

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická

Disertační práce

srpen, 2018

Ing. Josef Náhlík

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická
Katedra mikroelektroniky

***Senzory na bázi
uhlíkových nanomateriálů***

Disertační práce

Ing. Josef Náhlík

Praha, srpen, 2018

Doktorský studijní program: Elektrotechnika a informatika
Studijní obor: *Elektronika*

Školitel: *Doc. RNDr Jan Voves, CSc.*

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

V Praze, dne:

.....

Josef Náhlík

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli Doc. RNDr. Janu Vovsovi, CSc. za odborné rady a vedení mé disertační práce. Rovněž bych rád poděkoval i mnoha dalším, kteří mi pomáhali při získávání potřebných informací, vzorků materiálů a při přípravě senzorů.

Abstrakt

Tato disertační práce se zabývá přípravou a charakterizací senzorů plynů a UV záření s využitím nových materiálů a jejich kombinací. Pro depozici vybraných materiálů byla použita inkjet materiálová tiskárna.

V úvodní části je krátký teoretický rozbor problematiky principiální funkce senzorních struktur pro detekci plynů a záření. Dále je zde uveden krátký popis materiálů využitelných ve vodivostním principu detekce. Materiály diskutované v práci byly zvoleny tak, aby byla možná jejich depozice pomocí inkjet materiálové tiskárny. Charakterizační techniky, které se používají pro zkoumání materiálů, tzn. topografie, chemické složení látek a elektrické odezvy senzorů a materiálů obecně, jsou stručně rozebrány v kapitole 4.

V další části se práce věnuje návrhu měřicího systému pro elektrickou charakterizaci senzorů plynů a UV záření. Jsou porovnána možná řešení konstrukce jednotlivých systémů a jejich specifické vlastnosti. Byla navržena a realizována měřicí aparatura průtočného typu a to včetně přípravy senzorových platforem a konstrukce měřicí komory. Celý systém je pak řízen pomocí obslužného software naprogramovaného v jazyce LabVIEW.

Práce se dále zabývá popisem přípravy a charakterizací vybraných typů senzorů a diskutuje jejich funkci. Byly realizovány senzory na bázi uhlíkových nanomateriálů jako je grafén a nanodiamant v kombinacích s oxidem zinečnatým.

Na základě pozorování chování senzoru plynu při jeho osvětlení byl následně připraven a charakterizován senzor UV záření připravený pomocí materiálového tisku aktivních vrstev, který je svou citlivostí vzhledem ke způsobu a jednoduchosti přípravy unikátní.

Klíčová slova: grafén, nanodiamant, oxid zinečnatý, senzor plynu, senzor UV záření

Abstract

This thesis deals with preparation and characterization of gas sensors and UV light sensors using new materials and their combinations. Inkjet printing was used as a deposition technique for selected materials and structures.

The opening part is focused on operational principles of sensor structures for gas or UV light detection. Next, the thesis contains a list and description of materials which are usable in conduction type sensors. Materials were selected according to their possibility of usage in inkjet deposition technique. Thesis contains a short description of topography, chemical composition and electrical characterization in general too.

Next part is devoted to design and construction of electrical characterization system for gas and UV sensors. Different types of characterizations techniques and their advantages and disadvantages are described. The flow type system based on its advantageous properties was selected. The sample platform and test chamber were designed too. The whole system is controlled by a developed custom made LabVIEW program.

The gas sensors based on carbon nanomaterials like graphene and nanodiamond combined with zinc oxide were prepared and characterised by different conditions. These results supported the new design of UV light sensor was fabricated by inkjet printing. The results are discussed together with the description of possible function mechanisms. The UV sensor sensitivity is unique with regards to simple preparation method.

Keywords: graphene, nanodiamond, zinc oxide, gas sensor, UV light sensor

Seznam zkratek a symbolů

AFM	Atomic Force Microscopy (Mikroskopie atomárních sil)
ALD	Atomic Layer Deposition (Depozice atomárních vrstev)
CVD	Chemical Vapour Deposition (Chemická depozice z par)
DEA	Diethalamin
DND	Detonation NanoDiamond (Diamantové nanočástice vyrobené detonační metodou)
ChemFET	Chemical field effect transistor (Chemicky reaktivní palem řízený tranzistor)
ISFET	Ion sensitive field effect transistor (Iontově citlivý palem řízený tranzistor)
ITO	Indium tin oxide (Cínem dopovaný oxid inditý)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Molekulární svazková epitaxe)
MFC	Mass Flow Controller (Hmotnostní průtokoměr)
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapour Deposition (Chemická depozice z plynné fáze při použití organokovů)
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (Chemická depozice z plynné fáze podporované plazmatem)
PID	Proporcionálně integračně derivační regulace
PLD	Pused Laser Deposition (Pulzní laserová depozice)
QCM	Quartz Crystal Microbalance (Křemenné krystalové mikrováhy)
SAW	Surface Acoustic Wave (Struktura s povrchovou akustickou vlnou)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Skenovací elektronová mikroskopie)
XRD	X-Ray diffraction (Prášková rentgenová difrakce)

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Sensory plynů a záření	3
2.1. Vodivostní senzory	4
2.2. Kapacitní senzory.....	4
2.3. Gravimetrické senzory	5
2.4. Optické senzory (spektroskopické).....	5
2.5. Sensory na bázi přechodů	6
2.6. Fotoelektrické detektory.....	7
3. Materiály pro senzorké struktury	9
3.1. Uhlíkové materiály.....	9
Grafén.....	9
Diamant	10
3.2. Oxidy kovů.....	11
Oxid zinečnatý.....	11
3.3. Polymerní materiály	12
4. Metody charakterizace citlivých vrstev	13
4.1. Skenovací elektronová mikroskopie SEM	13
4.2. Mikroskopie atomárních sil AFM.....	13
4.3. Ramanova spektroskopie.....	15
4.4. Prášková rentgenová difrakce XRD.....	15
4.5. Elektrická charakterizace	17
5. Měřicí systém pro detekci plynů a UV záření.....	19
5.1. Konstrukční řešení charakterizačního systému.....	20
Plynové hospodářství	20
Měřicí komora.....	22
Měřicí platforma	23
Měřicí přístroje a připojení k řídicímu systému	24
5.2. Řídicí software charakterizačního systému.....	25
Popis funkce programu	28
6. Příprava senzorů plynů a záření	31
6.1. Sensory plynu na bázi ZnO	31
Senzor s nanošupinkami ZnO.....	31
Hybridní senzor nanokrystalického diamantu a ZnO	33

6.2.	Senzory plynu na bázi grafénu	34
6.3.	Senzory UV záření.....	35
	Příprava prekurzorů	36
	Tisk vrstev na substráty	37
	Růst vrstev	41
7.	Výsledky měření	43
7.1.	Senzory plynu s grafénovou vrstvou	43
7.2.	Senzory plynu s oxidem zinečnatým.....	46
	Senzor s nanošupinkami ZnO.....	46
	Hybridní senzor nanokrystalického diamantu a ZnO	47
7.3.	Senzor UV záření	48
	Morfologie a spektrometrie	48
	Elektrická charakterizace.....	55
	Diskuze	65
8.	Závěr	71
9.	Literatura	73
10.	Seznam vlastních publikací autora.....	83

1. Úvod

Mikroelektronika je velmi rychle se rozvíjející oblast elektrotechniky. Zároveň roste množství oborů, kde se mikroelektronika uplatňuje, případně se uplatňují její technologické postupy. Tvorba stále komplexnějších systémů integrujících dříve samostatné oblasti vede i k potřebě vyvíjet nové a levnější metody přípravy.

Systémy monitorující prostředí, ve kterém žije člověk a které jsou určeny převážně k ochraně zdraví a životního prostředí, se stávají běžnou součástí nejen průmyslových aplikací, ale i chytrých domácností. Senzory, které jsou jejich hlavní součástí, musí být spolehlivé a musí mít dostatečnou životnost, popřípadě jejich cena musí být dostatečně nízká, aby je bylo možné použít jednorázově.

Snížením nákladů na výrobu miniaturizací a snížením energetických nároků na provoz senzorů je možné jejich aplikaci rozšířit i do ostatních „smart“ řešení. Příkladem tak může být osobní analyzátor kvality ovzduší, který by bylo možné integrovat do mobilních telefonních přístrojů. Uživatele by přístroj mohl varovat před zdraví škodlivým prostředím v jeho okolí.

Pro tyto a další aplikace jsou zkoumány nové struktury, technologické postupy a materiály vhodné pro použití v cenově dostupných zařízeních. Vývoj a výzkum se soustředí na více oblastí. Jde například o senzory nebezpečných plynů, které umožňují nejen detekovat přítomnost daného plynu, ale efektivně změřit i jeho koncentraci a stanovit tak míru nebezpečnosti prostředí. Jako další aplikaci lze uvést senzory UV záření, které by sloužily v systémech osobních „dozimetrů“. Atmosféra planety propouští na povrch převážně UV záření ve spektru 315 nm až 400 nm označované jako UVA. Toto záření je pro lidský organismus při malé expozici neškodné, ale v případě delšího pobytu se již vyskytují zdravotní rizika. Ochrana zdraví je tak hlavním hybatelem vývoje a výzkumu.

Tato práce se proto zabývá senzory nebezpečných plynů pracujících na vodivostním principu detekce a dále pak senzory UV záření. Pozornost je věnována převážně novým materiálům a jejich kombinacím. Dále se práce zabývá aplikacemi moderních depozičních metod, zvláště pak inkjet materiálovému tisku. Ten umožňuje cílenou depozici prekurzorů a materiálů na přesné místo. Snižuje tím nejen spotřebu materiálu, ale umožňuje i snadnější tvorbu multimateriálových senzorů.

Struktura disertační práce

Práce je členěna do osmi kapitol. V první kapitole je krátký úvod a motivace práce. Ve druhé kapitole jsou popsány vybrané principy funkce senzorů plynů a záření a následně v kapitole 3 jsou uvedeny materiály, které lze využít pro vodivostní princip detekce. Vybrány jsou zejména materiály, případně prekurzory materiálů, které lze deponovat na struktury pomocí inkjet materiálové tiskárny. Čtvrtá kapitola se zabývá základními charakterizačními metodami, které jsou používány pro charakterizaci aktivních vrstev. V závěru kapitoly je uvedeno i rozdělení elektrických charakterizačních metod používaných pro zjištění chování senzoru jako celku. V páté kapitole je uveden popis konstrukce systému používaného k charakterizaci senzorů plynů a záření a to včetně navrženého řídicího softwaru. Další kapitola je věnována přípravě materiálů a výrobním postupům jednotlivých typů sensorových struktur. V sedmé kapitole jsou shrnuty výsledky měření připravených struktur, a to jak senzorů plynů, tak i senzorů záření. Poslední kapitola obsahuje stručný závěr a zhodnocení výsledků a předkládá návrh dalších možností rozvoje problematiky.

Cíle práce

Základním cílem této disertační práce je studium uhlíkových nanomateriálů a jejich kombinací s oxidem zinečnatým pro sensorové aplikace. Dalším cílem je charakterizace zvolených struktur z hlediska použitelnosti pro senzory plynů. Posledním cílem práce je na základě měření rozšířit využití hybridních struktur nanodiamant/oxid zinečnatý pro detekci UV záření.

2. Senzory plynů a záření

Senzorem se v elektronice obvykle nazývá systém převádějící fyzikální veličinu (tlak, teplota, koncentrace, intenzita záření apod.) na elektrickou (proud, napětí, odpor apod.).

Pro případ chemických senzorů obecně (nejen plyných látek, ale i látek v kapalném skupenství) bývá obvykle vstupní veličinou senzoru koncentrace sledované chemické látky a výstupem pak buď pouze informace o přítomnosti sledované látky (za prahem detekce), nebo i informace o její koncentraci v rámci pracovního rozsahu senzoru. Rozhodujícími vlastnostmi nejen chemických senzorů je selektivita (schopnost odlišit detekovanou látku od okolí) a citlivost.

Principů činnosti chemických senzorů plynů je více, ale k základním principům patří:

- vodivostní,
- kapacitní,
- gravimetrický,
- optický.

Většinu senzorů záření lze rozdělit do dvou základních skupin na:

- tepelné detektory,
- fotoelektrické detektory.

Tepelné detektory pracují na principu přeměny energie optického záření na teplo. Mezi tyto typy detektorů patří termočlánky, bolometry a pyroelektrické detektory.

Fotoelektrické detektory pracují na principu fotoelektrického jevu, kdy následkem absorpce fotonů dojde ke generaci pohyblivých nosičů náboje. Fotoelektrické detektory se pak dále dělí podle toho, zda pracují na principu vnějšího nebo vnitřního fotoelektrického jevu na:

- fotoemisní detektory (vnější fotoelektrický jev),
- polovodičové detektory (vnitřní fotoelektrický jev).

V této práci se budu dále zabývat pouze fotoelektrickými detektory.

2.1. Vodivostní senzory

Vodivostní princip činnosti senzoru je obecně založen na změně vodivosti aktivní vrstvy senzoru. Senzorům chemických látek založených na vodivostním principu se obecně říká chemristory.

Chemristory pro detekci plynů využívají chemoabsorpce detekovaného plynu, při níž dochází k přenosu náboje z aktivní vrstvy (látky) na plyn, nebo opačně v závislosti na tom, zda plyn má oxidující nebo redukční chování vůči aktivní vrstvě. Chemoabsorpce je proces vyžadující aktivační energii a proto většina komerčně dostupných senzorů pracuje za vyšších pracovních teplot, typicky 150 °C – 900 °C. Senzor musí být proto vybaven vyhřívacím elementem, případně i senzorem teploty, což zvyšuje jeho energetickou náročnost při provozu. Miniaturizací, případně i v kombinaci se zavěšenou strukturou (například membránové nebo můstkové uspořádání), lze energetickou náročnost snížit.

Senzory pracující na vodivostním principu často využívají interdigitální (prstovité/hřebenové) uspořádání ke zvýšení detekční citlivosti.

Jako aktivní vrstvy se v případě vodivostních senzorů často používá oxidů nejrůznějších kovů [1, 2], nejčastěji však oxidu cíničitého SnO_2 [3, 4]. Tyto senzory mají vysokou citlivost, ale malou selektivitu. Pro zvýšení selektivity se používá matematických a statistických modelů, kdy senzor prochází cykly topení a chlazení a z celkové odezvy lze pak stanovit, o jakou detekovanou látku se jedná. Jako aktivní vrstvu lze použít i nejrůznější polymery, jako je například polyanilin [5, 6].

2.2. Kapacitní senzory

Kapacitní senzory pro svou činnost využívají změnu relativní permitivity prostředí, které tvoří součást kapacitoru. Toto prostředí pod vlivem okolního prostředí mění své elektro fyzikální vlastnosti a tomu odpovídá i výsledná kapacita. Tu lze pak využít například v zapojení oscilačního obvodu a detekovat změnu kmitočtu. Příklady senzorů využívající kapacitní princip lze nalézt v [7–9].

Kapacitní senzory ale již z podstaty své činnosti nemohou dosahovat vysoké selektivity. Tu je třeba docílit například použitím polopropustné membrány, kterou projde jen detekovaná látka popřípadě skupina látek. Kapacitní senzory jsou proto častěji využívány v prostředích o známém složení.

Jedním z mnoha využití je senzor výšky hladiny známé kapaliny, kde se využívá interdigitálního uspořádání elektrod a kapalina mění permitivitu části kapacitoru. Z celkové kapacity lze pak jednoduše dopočítat výšku hladiny.

2.3. Gravimetrické senzory

Gravimetrické senzory (někdy též označované jako rezonanční) využívají změny hmotnosti a elasticity aktivní vrstvy rezonanční struktury v důsledku fyzikální/chemické vazby molekul detekovaného plynu s aktivní vrstvou. Jelikož jsou gravimetrické senzory založeny na detekci mechanických změn, využívá se pro jejich vyhodnocení elektromechanických oscilátorů. Ty pracují na piezoelektrickém principu a sledovaným parametrem je změna vlastního kmitočtu oscilátoru.

Gravimetrické senzory lze rozdělit do dvou základních skupin:

- senzory s objemovou rezonancí,
- senzory s povrchovou rezonancí.

Mezi senzory s objemovou rezonancí, kde dochází ke kmitům v celém objemu senzoru, patří například křemenné krystaly QCM (Quartz Crystal Microbalance) [10–13] a mezi senzory s povrchovou rezonancí patří například senzory s povrchovou akustickou vlnou vedenou v piezoelektrické vrstvě SAW (Surface Acoustic Wave) [14–16].

Základním předpokladem pro správnou funkci rezonančních senzorů je stálost okolního prostředí, a to zejména teploty a tlaku. Pro některé typy aktivních vrstev je odezva na detekovaný plyn srovnatelná s odezvou na změnu teploty o jeden stupeň. Proto jsou také tyto senzory často zapojovány v páru, kde jeden slouží jako referenční senzor k určení vlivu teploty, tlaku a případně vlhkosti. Gravimetrických senzorů se používá i pro detekci vlhkosti, jak je uvedeno například v [17–19] pro případ QCM nebo v [20] pro SAW.

2.4. Optické senzory (spektroskopické)

Spektroskopické metody patří k nejpřesnějším metodám pro určení složení a koncentrace látek ve zkoumaném prostředí. Zaměříme-li se na detekci plynů, pak se při detekci využívá absorpce záření o charakteristických vlnových délkách pro daný plyn. Vzhledem k tomu, že se absorpční spektra mnohých plynů překrývají, je třeba vyhodnocovat široké rozmezí vlnových délek, případně nalézt charakteristickou vlnovou délku, která je specifická pouze pro

daný plyn. Například pro vysokou absorpci v CO₂ je charakteristická vlnová délka 4,26 μm [21].

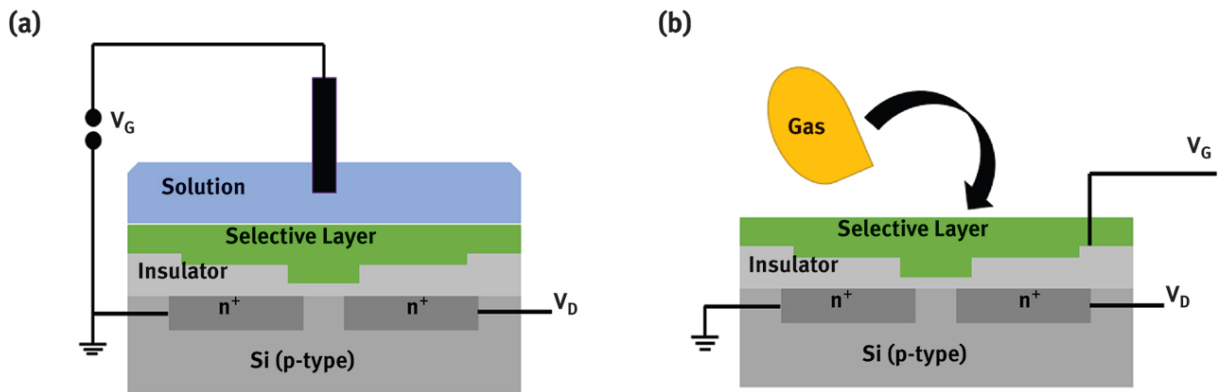
Principem detekce těchto systémů je průchod záření měřenou látkou (plynem) a vyhodnocení spektra po průchodu tímto prostředím. Pro zvýšení citlivosti je třeba zvýšit dráhu záření, po které dochází k interakci záření s látkou, a proto se používá speciálně navržených odrazných/reflexních komůrek.

Řešení spektroskopických sensorových systémů obsahuje buď širokopásmový zdroj záření a úzkopásmový detektor (případně širokopásmový detektor a optický filtr na charakteristické vlnové délce), nebo naopak úzkopásmový zdroj záření o charakteristické vlnové délce plynu, který má být detekován, a detektor. V druhém případě detektor již nemusí být úzkopásmový, ale musí být schopen pracovat v oblasti vlnových délek zdroje záření.

Jako detektory záření se používají převážně polovodičové detektory pracující na principu vnitřního fotoelektrického jevu.

2.5. Senzory na bázi přechodů

Senzory na bázi přechodů užívají klasických polovodičových technologií a struktur pro detekci složení plynů, kapalin ale i záření. Pro detekci plynných a kapalných látek se používá více typů senzorů. Nebudeme-li hovořit o optickém principu, kdy je detekována přítomnost/nepřítomnost záření o charakteristické vlnové délce dané absorpčním spektrem látky (viz kapitola 2.4), lze aktivní vrstvu senzoru kapalin a plynů implementovat jako součást mikroelektronického obvodu. Nejběžnějším typem je využití struktur s využitím palem řízených tranzistorů. Jedním z typů těchto senzorů je takzvaný ChemFET [22, 23]. V těchto strukturách je využito selektivní vrstvy, která si s prostředím vyměňuje elektrický náboj, případně volný elektrický náboj je výsledkem chemické reakce detekované látky a citlivé vrstvy a zároveň slouží jako hradlovací elektroda (případně jako její součást) palem řízeného tranzistoru. Vyhodnocuje se pak elektrický proud procházející kanálem. Principiální schéma ChemFETu ve dvou nejběžnějších konfiguracích je uvedeno na obr. 1.



Obr. 1 Principiální schéma nejběžnějších typů ChemFETů. (a) iontově selektivní senzor (ISFET), (b) uspořádání vhodné pro plynné senzory (převzato z [23]).

Obdobně lze využít i konstrukci se schottkyho přechodem, kdy je detekovanému prostředí vystavena „kovová část“ přechodu. Ta působí jako katalyzátor reakce s plynem a produktem reakce je elektrický náboj, který je odveden připojeným zdrojem. Proud strukturou je pak měřítkem koncentrace dané látky [24].

2.6. Fotoelektrické detektory

Jak bylo zmíněno výše, fotoelektrické detektory pracují na základě fotoelektrického jevu. Příkladem detektoru využívajícího vnější fotoelektrický jev je emisní fotonka.

Jako fotodetektor s vnitřním fotoelektrickým jevem lze uvést například polovodičové detektory jako je fotorezistor nebo fotodioda.

Fotorezistorem je označována polovodičová součástka bez přechodu PN, kde vlivem vnitřního fotoelektrického jevu dochází ke zvýšení její vodivosti po dopadu fotonu.

Fotodiody se používají v zapojení v závěrném směru, kdy foton s odpovídající energií větší nebo rovnou zakázaného pásu polovodiče prolétající oblastí prostorového náboje PN přechodu může způsobit excitaci elektronu z valenčního do vodivostního pásu a tím vytvořit pár elektron díra. Generované nosiče náboje jsou přitahovány potenciálem elektrod a „způsobí“ nenulový proud v obvodu s fotodiodou. K excitaci samozřejmě dochází i vlivem teploty, což vede ke vzniku tepelného šumu. Ten lze potlačit chlazením takovýchto detektorů.

Hlavními parametry, které popisují efektivitu senzoru, jsou citlivost a odezva senzoru. Odezva senzoru je definována jako poměr proudu při osvětlení a bez něj. V případě použití senzorů s odporovým chováním lze odezvu definovat i jako poměr odporů při osvětlení senzoru a bez osvětlení.

Citlivost je definována jako poměr rozdílu proudů strukturou při osvětlení a proudů strukturou bez osvětlení a optického výkonu záření dopadajícího na aktivní plochu senzoru:

$$\text{Citlivost} = \frac{I_S - I_0}{P_{opt}} = \frac{I_S - I_0}{\text{Intenzita} \cdot S},$$

kde Citlivost ($A \cdot W^{-1}$)
 P_{opt} je optický výkon dopadající na senzor (W)
 I_S je proud při osvětlení (A)
 I_0 je proud bez osvětlení (A)
Intenzita osvětlení ($W \cdot m^{-2}$)
 S je aktivní plocha senzoru (m^2)

Je nutné zdůraznit, že oba parametry mají spektrální závislost a je proto nutné uvést, pro jakou vlnovou délku je citlivost a odezva udávána.

3. Materiály pro senzorické struktury

Materiálů, které se používají jako aktivní vrstvy pro senzorické struktury, je mnoho. Zaměřím se proto pouze na vybrané materiály, které lze využít ve vodivostním principu detekce. Stejně tak se budu dále věnovat pouze materiálům, které lze nanášet pomocí inkjet materiálové tiskárny, což je z ekonomického hlediska jeden z nejefektivnějších způsobů přípravy.

3.1. Uhlíkové materiály

Uhlíkové materiály nacházejí v poslední době aplikaci nejen jako součást kompozitních materiálů v mechanice, ale i jako aktivní vrstvy senzorů. Vzhledem k tomu, že se uhlík v přírodě vyskytuje v mnoha formách, omezím se pouze na ty, které jsou z hlediska senzorových struktur v posledních letech využívány.

Grafén

Jako grafén je označována dvourozměrná struktura tvořená monovrstvou uhlíkových atomů upořádaných v šesterečné krystalografické mřížce. Grafénem bývá občas označena i struktura s více než jednou vrstvou, tzv. vícevrstvý grafén (few-layer graphene), jehož vlastnosti se odlišují od vlastností monovrstvy tím více, čím větším počtem vrstev je tvořena. Mezi význačné vlastnosti grafénu patří vysoká pohyblivost nosičů náboje (teoreticky až $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a možnost ovlivnění polohy Fermiho hladiny vnějším elektrickým polem. Posuvu Fermiho hladiny lze docílit i mechanickým stresem případně interakcí s podložkou. V závislosti na poloze Fermiho hladiny můžeme hovořit o n-typové nebo p-typové vodivosti grafénu.

Grafén je často identifikován pomocí Ramanovy spektroskopie, kde má 4 významná maxima označovaná jako G (okolo 1583 cm^{-1} až 1622 cm^{-1}), G' (okolo 3248 cm^{-1}), D (okolo 1350 cm^{-1}) a D' (okolo 2700 cm^{-1}) [25, 26].

Grafén lze připravit mnoha metodami, mezi které patří mechanická exfoliace [27, 28], epitaxní růst na kovech [29] a na karbidu křemíku [30].

Metodou exfoliace grafén poprvé popsali Novoselov a Geim v roce 2004 [27] a zahájili tím velkou vlnu zkoumání tohoto materiálu. Tato metoda je však schopná připravit pouze malé vločky (graphene flakes) o rozměrech v desítkách mikrometrů a proto ji není možné využít pro stavbu složitějších elektronických systémů.

Růst grafén je možné z plynné báze za pomoci chemické depozice z par (CVD – chemical vapour deposition) na kovech, zejména mědi, která umožňuje lepší kontrolu procesu a

zamezuje tak růstu vícevrstvého grafénu. Principem této metody je termální dekompozice metanu za vysokých teplot a usazování uhlíku na povrchu měděné fólie. Pro přenos na jinou podložku se pak fólie pokryje vhodným polymerem a měděná fólie se odleptá. Grafén pak spolu s polymerem plave na hladině a lze jej přemístit na jinou podložku, kde po zažhnutí je odplaven polymer použitý pro přenos.

Další epitaxní metodou je růst grafénu žíháním 4H nebo 6H karbidu křemíku za vysokých teplot (až 1700 °C) a ve vysokém vakuu, případně v inertní atmosféře. Vlivem teploty dojde k desorpci křemíku a zbývající atomy uhlíku se uspořádají do grafénové vrstvy.

Grafén se zdá být vhodným materiálem pro senzorové struktury k detekci nejrůznějších plynů, zvláště pak pro nejlepší možný poměr plochy vůči objemu. Každý atom grafénu jako aktivní vrstvy senzoru tak může být ovlivněn chemickou látkou a změnit elektromechanické vlastnosti grafénové vrstvy jako celku. Stejně tak vykazuje poměrně vysokou chemickou stálost a nedochází k jeho degradaci při styku s často agresivním plynem.

V posledních letech je grafén možné deponovat i metodou inkjet, kdy připravený inkoust obsahuje grafénové vločky o rozměrech umožňujících průchod piezoelektrickou tiskovou hlavou. Podmínkou úspěšné depozice je pouze žíhání natištěné struktury za teplot kolem 250 °C, aby došlo k odpaření rozpouštědla.

Diamant

Diamantové nanočástice popřípadě nanokrystalický diamant je v posledních letech velmi zkoumaným materiálem. Diamantové vrstvy lze použít jako aktivní vrstvy vodivostních plyných senzorů [31–33], ale i gravimetrických senzorů [34]. Protože diamantové částice nejsou (respektive nebylo u nich prokázáno) rakovinotvorné, je diamant vhodným materiálem pro biokompatibilní systémy.

Nanokrystalické diamantové vrstvy jsou připravovány v reaktorech pro chemickou depozici z par (CVD) a tvoří povětšinou celistvou vrstvu [35]. Jako zárodečnou vrstvu pro růst v aparatuře (seeding layer) lze použít diamantové nanočástice rovnoměrně distribuované po povrchu [36–38]. Diamantové nanočástice jsou v současné době připravovány převážně takzvanou detonační metodou (odtud pochází také jejich časté označení jako „Detonation NanoDiamond“ – DND). Ta využívá tlakové vlny při výbuchu v kontrolovaném prostředí reaktoru a výbušnina musí být spalitelná a oxidovatelná (například trinitrotoluen). V reaktoru je zároveň přítomen oxid uhličitý, který se vlivem prostředí a vysokého tlaku způsobeného tlakovou vlnou rozpadá na oxid uhelnatý a uhlík. Ten se formuje do diamantových částic.

Vzhledem k velikosti diamantových nanočástic je možné zárodečnou vrstvu deponovat metodou inkjet, kdy jsou částice součástí koloidního roztoku, ve kterém nedochází k jejich sedimentaci.

3.2. Oxidy kovů

Oxidy kovů jsou nejrozšířenější aktivní vrstvou plyných senzorů. Zejména oxid cínčitý SnO_2 je používán jako aktivní vrstva i v komerčních senzorech. Oxidové vrstvy se vyznačují jak elektronovým typem vodivosti (SnO_2 , ZnO , Al_2O_3 , In_2O_3) ale i děrovým typem vodivosti (La_2O_3 , Mn_2O_3 , NiO , PdO) [39]. Výhodou těchto vrstev je jejich snadná depozice (naprašování, napařování) a jejich chemická stálost a poměrně vysoká citlivost. Značnou nevýhodou těchto vrstev je jejich nízká selektivita daná principem činnosti, kdy oxidující/redukující plyn vyvolá v interakci s vázaným kyslíkem obohacení nebo ochuzení vrstvy o volné nosiče náboje. Celý mechanismus reakce je však složitější, neboť morfologie má často charakter zrn a dochází tak i k interakci na jejich hranicích.

Senzorové struktury na bázi oxidů kovů vyžadují dodání aktivační energie pro reakci. Proto jsou struktury vybaveny topnými elementy umožňující výhřev k teplotám vyšším než $600\text{ }^\circ\text{C}$. Pro snížení energetických nároků se proto tyto senzory konstruují na membránových nebo můstkových strukturách, což umožní zkrácení výhřevu aktivní oblasti až k jednotkám milisekund.

I aktivní vrstvy na bázi kovů lze deponovat metodou inkjet. Zde se ovšem nedeponuje přímo výsledný materiál, ale prekurzor pro další růst. Takto lze například deponovat prekurzor pro oxid zinečnatý (octan zinečnatý) rozpuštěný ve vhodném rozpouštědle (například etylalkoholu či izopropylalkoholu) [40].

