W wyświetlaczach plazmowych proponowane jest zastosowanie warstw dielektrycznych, jak warstwy CeO_2 , La_2O_3 i MgO [69]. Na ich niezawodność mają wpływ takie czynniki jak rozpylanie, utlenianie i pęknięcia. Z tego powodu cienka warstwa MgO jest powszechnie stosowana jako warstwa dielektryczna na elektrodach ITO w komercyjnych zastosowaniach PDP [70]. Dodatkowo opracowano także materiały bazujące na tlenkach strontu i wapnia, które cechują się zwiększoną odpornością na oddziaływanie plazmy [71]. W rzeczywistości istnieje ogromny problem z rozwojem materiału odpornego na działanie plazmy o małym współczynniku powierzchni do objętości (S/V). W literaturze przedstawione są również przypadki wykorzystania powłoki diamentowej lub diamentopodobnej czy nanorurek węglowych jako materiałów na elektrody, które mają większe współczynniki emisji polowej [72]. Korelując dane dotyczące wydajności rozpylania i współczynnika emisji wtórnej elektronów (δ^m) można dokonać wstępnej selekcji potencjalnych materiałów na elektrody. Wydajność rozpylania wybranych materiałów przedstawiono na rys. 5.1.

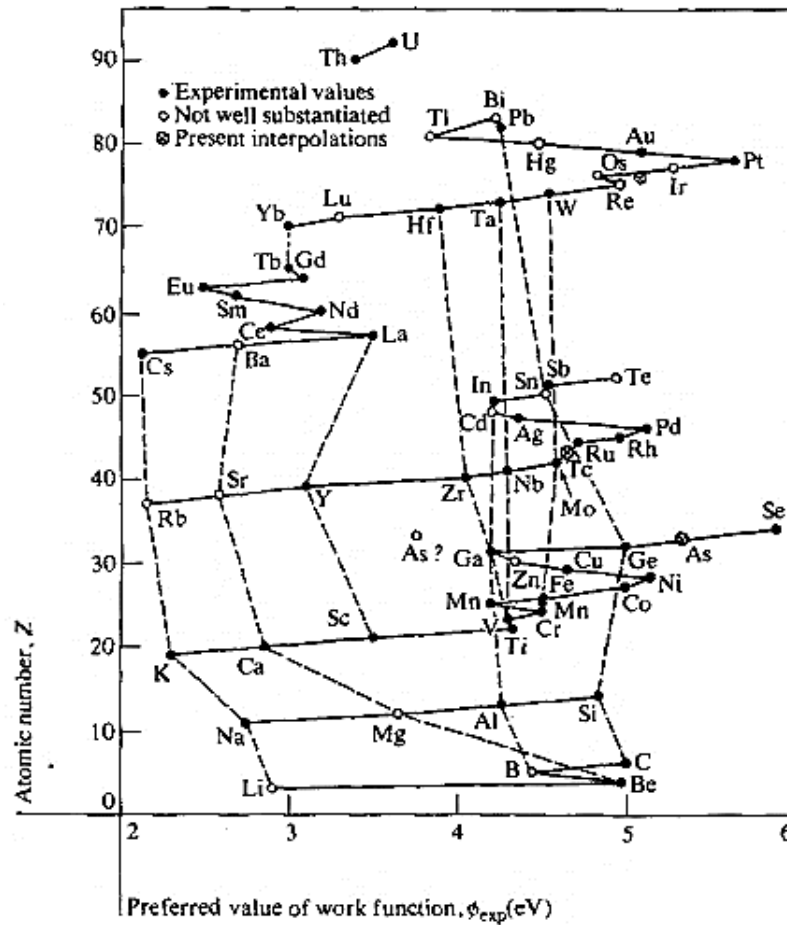


Rys. 5.1. Wydajność rozpylania różnych materiałów [73].

Z rys. 5.1 wynika, że wydajności rozpylania typowych materiałów grubowarstwowych są znacznie większe niż Si czy C. Pierwiastki takie, jak Ag, Pd czy PdAg muszą zostać wykluczone, ponieważ mają tendencję do elektromigracji. Wzbudzenie warstw srebra zaobserwowano również w generatorze mikroplazmy wykonanym w technice LTCC w pracy [63]. Dla materiałów dielektrycznych i półprzewodników będzie to dodatkowa warstwa podwyższająca wartości napięcia zasilania generatora plazmy. Praca układów przy zasilaniu napięciem zmiennym skutkuje przede wszystkim mniejszą energią wyładowania, która może być przeznaczona na wzbudzenie pierwiastków. W trakcie wstępnych eksperymentów zaobserwowano, że materiały trudnotopliwe, jak np. wolfram nie nadają się do wyładowań zasilanych prądem stałym w powietrzu. Spowodowane jest to wytwarzaniem się na ich powierzchni tlenku, który powoduje, że wyładowanie jest niestabilne w czasie. Wybór materiałów jest zatem podyktowany nie tylko oczekiwanymi parametrami odporności na rozpylanie, ale również zakładanym sposobem zasilania układu i atmosfery pracy. Wartość δ^m w funkcji liczby atomowej i wydajność rozpylania różnych materiałów, niektórych z nich stosowanych również w technologii grubowarstwowej, przedstawiono odpowiednio na rys. 5.2 oraz 5.3. Na podstawie przedstawionych krzywych oraz danych literaturowych jako materiał do wykonania elektrod generatorów plazmy, można wybrać takie materiały jak Al, Au, Cu, Cr, Hf, ITO, MgO, TiO₂, Pd lub Pt.



Rys. 5.2. Współczynnik emisji elektronów wtórnych δ^m w funkcji liczby atomowej (Z) [74].



Rys. 5.3. Wartość pracy wyjścia w zależności od liczby atomowej (Z) [75].

5.2 Warstwy grube – analiza wytrzymałości warstw w obecności plazmy

Typowe pasty rezystorowe lub przewodzące bazują na ziarnach materiału przewodzącego i szkła oraz nośniku organicznym stanowiącym środek wiążący. Nośnik organiczny jest bardzo ważny w procesie sitodruku, ponieważ nadaje odpowiednią lepkość aplikowanego materiału. Dodatkowo nośnik organiczny zapewnia początkową przyczepność naniesionej warstwy do podłoża po wysuszeniu warstwy. Szkło użyte w mieszance pasty ma istotny wpływ na technologię, ponieważ w procesie mięknięcia szkła, materiał ten powoduje przyleganie ziaren przewodzących do podłoża oraz ułatwia utworzenie się kontaktów między ziarnami przewodzącymi. Przyczepność zależy również od stosunku materiału funkcjonalnego do szkła w zastosowanym materiale. W ramach prac eksperymentalnych, realizowanych w ramach niniejszej rozprawy, skupiono się na wykonaniu elektrod w technologii grubowarstwowej, która jest kompatybilna z technologią wykonywania chipów wielowarstwowych.

Na rys. 5.5 przedstawiono efekt niedopasowania skurczu materiałów (Au i Pt) podczas procesu współwypalania warstw. Na rys. 5.4 widoczna jest elektromigracja srebra (cztery przelotki Ag) do warstwy kontaktowej wykonanej z PdAg.



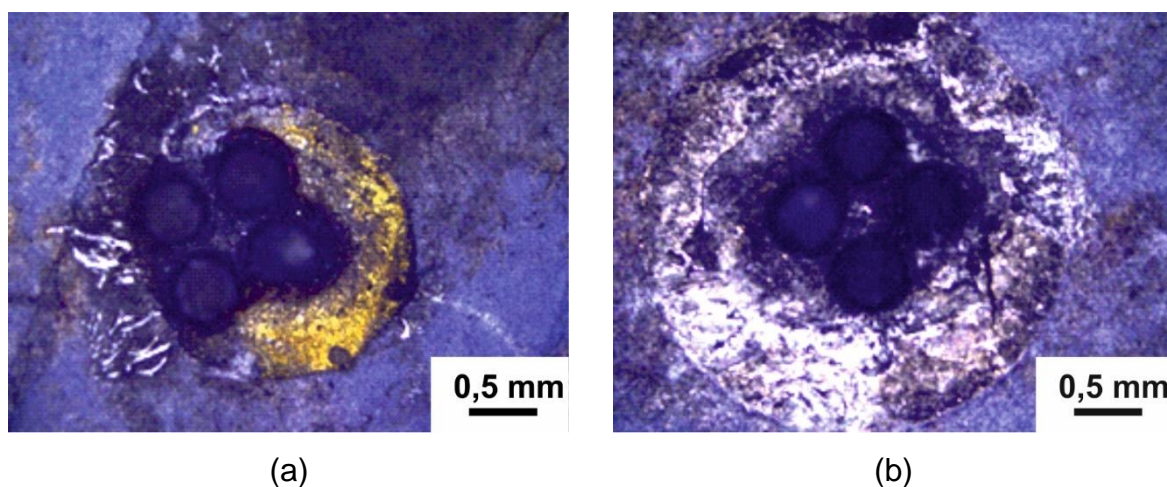
Rys. 5.4. Elektromigracja przelotek Ag do warstwy elektrody kontaktowej PdAg.



Rys. 5.5. Niedopasowanie „skurczu” materiałów przelotek Au oraz elektrody Pt.

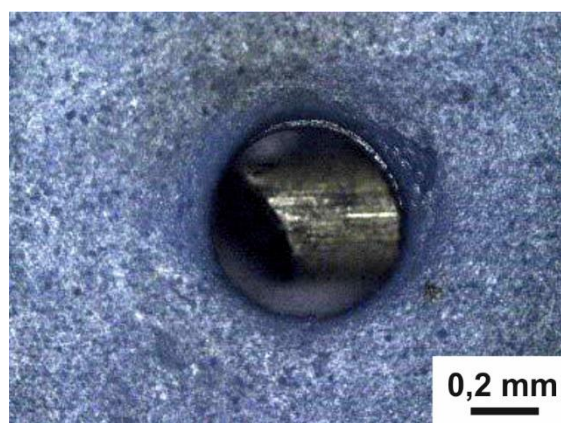
Na rys. 5.6a oraz 5.6b przedstawione są odpowiednio wytrawienia złotej elektrody oraz platynowej. Kierunek niszczenia elektrod postępował w kierunku przepływu prądu elektrycznego, tj. na rysunkach są widoczne niestrawione obszary elektrod wokół otworów przelotowych z wyraźnymi zagłębieniami w metalizacji otworów. Czas

oddziaływania plazmy na przedstawione elektrody wynosił około godziny dla zasilania stałoprądowego i napięcia około 1500 V.



Rys. 5.6. Wytrawienie elektrody (a) Au i przelotek Au, (b) Pt i przelotek Ag.

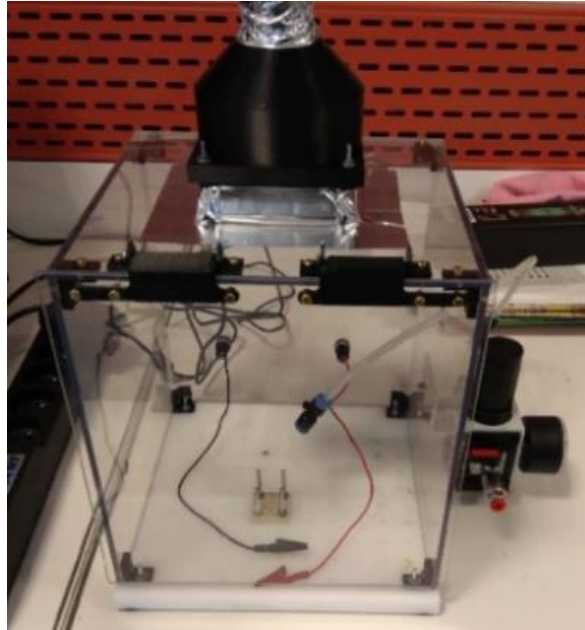
Na rys. 5.7 przedstawiono anodę wolframową zagrzebaną w strukturze ceramicznej, która została wykonana w trakcie prac nad układem z jedną elektrodą ciekłą (patrz rozdział 4.2). Przedstawiona elektroda po godzinie czasu pracy nie wykazywała zniszczeń, co sugeruje że być może należy rozważyć budowę tego typu układów z masywnymi materiałami w postaci objętościowej zamiast warstwowej.



Rys. 5.7. Anoda wolframowa po około 1 godzinie działania [40].

Głównym założeniem projektowanych układów testowych było umożliwienie badania różnych materiałów, z których miały być wykonane elektrody. Aby ograniczyć zużycie past specjalnie przygotowanych do tego celu założono, że do eksperymentów wystarczy ich naniesienie tylko w miejscu, gdzie będzie generowane wyładowanie. Podłączenie zasilania do testowanej elektrody miało być możliwe dzięki dodatkowej

warstwie pasty przewodzącej tworzącej elektrodę kontaktową. Na potrzeby eksperymentu wykonano komorę pomiarową (rys. 5.8), której podstawowym zadaniem było zabezpieczenie eksperymentatora przed działaniem plazmy oraz dodatkowo tłoczenie i odciąganie gazów wyladowczych. Eksperymenty przedstawione w rozdziale 4 oraz 5 zostały przeprowadzone na poniższym stanowisku.



Rys. 5.8. Stanowisko pomiarowe z możliwością kontroli atmosfery.

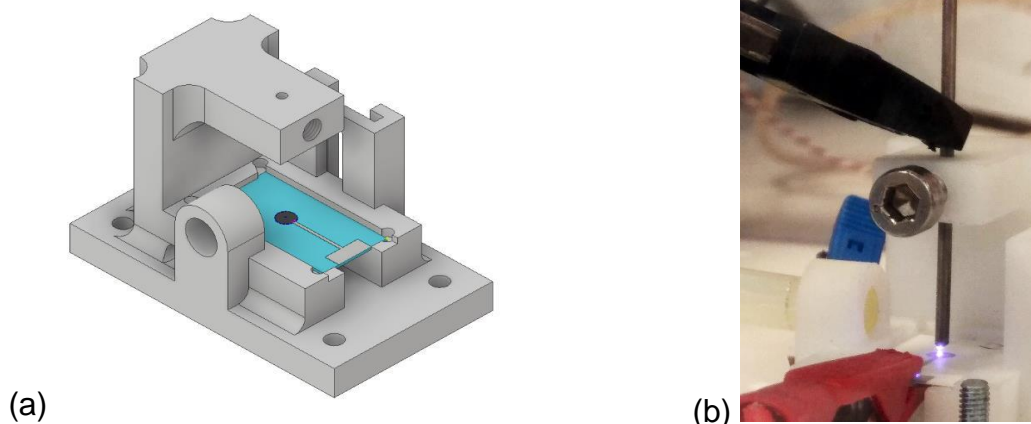
5.3 Warstwy grube - materiały komercyjne

5.3.1 Wstęp

W eksperymentach testowano wytrzymałość warstw na podłożach z LTCC (DuPont 951 PX) i 96% Al₂O₃ (Ceramtec Rubalit 708 S). Zbadano odporność na działanie plazmy takich materiałów grubowarstwowych dostępnych komercyjnie jak:

- Platyna: DuPont 9141,
- Złoto: Heraeus LPA 118-63,
- Materiał rezystywny: DuPont 4311 (10 Ω/□),
- Materiał rezystywny: DuPont 2041 (10 kΩ/□),
- Materiał przewodzący: OCSiAl CNT INK.

Są to typowe pasty używane w procesie tzw. post firingu warstw grubych nano-szonych najczęściej metodą sitodruku, oprócz tuszu OCSiAl. Do zapewnienia powtarzalności warunków testowych wytworzonych warstw zaprojektowano stanowisko umożliwiające powtarzalne umieszczenie badanej próbki względem przeciwelektrody. Widok stanowiska oraz stanowisko podczas wyładowania przedstawiono odpowiednio na rys. 5.9a oraz 5.9b. Obudowa (rys. 5.9) została wykonana na drukarce FormLabs Form 2. W obudowie wykonano wnękę, która umożliwia umieszczenie czujnika temperatury Pt1000 pod badaną próbką. Zmierzona rezystancja czujnika temperatury dla wszystkich wyładowań zawierała się w zakresie od ok. 1,10 do 1,23 kΩ. Zakres rezystancji wskazywał, że temperatura spodu podłoża nie przekroczyła 60°C.

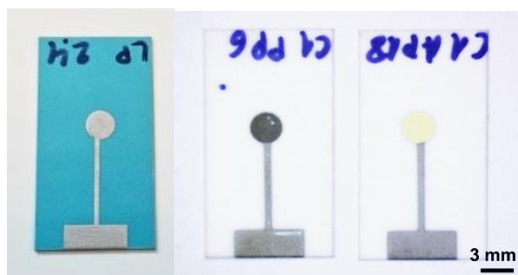


Rys. 5.9. Stanowisko pomiarowe do wyznaczania odporności warstw grubych na działanie plazmy: (a) projekt, (b) w trakcie działania [76].

Poniżej przedstawiono wykaz próbek użytych do testów materiałów komercyjnych wraz z zakodowanymi oznaczeniami próbek dla uproszczenia opisów w prezentacji graficznej wyników:

- L1P, 1 warstwa Pt na LTCC,
- L2P, 2 warstwy Pt na LTCC,
- C1P, 1 warstwa Pt na Al_2O_3 ,
- C2P, 2 warstwy Pt na Al_2O_3 ,
- C3P, 3 warstwy Pt na Al_2O_3 ,
- C1A1, 1 warstwa Au na Al_2O_3 ,
- C2A, 2 warstwy Au na Al_2O_3 ,
- C1A1P, 1 warstwa Au nadrukowana na 1 warstwie Pt na Al_2O_3 ,
- D20.1, 1 warstwa rezystywna DuPont 2041 na Al_2O_3 ,
- D20.2, 2 warstwy rezystywna DuPont 2041 na Al_2O_3 ,
- D20.3, 3 warstwy rezystywna DuPont 2041 na Al_2O_3 ,
- D41.1, 1 warstwa rezystywna DuPont 4311 na Al_2O_3 ,
- D41.2, 2 warstwy rezystywna DuPont 4311 na Al_2O_3 ,
- D41.3, 3 warstwy rezystywna DuPont 4311 na Al_2O_3 ,
- OC1, tusz na bazie nanorurek firmy OCSiAl naniesiony na LTCC,
- Cu.R, elektroda Cu-18 μm na laminacie Rogers,
- Cu.FR4, elektroda Cu-18 μm na laminacie FR-4,
- ITO.1, warstwa tlenku cynowindowego o grubości 100 nm na szkło.

Na rys. 5.10 przedstawiono wybrane próbki na podłożu LTCC oraz Al_2O_3 . Oprócz elektrod poddanych eksperymentom widoczna jest ścieżka oraz pole kontaktowe wykonane z pasty platynowej (DuPont 9141), które zostały wypalone we wcześniejszym procesie termicznym, bez naniesionych elektrod testowych.

