

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická

Disertační práce

Srpen, 2019

Ing. Alexandr Laposá

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická
Katedra mikroelektroniky

*Chemické senzory na pevných a
flexibilních substrátech*

Disertační práce

Ing. Alexandr Laposa

Praha, srpen, 2019

Doktorský studijní program: Elektrotechnika a informatika P2612 Studijní obor:
Elektronika 2612V015

Školitel: prof. Ing. Miroslav Husák, CSc.

Poděkování

Rád bych poděkoval prof. Ing. Miroslavu Husákovi, CSc. za odborné vedení, dále pak Ing. Jiřímu Kroutilovi, PhD. a doc. RNDr. Janu Vovsovi, CSc. za poskytnutí rad a materiálů. Poděkovat bych také chtěl mnoha dalším, kteří mi pomáhali při přípravě vzorků, charakterizaci, simulacích a získávání potřebných informací.

Prohlášení

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

V Praze, dne:

Podpis:

Anotace

Tato disertační práce se zabývá přípravou a charakterizací chemických plynových senzorů na bázi diamantu a využití technologie inkjet pro selektivní depozici a růst sensorových struktur. Návrhem, realizací, charakterizací a analýzou výsledků senzorů s vrstvou nanokrystalického diamantu a hybridních senzorů diamant/ZnO.

V práci jsou popsány rezonanční senzory s vrstvou nanokrystalického diamantu. Ukázána realizace takového senzoru a provedena detailní charakterizace a analýza dosažených výsledků. Prezentována je také analýza s využitím simulací metodou konečných prvků.

Dále je navržen technologický postup pro selektivní depozici nanočástic diamantu. Byl definován vhodný proces přípravy substrátu, optimální rozlišení tisku, nezbytný počet tiskových vrstev, vhodný typ a koncentrace inkoustu a další související klíčové parametry. Je statoven optimální a zároveň časově nenáročný opakovatelný postup pro selektivní růst homogenní vrstvy nanokrystalického diamantu. Využitelnost je zejména u senzorů, biosenzorů, mikroelektrodových polí použitelné například pro in vitro elektrofyziologické studie nervových buněk.

Pro realizaci této práci byla navržena testovací metodika a sestavena experimentální aparatura pro charakterizaci senzorů plynů a UV záření.

Závěrem jsou shrnuty dosažené výsledky o vodivostních senzorech s vrstvou diamantu, vliv UV záření o vlnové délce 365 nm na odezvu senzoru, dobu odezvy a zotavení při detekci plynů NH₃ a NO₂. Dále také bude zjištěna optimální pracovní teplota. Rovněž jsou zkoumány hybridní struktury NCD/ZnO a DND/ZnO. Tyto struktury vykazují vysokou citlivost na NO₂ resp na UV záření.

Klíčová slova: senzor plynu, nanodiamant, nanokrystalický diamant, inkjet.

Abstract

This thesis deals with the preparation and characterization of diamond-based chemical gas sensors and the use of inkjet technology for selective deposition and growth of sensor structure. Design, implementation, characterization and analysis of results of nanocrystalline diamond and hybrid diamond / ZnO sensors.

Resonance sensors with nanocrystalline diamond layer are described. Implementation of such sensor was shown and detailed characterization and analysis of achieved results was performed. Analysis using finite element simulations is also presented.

Further, a technological process for selective deposition of diamond nanoparticles is proposed. A suitable substrate preparation process, optimal print resolution, necessary number of print layers, appropriate type and concentration of ink, and other related key parameters were defined. It is shown optimal and at the same time time-saving repeatable procedure for selective growth of homogeneous layer of nanocrystalline diamond. It is particularly useful for sensors, biosensors, micro-electrode fields, for example for in vitro electrophysiological studies of nerve cells.

In order to realize this work, a testing methodology was designed and an experimental apparatus for the characterization of gas and UV radiation sensors was built.

Finally, the results of diamond conductive sensors, the influence of UV radiation of 365 wavelength on sensor response, response time and recovery in the detection of NH₃ and NO₂ gases are summarized. The optimum working temperature will also be determined. Hybrid structures of NCD / ZnO and DND / ZnO are also investigated. These structures show high sensitivity to NO₂ and / or UV radiation.

Keywords: gas sensor, nanodiamond, nanocrystalline diamond, inkjet.

Obsah

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ.....	IX
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	X
SEZNAM OBRÁZKŮ	XI
KAPITOLA 1 ÚVOD	1
1.1 <i>Struktura disertační práce</i>	2
1.2 <i>Cíle práce</i>	2
KAPITOLA 2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	4
2.1 VODIVOSTNÍ SENZORY	5
2.2 REZONANČNÍ SENZORY	7
2.3 MATERIÁLY.....	7
2.4 SHRNUÍ	9
KAPITOLA 3 POUŽITÉ METODY	11
3.1 CVD RŮST.....	11
3.2 INKJET TISK	12
3.3 CHARAKTERIZACE ELEKTRICKÁ.....	19
3.7 ZHODNOCENÍ POUŽITÝCH METOD	20
KAPITOLA 4 REZONANČNÍ SENZORY	21
4.1 QCM SENZOR	21
4.1.6 <i>Testovací struktura</i>	25
4.1.7 <i>Růst NCD</i>	26
4.1.8 <i>Charakterizace SEM, AFM a Ramanova spektroskopie</i>	26
4.1.9 <i>Elektrická charakterizace</i>	27
4.1.10 <i>Výsledky a diskuze</i>	28
4.2 SAW SENZOR	34
4.3 DÍLČÍ ZÁVĚR.....	36
KAPITOLA 5 VODIVOSTNÍ SENZORY	37
5.1 CHEMOREZISTIVNÍ PLYNOVÉ SENZORY S AKTIVNÍ VRSTVOU NCD-H.....	37
5.1.1 <i>Selektivní depozice nanočástic diamantu</i>	37
5.1.2 <i>CVD růst</i>	38
5.1.3 <i>Charakterizace SEM, AFM a Ramanova spektroskopie</i>	39
5.1.4 <i>Měření voltampérových charakteristik</i>	40
5.1.5 <i>Charakterizace citlivosti aktivní vrstvy na plyny</i>	42
5.1.6 <i>Mechanismus detekce plynů</i>	45
5.1.7 <i>Zhodnocení a diskuze</i>	48

5.2	CHEMOREZISTIVNÍ PLYNOVÝ SENZOR NCD-H/ZNO	50
5.3	UV SENZOR DND/ZNO	51
5.4	DÍLČÍ ZÁVĚR	51
KAPITOLA 6 ZÁVĚR		52
LITERATURA		53
SEZNAM VLASTNÍCH PUBLIKACÍ		58

Seznam použitých symbolů

λ	(m)	Vlnová délka
e	(c)	Náboj elektronu
E_c	(eV)	Energie vodivostního pásu
E_f	(eV)	Fermiho energie
E_v	(eV)	Energie valenčního pásu
R_q	(m)	RMS drsnost povrchu
R_o	(Ω)	odpor bez působení analytu
p	(Pa)	tlak
T	(K)	Termodynamická teplota
t	(s)	čas

Seznam použitých zkratk

<i>AFM</i>	Atomic Force Microscopy (mikroskopie atomárních sil)
<i>CVD</i>	Chemical Vapour Deposition (chemická depozice z par)
<i>DLC</i>	Diamond-Like Carbon (diamantu podobné uhlíkové vrstvy)
<i>DND</i>	Detonation NanoDiamond (nanočástice diamantu vyrobené detonací)
<i>HF-CVD</i>	Hot Filament CVD (CVD metoda žhaveného vlákna)
<i>HPHT</i>	High Pressure High Temperature Method (vysokotlaká a vysokoteplotní metoda)
<i>IDT</i>	InterDigital Transducer (Interdigitální prstová struktura elektrod)
<i>MOX</i>	Metal Oxide (oxidy kovů)
<i>MW-LA-PECVD</i>	Microwave Linear Antenna Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (chemická depozice z plynné fáze podporovaná mikrovlnným plazmatem)
<i>NCD</i>	Nanocrystalline Diamond (nanokrystalický diamant)
<i>PECVD</i>	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (chemická depozice z plynné fáze podpořená plazmatem)
<i>QCM</i>	Quartz Crystal Microbalance (křemenné krystalové mikrováčky)
<i>RMS</i>	Root Mean Square (střední kvadratický průměr výškových odchylek)
<i>SAW</i>	Surface Acoustic Wave (struktury s povrchovou akustickou vlnou)
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscopy (skenovací/rastrovací elektronový mikroskop)
<i>TGS</i>	Taguchi Gas Sensors (plynový senzor Taguchi)
<i>TSM</i>	Thickness Shear Mode
<i>UNCD</i>	Ultra-Nanocrystalline Diamond
<i>UV-LED</i>	Ultraviolet Light-Emitting Diode (ultrafialová svítivá dioda)

Seznam obrázků

- Obr. 1.** Základní rozdělení chemických plynových senzorů 5
- Obr. 2.** Senzitivní vrstva na vzduchu a za přítomnosti redukovacího plynu [6] 7
- Obr. 3.** Schématické znázornění širokého spektra materiálů pro senzory plynů. Převzato z [8] 8
- Obr. 4.** Nekomerční systém MW Linear Antennas PE CVD 11
- Obr. 5.** Inkjet tiskárna Fujifilm Dimatix 12
- Obr. 6.** Parametry ovlivňující inkjet tisk 14
- Obr. 7.** Distribuce nanodiamantových částic v oblasti 1 kapky - AFM sken a výškový profil [] 14
- Obr. 8.** Vliv rozlišení na tvorbu spojité čáry při nedostatečné ošetřeném substrátu 15
- Obr. 9.** Vliv nečistot na substrátu 15
- Obr. 10.** Seeding čáry vytištěné pomocí 1 pl cartridge 16
- Obr. 11.** 16
- Obr. 12.** SEM snímky NCD vrstev při různém rozlišení tisku nukleační vrstvy 17
- Obr. 13.** SEM snímky pruhů vrstvy NCD po inkjet tisku nukleační vrstvy a následném CVD růstu 18
- Obr. 14.** Fotografie křemíkových substrátů s inkjet tištěnou nukleační vrstvou diamantu a CVD růstu 18
- Obr. 15.** Aparatura pro charakterizaci senzorů plynů a UV záření [P1] 19
- Obr. 16.** Blokové schéma aparatury [P1], [P3] 20
- Obr. 17.** QCM senzor s vrstvou NCD 22
- Obr. 18.** Volba hustoty simulační sítě 23
- Obr. 19.** Simulace přechodové odezvy; b) Vypočtené frekvenční spektrum [P10] 24
- Obr. 20.** Rezonance QCM: 1. harmonická (vlevo), vyšší, nechtěné módy (vpravo) [P10] 24
- Obr. 21.** Seriová rezonanční frekvence v závislosti na tloušťce substrátu; b) Porovnání impedančních charakteristik simulovaného modelu a skutečných vzorků [P10] 25
- Obr. 22.** 3D simulace a extrahovaný profil hodnot deformací. [P6],[P10] 26
- Obr. 23.** Charakterizace NCD vrstvy: a) SEM obraz, Ramanovo spektrum a spektrum reflektance na Si substrátu a b) SEM obraz, Ramanovo spektrum a AFM sken ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) na QCM substrátu. [P6] 27
- Obr. 24.** Charakterizační aparatura a) model, b) blokové schéma, c) obvod oscilátoru, d) impedanční a e) fázová charakteristika pro čistý a NCD QCM. [P6] 28
- Obr. 25.** Změny rezonační frekvence QCM senzorů při expozici 50 ppm NH_3 (a) and 2500 ppm CO_2 (B) pro čistý a NCD QCM. Relativní vlhkost 0 %. [P6] 30
- Obr. 26.** Změny rezonační frekvence QCM senzorů při expozici 50 ppm NH_3 (a) and 2500 ppm CO_2 (B) pro čistý a NCD QCM. Relativní vlhkost 45 %. [P6] 31
- Obr. 27.** Odezva na změny relativní vlhkosti – z 26 na 67 % pro a) čistý QCM a b) NCDQCM. [P6] 32
- Obr. 28.** Srovnání dalších vrstev QCM. 33
- Obr. 29.** Typická struktura SAW senzoru [P13] 34
- Obr. 30.** Simulace šíření vlnění 1ns a), 10 ns b), 20 ns c) a 30 ns d). [P13] 35
- Obr. 31.** Proces inkjet tisku [P1] 38

- Obr. 32.** Snímky z optického a elektronového skenovacího mikroskopu[P1] 39
- Obr. 33.** AFM sken NCD-H aktivní vrstvy 39
- Obr. 34.** Ramanovo spektrum NCD vrstvy s dominantní čarou při 1332 cm^{-1} a méně výraznými pásmy nediamantové složky[P1] 40
- Obr. 35.** Voltampérové charakteristiky senzoru s vrstvou NCD pro teploty $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ a různé intenzity UV-LED 365 nm [P1] 41
- Obr. 36.** Teplotní závislost odporu NCD senzoru pro intenzity UV záření od 0 do $16\text{ m}\cdot\text{Wcm}^{-2}$ [P1] 42
- Obr. 37.** Teplotní závislost odezvy senzoru na NO_2 a NH_3 [P1] 42
- Obr. 38.** Relativní změna hodnoty odporu senzoru na 10 ppm NH_3 pro intenzity UV záření od 0 do $16\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [P1] 43
- Obr. 39.** Závislost odezvy senzoru na koncentraci NO_2 a NH_3 [P1] 43
- Obr. 40.** Relativní změna hodnoty odporu senzoru na 10 ppm NO_2 při $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ za tmy a UV záření[P1] 44
- Obr. 41.** Relativní změna hodnoty odporu na 10 ppm NH_3 při $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ za tmy a při UV záření[P1] 44
- Obr. 42.** Relativní změna hodnoty odporu senzoru na změnu koncentrace O_2 při $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ za tmy a při UV záření[P1] 45
- Obr. 43.** Proces generace děr na povrchu vodíkem zakončeného diamantu při přítomnosti NO_2 : (a) před adsorpcí, (b) po adsorpci. [P1] 46
- Obr. 44.** Schematic of process of hole neutralization in hydrogen-terminated diamond towards NH_3 : (a) before adsorption, (b) after adsorption. [P1] 47
- Obr. 45.** Schematic diagram of reaction toward O_2 . [P1] 47
- Obr. 46.** Relativní odezvy NCD (a), ZnO (b) a NCD/ZnO (c) senzoru[P3] 50

Kapitola 1

Úvod

Chemické senzory je možné definovat jako součástky, které umožňují měřit druh a koncentraci chemické látky a tuto veličinu převádět na elektrický signál. Zpravidla pro svou funkci využívají fyzikálně chemických dějů na povrchu pevných látek při interakci s okolním prostředím. Podle skupenství analyzované fáze chemické látky rozlišujeme chemické kapalinové senzory a chemické plynové senzory.

Chemické plynové senzory mají význam v mnoha průmyslových, lékařských, vědeckých, obranných a environmentálních aplikacích. Plyny mohou být například zdraví škodlivé plynné zplodiny hoření, dusivé bojové otravné látky, plyny běžně se vyskytující v životním prostředí, které mohou být při vyšších koncentracích škodlivé případně výbušné nebo plyny důležité z hlediska své koncentrace pro průmyslové a lékařské aplikace. Konkrétním příkladem je oxid uhelnatý (CO), oxid uhličitý (CO₂), oxid dusičitý (NO₂), oxid dusný (N₂O), čpavek (NH₃), fosgen (COCl₂), kyslík (O₂), ozón (O₃), methan (CH₄) aj.

Největší zastoupení chemických plynových sensorů najdeme v průmyslu při výrobních procesech (měření a řízení parametrů technologického procesu, řízení procesu hoření, kontrola odpadních látek, bezpečných koncentrací nebo plyných produktů výroby atd.) a při monitorování životního prostředí (monitorování, vykazování a ověřování emisí skleníkových plynů, kontrola a řízení kvality vzduchu v kancelářích a domácnostech, detekce kouře atd.). Kromě systémů, které poskytují pouze signalizaci přítomnosti nebo úniku daného plynu, je často požadováno přesné měření koncentrace příslušného plynu v reálném čase a obvykle ve směsi s ostatními plyny. Mezi hlavní požadavky na takový senzor patří malé rozměry, jednoduchá výroba, dlouhá životnost, vysoká citlivost, minimální křížová citlivost, nízká pořizovací cena, jednoduchá instalace, nízké provozní náklady, údržba, malé rozměry, nízká spotřeba, přenositelnost.

Výzkum je zaměřen na nové technologie přípravy aktivních vrstev, který je v posledních desetiletích akcelerován zejména rozvojem a dostupností technologií pro výrobu mikro a nanostruktur. Díky dostupnosti výkonných výpočetních prostředků a technik charakterizace dochází k hlubšímu studiu souvisejících detekčních mechanismů, transportních jevů v nanoměřítku. Dále jsou studovány nové techniky a metody vedoucí ke zlepšení citlivosti a selektivity. Obvykle se jedná o řízení pracovní teploty senzoru, osvit aktivní vrstvy senzoru zářením vhodné vlnové délky, použití matic senzorů, použití organických, anorganických, kompozitních, nanostrukturálních heteropřechodů aktivních vrstev a optimalizace složení a morfologie citlivé vrstvy.

1.1 Struktura disertační práce

Text disertační práce je rozdělen do 6 kapitol. V teoretické části jsou popsány základní vlastnosti vodivostních a rezonančních senzorů. Stručně jsou rozpracovány jednotlivé principy detekce plynů a par. Z těchto principů jsou pak detailněji pro svoji relativně jednodušší přípravu rozebrány vodivostní senzory, jejich základní struktura a jednotlivé komponenty. V dalším je popsán sensorový mechanismus pro vodivostní senzory s anorganickými citlivými vrstvami. Dále jsou představeny materiály používané pro citlivé vrstvy senzorů plynů, zejména diamant a ZnO.

Experimentální část se zabývá studiem sensorových vrstev na bázi nanodiamantu, nanokrystalického diamantu, oxidu zinečnatého a jejich heterostruktur, dále pak vliv osvitom UV záření na parametry senzorů.

1.2 Cíle práce

Cílem práce je studium sensorických vlastností vrstev diamantu (nanodiamant a nanokrystalický diamant). Pro tento účel jsou vybrány piezoelektrické rezonanční vodivostní sensorové struktury. Pro řešení byly stanoveny následující cíle:

- 1) Výzkum citlivých vrstev na bázi nanodiamantu pro rezonanční a vodivostní sensorové struktury.
- 2) Stanovení technologického postupu pro selektivní depozici nanočástic diamantu metodou inkjet.
- 3) Charakterizace vrstev nanodiamantu a nanokrystalického diamantu, analýza naměřených dat a nalezení optimálních pracovních podmínek ke zvýšení citlivosti, opakovatelnosti, zkrácení doby odezvy a doby zotavení chemických plynových senzorů na bázi těchto vrstev.

Teoretická část

Kapitola 2

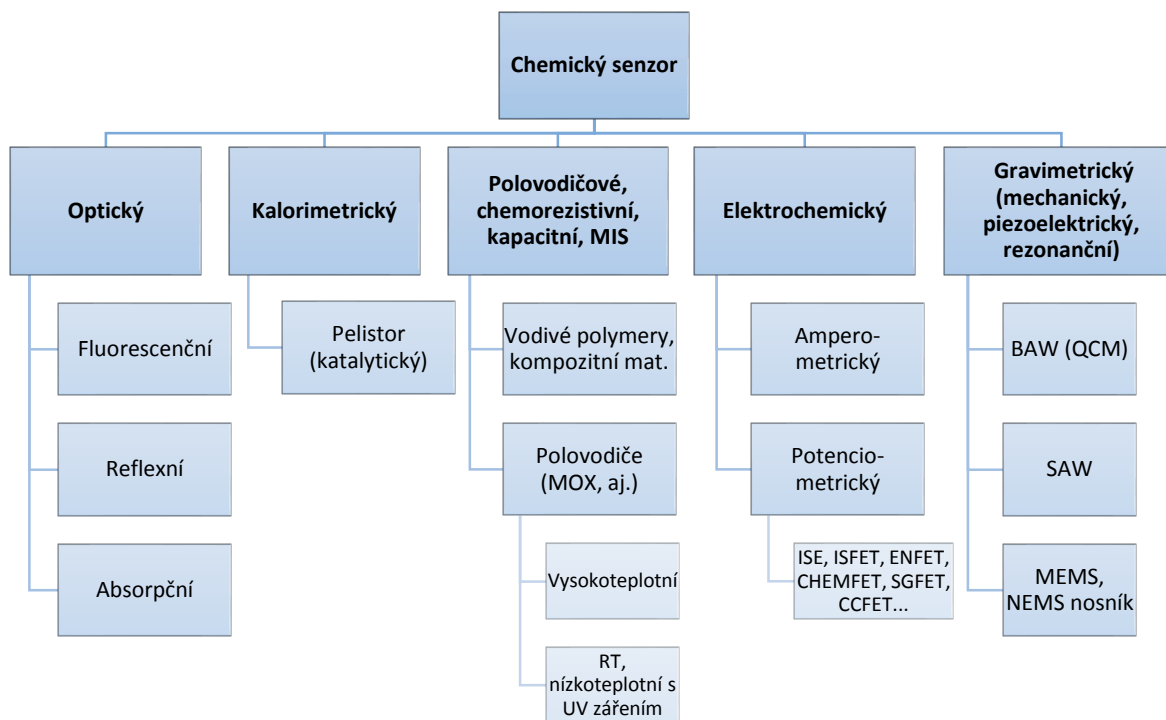
Současný stav problematiky

Již v roce 1952 byla publikována práce dvou zaměstnanců Bellových laboratoří Brattaina a Bardeena, ve které popsali závislost hodnoty odporu polovodičového materiálu germanium na atmosféře, se kterou je v kontaktu [1]. Experimentálně tak byla zjištěna vysoká citlivost povrchu polovodičových materiálů na chemisorpci (druh adsorpce, kdy dochází ke sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem). Dalším zkoumaným polovodičovým materiálem pro detekci plynů bylo ZnO, u kterého byla studována závislost odporu na parciálním tlaku vodíku a kyslíku [2]. Velký rozmach senzorů plynů nastal potom co Naoyoshi Taguchi uveřejnil práci, ve které popsal citlivost na plyny pro materiál SnO₂ [3]. Následně založil společnost Figaro Engineering Inc., která spustila hromadnou výrobu senzorů označených zkratkou TGS (Taguchi Gas Sensor). Materiál SnO₂ (obvykle dotovaný ušlechtilými kovy Pt, Pd, Au, Ir, Rh) je tak považován za základní typ velké skupiny MOX (Metal Oxide) senzorů [4].