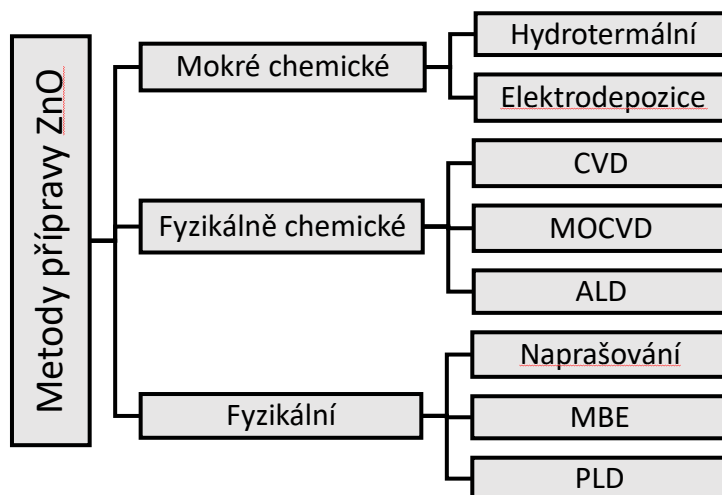
Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý (ZnO) je v současnosti intenzivně zkoumaný polovodičový materiál. Je to dáno nejen jeho unikátními vlastnostmi, ale i mnoha možnostmi přípravy. Velice často je pro své vynikající luminiscenční vlastnosti používán pro optoelektronické a fotovoltaické součástky [41].

Oxid zinečnatý lze deponovat nejen pomocí magnetronového naprašování [42], ale i pulzní laserovou depozicí (PLD) [43, 44], molekulární svazkovou epitaxi (MBE) [45, 46], nebo depozicí atomárních vrstev (ALD) [47, 48].

Pro oblasti senzorů jsou běžně používané růstové metody a to jak hydrotermální[49–52], tak takzvané „sol-gel“ metody [53]. Tyto metody zároveň umožňují použití deposice metodou inkjet.

Přehled vybraných metod přípravy je uveden na obr. 2.



Obr. 2 Přehled vybraných metod přípravy ZnO vrstev.

3.3. Polymerní materiály

Polymerní materiály se úspěšně dají použít i jako aktivní vrstvy senzorů. Podmínkou jejich použití je, že tyto polymery musí být elektricky vodivé. Používá se jich ve vodivostním principu detekce, případně jsou použity jako součást hradlovací elektrody v polem řízených tranzistorech.

Mezi vodivé polymery, které se používají pro senzory plynů, patří polypyrol a polyanilin [22, 54]. Tyto vrstvy jsou citlivé na přítomnost plynu již za pokojových teplot. Zásadní je zde ale vliv vlhkosti, který není zanedbatelný. Dalším významným omezením těchto vrstev je jejich degradace s časem.

4. Metody charakterizace citlivých vrstev

Metody charakterizace lze rozdělit do skupin podle vlastností, které sledují. Mezi topografické metody patří skenovací elektronová mikroskopie (SEM) nebo mikroskopie atomárních sil (AFM). Další skupinu tvoří metody spektroskopické, které se používají ke stanovení složení a chemických vazeb materiálů, kde nejčastěji používaná je Ramanova spektroskopie. Pro vyšetřování krystalické struktury se vzhledem k charakteru (velikosti částic/krystalů) používá prášková rentgenová difrakce (XRD), kterou lze stanovit chemické složení vrstvy a její krystalovou orientaci. Jako poslední, ale vzhledem k použití aktivních vrstev jako součásti detekčních elektronických systémů nejdůležitější, jsou elektrické charakterizace vrstev simulující detekci látky/záření.

4.1. Skenovací elektronová mikroskopie SEM

Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM) patří hned po optické mikroskopii k základním nejpoužívanějším zobrazovacím metodám. Elektronová mikroskopie využívá urychleného a zaostřeného svazku primárních elektronů generovaných katodou a jejich dopadu na vzorek ve vakuu. Svazek elektronů je na vzorku rozmítán a jeho pohyb je synchronizován s obrazovkou (kde je vykreslován signál z detektorů).

Dopadem elektronů dochází k několika jevům. Část elektronů je odražena pružnou srážkou (zpětně odražené elektrony), část absorbována, dochází k emisi sekundárních elektronů nepružnými srážkami a emisi rentgenového záření. Je-li mikroskop vybaven rentgenovým spektroskopem, lze elektronovým mikroskopem studovat i chemické složení vzorku. SEM nemůže být použita na nevodivé vzorky, u kterých dochází k nabíjení povrchu při dopadu elektronů a následnému zkreslení obrazu.

4.2. Mikroskopie atomárních sil AFM

Mikroskopie atomárních sil (AFM) je jednou z technik hrotové skenovací mikroskopie. Využívá ke své činnosti přitažlivých a odpuzivých sil mezi atomy.

Principem metody je sledování výchylky pružného nosníku „kantilévru“, na němž je směrem ke vzorku umístěn hrot o velmi malém poloměru (až jednotky nanometrů). Přiblíží-li se hrot na dostatečnou vzdálenost ke vzorku, dojde v důsledku působících sil (především van der Waalovy síly) k vychýlení kantilévru. Pohyb kantilévru je snímán za pomoci laserového paprsku a čtveřicí fotodetektorů, kde vyhodnocením signálu z těchto detektorů lze sestavit obraz zkoumaného materiálu.

Mikroskopii atomárních sil lze rozdělit do tří provozních módů:

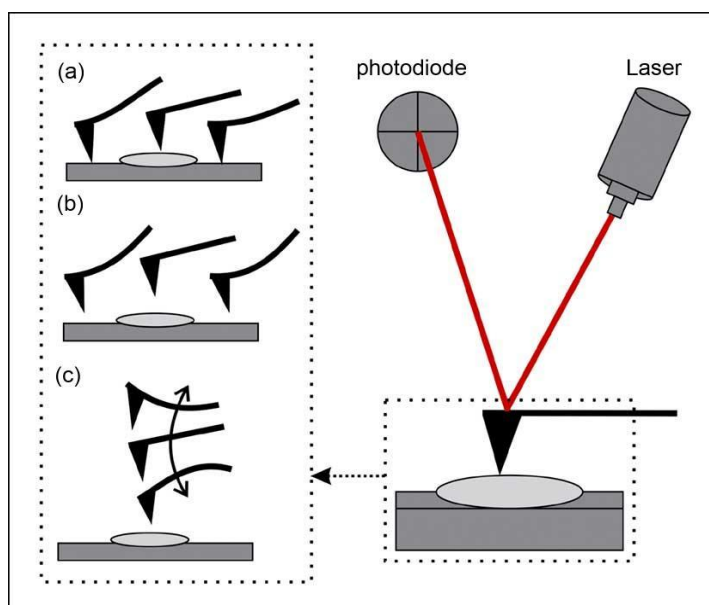
- kontaktní mód,
- bezkontaktní mód,
- pokleповý mód (označovaný jako „tapping mode“).

V kontaktním módu je hrot natolik blízko zkoumanému vzorku, že převládají odpudivé síly mezi atomy a při pohybu hrotu tak dochází k jeho smýkání po povrchu vzorku. Tento mód dosahuje vyššího rozlišení, ale je vhodný spíše pro tvrdší materiály, kde nedochází k deformaci materiálu

V bezkontaktním módu je hrot dále od vzorku a převládají přitažlivé síly. Nedochází sice k deformaci vzorku, ale v důsledku vyššího umístění hrotu je dosahováno nižšího rozlišení. Pro zvýšení citlivosti je hrot rozkmitán na rezonanční frekvenci a sleduje se odchylka amplitudy a fáze.

Pokleповý mód je jakýmsi kompromisem mezi bezkontaktním a kontaktním módem. Hrot je zde stejně jako v bezkontaktním módu rozkmitán na rezonanční frekvenci, ale výška hrotu je nastavena tak, že se hrot „dotkne“ povrchu vzorku. Ve specifických případech lze tak téměř dosáhnout rozlišení kontaktního módu.

Princip funkce AFM a jednotlivých módů je zobrazen na obr. 3.



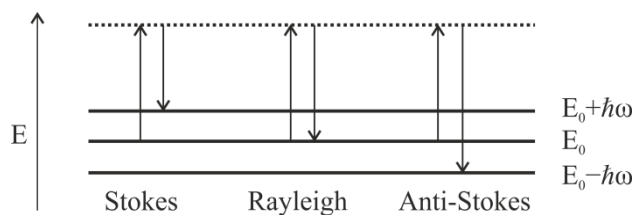
Obr. 3 Princip funkce AFM a jednotlivých módů: (a) kontaktní (b) bezkontaktní (c) pokleповý (převzato z [55]).

4.3. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je druhem vibrační spektroskopie, která poskytuje informaci o interakci fotonů s kmity mřížky zkoumaného materiálu (fonony). Metoda je vhodná pro identifikaci látek a jejich složení.

Základem metody je neelastický optický rozptyl. Podstatou je změna energie dopadajícího fotonu při interakci s vibračním stavem (fononem). Při interakci se vyzařuje nejen záření o stejné vlnové délce odpovídající pružnému rozptylu (Rayleighův rozptyl), ale také záření o vyšší (Stokesův rozptyl) i nižší (anti-Stokesův rozptyl) vlnové délce. Protože intenzita Rayleighova rozptylu je řádově vyšších hodnot, provádí se měření pouze ve Stokesově oblasti vzhledem k potřebě Rayleighův rozptyl odfiltrovat. Principiální vysvětlení je zobrazeno na obr. 4, kde E_0 je základní energetická hladina a $E_0 \pm \hbar\omega$ jsou hladiny zvýšené, resp. snižené o energii vibračního stavu.

Tato metoda je vhodná nejen pro zkoumání složení látek, ale zároveň říká, jaké chemické a fyzikální vazby jsou mezi jednotlivými atomy. Tak lze od sebe odlišit například grafén (sp^2 vazba) od diamantu (sp^3).

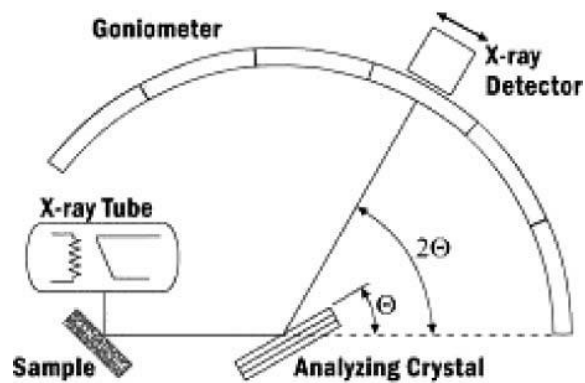


Obr. 4 Principiální vysvětlení Ramanova rozptylu.

4.4. Prášková rentgenová difrakce XRD

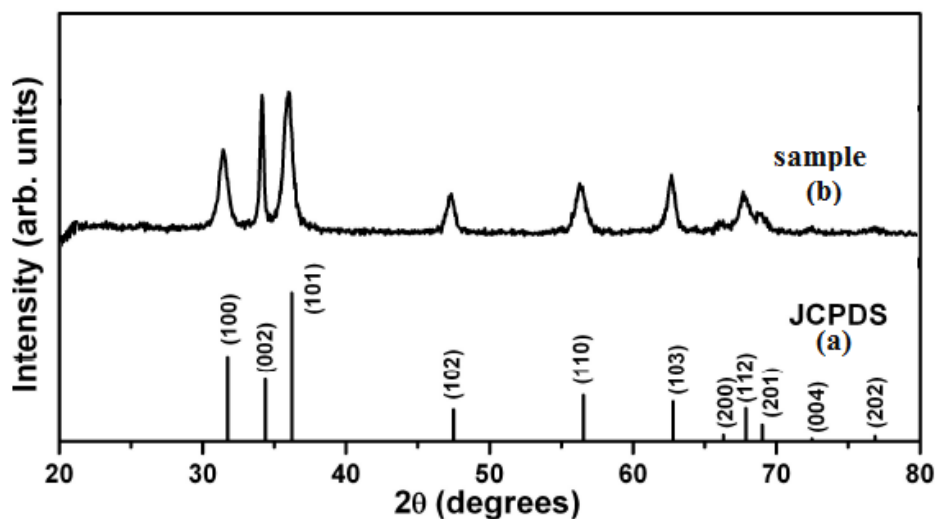
Prášková rentgenová difrakce je metoda pomáhající zjistit krystalinitu daného materiálu. Je vhodná pro polykrystalické materiály případně materiály tvořené malými krystaly a její princip vychází z Braggova zákona.

Při této metodě dopadá monochromatické rentgenové záření na vzorek, kde interaguje s krystalovou mřížkou krystalitů. Protože difraktované paprsky vycházejí z jednotlivých krystalitů, které jsou náhodně orientovány, svírají některé z nich se svazkem úhel dopadu θ , splňující Braggovu rovnici. Difraktované paprsky vychází ze vzorku formou kuželových ploch a jsou projektovány na film (detektor) a vyhodnoceny [56]. Jedno z možných uspořádání aparatury pro měření práškové rentgenové difrakce je znázorněno na obr. 5.



Obr. 5 Uspořádání aparatury pro práškovou rentgenovou difrakci (převzato z [57]).

Prášková rentgenová difrakce je jednou z hlavních diagnostických metod při růstu vrstev s krystalickým ZnO. Spektrum vrstvy a standard ZnO pro měděný zdroj rentgenového záření je zobrazeno na obr. 6, kde jsou označeny reflexe odpovídající reflexi na jednotlivých krystalových rovinách s odpovídajícími Millerovými indexy.



Obr. 6 XRD standard pro ZnO (a) a spektrum vrstvy ZnO krystalů (b) (převzato z[58]).

4.5. Elektrická charakterizace

Základní elektrickou charakterizaci materiálů a struktur pro senzorické aplikace lze rozdělit do tří kategorií:

- stejnosměrná analýza,
- střídavá analýza,
- časová analýza.

Základní stejnosměrnou analýzou pro vodivostní typy senzorů je voltampérová charakteristika. Pomocí té lze zjistit, zda rozhraní přítomná na struktuře (ať již rozhraní materiálu a elektrody nebo rozhraní zkoumaných materiálů) mají odporový (ohmický) nebo složitější charakter. Další důležitou charakterizací je závislost voltampérové charakteristiky na teplotě.

Střídavou (frekvenční) analýzou lze zjistit, zda připravená struktura vykazuje rezonanci a zjistit její kmitočet. Toho lze úspěšně využít pro zapojení senzorů v rezonančních obvodech a změnit tak jejich citlivost na detekovanou látku.

Časovou analýzu lze kombinovat se stejnosměrnou, ale i střídavou analýzou a ukazuje vývoj elektrických parametrů struktur v čase. Tyto analýzy jsou velice důležité nejen pro zjištění časových odezev systému na buzení, ale i pro zjištění jejich stability.

5. Měřicí systém pro detekci plynů a UV záření

Uspořádání charakterizačního systému je podstatné pro kvalitní elektrickou charakterizaci senzoru. V prvotním přiblížení lze systémy rozdělit na statické a dynamické.

Statické systémy jsou konstrukčně řešeny vakuovou komorou s elektrickými průchodkami a systémem obstarávajícím plynové hospodářství. Velikost a konstrukce komory zde zásadně ovlivňuje průběh případných časových charakteristik a je vhodná spíše pro zjištění maximální odezvy systému na buzení (v případě plynových senzorů na přítomnost plynu o dané koncentraci).

Tyto systémy pracují tak, že po umístění vzorku do komory je tato evakuována a následně napuštěna pomocí plynového hospodářství definovaným plynem (nejčastěji dusíkem nebo syntetickým vzduchem) o daném tlaku. Následně jsou sledovány stejnosměrné nebo střídavé parametry senzoru až do jejich ustálení. Tyto ustálené hodnoty se pak považují za referenční. Následně dojde opět k evakuaci komory a atmosféra je nahrazena jinou, kde je již přítomen testovaný plyn/látka nebo směs více látek o známé koncentraci. Po ustálení sledovaných elektrických parametrů jsou takto stanoveny odezvy na buzení. Tímto způsobem lze vypočítat i práh detekce pro sledovanou látku.

Dynamické systémy jsou většinou konstrukčně řešeny jako „průtočné“. Kromě plynového hospodářství obdobného jako ve statických systémech, je zde komora konstrukčně již jen vzduchotěsná (systém se neevakuuje) a protékána směsí plynů a látek. Komora takového systému by měla mít co nejmenší objem, který zajišťuje dostatečně rychlou výměnu atmosféry uvnitř komory a tím nezatěžuje měření příliš velkou chybou měření. Dynamické systémy blíže simulují běžné pracovní prostředí senzorů, kdy je do reakční komory senzoru vháněn plyn a tím umožňuje zjistit i rychlost reakce senzoru na změnu prostředí. Oproti statickým systémům je jejich řešení složitější, protože se musí potýkat se změnou/regulací teploty vstupního plynu/látek a tlakovými změnami způsobenými elektromagnetickými ventily použitými v plynovém hospodářství. Naproti tomu lze velice snadno provádět poměrně rychlé změny teploty charakterizovaného senzoru, protože vháněný plyn zároveň slouží jako chladicí médium.

5.1. Konstrukční řešení charakterizačního systému

Pro realizaci charakterizačního systému byl zvolen průtočný systém, a to zejména pro jeho velkou variabilitu a možnosti rozšíření a zároveň pro již zmíněnou blízkost pracovnímu prostředí senzorů.

Plynové hospodářství

Základem charakterizačního systému je plynové hospodářství a jeho připojení k charakterizační komoře. Jako zdroje plynů jsou použity tlakové lahve obsahující nejrůznější plyny a směsi. Na lahve jsou připojeny dvoustupňové redukční ventily pro snížení a stabilizaci výstupního tlaku plynů. Tyto ventily jsou dále napojeny teflonovými hadicemi a spojovacím systémem firmy Festo na plynový rozvod vedoucí k hmotnostním průtokoměrům (mass flow controller MFC) výrobce Bronkhorst. Jejich výstup je dále připojen k systému směšovacích spojek tak, aby bylo umožněno pomocí přepínacího čtyřportového ventilu přepínat mezi sebou dvě větve. Jedna je připojena pouze na rozvod nosného plynu a druhá je připojena na směs plynů přicházející ze směšovače. Toto připojení umožňuje minimalizovat tlakový ráz, který vznikal v prvních verzích plynového hospodářství, kde přepínání větví zajišťovala čtveřice elektromagnetických ventilů. Jeden výstup čtyřportového ventilu je pak připojen ke vstupu testovací komory a výstup z komory, druhý výstupní port ventilu je hadicemi připojen k odvodu plynů ven z místnosti.

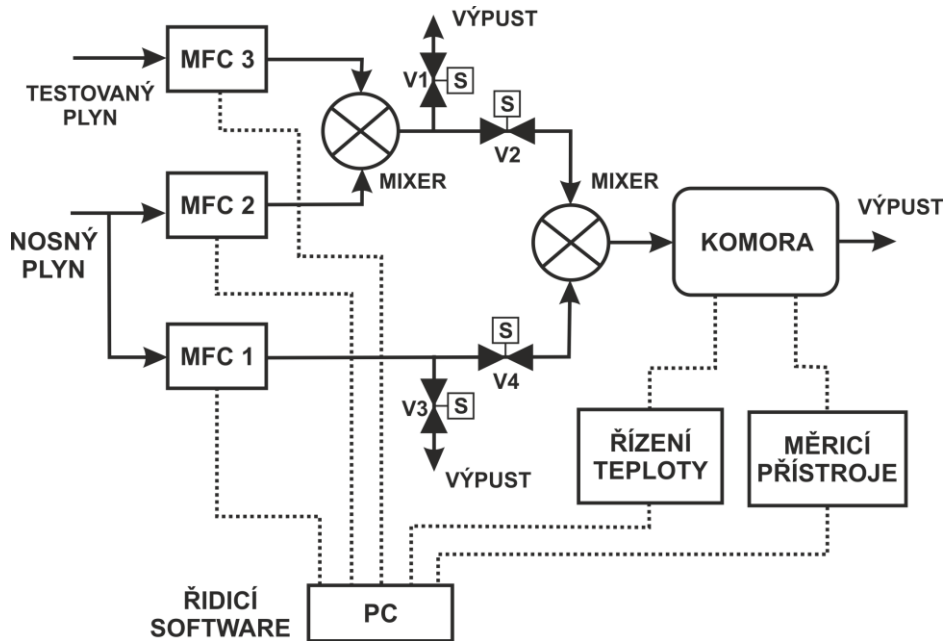
Systém lze teoreticky realizovat i bez čtyřportového ventilu pouze s hmotnostními průtokoměry a směšovači, ale vzhledem k rychlosti použitých průtokoměrů by docházelo k prodlevám při jejich ovládní a koncentrace plynů přiváděných do komory by neměla žádný skokový průběh. Bylo by pak velice těžké vyhodnocovat odezvu senzoru na buzení.

Nosnými plyny jsou v testovaných případech buď dusík, nebo syntetický vzduch o čistotě 5N (99,9995 %). Tato čistota je nezbytná pro správnou charakterizaci senzorů, neboť detekované koncentrace plynných látek jsou v řádech až jednotek ppm.

Tlakové lahve obsahující směs detekovaného a nosného plynu v koncentraci, která není při dlouhodobé expozici škodlivá pro lidské zdraví a z hlediska zajištění vyšší míry bezpečnosti je k systému připojen komerční detektor oxidu uhelnatého, protože ten je jedním z plynů používaných k charakterizaci senzorů.

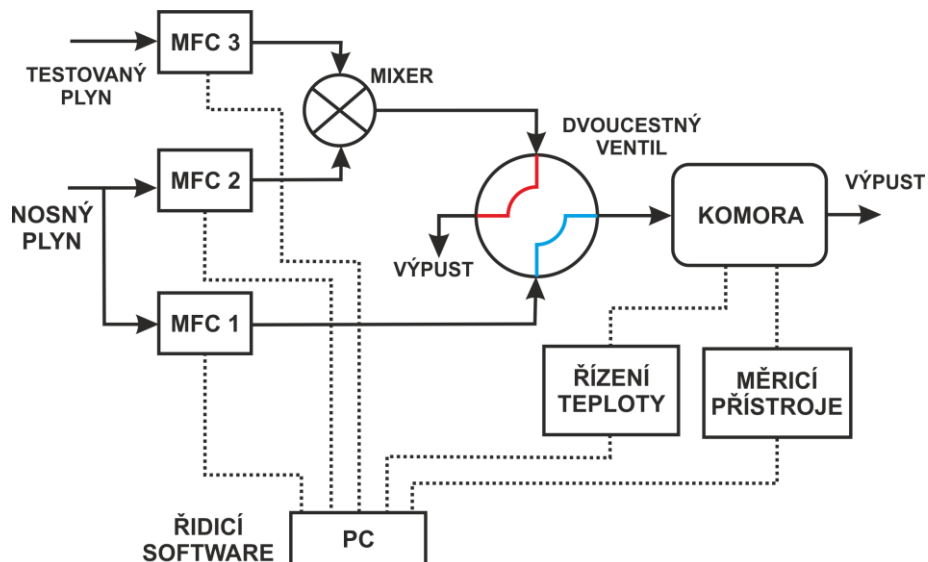
Na obr. 7 je zobrazeno blokové schéma měřicí aparatury a plynového hospodářství se čtyřmi elektromagnetickými ventily. Toto uspořádání není vhodné, jelikož přepínáním jednotlivých ventilů vznikají tlakové rázy v měřicí komoře a senzor tak může reagovat nejen na změnu plynu, ale i tlaku a tyto dvě reakce od sebe nelze odlišit. Stejně tak může měření ovliv-

nit konstrukce elektromagnetických ventilů, kdy v sepnutém/rozepnutém stavu může dojít k přenosu tepla generovaného v ovládací cívce na nosný plyn.



Obr. 7 Blokové schéma měřicí aparatury se čtyřmi elektromagnetickými ventily.

Z výše popsaných důvodů byl realizován systém s pomocí dvoucestného čtyřportového ventilu, jehož konstrukce zabraňuje přenosu tepla z jeho konstrukce na nosný plyn. Navíc je délka cesty plynu v rámci ventilu minimální a nedochází tak k významným tlakovým rázům, které by ovlivňovaly tlak v měřicí komoře. Blokové schéma sestaveného a použitého systému pro charakterizaci senzorů je na obr. 8.



Obr. 8 Blokové schéma měřicí aparatury s dvoucestným čtyřportovým ventilem.

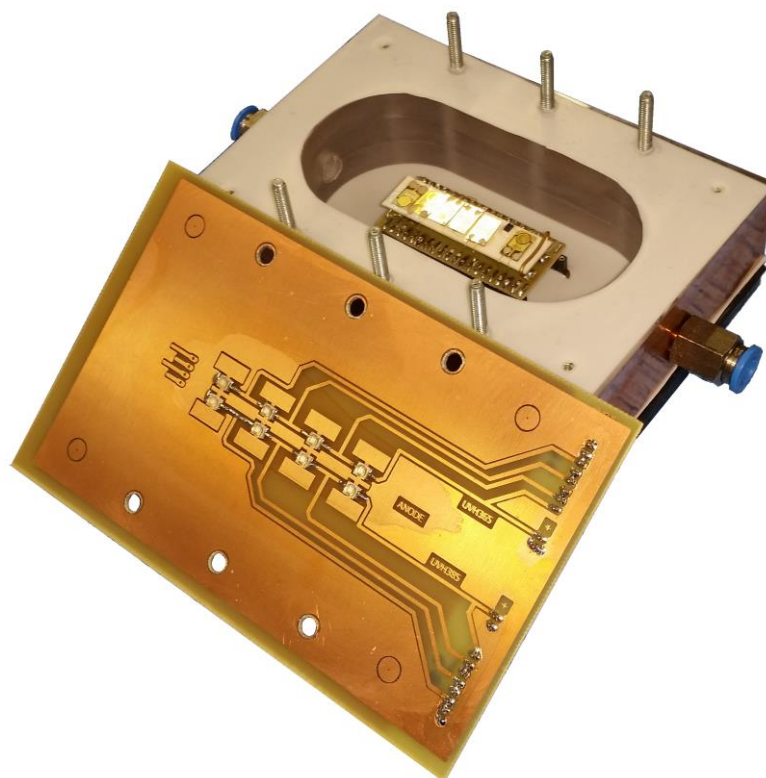
Měřicí komora

Konstrukce komory zásadně ovlivňuje měření senzorů. Protože byl k realizaci zvolen průtočný systém, byla komora konstrukčně řečena jako vzduchotěsná. Měřicí komora se skládá z několika dílčích částí:

- tělo komory,
- vstupních připojení na plynové hospodářství,
- připojení na výpust,
- elektrické průchodky pro měření,
- konektory pro usazení měřicí platformy,
- teflonové těsnění.

Tělo komory je vyrobené pomocí frézování makrolonových desek a jednotlivé desky jsou usazeny na sebe a utěsněny. Vnější strana komory byla pokryta měděnou fólií sloužící jako elektrické stínění a její vedlejší funkcí je stínění světla přicházejícího skrz stěnu komory. Vnitřní prostor komory má oválný tvar pro omezení turbulentního proudění uvnitř komory. Na spodní straně komory se nachází deska plošných spojů (izolovaná od prostoru teflonem), která obsahuje vnitřní a vnější konektorové připojení. Po usazení sensorové platformy je komora uzavřena pomocí víka vyrobeného z desky plošných spojů zatěsněné teflonovým těsněním. Víko komory obsahuje zdroje záření o známé vlnové délce a jejich vyzařovací charakteristika je kompenzována jejich vhodným rozmístěním. Tímto uspořádáním lze záměnu zdroje záření provést bez vyjmutí měřicí platformy z komory a omezit tak možnost poškození vzorku.

Pro charakterizaci senzorů UV záření byla zhotovena sada vík, která obsahuje UV světlo emitující diody o vlnových délkách 365 nm, 385 nm a 405 nm. Fotografie měřicí komory je na obr. 9.

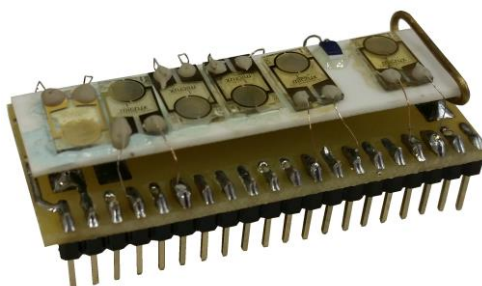


Obr. 9 Fotografie otevřené měřicí komory s víkem obsahujícím UV světlo emitující diody.

Měřicí platforma

Zkonstruovaná měřicí platforma, na kterou se umisťují charakterizované senzory, pokud nemají vlastní výhřev a senzor teploty, obsahuje velkoplošný topný rezistor a senzor teploty PT1000.

Před charakterizací senzoru se tento připevní k platformě pomocí dvousložkového lepidla, které po vytvrzení tvoří keramickou vrstvu. Ta senzor elektricky izoluje, ale velice dobře vede teplo. Senzor se dále pomocí stříbrných vodičů a elektrovedivého lepidla elektricky připojí k platformě. Na obr. 10 je vyobrazena měřicí platforma se 6 charakterizovanými senzory.



Obr. 10 Měřicí platforma se šesti senzory pro charakterizaci.

Měřicí přístroje a připojení k řídicímu systému

Pro charakterizaci senzorů je důležité i použité přístrojové vybavení a jejich připojení k řídicímu a datověmu systému.

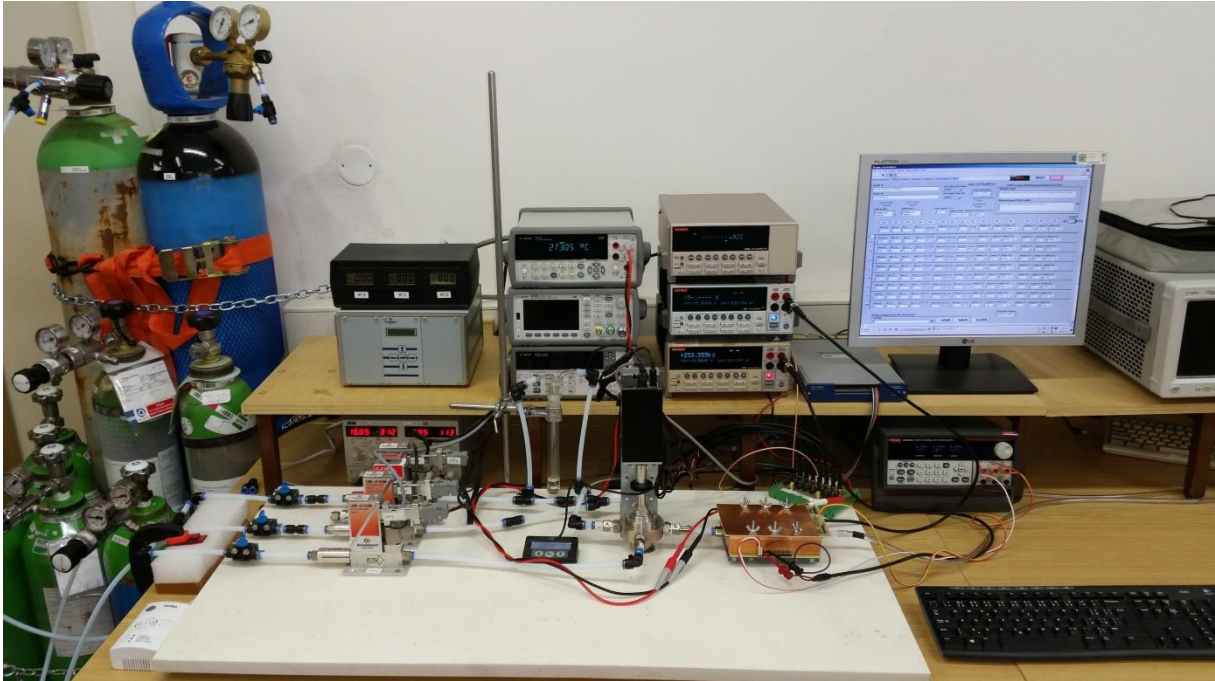
Pro měření vodivostních senzorů byly zvoleny dvě zdrojové měřicí jednotky (source-metry) firmy Keithley Instruments. Konkrétně jde o model Keithley 2400 (výstupní napětí až 200 V) a Keithley 2401 (výstupní napětí až 20 V). Tyto zdrojové měřicí jednotky jsou pomocí koaxiálních kabelů připojeny k měřicí komoře a tím i k charakterizovaným senzorům. Pro spojení s řídicím počítačem je využito rozhraní GPIB.