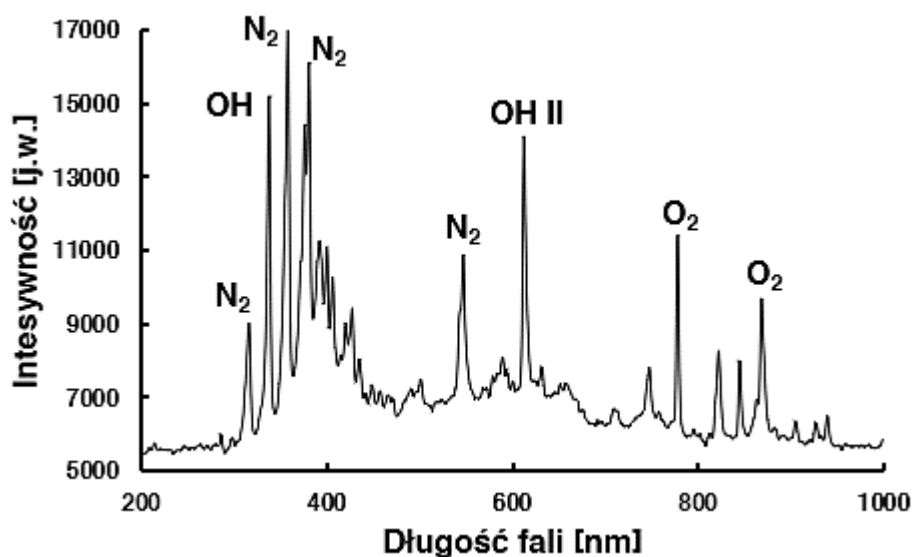


Rys. 5.10. Próbki wykonane na potrzeby eksperymentów z pastami komercyjnymi.

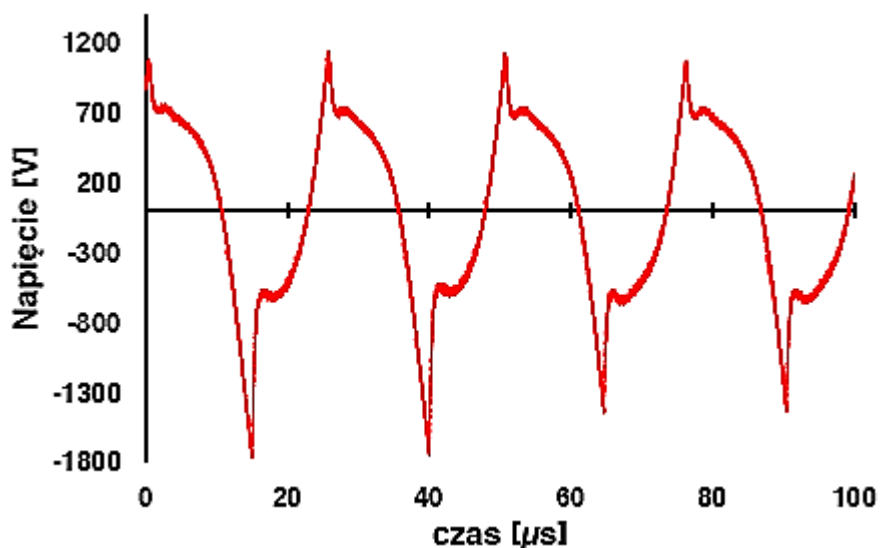
Od lewej: LP1, C1P1, C1A1P [76].

5.3.2 Wyniki

Odległość między badanym materiałem a przeciwelektrodą wynosiła 1 mm. Na rys. 5.11 przedstawiono widmo wyładowania gazu otaczającego stanowisko, które zarejestrowano z użyciem spektrometru StellarNet Silver-Nova. Do zasilania układu użyto zasilacza zmiennoprądowego firmy Dora Laboratory. Przebieg napięcia przedstawiono na rys. 5.12.



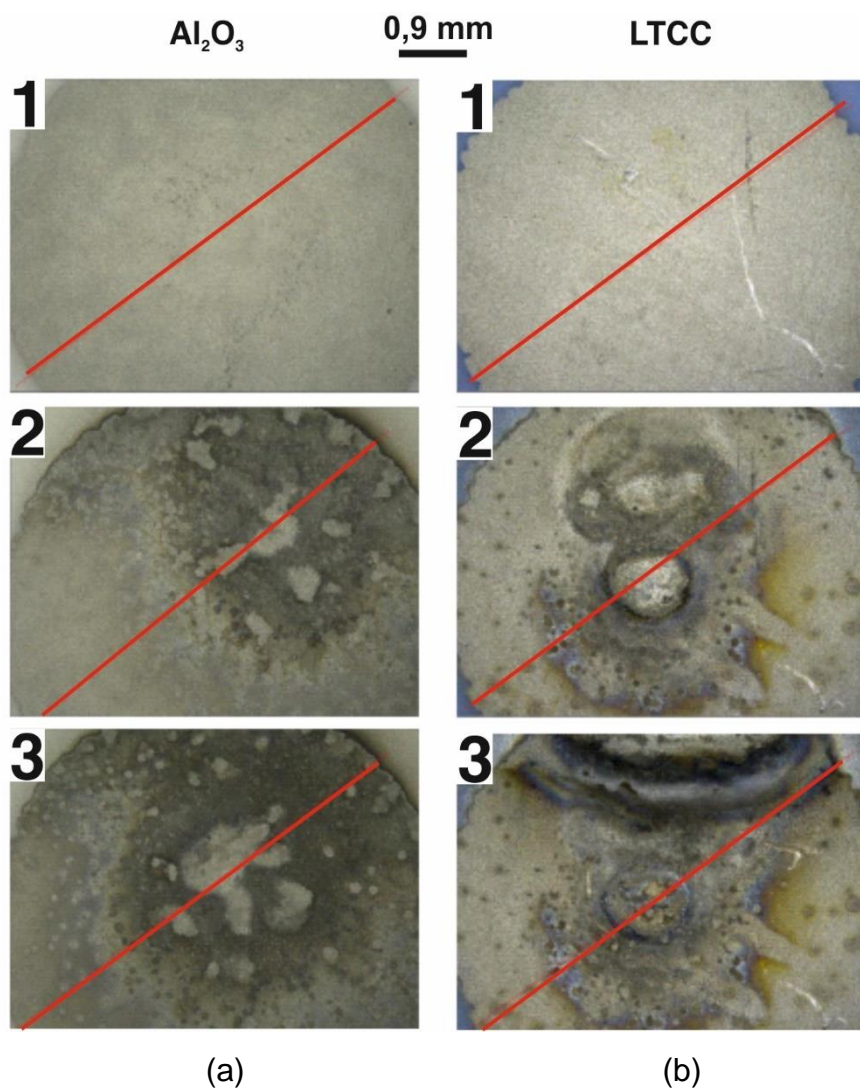
Rys. 5.11. Widmo wyładowania podczas testowania próbek [76].



Rys. 5.12. Przebieg napięcia chwilowego dla testowanych próbek [76].

Prędkość niszczenia elektrod określono na podstawie optycznego pomiaru chropowatości powierzchni z użyciem mikroskopu optycznego Leica DM4000. Liczebność każdej próbki wynosiła 6 sztuk, na podstawie których określono również

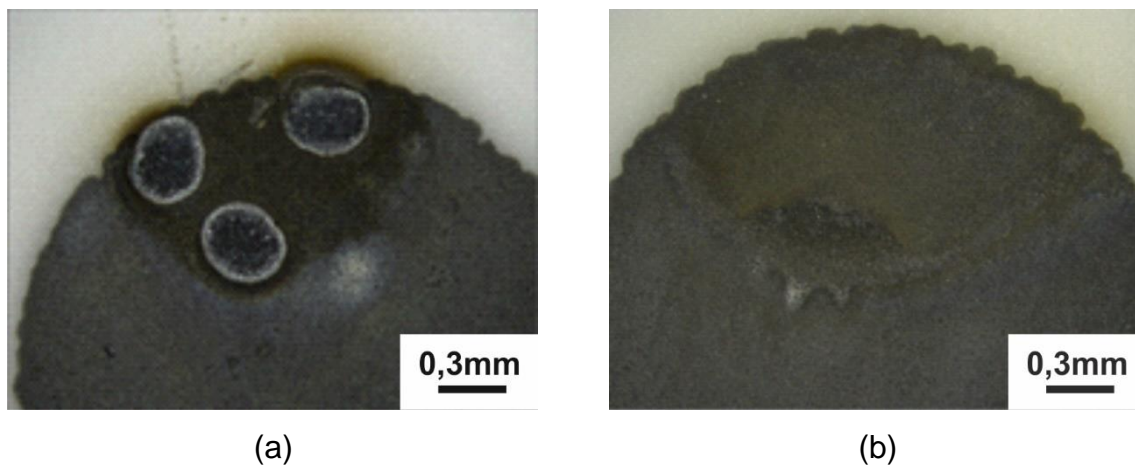
odchylenie standardowe. Na rys. 5.13 przedstawiono elektrody platynowe po różnym czasie wyładowania. Na zdjęciach widoczny jest obszar działania plazmy, na których czerwoną linią zostało zaznaczone miejsce pomiaru chropowatości. Mimo prostej konstrukcji układu testowego (rys. 5.9) wyładowanie nie zachodziło na samym środku elektrody, co miało wpływ na zwiększone odchylenie standardowe podczas analizy wyników.



Rys. 5.13. Próbka C1.1 (a) oraz L1.1 (b) po czasie wyładowania odpowiednio:
(1) 0 min, (2) 5 min, (3) 15 min.

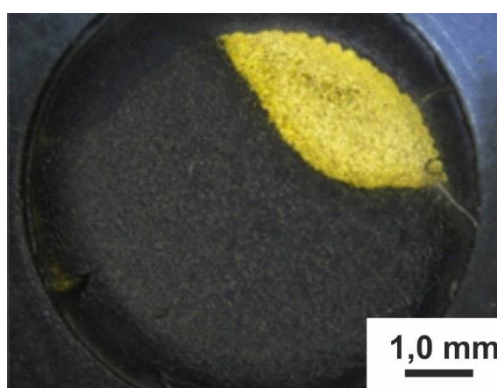
Podczas eksperymentów zbadano również wpływ gazu otaczającego na sposób niszczenia elektrod. Na rys. 5.14 przedstawiono próbkę D41 po tym samym czasie wyładowania w atmosferze powietrza oraz w azocie. Fotografie te przedstawiają cał-

kowicie inny mechanizm niszczenia elektrody w porównaniu do elektrod przedstawionych na rys. 5.13.



Rys. 5.14. Wpływ 15 minut oddziaływania plazmy na próbkę D41.1 w atmosferze otoczenia (a) i azotu (b).

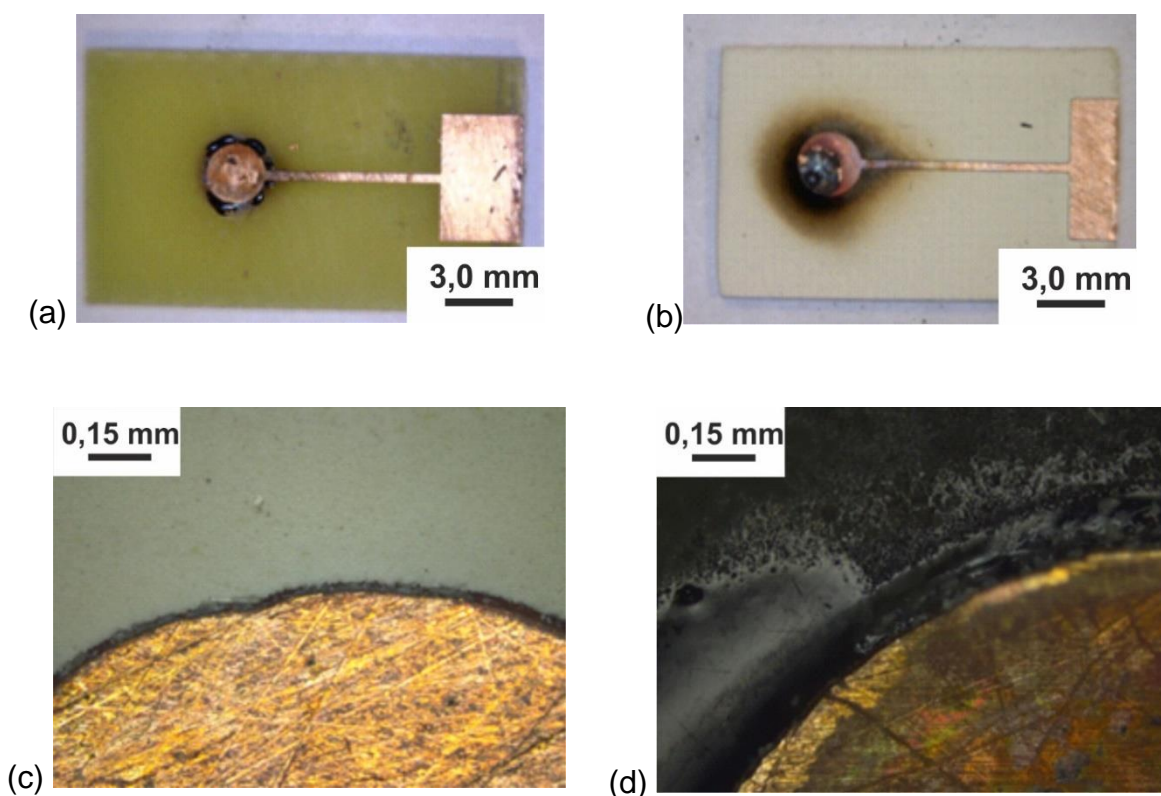
Na rys. 5.15 przedstawiono próbkę OC1 po 10 sekundach wyładowania. Materiał ten składający się głównie z nanorurek węglowych, ulegał bardzo szybkiej degradacji. Technologia tej próbki opierała się na naniesieniu materiału do wnęki. Wnękę wykonano z dodatkowej warstwy ceramiki LTCC, która po wypalenia miała głębokość około 210 μm . Następnie naniesiono pipetą płynny OCSIAL o objętości 0,6 μl , który został wysuszony w temperaturze 120 $^{\circ}\text{C}$. Końcowa grubość warstwy wynosiła około 100 μm . Odporność próbki OC.1 na działanie plazmy była bardzo znikoma.



Rys. 5.15. Próbkę OC.1 po 10 sekundach wyładowania.

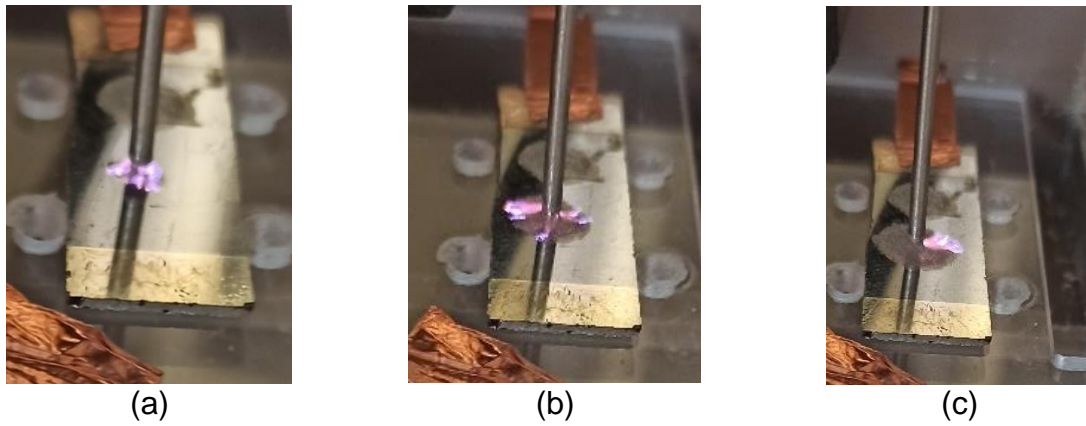
Wykonano również próbki Cu.R oraz Cu.FR4 przygotowane odpowiednio z popularnych laminatów Rogers 4004 oraz FR4 z pokryciem warstwą miedzi, które poddano oddziaływaniu plazmy. Grubość miedzi na elektrodach wynosiła 18 μm . Wadą zastosowania miedzi w układzie wyładowczym jest to, że będzie ona interferować

z analizowaną próbką, ponieważ miedź należy do grupy materiałów, dla których łatwo wzbudzić emisję. Na rys. 5.16 przedstawiono laminaty po oddziaływaniu plazmy. Porównując materiał FR4 i Rogers 4004 to w pierwszym przypadku widoczne jest wytrącenie się szkliva (rys. 5.16a). W przypadku laminatu Rogers zauważalne jest zadyminienie wokół elektrody (rys. 5.16b). Bez względu na parametry termiczne podłoży obie elektrody uległy szybkiemu utlenieniu w oddziaływaniu z plazmą.



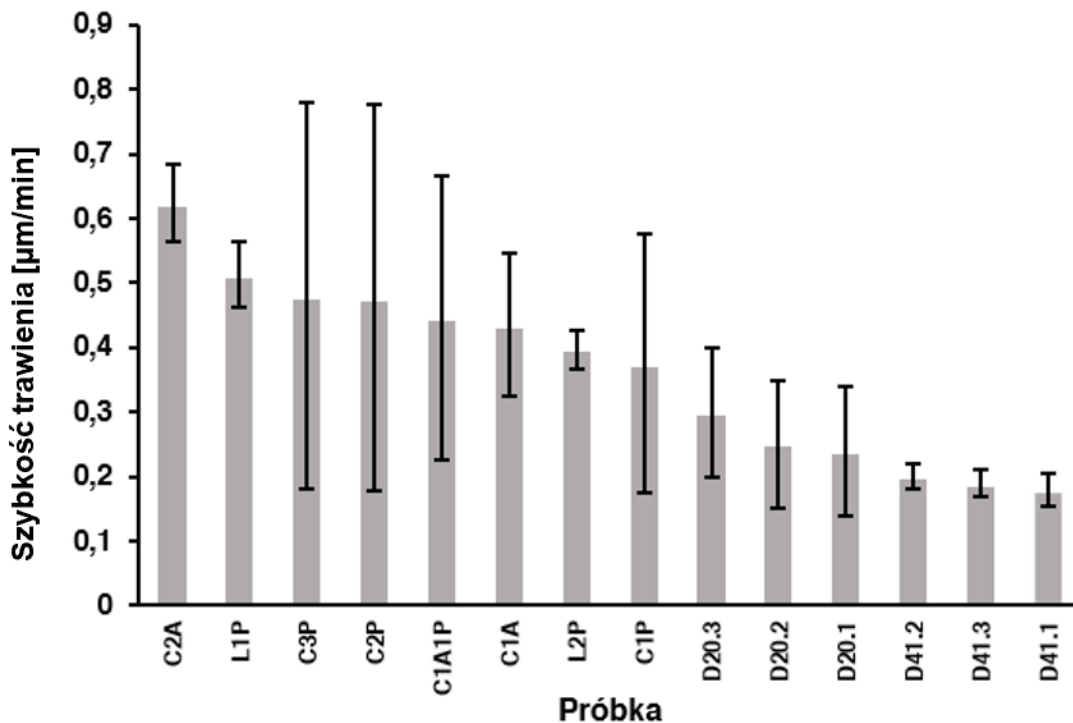
Rys. 5.16. Próbką Cu.FR (a) i Cu.R (b) po 30 s wyładowania jarzeniowego. Zbliżenie na próbkę Cu.R (c) przed i (d) po 30 s oddziaływania z wyładowaniem.