Nejběžnější typy plynových senzorů a příslušná měření fyzikální veličina jsou:

- a) Polovodičové senzory plynů - elektrická vodivost (odpor)
- b) Kapacitní - kapacita
- c) Elektrochemické potenciometrické - elektrické napětí
- d) Elektrochemické amperometrické - elektrický proud
- e) Kalorimetrické – teplo, teplota
- f) Gravimetrické – hmotnost (frekvence)
- g) Optické - absorpce záření, index lomu

Výsledná změna dané fyzikální veličiny slouží k určení přítomnosti a koncentrace plynu v okolním prostředí. S výhodou jsou využívány nanostrukturní materiály pro velký poměr povrchu k objemu. Citlivost, selektivita a opakovatelnost silně závisí na povrchu a provozní teplotě chemicky selektivních materiálů. Rozdělovací strom základních fyzikálních metod detekce je na Obr. 1.



Obr. 1. Základní rozdělení chemických plynových senzorů

Senzorů plynů jsou nejběžněji popsány parametry určující základní vlastnosti (citlivost, selektivita, doba odezvy, doba zotavení, přesnost, linearita, rozlišení, mez detekce, dynamický rozsah, pracovní teplota, základní hodnota měřené veličiny tzv. baseline), následně parametry popisující spolehlivost senzoru (drift, dlouhodobá časová stálost, stabilita, křížová citlivost, odolnost proti rušení, vibracím, prostředí, životnost) a potom také provozní, ekonomické a konstrukční parametry (cena, údržba, recalibrace, rozměry, spotřeba, použitelnost pro mobilní nebo stacionární zařízení).

2.1 Vodivostní senzory

U tohoto typu senzorů plynů se využívá změn vodivosti citlivé vrstvy působením chemické veličiny. Existuje více možných provedení jako objemové a plošné tlustovrstvé nebo tenkovrstvé. Materiálů na výrobu citlivé vrstvy je také celá řada, polovodičové materiály p-typu a n-typu (Tab. 1) a vodivé polymery. Základem činnosti těchto senzorů je sorpce plynů. Obvykle jen chemisorpce, při níž dochází k přenosu náboje mezi pevnou látkou a plynem. Protože chemisorpce vyžaduje většinou aktivační energii, senzory pracují za zvýšené teploty nebo se využívá UV záření.

Tab. 1 Typy aktivních vrstev chemirezistorů

Druh	Příklad vrstev	Oxidační plyny	Redukční plyny
n-tyt	ZnO, TiO ₂ , WO ₃ , SnO ₂ , In ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, Al ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅ , ZrO ₂	Růst odporu	Pokles odporu
p-tyt	CuO, NiO, Cr ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ , NCD-H, BDD, CeO ₂ , TeO ₂ , NiO, PdO, Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Ag ₂ O, La ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , NCD-H	Pokles odporu	Růst odporu

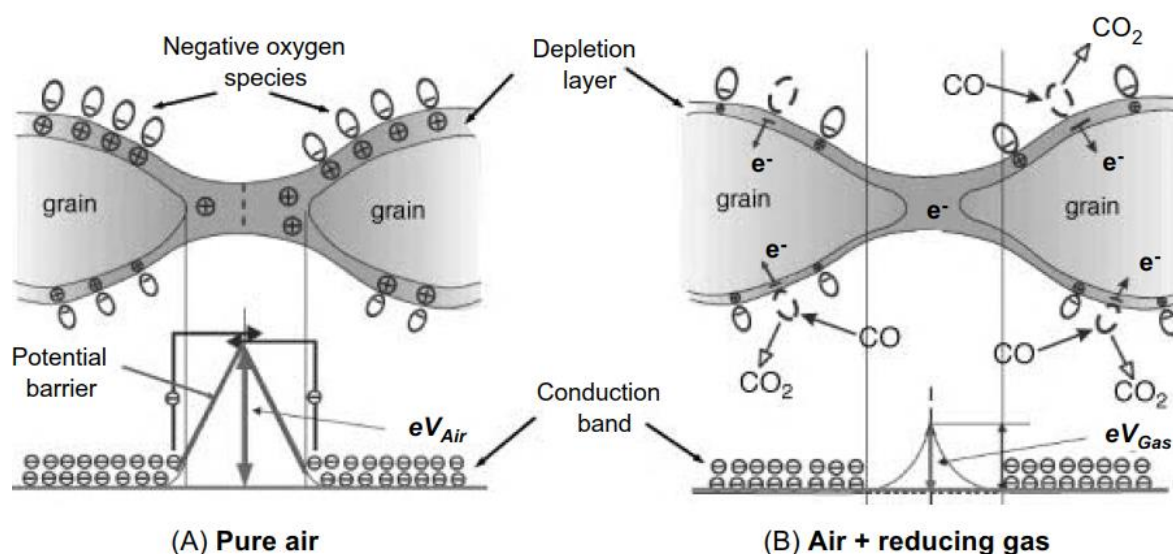
Nejčastěji používanými citlivými materiály jsou oxidy kovů, které nejlépe splňují požadavky na vysokou teplotní stabilitu a reprodukovatelnost. Tyto oxidy mohou být považovány za polovodiče kvůli jejich nestechiometrickému složení. Ve vzduchu se oxid pokrývá kyslíkem, který díky své elektronové afinitě část elektronů odebírá z polovodiče. Na povrchu polovodiče se tvoří ochuzená oblast pokrytá kyslíkovými ionty, čímž se významně snižuje vodivost. Pokud sensor přijde do kontaktu s redukčním plynem, plyn reaguje s kyslíkem navázaným na sensor a vodivost se opět zvyšuje (naopak klesá s oxidačními plyny). Protože k těmto událostem dochází pouze na povrchu citlivého materiálu, jsou největší změny vodivosti na rozhraní jednotlivých zrn citlivé vrstvy (Obr. 2). Proto se pro vysokou citlivost používá tenká vrstva malých krystalů citlivého materiálu (tenkovrstvé senzory) nebo silnější, ale porézní vrstva (tlustovrstvé senzory). Nejčastěji používaným citlivým materiálem je oxid cínu (SnO₂) kvůli jeho relativně nízké pracovní teplotě (200 °C až 400 °C) a vysoké citlivosti. Detekční limit je řádově ppm. [5]

Vodivostní senzory jsou konstrukčně jednoduché a nejběžněji studovaný druh plynových sensorů. Podstatným nedostatkem je však křížová citlivost. Selektivitu lze zvýšit například zapojením sensorů do matice a následnou statistickou analýzou odezev jednotlivých sensorů určit konkrétní plyn. Možností, jak takovou matici sensorů realizovat, je několik:

- Několik typů citlivých vrstev (SnO₂, ZnO, ...)
- Různá dotace vrstvy (Au, Pd, ...)
- Různé pracovní teploty
- Kombinace předchozích
- Cyklování teploty

Přestože jsou senzory MOX obvykle zahřívány na teploty 200 °C až 400 °C, čímž se eliminuje kondenzace vody na senzoru, vlhkost vzduchu má významný vliv na chování senzoru MOX. Kyslík adsorbovaný na citlivý materiál hraje klíčovou roli v základní funkci těchto sensorů. Při vystavení vodním parám, molekuly vody se adsorbují a hydroxylové skupiny nahrazují adsorbovaný kyslík. To má za následek snížený odpor citlivé vrstvy a sníženou citlivost na cílový

plyn. Vliv vlhkosti na činnost těchto senzorů může být potlačen určitými technologickými procesy při výrobě senzoru, což zvýší hydrofobní vlastnosti citlivé vrstvy.



Obr. 2. Senzitivní vrstva na vzduchu a za přítomnosti redukujícího plynu. Převzato z [6].

2.2 Rezonanční senzory

Do skupiny rezonančních senzorů patří zejména křemenné krystalické mikrováčky (QCM, Quartz Crystal Microbalance). Jedná se o extrémně citlivé piezoelektrické zařízení schopné měřit změny hmotnosti v rozsahu nanogramů. QCM jsou vyrobeny z tenké piezoelektrické krystalové desky s kruhovými zlatými elektrodami nanesenými na každou stranu desky pomocí metody napařování.

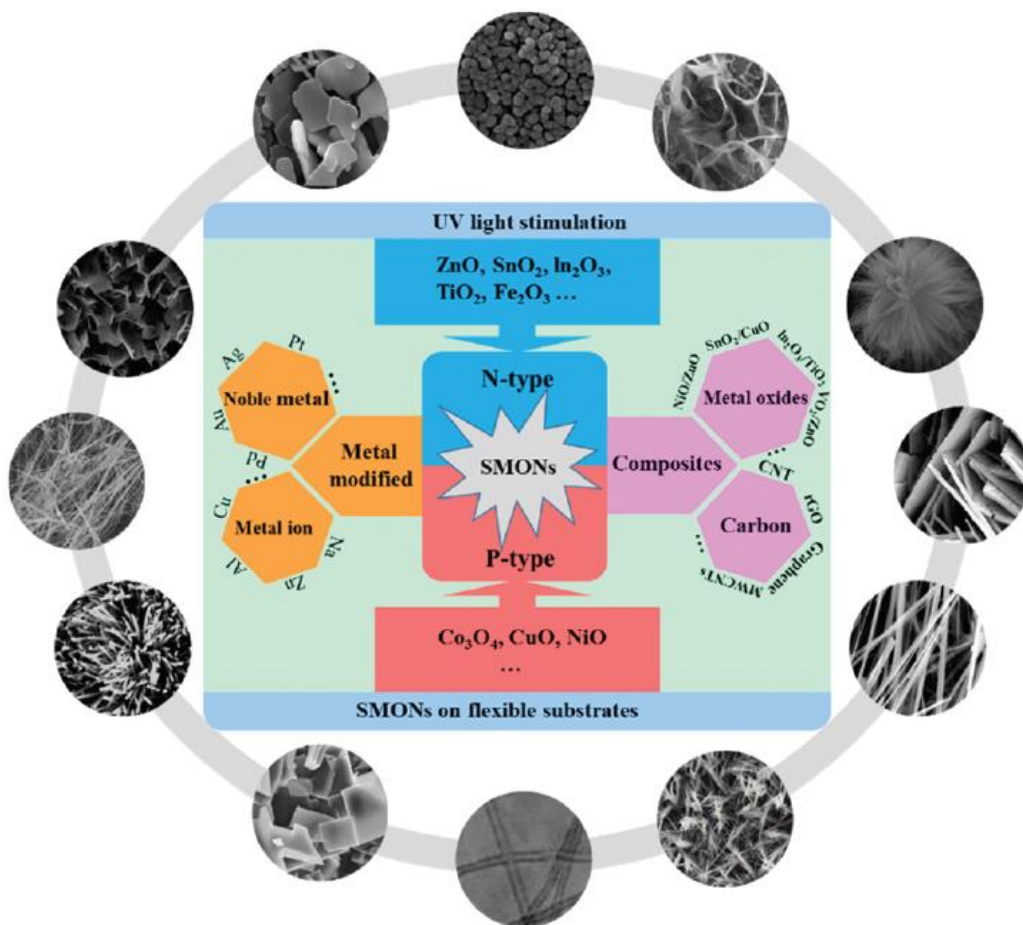
Křemenné krystalové mikrováčky (QCM) představuje vysoce citlivý senzor pro detekci chemických a biologických látek nebo pro studium procesů nanočástic, nanokompozitních materiálů a sledování interakcí nanočástic v životním prostředí [5]. Senzory založené na QCM jsou široce využívány v důsledku své robustní povahy, dostupnosti, dostupné vyhodnocovací elektroniky rozhraní a použitelnosti v kapalných a plynných prostředích [7]. QCM je obvykle založen na posunu v rezonanční frekvenci křemenného krystalu v důsledku adsorpce molekul plynu na snímací vrstvě. V případě použití biosenzorů je rezonanční frekvenční posun způsoben adsorbovanými molekulami, např. interakce protilátka-antigen imobilizované na povrchu.

2.3 Materiály

Diamant je cenný nejen jako drahokam, ale také jako technologicky vyjimečný materiál s unikátními fyzikálními, chemickými a optickými vlastnostmi. Pro svou vysokou tvrdost, vysokou tepelnou vodivost, malou hodnotu koeficientu tepelné roztažnosti, chemical odolnost,

biokompatibilitu, optickou transparentnost a polovodivé vlastnosti se právem dostal celosvětově do popředí zájmu mnoha výzkumných skupin a průmyslu.

Diamant představuje slibný nový materiál pro mnoho elektrochemických a biologických aplikací díky svým přirozeným fyzikálním a chemickým vlastnostem: extrémní tepelná a chemická stabilita, biokompatibilita a odolnost a možnost funkcionalizace biomolekulami [5]. Navíc, jednorozměrné (1D) nanostruktury NCD přitahovaly velkou pozornost kvůli jejich velkému poměru stran, což z nich činí dobrého kandidáta pro plynové a biosenzorové aplikace. Depozice diamantových filmů se obvykle používá chemickou depozicí par (CVD) obvykle při vysokých teplotách (800 - 900 ° C). Přesto, že takové vysoké teploty jsou vhodné pro křemenné materiály, teplota fázového přechodu piezoelektrického SiO₂ je výrazně nižší. Navíc mohou být kovové elektrody v důsledku vysoké teploty a agresivního plynu deformovány. K obcházení omezení mohou být použity různé přístupy, jako je růst diamantového substrátu a jeho následné navázání na prvek QCM nebo nahrazení křemenného krystalu vysoce stabilním piezoelektrickým materiálem, jako je La₃Ga₅SiO₁₄ [7]. Tyto přístupy však vyžadují více technologických kroků, které znamenají vyšší náklady. Překonání problému konvenčních depozičních teplot diamantových filmů pomocí přímého růstu na QCM procesem lineární antény MWCVD při depoziční teplotě pod 400 ° C bylo demonstrováno v [P9].



Obr. 3. Schématické znázornění širokého spektra materiálů pro senzory plynů. Převzato z [8]

2.4 Shrnutí

Senzory plynů jsou nezbytné pro širokou škálu průmyslové výroby, zdravotnictví, kvality ovzduší a aplikací pro monitorování životního prostředí. Ve znečištěných atmosférách našich městských oblastí se často vyskytuje řada nebezpečných plynů, jako je NH_3 , CO , CO_2 a NO_2 , a při různých koncentracích může způsobit zdravotní problémy. Proto je vyžadován vývoj vysoce citlivých levných plynových sensorových zařízení s rychlou odezvou a nízkým detekčním limitem. V poslední době byla pro zlepšení snímacích charakteristik používána různorodost metod, zejména s použitím ušlechtilých kovů [9]–[12], hybridních složek [13], [14], oxidů kovů [15]–[18] a ozařování UV světlem [19]–[21]. U těchto metod bylo zjištěno, že osvit UV zářením je levný a účinný přístup ke zvýšení odezvy a opakovatelnosti senzoru. Účinek UV vlnové délky a intenzity byl studován v dřívějších pracech. Například Costello a kol. [22] popsali zvýšenou citlivost plynů na UV záření u senzorů založených na nanočásticích oxidu zinečnatého. Nalezli optimální intenzitu světla v rozmezí mezi 1,5 a 3,5 $\text{mW}\cdot\text{cm}^2$ pro dosažení maximální citlivosti. Comini a kol. [23] referovali o účincích osvětlení UV zářením ($\lambda = 365 \text{ nm}$) na vlastnosti plynových senzorů SnO_2 pro detekci NO_2 . Bylo pozorováno, že doba odezvy SnO_2 pro NO_2 byla 10 s při UV záření, ve srovnání se 40 minutami za tmy. Saboor a kol. [24] udává pro 5 ppm NO_2 dobu odezvy 10 s a dobu zotavení 27 s pro senzor plynů s nanostrukturním SnO_2 dotovaným Pd při vlnové délce 365 nm. Přestože většina studií je založena na polovodičových plynových senzorech s oxidem kovu, nedávno se ukázalo, že diamant s vodíkem ukončeným povrchem je díky svým vynikajícím vlastnostem atraktivním materiálem pro celou řadu elektronických aplikací [25]–[28]. Dosud však nebyly prováděny systematické studie o vlivu působení UV záření na senzorické vlastnosti nanokrystalického diamantu zakončeného vodíkem. Pouze Helwig a kol [27] zjistil, že při vystavení UV světlu (250 nm) by mohlo významně snížit dobu odezvy a regenerace při detekci 5000 ppm NH_3 .

Experimentální část

Kapitola 3

Použité metody

3.1 CVD růst

Metody chemické depozice z plynné fáze jsou založeny na vystavení substrátu účinkům plynných prekurzorů obsahujících molekuly uhlíku. Dochází tak k chemické reakci nad povrchem substrátu, při které se na povrch substrátu deponuje tenký film. CVD technik používaných pro přípravu nanodiamantové vrstvy je více, liší se zejména energetickým zdrojem pro aktivaci reaktivních plynů (obvykle CH_4 a H_2). Typy zdrojů jsou např. RF – vysokofrekvenční, MW – mikrovlnný (podskupina RF), HF – žhavicí vlákno, DC – stejnosměrný proud atd. Směs plynů je aktivována energetickým zdrojem, dojde k rozpadu molekul na atomy a volné radikály, tvorbě iontů a elektronů, zahřátí plynu a souběžně probíhá řada chemických reakcí. Diamant roste ve chvíli, kdy se uhlíkové atomy vzniklé rozpadem CH_4 usazují na povrch substrátu tak, že je umožněn vznik sp^3 tetraedrické mřížky [29]. V této práci byla využita metoda růstu MW-LA-PECVD na Fyzikálním ústavu AVČR (modifikovaný systém AK400, Roth & Rau [30] a nekomerční systém MW Linear Antennas PE CVD - Obr. 4).



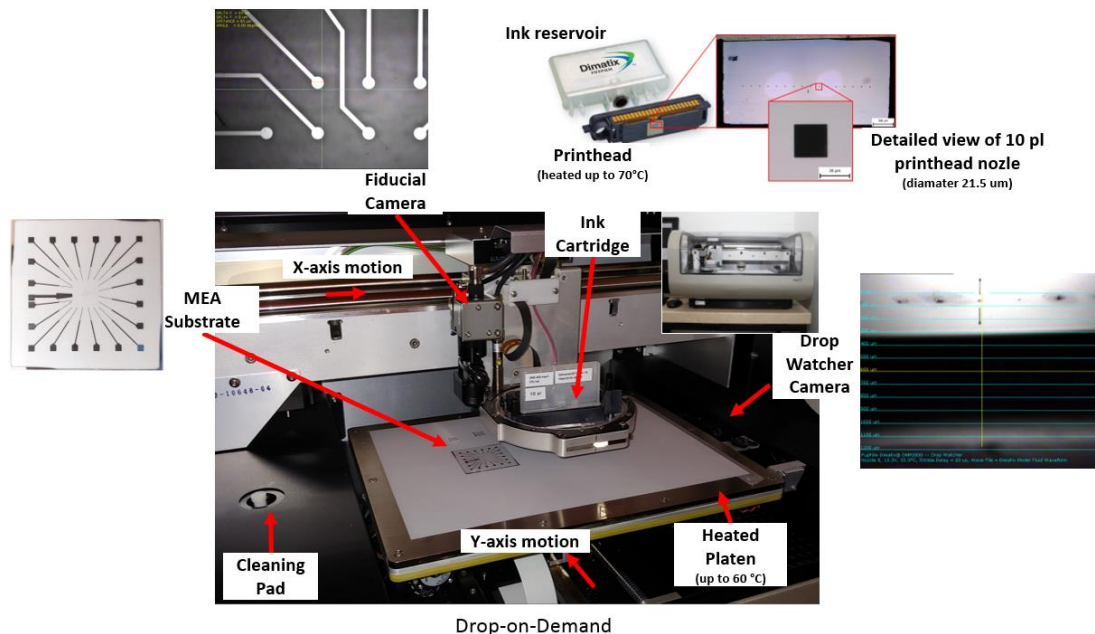
Obr. 4. Nekomerční systém MW Linear Antennas PE CVD

3.2 Inkjet tisk

Jedná se o bezkontaktní technologii, která umožňuje selektivní depozici organických i anorganických materiálů (ve formě kapek 1 až 100 pl) bez nutnosti použití masek. Inkjet tisk je hojně využíván zejména pro výzkum a prototypování [31], [32]. Rozlišujeme dva základní typy [33]:

- Kontinuální inkjet tisk (Continuous Inkjet, CIJ) - kapky generovány nepřetržitě a pomocí elektrostatického pole směřovány na substrát, nebo sbírány a vraceny do zásobníku.
- Tisk „Na vyžádání“ (ang. Drop-on-demand, DOD) - generovány pouze ty kapky, které tvoří výsledný obraz.