Pro měření teploty vzorku, respektive měřicí platformy se senzorem PT1000, je použit stolní multimetr Agilent 34410a připojený pomocí USB rozhraní. Multimetr disponuje vnitřním převodem odporu senzoru PT1000 na teplotu. Tento údaj je následně použit pro zpětnou korekci teploty.

Jako zdroj napájení topného rezistoru a zároveň zdroj pro UV diody je použit napájecí zdroj Keithley 2230, který je k počítači připojen pomocí GPIB. Jeho výstupní výkon je dostačující k dosažení až 150 °C jako pracovní teploty měřicí platformy. Tato teplota měřicí platformy je vzhledem k minimalizaci vnitřních rozměrů komory maximální možná. Komora byla dlouhodobě testována při teplotě do 125 °C. Jsou-li ale k měření použity senzory s integrovaným vyhřevem o menším topném výkonu, může být systém bezpečně provozován i do vyšších teplot.

Poslední a nezbytnou součástí je řízení plynového hospodářství. To je realizováno třemi sériovými linkami vedoucími k jednotlivým hmotnostním průtokoměrům a jednou linkou ovládající čtyřportový ventil. Pro vizuální kontrolu je analogový výstup hmotnostních průtokoměrů připojen k zobrazovací jednotce se třemi nezávislými displeji, kde lze pozorovat aktuální průtok plynu.

Fotografie celého sestaveného charakterizačního systému je zobrazena na obr. 11.



Obr. 11 Charakterizační systém pro senzory plynů a záření.

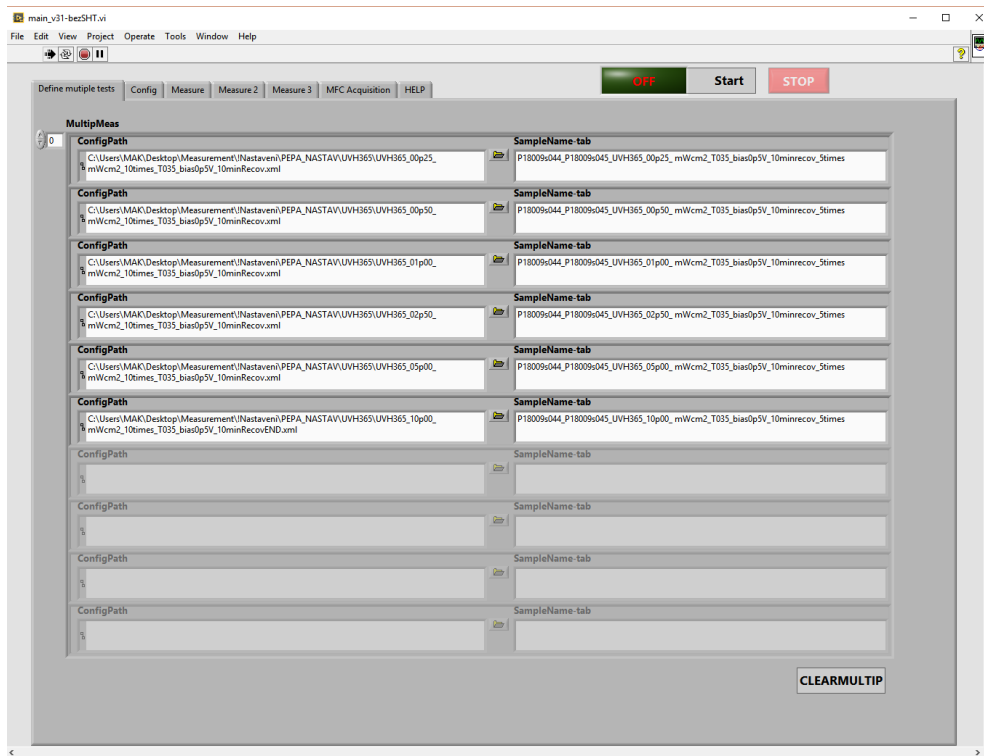
5.2. Řídicí software charakterizačního systému

Řídicí a datsběrný software charakterizačního systému je navržen a naprogramován v prostředí LabVIEW. Navržený program je koncipován do karet, kde lze nalézt jednotlivá nastavení a náhledy měřených hodnot.

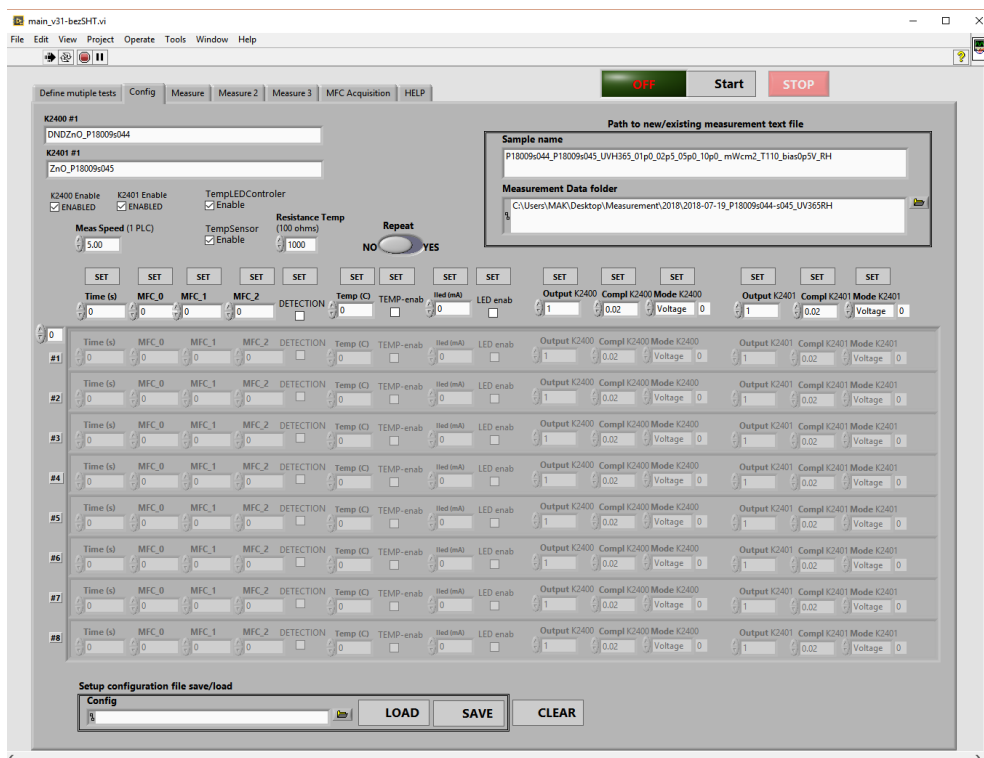
První karta „Define multiple tests“ slouží k definování více měření, které jsou podrobněji specifikovány v souborech definujících dané měření (ty se dají generovat v kartě „Config“). Kromě toho je třeba vyplnit jméno souboru, do kterého se budou změřená data ukládat. Karta je zobrazena na obr. 12. Pokud jsou všechna pole této karty zašedlá (neaktivní), ignorují se a provede se test definovaný v kartě „Config“.

Důležitou kartou je karta „Config“ zobrazená na obr. 13. Zde se nastavují jména charakterizovaných senzorů, která pak budou přítomna v hlavičce souboru s měřenými daty, jméno souboru (sem je jméno zkopírováno z karty „Define multiple tests“, pokud jsou v ní definovány testy), složka, kam se mají ukládat změřená data a náhledy a dále pak tabulka definující průběh testu. Test je prováděn od horních řádek tabulky směrem dolů a tato tabulka je omezena 65535 záznamy (řádky). Pro zobrazení více řádek je nutné změnit index nacházející se vedle tabulky, který říká, jaký řádek je zobrazen jako první. Pro usnadnění tvorby rozsáhlejších testů je nad tabulkou přítomna série vstupních polí a tlačítek „SET“, po jejichž stisku se obsah pole pod tlačítkem zkopíruje do všech aktivních polí tabulky (nezašedlé řádky).

Ve spodní části se nachází tři tlačítka, která slouží pro smazání tabulky, její uložení do souboru a její načtení z vytvořeného souboru.

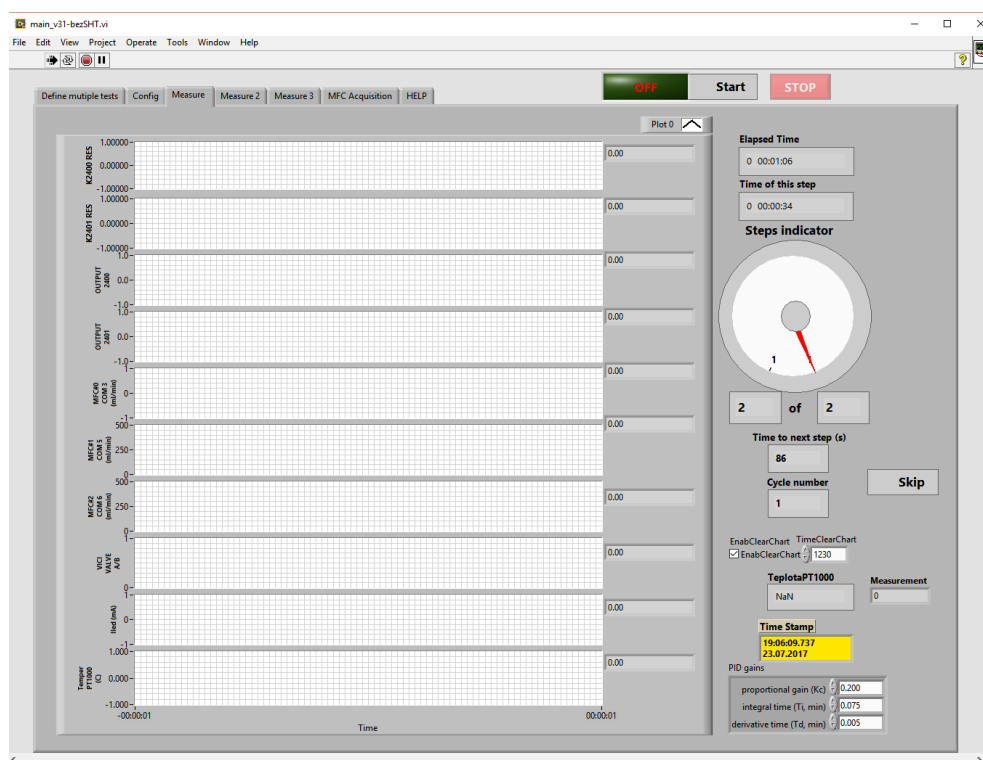


Obr. 12 Okno „Define multiple tests“ měřicího software napsaného v jazyce LabVIEW.



Obr. 13 Okno „Config“ měřicího software napsaného v jazyce LabVIEW.

Dále pak program obsahuje karty „Measure“, „Measure 2“ a „Measure 3“. Na těchto kartách se zobrazuje aktuální průběh měření. Na kartě „Measure“ lze navíc korigovat konstanty proporcionálně integračně derivační (PID) regulace teploty měřící platformy nebo senzoru, kde je vytápění řešeno připojeným zdrojem Keithley 2230. Stejně tak se zde nachází tlačítko „Skip“, kde po jeho stisku dojde k předčasnému ukončení měřeného kroku definovaného řádkem tabulky na kartě „Config“. Zobrazená data na kartách „Measure“ a „Measure 3“ jsou při každém stisknutí tlačítka start nebo načtení nového testu z tabulky testů vymazána, aby vždy ukazovala průběh daného testu. Karta „Measure 2“ není vymazána a data je nutné vymazávat ručně. Toto uspořádání je nastaveno z důvodu přehledu při sérii testů, kdy je žádoucí, aby obsluha měla možnost rychlé kontroly dat již proběhlých testů. Na obr. 14 je zobrazena karta „Measure“.



Obr. 14 Okno „Measure“ měřicího software napsaného v jazyce LabVIEW.

Karta „MFC Acquisition“ obsahuje zobrazení průtoků jednotlivými hmotnostními průtokoměry a jejich komunikační zprávy. Obsahuje také definici komunikačních adres jednotlivých měřicích přístrojů a komponent systému.

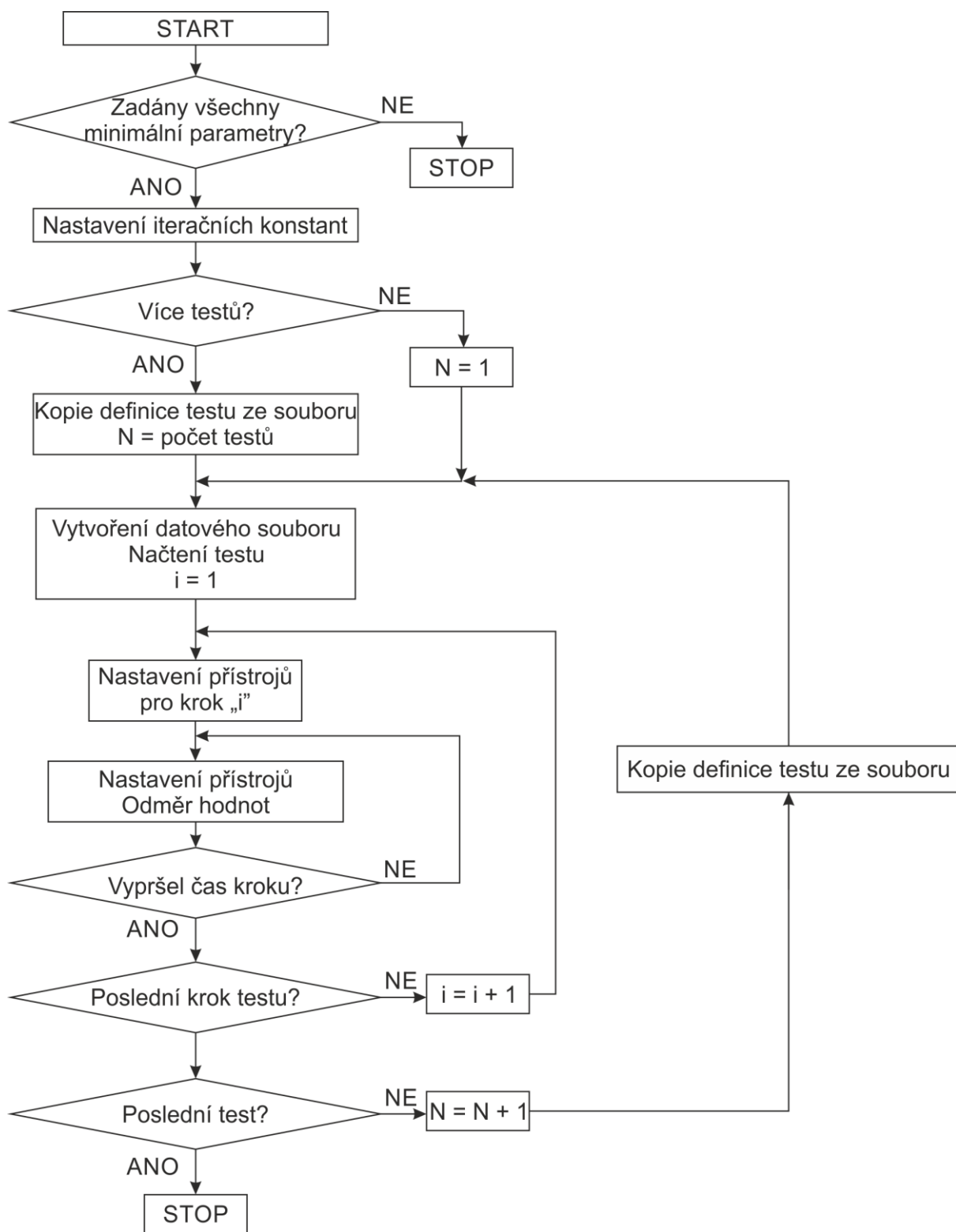
Poslední karta „HELP“ obsahuje informace o požadovaném vstupním tlaku hmotnostních průtokoměrů.

Popis funkce programu

Po stisku tlačítka start program zkontroluje, zda jsou zadány adresy přístrojů a adresa složky, kam se mají ukládat data. Pokud je vše vyplněno, zkontroluje, zda je na kartě „Define multiple tests“ vyplněn nějaký záznam. V kladném případě si program uloží, kolik řádků je vyplněno, zkopíruje název souboru z první řádky do karty „Config“ a z cesty k souboru definující průběh testu načte soubor do tabulky v kartě „Config“. Pokud není vyplněna ani jedna řádka tabulky, program vykoná pouze test definovaný v kartě „Config“.

Po načtení definice testu je vytvořen soubor, do kterého se budou postupně ukládat měřená data. Ten je navíc v názvu označen časovou značkou tak, aby v případě, že bude měření opakovaně spuštěno, nedošlo k přepsání již změřených dat. Dále program zkontroluje počet řádků definující test a je-li nenulový, postoupí k prvnímu kroku měření (řádce tabulky). Provede se nastavení měřicích přístrojů a časovače dle příslušné řádky a je opakovaně volána funkce pro změření a nastavení hodnot přístrojů (v případě regulace teploty). To se děje až do chvíle, kdy vyprší definovaný časový interval nebo stisku tlačítka „Skip“. Je-li definován, načte se další řádek tabulky testu a opět se čeká na vypršení časového intervalu. Po skončení měření při podmínkách poslední řádky se buď pokračuje v novém měření (v případě série testů), nebo je měření ukončeno a všechny přístroje se uvedou do klidového stavu. Zjednodušená verze vývojového diagramu je zobrazena na obr. 15.

Tlačítkem „STOP“ lze kdykoliv bezpečně ukončit měření. Přístroje se uvedou do odpojeného stavu a na průtokoměrech se nastaví nulový průtok.



Obr. 15 Zjednodušená verze vývojového diagramu měřicího programu.

6. Příprava senzorů plynů a záření

Tato kapitola se bude zabývat přípravou vybraných senzorů plynů a záření, které byly připraveny a charakterizovány.

6.1. Sensory plynu na bázi ZnO

Senzor s nanošupinkami ZnO

Prvotní testy výroby a charakterizace senzorů s aktivní vrstvou s oxidem zinečnatým probíhaly v rámci spolupráce se Swansea University. Připravené senzory plynu používají jako aktivní vrstvu nanošupinky oxidu zinečnatého s nanočásticemi zlata připraveného metodou hydrotermálního růstu za pomoci mikrovlnného záření [52] deponovaného na keramický substrát Al_2O_3 s platinovými interdigitálními elektrodami.

Nejprve byla připravena vrstvená báze octanu zinečnatého ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) smísením 60 ml roztoku deionizované vody, 0,1 M dihydrátu octanu zinečnatého ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) s 0,2 M hexamethylenetetraminu (HMTA, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$). Tento roztok byl následně vložen do 800 W mikrovlnné trouby (o objemu 25 l) a zahříván po dobu 1 minuty. Výsledný roztok byl dále zchlazen a rozmíchán a byly z něj odebrány 3 ml pro další přípravu. Roztok byl vložen do kapsle určené pro odstředivku a pětikrát odstředěn. Po každém odstředění byla odebrána tekutina nad sedimentem a nahrazena deionizovanou vodou a roztok byl opět rozmíchán. Po posledním odstředění byl roztok doplněn deionizovanou vodou na celkový objem 3 ml a rozmíchán protřepáním a pomocí ultrazvukové lázně.

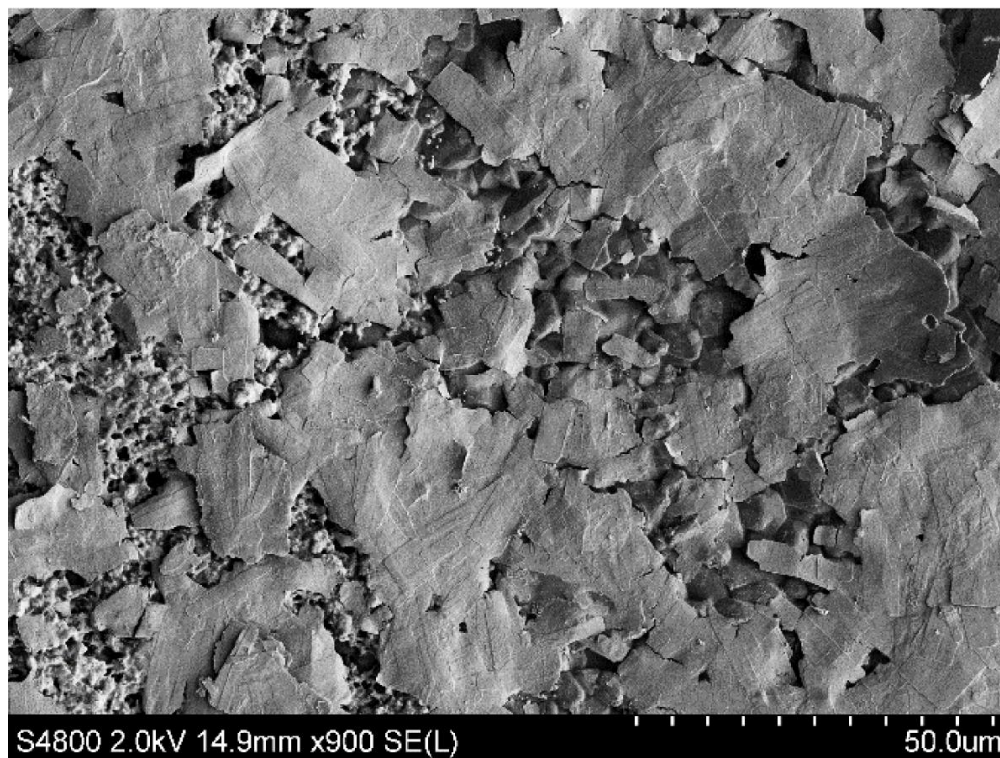
Zlaté nanočástice byly vyrobeny smísením dvou roztoků o objemu 1 ml. Prvním byl roztok obsahujícího 1 mg rozpuštěného 1.2 MDa polyvinylpyrollidonu a 1 mg tetrahydridoboritanu sodného v deionizované vodě. Druhý roztok obsahoval 6.35mM kyseliny chlorozlatité rozpuštěné v deionizované vodě.

Dále bylo 200 μl roztoku se zlatými nanočásticemi přidáno do 3 ml roztoku octanu zinečnatého a výsledný roztok byl deponován (kápnutím) na keramický substrát obsahující platinové interdigitální elektrody a topný element. Připraven byl i referenční senzor z roztoku neobsahujícího zlaté nanočástice.

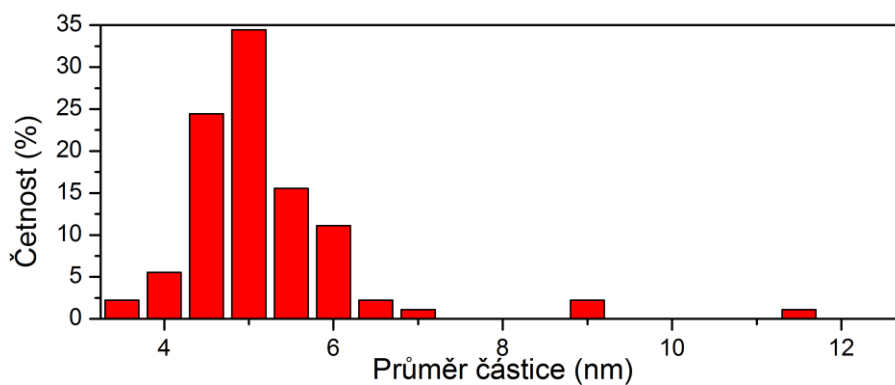
Senzory byly následně žihány v trubkové peci při teplotě 350 °C po dobu 30 minut.

Morfologie připravených vrstev senzorů byla studována pomocí elektronového mikroskopu. Sken povrchu senzoru je na obr. 16. V levé části obrázku je pod šupinkami ZnO vidět struktura platinových elektrod. Pomocí elektronového mikroskopu byl také zkoumán rozměr

zlatých nanočástic použitých v senzoru jako katalyzátoru. Četnost jednotlivých rozměrů je znázorněna v histogramu na obr. 17. Průměr připravených nanočástic se pohybuje převážně od 4 nm do 6 nm.



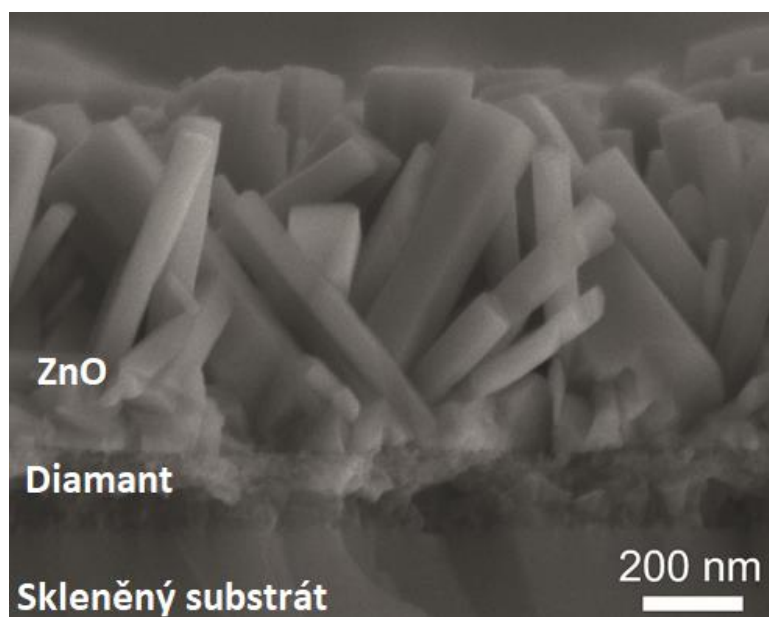
Obr. 16 SEM sken senzoru s nanošupinkami ZnO.



Obr. 17 Histogram průměru použitých zlatých nanočástic pro přípravu senzoru s nanošupinkami ZnO.

Hybridní senzor nanokrystalického diamantu a ZnO

V rámci spolupráce ústavu s Fyzikálním ústavem Akademie věd ČR byly připraveny hybridní senzory nanokrystalického diamantu a oxidu zinečnatého. Senzory byly připraveny na skleněném substrátu s Au/Ti interdigitálními elektrodami s šířkou mezery 100 μm . Příprava těchto senzorů probíhala v několika krocích. Nejprve byla nanosená zárodečná vrstva diamantových nanočástic o průměru 4 nm - 10 nm ponořena do vodného roztoku diamantových nanočástic. Následně byl proveden růst diamantu v aparatuře PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition – chemická depozice z plynné fáze podporovaná plazmatem) při průtoku 1 % CH_4 ve vodíku za teploty 450 $^\circ\text{C}$. Poté byly vzorky vystaveny čistému vodíku po dobu 10 minut. Následně byly na vzorku syntetizovány nanotyčky ZnO pomocí hydrotermálního růstu. Nejprve se vzorek pokryl zárodečnou vrstvou octanu zinečnatého a byl žíhán při 250 $^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Pro růst oxidu zinečnatého byl použit ekvimolární vodný roztok hexahydrátu dusičnanu zinečnatého ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a urotropinu ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), do kterého byl vzorek ponořen po dobu 2 hodin při teplotě 90 $^\circ\text{C}$. Řez výslednou strukturou je zobrazen na obr. 18.



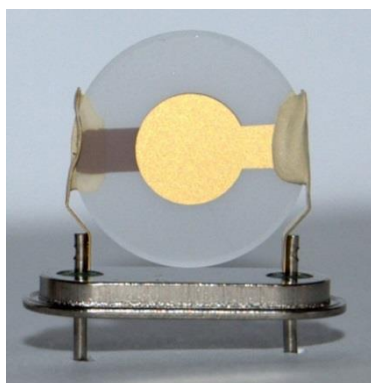
Obr. 18 Řez strukturou hybridního senzoru nanokrystalického diamantu a ZnO.

6.2. Senzory plynu na bázi grafénu

Dále byla jako aktivní vrstva senzoru zvolena grafénová vrstva. Byly připraveny dva typy senzorů, a to vodivostní a rezonanční.

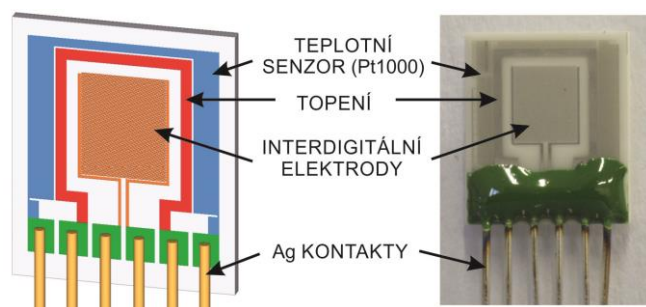
Aktivní vrstvu rezonančního senzoru tvořil grafén připravený metodou růstu na měděné fólii. Růst grafénové vrstvy probíhal v CVD reaktoru, kdy se měděná fólie zahřála na 1000 °C a žihala 20 minut ve vodíkové atmosféře. Následně byla aparatura protékána vodíkem H₂ a metanem CH₄ po dobu 15 minut a pak byla fólie za stálého průtoku postupně zchlazena na teplotu 500 °C. Po vyjmutí měděné fólie s narostlou vrstvou byla tato pokryta polymerem a měď odleptána. Grafénová vrstva na nosném polymeru byla pak přenesena na vzořek krystalu QCM a zažihnuta při teplotě 400 °C. Nosný polymer byl následně odplaven pomocí rozpouštědla.

Krystal byl dále vložen do pouzdra a připojen k měřicímu obvodu s oscilátorem. Připravený senzor v pouzdru je zobrazen na obr. 19. Vlastní kmitočet oscilátoru s referenčním krystalem byl 10 MHz.



Obr. 19 Křemenný krystal QCM s nanesenou grafénovou vrstvou usazený v nosiči/pouzdrě.

Jako další byly připraveny senzory vodivostního typu. Jako substrát byla zvolena komerčně dostupná platforma KBI2 firmy TESLA BLATNÁ a.s. zobrazená na obr. 20.



Obr. 20 Model a reálná fotografie vodivostní sensorové platformy KBI2.

Tato platforma obsahuje elektrody v prstovém (interdigitálním) uspořádání s šířkou elektrody i mezery 15 μm , odporovou vrstvou pro výhřev a senzor teploty ekvivalentní senzoru PT1000.

Na platformu KBI2 byla přenesena grafénová vrstva rostlá na mědi stejným způsobem, jako na krystalovou rezonanční strukturu.