Na rys. 5.17 przedstawiono próbkę ITO.1 podczas wyładowania jarzeniowego. Czas rozpylenia warstwy był dość krótki ze względu na niewielką grubość materiału (około 100 nm). Najbardziej istotną wadą próbek OC.1 oraz ITO.1 jest słaba adhezja materiału do podłoża.



Rys. 5.17. ITO.1 podczas wyładowania z przeciwelektrodą wolframową:
(a) 1 s, (b) 5 s, (c) 10 s.

Na rys. 5.18 przedstawiono prędkość niszczenia danej próbki. Im mniejsza wartość dla danej próbki tym lepiej. Nie sklasyfikowano próbek bazujących na laminatach FR4 itd., czy też ITO.1 oraz OC.1 ze względu na bardzo krótki czas przydatności. Najmniejszy współczynnik prędkości niszczenia uzyskano dla warstwy rezystywnej D41.1 = 0,18 $\mu\text{m}/\text{min}$, $\sigma = 0,025 \mu\text{m}/\text{min}$. Natomiast najgorsze wyniki uzyskano dla dwóch warstw złota C2A = 0,623 $\mu\text{m}/\text{min}$, $\sigma = 0,06 \mu\text{m}/\text{min}$.



Rys. 5.18. Wybrane wyniki szybkości trawienia elektrod z materiałów komercyjnych pod oddziaływaniem plazmy.

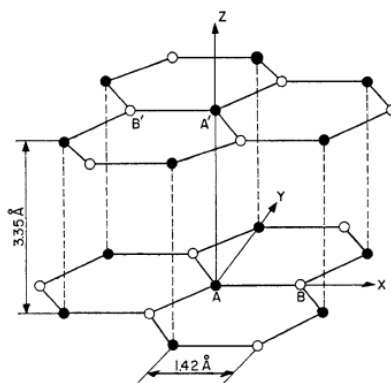
5.4 Warstwy grube – opracowanie warstw własnych

5.4.1 Wstęp

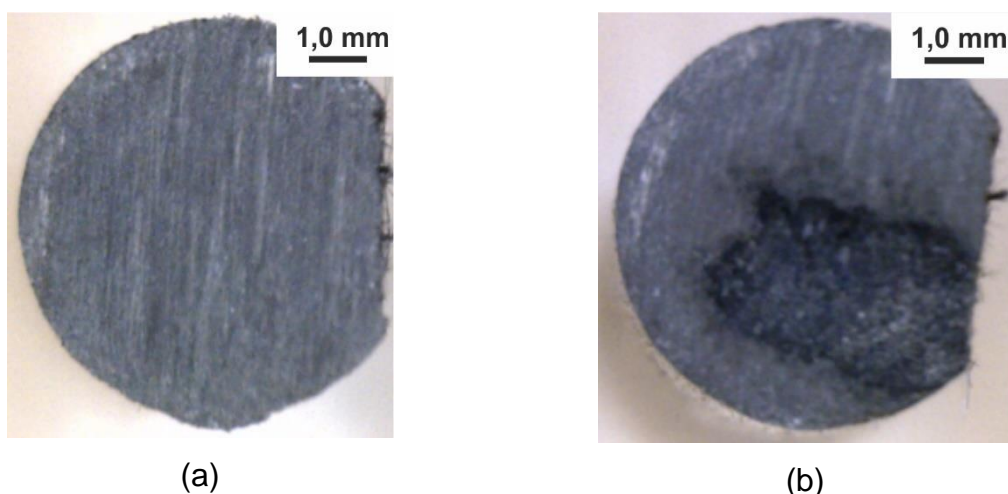
Przeprowadzone badania, związane z pomiarem czasu życia elektrod wykonanych z materiałów standardowych skłoniły autora do podjęcia próby opracowania własnych materiałów grubowarstwowych. Zgodnie z przeprowadzonym rozeznaniem opisanym we wstępie do niniejszego rozdziału, potencjalnym materiałem funkcjonalnym opracowanej pasty mógłby być węgiel, np. w postaci grafitu. Materiały kompozytowe na bazie węgla z odpowiednimi wypełniaczami mogą wykazywać temperaturę pracy do 700 °C. Dlatego sprawdzają się w elektronice, gdzie panują trudne warunki, m.in. podczas wyładowania elektrycznego lub emisji elektronów. Do tej pory różne kompozyty na bazie węgla działały jako przewodniki przezroczyste [77], warstwy rezystancyjne [78 – 80] lub jako składnik aktywny w czujniku do wykrywania chromu [81], białek [82], czy metali ciężkich [83]. W literaturze nie jest jednak jednoznacznie określone, jakie są dokładne właściwości elektryczne warstw/ścieżek grafitowych i grafenowych. Na przykład autorzy pracy [84] zastosowali tę samą technologię do przygotowania warstw z grafenu, grafitu i sadzy. Wynika z niego, że przewodność elektryczna warstw grafenu jest o jeden rząd wielkości większa niż grafitu i tylko dwukrotnie większa niż sadzy. Ze względu na szerokie spektrum technik nanoszenia i utwardzania warstw nie można bezpośrednio porównywać właściwości wykonanych warstw. Do formowania kompozytów węglpochodnych zostały użyte różne składniki mające wpływ na końcowe parametry warstwy, np. rodzaj rozpuszczalnika i wypełniacza. Przykładowo szklany wypełniacz może zmniejszyć przewodność elektryczną warstwy, ale jednocześnie zwiększa on niezawodność warstwy, szczególnie w wysokiej temperaturze, powyżej 300 °C. Natomiast warstwy z innym materiałem wypełniającym, takim jak polimery, są stabilne do 300 °C.

Grafit to krystaliczna alotropowa forma węgla o strukturze heksagonalnej. Ten materiał jest bardzo powszechny w świecie techniki, od najprostszych zastosowań, takich jak ołówki, po bardziej zaawansowane, jak pręty kontrolne w reaktorach jądrowych. Parametry elektryczne tego materiału pozwalają na wykorzystanie go do wytwarzania elementów elektronicznych m.in. w postaci tuszów przewodzących lub warstw rezystywnych w postaci grubowarstwowych past polimerowych. W wypadku wysokotemperaturowych past grubowarstwowych typowymi materiałami stosowanymi na warstwy rezystancyjne są IrO i RuO₂ w osnowie szklanej [85]. Materiały te charakteryzują się

bardzo dobrą stabilnością elektryczną i powtarzalnością. Jednak w porównaniu do warstw polimerowych, materiały cermetowe są znacznie droższe. Grafit i sadza są szeroko stosowane jako fazy przewodzące w rezystorowych warstwach grubych, wykonanych w różnych matrycach polimerowych takich jak PVC i PMMA [86, 87]. Prace opisane w literaturze przedmiotu obejmują eksperymenty z laserową korekcją rezystancji, badania zmian rezystancji w funkcji wilgotności i temperatury oraz wpływu impulsów wysokiego napięcia na zmianę rezystancji. Również nowe nanomateriały, takie jak grafen i nanorurki węglowe, są popularne w elektronice drukowanej ze względu na swój wygląd, ale generalnie w warstwach o wysokiej przewodności, m.in. jako elektrody aktywne w czujnikach. Poza tym elektrody grafitowe są stosowane w metodach elektroanalitycznych oraz w metalurgii. W procesie wytwarzania polimerowych warstw grubych nie są wymagane specjalne piece, gdyż ich temperatura utwardzania jest niższa niż 300 °C. Temperatura utwardzania ma duży wpływ na parametry elektryczne warstwy. Obniżenie temperatury procesu do 150 °C może obniżyć koszty, ale może również pogorszyć parametry. Poza tym, dzięki niższej temperaturze, warstwy polimerowe na bazie sadzy i grafitu można nakładać na podłoża elastyczne lub FR4. Grafit jest jedną z postaci polimorficznych węgla, zatem materiał wykazuje anizotropię właściwości. W obrębie pojedynczych warstw grafit charakteryzuje się dobrą przewodnością elektryczną oraz termiczną, ale w kierunku prostopadłym do warstw jest dokładnie odwrotnie. Ze względu na słabe wiązania międzywarstwowe grafit jest materiałem nietrwałym. Temperatura utleniania grafitu to około 700 °C. Grafit został wybrany jako potencjalny materiał fazy funkcjonalnej. Do wytworzenia pasty grubowarstwowej użyto materiału dostarczonego przez Sigma Aldrich (średni rozmiar ziarna poniżej 20 μm). Model struktury grafitu został przedstawiony na rys. 5.19. Na rys. 5.20 przedstawiono studium wstępne użycia grafitu w oddziaływaniu z plazmą. Pręt grafitowy poddano oddziaływaniu plazmy generowanej przy użyciu zasilacza prądu stałego i napięcia 1500 V.



Rys. 5.19. Struktura grafitu [88].



Rys. 5.20. Pręt grafitowy: (a) przed działaniem plazmy, (b) po 10 minutach.

Grafen jest warstwa grafitu o grubości jednego atomu [90]. Materiał ten wytwarzany jest w procesie eksfoliacji, czyli w procesie rozdzielania warstw grafitu [89]. Dzięki swojej unikatowej budowie grafen charakteryzuje się wyjątkowymi właściwościami, takimi jak duża elastyczność, dobra przewodność elektryczna oraz termiczna. Nie absorbuje on gazów i jest transparentny dla światła widzialnego. Grafen można stosować do konstrukcji tranzystorów lub membran w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (ang. Transmission Electron Microscope, TEM). W niniejszej pracy wykorzystano struktury grafenu o wielkości od 1 do 2 μm do wytworzenia past grubowarstwowych ze względu na podobne właściwości grafenu do grafitu.

Nanorurki węglowe (ang. Carbon NanoTubes, CNT) są to zwinięte warstwy grafenu w postaci walca. Wyróżniamy nanorurki jednościenne (ang. Single Walled Carbon NanoTubes, SWCNT) oraz wielościenne (ang. Mutii Walled Carbon NanoTubes, MWCNT) [90]. Nanorurki węglowe mają większą wytrzymałość na rozciąganie niż stal i Kevlar®, ponieważ mają wiązania sp^2 między poszczególnymi atomami węgla. To

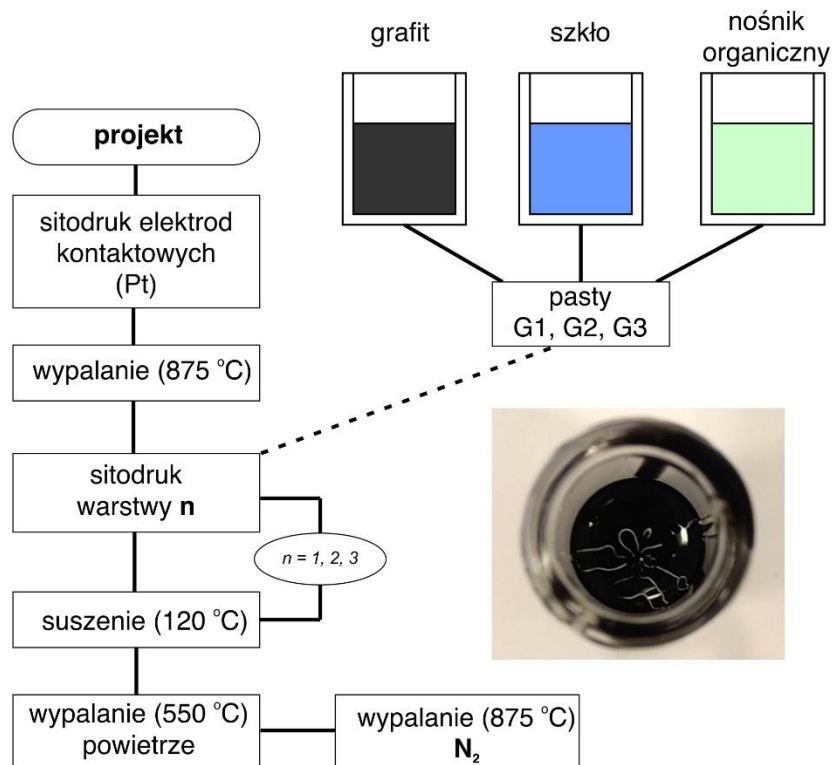
wiązanie jest nawet silniejsze niż wiązanie sp^3 występujące w diamencie. Teoretycznie SWCNT mogą rzeczywiście mieć wytrzymałość na rozciąganie setki razy większą niż stal. W niniejszej pracy do wytworzenia materiału grubowarstwowego zostały wykorzystane SWCNT o średnicy od 1 do 2 nm (Sigma Aldrich).

Przykładem innego materiału rozważanego w przygotowaniu warstw do wytworzenia elektrod jest SiC. Nadaje się on do pracy z plazmą, przede wszystkim ze względu na szeroką przerwę wzbronioną, dobrą przewodność elektryczną, doskonałą stabilność termiczną i przewodnictwo oraz umiarkowanie bliskie dopasowanie w układzie atomów i odległości między atomami na płaszczyźnie podstawowej (0001) [91]. Wybrano go jako potencjalny materiał na elektrody ze względu na twardość materiału zawierającą się pomiędzy twardością diamentu i korundu. Wadą zastosowania SiC jest jego utlenianie się w powyżej 1400 °C, w efekcie czego tworzy się warstwa ochronna SiO₂. Warstwa taka ma dość dużą przewodność cieplną, lecz bardzo słabą elektryczną. W niniejszej pracy został wykorzystany SiC dostarczony przez firmę Sigma Aldrich o wielkości ziaren poniżej 100 nm.

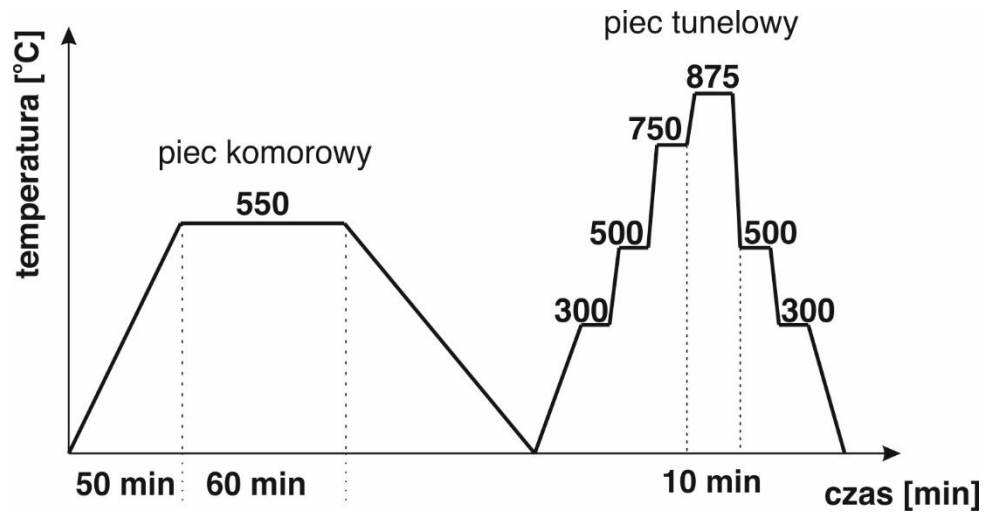
Poniżej zamieszczono spis przygotowanych wariantów próbek oraz procent zawartości fazy funkcjonalnej w stosunku wagowym do szkliva DuPont QQ550:

- I1, 1% zawartości wagowej grafitu + szklivo, 1 warstwa,
- I2, 1% zawartości wagowej grafenu + szklivo,
- I3, 1% zawartości wagowej nanorurek węglowych + szklivo,
- G1.1, 20% zawartości wagowej grafitu, 1 warstwa,
- G2.1, 50% zawartości wagowej grafitu, 1 warstwa,
- G3.1, 80% zawartości wagowej grafitu, 1 warstwa,
- G1.2, 20% zawartości wagowej grafitu, 2 warstwy,
- G2.2, 50% zawartości wagowej grafitu, 2 warstwy,
- G3.2, 80% zawartości wagowej grafitu, 2 warstwy,
- G1.3, 20% zawartości wagowej grafitu, 3 warstwy,
- G2.3, 50% zawartości wagowej grafitu, 3 warstwy,
- G3.3, 80% zawartości wagowej grafitu, 3 warstwy,
- SiC1, 20% zawartości wagowej węgliku krzemu, 1 warstwa,
- SiC2, 50% zawartości wagowej węgliku krzemu, 2 warstwy,
- SiC3, 80% zawartości wagowej węgliku krzemu, 3 warstwy.

Do materiałów kompozytowych poza dwoma głównymi składnikami (materiał aktywny i szkło), dodawano również nośnik ograniczy, którego nie uwzględniono w powyższym wykazie. Nośnik nie wpływa na proporcje czynnika aktywnego i osnowy, ponieważ ulatnia się całkowicie w procesie wypalania. Wpływa on jedynie na lepkość materiału podczas procesu sitodruku. Na rys. 5.21 przedstawiono proces technologiczny wytworzenia struktur, gdzie istotny jest moment dokładnego spekania naniesionych warstw w atmosferze azotu, aby zapobiec utlenianiu się węgla. Na rys. 5.22 przedstawiono profil temperaturowy dla pieców: komorowego i tunelowego.

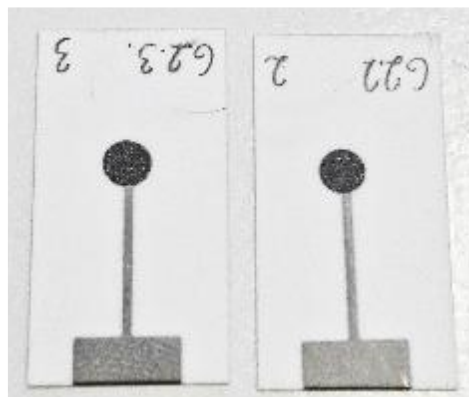


Rys. 5.21. Proces technologiczny służący do wytworzenia próbek, na podstawie [92].



Rys. 5.22. Profil wypalania użyty do wypalania past (na podstawie [92]).

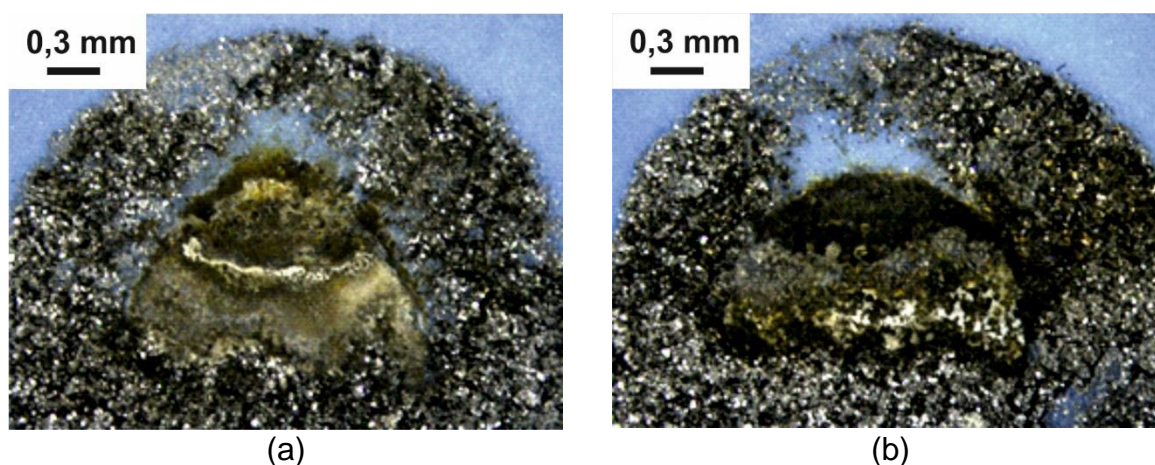
Przykład warstwy G2 po kompletnym procesie technologicznym przedstawiono na rys. 5.23.