Inkjetový tisk využívaný pro sensorové aplikace je převážně „Drop-on-demand“ s piezoelektricky buzenými tryskami. Technologie piezoelektrického tisku má již 50-ti letou historii a mechanismus tvorby kapek je detailně popsán např. ve [34] a [35]. Tento typ byl také využit při řešení cíle 2 této práce, konkrétně to byla tiskárna Fujifilm Dimatix DMP2831. Základní části jsou ukázány na Obr. 5.



Obr. 5. Inkjet tiskárna Fujifilm Dimatix

Tiskové vlastnosti depozičního systému Fujifilm Dimatix DMP2831:

- Tisknutelná plocha 210 mm x 260 mm
- Opakovatelnost: ± 25 μm
- Vyhřívání substrátu: maximální teplota 60° C
- Vyhřev tiskové jednotky: max. teplota 70° C

Vlastnosti cartridge:

- **Trysky cartridge:** piezoelektrické, 16 v jedné řadě, 254 μm rozteč
- **Velikost trysky** 21,5 μm pro 10 pl cartridge a 9 μm pro 1 pl cartridge
- **Objem kapky:** 10 pl nebo 1 pl, odpovídá typu cartridge

Další funkce:

- **Drop watcher camera:** pro kontrolu tvaru a rychlosti kapek z tiskové hlavy
- **Fiducial camera:** optická kontrola, sesazení, měření natištěného motivu v obraze

Požadované vlastnosti inkoustu pro úspěšný tisk:

- **Dynamická viskozita:** 10 – 12 cPs (0,010 – 0,012 Pa·s)
- **Povrchové napětí:** 28 – 42 dynes/cm (0,028 – 0,042 N/m)
- **pH:** 4 – 9
- **Velikost částic:** Menší než 0,2 μm pro 10 pl cartridge a menší než 90 nm pro 1 pl cartridge (~ 1/100 velikosti trysek)
- **Bod varu:** doporučen vyšší než 100° C
- **Hustota:** Větší než 1 g · cm⁻³, bez tvorby agregátů/aglomerátů, nesmí sedimentovat

Výhody inkjet tisku

- **Jednoduchá a levná metoda:** v průmyslu hojně využívaná v širokém rozsahu aplikací (v posledních letech zejména v oblasti tištěné elektroniky). V případě, že není požadováno rozlišení pod 5 μm je levnější než běžné fotolitografické procesy aj.
- **Nízká spotřeba materiálu:** jedná se o přímou depoziční metodu, materiál je tak spotřebován jen tam, kde je to požadováno, není požadována maska.
- **Dobré rozlišení:** obvykle 30 až 50 μm , dražší systémy až 1 μm .
- **Bezkontaktní metoda:** minimalizována kontaminace
- **Flexibilita:** tisknout lze jakékoliv plošné tvary, pouze úpravou motivu v návrhovém editoru

Omezení inkjet tisku

- **Požadavky na inkoust:** inkoust musí splňovat poměrně úzce specifikované vlastnosti (viskozita, povrchové napětí). Pro vrstvy tlustších vrstev je třeba tisk v několika krocích.
- **Nízká rychlost:** vysoké rozlišení nedovoluje vysokou rychlost
- **„Coffee-ring“ efekt:** nerovnoměrné vysychání vede k neuniformitě vrstvy
- **Nutnost stabilizátorů a aditiv:** nutné pro nastavení povrchového napětí, viskozity a zabránění tvorbě shluků – to však má negativní vlastnosti na senzorové aplikace.

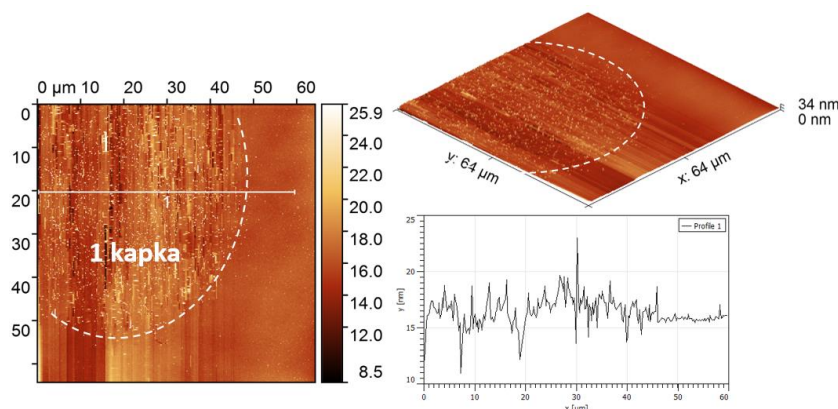
Minimální dosažitelná šířka čáry u tohoto systému je 20 až 30 μm při použití 1 pl cartridge a vhodné úpravě povrchu. Tisk s 1 pl cartridge má však vyšší nároky na vlastnosti inkoustu, proto byl používán převážně 10 pl cartridge. Typická šířka čáry pak je 50 μm , přesnost umístění

jednotlivých kapek $\pm 5 \mu\text{m}$. Šířka čáry je velmi závislá na interakci inkoustu se substrátem, na teplotě substrátu, povrchové úpravě a mnoho dalších parametrech. Vybrané parametry, které ovlivňují tisk jsou shrnuty na Obr. 6.



Obr. 6. Parametry ovlivňující inkjet tisk

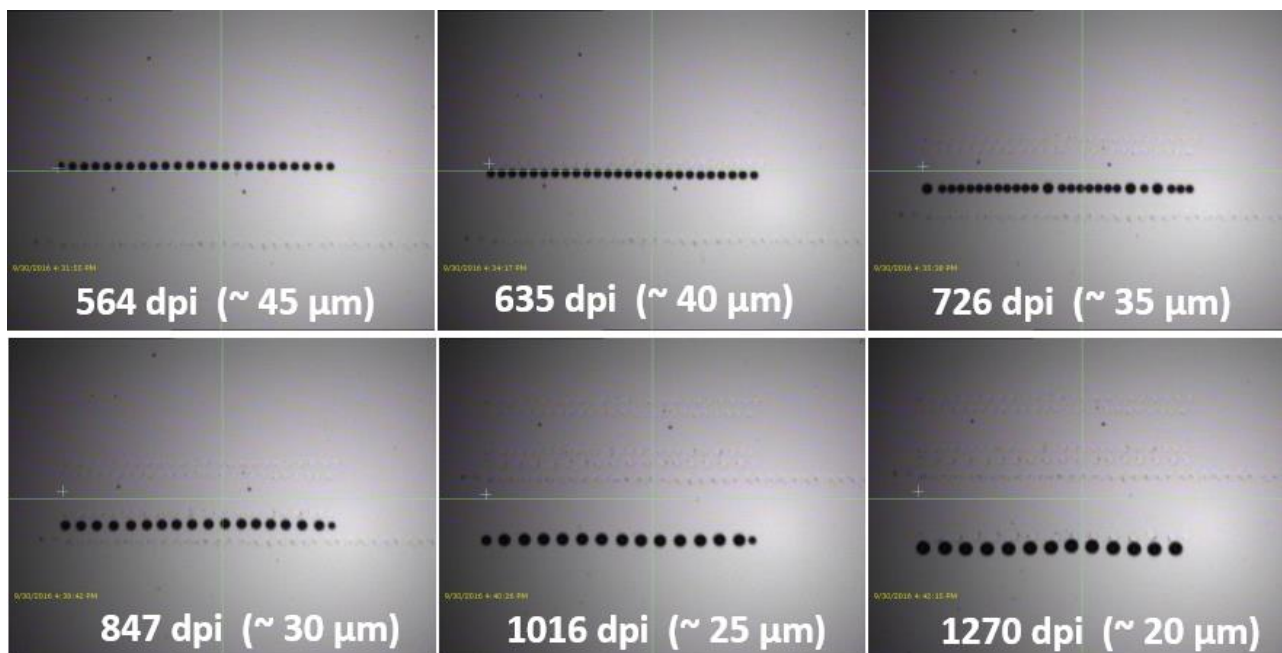
Inkjet tisk byl použit pro depozici disperze obsahující nanodiamanty (4 až 6 nm), které tvoří zárodky pro růst větších krystalů diamantu v CVD aparatuře. Tímto procesem je tak umožněn selektivní růst nanokrystalické diamantové vrstvy. Příprava zárodků diamantů se nazývá „seeding“ [36]. Po řadě experimentů byl připraven inkoust splňující požadované vlastnosti (směs etylén glykolu a koncentrace nanodiamantů 400 mg.l^{-1}) a již nedocházelo k ucpávání trysek vlivem sedimentace nebo tvorbě shluků, samovolnému vytékání inkoustu a bylo dosaženo akceptovatelné míry degradace (životnost od přípravy až 6 měsíců). Byly provedeny experimenty, ve kterých byla zkoumána homogenita seeding vrstvy. Obr. 7 ukazuje homogenní distribuci nanodiamantu po celé ploše vyschlé kapky.



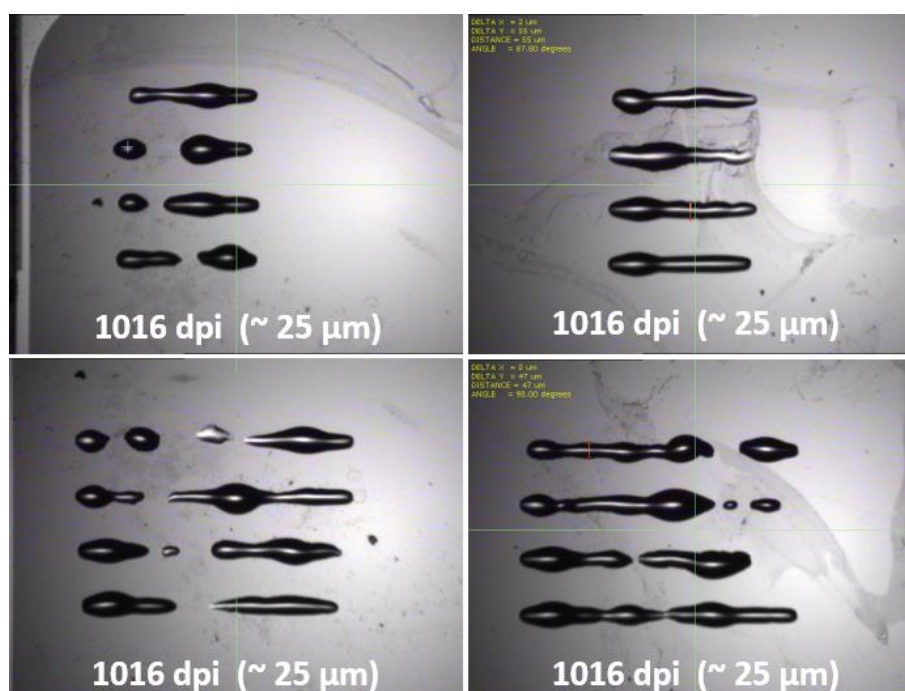
Obr. 7. Distribuce nanodiamantových částic v oblasti 1 kapky - AFM sken a výškový profil [P2]

Klíčový parametr pro tisk seeding vrstvy na velkých plochách je rozlišení. Příliš vysoké rozlišení extrémně zpomaluje tisk, nízké rozlišení nevytváří spojitou vrstvu. Dalším klíčovým parametrem je čistota a smáčivost povrchu. Vliv neodstatetechně ošetřeného povrchu na tvorbu

spojité čáry je ukázan na Obr. 8, ze kterého je zřejmé, že povrch není dostatečně smáčivý a nedochází ke tvorbě uniformní spojité čáry i přes snižování rozestupu mezi jednotlivými kapkami. Na Obr. 9 lze pozorovat efekt „kopírování“ nečistot na nedostatečně vyčištěném substrátu.



Obr. 8. Vliv rozlišení na tvorbu spojité čáry při nedostatečně ošetřeném substrátu



Obr. 9. Vliv nečistot na substrátu

Nejlépeším výsledkům bylo dosaženo při použití čistícího procesu viz Kapitola 5.1.1. Bylo tak možné dosáhnout šířky čáry cca 32 μm (při použití 1 pl cartridge). na Obr. 10 je seeding vrstva těsně po tisku a na Obr. 12 po růstu v CVD aparatuře.



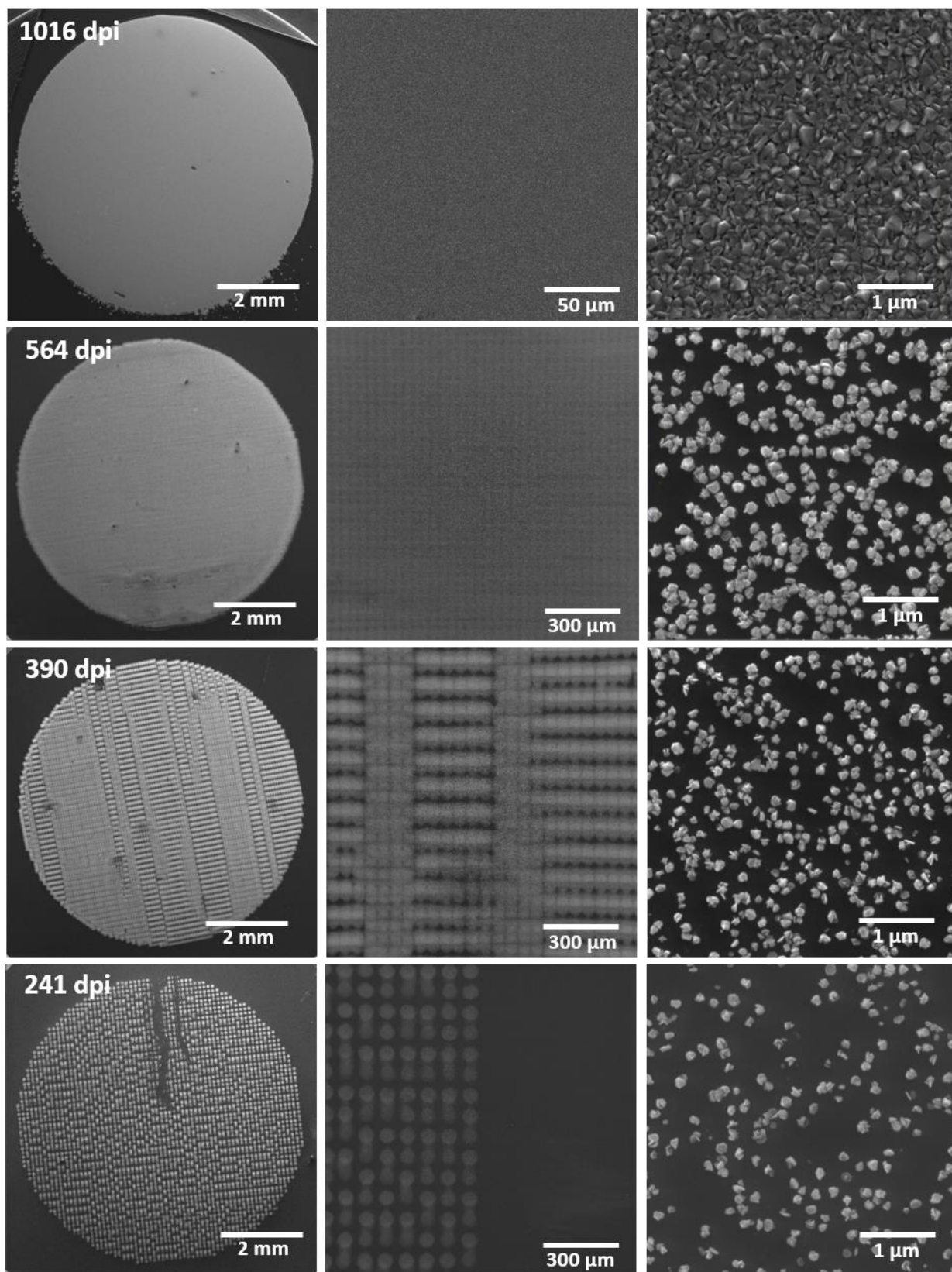
Obr. 10. Seeding čáry vytištěné pomocí 1 pl cartridge

Jako nejvhodnější se ukázalo rozlišení tisku 1016 dpi (Tab. 2), jak je vidět z Obr. 12 (charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie SEM, Tescan FERA3). Díky těmto výsledkům a znalosti optimálních parametrů pak bylo možné dosáhnout šířky čáry až cca 32 μm (viz Obr. 13) nebo tisk složitějších motivů na velké ploše (Obr. 7).

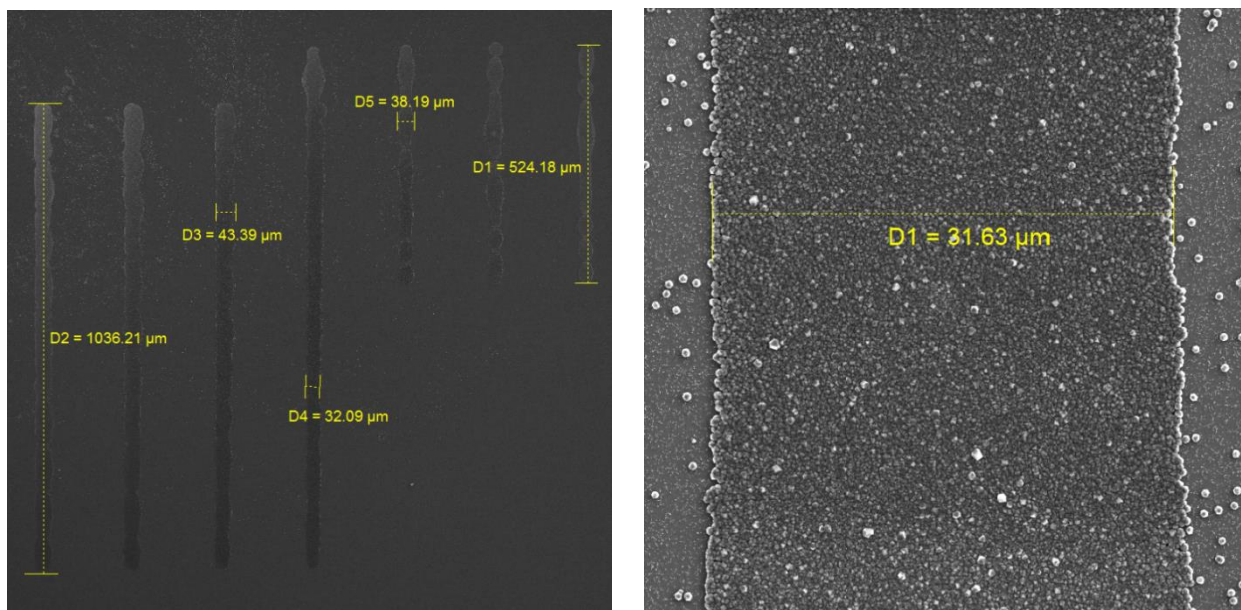
Obr. 11.