6.3. Senzory UV záření

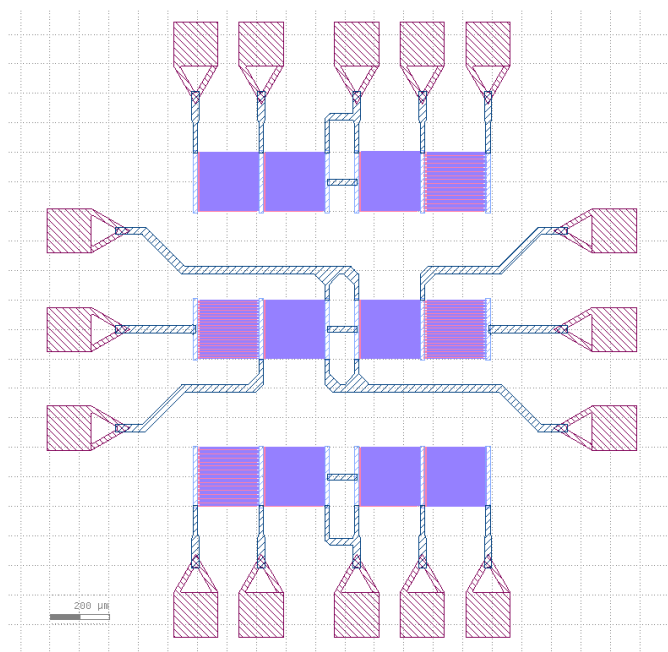
Senzory záření byly připravovány pomocí inkjet materiálového tisku prekurzorů na komerční substráty „ED-IDE3-Au“ firmy MicruX Technologies zobrazené na obr. 21. Tyto substráty používají jako nosnou podložku sklo, na které je 180 párů interdigitálních zlatých elektrod. Elektrody jsou svou délkou přizpůsobeny kruhu o průměru 3,5 mm. Vyjma kontaktních plošek a prstových elektrod je podložka pokryta vytvrzeným polymerem SU-8.



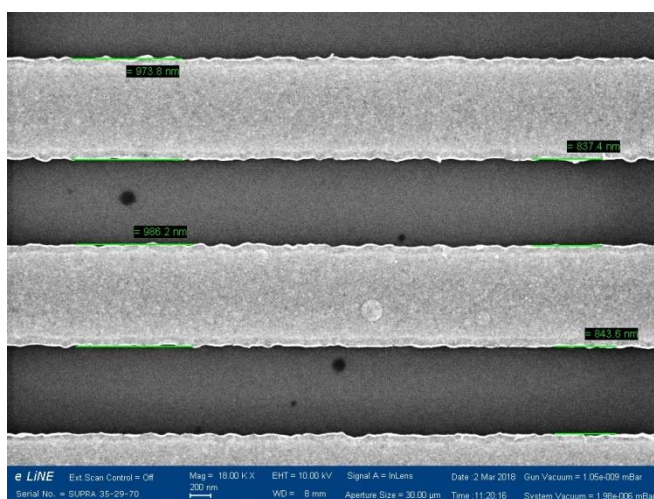
Obr. 21 Komerční substrát firmy MicruX Technologies „ED-IDE3-Au“.

Vzhledem k prvním výsledkům měření byla navržena křemíková platforma obsahující matici dvanácti polí (4x3). Každé pole o velikosti 200 μm x 200 μm obsahuje zlaté interdigitální elektrody, jejichž šířka je 1 μm . Šířka mezer mezi elektrodami je variabilní od 150 nm do 1 μm . Struktura je záměrně středově souměrná (s výjimkou připojení středových kontaktních plošek) tak, aby otočení vzorku nemělo vliv na rozložení. Pro nanesení více typů materiálu je na vzorku přítomna orientační značka. Na obr. 22 je vyobrazen konečný návrh struktury respektující omezení elektronového litografu, pomocí kterého byly tyto matice realizovány. Struktury byly realizovány ve spolupráci s Fyzikálním ústavem Akademie věd „lift-off“ technikou, kdy se po osvitě fotocitlivého rezistu naneseného na křemíkové podložce s 65 nm oxidovou vrstvou a jeho vyvolání napařilo zlato. Přebytečný materiál, ležící na vrstvě fotorezistu, byl odplaven při rozpouštění rezistu.

Detail elektrod realizované struktury je zobrazen na obr. 23.



Obr. 22 Návrh matice interdigitálních struktur s různou roztečí elektrod.



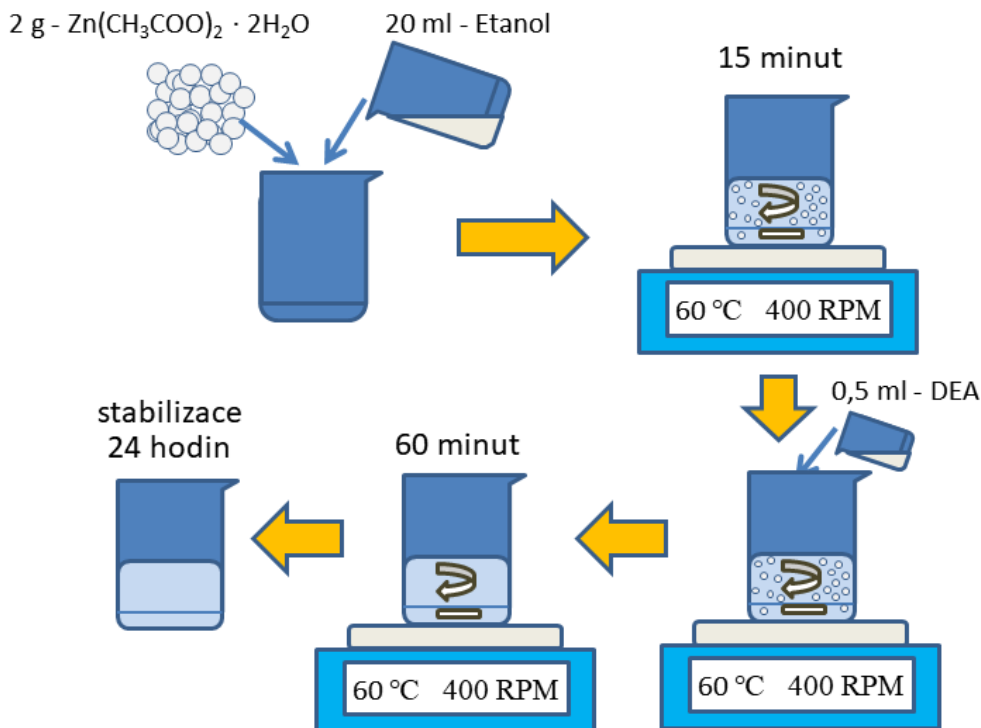
Obr. 23 Detail elektrod a 800 nm mezery realizované maticové struktury.

Příprava prekurzorů

Jako první byl připravován inkoust obsahující diamantové částice o průměrné velikosti částic 4 nm – 6 nm. Inkoust byl připraven smísením disperzního roztoku NanoAmando firmy NanoCarbon Research Institute Ltd a etylenglykolu v koncentraci $400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Druhý připravovaný inkoust obsahoval prekurzor vyrobený z dihydrátu octanu zinečnatého. Nejprve bylo 2 g dihydrátu octanu zinečnatého vmíšeno do 20 ml etanolu a pomocí magnetického míchadla (magnetická kapsle) mícháno při 60 °C po dobu 15 minut. Za průběžného míchání bylo přidáno 0,5 ml diethalaminu (DEA). Ten slouží jako stabilizátor a brání

tvorbě aglomerátů. Za stálého míchání ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$) dojde k rozpuštění shluků a dostáváme čirou kapalinu. Ta je dále míchána po dobu jedné hodiny. Připravený inkoust je třeba nechat nejméně 24 hodin stabilizovat za pokojové teploty. Proces přípravy tohoto inkoustu je znázorněn obr. 24.



Obr. 24 Příprava inkoustu z dihydrátu octanu zinečnatého.

Tisk vrstev na substráty

Připravené inkousty byly naplněny do tiskových kazet inkjet materiálové tiskárny Dimatix DMP2831. Kazety se skládají ze dvou částí, nádržky a tiskové hlavy. Pro tisk připravených inkoustů byla zvolena kazeta, kde tryska umožňuje tisk 10 pl kapek. Připravený inkoust byl do nádržky vstříknut stříkačkou s jehlou. Jelikož připravené inkousty neobsahují částice větší než 200 nm, bylo možné při plnění nádržky vynechat předřadný filtr (nedojde tak k nevyužití části inkoustu, který by zůstal ve filtru). Pokud by inkoust obsahoval částice větší než 200 nm (pro kazetu s kapkou 10 pl), hrozilo by ucpání tiskových trysek těmito částicemi. Po naplnění nádržek a jejich připojení k tiskovým hlavám je třeba vyčkat přibližně 1 hodinu. Tisková kazeta je zobrazena naobr. 25.



Obr. 25 Tisková kazeta pro inkjet materiálovou tiskárnu Dimatix DMP2831.

Čištění substrátů

Před samotným tiskem na substráty je třeba zbavit je všech nečistot a modifikovat povrch tak, aby kontaktní úhel (úhel smáčení) byl co nejmenší. Proto byl odladěn čisticí postup, po kterém jsou substráty připraveny na tisk prekurzorů.

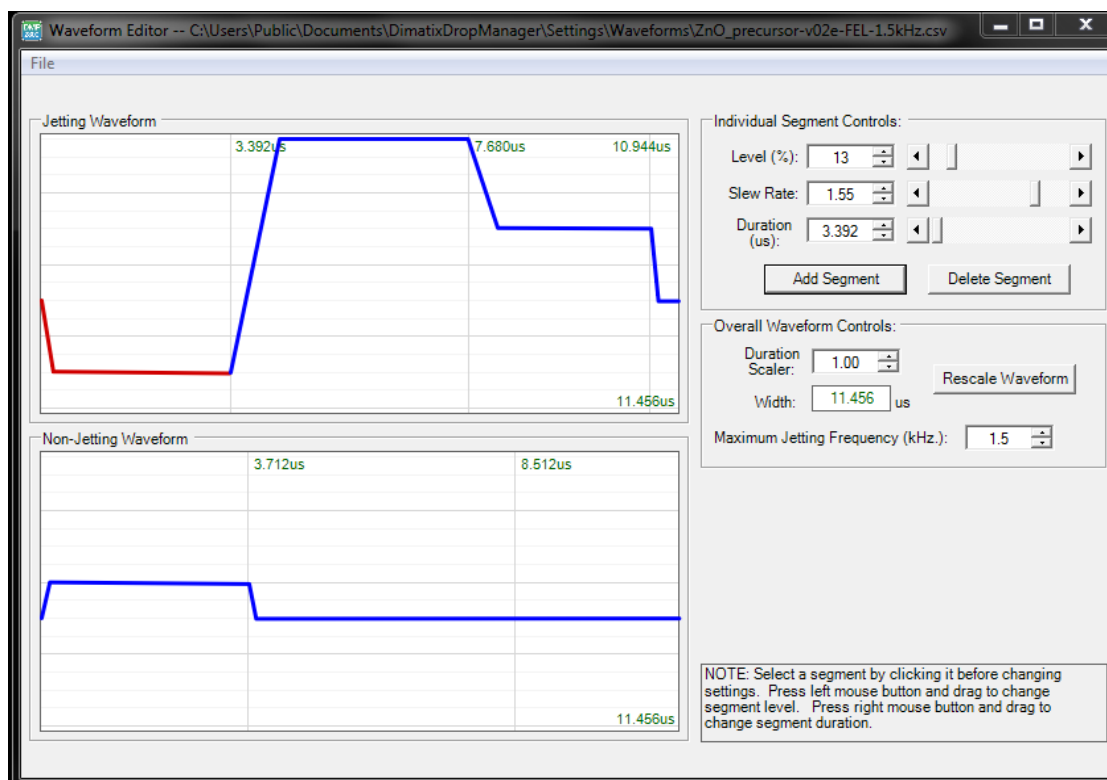
Při čištění jsou nejprve substráty ofouknuty dusíkem, aby se zbavily hrubých nečistot. Následně jsou ponořeny do kádinky s 1 % roztokem detergentu (Hellmanex III) a deionizované vody. Kádinka je vložena po dobu 10 minut do ultrazvukové lázně o teplotě 55 °C. Poté se substráty postupně vyjmají a jsou nejméně dvakrát ponořeny a vytaženy z horké deionizované vody o teplotě mezi 75 °C až 90 °C. V co nejkratším čase po vytažení jsou substráty ponořeny do izopropylalkoholu (čistota 99,9 %) a kádinka je vložena do ultrazvukové lázně na 10 minut při teplotě 55 °C. Dále jsou substráty postupně vytahovány z kádinky, dvakrát ponořeny do horké deionizované vody (75 °C až 90 °C) a položeny na savou neprášivou utěrku (zamýšlenou aktivní stranou směrem vzhůru). Zde je substrát ofouknut dusíkem tak, aby na něm nezbyly žádné zbytky vody. Posledním krokem je použití „UV ozone cleaneru“ výrobce Ossila Ltd po dobu nejméně 15 minut. Toto zařízení pomocí UV výbojky o dostatečném výkonu generuje ozón, který aktivuje povrch substrátu. Po jeho použití lze pozorovat výrazné zmenšení kontaktního úhlu.

Tisk vrstev

Tisk prekurzorů probíhal pomocí dodaného software firmy Dimatix. Ten umožňuje definovat vlastní motiv pomocí „pattern editoru“ nebo načíst motiv z bitmapového černobílého obrázku. Jeden bod (pixel) pak odpovídá jedné kapce. Pro tisk bylo zvoleno rozlišení tisku 1016 dpi, které dle provedených tiskových testů poskytovalo rovnoměrné krytí tisknuté plochy.

MicruX platformy spolu s křemíkovými deskami o rozměru přibližně 1x1 cm byly vloženy do inkjet tiskárny a zároveň byla osazena kazeta obsahující „diamantový“ inkoust. Křemíkové desky jsou použity nejen pro kalibraci tisku, ale zároveň je na ně vytisknut stejný motiv jako na platformy. Tyto křemíkové desky jsou dále používány k referenčním analýzám pomocí SEM, AFM, Ramanově spektroskopii a XRD analýze.

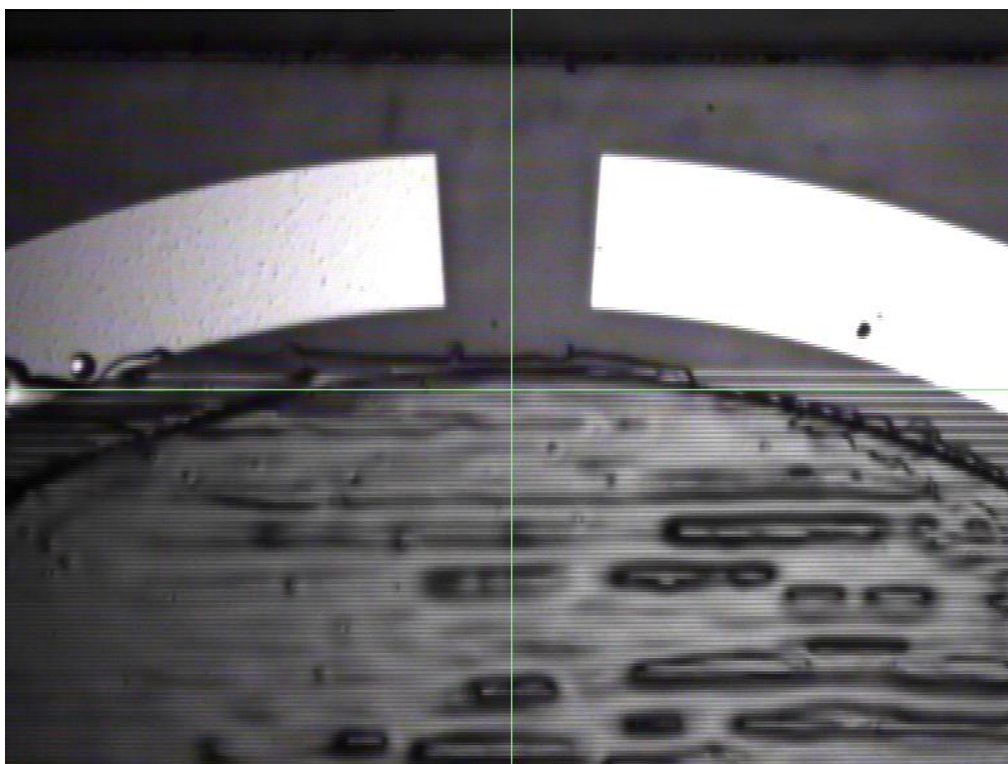
Před tiskem je třeba provést kalibraci přístroje tak, aby bylo dosaženo maximální přesnosti umístění motivu při tisku (dle výrobce přibližně 40 μm). Nejprve je optimalizován napěťový průběh přivedený na trysku. Ten má v ideálním případě zajistit správný tvar kapky po vystřelení z trysky a její zformování ještě před dopadem. Zároveň nesmí docházet k vypuštění kapky jiným než kolmým směrem. Optimalizovaný napěťový průběh pro inkoust vytvořený z dihydrátu octanu zinečnatého je zobrazen obr. 26.



Obr. 26 Optimalizovaný napěťový průběh pro inkoust z dihydrátu octanu zinečnatého.

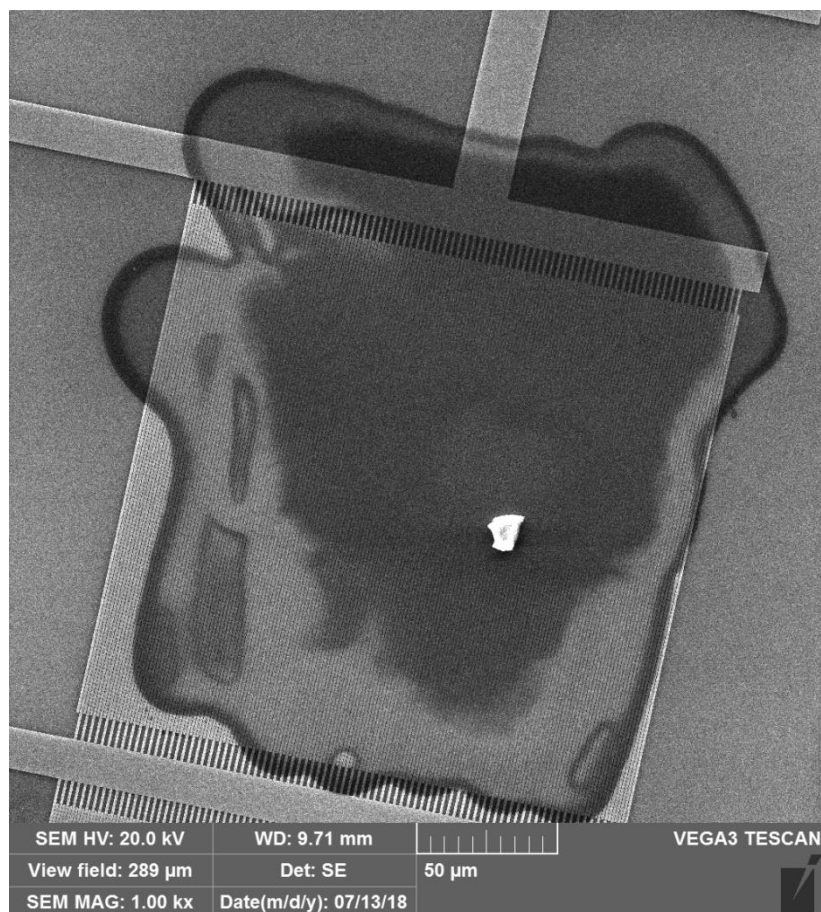
Kalibrace polohy trysky vůči substrátu je provedena na křemíkových substrátech tiskem jednoduché čáry tvořené řadou kapek. Po jejím vytištění je označena počáteční poloha čáry a tiskárna provede kalibraci.

Po kalibraci a zarovnání hlavy byl proveden tisk na aktivní části komerčního substrátu. Tiskový motiv představuje kruh o průměru 3,5 mm tak, aby byly překryty všechny elektrody. Nejprve byly natištěny 2 vrstvy diamantovým inkoustem. Teplota tiskové hlavy v průběhu tisku byla nastavena na 36 °C a teplota podložky a substrátu byla 50 °C. Po vyschnutí rozpouštědla byla vyměněna tisková kazeta za kazetu obsahující inkoust vyrobený z dihydrátu octanu zinečnatého. Tím byly natištěny 2 vrstvy, a to jak na substráty s nanesenými diamantovými vrstvami, tak i na čisté referenční substráty. Teplota kazety i substrátu byla nastavena stejně jako v předchozím tisku. Fotografie vrstvy těsně po nanesení tohoto inkoustu byla pořízena kamerou tiskárny a je na obr. 27.



Obr. 27 Fotografie vrstvy inkoustu dihydrátu octanu zinečnatého na substrátu ihned po tisku.

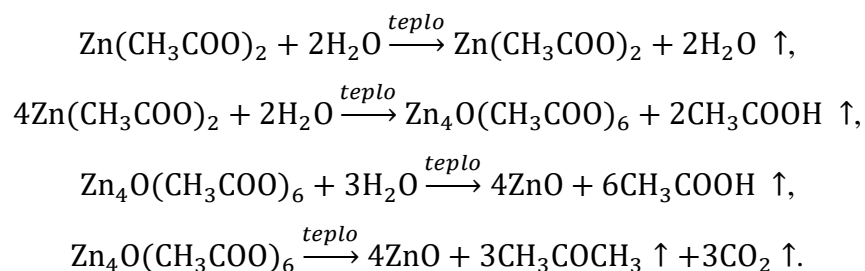
Stejným postupem byly natištěny vrstvy na maticovou platformu. Na tu byly nejprve potištěny vybrané struktury diamantovým prekurzorem a následný tisk prekurzoru octanu zinečnatého byl proveden tak, aby matice obsahovala více typů senzorů. Struktura s natištěnou diamantovou vrstvou pokrytou vrstvou oxidu zinečnatého (vrstva je zobrazena po provedení růstu) je zobrazena na obr. 28.



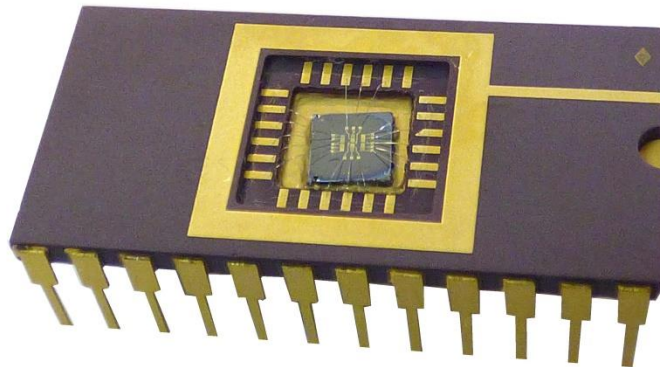
Obr. 28 Struktura s diamantovými nanočásticemi a vrstvou oxidu zinečnatého na maticové platformě.

Růst vrstev

Připravené vzorky byly vloženy do vakuového exikátoru přehřátého na 85 °C. Ten byl následně opakovaně vyčerpán a propláchnut čistým argonem a dále byl vyčerpán na tlak 30 kPa. Následoval růst teploty rychlostí 3 °C·min⁻¹ až do 250 °C, kde byla teplota udržována jednu hodinu. Pak byl exikátor zchlazen na pokojovou teplotu rychlostí 1,5 °C·min⁻¹ a otevřen. Během tohoto teplotního procesu dochází k růstu krystalů ZnO o rozměrech maximálně desítek nanometrů. Růst popisují následující rovnice [59]:



Po růstu vrstev bylo zapotřebí připojit maticovou strukturu k měřicí aparatuře, a proto byla vložena do keramického pouzdra. Jednotlivé kontakty byly připojeny drátky pomocí ultrazvukové „bondovací“ stanice. Na obr. 29 je zobrazen nakontaktovaný vzorek matice v keramickém pouzdře.



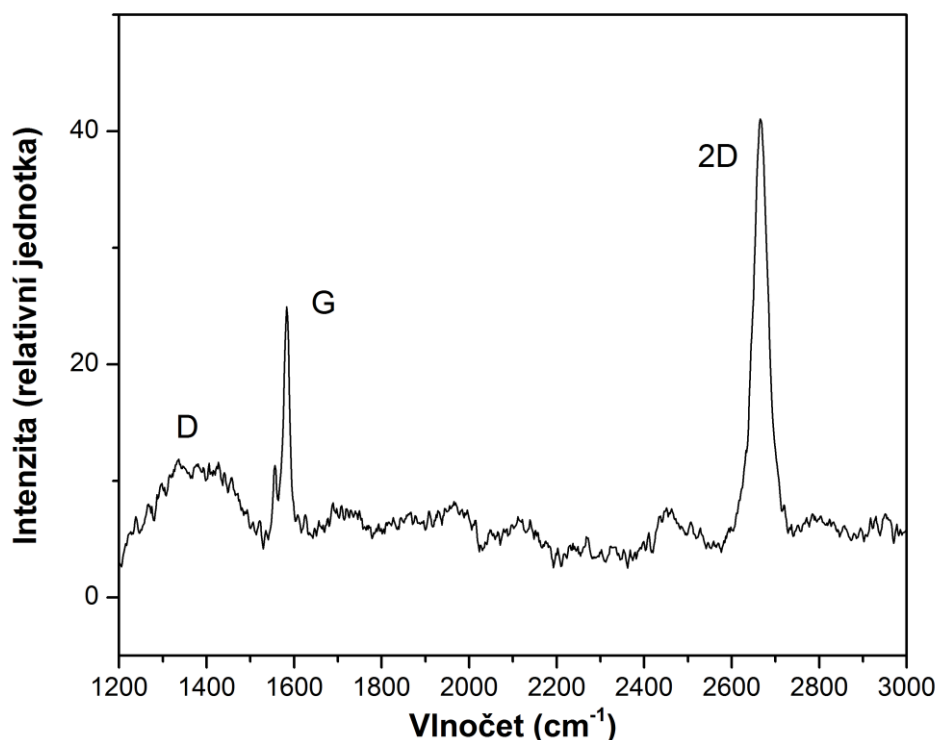
Obr. 29 Nakontaktovaný vzorek matice interdigitálních senzorů v keramickém pouzdře.

7. Výsledky měření

Tato kapitola shrnuje výsledky měření senzorů plynů na bázi grafénu, nanošupinkového oxidu zinečnatého a hybridní struktury nanodiamantu a oxidu zinečnatého. Hlavní pozornost je věnována výsledkům měření senzorů UV záření na bázi nanodiamantu a oxidu zinečnatého.

7.1. Sensory plynu s grafénovou vrstvou

Připravené senzory byly charakterizovány nejprve pomocí Ramanovy spektroskopie, aby se potvrdilo, že nedošlo k poškození deponované grafénové vrstvy na vzorcích. Ramanovo spektrum vrstvy grafénu na substrátu KBI2 je zobrazeno na obr. 30.

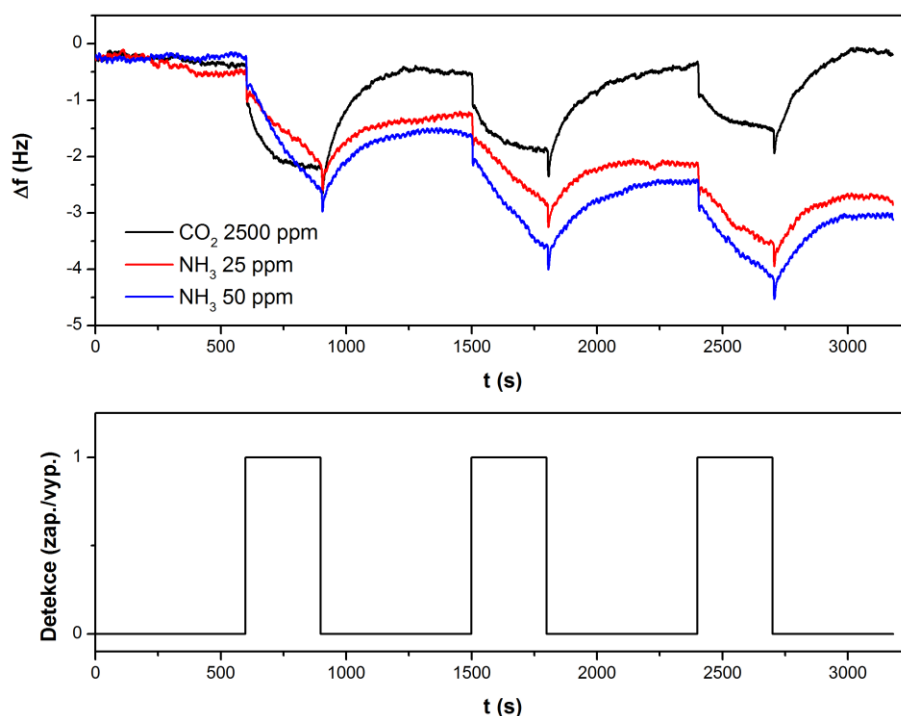


Obr. 30 Ramanovo spektrum grafénu připraveného metodou CVD růstu na měděné fólii.

Spektrum vykazuje 2 významné oblasti typické pro grafén a to oblast okolo 1583 cm⁻¹ označovanou jako G a oblast okolo 2680 cm⁻¹ označovanou jako 2D. Vzhledem k vyskytující se širší špičce D (1350 cm⁻¹) lze konstatovat, že grafén obsahuje nezanedbatelné množství defektů. Přesto ale poměr mezi špičkami 2D a G ukazuje, že se jedná o monovrstvu grafénu.

Následně byly senzory podrobeny měření v aparatuře pro testování senzorů plynu. Nejprve byl testován krystal QCM s grafénovou vrstvou. Ten byl připojen do obvodu Colpittsova oscilátoru a sledován byl jeho kmitočet v závislosti na čase a průtoku plynů. Časové

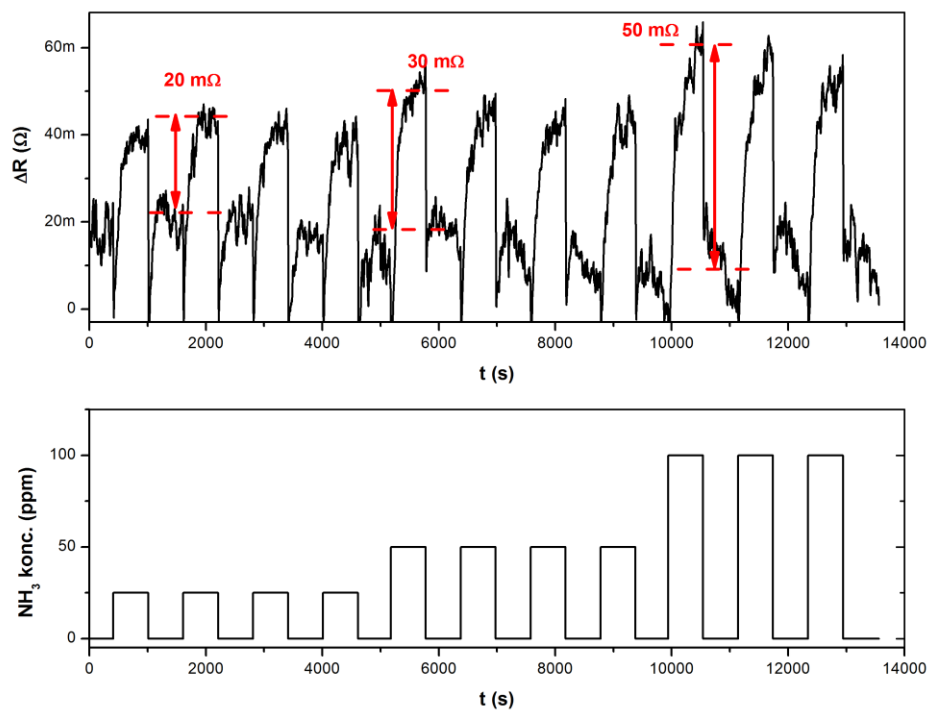
průběhy frekvenčního posuvu v závislosti na přítomnosti čpavku a oxidu uhličitého jsou zobrazeny na obr. 31



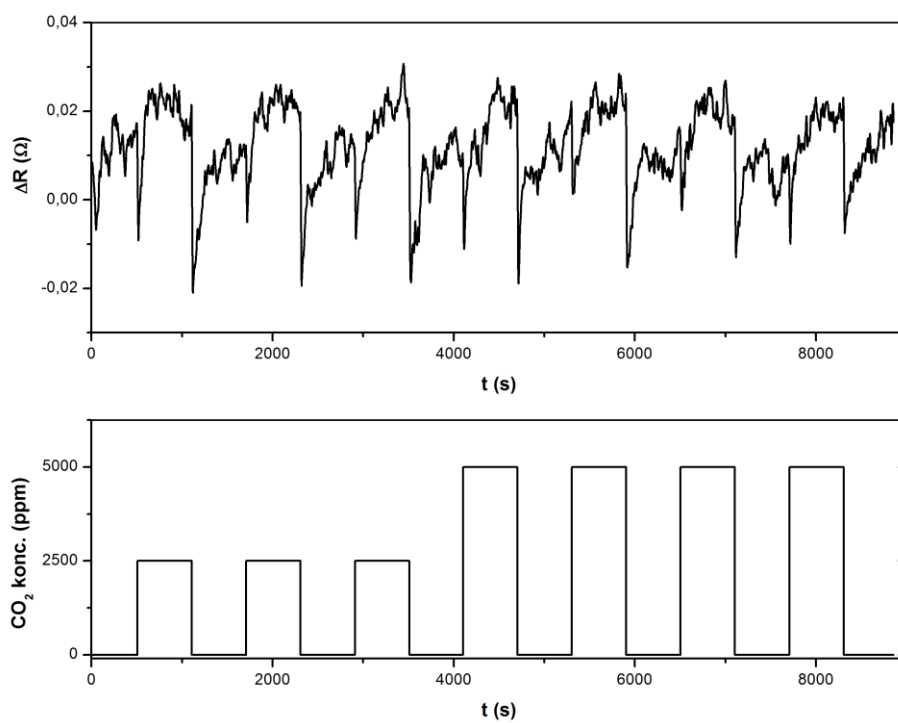
Obr. 31 Časový průběh závislosti kmitočtového posuvu oscilátoru s QCM krystalem s grafénovou vrstvou na přítomnost čpavku o koncentraci 25 ppm a 50 ppm a oxidu uhličitého o koncentraci 2500 ppm.