Rys. 5.23. Podłoża Al_2O_3 naniesioną pastą G2.2 i kontaktami Pt.

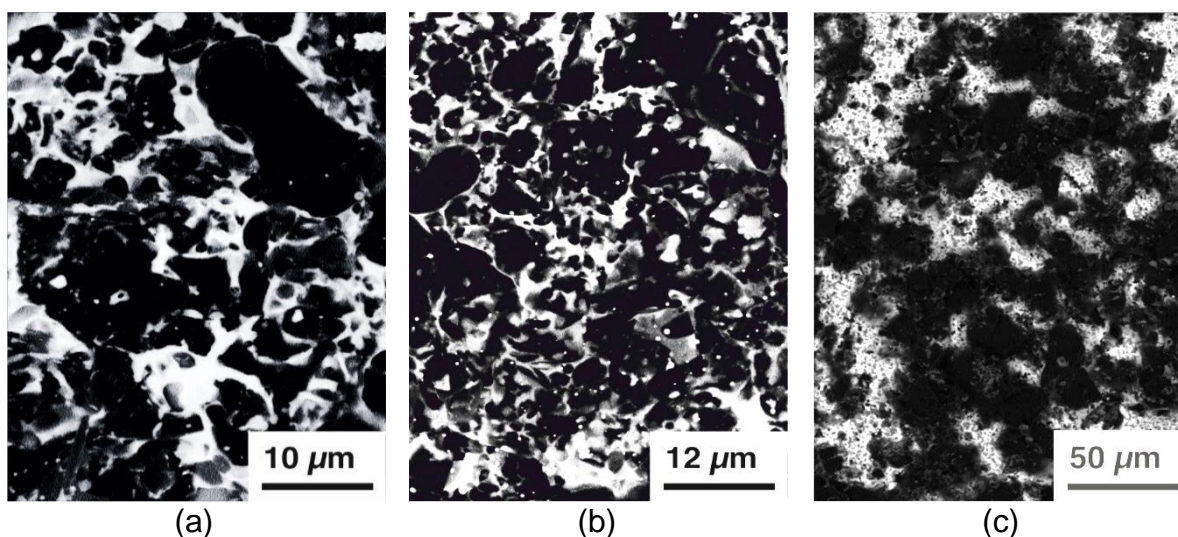
5.4.2 Wyniki

Sposób destrukcji warstw własnych był identyczny jak warstw komercyjnych (rozdziale 5.3). Dodatkowo sprawdzono również wpływ atmosfery otoczenia na prędkość degradacji tych warstw. Na rys. 5.24 zestawiono tę samą pastę G3 po 15 minutach oddziaływania plazmy w atmosferze powietrza oraz azotu.



Rys. 5.24. Wariant G3.2 próbka nr 4 po 15 minutach w azocie (a) oraz Wariant G3.2 próbka nr 6 po 15 minutach w powietrzu (b).

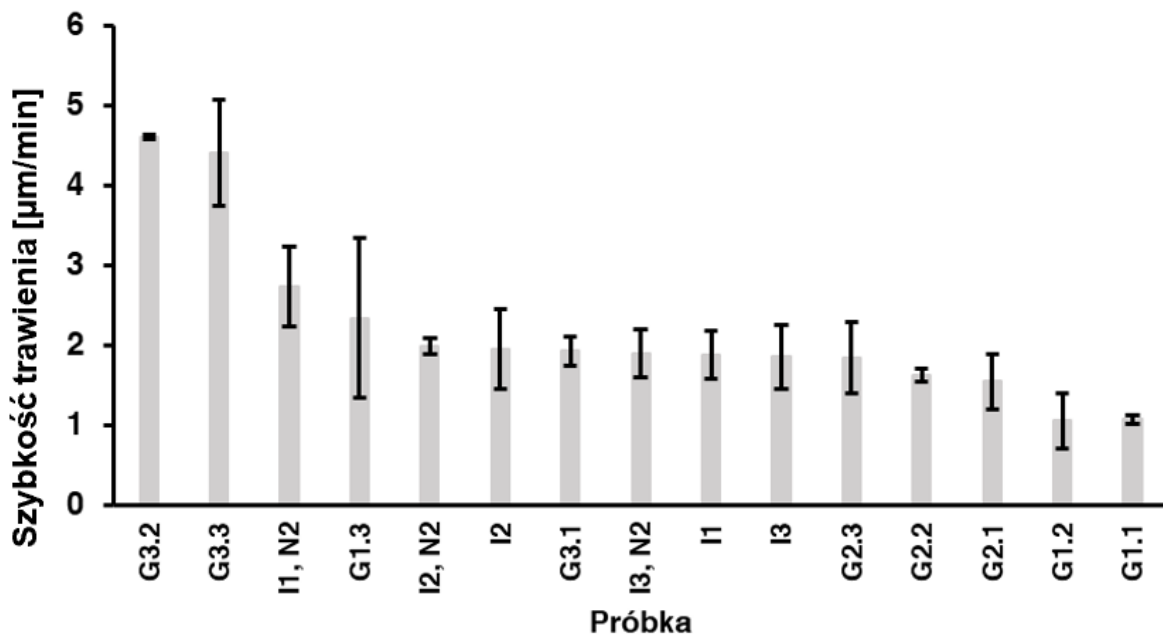
Badania mikroskopowe past G1, G2 oraz G3 przedstawiono na rys. 5.25. Wykonano je za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (ang. Scanning Electron Microscope, SEM) FEI Helios NanoLab 660.



Rys. 5.25. Zdjęcia elektrod z mikroskopu SEM: (a) G1.1, (b) G2.1, (c) G3.1.

Na podstawie rys. 5.25a oraz 5.25b można stwierdzić dość dużą gęstość materiału przewodzącego tj. grafitu w osnowie szklanej. Rys. 5.25c przedstawia dużą różnicę między gęstościami ziaren przewodnika w wykonanej warstwie. Mimo to, osiągnięto próg perkolacji dla tego materiału umożliwiający przewodzenie prądu elektrycznego w warstwie. Dla próbek SiC1, SiC2 oraz SiC3 nie było możliwe wygenerowanie plazmy, prawdopodobnie ze względu na dużą rezystywność wykonanej warstwy.

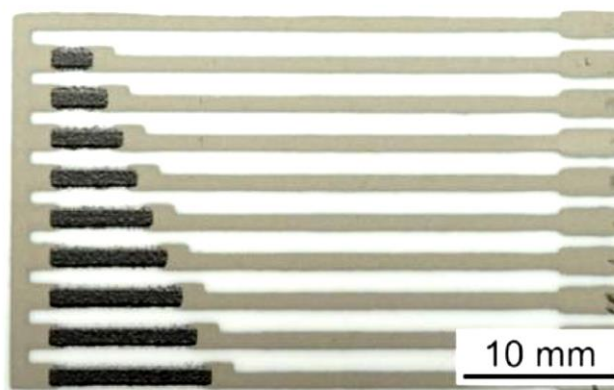
Na rys. 5.26 przedstawiono prędkości niszczenia danych materiałów w trakcie oddziaływania plazmy. Testy przeprowadzono dla tych samych warunków eksperymentalnych, co dla testów przeprowadzonych w rozdziale 5.3. Najlepszy współczynnik uzyskano dla past grafitowych z zawartością grafitu 20%: G1.1 = 1,05 $\mu\text{m}/\text{min}$, $\sigma = 0,05 \mu\text{m}/\text{min}$; następnie G1.2 = 1,07 $\mu\text{m}/\text{min}$, $\sigma = 0,35 \mu\text{m}/\text{min}$. Najgorsze wyniki uzyskano dla past z największą zawartością grafitu G3.2 oraz G3.3.



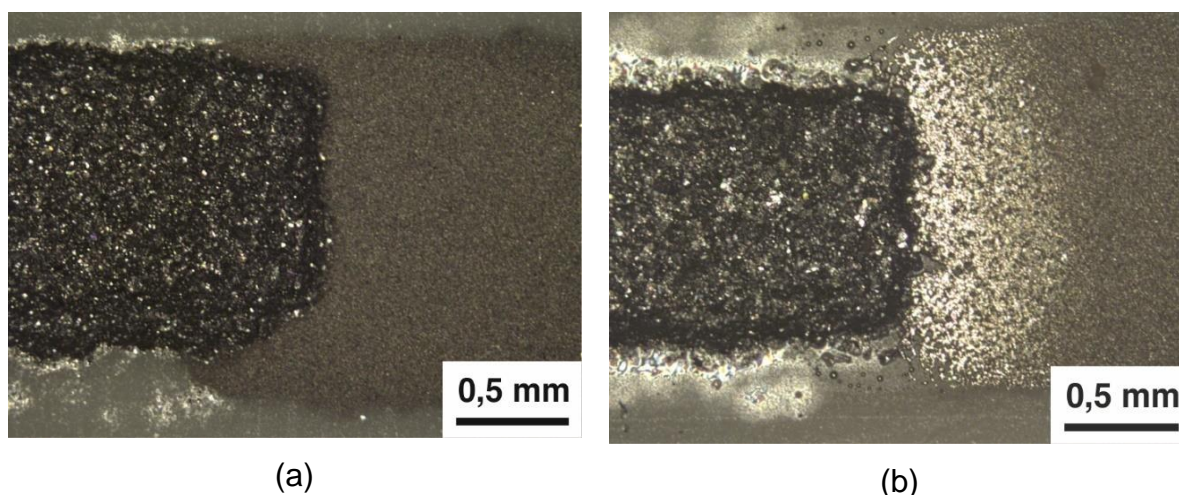
Rys. 5.26. Prędkość niszczenia pod działaniem plazmy elektrod wykonanych z kompozycji własnych.

Rezultaty wskazują jednoznacznie, że zastosowanie warstw o dużej przewodności elektrycznej skutkuje ich szybszą erozją. Większa zawartość szklawa najprawdopodobniej zmniejsza natężenie prądu wyładowania i zmniejsza moc wyładowania, co skutkuje dłuższą żywotnością elektrody. Wspomniane rozwiązania techniczne, mające na celu wydłużenie czasu życia układów wyświetlaczy PDP w postaci dodatkowych warstw dielektrycznych, są zatem zasadne dla zasilania zmiennoprądowego.

Materiały G1, G2 oraz G3 poddano statystycznym pomiarom rezystancji oraz zbadano wpływ wilgotności na wytworzone warstwy. Na rys. 5.27 przedstawiono mozaikę struktury testowej. Na rys. 5.28 przedstawiono porównanie kontaktu między warstwą grafitową przed końcowym wypalaniem w piecu w atmosferze azotu, a kontaktem wypalonym w powietrzu.



Rys. 5.27. Przykładowa struktura testowa dla materiałów G1, G2, G3 [92].



Rys. 5.28. Zdjęcia kontaktów między warstwami grafitowymi oraz kontaktami PdAg po procesie wypalania w (a) powietrzu i (b) atmosferze azotu [92].

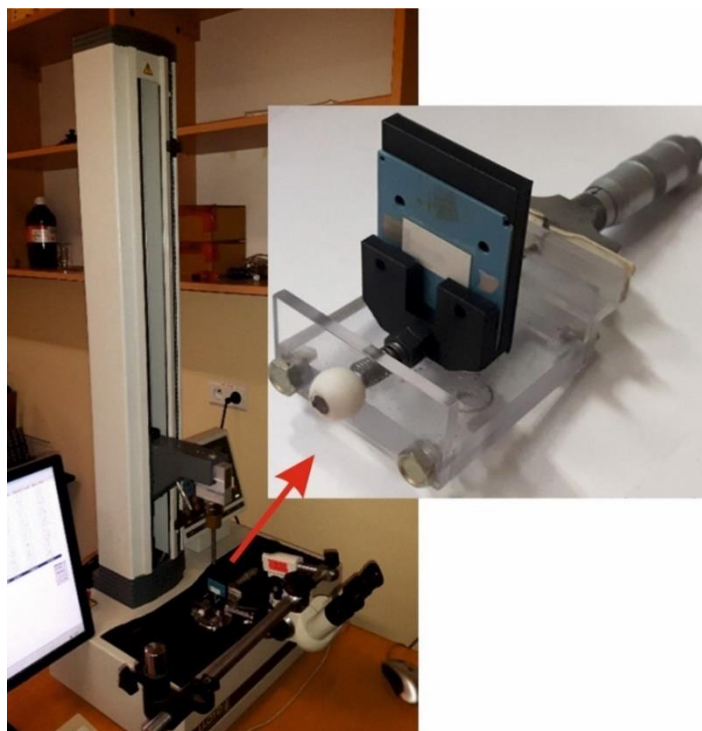
Zmierzono wartości rezystancji dla warstw przedstawionych na rys. 5.28 przed i po wypaleniu w atmosferze azotu, co pozwoliło stwierdzić, że jest to proces korzystny, który zmniejsza odległość między przewodzącymi ziarnami. Ze względu na duży rozrzut wielkości ziaren uzyskano duże rozrzuty wartości rezystancji, co jest znaczącą wadą wytworzonych warstw. Z tego powodu przedstawione materiały nadają się na rezystory bez wymaganej małej tolerancji rezystancji. Niski koszt materiałów użytych do produkcji past sprawia, że są one konkurencyjne w stosunku do typowych past

sitodrukowych opartych m.in. na dwutlenku rutenu. Wykonane warstwy nadają się do wytwarzania rezystorów małej i średniej mocy w układach hybrydowych ze względu na gęstość mocy ograniczoną do około 1 W/cm^2 . Ciepło Joule'a w wyniku płynącego prądu nie będzie w stanie wywołać znaczących zmian rezystancji.

5.5. Łączenie podłoży alundowych z modułami LTCC

Prace eksperymentalne związane z pomiarami czasu życia różnorodnych warstw przeprowadzono na różnych podłożach. Zaobserwowano, że podłoża z ceramiki Al_2O_3 zapewniają lepszą żywotność elektrod. Jest to związane z wyższą przewodnością cieplną ceramiki alundowej w porównaniu do pozostałych badanych materiałów. Z drugiej strony do konstrukcji struktur układów generatorów plazmy wykorzystano ceramikę LTCC dzięki możliwości wytwarzania struktur przestrzennych. Chcąc jednocześnie wykorzystać cechy obu rodzajów materiałów, konieczny jest sposób niezawodnego łączenia obu materiałów, tj. ceramiki alundowej i LTCC.

Przeprowadzono weryfikację potencjalnej technologii łączenia układu LTCC do Al_2O_3 w związku z innowacyjnością otrzymanych warstw [95]. Taki układ LTCC mógł być układem przepływowym lub kroplowym. Jednym ze sposobów łączenia podłoży ceramicznych jest zastosowanie warstw szkliwa umożliwiającego zespolenie dwóch płaskich powierzchni podłoży ceramicznych. Szklivami poddanymi testom były: SG683K, DuPont QQ550 i DuPont 9615. Dodatkowo do wybranych szkliv dodano pastę Pt lub Au w ilości 1% wagowo, co miało za zadanie zwiększenie wytrzymałości połączenia. Heterogeniczne zarodki metali powinny tworzyć nowe punkty krystalizacji, co w efekcie powinno zwiększyć wytrzymałość spoiny. Wybrane powierzchnie próbek poddano oddziaływaniu wyładowania barierowego o napięciu zasilania 5 oraz 10 kV AC. Próbki zostały poddane obróbce plazmowej na 5 minut przed nałożeniem szkliwa łączącego. Wytrzymałość wypalanego połączenia pośredniego została sprawdzona na urządzeniu Lloyd Instruments LRX, służącym do testowania wytrzymałości na siły ściskające. Stanowisko testowe przedstawiono na rys. 5.29.



Rys. 5.29. Stanowisko testowe do badania wytrzymałości połączenia pomiędzy warstwą Al_2O_3 a LTCC [93].

Liczba zbadanych próbek wynosiła 10. Wyznaczono wartości średnie siły potrzebnej do odzepienia próbek oraz wartości odchylenia wyników. W tab. 5.1 przedstawiono średnią wartość siły zrywającej oraz odchylenie standardowe od średniej.

Tab. 5.1. Wyniki eksperymentu przedstawiające średnią wartość siły zrywającej oraz odchylenie standardowe od średniej.

Materiał łączący	siła [N]	odchylenie standardowe [N]
DuPont QQ550	230,73	14,05
SG683K, 1% Au	171,58	60,13
SG683K, plazma ¹	198,11	86,19
SG683K	146,34	44,13
SG683K, 1% Pt	134,207	70,49
SG683K, plazma ²	29,19	12,46
DuPont 9615	-	-

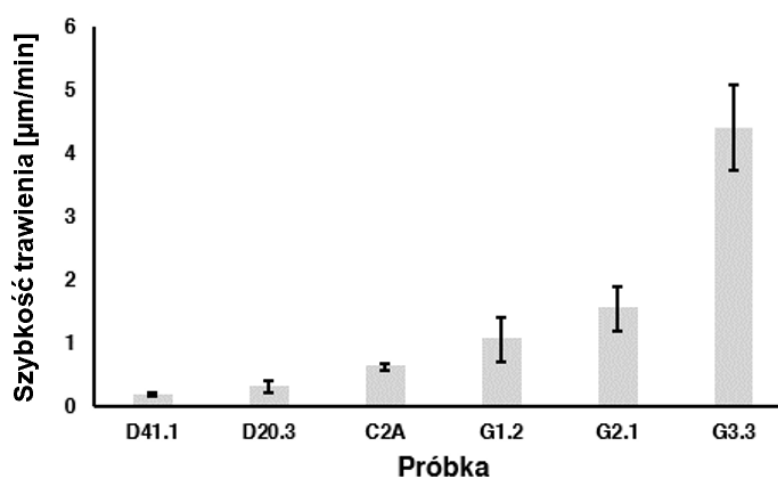
plazma1 – 5 kV, plazma2 – 10 kV

Badania charakteryzowały się sprawdzeniem siły potrzebnej do rozerwania połączenia próbki. Jeśli siła użyta do zerwania próbki jest większa, połączenie uzyskane między materiałem jest dobre. Najlepszy wynik siły z małym odchyleniem standardowym uzyskano dla połączenia szklivem DuPont QQ550, co oznacza że tą metodą

łączenia ma bardzo dobrą powtarzalność. Eksperyment wykazał, że dodatek metali szlachetnych może wpływać na wytrzymałość połączenia. O ile dodatek Pt do szkliwa nie zmieniał znacząco odporności mechanicznej, to dla Au siła potrzebna do zerwania próbki była średnio o 30 N większa niż dla samego szkliwa. Jednoprocentowy dodatek złota do objętości szkliwa oraz modyfikacja plazmowa ceramiki Al_2O_3 pod zmiennym napięciem 10 kV AC poprawiły przyczepność podłoży. Nie uzyskano wyników dla warstwy z użyciem szkliwa DuPont 9615, ponieważ związała się z podłożem w procesie wypalania warstwy.