Tab. 2 Rozlišení tisku

Rozlišení tisku	1016 dpi	564 dpi	390 dpi	241 dpi
Rozestup kapek	25 μm	45 μm	65 μm	105 μm



Obr. 12. SEM snímky NCD vrstev při různém rozlišení tisku nukleační vrstvy



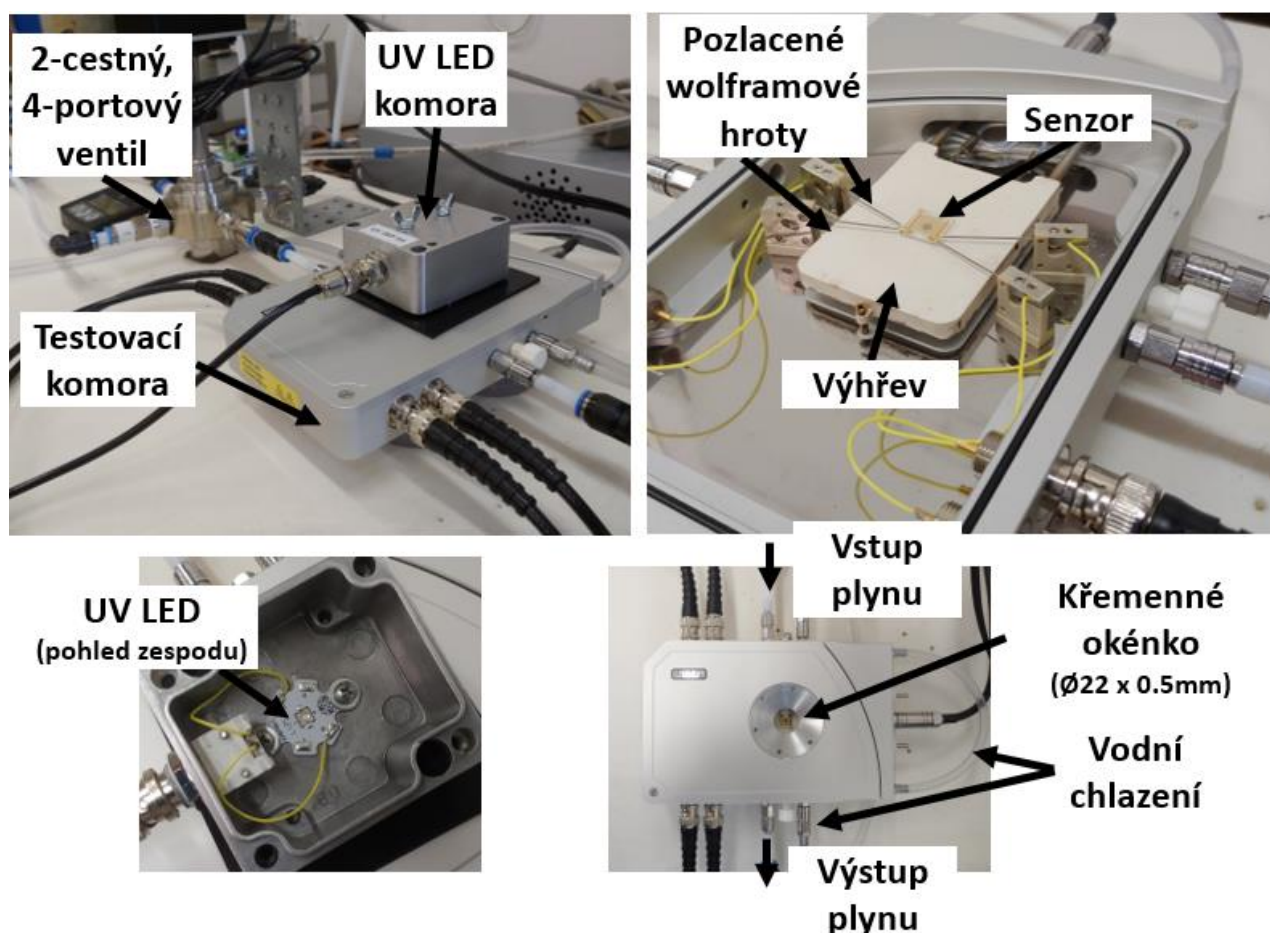
Obr. 13. SEM snímky pruhů vrstvy NCD po inkjet tisku nukleační vrstvy a následném CVD růstu



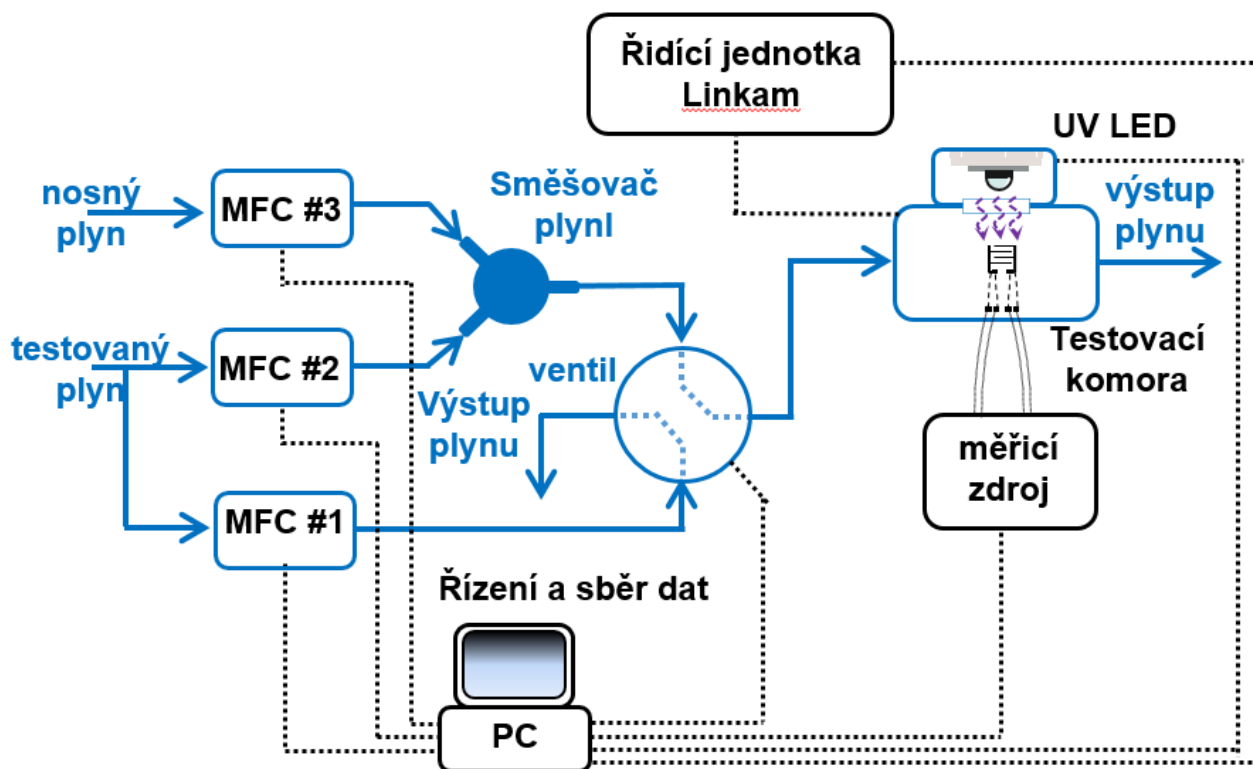
Obr. 14. Fotografie křemíkových substrátů s inkjet tištěnou nukleační vrstvou diamantu a CVD růstu

3.3 Charakterizace elektrická

Pro potřeby charakterizace připravených senzorů bylo nezbytné navrhnout, sestavit a optimalizovat aparaturu, která umožňuje míchání kalibračních plynů, řízení výhřevu senzorů pro nastavení pracovní teploty, osvit UV zářením při různých intenzitách a sběr nameřených dat. Aparatura prošla řadou vylepšení a změn, poslední verze je ukázána na Obr. 15. a její schématické znázornění na Obr. 16. Charakterizační systému se skládá z testovací komory (Linkam Scientific, UK, model LTSE420-P), regulátorů hmotnostního průtoku (Bronkhorst High-Tech, NL), sourcemeteru (Keithley, USA, model 2400), UV LED s vlnovou délkou 365, 385 a 405 nm (Luminus, USA, model SST-10-UV) a systémem pro sběr dat založený na Labview, jak je znázorněno na Obr. 15 a Obr. 16. Testovací plyn byl smíchán se suchým vzduchem, aby se dosáhlo požadované cílové koncentrace plynu, a průtok byl udržován na $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ pomocí regulátorů hmotnostního průtoku. (MFC). Testování senzoru bylo provedeno měřením elektrického odporu (v režimu konstantního napětí a čtyřvodičové konfigurace) senzoru, když byl vystaven požadované koncentraci testovacího plynu za tmy a pod UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) zářením. Přepínání mezi proplachovací a detekční fází se provádí pomocí dvoucestného a čtyřportového ventilu (Valco Instruments Company, USA).



Obr. 15. Aparatura pro charakterizaci senzorů plynů a UV záření [P1]



Obr. 16. Blokové schéma aparatury [P1], [P3]

3.7 Zhodnocení použitých metod

V souladu s cílem práce 2 byl navržen technologický postup pro selektivní depozici nanočástic diamantu. Byl definován vhodný proces přípravy substrátu, optimální rozlišení tisku, nezbytný počet tiskových vrstev, vhodný typ a koncentrace inkoustu a další související klíčové parametry. Vědecký přínos je ve statování optimálního a zároveň časově nenáročného opakovatelného postupu pro selektivní růst homogenní vrstvy nanokrystalického diamantu. Využitelnost je zejména u senzorů, biosenzorů, mikroelektrodových polí použitelné například pro in vitro elektrofyziologické studie nervových buněk.

V souladu s cílem 3 byla navržena testovací metodika a sestavena experimentální aparatura pro charakterizaci senzorů plynů a UV záření. Tento cíl byl podpořen vlastními impaktovanými publikacemi [P2], [P3], [P4], [P5], [P6], [P7] a publikacemi excerpovanými WoS [P8], [P9], [P10], [P11], [P15] a funkčním vzorkem [P16].

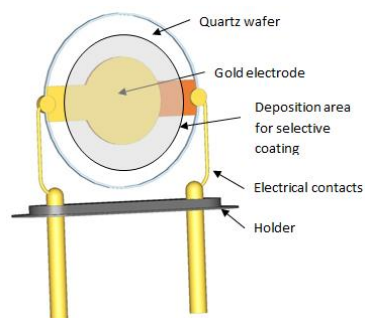
Kapitola 4

Rezonanční senzory

V této části práce se zaměřuji na charakterizaci QCM senzoru s vrstvou nanokrystalického diamantu a charakterizaci jeho sensorických vlastností na amoniak (NH_3), oxid uhličitý (CO_2) a relativní vlhkost při pokojové teplotě a při nízkých koncentracích (ppm).

4.1 QCM Senzor

Quartz Crystal Microbalance (QCM), patří do třídy senzorů využívající mechanické akustické vlnění a jsou široce používány pro gravimetrická (hmotnostní) měření. Vysoká stabilita rezonanční frekvence pro různé pracovní podmínky je vyžadována v mnoha aplikacích (např. telekomunikační obvody) a proto jsou v hermeticky uzavřeném pouzdře. V případě sensorových aplikací je naopak vliv rušivých veličin na změnu rezonanční frekvenci žádoucí (Obr. 17). Od počátku 20. století se křemenné senzory používají k měření teploty, tlak, síla, zrychlení, tloušťky vrstev a viskozitu tekutiny. Změna hmotnosti na elektrodě mechanického rezonátoru (v důsledku adsorpce určitého plynu na selektivní vrstvě) je měřena nepřímo ze změny rezonanční frekvence. Pro studium vlastností navržených rezonátoru se hojně využívá počítačových simulací, zejména numerických metod FEM (Finite Element Method, metoda konečných prvků). Výhodou je, že u těchto metod s geometrickou složitostí výrazně neroste výpočetní náročnost. Simulace těchto piezoelektrických rezonančních zařízení byly již publikovány mnoha autory: 2D FEM simulace křemenného rezonátoru programem COMSOL byl proveden Huangem [37], přesná FEM simulace QCM a viskoelastického zatížení publikoval Bruening [38], Herrscher publikoval FEM simulace křemenného rezonátoru s vrstvou AlN [39]. Vliv citlivé vrstvy na vlastnosti křemenného rezonátoru pro detekci plynu však bylo zřídka simulované a publikované.



Obr. 17. QCM senzor s vrstvou NCD

Pro piezoelektrický materiál lze vzájemný vztah mezi kvazistatickými elektrickými a mechanickými veličinami vyjádřit následujícím systémem lineárních tenzorových rovnic, které se nazývají piezoelektrické konstituční rovnice, které vyjadřují, svázanost mechanického napětí a indukce elektrického pole s mechanickou deformací a intenzitou elektrického pole:

$$T_{ij} = c_{ijkl}^E S_{kl} - e_{kij} E_k, \quad (1)$$

$$D_i = e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_{ik}^S E_k, \quad (2)$$

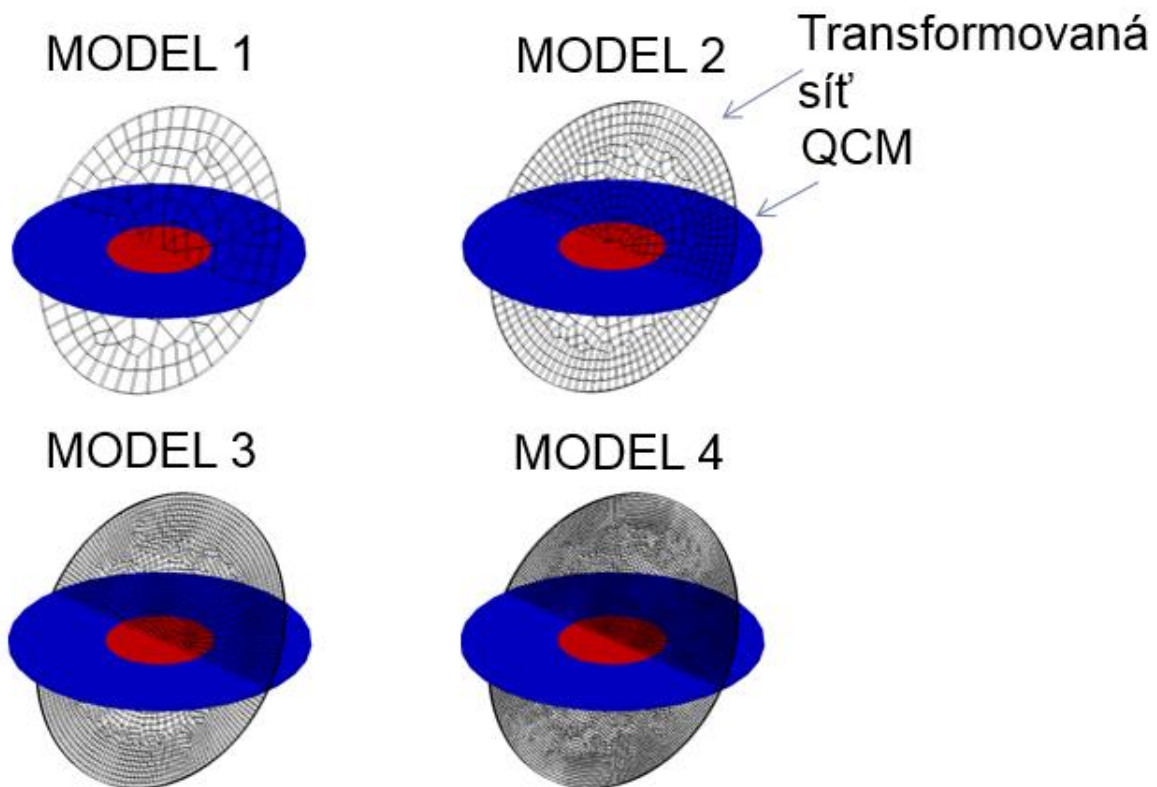
kde T_{ij} je tenzor mechanického napětí, S_{kl} je tenzor deformace, E_k je vektor elektrického pole, D_i je vektor indukce elektrického pole. c_{ijkl}^E je tenzor elastických konstant tuhosti stanovený při konstantním elektrickém poli, e_{ikl} je tenzor piezoelektrických konstant a ε_{ij}^S je tenzor permitivity stanovený při konstantní m.

Pro simulace byl použit piezoelektrický materiál, křemík řez AT a všechny jeho materiálové parametry byly definovány a zadány do prostředí CoventorWare „Databáze vlastností materiálu“ a přiřazená k vygenerovanému modelu mechanické deformace.

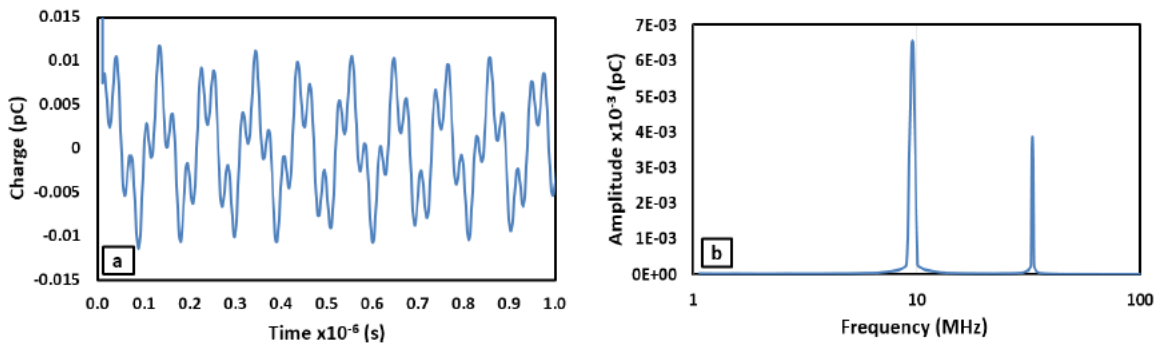
Model byl definován takto: křemenný rezonátor o tloušťce 170 μm a zlaté elektrody o průměru 5 mm, modelována tloušťka 200 nm. Všechny simulace byly prováděny při konstantní pokojové teplotě 25 $^{\circ}\text{C}$. 3D model byl navržen pomocí programu CoventorWare. Byla generována disketizační síť, která má 6366 objemových prvků – volba dle Tab. 3 a Obr. 18. Síť byla pomocí rotace transformována na souřadný systém odpovídající křemennému řezu AT kolem osy X o 54,75 $^{\circ}$.

Tab. 3 Volba hustoty sítě

Model	Počet elementů	Rezonanční frekvence (Hz)	Chyba stanovení frekvence (Hz)	Chyba stanovení frekvence (%)
1	250	10 495 460	899 143	9.37
2	462	10 123 920	527 603	5.50
3	6 366	9 639 236	42 919	0.45
4	11 942	9 607 682	11 365	0.12

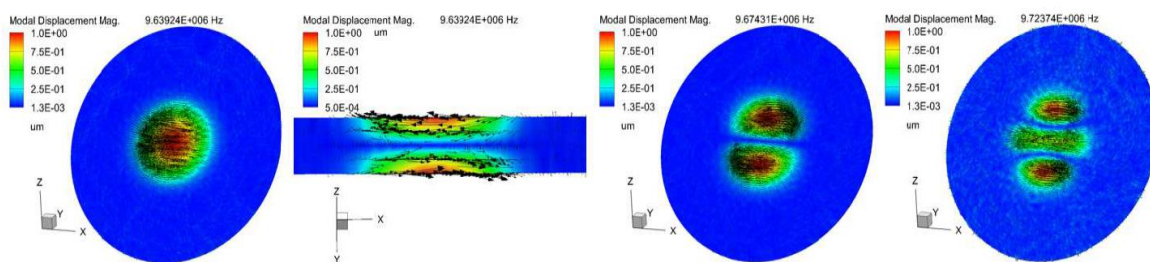
**Obr. 18.** Volba hustoty simulační sítě

Byla provedena piezoelektrická transientní analýza rezonátoru QCM pro zjištění rezonanční frekvence. Transientní analýza je odezva rezonátoru na napěťový puls s amplitudou 1 V a dobou trvání 10 ns. Simulace byla zastavena v čase 1 μ s (Obr. 19). Pomocí FFT analýzy pak bylo stanoveno frekvenční spektrum a určeny dominantní frekvence oscilací. Rezonátor má dominantní frekvenci (1. harmonická frekvence 9,5 MHz), při které je vybuzen dominantní tloušťkoě střížný mód.



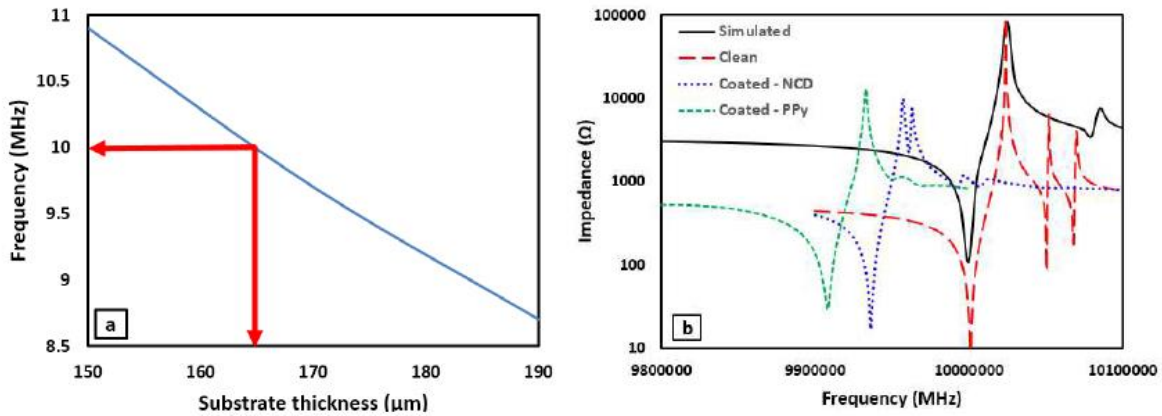
Obr. 19. Simulace přechodové odezvy; b) Vypočtené frekvenční spektrum [P10]

Piezoelektrická modální simulace byla provedena pro uzavřený obvod a rozpojený obvod. Okrajové podmínky – uzavřený obvod, sériová rezonance, elektrody na stejném potenciálu 0 V, uzemněny - rozpojený obvod, paralelní rezonance, první elektroda na 0V, druhá elektroda je nezapojena, plovoucí potenciál. Obr. 20 znázorňuje první 1. harmonický mód a vyšší harmonické nechtěné módy nad vlastní frekvencí. Závislost sériové rezonanční frekvence na tloušťce substrátu je znázorněna na obr. 3a. QCM s vlastní frekvencí 10 MHz odpovídá substrátu tloušťka 165 μm .



Obr. 20. Rezonance QCM: 1. harmonická (vlevo), vyšší, nechtěné módy (vpravo) [P10]

Piezoelektrická harmonická analýza byla provedena pro stanovení frekvenční závislosti impedance QCM rezonátoru a stanovení tak ustálenou odezvu na podněty harmonického charakteru (např. mechanické nebo elektrické napětí). Je to tedy ustálená odezva rezonátoru na harmonické buzení. Amplituda buzení byla 1 V a byla provedena analýza ve frekvenčním pásmu 9,8 MHz až 10,1 MHz s krokem 5 kHz. V simulaci byl zvažován pouze vliv tepelně-elastických ztrát, akustické tlumění nebo strukturální tlumění bylo zanedbáno. Simulovaná impedanční charakteristika je znázorněna na obr. 3b. Sériové i paralelní rezonanční frekvence je ve velmi dobré shodě s experimentem na vzorku bez vrstvy (čistý vzorek). U vzorků s tenkou selektivní vrstvou byl pozorován posun v rezonanční frekvenci (NCD-nanokrystalický diamant, PPy-PolyPyrrol), což je způsobeno přidáním hmoty, vrstvy (dáno adsorbovaným plynem) na elektrodu rezonátoru.