Zvolená koncentrace čpavku (25 ppm a 50 ppm) i oxidu uhličitého (2500 ppm) pro měření byla poměrně vysoká, nehrozí poškození zdraví (limity pro dlouhodobou expozici nebyly překročeny), například 50 ppm čpavku by vyžadovalo expozici delší než 8 hodin pro překročení doporučených limitů. Výsledek měření ukazuje, že grafénový krystalový senzor má pro tyto koncentrace maximální kmitočtový posun 3 Hz. To při základním kmitočtu 10 MHz představuje minimální reakci. Přestože kmitočtový posun není velký, lze přítomnost sledovaných látek tímto senzorem detekovat. Nosným plynem byl při těchto měření dusík.

Jako další byly testovány vzorky na substrátu KBI2 (viz kapitola 6.2). Charakterizace probíhala za stabilní teploty platformy 200 °C. Testována byla reakce senzorů jak na oxidační (CO_2), tak redukční plyn (NH_3). Reakce připraveného senzoru na různé koncentrace čpavku je zobrazena na obr. 32 a oxidu uhličitého na obr. 33.



Obr. 32 Odezva grafénového senzoru na substrátu KBI2 pro 25 ppm, 50 ppm a 100 ppm čpavku při 200 °C.



Obr. 33 Odezva grafénového senzoru na substrátu KBI2 pro 2500 ppm a 5000 ppm oxidu uhličitého při 200 °C.

Dle měření lze soudit, že reakce neprobíhá výměnou náboje tak, jak je obvyklé pro senzory s aktivní vrstvou z oxidů kovů.

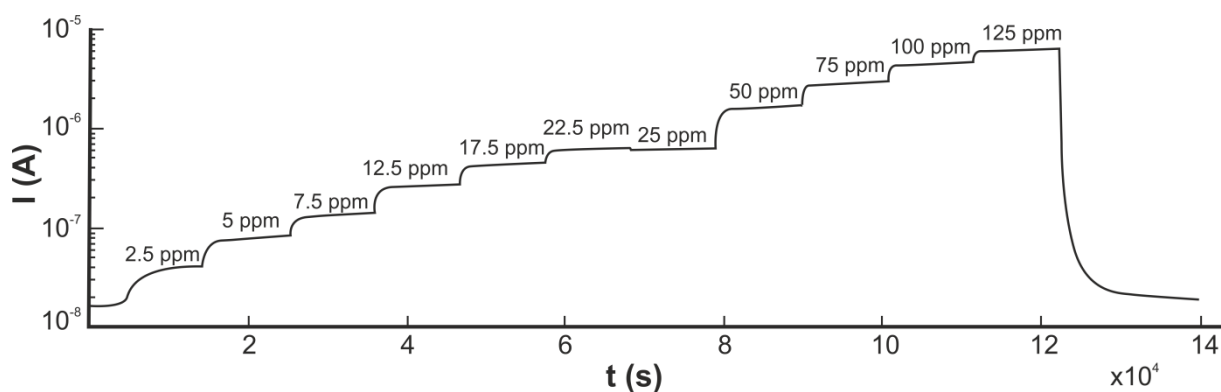
Změna vodivosti je způsobena vlivem elektrického dipólu detekovaného plynu. Vodivost grafénu lze totiž ovlivnit vnějším elektrickým polem. To způsobuje posun Fermiho hladiny a v důsledku tak mění počet volných nosičů náboje. Výsledné změřené reakce na dostupné koncentrace jsou relativně malé. Ke zvýšení by mohla přispět funkcionalizace grafénu nebo jeho užití v hybridních strukturách. Výsledky měření byly publikovány v [A5].

7.2. Senzory plynu s oxidem zinečnatým

Senzor s nanošupinkami ZnO

Připravené vzorky byly testovány v aparatuře dostupné ve Swansea University. Pro charakterizaci senzoru byl z čistého dusíku a kyslíku v tlakových lahvích míchán za pomoci hmotnostních průtokoměrů syntetický vzduch. Obdobně byl přimícháván i detekovaný plyn rozpuštěný v dusíku tak, aby výsledný průtok a obsah kyslíku nebyl změněn. Celkový průtok aparaturou byl nastaven na $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a teplota senzoru byla stabilizována na $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Při měření byla postupně zvedána koncentrace vodíku a byla sledována proudová odezva senzoru.

Proud protékající vrstvou byl měřen za pomoci pikoampérmetru Keithley 6487 při připojeném napětí 10 V . Na obr. 34 je zobrazen časový průběh měření proudové odezvy na danou koncentraci vodíku. Poměr mezi proudem bez přítomnosti vodíku a s ním (I/I_0) je uveden v tab. 1.



Obr. 34 Odezva senzoru s nanošupinkami ZnO a nanočásticemi zlata na různé koncentrace vodíku v syntetickém vzduchu při teplotě $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a měřicím napětí 10 V .

Tab. 1 Odezva I/I_0 senzoru s ZnO nanošupinkami s nanočásticemi zlata v závislosti na koncentraci vodíku v syntetickém vzduchu.

Koncentrace H ₂ (ppm)	Odezva I/I_0 (-)
2,5	2,2
5	4,72
7,5	8,33
12,5	15,1
17,5	25,3
22,5	46,3
25	48,2
50	94,4
75	166,7
100	255,6
125	382,4

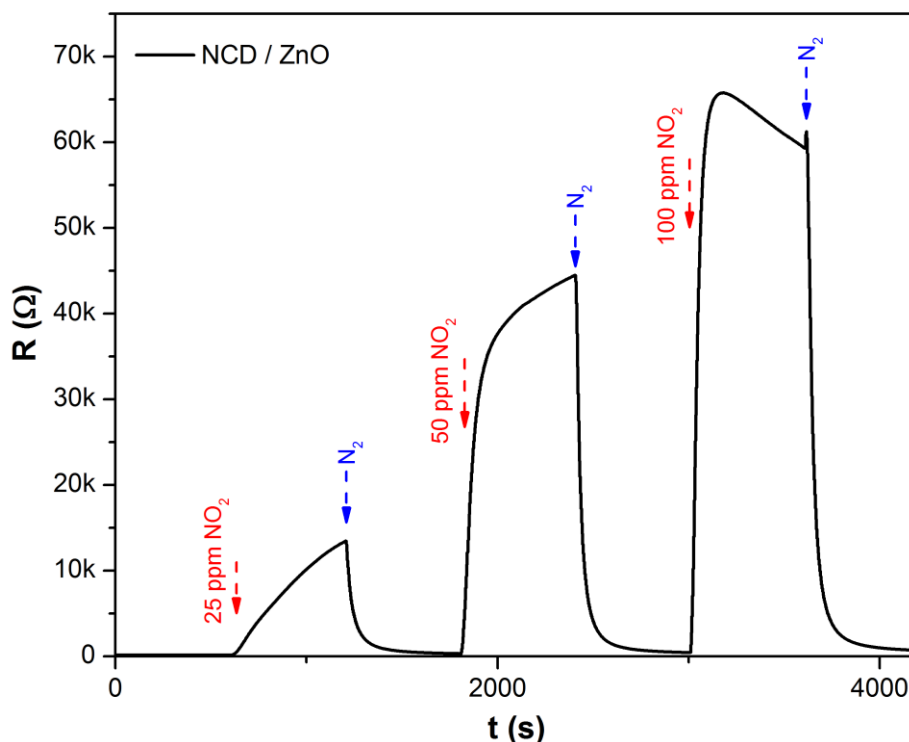
Senzor s nanošupinkami ZnO a nanočásticemi zlata tak podle výsledků měření umožňuje detekovat vodík i v nižších koncentracích než 2,5 ppm. To při jeho integraci do můstkových struktur, kdy lze významně snížit elektrickou spotřebu, představuje možnost aplikací nejen jako průmyslového detektoru pro bezpečnostní aplikace (detekce výbušné koncentrace vodíku v atmosféře), ale i pro medicínské aplikace v rámci osobních testerů (včasné varování uživatele). Výsledky byly publikovány v [A6].

Hybridní senzor nanokrystalického diamantu a ZnO

Připravený hybridní senzor byl testován v aparatuře pro testování senzorů plynů a záření. Charakterizace senzoru probíhala v dusíkové atmosféře při průtoku $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a teplota senzoru byla stabilizována na $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě je klidový odpor senzoru v dusíkové atmosféře $161 \text{ } \Omega$.

Odezva hybridního senzoru na přítomnost silně oxidujícího plynu NO₂ je v řádu desítek až stovek procent v závislosti na koncentraci a je zobrazena na obr. 35. V porovnání s autorem známými publikacemi se jedná o velmi dobré odezvy vhodné pro použití v komerčních senzorech. Výsledky byly publikovány v [A1].

V rámci testování byla pozorována významná reakce na osvětlení, a proto byla další zkoumání zaměřena tímto směrem.



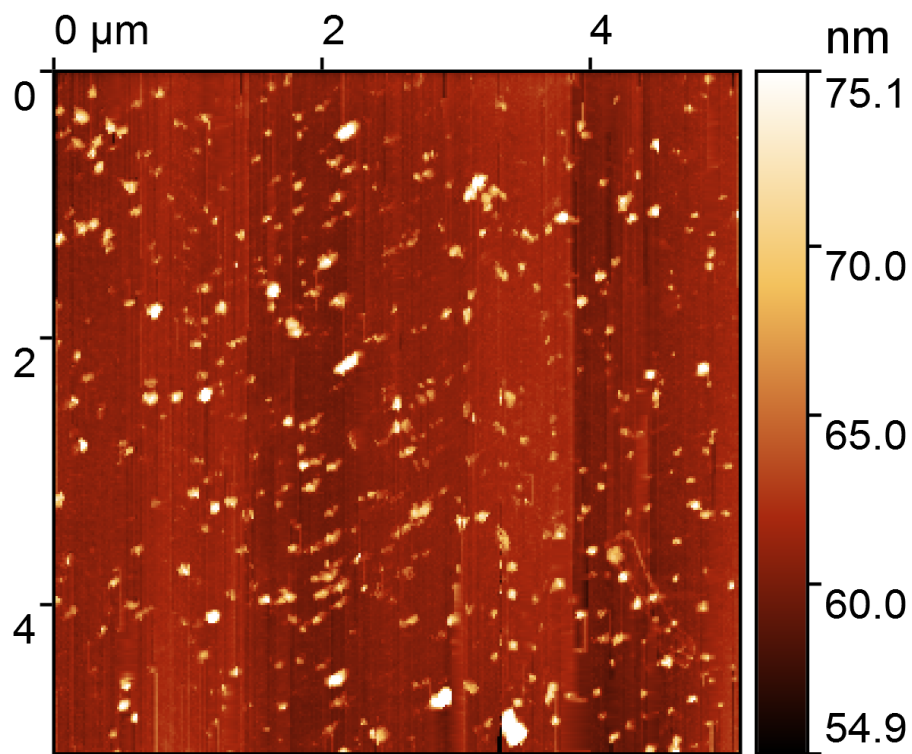
Obr. 35 Odezva hybridního senzoru nanokrystalického diamantu a ZnO na různé koncentrace NO_2 při teplotě 150 °C.

7.3. Senzor UV záření

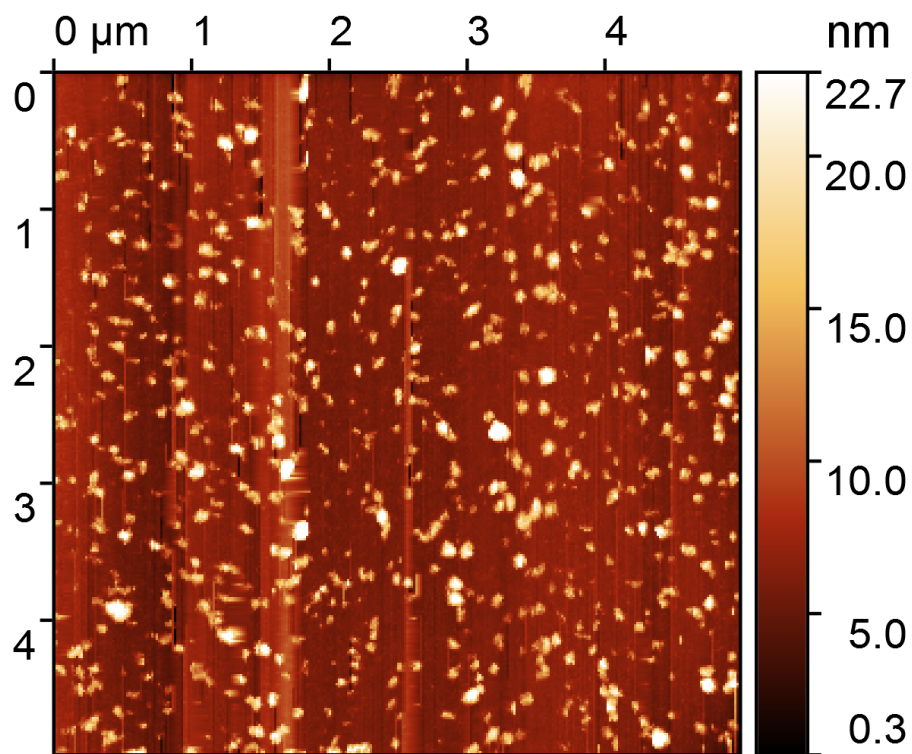
Morfologie a spektrometrie

Senzory UV záření byly připravovány metodou inkjet materiálového tisku. Proto bylo třeba provést optimalizaci tisku. To se týká hlavně inkoustu obsahujícího diamantové nanočástice. Vzhledem k nutnosti homogenní distribuce částic po povrchu vzorku bylo zhotoveno několik testovacích vzorků. Ty se liší počtem vrstev, kdy lze předpokládat, že při tisku více vrstev lze nejen zvýšit koncentraci částic, ale i homogenizovat jejich distribuci po povrchu. Zásadní je, zda se tvoří větší shluky částic a najít optimální nastavení tisku a proces nanášení.

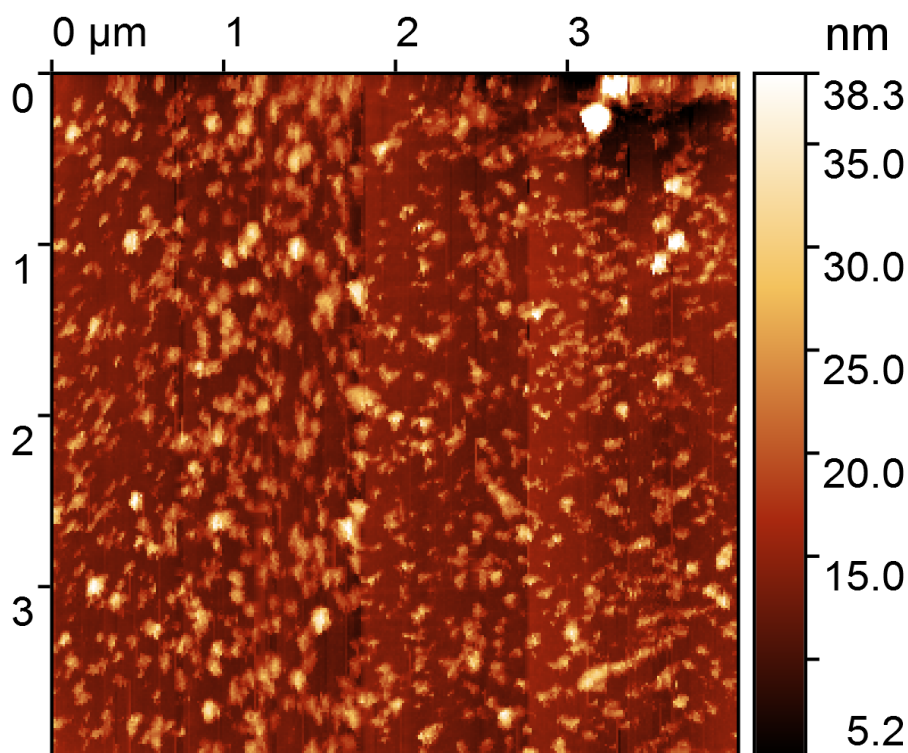
Testovací vzorky byly vytvořeny tiskem na křemíkový substrát, který svojí hrubostí vyhovuje pro zkoumání struktury pomocí AFM. AFM sken s jednou vrstvou je zobrazen na obr. 36, se dvěma na obr. 37 a s pěti na obr. 38.



Obr. 36 AFM sken oblasti s jednou vrstvou diamantového inkoustu.



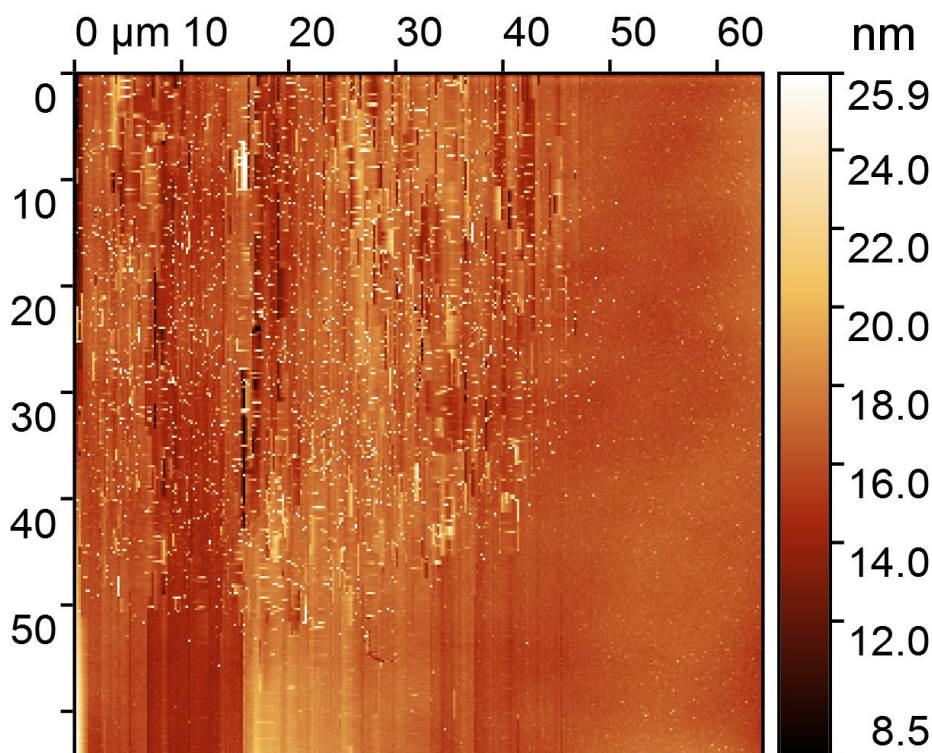
Obr. 37 AFM sken oblasti s dvěma vrstvami diamantového inkoustu.



Obr. 38 AFM sken oblasti s pěti vrstvami diamantového inkoustu.

Z uvedených obrázků je zřejmé, že homogenita je v rámci vrstev dostatečná a že ani při tištění pěti vrstev nedochází ke koncentraci částic do osamocených velkých shluků. Částice sice mají tendenci tvořit větší celky, ale jejich distribuce je po povrchu rovnoměrná. Stejně tak je zřejmé, že koncentrace částic s počtem vrstev adekvátně roste.

Dále byl proveden test s tiskem pouze jediné kapky (jejíž poloměr je asi 30 μm). Jak je vidět na obr. 39, je distribuce částic v rámci kapky rovnoměrná a proto lze konstatovat, že vlivem vysychání rozpouštědla nedochází k migraci částic po povrchu (od okraje kapky směrem ke středu). Zároveň nedochází k tvorbě „valu“ na okraji dopadající kapky, kde určujícím prvkem je dynamika dopadu kapky.



Obr. 39 AFM sken oblasti s jednou kapkou diamantového inkoustu.

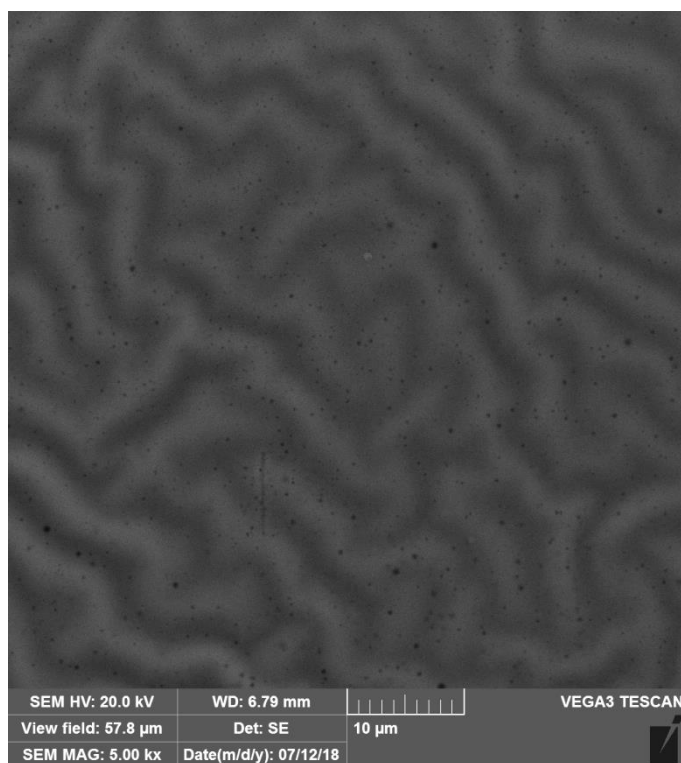
Vzhledem k dostatečnému krytí bylo stanoveno, že dvě vrstvy diamantového inkoustu jsou ideální pro tvorbu dalších struktur na substrátech s elektrodami vzdálenými 5 μm .

Obdobný test byl proveden i pro inkoust z octanu zinečnatého, kdy je nejdříve nutno provést růst vrstvy, protože natištěný inkoust je pro zkoumání pomocí AFM příliš měkký materiál. Již z optického pozorování pomocí kamery v tiskárně lze jednoznačně říci, že krytí tisknuté plochy je již po první vrstvě dostatečné a přidáním druhé vrstvy se zacelí slepá místa.

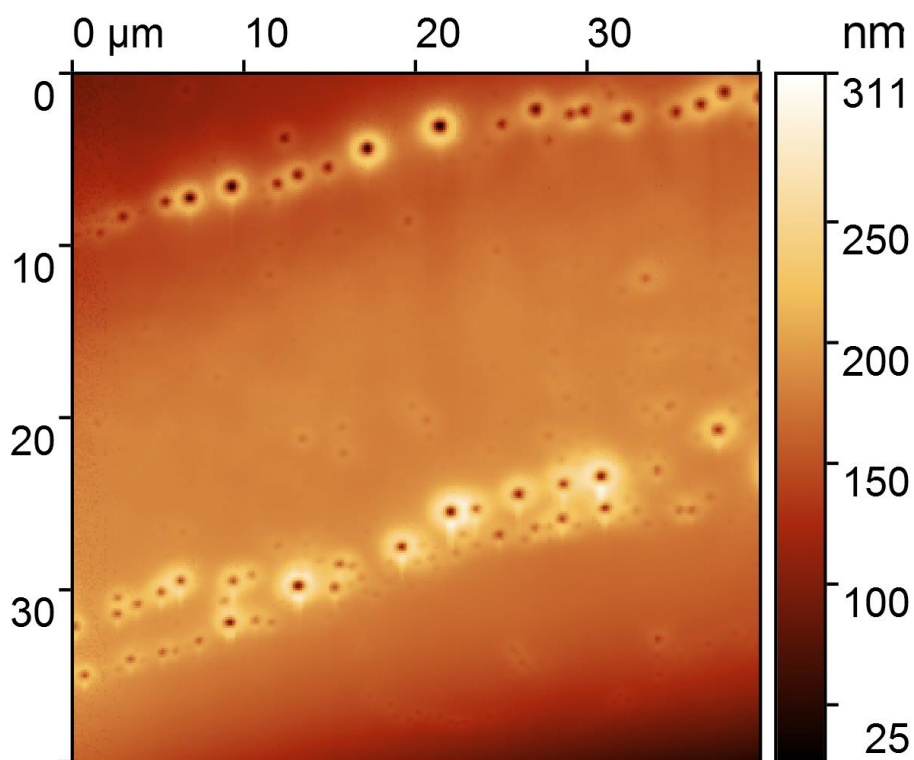
Pro studium morfologie byla kromě AFM mikroskopie použita i elektronová mikroskopie (SEM). Na obr. 40 je vidět SEM sken jedné dvouvrstvy rostlého oxidu zinečnatého. Jak je patrné, vykazuje vrstva vrásčitý charakter tak, jak je uvedeno i v [60, 61]. Dále lze z AFM skenů vzorků s jednou vrstvou zobrazených na obr. 41 a obr. 42 konstatovat, že zvrásnění je v případě jedné vrstvy menší. Malé krátery, které jsou zřetelné zvláště na obr. 41, jsou způsobeny zvolenou metodou růstu. Při evakuování exikátoru se mají malé vzduchové bublinky fixované uvnitř vrstvy snahu dostat ven ze struktury a na hranici pak prasknou. To způsobí v konečném důsledku vulkanický tvar vrstvy v oblasti předchozího výskytu bublinky. Tento efekt je však přínosem pro citlivost senzoru, neboť je částečně odpovědný za vznik dislokačních poruch.

Morfologie byla dále studována i na vzorcích obsahující diamantové částice. AFM sken zobrazený na obr. 43 ukazuje vzorek obsahující dvě vrstvy diamantového inkoustu a dvě vrstvy z octanu zinečnatého po dokončeném růstu. Lze pozorovat, že se charakter povrchu

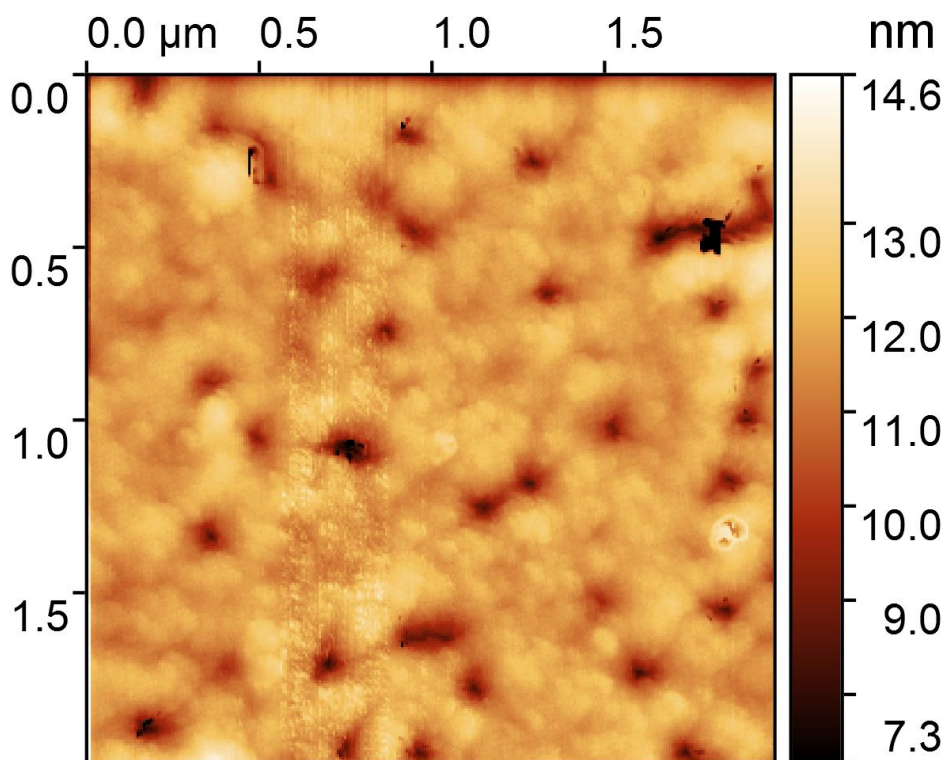
příliš nezměnil a diamantové částice není možné pozorovat, protože se nachází pod vrstvou oxidu zinečnatého.



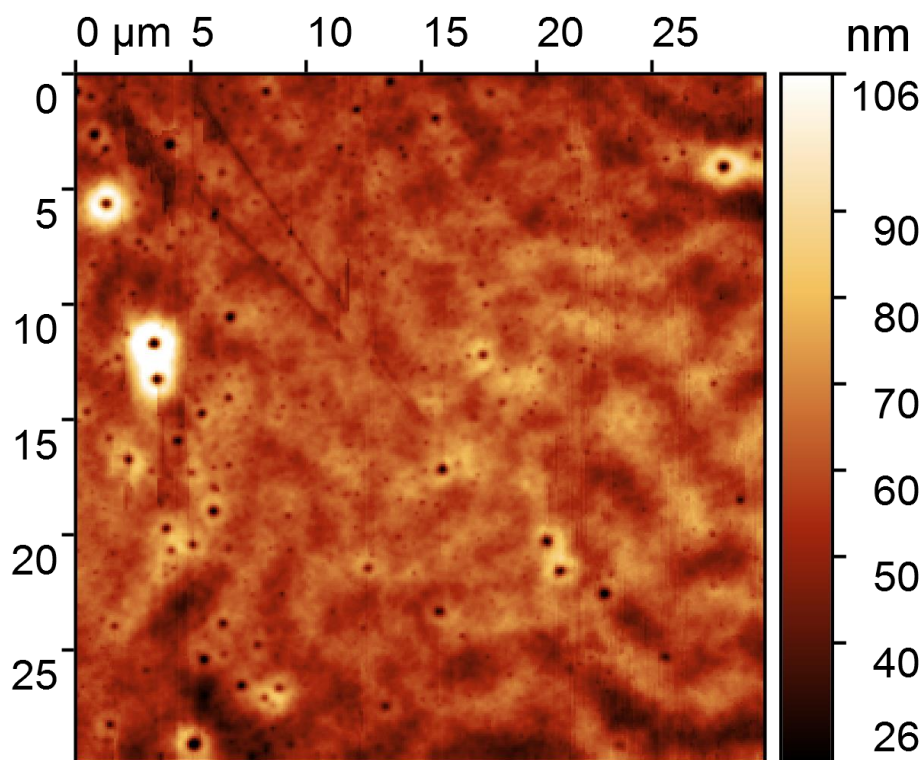
Obr. 40 SEM sken vzorku se dvěma vrstvami rostlého ZnO vykazující typické zvrásnění.