5.6 Podsumowanie

Na rys. 5.30 przedstawiono zestawienie najlepszych szybkości trawienia warstw uzyskanych dla warstw komercyjnych i warstw wykonanych przez autora niniejszej rozprawy. Najlepszy wynik spośród warstw komercyjnych wykazał aż prawie 6-krotnie wyższą wytrzymałość niż najlepsza warstwa własna. Z drugiej strony najlepsza warstwa własna cechowała się tylko o 70% krotnie gorszą wytrzymałością od najgorszej warstwy komercyjnej. W przeprowadzonych eksperymentach najwolniej działaniu plazmy poddaje się warstwa rezystywna DuPont 4311 o nominalnej rezystancji powierzchniowej równej $10 \Omega/\square$, która jest rekomendowana na potencjometry, zatem znaczenie może mieć odporność mechaniczna warstwy.



Rys. 5.30. Zestawienie najlepszych wyników uzyskanych dla warstw komercyjnych i warstw wykonanych przez autora niniejszej rozprawy.

Szacunkowy czas potrzebny do kompletnego wytrawienia warstwy D41.3 wynosi 200 minut (grubość $40 \mu\text{m}$). Na tej podstawie stwierdza się, że uzyskano wyniki spełniające kryterium niezawodności, co pozwoli dwukrotnie wydłużyć czas pracy czujnika wykorzystującego taką elektrodę. Na podstawie zgromadzonych danych stwierdzono, że mimo niskich kosztów wytworzenia warstw węglpochodnych, nie są one dobrym rozwiązaniem do uzyskania trwałych warstw w oddziaływaniu z plazmą. Porównując ze sobą konkretne pasty pod kątem zawartości grafitu widać pozytywny wpływ osnowy szklanej jako środka chroniącego ziarna grafitu. W ramach eksperymentów zbadano również właściwości elektryczne wytworzonych warstw. Otrzymana rezystywność warstw była obarczona dużym odchyleniem standardowym, co powoduje że rezystory

wykonane z tych warstw nie nadają się do zastosowań precyzyjnych. Przy zastosowaniu tych warstw na podłożu alundowym, które miałyby na celu współpracować z układem wyładowczym w LTCC, zaproponowano metodę łączenia ceramik. Najlepsze połączenie między Al_2O_3 a LTCC uzyskano przez wykorzystanie warstwy szkliva DuPont QQ550.

Rozdział 6

Integracja czujnika

6.1 Wstęp

Autor w oparciu o uzyskane wyniki prac eksperymentalnych zaproponował rozwiązanie przenośnego zintegrowanego systemu, będącego istotnym podsumowaniem zrealizowanych prac nad poszczególnymi zagadnieniami materiałowymi, technologicznymi, konstrukcyjnymi i metrologicznymi. W poniższym rozdziale przedstawiono sposób integracji czujnika bazującego na układach przedstawionych w rozdziale 4.3. Jednym z pierwszych przedmiotów rozważań był rodzaj zasilania umożliwiający generowanie wyładowania jarzeniowego. W pracy [65] stwierdzono, że zasilanie zmiennoprądowe spowodowało 3000 razy mniejszą zmianę przekroju kanału niż wyładowanie stałoprądowe. Na podstawie rezultatów przedstawionych na rys. 4.12 można stwierdzić, że typ zasilania jest znaczącym czynnikiem wpływającym na czas życia mikrogeneratorów plazmy. Przy zasilaniu zmiennoprądowym, wraz ze wzrostem częstotliwości, ciężkie jony nie są w stanie nadążać za zmianami pola elektrycznego co skutkuje ich zerową mobilnością. Wydłuża to żywotność mikrogeneratora ale może pogorszyć wydajność analityczną. Np. w wyładowaniach zasilanych prądem przemiennym łatwo jest wzbudzić Ag, Cd, Hg, Zn, ale trudno wzbudzić Cu. Wpływ zasilania na detekcję sodu przedstawiono w rozdziale 4.1.

Mimo zagrożeń wynikających z zastosowania wyładowania stałoprądowego, zdecydowano się na optymalizację układu kroplowego z tym typem zasilania tak, aby odparować próbkę, ale nie aż tak, aby odparować ją kompletnie i dopuścić do bezpośredniego oddziaływania plazmy na elektrodę. Zastosowanie wielowarstwowych układów ceramicznych LTCC niesie ze sobą wiele korzyści dla przypadku tego rozwiązania, ponieważ ceramika ta dobrze znosi wysoką temperaturę oraz działanie agresywnego środowiska chemicznego. W niniejszym rozdziale przedstawiono sposób integracji układu LTCC z detektorem oraz zasilaniem wysokiego napięcia, które miało na celu bezpośrednią obserwację widma plazmy oraz kontrolę czasu wyładowania, co miało zapobiec trawieniu elektrody w ceramice.

6.2 Elementy optyczne czujnika

Układ detekcji optycznej jest po układzie wzbudzenia kolejnym istotnym elementem czujnika. Dla analizy wielopierwiastkowej lub też analizy szerokopasmowej idealnym rozwiązaniem wydają się spektrometry. Zasada działania spektrometru jest oparta na pomiarze intensywności promieniowania dla kolejnych długości fali, co jest możliwe najczęściej w wyniku rozszczepienia światła, np. za pomocą siatki dyfrakcyjnej. Istotnym parametrem siatki jest stała siatki dyfrakcyjnej d , która określa odległość, w jakiej położone są kolejne szczeliny siatki. Stała siatki d wyrażona jest w milimetrach. Kąt ugięcia promieni na siatce jest zależny od częstotliwości fali elektromagnetycznej. Obraz powstały po przejściu przez siatkę jest zestawem barw monochromatycznych o różnej długości fali, oddalonych o określoną odległość od centrum. Zależność stałej siatki dyfrakcyjnej d i kąta ugięcia θ opisana jest równaniem siatki dyfrakcyjnej:

$$m\lambda = d * \sin \theta \quad (9)$$

gdzie m – rząd ugięcia, λ - długość fali, d – stała siatki, θ - kąt ugięcia.

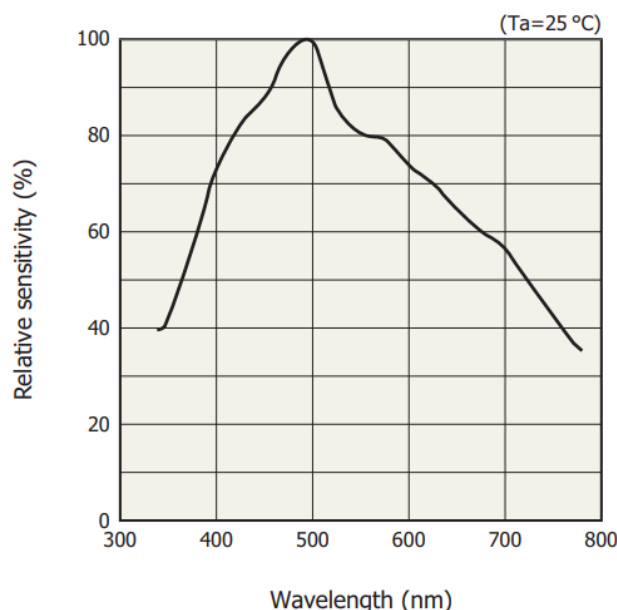
Kolejnym istotnym parametrem jest chromatyczna zdolność rozdzielcza R , która określa możliwość rozdzielenia dwóch kolejnych linii widmowych λ .

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = m * N \quad (10)$$

gdzie $\Delta\lambda$ - różnica w długości fali, N – liczba szczelin siatki dyfrakcyjnej.

Spośród obecnie dostępnych produktów optycznych najbardziej obiecującym wydaje się zintegrowany minispektrometr C12880MA firmy Hamamatsu. Czujnik ten działa na zasadzie przetwarzania otrzymywanego obrazu na sygnał analogowy. Możliwe jest to dzięki umieszczonej w nim matrycy fotodiod, zwanych dalej pikselami. Spektrometr ten posiada 288 pikseli przy zakresie spektralnym od około 300 do 1000 nm. Koszt minispektrometru Hamamatsu C12880MA Hamamatsu wynosi około 2000 zł w porównaniu do ceny spektrometru StellarNet Silver-Nova wynoszącej 10000 zł (stan na 01.08.2022 r.). Względną czułość spektrometru w zależności od długości fali przedstawiono na rys. 6.1. Oprogramowanie spektrometru Silver-NOVA spełniało swoją rolę przy pomiarze ciągłym, który odbywał się z użyciem układów

przepływowych, a nie układów kroplowych, w których pomiary trwały zaledwie kilka sekund.



Rys. 6.1. Względna czułość minispektrometru C12880MA dla poszczególnej długości fali [94].

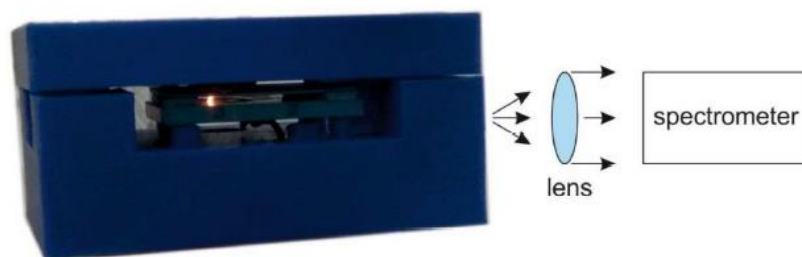
Określenie długości fali dla danego piksela jest podane zależnością wielomianową dostarczoną przez producenta (11):

$$\lambda = a_0 + b_1 p^1 + b_2 p^2 + b_3 p^3 + b_4 p^4 + b_5 p^5 \quad (11)$$

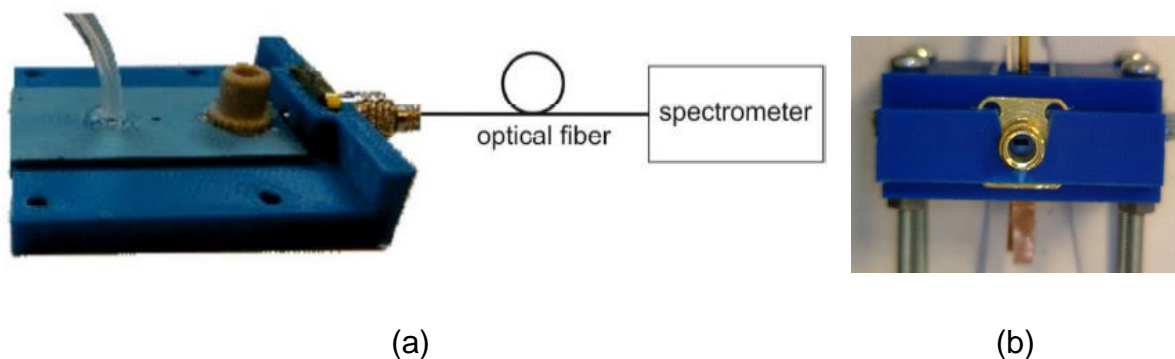
a_x, b_x – współczynniki podane przez producenta opisujące wielomianem, przybliżenie długości fali dla danego piksela,
 p – numer piksela, wartość w zakresie 1÷288,
 λ – długość fali [nm].

Bazując na rys. 3.1 [60], kolejnym krokiem jest dobór drogi optycznej. Pierwszą proponowaną metodą jest przesyłanie sygnału optycznego przez soczewkę kolimacyjną i rejestracja widm przez spektrometr. Jest to skomplikowane mechanicznie rozwiązanie ze względu na potrzebę dobrego pozycjonowania w jednej linii mikroreaktora, soczewki oraz spektrometru. Schemat takiego układu przedstawiono na rys. 6.2. Główną zaletą tej metody jest to, że wysoka temperatura reaktora plazmowego nie wpływa na detektor. Drugim rozwiązaniem jest zastosowanie światłowodu jako przewodnicy światła z mikroreaktora do spektrometru. Aby prawidłowo wyrównać szczelinę

złącza SMA między otwartą ścianą komory wyładowczej, wydrukowano obudowę polimerową w technologii druku 3D (Zortax M300). Koncepcję tę przedstawiono na rys. 6.3. Konieczny jest również właściwy wybór światłowodu, przy czym istotne są nie tylko parametry optyczne, ale również właściwości izolacyjne materiału osłony światłowodu.



Rys. 6.2. Układ bezpośredniej detekcji promieniowania elektromagnetycznego [95].

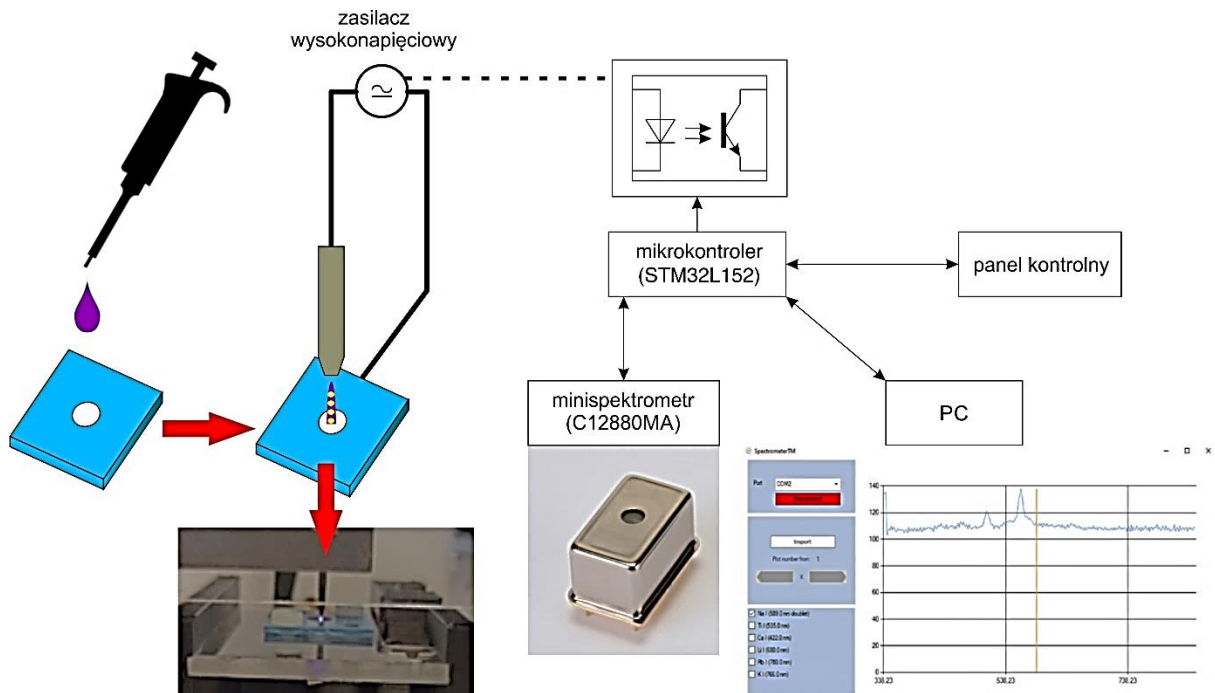


Rys. 6.3. Układ pośredniej detekcji promieniowania [95] (a), (b) widok od strony podłączenia światłowodu.

Przedstawione dwa różne rozwiązania toru optycznego wymagają dodatkowych komponentów mechanicznych i optycznych. Soczewka zapewnia najlepszą intensywność dla zakresu UV. Jednak jest problem z właściwym spozycjonowaniem soczewki między mikroreaktorem a spektrometrem. To czasochłonna praca, ale dodatkowe miejsce w obudowie chipa nie jest konieczne dla gniazda SMA. Użycie światłowodu jest dość praktyczne, zaś po skorygowaniu tłumienia światła przez światłowód intensywność jest prawie taka sama jak dla obiektywu. Wadą użycia światłowodu jest duże ryzyko zanieczyszczenia czoła włókna, co może mieć ogromny wpływ na tłumienie sygnału podczas eksploatacji. W dalszej części pracy podjęto się bezpośredniej obserwacji widma wyładowania przez minispektrometr.

6.3 Integracja stanowiska pomiarowego

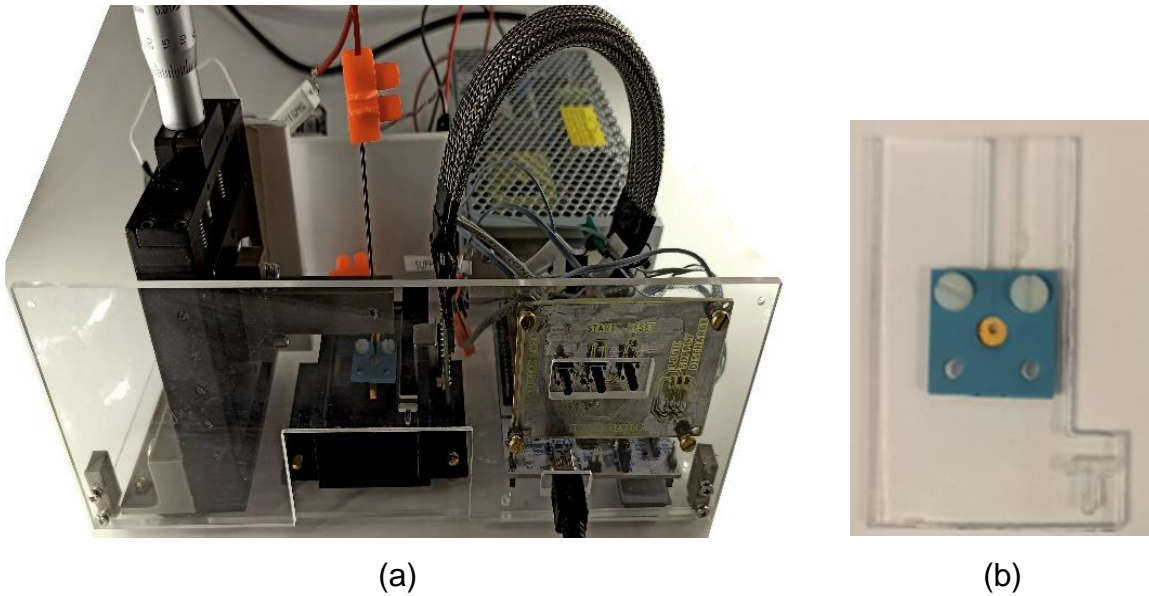
Kolejnym krokiem było zaprojektowanie stanowiska pomiarowego, które miało zapewnić powtarzalne warunki pomiarowe. Skrócenie drogi optycznej pozwoliło na bezpośredni pomiar widma wyładowania. Zintegrowanie stanowiska pomiarowego pomogło nie tylko zoptymalizować czas wyładowania, ale również czas całkowania sygnału optycznego. Schemat blokowy kompletnego układu przedstawiono na rys. 6.4. Do obsługi minispektrometru użyto mikroprocesora firmy STM32L152R z niskoenergetycznej serii „L”, który był umieszczony na płytce testowej typu Nucleo.