Obr. 21. a) Sériová rezonanční frekvence v závislosti na tloušťce substrátu; b) Porovnání impedančních charakteristik simulovaného modelu a skutečných vzorků [P10]

Pro simulaci účinku sorpce byly přijaty dvě techniky. První je parametrická změna tloušťky citlivé vrstvy, druhá je parametrická změna její hustoty. Bylo pozorováno, že rezonanční frekvence (sériová i paralelní) je ovlivněna pouze přidáním hmotnosti elektroda (změna tloušťky nebo hustoty vrstvy má stejný účinek). Níže uvedené analytické rovnice představují změnu rezonančních frekvencí simulovaného QCM režim vlivem přidané hmotnosti a byla odvozena ze simulovaných dat.

$$\Delta f_s = -1059,92 \cdot \Delta m \quad (\text{Hz, ng})$$

$$\Delta f_p = -1054,47 \cdot \Delta m \quad (\text{Hz, ng})$$

Výsledky simulací odpovídají Sauerbreyho rovnici.

$$\Delta f_{\text{Sauerbrey}} = -\frac{2 \cdot f_0 \cdot \Delta m}{A \cdot \sqrt{\mu_s \cdot \rho_s}}$$

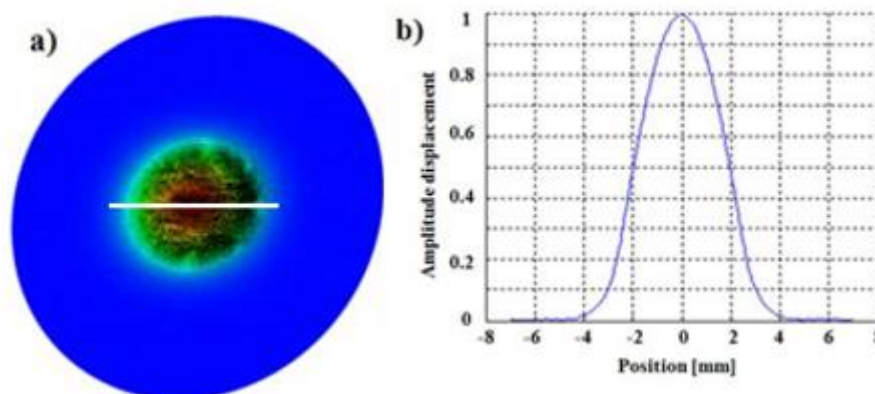
Po dosažení rezonanční frekvence $f_0 = 9.639 \text{ MHz}$, modul pružnosti ve smyku $\mu_s = 2,947 \cdot 10^{10} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, hustoty $\rho_s = 2\,648,38 \text{ kg.m}^{-3}$ a plochy elektrod $A = 19,635 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$, dostáváme pro simulovaný rezonátor:

$$\Delta f_{\text{Sauerbrey}} = -1071,29 \cdot \Delta m \quad (\text{Hz, ng})$$

4.1.6 Testovací struktura

Pro výrobu zařízení QCM byly použity oboustranně leštěné křemíkové krystalové destičky AT-cut ($35^\circ 15'$) s průměrem 14 mm a tloušťkou 170 μm . Dvě elektrody ve tvaru klíčové díry s průměry 5 mm byly nanášeny na obě strany vakuovým nanášením. Elektrody byly složeny z adhezivní vrstvy 30 nm Cr a 100 nm Au vrstvy. Plocha citlivá na hmotnost je umístěna ve střední části rezonátoru a pokrývá oblast, kde se obě elektrody překrývají (**Error! Reference source not found.** ukazuje výsledky 3D modální analýzy, křemenný substrát průměru 14 mm, tloušťky 170

μm a zlaté elektrody průměru 5 mm). Citlivost na hmotu není rovnoměrná a má maximum ve středu a klesá směrem k okrajům elektrod.



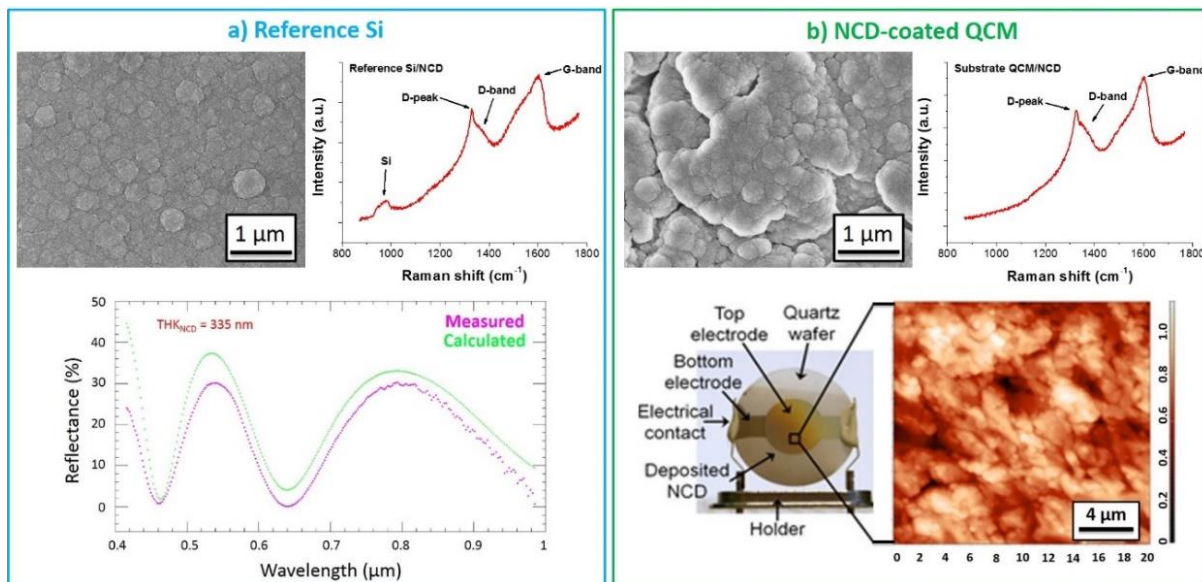
Obr. 22. 3D simulace a extrahovaný profil hodnot deformací. [P6],[P10]

4.1.7 Růst NCD

Před nanesením byly QCM substráty a 10 x 10 mm referenční substráty Si použité jako vyčištěny v acetonu a potom pokryty „seeding“ vrstvou – mícháním v ultrazvukové lázni v disperzi deionizované vody a diamantového prášku (NanoAmando, New Metals and Chemicals Corp. Ltd. , Kyobashi) po dobu 40 minut. Pro růst diamantu byl použit MW-LA-CVD proces [30]. Substráty QCM byly vertikálně umístěny ve speciálním grafitovém držáku pro dosažení růstu diamantu na obou stranách substrátů QCM v rámci jedné depozice. Parametry procesu byly: 5% CH_4 a 20% CO_2 s vodíkem, celkový tlak plynu 10 Pa, 2x pulzní mikrovlnný výkon 1,7 kW a doba depozice 36 hodin. QCM substráty jsou teplotně citlivé (může dojít ke ztrátě piezoelektrických vlastností), použili jsme růst diamantů o nízké teplotě, kde se teplota depozice během celého procesu udržovala pod 400 ° C. Více podrobností o přípravě QCM s vrstvou diamantu lze nalézt v [P9].

4.1.8 Charakterizace SEM, AFM a Ramanova spektroskopie

Diamantový charakter nanesených vrstev NCD byl zkoumán Ramanovým spektrometrem Renishaw InVia Reflex Raman s excitační vlnovou délkou 442 nm. Morfologie povrchu a velikost zrn NCD vrstvy bylo zkoumáno skenovací elektronovou mikroskopií (semi-in-lens FE SEM JEOL JSM7500F) a mikroskopií atomárních sil (NT-MDT Ntegra PNL). Tloušťka NCD vrstvy na referenčních substrátech Si a QCM byla vyhodnocena z interferenčních proužků v spektra refleksance měřených ve viditelné a blízké infračervené oblasti a komerčního softwaru pro modelování optických vlastností tenkých filmů (FilmWizard) Obr. 23.

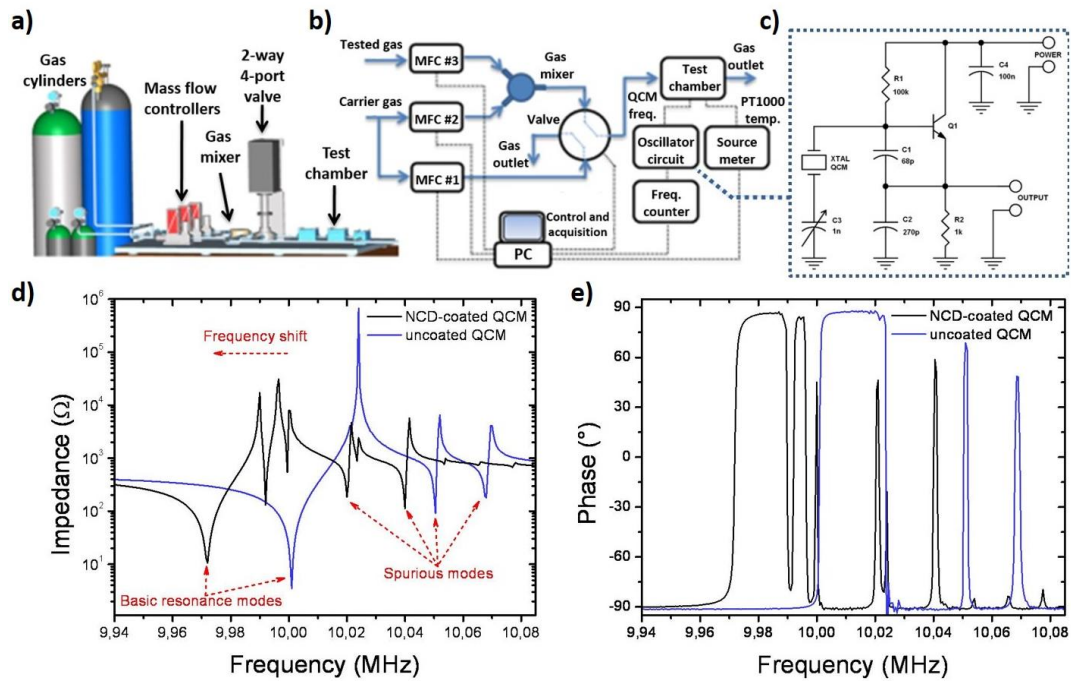


Obr. 23. Charakterizace NCD vrstvy: a) SEM obraz, Ramanovo spektrum a spektrum reflektance na Si substrátu a b) SEM obraz, Ramanovo spektrum a AFM sken ($20 \times 20 \mu\text{m}^2$) na QCM substrátu. [P6]

4.1.9 Elektrická charakterizace

QCM s NCD byly testovány pomocí charakterizační aparatury Obr. 24. Postup má dvě základní fáze; fáze čištění a detekce. Během první fáze (proplachování) protéká zkušební komorou čistý plynný dusík, aby se získala základní hodnota (baseline). Stabilní úroveň průtoku N_2 plynu byla řízena programovatelným regulátorem hmotnostního průtoku (MFC #1). Koncentrace plynu (NH_3 nebo CO_2) byla řízena poměrem průtoku NH_3 nebo CO_2 v N_2 na MFC #3 a čistém N_2 na MFC #2. Průtok plynu byl udržován na úrovni $100 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-1}$ ve fázi proplachování i detekce. Rezonanční frekvence senzorů QCM byla monitorována frekvenčním čítačem (Agilent 53181a), který byl připojen k PC pomocí aplikace Labview aplikace pro řízení, sběr a analýzu dat. Rezonanční charakteristiky měřených QCM zařízení byly zkoumány pomocí HP Network / Spectrum Analyzer (HP 4195A). Clappův oscilátor byl použit pro měření frekvence QCM (obr. 23c.). Tento obvod umožňuje oscilaci krystalu ve frekvenčním rozsahu od 1 MHz do 20 MHz. Posun rezonanční frekvence NCD QCM senzoru byl vyhodnocen jak z hlediska impedance, tak fáze (obr. 23d, e). Základní rezonanční frekvenční špička při 9,97 MHz, což znamená snížení frekvence asi o 30 kHz ve srovnání s čistým QCM. Impedance se zvýšila z 3 na 10Ω , proto depozice mírně tlumila kmitání a snížila Q. Kromě toho jsou u NCD QCM pozorovány rušivé rezonance v blízkosti rezonanční frekvence. Tyto rušivé rezonance mají nižší amplitudy a jsou

stále dostatečně daleko od hlavní rezonanční frekvence, takže neovlivňují činnost QCM senzoru.



Obr. 24. Charakterizační aparatura a) model, b) blokové schéma, c) obvod oscilátoru, d) impedanční a e) fázová charakteristika pro čistý a NCD QCM. [P6]

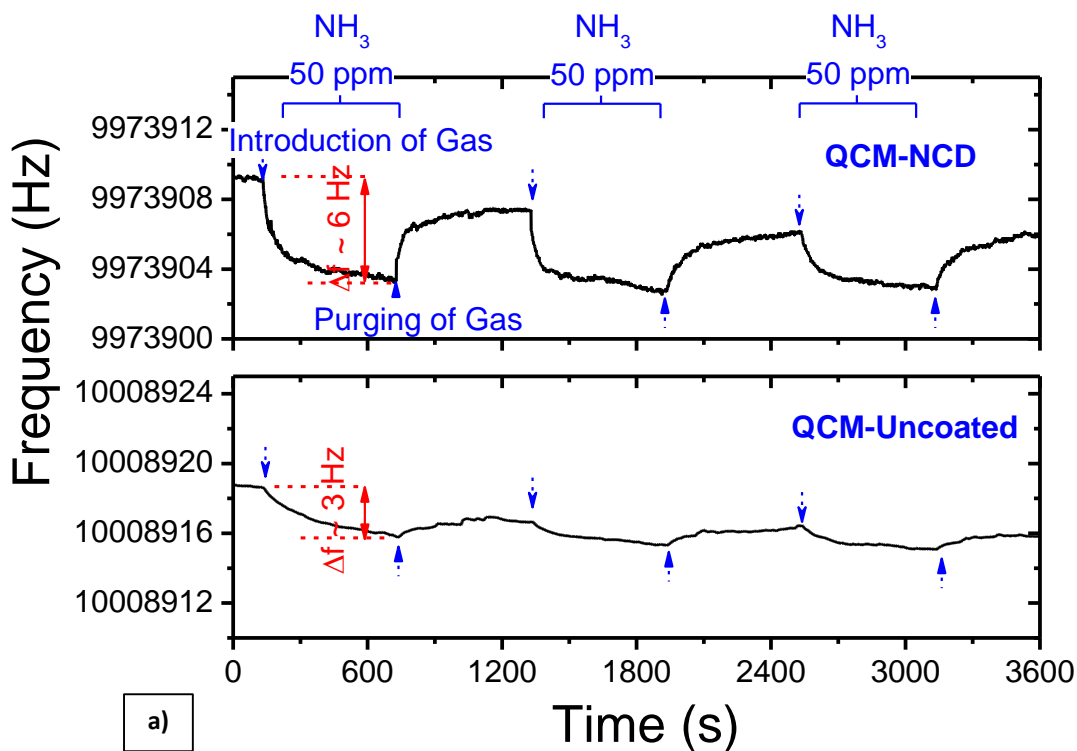
4.1.10 Výsledky a diskuze

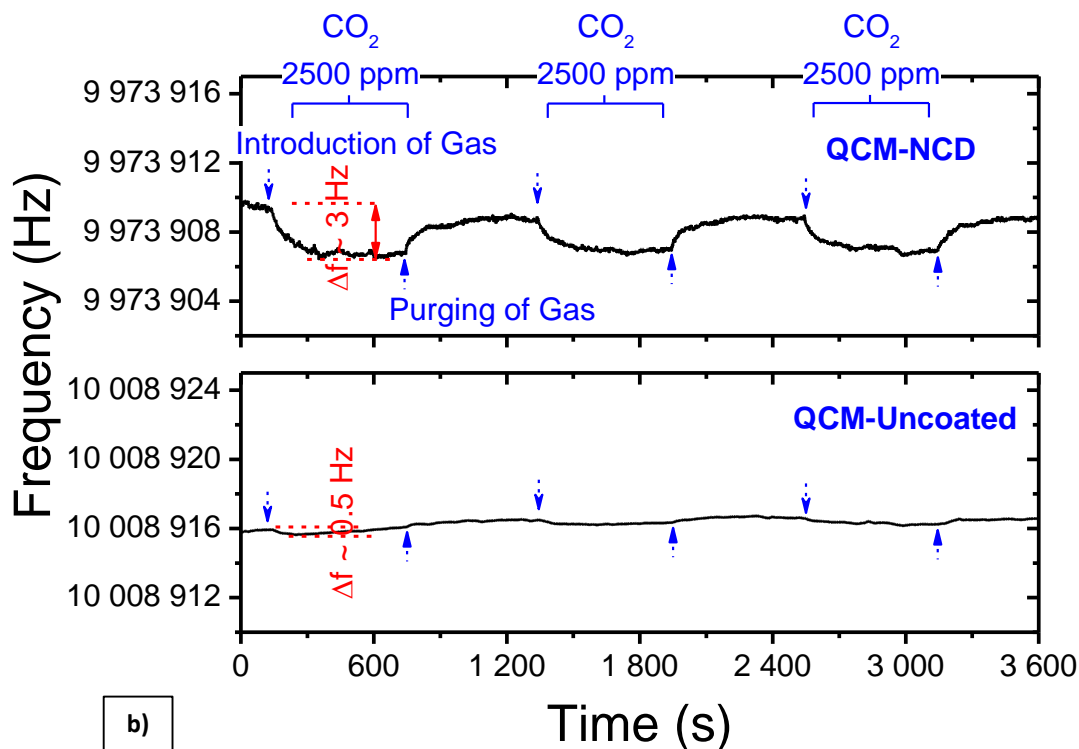
Charakterizace pomocí SEM a Ramanova spektra na referenčním substrátu Si a QCM substrátu jsou znázorněny na Obr. 24. SEM snímky jasně ukazují, že povrchová morfologie NCD vrstev se liší podle použitého substrátu. Diamantová zrna mají stejnou velikost (~ 10 nm), na elektrodě QCM byla pozorována tvorba shluků, tj. vyšší hrubost. Dále je patrné, že morfologie diamantových vrstev také dobře souhlasí s prezentovanými Ramanovými spektry. V obou Ramanových spektrech existují tři charakteristické rysy: řára na vlnočtu na $1\,332\text{ cm}^{-1}$ je dobře známá jako diamantový peak a souvisí s sp^3 vazbami, D-pás na $1\,360\text{ cm}^{-1}$ se vztahuje ke grafitu a nakonec G-pás na $1\,620\text{ cm}^{-1}$ [40]. Je také peak na 950 cm^{-1} v Ramanově spektru měřený na referenčním vzorku Si, který odpovídá substrátu Si. Tloušťka NCD vrstvy byla vyhodnocena jako 270 nm ve středu QCM substrátu (Au elektroda - aktivní oblast) a asi 335 nm na Si substrátu. Protože rychlost růstu diamantu zejména na vertikálně umístěných substrátech není homogenní, jsou tyto hodnoty zprůměrovány. Podrobnou studii o homogenitě růstu diamantu MW-LA-CVD na vertikálně umístěných substrátech lze nalézt jinde [41].

Obr. 25 ukazuje změny první harmonické frekvence QCM senzorů (čistý vs. NCD) při 3x opakované opakované expozici 50 ppm NH₃ a 2 500 ppm CO₂. Tyto dva testy byly provedeny za stejných podmínek, aby se prokázala citlivost a reprodukovatelnost senzorů. V obou případech, expozice NH₃ a CO₂, NCD QCM má přibližně třikrát vyšší citlivost a vyšší opakovatelnost ve srovnání s čistým QCM.

Je také vidět, že v obou případech mají senzory při expozici mírně vyšší posun frekvence. Frekvence se snížila v důsledku adsorpce NH₃ a CO₂ na povrch aktivní oblasti QCM a tím tedy v důsledku zatížení hmotou. Frekvence krystalu se vrací zpět na svou počáteční hodnotu tím, že se komorou proplachuje dusík a pozorujeme téměř úplnou desorpci obou plynů z povrchu elektrody. Bylo také zjištěno, že hlavně desorpční proces amoniaku je mnohem pomalejší než jeho adsorpce. Navzdory této skutečnosti oba typy senzorů ukazují reprodukovatelný charakter.

Stejný experiment byl proveden při konstantní relativní vlhkosti 45% (Obr. 26). Ve všech případech bylo pozorováno výrazné zvýšení citlivosti senzoru. Toto chování by mohlo souviset s molekulami H₂O v nosném plynu (vlhkost), tyto molekuly se také adsorbují na povrchu (zejména na povrchu NCD) při pokojové teplotě.