Obr. 41 AFM sken vzorku o jedné vrstvě ZnO.



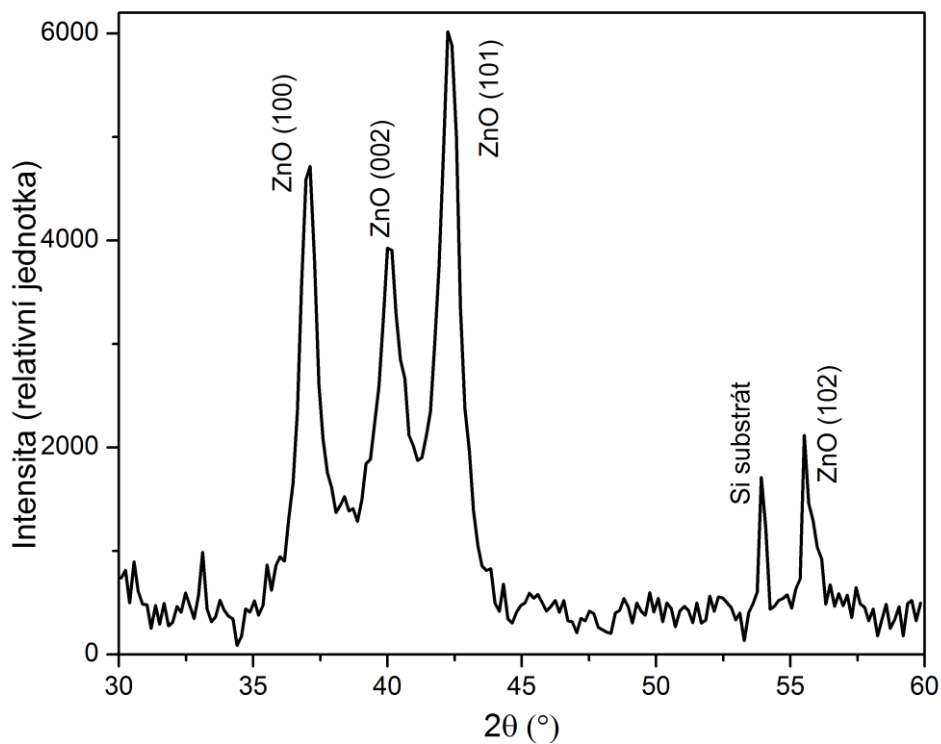
Obr. 42 AFM sken vzorku o jedné vrstvě ZnO (větší zvětšení).



Obr. 43 AFM sken vzorku DND/ZnO.

Pro potvrzení, že po teplotním procesu byl syntetizován oxid zinečnatý, bylo provedeno měření pomocí rentgenové práškové difrakce zobrazené na obr. 44. Ta ukázala, že došlo k úspěšnému růstu krystalů oxidu zinečnatého. Špičky odpovídající diamantu nejsou na zob-

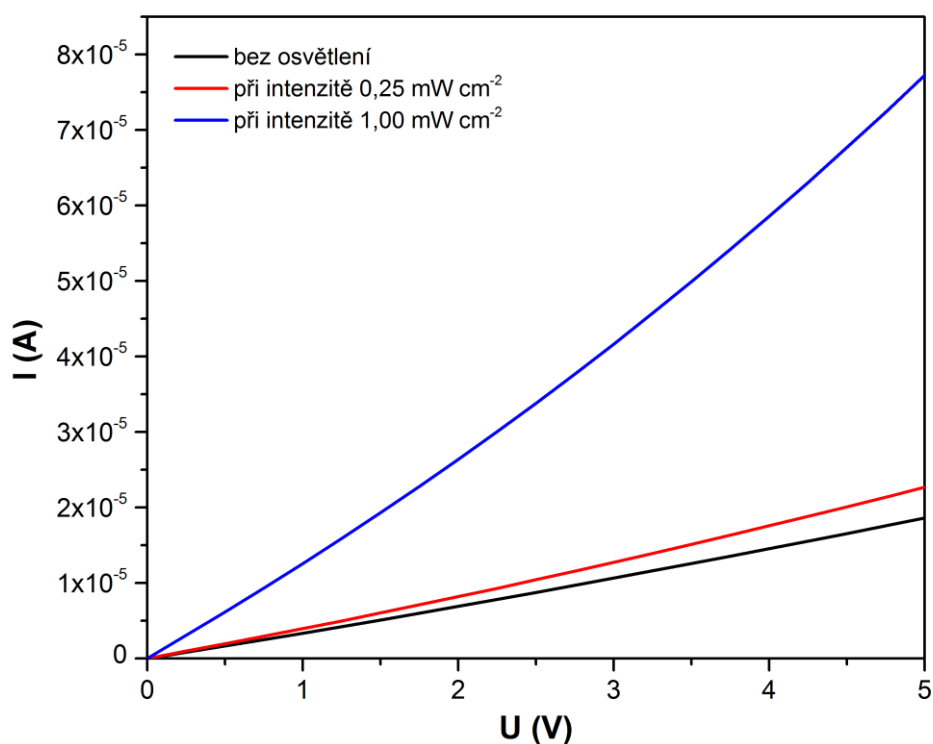
razeném spektru viditelné. To je pravděpodobně způsobeno malou koncentrací diamantových částic.



Obr. 44 XRD spektrum připraveného vzorku s dvěma vrstvami diamantového inkoustu a dvěma vrstvami inkoustu z octanu zinečnatého po růstu. Jako substrát byla použita křemíková destička. (použita kobaltová anoda).

Elektrická charakterizace

Jako první bylo provedeno měření voltampérové charakteristiky jak referenčního vzorku s oxidem zinečnatým, tak vzorku s diamantovými částicemi. Charakteristiky byly měřeny jak bez osvětlení, tak s UV osvětlením o vlnové délce 365 nm a intenzitách $0,25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Voltampérové charakteristiky pro vzorek s diamantovými částicemi jsou zobrazeny na obr. 45. Dle charakteru charakteristik lze usuzovat na odporové chování připravených vzorků. Mírné prohnutí charakteristik při osvětlení je dáno rychlostí měření těchto charakteristik, kdy při měření stále docházelo k reakci na osvit (nebylo dosaženo ustáleného stavu).



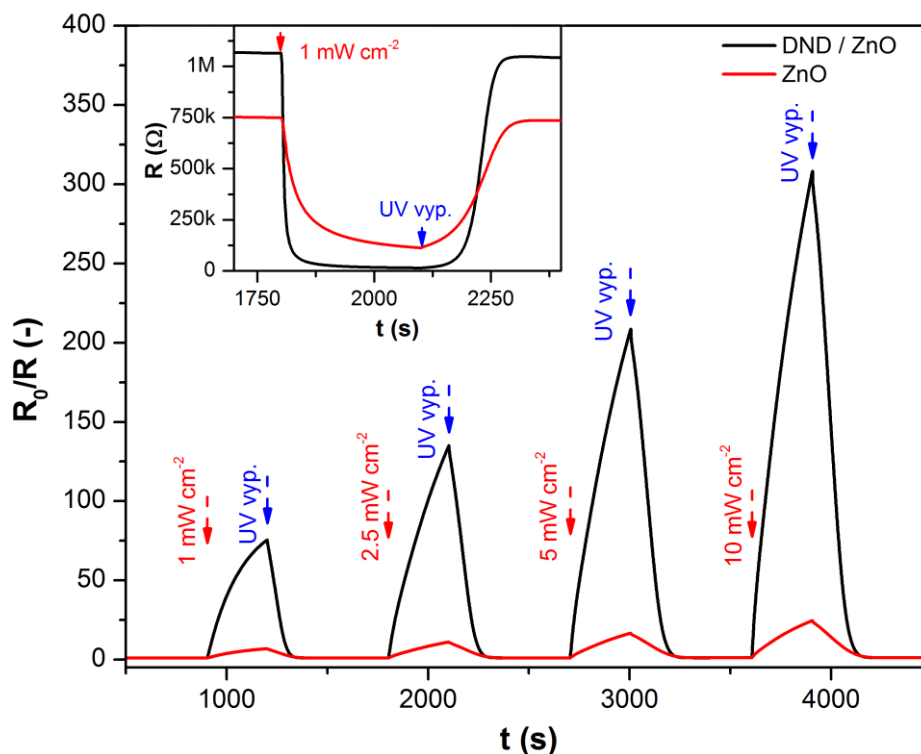
Obr. 45 Voltampérové charakteristiky pro vzorek s diamantovými částicemi a ZnO bez osvětlení a pro intenzitu osvětlení $0,25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Další charakterizace se sestávala z časového měření pro různé podmínky. Pro všechny testy byl dodržen stejný postup, aby bylo možné tyto testy porovnávat a vyhodnotit. Nejprve proběhla stabilizace teploty vzorku a průtoku syntetického vzduchu komorou. Po ustálení následovala série měření, kdy byl postupně pro více intenzit osvětlení měřen elektrický odpor vzorků na interdigitálních substrátech. Na základě výsledků z úvodních měření byl zvolen periodicky se opakující interval 5 minut osvitů a 10 minut bez osvitů, kdy byla intenzita osvitů postupně zvyšována z $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ až po $10 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Hodnoty intenzity osvitů byly zvoleny na základě [61, 62], kde se uvádí, že maximální denní hodnota intenzity záření v UVA

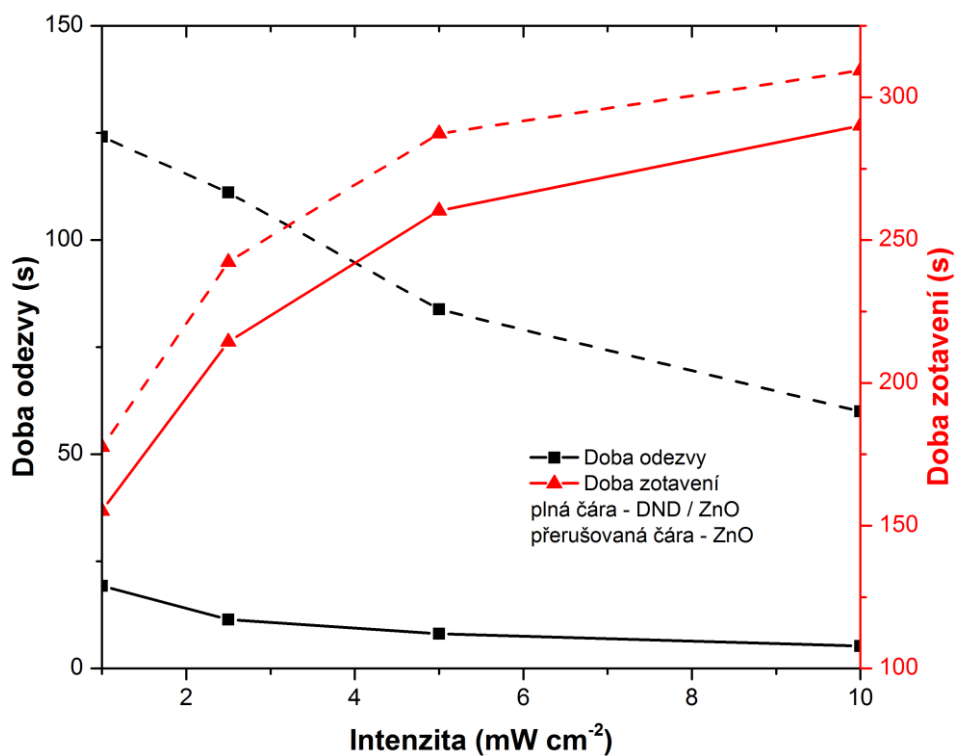
oblasti přicházejícího ze Slunce je přibližně $6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Časový průběh měření odezvy R_0/R v závislosti na čase pro vlnovou délku 365 nm, teplotu $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a měřicí napětí 0,5 V je zobrazen na obr. 46. Z časového průběhu byla dále stanovena doba odezvy jako dosažení 90 % maximální hodnoty změny odporu senzoru a doba zotavení jako doba návratu na 10 % maximální hodnoty změny odporu vrstvy. Závislost doby odezvy a zotavení pro vlnovou délku 365 nm, teplotu $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a měřicí napětí 0,5 V je zobrazena na obr. 47.

Dále byl zkoumán vliv teploty na odezvu senzorů při různých intenzitách osvětlení. Závislost je zobrazena na obr. 48. Studována byla i závislost odezvy na vlnové délce UV záření, která je zobrazena na obr. 49.

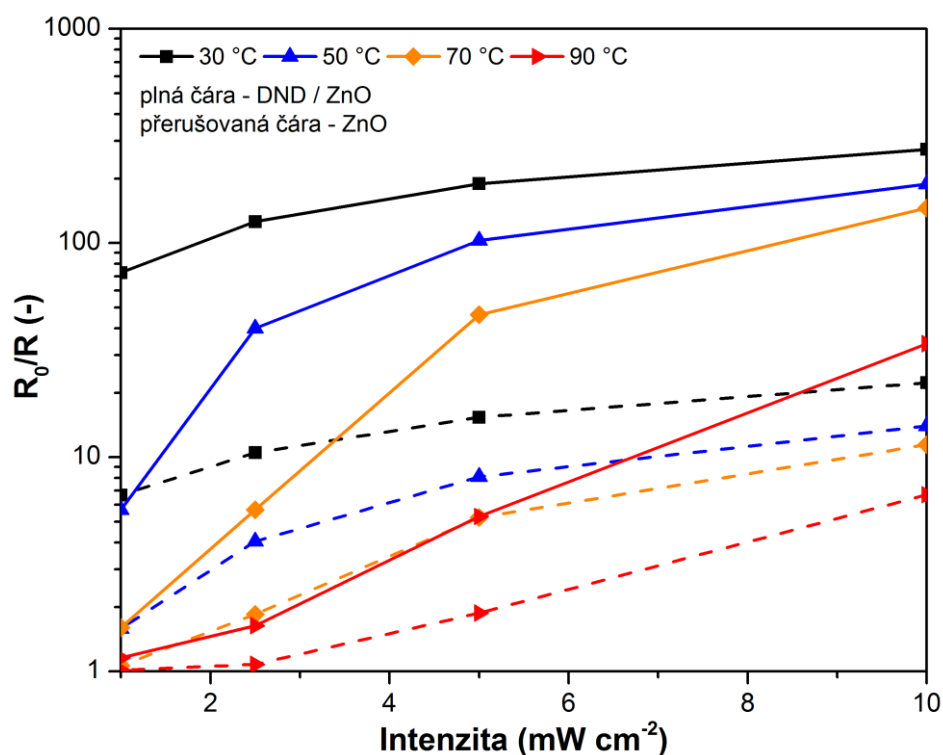
Důležitým parametrem, který byl předmětem zkoumání, je i závislost odezvy na použitém napětí pro měření odporu. Závislost na napětí je pro vlnovou délku 365 nm uvedena na obr. 50, pro 385 nm na obr. 51 a pro 405 nm na obr. 52.



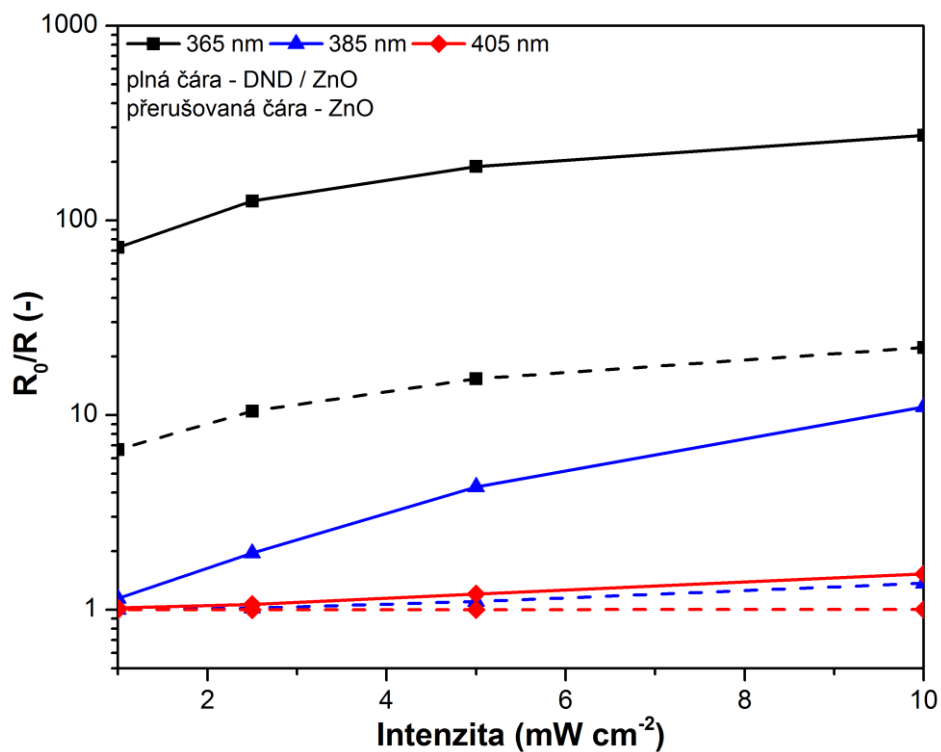
Obr. 46 Časový průběh měření odezvy R_0/R v závislosti na čase pro vlnovou délku 365 nm, teplotu $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a měřicí napětí 0,5 V. Vložený obrázek – časový průběh odporu při osvětlení $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.



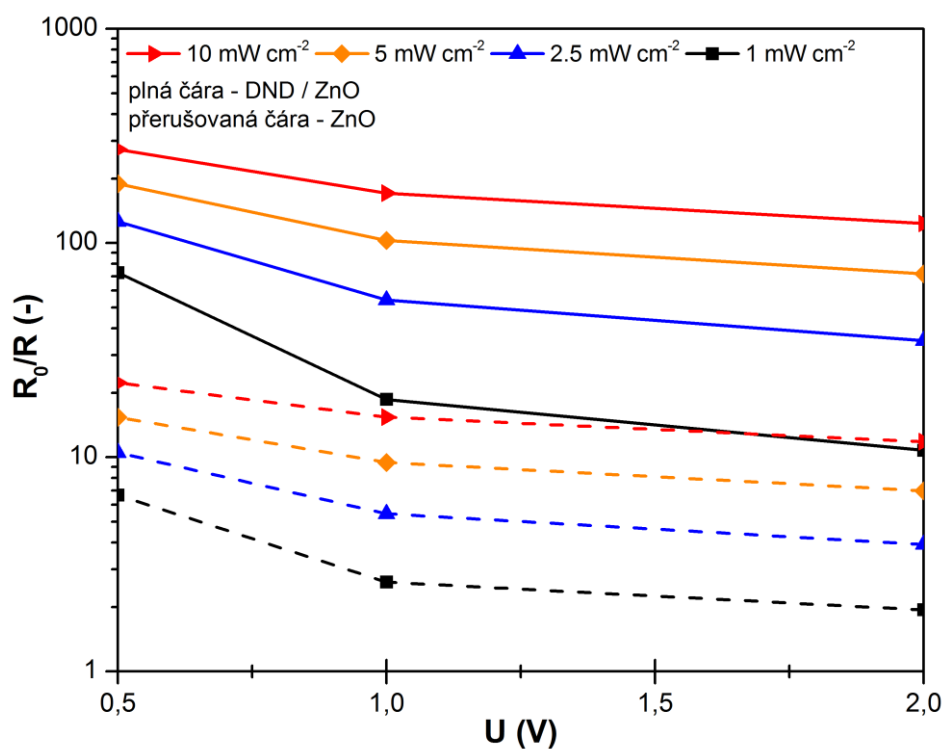
Obr. 47 Doba odezvy a doba zotavení připravených senzorů v závislosti na intenzitě osvětlení pro vlnovou délku 365 nm, teplotu 30 °C a měřicí napětí 0,5 V.



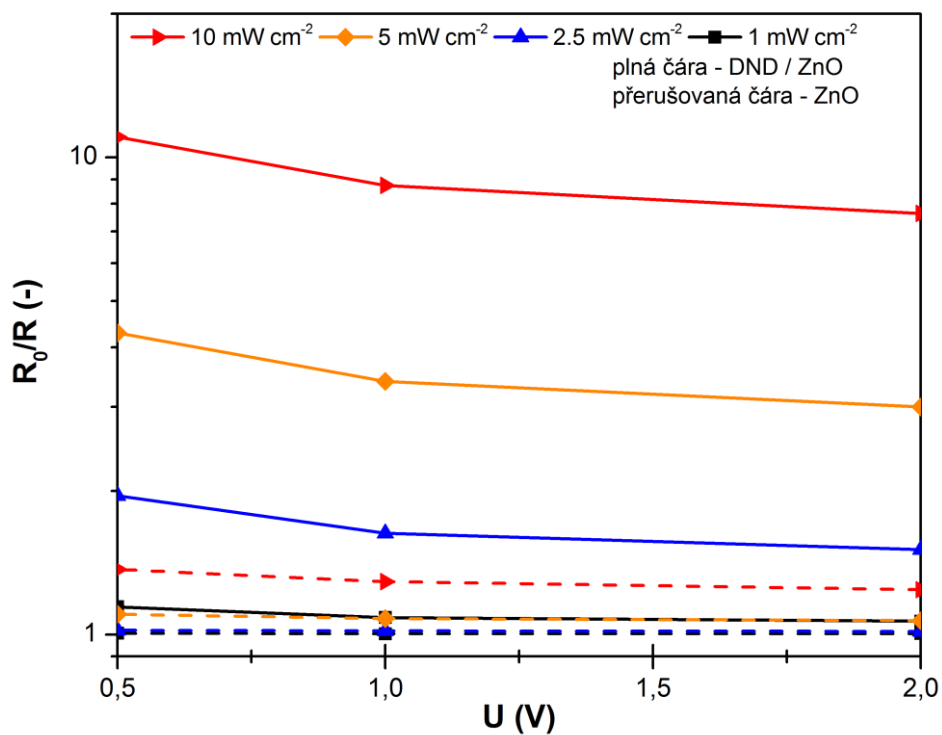
Obr. 48 Odezva R_0/R připravených senzorů v závislosti na teplotě pro vlnovou délku 365 nm a měřicí napětí 0,5 V při různých intenzitách osvětlení.



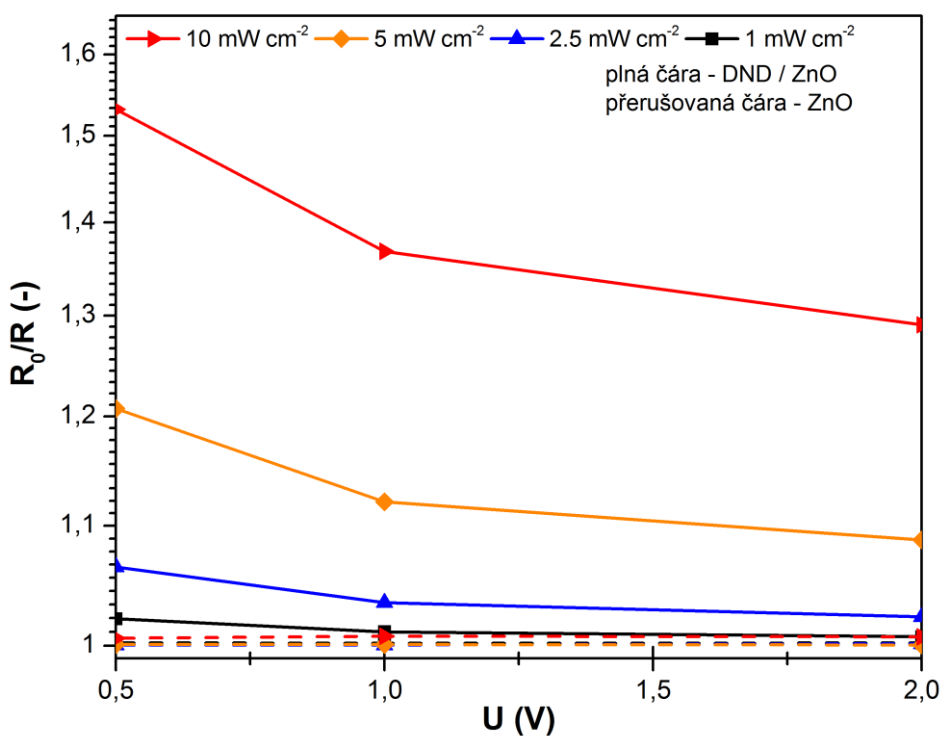
Obr. 49 Odezva R_0/R připravených senzorů v závislosti na vlnové délce při teplotě 30 °C pro měřicí napětí 0,5 V a pro různé intenzity osvětlení.



Obr. 50 Odezva R_0/R připravených senzorů v závislosti na měřicím napětí pro vlnovou délku 365 nm a při různých intenzitách osvětlení.



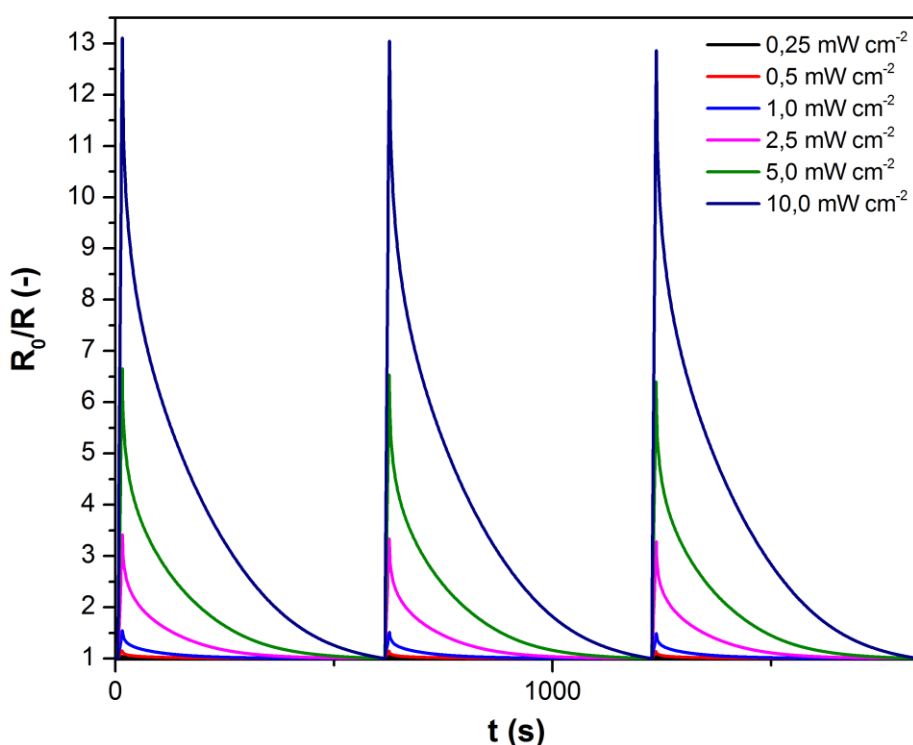
Obr. 51 Odezva R_0/R připravených senzorů v závislosti na měřícím napětí pro vlnovou délku 385 nm a při různých intenzitách osvětlení.



Obr. 52 Odezva R_0/R připravených senzorů v závislosti na měřícím napětí pro vlnovou délku 405 nm a při různých intenzitách osvětlení.

Vzhledem k výborným reakcím byl senzor s diamantovými nanočásticemi testován v režimu, který by více vyhovoval praktickému využití. Senzor byl opakovaně vystaven záření o vlnové délce 365 nm o různých intenzitách při teplotě 30 °C, aby se ověřila opakovatelnost měření. Pro měření byl zvolen krátký časový úsek, kdy docházelo k osvětlení (10 s) následovaný 10 minutovou dobou na regeneraci senzoru. Na obr. 53 jsou znázorněny 3 po sobě jdoucí intervaly, kde lze vidět, že odezva senzoru je za stanovených podmínek opakovatelná.

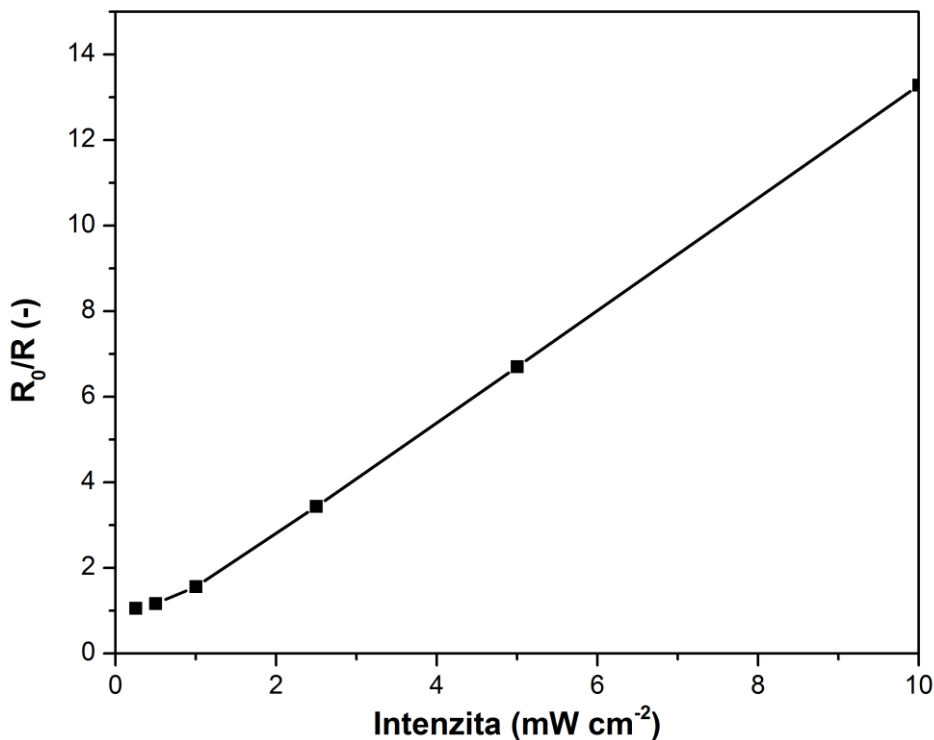
Testovány byly i velice nízké hodnoty intenzity $0,25 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, kdy hlavním cílem bylo zjistit, zda i při tomto režimu činnosti lze pomocí hodnoty odezvy stanovit přibližnou hodnotu intenzity záření. Závislost odezvy na 10 s buzení pro různé intenzity je uvedena v tab. 2 a vykreslena na obr. 54.



Obr. 53 Opakovatelnost odezvy R_0/R DND / ZnO senzoru v závislosti na intenzitě osvětlení pro vlnovou délku 365 nm, teplotu 30 °C a měřicí napětí 0,5 V.

Tab. 2 Odezva R_0/R senzoru DND / ZnO na 10 s buzení v závislosti na intenzitě osvětlení pro vlnovou délku 365 nm, teplotu 30 °C a měřicí napětí 0,5 V.