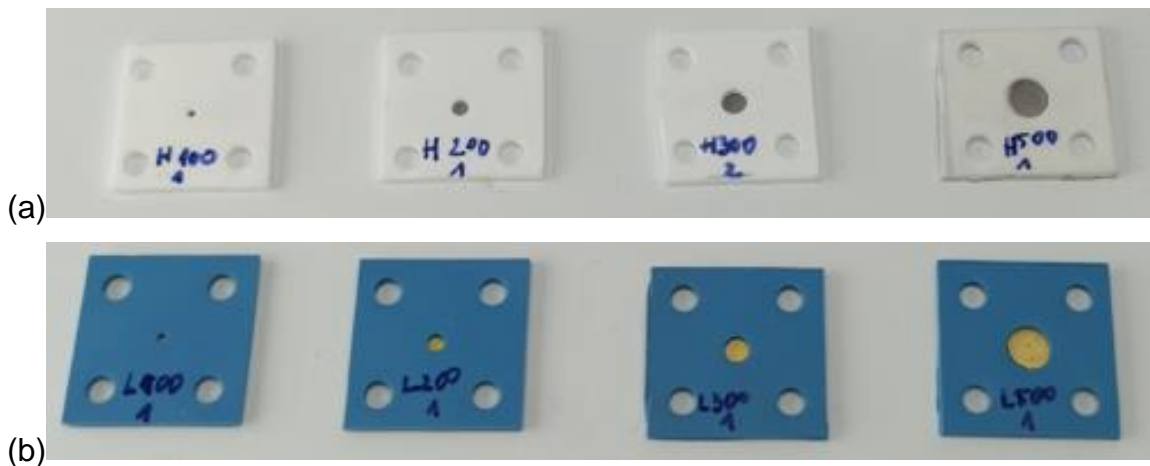
Rys. 6.4. Schemat blokowy urządzenia pomiarowego

Na rys. 6.5a przedstawiono kompletne urządzenie pomiarowe bazujące na schemacie blokowym przedstawionym na rys. 6.4. Zaprojektowano uchwyt poliwęglanowy (rys. 6.5b) do umieszczania chipów ceramicznych w kieszeni wyładowczej. W trakcie ewaluacji układów wyładowczych, zweryfikowano chipy z użyciem techniki LTCC oraz HTCC, które przedstawiono na rys. 6.6. Do wykonania chipów HTCC użyto ceramiki ESL 44000, a do wykonania metalizacji użyto platynowej pasty ESL 5570 kompatybilnej z zastosowaną ceramiką. Zastosowanie techniki HTCC miało za zadanie zwiększyć odporność chipu na działanie plazmy. Układy LTCC oraz HTCC zweryfikowano ponownie na czterech średnicach rezerwuaru 1, 2, 3, 5 mm i głębokości 0,6 mm. Bazując na empirycznych obserwacjach nie zauważono różnicy między ukła-

dem kroplowym wykonanym w technice LTCC oraz HTCC. Zgodnie z wynikami otrzymanymi w rozdziale 4.3 w dalszych pracach wykorzystywano chipy LTCC o średnicy rezerwuaru na ciecz 3 mm i głębokości 0,6 mm. Przeciwelektrodą wyładowczą (anodą) był zaostriżony pręt wolframowy o średnicy 2 mm.



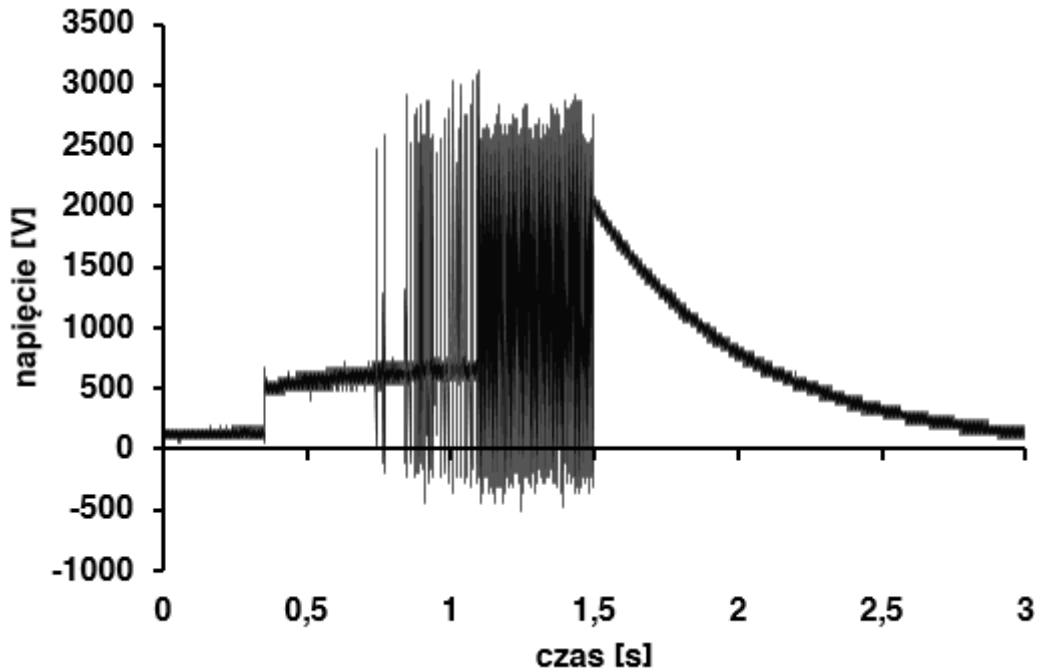
Rys. 6.5. Zminiaturyzowane stanowisko badawcze (a) oraz karta z poliwęglanu służąca do umieszczania chipu ceramicznego w stanowisku (b).



Rys. 6.6. Struktury kroplowe wykonane w technologii HTCC (a) oraz LTCC (b).

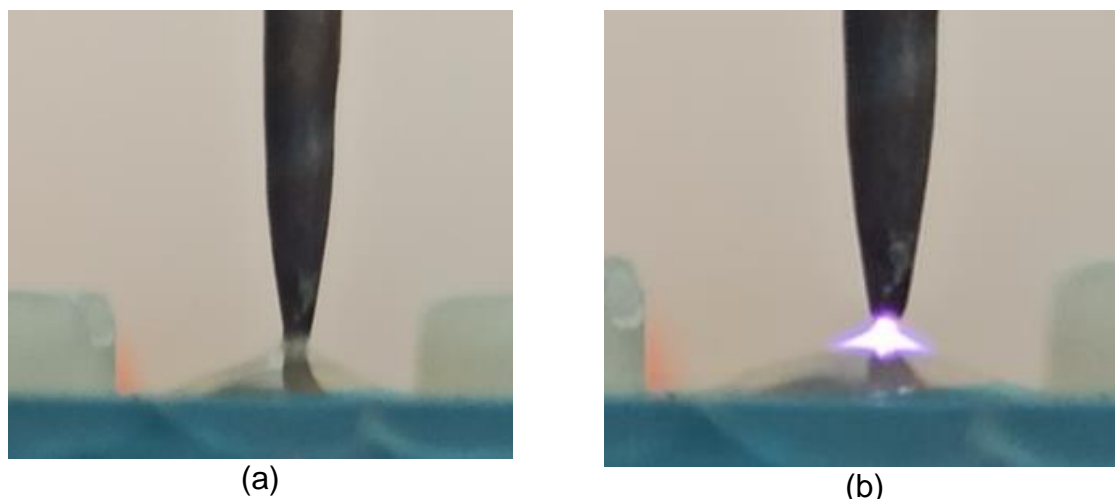
Dla struktur przedstawionych na rys. 6.6 wyznaczono doświadczalnie czas wyładowania. Na podstawie 10 uruchomień stwierdzono, że średni czas oddziaływania plazmy na ciecz niezbędny do jej odparowania wynosił około 2 s. Przebieg napięcia po dopasowaniu czasu wyładowania do odparowania próbki przedstawiono na rys. 6.7. Wartość skuteczna natężenia prądu, który zasiliał wyładowanie, wynosiła około 10

mA. Na podstawie osi czasu można stwierdzić, że rzeczywisty czas wyładowania zawierał się w zakresie od 0,3 do 1,5 s. W przedziale czas od 1,5 do 3 s, widoczne jest rozładowanie pojemności po stronie wtórnej zasilacza wysokonapięciowego.



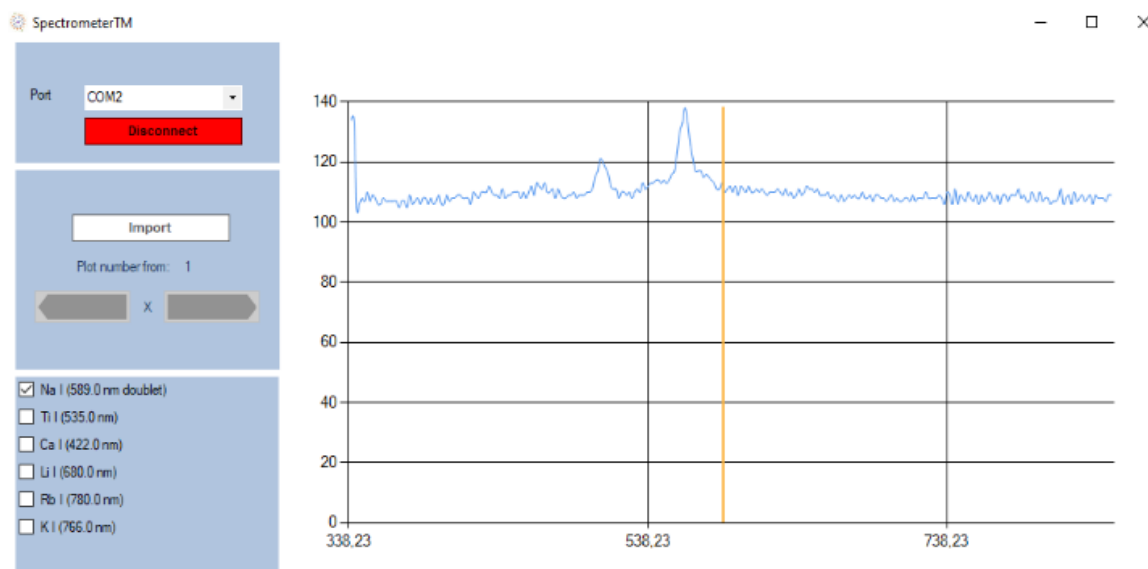
Rys. 6.7. Przebieg napięcia zasilającego wyładowania między układem kropowym a elektrodą wolframową.

Napięcie wyładowania, zgodnie z prawem Paschena, zależy w głównej mierze od odległości międzyelektrodowej. Prawo to jest powszechnie znane dla wyładowania w gazach między dwiema elektrodami stałymi. Dla chipów kropowych i odległości między ciekłą elektrodą a stałą rzędu pojedynczych mm dochodzi do dość niekorzystnego zjawiska dla bardzo małych odległości. Dla układu kropowego przedstawionego na rys. 6.8a doszło do tzw. zamknięcia obwodu elektrycznego spowodowanego przyciągnięciem bardzo małej objętości cieczy przez pole elektryczne. Efekt ten uzyskano przy odległości wynoszącej 1 mm między elektrodą stałą a powierzchnią chipu. Jest to zjawisko niewidoczne na rys. 6.8b, ponieważ zwiększono odległość do 2 mm, co było wystarczające, aby zredukować ryzyko zamknięcia obwodu elektrycznego. Precyzyjne położenie ostrza elektrody wolframowej regulowano za pomocą śruby mikrometrycznej firmy ThorLabs widocznej na stanowisku na rys. 6.5.



Rys. 6.8. Układ wyładowczy dla odległości: (a) 1 mm oraz (b) 2 mm.

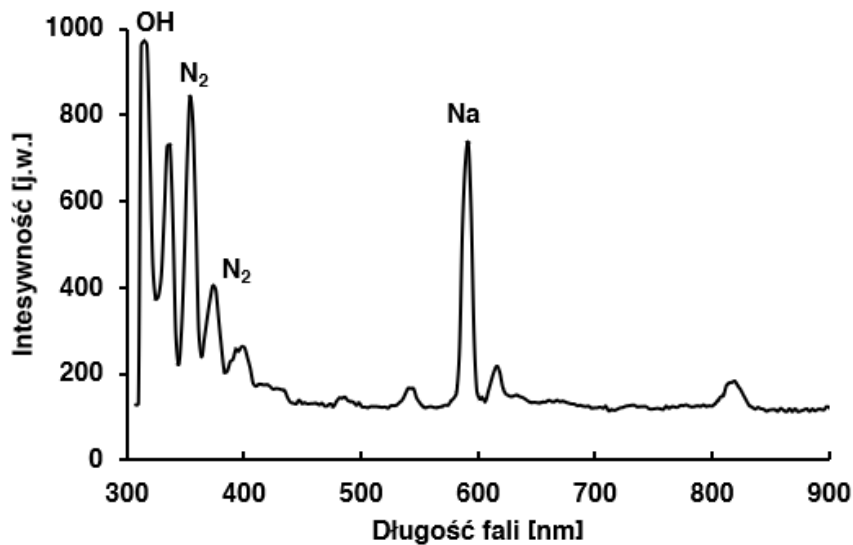
W ramach usprawnienia prac została zaprojektowana aplikacja do kontrolowania stanowiska pomiarowego w języku C# w środowisku Visual Studio (.NET Framework). Zrzut ekranu aplikacji przedstawiono na rys. 6.9. Aplikacja ta nawiązywała łączność z mikroprocesorem STM32L152 za pomocą interfejsu USB. Następnie użytkownik wybierał miejsce na dysku twardym komputera do zapisu ramek danych. Jedna ramka była tożsama z odczytem wszystkich 288 pikseli minispektrometru. Na podstawie miejsca danej wartości w tablicy danych aplikacja przeliczała kolejne piksele na długości fali wykorzystując przy tym wzór (11) oraz współczynniki kalibracyjne dostarczone przez producenta minispektrometru.



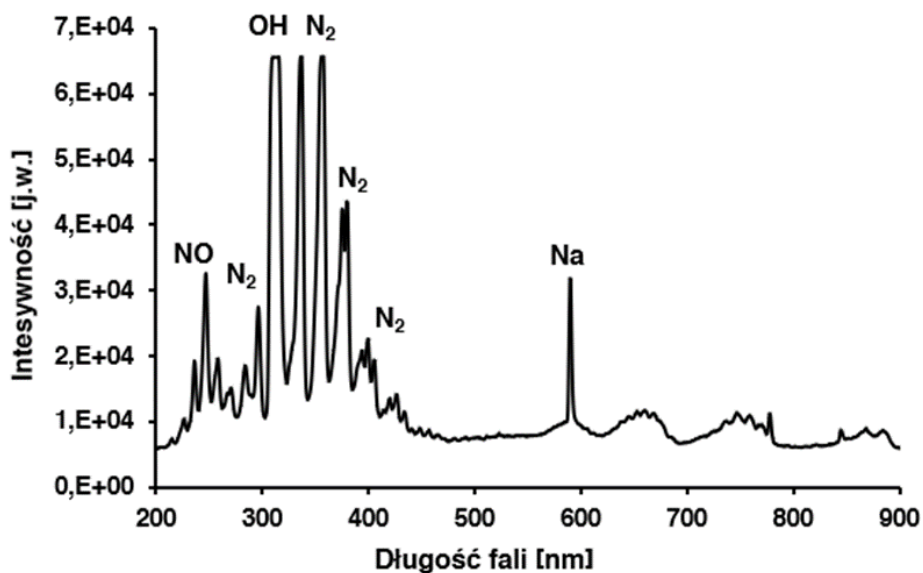
Rys. 6.9. Zrzut ekranu aplikacji do odbierania danych ze stanowiska pomiarowego.

6.4 Wyniki

Przeprowadzono analizę porównawczą czułości minispektrometru Hamamatsu C12880MA oraz spektrometru StellarNet SliverNova wykorzystując próbki wody. Porównanie zarejestrowanych widm przedstawiono na rys. 6.10 dla czasu całkowania wynoszącego 1 s. Pomiary porównawcze wykazały duży potencjał wykonanego układu pomiarowego. Przedstawione wartości intensywności są podane w jednostkach względnych [j.w.], różnica w skali intensywności między 6.10a oraz 6.10b wiąże się z rozdzielczością przetwornika analogowo-cyfrowego.



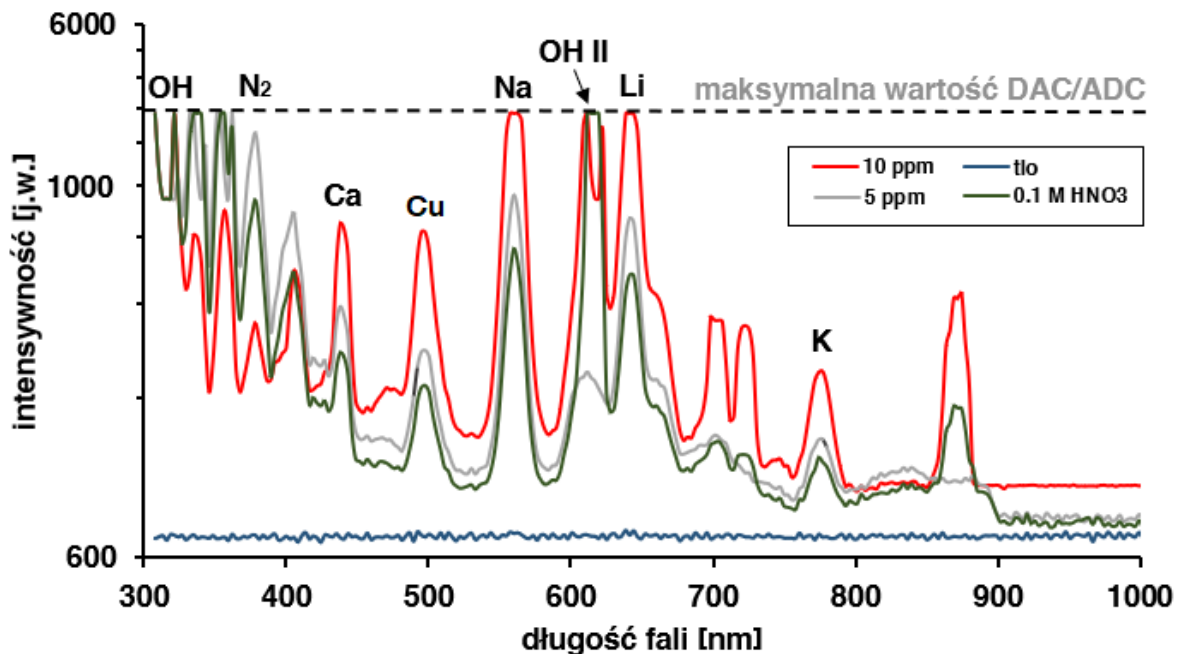
(a)



(b)

Rys. 6.10. Widma emisyjne zarejestrowane z użyciem minispektrometru Hamamatsu C12880MA (a) oraz spektrometru StellarNet SliverNova (b).