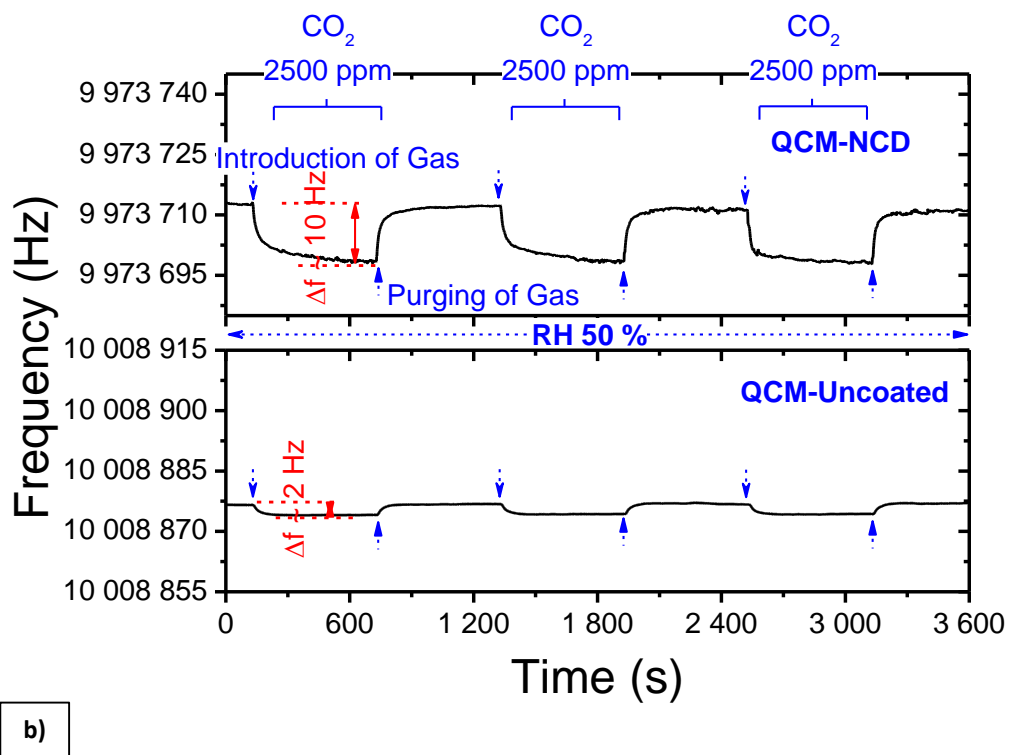
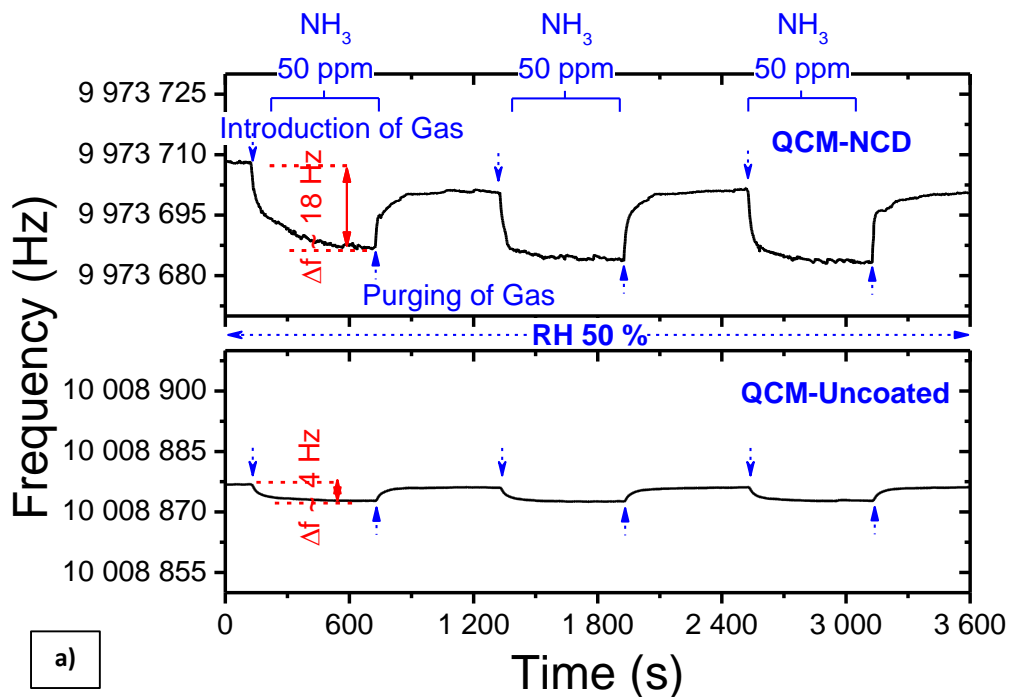




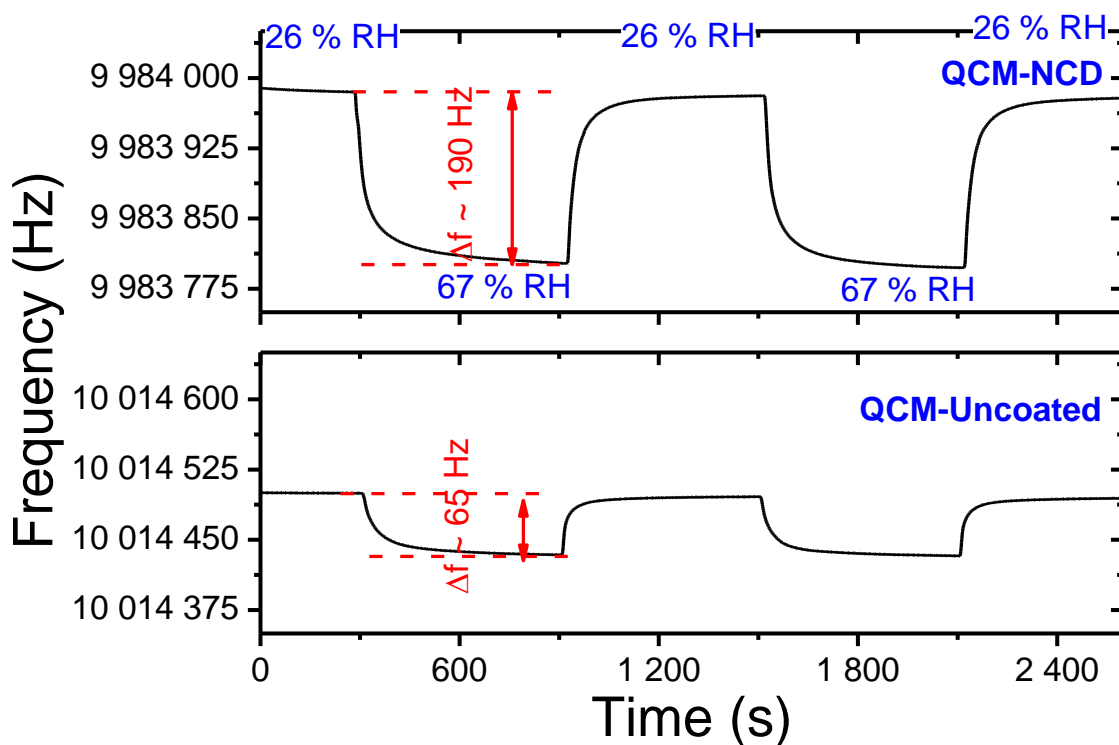
Obr. 25. Změny rezonační frekvence QCM senzorů při expozici 50 ppm NH₃ (a) and 2500 ppm CO₂ (B) pro čistý a NCD QCM. Relativní vlhkost 0 %. [P6]

Pokud je senzor s adsorbovanými molekulami vody vystaven amoniaku, může dojít k povrchové reakci NH₃ s H₂O [42]. Produktem povrchové reakce je hydroxid amonný (NH₄OH). Tento produkt má přirozeně těkavý charakter a jeho vysoká těkavost také napomáhá procesu desorpce, tj. regeneraci senzoru při proplachu dusíkem. Posund frekvence NCD QCM na CO₂ (2500 ppm) byl asi 12 Hz. Tato hodnota je asi 17krát vyšší než posund frekvence prezentovaný Quy [42] pro QCM s vrstvou ZnO nanotyčinek a měřené při vyšší koncentraci CO₂ (20 000 ppm)..

Obr. 27 ukazuje odezvu čistého QCM a NCD QCM senzorů na změny relativní vlhkosti z 26 na 67 %. Je vidět, že oba senzory (čistý a NCD QCM) jsou mimořádně citlivé na vlhkost a změny v rezonanční frekvence jsou přibližně 20krát a 60krát vyšší než u plynů NH₃ a CO₂. V práci Muraoka [43], kde byla použita QCM s akrylonitril-styren, bylo pozorováno podobné chování.



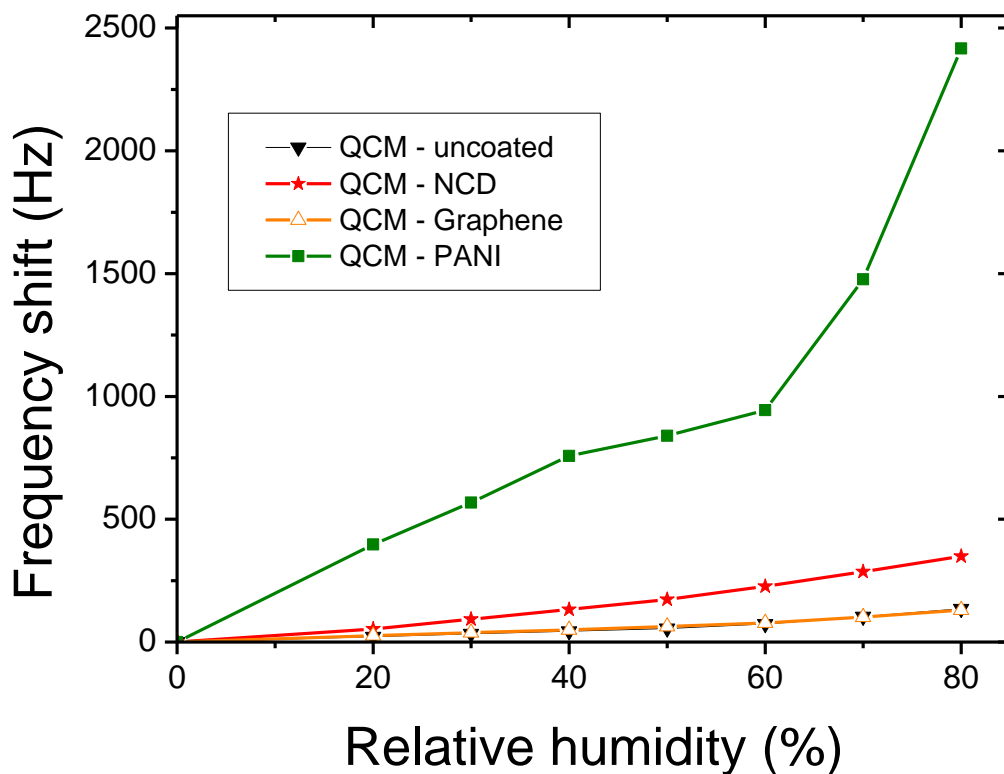
Obr. 26. Změny rezonační frekvence QCM senzorů při expozici 50 ppm NH_3 (a) and 2500 ppm CO_2 (B) pro čistý a NCD QCM. Relativní vlhkost 45 %. [P6]



Obr. 27. Odezva na změny relativní vlhkosti – z 26 na 67 % pro a) čistý QCM a b) NCDQCM. [P6]

Závislost změny rezonanční frekvence na změně hmotnosti u QCM rezonátoru potvrzuje Sauerbreyho rovnice [44].

Adsorpce molekul plynu na povrch citlivé vrstvy rezonátorové elektrody způsobuje změnu hmotnosti, která přímo ovlivňuje posun rezonanční frekvence. Jinými slovy, velikost tohoto posunu silně závisí na schopnosti citlivé vrstvy adsorbovat určité molekuly. Povrch diamantu je složen z nanokrystalů, takže díky své morfologii má větší plochu k adsorpci více molekul plynu ve srovnání s elektrodou z čistého zlata. Navíc má diamant (ve srovnání s čistým zlatem) také vyšší afinitu k testovaným plynům. Dobrá selektivita na NH_3 (ve srovnání s CO_2) lze pozorovat z naměřených průběhů. To je dáno polární molekulou NH_3 , zatímco symetrická molekula CO_2 je nepolární. Nejvyšší posun ve frekvenci byl pozorován u amoniaku ve vlhkém vzduchu. Důvodem je skutečnost, že obě molekuly H_2O a NH_3 jsou polární. Výsledkem je vyšší adsorpce molekul na povrchu diamantu a vyšší posun frekvence ve srovnání s detekcí amoniaku v suchém vzduchu.

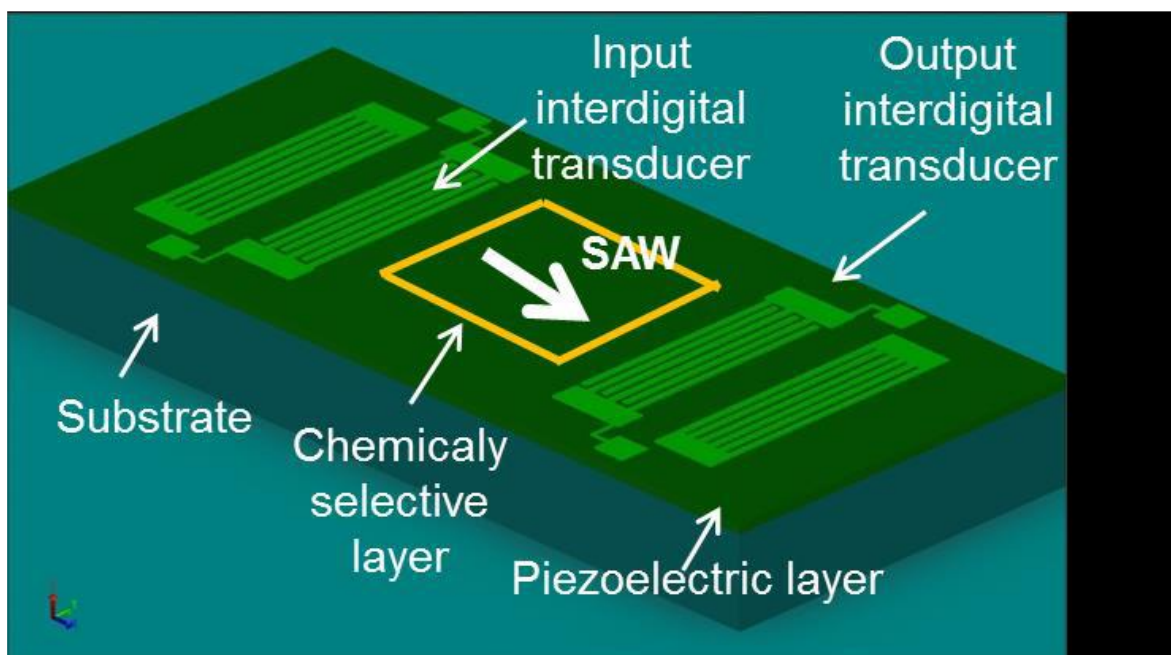


Obr. 28. Srovnání dalších vrstev QCM.

QCM pokrytá NCD poskytuje dobrou odezvu, rozumnou selektivitou, opakovatelnost. Další výhodou je jednoduché provedení a nízká cena. Kromě toho v kombinaci s nanokrystalickým diamantem, který lze snadno funkcionalizovat a použít jako funkční vrstvu, bude takové zařízení vhodné pro biosenzorické aplikace nebo detekci bakterií[45], [46]. Srovnání s dalšími vrstvami je na Obr. 28. NCD QCM má lineární závislost.

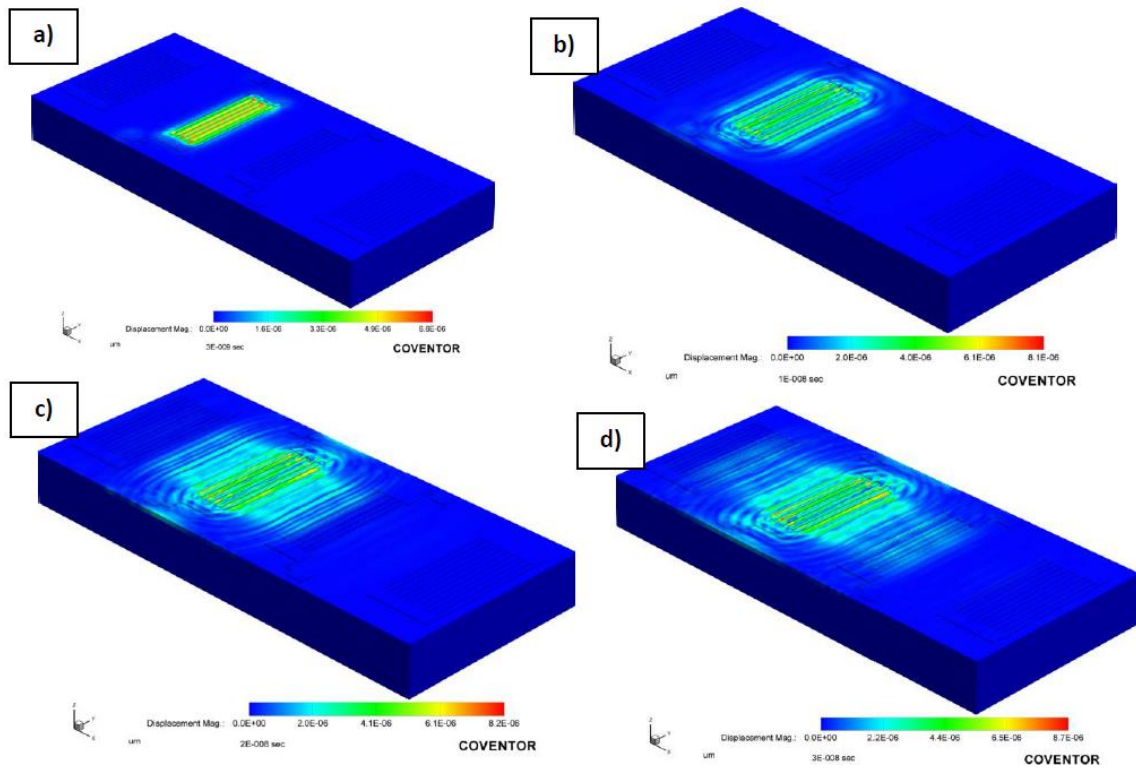
4.2 SAW senzor

Byly provedeny simulace senzorů s povrchovou akustickou vlnou. Zařízení povrchové akustické vlny (SAW) jsou mikroelektromechanické systémy (MEMS) a jak název napovídá, tyto vlny se pohybují velmi blízko k povrchu piezoelektrického substrátu (do vzdálenosti jedné vlnové délky od povrchu substrátu). SAW využívá Rayleighovy vlny, pojmenované po lordu Rayleighovi, který v roce 1885 studoval a správně analyticky popsal šíření vln zemětřesení na zemském povrchu. Mechanická vlna je generována, když je střídavý elektrický signál aplikován na interdigitovaný převodník (IDT), který je umístěn na vrcholu piezoelektrické vrstvy nebo substrátu. Tato mechanická vlna se šíří skrz nebo na povrchu materiálu a může být dále převedena zpět na elektrický signál pomocí jiného IDT umístěného v cestě šíření vlny, viz Obr. 29.



Obr. 29. Typická struktura SAW senzoru [P13]

Jakékoli změny mezi těmito dvěma IDT způsobí útlumu a zpoždění v šíření vln a pak mohou být korelovány s odpovídajícím chemickým prvkem vázaným se selektivní vrstvou. Základní myšlenka zařízení SAW pro snímací aplikace, jako je detekování fyzikálních, chemických a biochemických veličin.



Obr. 30. Simulace šíření vlnění 1ns a), 10 ns b), 20 ns c) a 30 ns d). [P13]

Pro SAW senzory byly provedeny simulace šíření vlnění Obr. 30. Realné sensor se však nepodařilo vyrobit, od dalších experimentů a simulací se tak upustilo.

4.3 Dílčí závěr

V souladu s cílem 1 bylo dosaženo nové poznatky o rezonančních senzorech s vrstvou nanokrystalického diamantu. Díky spolupráci s Fyzikálním ústavem byl realizován QCM senzor s vrstvou NCD, který byl následně provedena detailní charakterizace a analýza dosažených výsledků. Byla provedena i analýza s využitím simulací metodou konečných prvků. Podloženo vlastními publikacemi [P5], [P6], [P9], [P10], [P12], [P13] a [P14].

Kapitola 5

Vodivostní senzory

5.1 Chemorezistivní plynové senzory s aktivní vrstvou NCD-H

V této kapitole je popsán senzor s vrstvou nanokrystalického diamantu s vodíkovou terminací a vliv UV záření na jeho vlastnosti.

5.1.1 Selektivní depozice nanočástic diamantu

Pro výrobu chemorezistivní senzoru byla použita interdigitální sensorová platforma následujících parametrů: substrát křemenné sklo, 16 párů interdigitálně uspořádaných elektrod Cr/Au, mezera mezi elektrodami 100 μm , celková aktivní plocha 36 mm^2 , struktura vyrobena pomocí UV fotolitografie a lift-off procesu. Před vlastní depozicí nanočástic diamantu byla sensorová platforma v několika krocích vyčištěna:

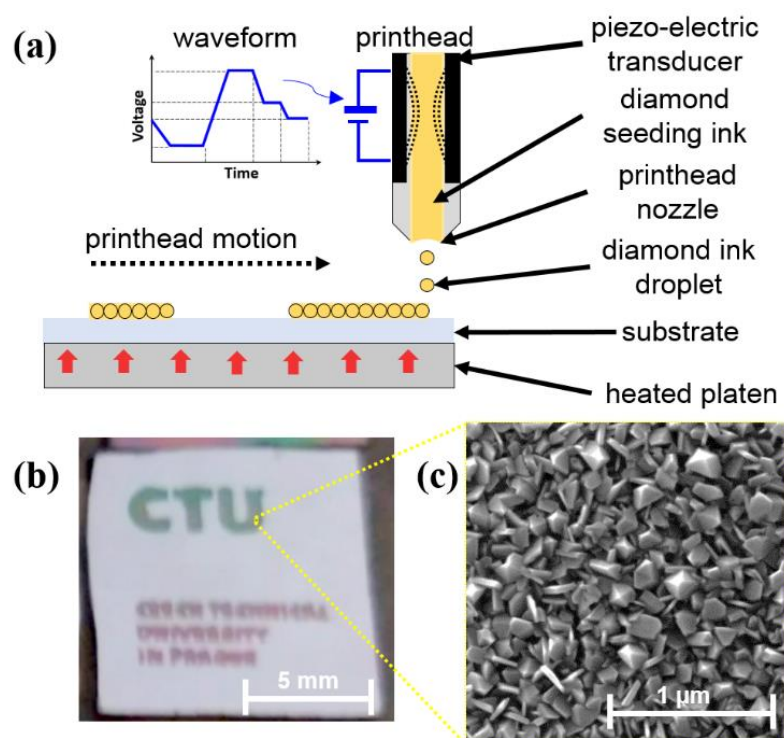
- 10 min ultrazvuková lázeň teploty 55 °C, 1% roztoku detergentu Hellmanex III a deionizované vody
- Oplach horkou deionizovanou vodou
- 10 min ultrazvuková lázeň teploty 55 °C, isopropylalkohol čistoty HPLC
- Oplach horkou deionizovanou vodou
- Ofuk dusíkem
- UV ozonová čistička po dobu 15 minut

Uvedeným procesem čištění bylo dosaženo optimálních parametrů pro inkjet tisk požadovaného motivu. Jako klíčové se ukázalo UV ozonové čištění, které zvyšuje povrchovou energii substrátu (povrchová energie byla stanovena nepřímou metodou, naměřením kontaktního úhlu 5 ° pro inkoust s diamantovými nanočásticemi). Inkoust tak dobře smáčí ošetřený povrch (povrch substrátu je lyofilní).