Intenzita osvětlení ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Odezva R_0/R (-)
0,25	1,06
0,5	1,17
1	1,56
2,5	3,44
5	6,70
10	13,29

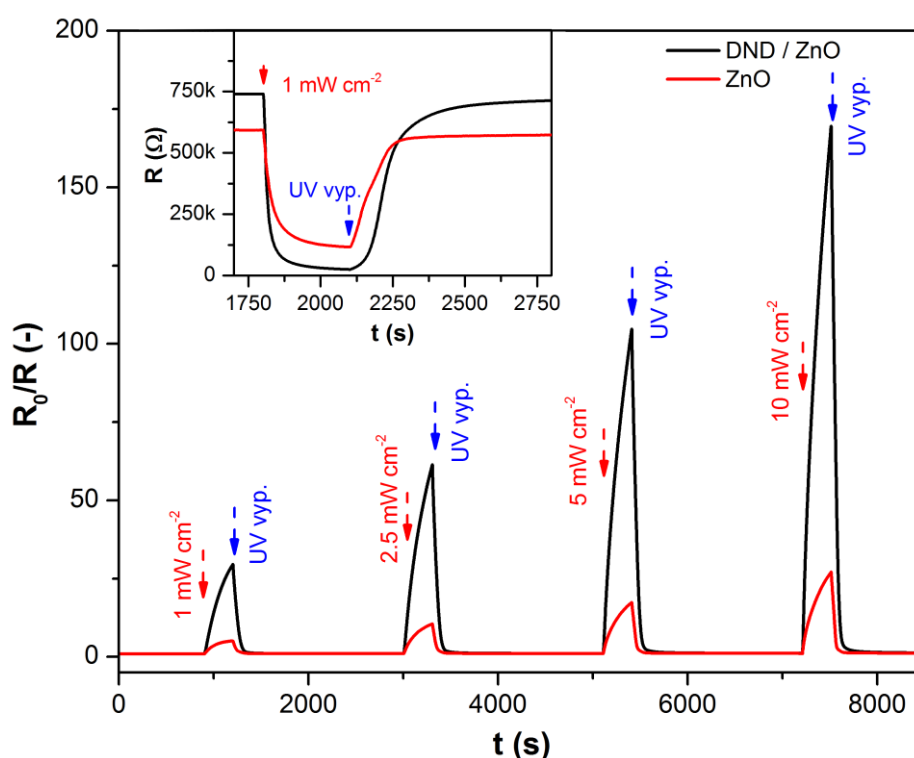


Obr. 54 Odezva R_0/R senzoru DND / ZnO na 10 s buzení v závislosti na intenzitě osvětlení pro vlnovou délku 365 nm, teplotu 30 °C a měřicí napětí 0,5 V.

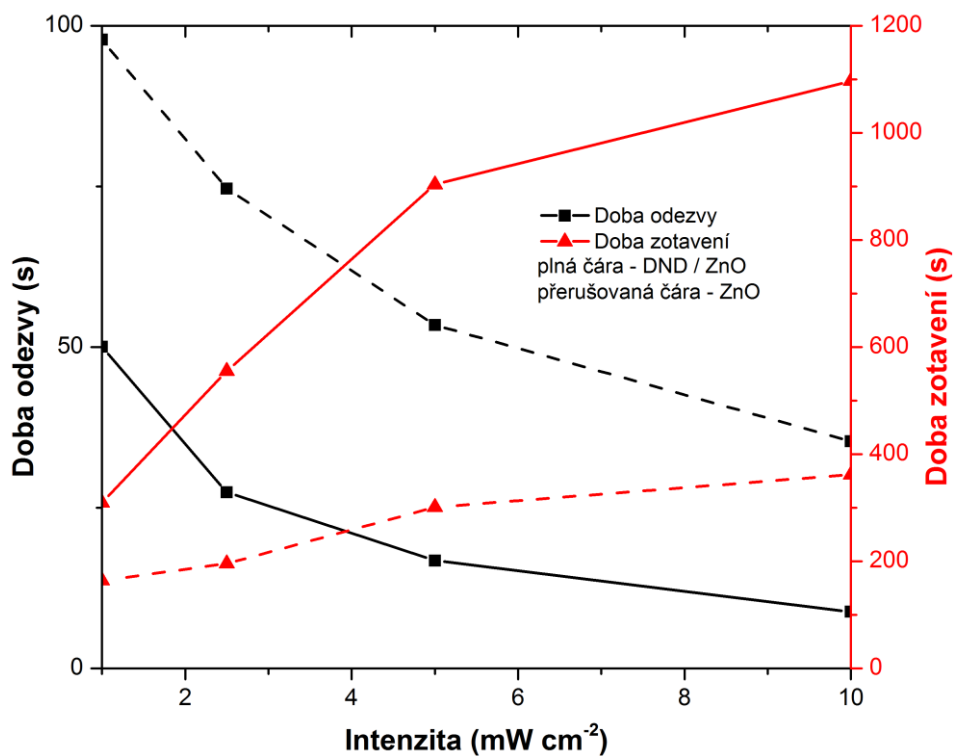
Na základě těchto měření byla provedena příprava senzoru na křemíkové maticové struktuře. Tento senzor byl také elektricky charakterizován. Vzhledem ke konstrukci pouzdra maticové struktury nebylo možné provést jakákoliv měření o vyšší než pokojové teplotě. Dalším parametrem, který byl na základě předchozích měření zvolen jako fixní, je měřicí napětí 0,5 V. Všechna dále provedená měření probíhala na strukturách s šířkou mezery 800 nm mezi elektrodami, protože poskytovala konzistentní výsledky pro oba typy nanosených vrstev. Časová měření byla provedena obdobně jako pro předchozí vzorky s tím rozdílem, že byl zvolen delší časový interval mezi jednotlivými intenzitami osvitů. Důvodem byla delší doba zotavení pro strukturu s nanočásticemi diamantu. Časový průběh měření pro vlnovou délku 365 nm je zobrazen na obr. 55. Z časového průběhu byla dále stanovena doba odezvy jako dosažení

90 % maximální hodnoty změny odporu senzoru a doba zotavení jako doba návratu na 10 % maximální hodnoty změny odporu vrstvy. Závislost doby odezvy a zotavení pro vlnovou délku 365 nm je zobrazena na obr. 56. Obdobně jako u předchozího senzoru proběhlo měření pro více vlnových délek a závislost odezvy na intenzitě osvětlení pro různé vlnové délky UV záření je zobrazena na obr. 57.

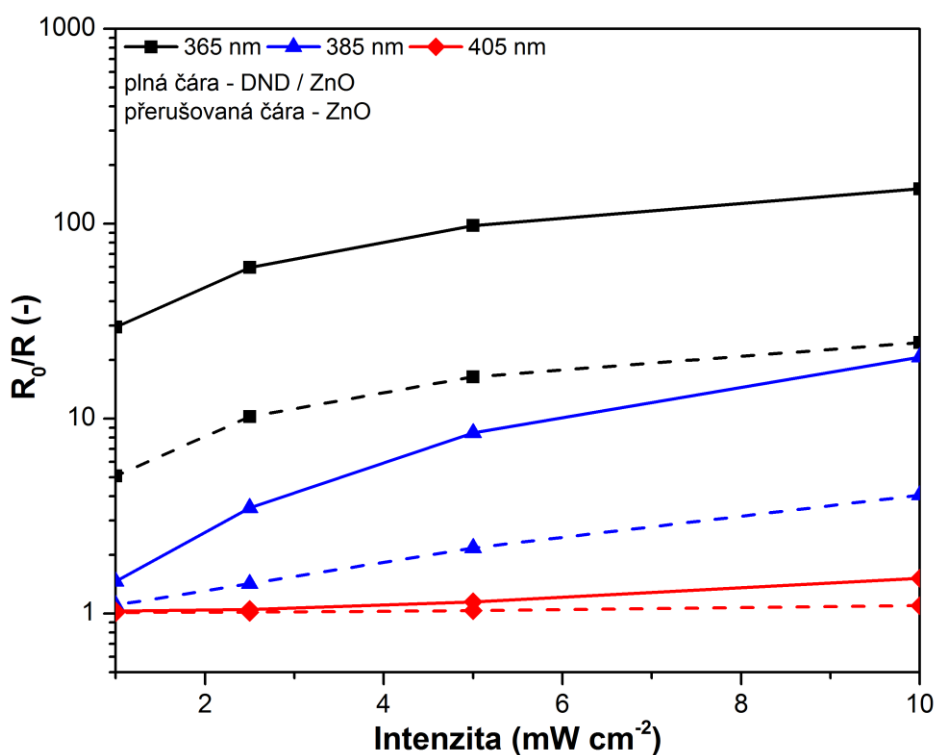
Zkoumána byla stejně jako pro předchozí senzor odezva na krátké 10 s buzení osvětlením. Časová závislost jednoho pulzu pro více vlnových délek je zobrazena na obr. 58. Závislost odezvy na 10 s buzení pro různé intenzity je uvedena v tab. 3 a vykreslena na obr. 59.



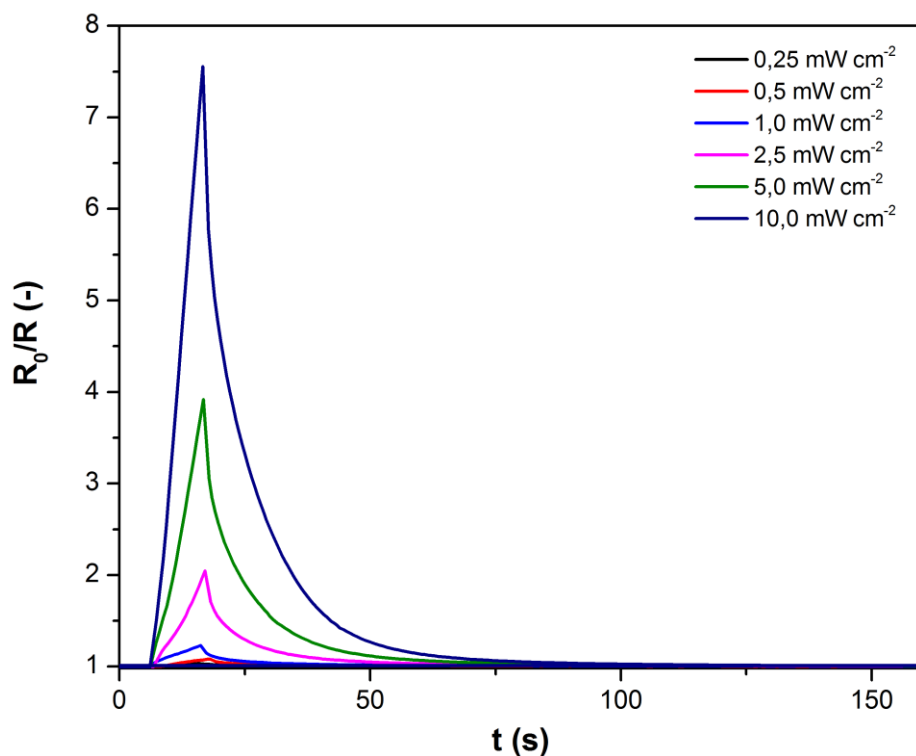
Obr. 55 Časový průběh měření odezvy R_0/R v závislosti na čase pro senzory na maticové struktuře pro vlnovou délku 365 nm, pokojovou teplotu a měřicí napětí 0,5 V. Vložený obrázek – časový průběh odporu při osvětlení $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.



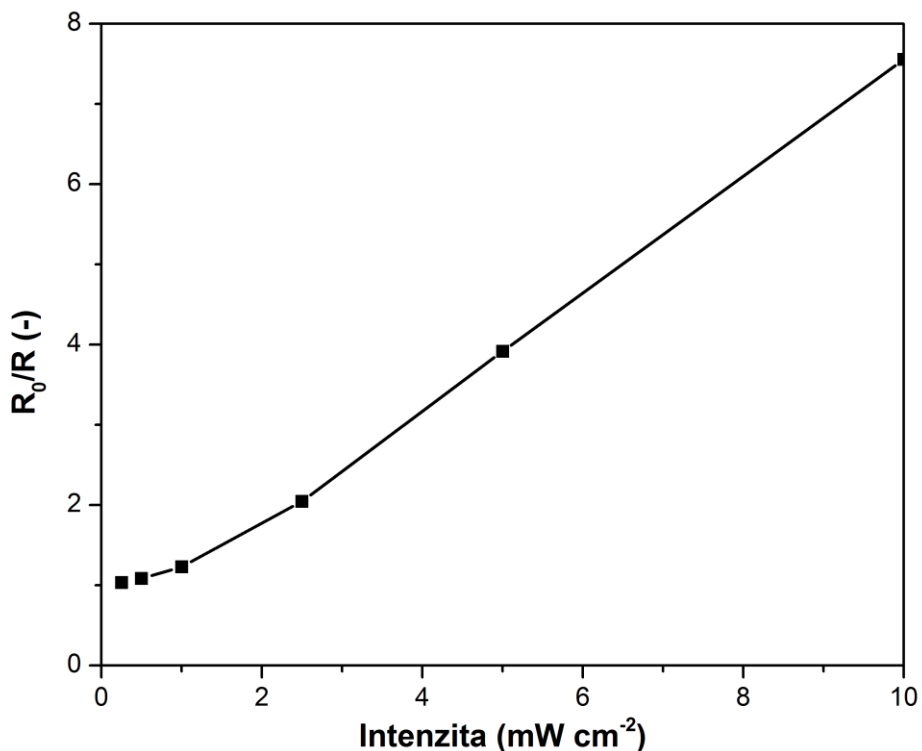
Obr. 56 Doba odezvy a doba zotavení senzorů na maticové struktuře v závislosti na intenzitě osvětlení pro vlnovou délku 365 nm.



Obr. 57 Odezva R_0/R připravených senzorů na maticové struktuře v závislosti na vlnové délce při různých intenzitách osvětlení.



Obr. 58 Časový průběh odezvy R_0/R DND / ZnO senzoru na maticové struktuře při 10 s osvětlení v závislosti na intenzitě osvětlení pro vlnovou délku 365 nm, pokojovou teplotu a měřicí napětí 0,5 V.



Obr. 59 Odezva R_0/R senzoru DND / ZnO senzoru na maticové struktuře při 10 s osvětlení v závislosti na intenzitě osvětlení pro vlnovou délku 365 nm, pokojovou teplotu a měřicí napětí 0,5 V.

Tab. 3 Odezva R_0/R senzoru DND / ZnO senzoru na maticové struktuře při 10 s buzení v závislosti na intenzitě osvětlení pro vlnovou délku 365 nm, pokojovou teplotu a měřicí napětí 0,5 V.

Intenzita osvětlení ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Odezva R_0/R (-)
0,25	1,03
0,5	1,08
1	1,23
2,5	2,05
5	3,92
10	7,56

Diskuze

Reakce senzorů záření založených na vrstvách oxidu zinečnatého jsou dány více efekty. Prvním efektem je generace páru elektron díra při absorpci fotonu. Vzhledem k tomu, že krystal oxidu zinečnatého je polovodič se zakázaným pásmem o velikosti 3,1 eV, lze spočítat ekvivalentní vlnovou délku a odhadnout tak práh detekce.

$$\lambda = h \frac{c}{E} = 400 \text{ nm},$$

kde λ je vlnová délka (nm),

h je Planckova konstanta ($\text{eV}\cdot\text{s}^{-1}$),

c je rychlost světla ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

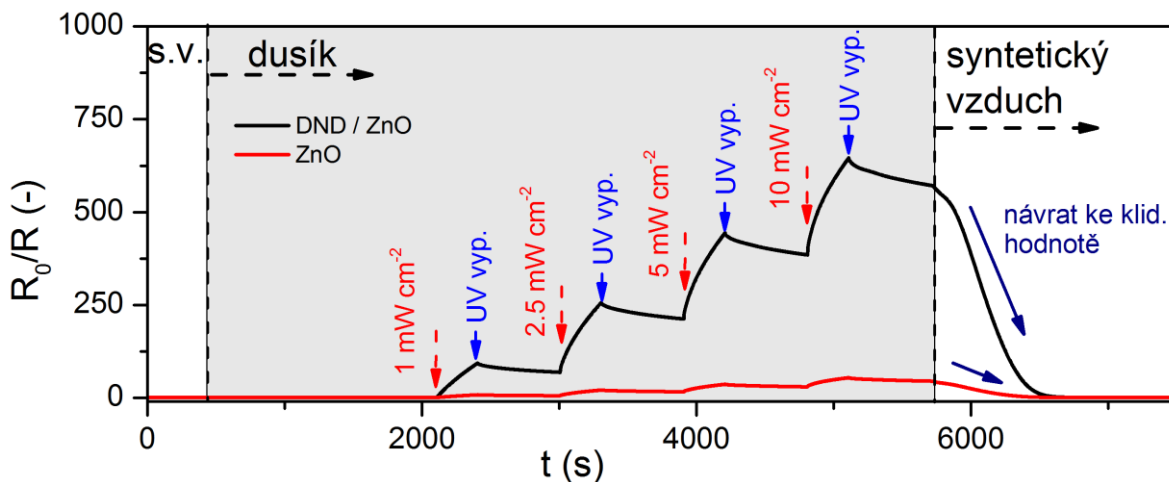
E je šířka zakázaného pásu (eV).

Reakce senzoru, tj. snížení odporu mezi elektrodami, daná excitací elektronu zářením tak přestane pro vlnové délky vyšší než 400 nm přispívat k celkové odezvě senzoru.

Další jev, uplatňující se ve struktuře, souvisí s morfologií ZnO vrstvy. Vrstva se skládá ze zrn krystalického ZnO. V důsledku adsorbovaného kyslíku na povrchu zrn vzniká mezi zrny potenciálová bariéra. Dalším efektem je vazba kyslíku v dislokacích krystalů ZnO. Zrno se makroskopicky chová, jako kdyby na jeho povrchu byl záporný náboj.

Bariéru tvořenou hranicí mezi zrny lze ovlivnit množstvím, případně tlakem kyslíku v okolní atmosféře. Adsorbovaný kyslík a kyslík vázaný v dislokacích v jednotlivých zrnech ZnO lze působením záření o dostatečné energii uvolnit a docílit tak snížení bariéry. Při měření elektrického odporu se to projeví poklesem odporu mezi elektrodami. Tento princip je popisován v literatuře [63]. Hypotéza o adsorbovaném a vázaném kyslíku byla experimentálně ověřena tak, že po ustálení parametrů senzoru při průtoku syntetického vzduchu a bez osvětlení byl do komory přiveden čistý dusík. Protože ve sledované době (30 minut) nedošlo ke změně odporu vrstvy, lze předpokládat, že kyslík je dále vázán ve struktuře. Po následném osvětlení zdrojem UV záření klesl odpor vrstvy jako v předchozích měřeních, ale při následném

vypnutí osvětlení již nedošlo k návratu na původní hodnotu odporu. Malý návrat směrem k původním hodnotám pravděpodobně souvisí s dobou života excitovaných nosičů náboje. Po opětovném připojení kyslíku nastal návrat k původním hodnotám odporu jako před začátkem testu. Celý průběh testu je zobrazen na obr. 60.

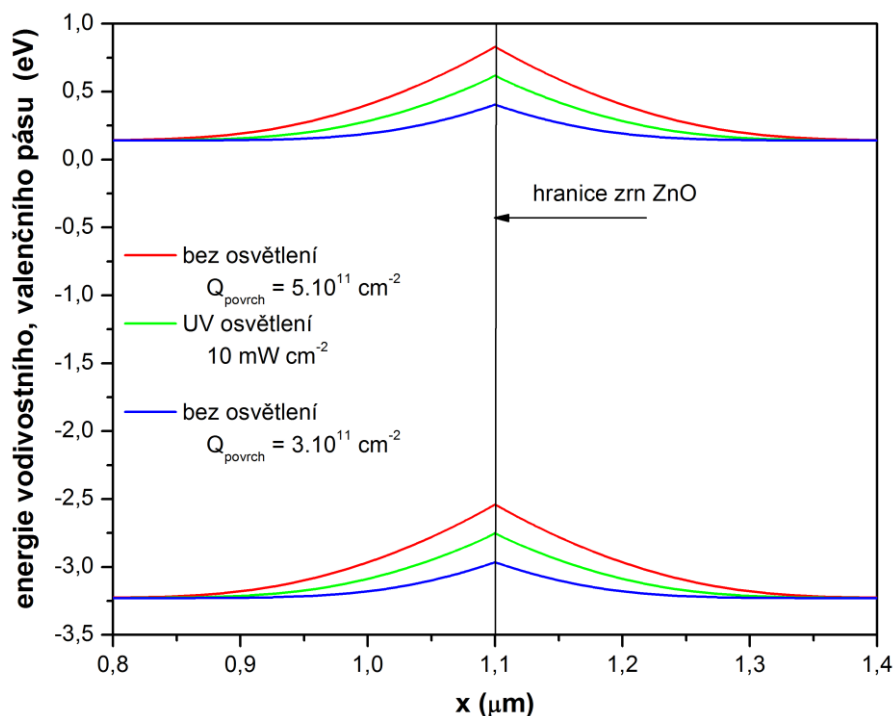


Obr. 60 Odezva senzorů v dusíkové atmosféře a návrat senzorů k původním hodnotám po připojení syntetického vzduchu

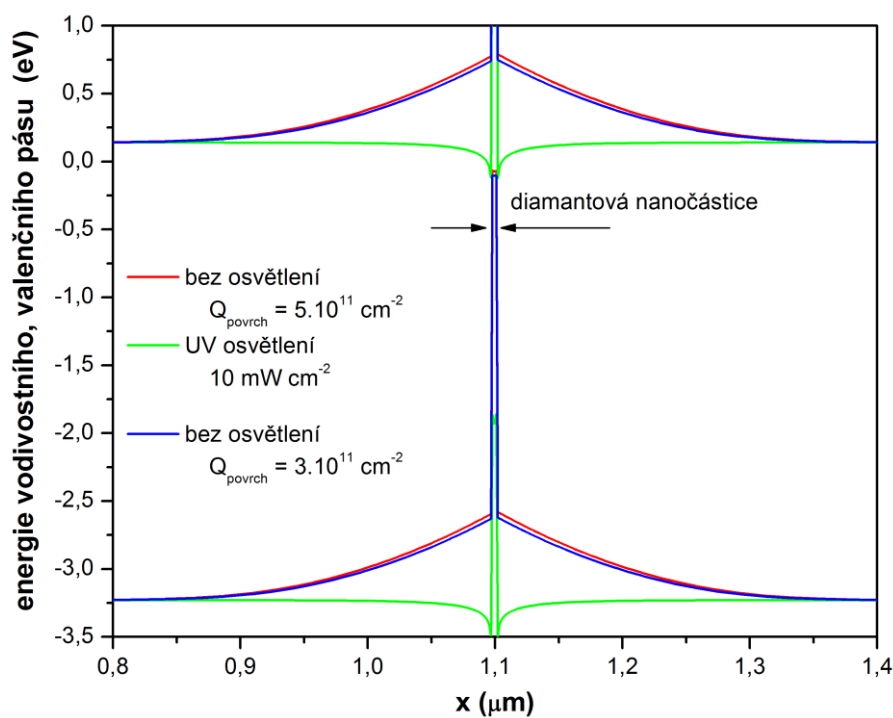
Pro ověření funkce byla provedena simulace v prostředí Silvaco TCAD, kde pásový diagram na rozhraní dvou zrn je znázorněn na obr. 61. Vliv koncentrace kyslíku lze chápat jako změnu koncentrace povrchového náboje dvou zrn, a proto při poklesu koncentrace kyslíku klesá i výška bariéry mezi dvěma zrny. Vlivem UV záření dochází nejen k uvolnění adsorbovaného kyslíku, ale postupně i k uvolnění vázaného kyslíku ve vakancích. Tím dojde ke snížení bariéry mezi zrny. Koncentrace nosičů se také změní, což se projeví jako relativní pokles bariéry mezi zrny.

Reakce nového typu senzoru s diamantovými nanočásticemi obsahuje efekty popsané výše, ale přidává k nim i vliv částic. Diamantové nanočástice na rozdíl od ZnO, které má elektronový charakter vodivosti, mají děrový charakter vodivosti a vytváří se tak p-n přechod na rozhraní n-ZnO/p-DND. Šířka tohoto přechodu se vlivem UV záření snižuje podobným způsobem, jako dochází ke snižování bariéry mezi zrny ZnO. Pro případ simulace zobrazené na obr. 62 byla zvolena koncentrace 10^{16} cm^{-3} na obou stranách přechodu PN. Snížení potenciálové bariéry v okolí rozhraní diamant/ZnO při osvětlení UV je větší než pro rozhraní zrn ZnO, protože dochází k akumulaci generovaných děr v potenciálové jámě. Díry v potenciálové jámě zároveň přitahují elektrony a jejich přítomnost ovlivňuje relativní vodivost oblasti kolem diamantové částice. Tím dojde k mnohonásobnému zvětšení plochy s nízkou rezistivitou, kte-

rou může protékat proud mezi elektrodami a způsobí tím mnohem vyšší absolutní odezvu senzoru.



Obr. 61 Pásový diagram na rozhraní dvou zrn. Různý náboj na povrchu představuje vliv koncentrace kyslíku. Vliv UV záření o vlnové délce 365 nm pro vyšší povrchový náboj (červená křivka) je zobrazen zeleně.



Obr. 62 Pásový diagram na rozhraní diamantové nanočástice a zrn oxidu zinečnatého. Různý náboj na povrchu představuje vliv koncentrace kyslíku. Vliv UV záření o vlnové délce 365 nm pro vyšší povrchový náboj (červená křivka) je zobrazen zeleně.

Teplotní závislost, kdy se vzrůstající teplotou klesá odezva senzoru, lze vysvětlit zvýšením pravděpodobnosti rekombinace generovaných nosičů náboje [64].

Závislost na napětí, kdy je pro větší měřicí napětí dosahována menší odezva, je pravděpodobně dána snížením potenciálové bariéry s rostoucím napětím. To způsobí nižší absolutní hodnotu odporu vrstvy bez osvětlení a proto poměr mezi odporem při osvětlení a bez osvětlení klesá s měřicím napětím.

Ze závislosti doby odezvy a zotavení na obr. 47 je zřejmé, že akumulace děr v potenciálové jámě významně přispívá k rychlosti reakce na osvětlení, kdy se doba odezvy snížila až desetkrát. Zajímavým jevem je, že se doba zotavení senzoru s diamantovými nanočásticemi příliš neliší od doby zotavení senzoru s čistým ZnO. To platí ale pouze pro senzory na substrátech firmy MicruX. Na navržených maticových strukturách byly stejně jako v prvním případě doby odezvy senzorů s diamantovými částicemi výrazně nižší, ale doba zotavení se přibližně třikrát zvýšila. To může být způsobeno pomalejší rekombinací akumulovaných děr v diamantu. Snížením mezery mezi elektrodami se tak pravděpodobně zvýší průměrná plošná koncentrace akumulovaných děr, což vede k růstu doby zotavení.

Pro porovnání výsledků UV senzorů na bázi ZnO s výsledky publikovanými v autorovi známé literatuře je třeba určit adekvátní kritéria. Hodnocení je v tomto případě komplikované, protože odezva senzorů je dána nejen použitým materiálem, metodou přípravy nebo designem elektrod, ale je ovlivněna i způsobem měření. Jako základní parametr lze uvést napětí přivedené na elektrody v průběhu měření. To totiž za předpokladu napětově nezávislého senzoru ovlivňuje jeho citlivost, což je poměr fotoproudu strukturou a optického výkonu dopadajícího záření. Stejně je porovnání ovlivněno tím, jaká vlnová délka byla použita při měření.

Senzory UV záření s oxidem zinečnatým jako aktivní vrstvou lze rozdělit podle toho, zda využívají vlastností PN přechodu a jejich použití je blízké fotodiodě nebo se jedná o struktury využívající změnu vodivosti vrstvy. Zaměřím se proto na porovnávání pouze struktur a senzorů s oxidem zinečnatým, které jsou založeny na změně vodivosti.

Jednotlivé senzory lze rozdělit podle toho, jak byly aktivní vrstvy deponovány, nebo zda byl proveden růst vrstvy z prekurzorů na substrátu. Z deponovaných vrstev lze vzhledem k jednoduchosti přípravy vyzdvihnout naprašování, které užívá například *Xu a kol.* [65] nebo *Liu kol.* [66]. Naprašování je pro přípravu vrstev velice jednoduchá technika a poskytuje citlivost až $30 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$. Neumožňuje ale jednoduché využití jiných materiálů jako katalyzátorů reakce. Publikována je i příprava vertikálního senzoru, kde je pomocí naprašování připraven

senzor na křemenném skle s naneseným ITO jako elektrodou. Druhá elektroda je tvořena hliníkem a senzor je osvětčován skrz sklo [67]. Zde se autorům podařilo dosáhnout vysoké citlivosti $1616 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$. Příprava takového senzoru je však technologicky poměrně náročná a drahá.

Jako další lze zmínit přípravu pomocí epitaxe z molekulárních svazků (MBE) *Mandalapu a kol.* [68], kdy je jako aktivní vrstva použit galiem dopovaný oxid zinečnatý. I přes relativně malou citlivost $1,68 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ ukazují autoři další možnost přípravy UV senzoru s oxidem zinečnatým.

Použit lze také chemickou depozici z plynné fáze při použití organokovů (MOCVD), kdy je dosahována poměrně vysoká hodnota citlivosti $400 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$ [69], což je pravděpodobně způsobeno vysokou kvalitou vrstvy ZnO.

Metody založené na depozici prekurzorů a hydrotermálním růstu, které lze použít i pro depozici na flexibilní substráty, mají citlivost obecně nižší než výše zmíněné metody přípravy. Hlavní výhodou těchto metod je možnost depozice na přesné místo například metodou inkjet materiálového tisku. Růst probíhá za mnohem nižších teplot, což umožňuje použití i méně tradičních substrátů jako jsou nejrůznější fólie. Tyto vlastnosti výrazně snižují materiálové a energetické náklady na přípravu senzoru. Proto jsou tyto metody vhodné i pro tvorbu jednorázových senzorů, které je možné po použití jednoduše a ekologicky zlikvidovat.

Je tedy zřejmé, že porovnávání pouze citlivosti nebo odezvy senzoru není jednoduchou otázkou. Zvláště v případech kdy autoři neuvádějí kompletní měřicí postup a intenzitu použitého osvětlení. Pro lepší přehlednost byly vybrané výsledky zpracovány v tab. 4.

Jak je v tabulce uvedeno, připravené struktury vykazují srovnatelné nebo vyšší citlivosti při porovnání se senzory jiných autorů připravených pomocí inkjet materiálového tisku. Toho je docíleno aplikací diamantových nanočástic, které byly také deponovány na povrch vzorků pomocí materiálového tisku.