Dla układu przedstawionego na rys. 6.3 i chipów ceramicznych zmierzono odpowiedzi spektralne dla roztworu $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$, który jest traktowany jako tło względne oraz roztwory z zawartością 5 i 10 ppm pierwiastków Ca, Cu, K, Li i Na. W przypadku Ca, Na, K uzyskano wyniki mieszczące się w zakresie pracy minispektrometru. Dla Li i Na uzyskano nasycenie minispektrometru. Dla badanych roztworów odpowiedź rośnie wraz ze wzrostem zawartości. Problemem w interpretacji wyników z minispektrometru są przesunięcia odczytanych długości fali w porównaniu z bazą widm spektralnych. Jednak wyniki można skorelować z wynikami tych samych próbek zmierzonych z użyciem spektrometru Silver-NOVA. Wyniki przedstawiono na rys. 6.11. W tab. 6.1 przedstawiono wyniki dla każdego ze zidentyfikowanych pierwiastków.



Rys. 6.11. Widma zarejestrowane dla różnych próbek z użyciem minispektrometru Hamamatsu C12880MA.

Tab. 6.1. Zidentyfikowane pierwiastki podczas eksperymentów z użyciem minispektrometru Hamamatsu C12880MA.

Pierwiastek	Długość fali [nm]	Intensywność [j.w.]					LoD [ppm]
		Tło	σ	0,1M HNO ₃	5 ppm	10 ppm	
Ca	422,7	658,7	6,2	1429	1706	2480	0,035
Cu	510,5			1230	1435	2451	0,030
Na	589,59			2281	2687	4095	0,021
Li	670,8			2035	2563	4095	0,018
K	766,5			892	908	1344	0,082

Na rys. 6.11 przedstawiono wzrost odpowiedzi układu dla dwóch różnych stężeń względem poziomu tła (kolor szary). Kształt odpowiedzi dla HNO_3 , może być związany ze wzbudzeniem się osadu pierwiastkowego na anodzie, który może pochodzić od poprzednich eksperymentów. Na widmie zidentyfikowano również szerokopasmową emisję pochodząca od cząsteczek OH w zakresie od 310 do 350 nm. Część tej emisji została również zaobserwowana jako druga harmoniczna w zakresie od 620 do 640 nm. Widmo OH wynika z charakterystyki roztworu wodnego podczas oddziaływania z plazmą. Dodatkowo w zakresie tzw. bliskiego UV zidentyfikowano widmo cząsteczkowe pochodzące od N_2 , co związane z odparowaniem kwasu azotowego (HNO_3) oraz z wtrąceniami azotu do atmosfery wyładowczej z otoczenia.

Rozdział 7

Podsumowanie

W niniejszej rozprawie przedstawiono zagadnienia teoretyczne i eksperymentalne związane z czujnikami opartymi na generatorach mikroplazmy. Mikrogeneratory wytworzono z użyciem techniki LTCC, HTCC oraz grubowarstwowej. Takie czujniki mogą służyć do detekcji metali ciężkich w roztworach wodnych z wykorzystaniem metody optycznej spektroskopii emisyjnej. Przedmiotem badań były między innymi konfiguracja generatorów plazmy, sposób wprowadzania badanej próbki, sposób zasilania a także konfiguracja materiałów wykorzystanych w konstrukcji generatorów oraz ich elektrod. Przeprowadzone w pracy studium badawcze miało na celu znalezienie takiego zestawienia wymienionych czynników, które zapewni zadowalający czas życia czujnika w stosunku do stanu wiedzy przed rozpoczęciem prac. W oparciu o uzyskane wyniki można stwierdzić, że osiągnięcie celu pracy wymaga kompleksowego podejścia do zagadnienia i powinno być oparte na właściwym wyborze spośród odpowiednich wariantów wymienionych czynników.

W rozdziałach 2 oraz 3 przedstawiono obecny stan techniki, dotyczący odpowiednio wybranych układów pomiarowych w laboratoriach oraz omówiono wybrane mikrogeneratory plazmy wykonane w technice LTCC. Takie zalety techniki LTCC, jak odporność na przebicia czy też na agresywne środowisko chemiczne, znalazły potwierdzenie w literaturze przedmiotu. Większość laboratoriów wykorzystuje dodatkowo gazy wyladowcze, co powoduje konieczność uruchomienia całego systemu analitycznego przy użyciu aparatury podciśnieniowej. W przedstawionych pozycjach literaturowych, miniaturyzacja polegała głównie na zmniejszeniu układów wzbudzenia.

W rozdziale 4 przedstawiono trzy typy układów wzbudzenia roztworów wodnych przy użyciu mikroplazmy opracowane przez autora rozprawy - układ przepływowy z jedną elektrodą ciekłą, układ przepływowy z dwiema elektrodami ciekłymi oraz układ stacjonarny. Zbadano wpływ rozmiarów geometrycznych na sposób generowania plazmy dla każdego z trzech typów układów. W ramach prac rozwojowych nad układem kroplowym przedstawiono alternatywną metodę wytwarzania chipu w technologii HTCC. Wykazano, że właściwa konstrukcja mikrogeneratorskiej plazmy jak i sposób zasilania generatora pozwala na uzyskanie odpowiedniego czasu życia układu oraz uzyskanie powtarzalnych wyników analizy składu roztworów metodą OES.

W układzie z jedną elektrodą stałą plazma była generowana w wyniku wyładowania jarzeniowego między stałą anodą i ciekłą katodą. W tym wypadku układ zasilany prądem zmiennym wykazał znacznie lepszą trwałość niż układ zasilany prądem stałym. W warunkach ustalonych empirycznie, zbadano odpowiedź układu zasilanego prądem stałym na analit $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HNO}_3$ zawierający Cd i Zn o stężeniach 2, 5, 10 ppm. Najlepsze LoD uzyskane dla Cd i Zn wyniosły 0,053 i 0,14 mg/l. Podczas analizy widma zidentyfikowano widma molekuł i pierwiastków takich jak: NO, OH, N_2 oraz Na. Autor w wyniku prac badawczych udowodnił, że generatory mikroplazmy wykazują dłuższy czas życia przy zasilaniu zmiennoprądowym, dzięki ograniczonej interakcji z elektrodami wysokoenergetycznych molekuł w plazmie.

Podczas wszystkich eksperymentów katody ceramiczne wykorzystywane do generowania wyładowania dla prądu przemiennego wykazały bardzo dobrą niezawodność. Platynowa anoda (typu pierwszego) wykonana techniką sitodruku o grubości $10 \text{ }\mu\text{m}$, została wytrawiona przez mikroplazmę. Natomiast anoda wolframowa (typu drugiego) w postaci pręta o średnicy $50 \text{ }\mu\text{m}$ wykazała się znacznie lepszą trwałością. Na podstawie wyników prac badawczych wykazano, że elektrody grubowarstwowe cechują się małą niezawodnością w porównaniu do materiałów objętościowych.

W układach z jedną elektrodą zarejestrowano widmo cząsteczek N_2 , co było prawdopodobnie związane z dyfuzją N_2 z otaczającego powietrza do środowiska wyładowania. Gdy zastosowano mniejszą aperturę katody $1,0 \text{ mm}$, otrzymano większą gęstość mocy na jednostkę objętości komory, co w rezultacie spowodowało rozpylenie większej ilości analitu dla przepływu próbki 4 ml/min . Dzięki temu osiągnięto również niższe natężenie emisji tła, co pozwoliło osiągnąć zadowalające LoD dla Cd i Zn. Gęstość mocy była mniejsza dla większej apertury katody, wynoszącej $1,5 \text{ mm}$. W tych warunkach system był lepiej chłodzony przy wyższych prędkościach przepływu roztworu. W rezultacie najwyższe natężenia linii emisji atomowych Cd i Zn uzyskano przy najmniejszym natężeniu przepływu, tj. 1 ml/min . W podrozdziale 4.1.4 przedstawiono wpływ zasilania na odpowiedź układu na próbkę zawierającą Na o stężeniach 1, 10, 100, 1000, 10000 ppb. Warty uwagi jest fakt, że do analizy trwałości układu wykorzystano anodę w postaci pręta wolframowego o średnicy 2 mm (anoda typu trzeciego). Układ ten pracował łącznie 4 godziny w trakcie eksperymentów, co potwierdza, że to trwałość anody wykonanej sitodrukiem jest kluczowa dla czasu życia mikrogeneratorów plazmy. W przypadku porównania wyników otrzymanych dla Na w zależności od sposobu zasilania stwierdzono, że przy użyciu zasilania stałoprądowego otrzymano

większe wartości intensywności pierwiastkowej. Nie wyznaczono LoD dla emisji pierwiastkowej sodu ze względu na brak znaczącej zmiany odpowiedzi układu w zakresie od 1 do 1000 ppb. Dla punktów 1000 i 10000 ppb zarejestrowano znaczący przyrost obserwowanej intensywności względem poziomu tła.

Dla układu z dwiema elektrodami ciekłymi wykonano dwa warianty o trzech różnych aperturach wyładowczych. W obu wariantach nie wygenerowano plazmy dla apertury 1 mm. Wariant bazował tylko na wyładowaniu między nadciągającymi na siebie cieciami, co doprowadziło do generowania łuku elektrycznego i efekcie znacząco wpłynęło na krótki czas życia układu. Kolejnym krokiem było zaprojektowanie układu ze strugą powietrza. Zweryfikowano odpowiedź układu z aperturą 1 oraz 1,5 mm dla próbki 0,1 mol/dm³ HNO₃.

Dla układu kropłowego wykonano dwa warianty o różnych wymiarach rezerwuaru. Plazma nie została wygenerowana dla wariantu z tzw. schowaną elektrodą. W przebiegu badań wstępnych przeprowadzono optymalizację geometrii układu wykorzystując jako parametr optymalizujący intensywność emisji rtęci dla długości fali wynoszącej 253,7 nm. Badania wstępne pozwoliły wyznaczyć najkorzystniejsze rozmiary geometryczne rezerwuaru kropłowego z punktu widzenia uzyskiwanego sygnału, które wynosiły 3 mm średnicy oraz 0,6 mm głębokości. Układu kropłowego po optymalizacji nie sprawdzono pod kątem wykrywalności rtęci z użyciem minispektrometru ze względu na brak zakresu spektralnego detektora (253,7 nm). Bazując jednak na otrzymanych rezultatach skonstruowano urządzenie do oznaczania zawartości Ca, Cu, K, Li i Na w roztworach wodnych.

W oparciu o wyniki opisane w rozdziale 4 należy stwierdzić, że najbardziej obiecująca jest konstrukcja układu stacjonarnego, z którego zastosowania płynie wiele korzyści np. brak aparatury mikrofluidycznej, dość stabilne wyładowanie oraz brak odpadu ciekłego. W odniesieniu do laboratoryjnych układów przepływowych, autor uważa, że jednym z problemów jest niejednorodność przepływającej próbki. Do oceny składu przepływającego gazu oraz jego prędkości mikrogeneratory plazmy wydają się dość dobrym czujnikiem. Jednak brak medium chroniącego elektrody czynni te czujniki urządzeniami niepraktycznymi. Bardzo istotną wadą układów przepływowych jest konieczność stosowania aparatury wymuszającej przepływ. Dla elementu działającego w trybie bocznikowym musi nastąpić odpowiednie zredukowanie natężenia przepływu, co w rzeczywistości może objawiać się zatorami lub nieanalitycznością badanej próbki. W trybie pracy ciągłej bezpośrednio nad badaną cieczą dochodzi do wtrąceń różnych

związków do cieczy, co zazwyczaj powoduje jej zakwaszenie. Zatem badana próbka w układzie przepływowym będzie wymagała utylizacji.

W rozdziale 5 przedstawiono wyniki eksperymentów poświęconych badaniu wpływu oddziaływania wyładowania jarzeniowego na elektrody grubowarstwowe wykonane z materiałów komercyjnych oraz materiałów opracowanych przez autora w ramach powyższej rozprawy. Obiecujące rezultaty uzyskano dla układów, które wykorzystywały warstwy rezystywne bazujące na paście DuPont 4311, o nominalnej rezystancji powierzchniowej równej $10 \Omega/\square$. W przypadku materiałów niekomercyjnych, najlepsze wyniki uzyskano dla kompozytu zawierającego 20% grafitu w osnowie szklanej. Zaletą grafitu jest jego niska cena. Jednak w porównaniu z najlepszą warstwą komercyjną ulegał on zniszczeniu 6 razy szybciej. Rozdział 5 opisuje również metody łączenia otrzymanych elektrod z układami LTCC z wykorzystaniem warstw pośrednich. W tym eksperymencie pasta DuPont QQ550 wykazała najwyższą wytrzymałość mechaniczną na zrywanie. W ramach prac badawczych opracowano metodę niezawodnego łączenia struktur przestrzennych LTCC z elementami wykonanymi z ceramiki Al_2O_3 , które mogą być za stosowane do wytwarzania układów generatorów mikroplazmy z elektrodami wykonanymi na podłożach z ceramiki alundowej.

W rozdziale 6 przedstawiono sposób integracji układu kropłowego wykonanego w technologii LTCC z układem optycznym oraz zasilającym. Konstrukcja ta pozwoliła zbadać zawartość Ca, Cu, K, Li i Na w próbce. Konstrukcja stanowiska pozwoliła na dokładniejsze rejestrowanie widma oraz miniaturyzację układu analitycznego. Zastosowany minispektrometr (Hamamatsu C12880MA) umożliwił identyfikację pierwiastków zawartych w cieczy. Otrzymano zadowalające granice wykrywalności dla zintegrowanego układu pomiarowego, składającego się z zasilacza wysokiego napięcia (stałoprądowego), części logicznej układu wraz z jej zasilaniem, chipu ceramicznego oraz detektora. Zintegrowanie układów pozwoliło na udowodnienie, że możliwe jest wykonanie niezawodnych czujników ceramicznych wykorzystujące mikrogenerator plazmy do detekcji metali ciężkich w roztworach wodnych, dzięki właściwemu doborowi konstrukcji, materiałów, sposobu dozowania próbki, sposobu zasilania, czasu analizy i sposobu analizy sygnału optycznego ze wzbudzonej próbki. Ceramiczne układy kropłowe pozwalają na wykonanie 120 pomiarów w badanym okresie niezawodności wynoszącym dwie godziny.

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów autor niniejszej pracy stwierdza, że większy stopień integracji układów pomiarowych w strukturze ceramicznej ze

zintegrowaną anodą i katodą jest niekorzystny z punktu widzenia niezawodności, poziomu komplikacji technologii i kosztów wytwarzania. Zastosowanie anody w postaci pręta rozwiązuje problemy związane z niezawodnością układu oraz znacząco upraszcza konstrukcję mikroreaktorów. Materiały o dużych stosunkach S/V mają odpowiednią objętość czynną do odprowadzania ciepła wynikłego z generowania plazmy. Na podstawie powyższej pracy, pojawia się sugestia, że przyczyną niszczenia elektrod o małym stosunku S/V jest rozgrzanie powierzchni materiału do wysokiej temperatury, co w wyniku oddziaływania z plazmą w znaczący sposób ułatwia atomizację materiału i degradację elektrod grubowarstwowych.

W związku z tym, że praca dotyczyła opracowania czujników zawartości metali w roztworach wodnych, w celu podsumowania uzyskanych wyników w tab. 7.1 przedstawiono granice detekcji (LoD) otrzymane w ramach rozprawy oraz porównano z wynikami z literatury. W literaturze przedstawiono granice detekcji (LoD) przynajmniej o jeden rząd wartości mniejsze w porównaniu do wartości wyznaczonych w niniejszej pracy. Wysoki poziom granicy detekcji jest jednak związany z rodzajem detektora użytego podczas prac, a nie wynika wprost z konstrukcji układu wzbudzenia. W tab. 7.2 przedstawiono podział na klasy wód rzecznych, w którym klasyfikacja stężeń zależała od występowania naturalnej ilości pierwiastka (tzw. tło geochemiczne), a kolejne przedziały klas zależały od wartości wielokrotności odchylenia standardowego. Zakwalifikowanie rzeki do klasy 3 oznacza, że rzeka jest silnie zanieczyszczona. W tab. 7.3 przedstawione stężenia metali ciężkich w dwóch punktach pomiarowych dla rzeki Odry w roku 2021. Układy opracowane w niniejszej pracy pozwalają na wykrycie obecności pierwiastków Cd, Cu, Hg, Zn w rzekach o różnej klasie czystości.

Tab. 7.1. Granice wykrywalności (LoD) otrzymane w niniejszej pracy oraz literaturze.

Praca	Pierwiastek, LoD [ppm]			
	Cd	Cu	Hg	Zn
Jedna elektroda ciekła	0,053			0,014
Układ kroplowy		0,03	0,047	
[96]	0,01	0,03		
[97]	0,000006		0,000163	0,000018

Tab. 7.2. Propozycję podziału na klasy wód rzecznych ze względu na zanieczyszczenie [98].

Klasa	Pierwiastek, stężenie [ppm]			
	Cd	Cu	Hg	Zn
Tło geochemiczne	<0,5	<7	<0,05	<73
Klasa 1	<1	<40	<0,2	<200
Klasa 2	<3,5	<100	<0,5	<500
Klasa 3	<6	<200	<1	<1000

Tab. 7.3. Stężenia pierwiastków w dwóch wybranych przekrojach pomiarowo-kontrolnych na rzece Odrze w roku 2021 [99].

Przekrój pomiarowo-kontrolny		Pierwiastek, stężenie [ppm]			
kod	nazwa	Cd	Cu	Hg	Zn
PL02S1401_1217	Odra - poniżej ujścia Ślęzy	0,03	0,2	0,022	17
PL02S1201_3126	Odra - Brzeg	1,97	37	0,279	785

Bibliografia

- [1] J. Macioszczyk, *Generatory zimnej plazmy atmosferycznej wykonane w technologii LTCC*, Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, 2018.
- [2] G. Dziubanek, R. Baranowska, K. Oleksiuk, *Metale ciężkie w glebach Górnego Śląska – problem przeszłości czy aktualne zagrożenie?*, Journal of Ecology and Health, 2012, 16(4), 169-176.
- [3] A. Kot, S. Zaręba, L. Wyszogrodzka-Koma, *Ocena skażenia kadmem zbóż, przetworów zbożowych i ziemniaków*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 2009, XLII(3), 537-542.
- [4] M. Wojciechowska-Mazurek, K. Starska, M. Mania, M. Rebeniak, K. Karłowski, *Pierwiastki szkodliwe dla zdrowia w herbacie – ocena zagrożenia dla zdrowia*, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 2010, XLIII(3), 233-239.
- [5] *Advances in Modern Sensors*, red. G.R. Sinha, IOP Publishing, 2020, ISBN 978-0-750-32705-3.
- [6] P. Bruggeman, U. Czarnetzki, K. Tachibana, *Special issue: Diagnostics of atmospheric pressure microplasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(46).
- [7] M. Goldbach, H. Axthelm, M. Keusgen, *LTCC-based microchips for the electrochemical detection of phenolic compounds*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 120(1), 346-351.
- [8] A. Vasudeva, A. Kaushikb, Y. Tomizawa, N. Norenab, S. Bhansalib, *An LTCC-based microfluidic system for label-free, electrochemical detection of cortisol*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 182, 139-146.
- [9] T. Cserfalvi, P. Mezei, *Direct solution analysis by glow discharge: electrolyte-cathode discharge spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1994, 9(3), 345-349.
- [10] T. Cserfalvi, P. Mezei, P. Apai, *Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode*, Journal of Physics D: Applied Physics, 1993, 26(12), 2184-2188.
- [11] P. Mezei, T. Cserfalvi, *Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharges for Direct Solution*, Analysis Applied Spectroscopy Reviews, 2007, 42(6), 573-604.
- [12] J. Macioszczyk, **T. Matusiak**, P. Jamróz, L. Golonka, *Ceramic atmospheric pressure micro glow discharge device with evaporating liquid flowing cathode for analytical purposes*, Proceedings of 40th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), 10-14 May 2017, Sofia, Bulgaria, 2017, 1-5.