Selektivní depozice nanodiamantu byla realizována na materiálové inkjet tiskárně Fujifilm Dimatix DMP 2831. Při tisku byl použit inkoust připravený z diamantového prášku (NanoAmando, NanoCarbon Research Institute Ltd, nanočástice velikosti 4 nm až 6 nm) a etylenglykolu (Sigma-Aldrich, 324558) v koncentraci 400 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Základní parametry tisku jsou uvedeny v Tab. 4 a schematické znázornění inkjet tiskového procesu je na Obr. 31.

Tab. 4 Parametry tisku inkoustu s nanočásticemi diamantu

Rozlišení tisku	1016 dpi
Rozestup kapek	25 μm
Tisková kazeta	DMC-11610 (kapka 10 pl, průměr trysky 21 μm)
Vzdálenost „substrát a tisková hlava“	500 μm
Počet vrstev	2
Frekvence tisku	2 kHz
Rychlost kapky	10 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Teplota cartridge	35 $^{\circ}\text{C}$
Teplota substrátu	50 $^{\circ}\text{C}$

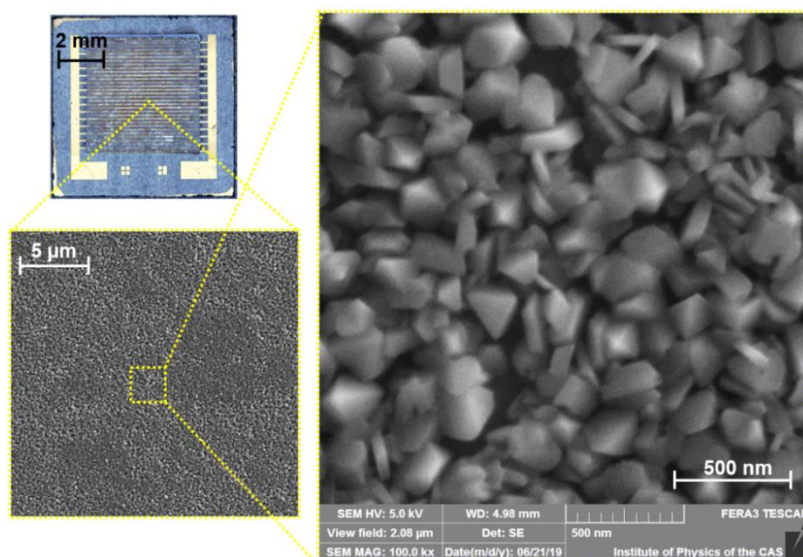
**Obr. 31.** Proces inkjet tisku [P1]

5.1.2 CVD růst

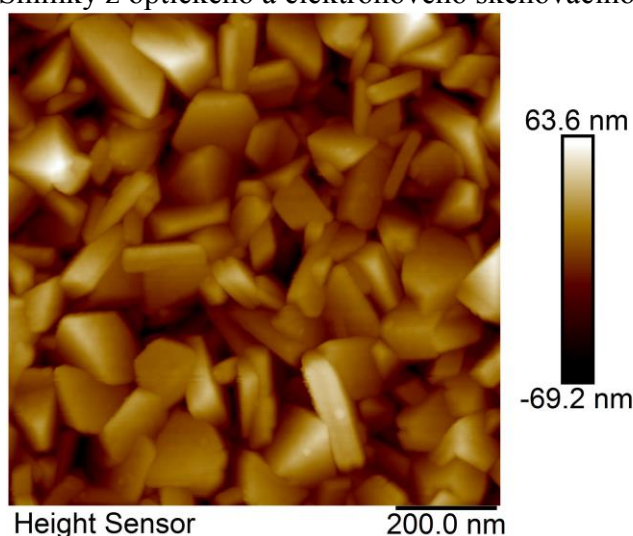
Selektivně deponovaná vrstva nanočástic diamantu sloužila jako nukleační vrstva pro následný růst nanokrystalického diamantu (NCD) metodou chemické depozice z plynné fáze podpořené mikrovlnným plazmatem (MW-LA-PECVD)[47]. Tato metoda dosahuje vysoké koncentrace atomárního vodíku i při nízkých hustotách výkonu (dáno kombinací nízkého tlaku, nízké energie elektronů s vysokou hustotou plazmatu), což umožňuje růst s dobrou homogenitou na velkých plochách a za nízkých teplot (<400 $^{\circ}\text{C}$)[48]. Vodíkové terminace povrchu diamantu bylo dosaženo tak, že povrch na konci růstu byl po dobu 15 minut vystaven působení vodíkové plazmy (tj. zastaven průtok CH_4 a CO_2 a nastaven průtok H_2 na 15 minut). Parametry růstu: výkon zdroje 2 x 3 kW, koncentrace CH_4 5%, koncentrace CO_2 3 %, koncentrace H_2 92 %, procesní tlak 25 Pa, teplota substrátu 470 $^{\circ}\text{C}$ a doba růstu 7 h.

5.1.3 Charakterizace SEM, AFM a Ramanova spektroskopie

Povrchová morfologie narostlé vrstvy nanokrystalického diamantu byla zkoumána pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM, Tescan FERA3) a mikroskopu atomárních sil (AFM, Bruker Dimension ICON), jak ukazují obrázky Obr. 32 a Obr. 33. Vrstva je homogenní, skládá se ze zrn o velikosti od 40 do 250 nm bez preferenční krystalografické orientace, tloušťka vrstvy přibližně 130 nm a vypočítaná střední kvadratická odchylka (RMS, tj. Root Mean Square) nerovností udávající drsnost povrchu R_{RMS} byla 17 nm.



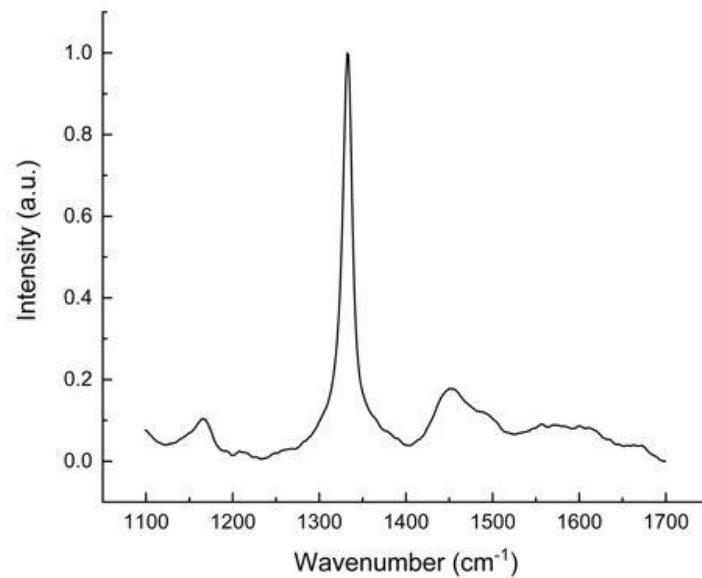
Obr. 32. Snímky z optického a elektronového skenovacího mikroskopu[P1]



Obr. 33. AFM sken NCD-H aktivní vrstvy

Připravená vrstva byla charakterizována pomocí Ramanovy spektroskopie, aby se potvrdilo složení a čistota. Ramanovo spektrum vrstvy nanokrystalického diamantu na referenčním křemíkovém substrátu je zobrazeno na Obr. 34 s dominantní čarou na vlnočtu 1332 cm^{-1} , která potvrzuje diamantový charakter vrstvy. Další méně výrazná pásma v oblasti kolem 1150 cm^{-1} jsou identifikovány jako nediamantové složky a 1450 cm^{-1} odpovídá trans-poly-acetyleny [49].

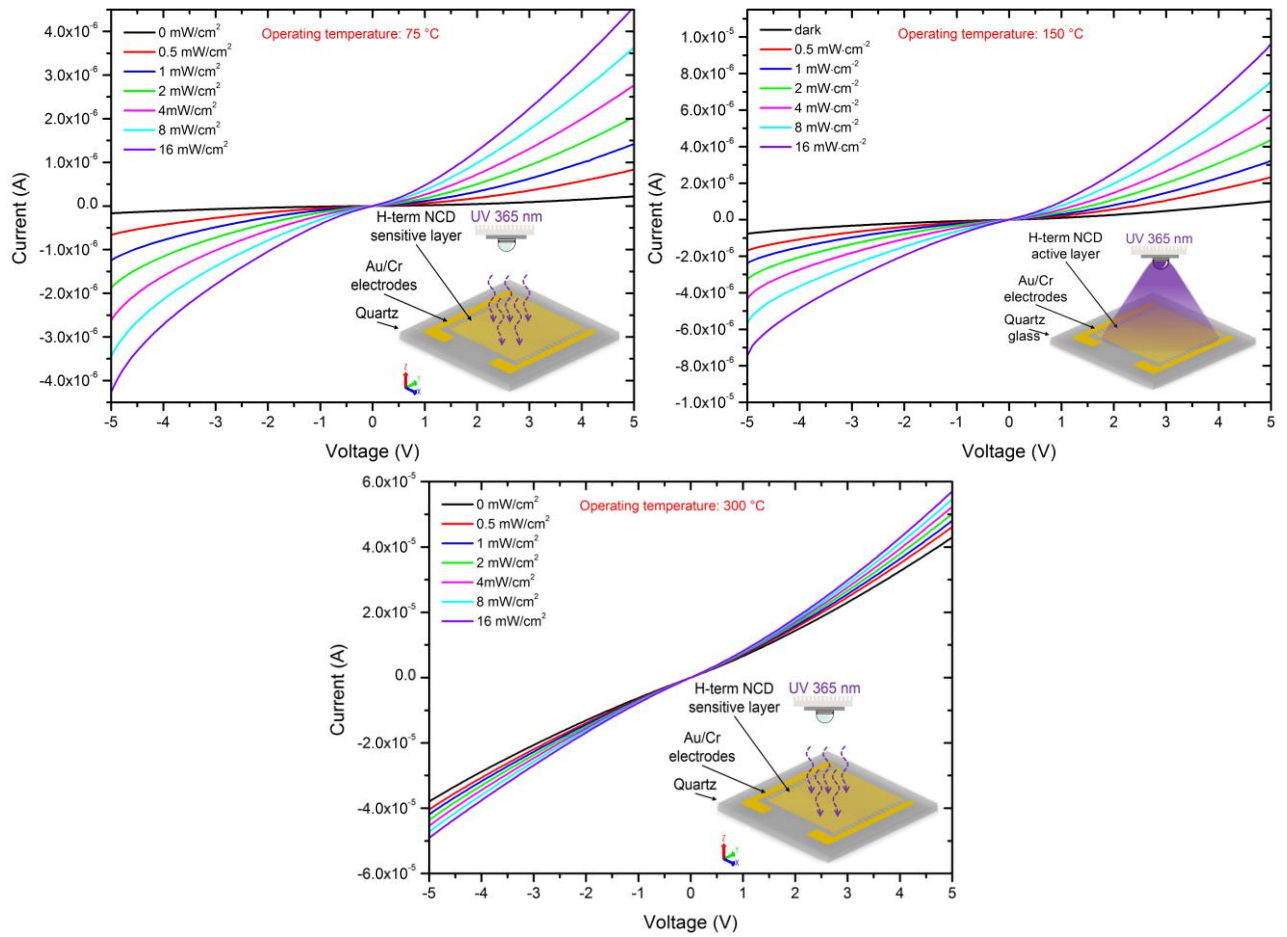
Ramanovo spektrum bylo měřeno při pokojové teplotě, přístrojem Renishaw InVia, laserem o vlnové délce 488 nm a výkonu 6 mW.



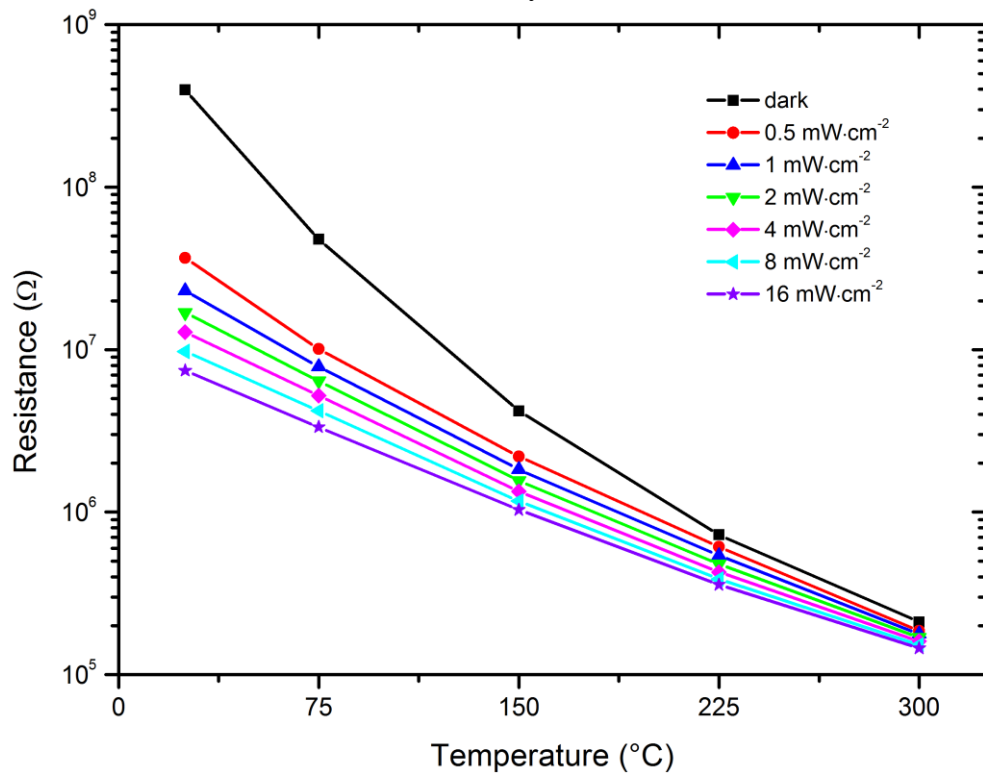
Obr. 34. Ramanovo spektrum NCD vrstvy s dominantní čarou při 1332 cm^{-1} a méně výraznými pásmy nediamantové složky[P1]

5.1.4 Měření voltampérových charakteristik

Pro zjištění základních parametrů realizovaného senzoru byly změřeny voltampérové charakteriky za tmy a při různých intenzitách UV záření vlnové délky 365 nm. Intenzita UV záření byla nastavena proudem výkonové UV-LED a kalibrována měřičem optického výkonu (ThorLabs, PM100USB) a křemíkovým detektorem (ThorLabs, S130VC). Voltampérové charakteristiky jsou zobrazeny na Obr. 35. Měření bylo prováděno při teplotách 75 °C, 150 °C a 300 °C. Je zřejmé, že charakteristiky vykazují nelineární charakter a s intenzitou UV záření roste proud strukturou. To naznačuje vytvoření Schotkyho bariéry na rozhraní elektroda-diamant[50]. Obr. 36 ukazuje teplotní závislost NCD senzoru pro různé teploty a UV intenzity. Odpor diamantové vrstvy se významně snižuje se zvyšující se intenzitou UV osvětlení od $0,5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ do $16\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ při pokojové teplotě a se zvyšující se teplotou vykazuje NCD vrstva menší citlivost na změny UV ozáření.



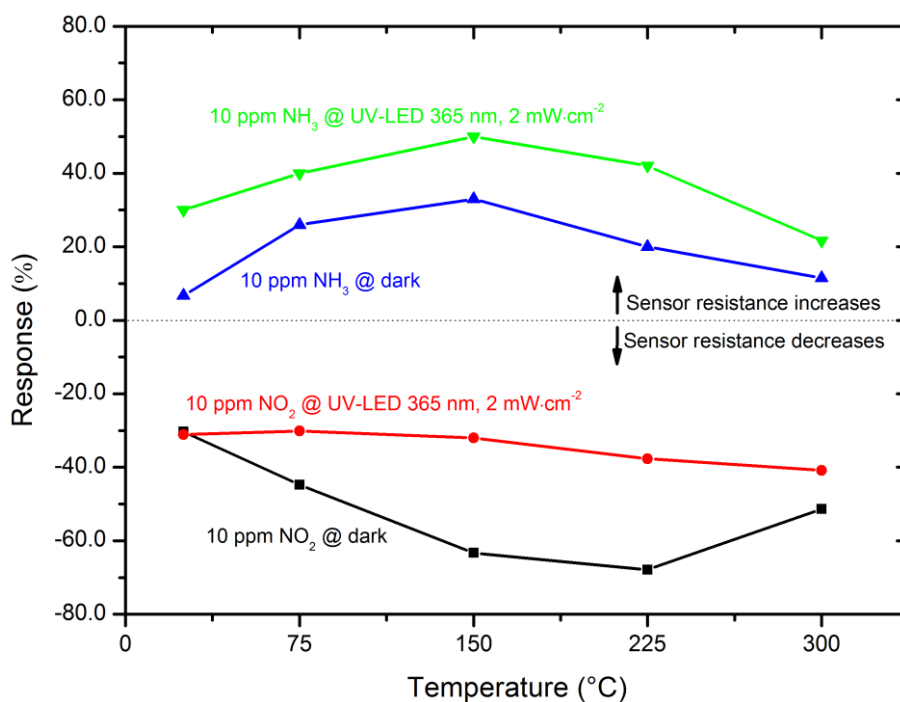
Obr. 35. Voltampérové charakteristiky senzoru s vrstvou NCD pro teploty 75 °C, 150 °C a 300 °C a různé intenzity UV-LED 365 nm[P1]



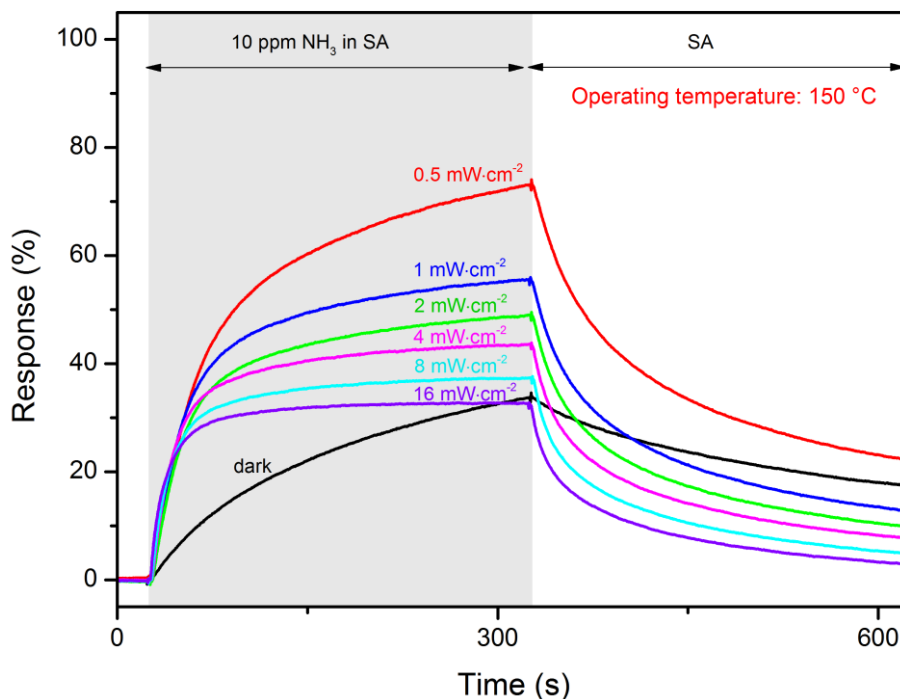
Obr. 36. Teplotní závislost odporu NCD senzoru pro intenzity UV záření od 0 do $16 \text{ m} \cdot \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ [P1]

5.1.5 Charakterizace citlivosti aktivní vrstvy na plyny

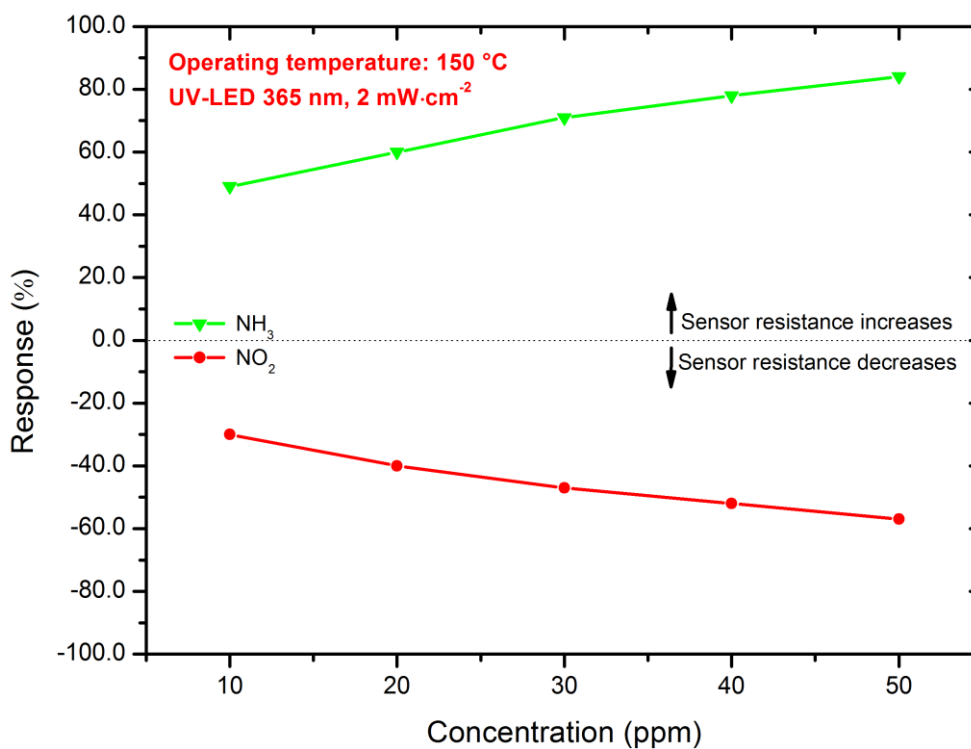
Odezva senzoru byla vypočtena jako relativní změna odporu, $(\Delta R / R_0) \cdot 100 = (R_g - R_0) \cdot 100 / R_0$, kde R_g je odpor senzoru v přítomnosti specifického plynu a R_0 je odpor senzoru v přítomnosti referenčního plynu (syntetický vzduch). NCD Senzor byl testován na NH_3 (až do koncentrace 50 ppm) a NO_2 (až do koncentrace 50 ppm) při různých teplotách. Pro nalezení optimální pracovní teploty, při které lze pozorovat nejvyšší citlivost, rychlou odezvu a zotavení, byl senzor charakterizován při pěti různých pracovních teplotách, konkrétně pokojové teplotě, $75 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $225 \text{ }^\circ\text{C}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Maximální odezva a krátká doba zotavení NCD senzoru byla nalezena za tmy při teplotě $150 \text{ }^\circ\text{C}$, napětí 1 V a koncentraci 10 ppm NH_3 (Obr. 37). Teplota $150 \text{ }^\circ\text{C}$ byla tedy zvolena pro další charakterizaci. Dále byl zkoumán vliv intenzity UV záření v rozmezí od $0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ do $16 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ parametry senzoru (Obr. 38). Na základě těchto výsledků byla pro další testy zvolena intenzita záření UV-LED $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ jako kompromis mezi velikostí odezvy, dobou zotavení a výkonem osvětlení UV-LED. Obr. 39 porovnává odezvy senzoru při zvolené intenzitě UV záření a pro různé koncentrace plynů NH_3 a NO_2 . Takto byla zjištěna téměř lineární závislost odezvy senzoru pro plyny NH_3 a NO_2 koncentrace v rozmezí od 10 ppm do 50 ppm . Maximální pozorovaná odezva senzoru pro nejvyšší koncentraci plynu 50 ppm byla 84% pro NH_3 a -57% pro NO_2 .