Tab. 4 Porovnání připravených senzorových struktur pro detekci záření s vybranými a publikovanými pracemi jiných autorů

Odkaz	Metody přípravy vrstev	Material elektrody	Material aktivní vrstvy	Metoda vhodná pro flexibilní elektroniku	Napětí (V)	Citlivost ($A \cdot W^{-1}$)	Vlnová délka (nm)	Intenzita osvětlení ($mW \cdot cm^{-2}$)	Odezva R_0/R (-)
[69]	MOCVD	Al	ZnO dotované NH_3	ne	5	400	300 až 374	-	-
[68]	MBE	Al/Ti	ZnO dotované Ga	ne	20 5	1,68 0,43	300 až 374	-	-
[65]	naprašování	Al	ZnO	ne	5	18	365		
[67]	naprašování	Al, ITO	ZnO	ne	5	1616	365	10 μW ?	26,2 ?
[66]	naprašování	Au	ZnO	ne	3	30	360	-	-
[70]	naprašování	Au	ZnO	ne	5	124	365	2,5	-
[71]	sol-gel	Au	ZnO	ne		0,04	350		
[72]	(CVD) diamant, naprašování, hydrotermální	Au	nanodiamant / ZnO	ne	5	-	365	1	594,6
[73]	(CVD) diamant, naprašování	Al/Au	nanodiamant / ZnO	ne	10	-	266	-	16.1
[74]	inkjet sol-gel, hydrotermální	Au	ZnO	ano	0 až 5	-	365	-	>20
[61]	inkjet sol-gel	Ag	ZnO	ano	5	~0,014	365	3,3	3525
ZDE	inkjet sol-gel (MicruX)	Au	DND / ZnO	ano	0,5	0,35	365	1	72,7
ZDE	inkjet sol-gel (matice senzorů)	Au	DND / ZnO	ano	0,5	48	365	1	29,5

8. Závěr

Tato práce se zabývá senzory plynů a záření pracujících na vodivostním principu detekce s využitím nových materiálů. Práce se soustřeďuje především na studium uhlíkových nanomateriálů (grafén, diamant) a oxidu zinečnatého a jejich kombinací jako aktivních vrstev senzorových struktur. Vedlejším, ale neméně důležitým cílem bylo zhodnotit možné přístupy k elektrické charakterizaci senzorů a navrhnout a zrealizovat optimální řešení systému pro charakterizaci senzorů pro detekci plynů a UV záření.

Na základě studia publikací ostatních autorů a návštěvě několika pracovišť zabývajících se senzory plynů byl pro realizaci zvolen systém průtočného typu, který umožňuje zkoumat i dynamické vlastnosti zkoumaných senzorů. Celý systém umožňuje i charakterizaci senzorů UV záření. Měřicí systém a je řízen počítačem a umožňuje sběr dat do souboru ze všech připojených měřicích přístrojů.

Jako první byly vytvořeny senzorové struktury s grafénovou aktivní vrstvou. Grafén byl připraven ve spolupráci s Ústavem fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského metodou chemické depozice z par na měděnou fólii a přenesen na vodivostní a rezonanční platformu. Dle provedených měření je detekce plynů grafénem pravděpodobně umožněna elektrickými vlastnostmi molekul zkoumaného plynu (dipólový moment). Elektrické pole molekul plynu ovlivňuje polohu Fermiho hladiny grafénu, čímž řídí koncentraci volného elektrického náboje. Výsledky měření byly publikovány v [A5]. Protože odezvy na přítomnost čpavku a jiných plynů o poměrně vysoké koncentraci byly malé, byly pro další zkoumání zvoleny jiné materiály.

Dalším zkoumaným materiálem pro senzory byl oxid zinečnatý. Bylo použito celkově dvou metod růstu tohoto materiálu. Jednou z metod byl hydrotermální růst za pomoci mikrovlnného záření. Pomocí ní byl ve spolupráci se Swansea University připraven senzor vodíku s nanošupinkami oxidu zinečnatého a zlatými nanočásticemi. Jeho odezva na koncentraci 2,5 ppm vodíku byla více než dvojnásobná. Výsledky tohoto měření byly publikovány v [A6]. Oxidu zinečnatého bylo použito i v konstrukci hybridního senzoru plynů ve spolupráci s Fyzikálním ústavem Akademie věd. V něm bylo použito vrstvy nanokrystalického diamantu rostlého v aparatuře PECVD. Na povrchu diamantové vrstvy byl proveden růst vrstvy oxidu zinečnatého. Výsledná struktura byla měřena v aparatuře pro charakterizaci senzorů plynů. Odezva na silně oxidující plyn (oxid dusičitý) dosahovala výše než dvou řádů a vykazovala tendenci k saturaci při vyšších koncentracích. Výsledky byly publikovány v [A1]. Při měření

senzorů s oxidem zinečnatým byla pozorována významná reakce na osvětlení, a proto byly další experimenty zaměřeny tímto směrem.

Hlavním přínosem této práce je realizace a charakterizace senzorů UV záření založených na kombinaci diamantových nanočástic o rozměrech 4 nm až 10 nm a oxidu zinečnatého. Tyto struktury jsou unikátní převážně tím, že při jejich přípravě bylo využito inkjet materiálové tiskárny, což umožnilo depozici pouze na stanovená místa. Aplikací materiálového tisku bylo proto možné navrhnout miniaturní verzi maticové interdigitální struktury, kdy na každé pole mohla být nanášena jiná kombinace nebo koncentrace materiálů.

Zvolená technika růstu vrstvy oxidu zinečnatého (sol-gel) umožnila přípravu senzorych struktur jednoduchou a energeticky málo náročnou cestou vzhledem k poměrně nízké maximální teplotě přípravy (250 °C). V porovnání s pracemi jiných autorů (viz tab. 4) sice není dosahováno maximálních citlivostí, ale na rozdíl od nich neprochází substrát žádným složitým a drahým technologickým postupem.

Zaměříme-li se pouze na struktury, jejichž aktivní vrstva oxidu zinečnatého byla vyrobena pomocí inkjet materiálového tisku, pak dosahovaná citlivost $48 \text{ A}\cdot\text{W}^{-2}$ pro vlnovou délku 365 nm (pro maticovou strukturu) je velmi vysoká. Vliv diamantových nanočástic na odezvu senzoru UV záření je poměrně velký a jejich aplikací ve struktuře došlo až k desetinásobnému zvýšení odezvy senzoru. Vliv diamantových nanočástic je podrobněji diskutován v kapitole 7. Na základě výsledků měření byl připraven a odeslán článek k publikaci v impaktovaném periodiku (IEEE Sensors Journal).

Protože je teplota přípravy nižší než 400 °C, lze techniku použít i pro tvorbu senzorů na flexibilních substrátech jako je například Kapton. Tím se otevírá možnost zajímavých aplikací v moderní elektronice.

Problematika senzorů plynů a záření je velmi široká. Další směr výzkumu vidí autor v bližším zkoumání závislosti koncentrace diamantových nanočástic a počtu vrstev prekurzoru (roztoku octanu zinečnatého) na výsledné parametry senzoru. Kromě této studie by bylo dobré zkoumat a na základě měření stanovit závislost velikosti částic a vzdálenosti měřicích elektrod na odezvu senzoru.

9. Literatura

- [1] YAMAZOE, N, Go SAKAI a Kengo SHIMANO. Oxide semiconductor gas sensors. *Catalysis Surveys from Asia* [online]. 2003, **7**(1), 63–75. ISSN 15711013. Dostupné z: doi:10.1023/A:1023436725457
- [2] BARSAN, Nicolae a Udo WEIMAR. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of Electroceramics* [online]. 2001, **7**(3), 143–167. ISSN 13853449. Dostupné z: doi:10.1023/A:1014405811371
- [3] KOLMAKOV, A., D. O. KLENOV, Y. LILACH, S. STEMMER a M. MOSKOVITST. Enhanced gas sensing by individual SnO₂ nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles. *Nano Letters* [online]. 2005, **5**(4), 667–673. ISSN 15306984. Dostupné z: doi:10.1021/nl050082v
- [4] BARSAN, N. Conduction models in gas-sensing SnO₂ layers: grain-size effects and ambient atmosphere influence. *Sensors and Actuators: B. Chemical* [online]. 1994, **17**(3), 241–246. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/0925-4005(93)00873-W
- [5] AGBOR, N E, M C PETTY a P MONKMAN. Polyaniline thin films for gas sensing. *Sensors And Actuators B* [online]. 1995, **28**, 173–179. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/0925-4005(95)01725-9
- [6] STAMENOV, Plamen, Rethi MADATHIL a J. M.D. COEY. Dynamic response of ammonia sensors constructed from polyaniline nanofibre films with varying morphology. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2012, **161**(1), 989–999. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2011.11.082
- [7] ISHIHARA, Tatsumi a Shogo MATSUBARA. Capacitive type gas sensors. *Journal of Electroceramics* [online]. 1998, **2**(4), 215–228. ISSN 13853449. Dostupné z: doi:10.1023/A:1009970405804
- [8] LI, Xin Jian, Shao Jun CHEN a Chun Yue FENG. Characterization of silicon nanoporous pillar array as room-temperature capacitive ethanol gas sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2007, **123**(1), 461–465. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2006.09.021
- [9] ISHIHARA, Tatsumi, Kazuhiro KOMETANI a Yukako MIZUHARA. Capacitive-type gas sensor for the selective detection of carbon dioxide. *Sensors (Peterborough, NH)*. 1993, **14**, 470–472.
- [10] ÖZTÜRK, Sadullah, Arif KÖSEMEN, Zühal Alpaslan KÖSEMEN, Necmettin KILINÇ, Zafer Ziya ÖZTÜRK a Michele PENZA. Electrochemically growth of Pd

- doped ZnO nanorods on QCM for room temperature VOC sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2016, **222**, 280–289. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2015.08.083
- [11] SUN, Ping, Yadong JIANG, Guangzhong XIE, Xiaosong DU a Jia HU. A room temperature supramolecular-based quartz crystal microbalance (QCM) methane gas sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2009, **141**(1), 104–108. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2009.06.012
- [12] SI, Pengchao, John MORTENSEN, Alexei KOMOLOV, Jens DENBORG a Preben Juul MØLLER. Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2007, **597**(2), 223–230. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2007.06.050
- [13] AUGÉ, Jörg, Peter HAUPTMANN, Jens HARTMANN, Steffen RÖSLER a Ralf LUCKLUM. New design for QCM sensors in liquids. *Sensors and Actuators: B. Chemical* [online]. 1995, **24**(1–3), 43–48. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/0925-4005(95)85010-4
- [14] VON SCHICKFUS, M., R. STANZEL, T. KAMMERECK, D. WEISKAT, W. DITTRICH a H. FUCHS. Improving the SAW gas sensor: device, electronics and sensor layer. *Sensors and Actuators: B. Chemical* [online]. 1994, **19**(1–3), 443–447. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/0925-4005(93)01033-Z
- [15] YAMANAKA, K., S. ISHIKAWA, N. NAKASO, N. TAKEDA, T. MIHARA a Y. TSUKAHARA. Ball SAW device for hydrogen gas sensor. *IEEE Symposium on Ultrasonics, 2003* [online]. 2003, **1**(c), 299–302. ISSN 10510117. Dostupné z: doi:10.1109/ULTSYM.2003.1293410
- [16] GMBH, Forschungszentrum Karlsruhe a P O BOX. SAGAS: Gas Analyzing Sensor Systems Based. 1997, 129–132.
- [17] YUAN, Zhen, Huiling TAI, Zongbiao YE, Chunhua LIU, Guangzhong XIE, Xiaosong DU a Yadong JIANG. Novel highly sensitive QCM humidity sensor with low hysteresis based on graphene oxide (GO)/poly(ethyleneimine) layered film. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2016, **234**, 145–154. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2016.04.070
- [18] YAO, Yao, Xiangdong CHEN, Xiaoyu LI, Xinpeng CHEN a Ning LI. Investigation of the stability of QCM humidity sensor using graphene oxide as sensing films. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2014, **191**, 779–783. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2013.10.076

- [19] YAO, Yao, Xiangdong CHEN, Huihui GUO a Zuquan WU. Graphene oxide thin film coated quartz crystal microbalance for humidity detection. *Applied Surface Science* [online]. 2011, **257**(17), 7778–7782. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2011.04.028
- [20] ČIPLYŠ, D., R. RIMEIKA, V. CHIVUKULA, M. S. SHUR, J. H. KIM a J. M. XU. Surface acoustic waves in graphene structures: Response to ambient humidity. *Proceedings of IEEE Sensors* [online]. 2010, 785–788. ISSN 1930-0395. Dostupné z: doi:10.1109/ICSENS.2010.5690770
- [21] HODGKINSON, Jane, Richard SMITH, Wah ON, John R SAFFELL a Ralph P TATAM. Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4 . 2 μ m in a compact and optically efficient sensor . *Sensor and Actuators B: Chemical*. 2013, **186**(September), 580–588.
- [22] JANATA, Jiri a Mira JOSOWICZ. Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nature Materials* [online]. 2003, **2**(1), 19–24. ISSN 14761122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat768
- [23] MOHTASEBI, Amirmasoud a Peter KRUSE. Chemical sensors based on surface charge transfer. *Physical Sciences Reviews* [online]. 2018, **3**(2), 20170133. ISSN 2365-6581. Dostupné z: doi:10.1515/psr-2017-0133
- [24] LUTHER, B. P., S. D. WOLTER a S. E. MOHNEY. High temperature Pt Schottky diode gas sensors on n-type GaN. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 1999, **56**(1), 164–168. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(99)00174-4
- [25] SOLDANO, Caterina, Ather MAHMOOD a Erik DUJARDIN. Production, properties and potential of graphene. *Carbon* [online]. 2010, **48**(8), 2127–2150. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2010.01.058
- [26] GRAF, D., F. MOLITOR, K. ENSSLIN, C. STAMPFER, A. JUNGEN, C. HIEROLD a L. WIRTZ. Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Letters* [online]. 2007, **7**(2), 238–242. ISSN 15306984. Dostupné z: doi:10.1021/nl061702a
- [27] NOVOSELOV, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [online]. 2004, **306**(5696), 666–669. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.1102896
- [28] NOVOSELOV, K. S., D. JIANG, F. SCHEDIN, T. J. BOOTH, V. V. KHOTKEVICH, S. V. MOROZOV a A. K. GEIM. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 2005, **102**(30), 10451–10453. ISSN 0027-

8424. Dostupné z: doi:10.1073/pnas.0502848102

- [29] DE ARCO, Lewis Gomez, Yi ZHANG a Chongwu ZHOU. Large Scale Graphene by Chemical Vapor Deposition: Synthesis, Characterization and Applications. In: *Graphene - Synthesis, Characterization, Properties and Applications* [online]. B.m.: InTech, 2011. Dostupné z: doi:10.5772/22358
- [30] FIRST, Phillip N., Walt A. DE HEER, Thomas SEYLLER, Claire BERGER, Joseph A. STROSCIO a Jeong Sun MOON. Epitaxial graphenes on silicon carbide. *MRS Bulletin* [online]. 2010, **35**(4), 296–305. ISSN 08837694. Dostupné z: doi:10.1557/mrs2010.552
- [31] RI, Sung Gi, Tomoya ISHIKAWA, Seiichi TANAKA, Tetsuo KIMURA, Yukio AKIBA a Masamori IIDA. Possibility of realizing a gas sensor using surface conductive layer on diamond films. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* [online]. 1997, **36**(4 PART A), 2057–2060. ISSN 00214922. Dostupné z: doi:10.1143/JJAP.36.2057
- [32] GURBUZ, Yasar, Weng Poo KANG, Jimmy L. DAVIDSON, Donald L. KINSER a David V. KERNS. Diamond microelectronic gas sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 1996, **33**(1–3), 100–104. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/0925-4005(96)01839-4
- [33] DAVYDOVA, Marina, Pavel KULHA, Alexandr LAPOSA, Karel HRUSKA, Pavel DEMO a Alexander KROMKA. Gas sensing properties of nanocrystalline diamond at room temperature. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2014, **5**(1), 2339–2345. ISSN 21904286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.5.243
- [34] VARGA, M., A. LAPOSA, P. KULHA, J. KROUTIL, M. HUSAK a A. KROMKA. Quartz crystal microbalance gas sensor with nanocrystalline diamond sensitive layer. *Physica Status Solidi (B) Basic Research* [online]. 2015, **252**(11), 2591–2597. ISSN 15213951. Dostupné z: doi:10.1002/pssb.201552229
- [35] WILLIAMS, O. A. Nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials* [online]. 2011, **20**(5–6), 621–640. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2011.02.015
- [36] SHENDEROVA, O., S. HENS a G. MCGUIRE. Seeding slurries based on detonation nanodiamond in DMSO. *Diamond and Related Materials* [online]. 2010, **19**(2–3), 260–267. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2009.10.008
- [37] CUIPING, Li, Dai WEI, Qian LIRONG, Li MINGJI, Sun DAZHI, Gao CHENGYAO a Yang BAOHE. Effect of metallic seed layers on the properties of nanocrystalline

- diamond films. *Diamond and Related Materials* [online]. 2014, **49**, 48–54. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2014.08.003
- [38] WANG, Chuan Sheng, Huang Chin CHEN, Hsiu Fung CHENG a I. Nan LIN. Synthesis of diamond using ultra-nanocrystalline diamonds as seeding layer and their electron field emission properties. *Diamond and Related Materials* [online]. 2009, **18**(2–3), 136–140. ISSN 09259635. Dostupné z: doi:10.1016/j.diamond.2008.10.063
- [39] KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* [online]. 2007, **139**(1), 1–23. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2007.01.044
- [40] LI, Hongxia, Jiyang WANG, Hong LIU, Huaijin ZHANG a Xia LI. Zinc oxide films prepared by sol-gel method. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2005, **275**(1–2), 943–946. ISSN 00220248. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.11.098
- [41] MORIMOTO, Y., Y. KONDO, H. KATAOKA, Y. HONDA, R. KOZU, J. SAKAMOTO, J. NAKANO, T. ORIGUCHI, T. YOSHIMURA a M. OKITA. *Zinc Oxide Nanostructures: Advances and Applications* [online]. 2015. ISBN 9780874216561. Dostupné z: doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
- [42] GAO, Wei a Zhengwei LI. ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceramics International* [online]. 2004, **30**(7), 1155–1159. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2003.12.197
- [43] SHAN, F. K., B. C. SHIN, S. W. JANG a Y. S. YU. Substrate effects of ZnO thin films prepared by PLD technique. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2004, **24**(6), 1015–1018. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(03)00397-2
- [44] KAUR, Gurpreet, Anirban MITRA a K. L. YADAV. Pulsed laser deposited Al-doped ZnO thin films for optical applications. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2015, **25**(1), 12–21. ISSN 10020071. Dostupné z: doi:10.1016/j.pnsc.2015.01.012
- [45] EL-SHAER, A., A. Che MOFOR, A. BAKIN, M. KREYE a A. WAAG. High-quality ZnO layers grown by MBE on sapphire. *Superlattices and Microstructures* [online]. 2005, **38**(4–6), 265–271. ISSN 07496036. Dostupné z: doi:10.1016/j.spmi.2005.08.025
- [46] KENNEDY, Oscar W., Maddison L. COKE, Edward R. WHITE, Milo S.P. SHAFFER a Paul A. WARBURTON. MBE growth and morphology control of ZnO nanobelts with polar axis perpendicular to growth direction. *Materials Letters* [online]. 2018, **212**, 51–53. ISSN 18734979. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2017.10.017

- [47] IQBAL, Javed, Asim JILANI, P. M. ZIAUL HASSAN, Saqib RAFIQUE, Rashida JAFER a Attieh A. ALGHAMDI. ALD grown nanostructured ZnO thin films: Effect of substrate temperature on thickness and energy band gap. *Journal of King Saud University - Science* [online]. 2016, **28**(4), 347–354. ISSN 10183647. Dostupné z: doi:10.1016/j.jksus.2016.03.001
- [48] WECKMAN, Timo a Kari LAASONEN. Atomic layer deposition of zinc oxide: Diethyl zinc reactions and surface saturation from first-principles. *Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2016, **120**(38), 21460–21471. ISSN 19327455. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.6b06141
- [49] BARUAH, Sunandan a Joydeep DUTTA. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials* [online]. 2009, **10**(1). ISSN 14686996. Dostupné z: doi:10.1088/1468-6996/10/1/013001
- [50] EDALATI, Khatereh, Atefeh SHAKIBA, Jalil VAHDATI-KHAKI a Seyed Mojtaba ZEBARJAD. Low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanorods: Effects of zinc salt concentration, various solvents and alkaline mineralizers. *Materials Research Bulletin* [online]. 2016, **74**, 374–379. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2015.11.001
- [51] WIRUNMONGKOL, Thanakorn, Narongchai O-CHAROEN a Sorapong PAVASUPREE. Simple hydrothermal preparation of zinc oxide powders using thai autoclave unit. *Energy Procedia* [online]. 2013, **34**, 801–807. ISSN 18766102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2013.06.816
- [52] TARAT, Afshin, Chris J. NETTLE, Daniel T.J. BRYANT, Daniel R. JONES, Mark W. PENNY, Richard A. BROWN, Ravish MAJITHA, Kenith E. MEISSNER a Thierry G.G. MAFFEIS. Microwave-assisted synthesis of layered basic zinc acetate nanosheets and their thermal decomposition into nanocrystalline ZnO. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2014, **9**(1), 1–8. ISSN 19317573. Dostupné z: doi:10.1186/1556-276X-9-11
- [53] ZNAIDI, Lamia. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* [online]. 2010, **174**(1–3), 18–30. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2010.07.001
- [54] JANATA, Jiri. *Principles of Chemical Sensors* [online]. Boston, MA: Springer US, 2009. ISBN 978-0-387-69930-1. Dostupné z: doi:10.1007/b136378
- [55] VEERAPANDIAN, Murugan a Kyusik YUN. Study of Atomic Force Microscopy in Pharmaceutical and Biopharmaceutical Interactions - A Mini Review. *Current Pharmaceutical Analysis* [online]. 2009, **5**(3), 256–268. ISSN 15734129. Dostupné

- z: doi:10.2174/157341209788922020
- [56] KITTEL, Charles. *Úvod Do Fyziky Pevných Látek*. 1. vyd. Praha: Academia, 1985. ISBN 21-103-85.
- [57] BUNACIU, Andrei A., Elena gabriela UDRIȘTIOIU a Hassan Y. ABOUL-ENEIN. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* [online]. 2015, **45**(4), 289–299. ISSN 15476510. Dostupné z: doi:10.1080/10408347.2014.949616
- [58] AREFI, Mohammad Reza a Saeed REZAEI-ZARCHI. Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their effect on the compressive strength and setting time of self-compacted concrete paste as cementitious composites. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2012, **13**(4), 4340–4350. ISSN 14220067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms13044340
- [59] LIN, Chih Cheng a Yuan Yao LI. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2009, **113**(1), 334–337. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2008.07.070
- [60] GHODSI, F. E. a H. ABSALAN. Comparative study of ZnO thin films prepared by different sol-gel route. *Acta Physica Polonica A* [online]. 2010, **118**(4), 659–664. ISSN 1898794X. Dostupné z: doi:10.12693/APhysPolA.118.659
- [61] TRAN, Van Thai, Yuefan WEI, Hongyi YANG, Zhaoyao ZHAN a Hejun DU. All-inkjet-printed flexible ZnO micro photodetector for a wearable UV monitoring device. *Nanotechnology* [online]. 2017, **28**(9). ISSN 13616528. Dostupné z: doi:10.1088/1361-6528/aa57ae
- [62] BALASARASWATHY, P, Udaya KUMAR, C R SRINIVAS a Shashidharan NAIR. UVA and UVB in sunlight, optimal utilization of UV rays in sunlight for phototherapy. *Indian journal of dermatology, venereology and leprology*. 2015, **68**(4), 198–201. ISSN 0973-3922.
- [63] YU, Cheng Chang, Yu Ting HSU, Wen How LAN, Ming Chang SHIH, Jin Hua HONG, Kai Feng HUANG a Chien Jung HUANG. UV enhanced oxygen response resistance ratio of ZnO prepared by thermally oxidized Zn on sapphire substrate. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2013, **2013**. ISSN 16874110. Dostupné z: doi:10.1155/2013/531328
- [64] GUO, Liang, Hong ZHANG, Dongxu ZHAO, Binghui LI, Zhenzhong ZHANG, Mingming JIANG a Dezhen SHEN. High responsivity ZnO nanowires based UV

- detector fabricated by the dielectrophoresis method. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2012, **166–167**, 12–16. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2011.08.049
- [65] XU, Q. A., J. W. ZHANG, K. R. JU, X. D. YANG a X. HOU. ZnO thin film photoconductive ultraviolet detector with fast photoresponse. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2006, **289**(1), 44–47. ISSN 00220248. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.11.008
- [66] LIU, K. W., J. G. MA, J. Y. ZHANG, Y. M. LU, D. Y. JIANG, B. H. LI, D. X. ZHAO, Z. Z. ZHANG, B. YAO a D. Z. SHEN. Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film. *Solid-State Electronics* [online]. 2007, **51**(5), 757–761. ISSN 00381101. Dostupné z: doi:10.1016/j.sse.2007.03.002
- [67] BI, Zhen, Xiaodong YANG, Jingwen ZHANG, Xuming BIAN, Dong WANG, Xinan ZHANG a Xun HOU. A back-illuminated vertical-structure ultraviolet photodetector based on an RF-sputtered ZnO film. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2009, **38**(4), 609–612. ISSN 03615235. Dostupné z: doi:10.1007/s11664-008-0601-6
- [68] MANDALAPU, L. J., F. X. XIU, Z. YANG a J. L. LIU. Ultraviolet photoconductive detectors based on Ga-doped ZnO films grown by molecular-beam epitaxy. *Solid-State Electronics* [online]. 2007, **51**(7), 1014–1017. ISSN 00381101. Dostupné z: doi:10.1016/j.sse.2007.05.009
- [69] LIU, Y., C. R. GORLA, S. LIANG, N. EMANETOGLU, Y. LU, H. SHEN a M. WRABACK. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2000, **29**(1), 69–74. ISSN 03615235. Dostupné z: doi:10.1007/s11664-000-0097-1
- [70] KE, Zhang, Zhi YANG, Minqiang WANG, Minghui CAO, Zhongwang SUN a Jinyou SHAO. Low temperature annealed ZnO film UV photodetector with fast photoresponse. *Sensors and Actuators, A: Physical* [online]. 2017, **253**, 173–180. ISSN 09244247. Dostupné z: doi:10.1016/j.sna.2016.07.026
- [71] BASAK, D., G. AMIN, B. MALLIK, G. K. PAUL a S. K. SEN. Photoconductive UV detectors on sol-gel-synthesized ZnO films. *Journal of Crystal Growth* [online]. 2003, **256**(1–2), 73–77. ISSN 00220248. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-0248(03)01304-6
- [72] LIN, J C, B R HUANG a T C LIN. Bilayer Structure of ZnO Nanorod/Nanodiamond Film Based Ultraviolet Photodetectors. *Journal Of the Electrochemical Society* [online]. 2013, **160**(8), H509–H512. ISSN 0013-4651. Dostupné

z: doi:10.1149/2.008309jes

- [73] HUANG, Jian, Linjun WANG, Run XU, Weimin SHI a Yiben XIA. Effect of a buffer layer on the properties of UV photodetectors based on a ZnO/diamond film structure. *Semiconductor Science and Technology* [online]. 2008, **23**(12). ISSN 02681242. Dostupné z: doi:10.1088/0268-1242/23/12/125018
- [74] KWON, Jinhyeong, Sukjoon HONG, Habeom LEE, Junyeob YEO, Seung S. LEE a Seung Hwan KO. Direct selective growth of ZnO nanowire arrays from inkjet-printed zinc acetate precursor on a heated substrate. *Nanoscale Research Letters* [online]. 2013, **8**(1), 1–6. ISSN 19317573. Dostupné z: doi:10.1186/1556-276X-8-489

10. Seznam vlastních publikací autora

Publikace v impaktovaných časopisech:

- [A1] DAVYDOVÁ, Marina, Alexandr LAPOSA, Jiří ŠMARHÁK, Alexander KROMKA, Neda NEYKOVA, Josef NÁHLÍK, Jiří KROUTIL, Jan DRAHOKOUPIL a Jan VOVES. Gas-sensing behaviour of ZnO/diamond nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology* [online]. 2018, **9**, 22–29. ISSN 2190-4286. Dostupné z: doi:10.3762/bjnano.9.4
Citace: 1
- [A2] KROUTIL, Jiří, Alexandr LAPOSA, Jan VOVES, Marina DAVYDOVÁ, Josef NÁHLÍK, Pavel KULHA a Miroslav HUSÁK. Performance Evaluation of Low-Cost Flexible Gas Sensor Array With Nanocomposite Polyaniline Films. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2018, **18**(9), 3759–3766. ISSN 1530-437X. Dostupné z: doi:10.1109/JSEN.2018.2811461
- [A3] NÁHLÍK, Josef, Alexandr LAPOSA, Jan VOVES, Jiří KROUTIL, Jan DRAHOKOUPIL a Marina DAVYDOVÁ. A high sensitivity UV photodetector with Inkjet printed ZnO/Nanodiamond sensitive layers. *IEEE Sensors Journal*.
Odesláno k publikaci

Publikace v recenzovaných časopisech:

- [A4] NÁHLÍK, Josef, Michal JANOUŠEK a Zbyněk ŠOBÁŇ. Gated Graphene Electrical Transport Characterization. *Acta Polytechnica* [online]. 2012, **52**(5), 76–79. ISSN 1210-2709. [50%]

Další publikace excerpované WoS:

- [A5] NÁHLÍK, Josef, Jan VOVES, Alexandr LAPOSA a Jiří KROUTIL. The Study of Graphene Gas Sensor. In: *IC-MAST - 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers* [online]. 2014, s. 495–498. Key Engineering Materials. ISBN 9783038350514. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.605.495 [50%]
- [A6] LEWIS, Aled R., Josef NÁHLÍK, Daniel R. JONES a Thierry G.G. MAFFEIS. Highly Sensitive Hydrogen Gas Sensors Based on Gold Nanoparticle Decorated Zinc Oxide Nanosheets. *Procedia Engineering* [online]. 2016, **168**, 321–324. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2016.11.206
- [A7] NÁHLÍK, Josef, Zbyněk ŠOBÁŇ, Jan VOVES, Vlastimil JURKA a Petr VAŠEK. SiC graphene FET with polydimethylglutarimide as a gate dielectric layer. In: *10th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems ASDAM 2014 Conference Proceedings* [online]. 2014, s. 33–36. ISBN 978-1-4799-5474-2. Dostupné z: doi:10.1109/ASDAM.2014.6998639 [70%]

- [A8] **NÁHLÍK**, Josef, Michal JANOUŠEK, Zbyněk ŠOBÁŇ, Jan VOVES, Vlastimil JURKA a Petr MACHÁČ. Hydrogen silsesquioxane as a gate dielectric layer for SiC graphene FET. In: *ASDAM 2012* [online]. 2012, s. 251–254. ISBN 978-1-4673-1195-3. Dostupné z: <http://www.elu.sav.sk/asdam/> [25%]
- [A9] KROUTIL, Jiří., Alexandr LAPOSA, Josef **NÁHLÍK**, Adam BOUŘA a Miroslav HUSÁK. Characterization of gas sensor with polyaniline film. In: *10th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems ASDAM 2014 Conference Proceedings* [online]. B.m.: IEEE, 2014, s. 1–4. ISBN 978-1-4799-5475-9. Dostupné z: doi:10.1109/ASDAM.2014.6998678 [10%]
- [A10] **NÁHLÍK**, Josef, Michal JANOUŠEK a Jan VOVES. ELECTRICAL AND AFM STUDY OF DIFFERENT TYPES OF GRAPHENE. In: *NANOCON 2011 Conference Proceedings* [online]. 2011, s. 481–485. ISBN 978-80-87294-23-9. Dostupné z: <http://www.nanocon.cz> [40%]
- [A11] JANOUŠEK, Michal, Josef **NÁHLÍK**, Zbyněk ŠOBÁŇ, Jan VOVES, Martin KALBÁČ a Vlastimil JURKA. AFM LOCAL ANODIC OXIDATION ON GRAPHENE. In: *Nanocon 2012* [online]. 2012. 1. ISBN 978-80-87249-32-1. Dostupné z: <http://www.nanocon.cz/cz/>