- [13] Y. Motoyama, T. Kurauchi, *Current Status of Microplasma Research*, Proceeding of the EuroDisplay 2005, 145-155.
- [14] B. Mitra, B. Levey, Y.B. Gianchandani, *Hybrid Arc/Glow Microdischarges at Atmospheric Pressure and Their Use in Portable Systems for Liquid and Gas Sensing*, IEEE Transactions on Plasma Science, 2008, 36(4), 1913-1924.
- [15] P. Jamróz, K. Gręda, A. Dzimitrowicz, K. Świdorski, P. Pohl, *Sensitive Determination of Cd in Small-Volume Samples by Miniaturized Liquid Drop Anode Atmospheric Pressure Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, Analytical Chemistry, 2017, 89(11), 5729-5733.
- [16] J. Franzke, M. Miclea, *Sample Analysis with Miniaturized Plasmas*, Applied Spectroscopy, 2006, 60(3), 80A-90A.
- [17] P. Jamroz, P. Pohl, W. Żyrnicki, *Spectroscopic Evaluation of a Low Power Atmospheric Pressure Mixed Argon–Helium Microwave Induced Plasma Combined with the Chemical Generation of Volatile Species for the Optical Emission Spectrometric Determination of Arsenic, Antimony and Mercury*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(10), 1772-1779.
- [18] P. Jamróz, K. Gręda, P. Pohl, *Development of direct-current, atmospheric-pressure, glow discharges generated in contact with flowing electrolyte solutions for elemental analysis by optical emission spectrometry*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2012, 41, 105-121.
- [19] A.J. Schwartz, S. J. Ray, G.C.-Y. Chan, G.M. Hieftje, *Spatially resolved measurements to improve analytical performance of solution-cathode glow discharge optical-emission spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2016, 125(C), 168-176.
- [20] H.J. Kim, J.H. Lee, M.Y. Kim, T. Cserfalvi, P. Mezei, *Development of open-air type electrolyte-as-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry for determination of trace metals in water*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2000, 55(7), 823-831.
- [21] G. Jenkins, J. Franzke, A. Manz, *Direct optical emission spectroscopy of liquid analytes using an electrolyte as a cathode discharge source (ELCAD) integrated on a microfluidic chip*, Lab Chip, 2005, 5(7), 711-718.
- [22] Y.B. Gianchandani, S.A. Wright, C.K. Eun, C.G. Wilson, B. Mitra, *Exploring microdischarges for portable sensing applications*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395, 559-575.
- [23] J. Franzke, K. Kunze, M. Miclea, K. Niemax, *Microplasmas for analytical spectrometry*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, 18, 802-807.

- [24] J. Hopwood, O. Minayeva, Y. Yin, *Fabrication and characterization of a micromachined 5 mm inductively coupled plasma generator*, Journal of Vacuum Science & Technology B, 2000, 18, 2446-2451.
- [25] A. Bass, C. Chevalier, M.W. Blades, *A capacitively coupled microplasma (CC μ P) formed in a channel in a quartz wafer*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16(9), 919-921.
- [26] J. Sweeney, C.G. Wilson, *Dusty plasmas for on-site spectroscopic analysis of water sources*, Proceedings of SPIE, 2009, vol. 7484, 1-8.
- [27] F. Ge, L. Gao, X. Pengab, Q. Li, Y. Zhu, J. Yu, Z. Wang, *Atmospheric pressure glow discharge optical emission spectrometry coupled with laser ablation for direct solid quantitative determination of Zn, Pb, and Cd in soils*, Talanta, 2020, 218, 1-7.
- [28] J. Macioszczyk, K. Malecha, H. Roguszczyk, L. Golonka, *Low temperature co-fired ceramics plasma generator for atmospheric pressure gas spectroscopy*, Sensors and Actuators A Physical, 2015, 223, 174-179.
- [29] P. Fichet, M. Tabarant, B. Salle, C. Gautier, *Comparisons between LIBS and ICP/OES*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 385, 338-344.
- [30] C.B. Boss, K.J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, Perkin Elmer, 2004.
- [31] H. Becker, H. Kersten, J. Hopwood, J.L. Lopez, *Microplasmas: scientific challenges and technological opportunities*, The European Physical Journal D, 2010, 60, 437-439.
- [32] K. Gyorgy, L. Bencs, P. Mezei, T. Cserfalvi, *Novel application of the electrolyte cathode atmospheric glow discharge: Atomic absorption spectrometry studies*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 77, 52-57.
- [33] Y.S. Park, S.H. Ku, S.H. Hong, H.J. Kim, *Fundamental studies of glow discharge-atomic emission spectrometry for the determination of trace metals in flowing water*, Spectrochemical Acta B, 1998, 53, 1167-1179.
- [34] C.K. Peter, Y.C. Lau, *Plasma synthesis of ceramic powders*, Pure and Applied Chemistry, 1990, 62, 1809-1816.
- [35] J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, S. Reddy, H. Herman, *Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits*, Materials Science and Engineering B, 1997, 238, 275-286.
- [36] O. Rac-Rumijowska, J. Macioszczyk, **T. Matusiak**, L. Golonka, H. Teterycz, *Plasma Jets Fabricated in Low-Temperature Cofired Ceramics for Gold Nanoparticles Synthesis*, Materials, 2020, 13(14), 1-17.

- [37] P. Olszewski, L. Golonka, P. Jamróz, *Portable reactor with LTCC electrodes for production of plasma activated water*, 21st European Microelectronics and Packaging Conference (EMPC) & Exhibition, 10-13 September 2017, Warsaw, Poland, 1-4.
- [38] L. Babich, T.V. Lolko, *Generalized Paschen's Law for Overvoltage Conditions*, IEEE Transactions on Plasma Science, 2016, 44(12), 3243-3248.
- [39] J.R. Roth, J. Rahel, X. Dai, D.M. Sherman, *The physics and phenomenology of One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP™) reactors for surface treatment applications*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38(4), 555-567.
- [40] **T. Matusiak**, K. Świdorski, J. Macioszczyk, P. Jamróz, P. Pohl, L. Golonka, *Element sensor based on microplasma generators*, Sensor Review, 2020, 40(4), 437-444.
- [41] D.A. Armbruster, T. Pry, *Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation*, Clinical Biochemist Reviews, 2008, 29(1), S49-S52.
- [42] S. Schroede, *Development of a New Plasma Spectrochemical Emission Source for On-line Elemental Analysis*, Sept. 9-13, 2018, Rossland Applied Spectroscopy, InnoTech Alberta.
- [43] X. Liu, K. Yu, H. Zhang, X. Zhang, H. Zhang, J. Zhang, J. Gao, N. Li, J. Jiang, *A portable electromagnetic heating-microplasma atomic emission spectrometry for direct determination of heavy metals in soil*, Talanta, 2020, 219, 1-22.
- [44] P. Ruengpirasiri, P.T. Tue, H. Miyahara, A. Okino, Y. Takamura, *Study on effect of introduced gas bubbles for the low channel damage in direct and alternating current liquid electrode plasma atomic emission spectrometry*, Japanese Journal of Applied Physics, 2019, 58(9), 1-7.
- [45] S. Barua, I.M.M. Rahman, M. Miyaguchi, A.S. Mashio, T. Maki, H. Hasegawa, *On-site analysis of gold, palladium, or platinum in acidic aqueous matrix using liquid electrode plasma-optical emission spectrometry combined with ion-selective preconcentration*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 272, 91-99.
- [46] Witryna internetowa firmy Micro Emission Ltd. (data dostępu: 01.08.2022 r.): <https://www.micro-emission.com>
- [47] G.J. Eden, S.-J Park, *Addressable microplasma devices and arrays with buried electrodes in ceramic*, nr pat. WO2007087285A, opublikowany 10.04.2008 r.
- [48] F.C. Doughty, *Microplasma emission spectrometer*, nr pat. US 7123361, opublikowany 17.10.2006 r.
- [49] *Liquid anode glow discharge micro-plasma excitation source and excitation method*, nr pat. CN113630950A, opublikowany 09.11.2021 r.
- [50] Witryna internetowa (data dostępu: 01.08.2022 r.): <https://www.sciencedirect.com>

- [51] *Microelectronics Packaging Handbook: Semiconductor Packaging*, red. R. Tummala, E. Rymaszewski, A. Klopfenstein, Springer New York, 1997, ISBN 978-0-412-08441-6.
- [52] L. Golonka, *Technology and applications of low temperature cofired ceramic LTCC based sensors and microsystems*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences - Technical Sciences, 2006, 54, 221-231.
- [53] P. Szymanowska, D. Nowak, T. Piasecki, *Performance Evaluation of Miniature Integrated Electrochemical Cells Fabricated Using LTCC Technology*, Sensors, 2019, 19(6), 1-13.
- [54] L. Golonka, *Zastosowanie ceramiki LTCC w mikroelektronice*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2001.
- [55] M.S. Zarnik, D. Belavic, *Study of LTCC-based pressure sensors in water*, Sensors and Actuators A: Physical, 2014, 220, 45-52.
- [56] L. Golonka, P. Bembnowicz, D. Jurków, K. Malecha, H. Roguszczak, R. Tadaszak, *Low temperature co-fired ceramics (LTCC) microsystems*, Optica Applicata, 2011, XLI(2), 383-388.
- [57] T. Maeder, C. Jacq, D. Testa, M. Toussaint, M. Stöcka, A. Cornea, L. Güniata, B. Ellenriedera, X. Jiang, P. Windischhofer, C. Schlatter, P. Ryser, *LTCC and thick-film ceramic magnetic sensors for tokamak nuclear fusion*, Procedia Engineering, 2016, 168, 646-649.
- [58] R. Walczak, P. Bembnowicz, P. Szczepańska, J. Dziuban, L. Golonka, J. Koszur, D.D. Bang, *Miniaturized system for real-time PCR in low-cost disposable LTCC chip with integrated optical waveguide*, 12th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, 12-16 October 2008, San Diego, California, USA, 1078-1080.
- [59] N. Jaziri, N. Gutzeit, H. Bartsch, A. Boughamoura, J. Müllera, F. Tounsi, *LTCC-based Y-type thermoelectric generator with an improved heat flow guide for automotive waste heat recovery*, Sustainable Energy Fuels, 2022, 6, 2330-2342.
- [60] D. Belavic, M. Hrovat, G. Dolanc, M. S. Zarnik, J. Holc, K. Makarovic, *Design of LTCC-based ceramic structure for chemical microreactor*, Radioengineering, 2012, 21(1), 195-198.
- [61] M. Berenguel-Alonso, I. Ortiz-Gómez, B. Fernández, P. Couceiro, J. Alonso-Chamarro, L.F. Capitán-Vallvey, A. Salinas-Castillo, M. Puyol, *An LTCC monolithic microreactor for the synthesis of carbon dots with photoluminescence imaging of the reaction progress*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 296, 1-8.

- [62] M. Fischer, M. Stubenrauch, A. Naber, N. Gutzeit, M. Klett, S. Singh, A. Schober, H. Witte, J. Müller, *LTCC-based micro plasma source for the selective treatment of cell cultures*, 21st European Microelectronics and Packaging Conference (EMPC) & Exhibition, 10-13 September 2017, Warsaw, Poland, 2017, 1-5.
- [63] B.A. Vojak, S.-J. Park, C.J. Wagner, J.G. Eden, *Multistage, monolithic ceramic microdischarge device having an active length of 0.27 mm*, Applied Physics Letters, 2001, 78(10), 1340-1342.
- [64] A. Baker, C. Randall, R. Stewart, R. Fantazier, F. Wise, *Fabrication of a Multilayered Low-Temperature Cofired Ceramic Micro-Plasma-Generating Device*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 2006, 3(6), 413-418.
- [65] J. Taff, M. Yates, C. Lee, S. Shawver, J. Browning, D. Plumlee, *Fabrication of an Inductively Coupled Plasma Antenna in Low Temperature Co-Fired Ceramic*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 2012, 10(2), 321-329.
- [66] R.K. Yamamoto, M.R. Gongora-Rubio, R.S. Pessoa, M.R. da Cunha, H.S. Macie, *Mixed LTCC and LTTT Technology for Microplasma Generator Fabrication*, Journal of Microelectronics and Electronic Packaging 2009, 6(2), 101-107.
- [67] J. Macioszczyk, M. Lenartowicz, K. Malecha, L. Golonka, *Design and fabrication of ceramic microsystem utilizing glow discharge for analysis liquid mixtures*, IMAPS/ACerS 12th International Conference and Exhibition on Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT 2016), 19-21 April 2016, Denver, Colorado, USA, 80-84.
- [68] K. Świdorski, **T. Matusiak**, M. Woziński, A. Dąbrowski, P. Jamróz, P. Pohl, L. Golonka, *A ceramic microchip with LDA-APGD as the excitation source for OES – a sensitive Hg detecting sensor for microsamples analysis*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35, 1880-1886.
- [69] E.H. Choi, J.C. Ahn, M.W. Moon, J.G. Kim, M.C. Choi, C.G. Ryu, H.S. Uhm, *Electron temperature and plasma density in surface-discharged alternating-current plasma display panels*, IEEE Transactions on Plasma Science, 2002, 30(6), 2160-2164.
- [70] M. Moselhy, I. Petzenhauser, K. Frank, K.H. Schoenbach, *Excimer emission from microhollow cathode argon discharges*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2003, 36(23), 2922-2927.
- [71] M. Miclea, K. Kunze, U. Heitmann, S. Florek, J. Franzke, K. Niemax, *Diagnostics and application of the microhollow cathode discharge as an analytical plasma*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, 38(11), 1709-1715.

- [72] T. Ito, H. Nishiyama, K. Terashima, K. Sugimoto, H. Yoshikawa, H. Takahashi, T. Sakurai, *Spectroscopic study on a thermoelectron-enhanced microplasma jet*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, 37(3), 445-448.
- [73] Witryna internetowa (data dostępu: 01.08.2022 r.):
<http://www.semicore.com/reference/sputtering-yields-reference>
- [74] H.B. Michaelson, *The work function of the elements and its periodicity*, Journal of Applied Physics, 1977, 48(11), 4729-4733.
- [75] Y. Lin, D.C. Joy, *A new examination of secondary electron yield data*, Surface and Interface Analysis, 2005, 37, 895-900.
- [76] **T. Matusiak**, A. Dąbrowski, L. Golonka, *Impact of Atmospheric Discharges on Thick-Films Electrodes*, Proceedings of 42nd International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), 15-19 May 2019, Wrocław, Poland, 1-4.
- [77] S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.-W. Wu, S.-F. Chen, C.-P. Liu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Graphene-silica composite thin films as transparent conductors*, Nano Letters, 2007, 7(7), 1888-1892.
- [78] A. Dziejczak, *Physicochemical, electrical and stability properties of carbon black/polyesterimide thick-film resistors*, 5th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Polytronic IEEE Xplore, 23-26 October 2005, Wrocław, Poland, 16-24.
- [79] Y.S. Rao, *Studies on temperature coefficient of resistance (TCR) of polymer thick film resistors*, Microelectronics International, 2008, 25(3), 33-36.
- [80] K. Mleczyk, P. Ptak, Z. Zawislak, M. Słoma, M. Jakubowska, A. Kolek, *Noise properties of graphene-polymer thick-film resistors*, Metrology and Measurement Systems, 2017, 24(4), 589-594.
- [81] P.M. Hallam, D.K. Kampouris, R.O. Kadara, C.E. Banks, *Graphite screen printed electrodes for the electrochemical sensing of chromium (VI)*, The Analyst, 2010, 135(8), 1947-1952.
- [82] M. Gomez-Mingot, J. Iniesta, V. Montiel, R.O. Kadarab, C.E. Banks, *Screen printed graphite macroelectrodes for the direct electron transfer of 144 cytochrome c*, The Analyst, 2011, 136, 2146-2150.
- [83] G. Aragay, J. Pons, A. Merkoj, *Enhanced electrochemical detection of heavy metals at heated graphite nanoparticle-based screen-printed electrodes*, Journal of Materials Chemistry, 2011, 21, 4326-4331.

- [84] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C.E. Koning, G. de With, *Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder*, Powder Technology, 2012, 221, 351-358.
- [85] G.E. Pike, C.H. Seager, *Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors*, Journal of Applied Physics, 1977, 48(12), 5152-5169.
- [86] K.S.R.C. Murthy, K. Ramkumar, M. Satyam, *Electrical properties of PVC-graphite thick films*, Journal of Materials Science Letters, 1984, 3(9), 813-816.
- [87] W. Zheng, S.-C. Wong, *Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites*, Composites Science and Technology, 2003, 63(2), 225-235.
- [88] D.D.L. Chung, *Review Graphite*, Journal of Materials Science, 2002, 37, 1475-1489
- [89] M. Cai, D. Thorpe, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, *Methods of graphite exfoliation*, Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 24992-25002 .
- [90] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, *Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications*, Nanoscale Research Letter, 2014, 9(393), 1-13.
- [91] R.F. Davis, *Silicon Carbide*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2017, 13, 1-10.
- [92] **T. Matusiak**, A. Dąbrowski, L. Golonka, *Electrical properties of graphite-glass thick-film resistors*, Circuit World, 2021, 47(2), 138-145.
- [93] **T. Matusiak**, J. Kaszczyszyn, A. Dąbrowski, *Bonding methods of ceramic materials with deposited carbon layers*, Przegląd Elektrotechniczny, 2022, 98(1), 55-58.
- [94] Nota katalogowa Hamamatsu C12880MA (data dostępu: 01.08.2022 r.):
https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/ssd/c12880ma_kacc1226e.pdf
- [95] **T. Matusiak**, L. Golonka, *Optical measurement in plasma microreactor*, Proceedings of 2018 International Students and Young Scientists Workshop "Optoelectronics and Microsystems Packaging" 22-24 November 2018, Dresden, Germany, 47-50.
- [96] M.R. Webb, F.J. Andrade, G.M. Hieftje, *Use of electrolyte cathode glow discharge (ELCAD) for the analysis of complex mixtures*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2007, 22, 766-774.
- [97] K. Gręda, M. Górską, M. Wełna, P. Jamróz, P. Pohl, *In-situ generation of Ag, Cd, Hg, In, Pb, Tl and Zn volatile species by flowing liquid anode atmospheric pressure glow discharge operated in gaseous jet mode – Evaluation of excitation processes and analytical performance*, Talanta, 2019, 199, 107-115.

- [98] I. Bojakowska, G. Sokołowska, *Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych*, Przegląd Geologiczny, 1998, 46(1), 49-54.
- [99] Monitoring wód (data dostępu: 01.08.2022 r.):
<https://www.gios.gov.pl/pl/stan-srodowiska/monitoring-wod>