Obr. 37. Teplotní závislost odezvy senzoru na NO_2 a NH_3 [P1]



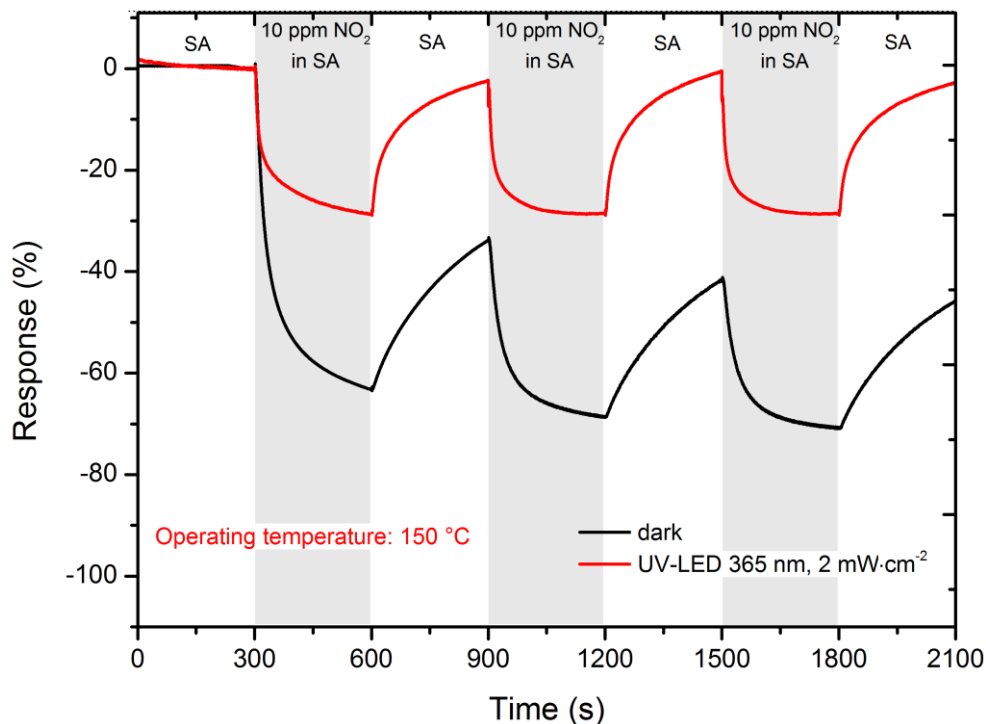
Obr. 38. Relativní změna hodnoty odporu senzoru na 10ppm NH₃ pro intenzity UV záření od 0 do 16 mW·cm⁻²[P1]



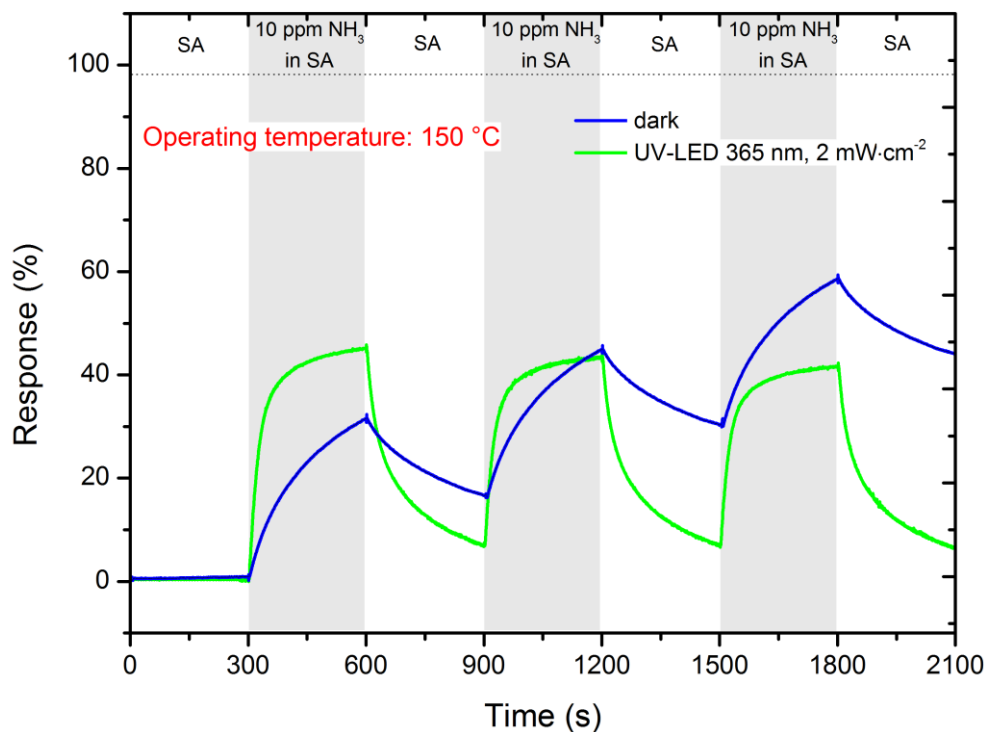
Obr. 39. Závislost odezvy senzoru na koncentraci NO₂ a NH₃[P1]

Relativní změny hodnot odporu senzoru na NO₂ a NH₃ jsou zobrazeny na Obr. 40 a Obr. 41. Jedná se vždy o tři cykly (5 min detekce plynu, 5 min čištění, konstatní průtok 100 ml·s⁻¹) u každého plynu a koncentraci 10 ppm. Expozice senzoru 10 ppm NO₂ vedla ke snížení odporu z

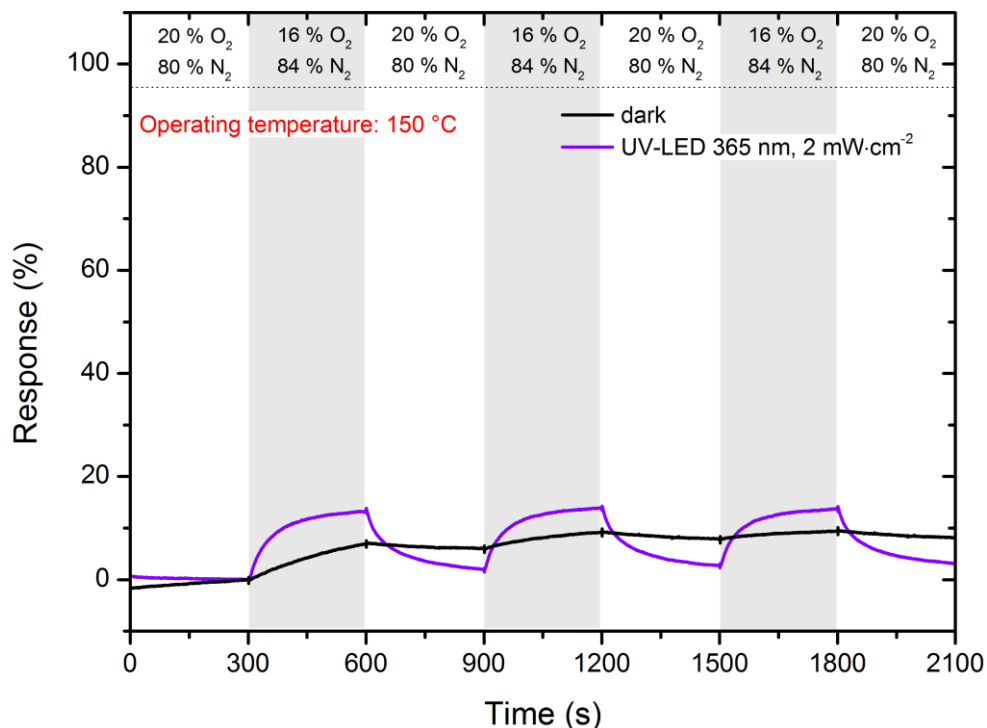
4,33 M Ω na 1,59 M Ω za tmy a z 1,49 M Ω na 1,05 M Ω při UV záření. Tyto hodnoty odporu za tmy a při UV záření odpovídají relativní změně -63%, respektive -29% (jak je znázorněno na Obr. 40). Je zřejmé, že vrstva NCD za tmy má vyšší citlivost na NO₂, ale s neúplnou reverzibilitou.



Obr. 40. Relativní změna hodnoty odporu senzoru na 10 ppm NO₂ při 150 °C za tmy a UV záření[P1]



Obr. 41. Relativní změna hodnoty odporu na 10 ppm NH₃ při 150 °C za tmy a při UV záření[P1]



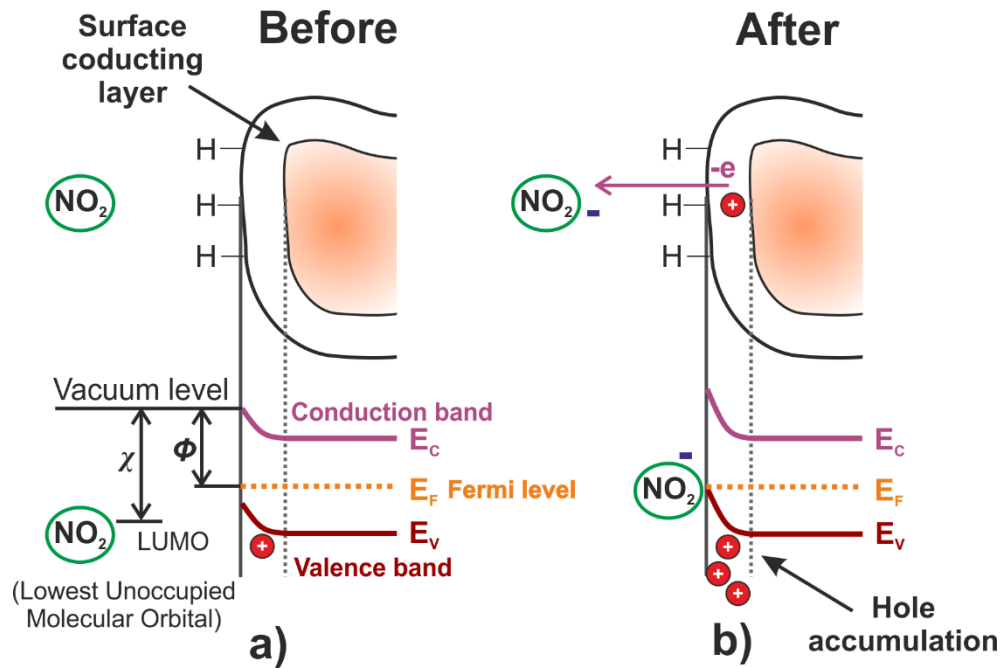
Obr. 42. Relativní změna hodnoty odporu senzoru na změnu koncentrace O₂ při 150 °C za tmy a při UV záření[P1]

Na rozdíl od oxidačního plynu NO₂ má NH₃ charakter redukčního plynu. Odpor NCD senzoru vzrostl z 4,31 MΩ na 5,66 MΩ za tmy a z 1,48 MΩ na 2,16 MΩ při UV záření poté, co byl vystaven 10 ppm NH₃. Hodnoty odporu za tmy a při UV záření odpovídají relativní změně 32%, respektive 46% (Obr. 41). V případě UV záření je odezva senzoru na NH₃ vyšší a vykazuje téměř reverzibilní charakter.

Odezva NCD senzoru na změnu koncentrace O₂ (ze standardních 20% na 16% v suchém vzduchu) je znázorněna na Obr. 42. Změna v odezvě senzoru je opakovatelná pouze pod UV zářením.

5.1.6. *Mechanismus detekce plynů*

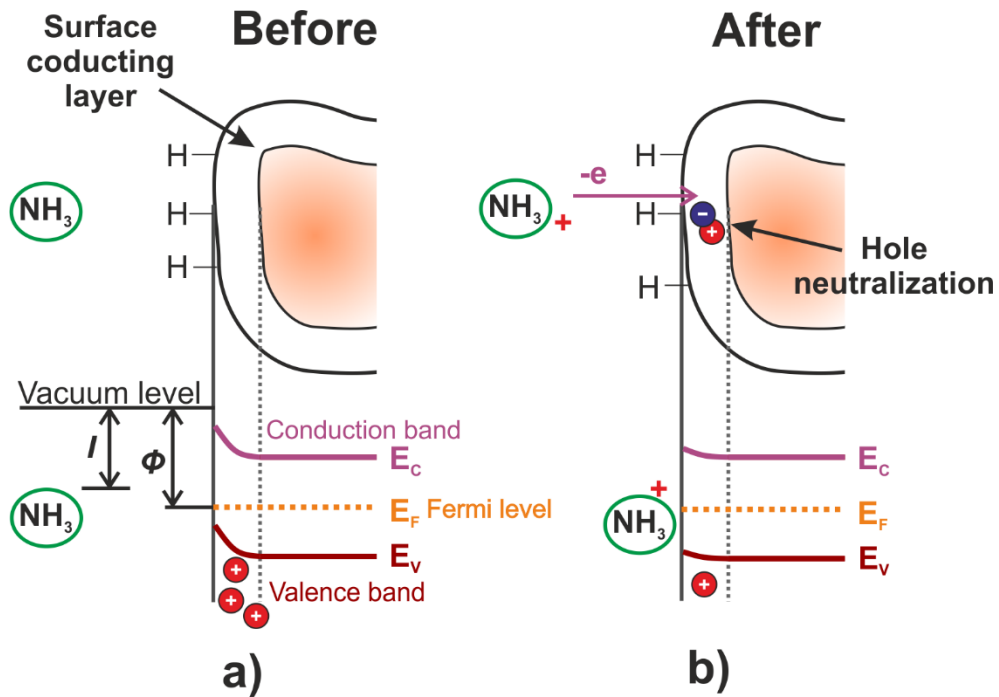
Odpor vodíkem terminovaného diamantu se mění v důsledku tvorby děr v povrchové oblasti [51]. Pokles relativní hodnoty odporu v důsledku reakce na 10 ppm NO₂ při 150 °C je znázorněno na Obr. 40. Tuto reakci lze vysvětlit tvorbou děr v důsledku adsorpce oxidujících molekul plynu NO₂ [52]. To vede ke zvýšení děrové vodivosti. Obr. 43 schématicky znázorňuje proces tvorby děr v povrchové vodivé vrstvě v důsledku adsorpce molekul plynu. Předpokládá se, že afinita χ plynu NO₂ je větší než výstupní práce Φ vodíkem zakončeného diamantu ($\chi > \Phi$). Adsorpce plynu NO₂ na vodíkem zakončeném povrchu způsobuje tvorbu děr ve valenčním pásmu a dalšímu ohybu směrem nahoru [53].



Obr. 43. Proces generace děr na povrchu vodíkem zakončeného diamantu při přítomnosti NO₂: (a) před adsorpcí, (b) po adsorpcí. [P1]

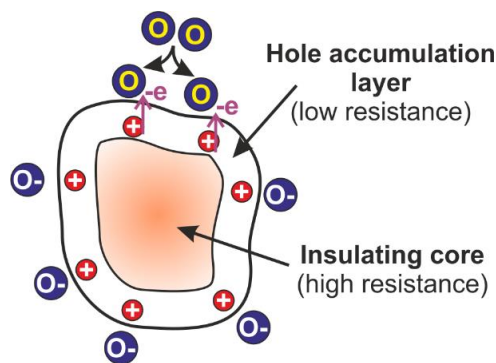
Obr. 41 ukazuje růst relativní hodnoty odporu při expozici 10 ppm NH₃ při 150 °C. V případě adsorpce redukujícího plynu NH₃ je ionizační potenciál I plynu NH₃ menší než výstupní práce vodíkem zakončeného diamantu ($I < \Phi$). Elektrony z plynu NH₃ jsou přenášeny do valenčního pásma vrstvy diamantu (Obr. 44) a způsobují snížení koncentrace děr v povrchové vodivé vrstvě, proto se odpor zvyšuje [52].

Pokles relativní hodnoty odporu hydrogenovaného diamantu vůči kyslíku (Obr. 42) je způsobeno adsorpcí aniontů kyslíku na vrstvě diamantu a následně akumulaci děr. To odpovídá chování p-typu vodíkem zakončeného diamantu (Obr. 45) [54].



Obr. 44. Schematic of process of hole neutralization in hydrogen-terminated diamond towards NH_3 : (a) before adsorption, (b) after adsorption. [P1]

Abychom vysvětlili vliv UV osvětlení na senzorové vlastnosti, musíme vzít v úvahu, že povrchové stavy akceptorového typu jsou přítomny v blízkosti hydrogenovaného diamantového valenčního pásma. Za tmy jsou neobsazené (neutrální) [55]. Blízké UV osvětlení ($\lambda \sim 365 \text{ nm}$) nevytváří mezipásmové generování párů elektron-díra, ale energie fotonů excituje elektrony a vytváří další povrchový záporný náboj, který je kompenzován zvýšením koncentrace děr, což vede k vyšší vodivosti povrchu. Záporný povrchový náboj spojený s UV osvětlením urychluje desorpci plynových aniontů (NO_2^- , O^-), a proto pozorujeme nižší reakci na plyn NO_2 (Obr. 40) a rychlé zotavení po snížené hladině kyslíku (Obr. 42).



Obr. 45. Schematic diagram of reaction toward O_2 . [P1]

V případě NH_3 by mohla být ionizace adsorbovaných molekul plynu zvýšena v důsledku vyšší povrchové koncentrace děr, což vede k rychlejší neutralizaci dalších elektronů. Rychlejší regeneraci lze vysvětlit desorpcí molekul NH_3 zvýšenou UV.

5.1.7 Zhodnocení a diskuze

Byl připraven NCD-H senzor plynu a zkoumán vliv UV záření na jeho odezvu a opakovatelnost. Pro selektivní depozici nanokrystalického diamantu byla využita technologie inkoustového tisku na substrátech z křemenného skla s interdigitálními elektrodami Au a růst vrstvy byl proveden metodou MW-LA-PECVD při teplotě (500 °C).

NCD-H senzor byl testován na detekci NH₃, NO₂ a O₂. Bylo zjištěno, že vodíkem zakončený nanokrystalický diamant má nejvyšší citlivost a reverzibilitu na plyny NO₂ a NH₃ při 150 °C a UV zářením o výkonu 2 mW.cm⁻². Pro všechny cílové plyny se zlepšila reverzibilita a opakovatelnost při UV záření vlnové délky 365 nm. Dosažené doby odezvy / zotavení při expozici senzoru plynným NH₃ a NO₂ a UV záření jsou 97 s / 153 s a 72 s / 186 s. Dále byly experimentální výsledky interakce NO₂, NH₃ a O₂ s H-zakončenou NCD vrstvou pod UV světlem vysvětleny modifikovanými podmínkami adsorpce plynu v důsledku fotoexcitace elektronů do povrchových stavů vodíkem zakončeného diamantu.

Naše výsledky byly porovnány s podobnými pracemi, jak je uvedeno v Tab. 5. Ukazuje, že náš hydrogenovaný diamantový senzor s nasazeným inkoustem a UV-LED má zlepšenou dobu zotavení ve srovnání s výsledky uvedenými v literatuře[56]–[59] Tab. 5.

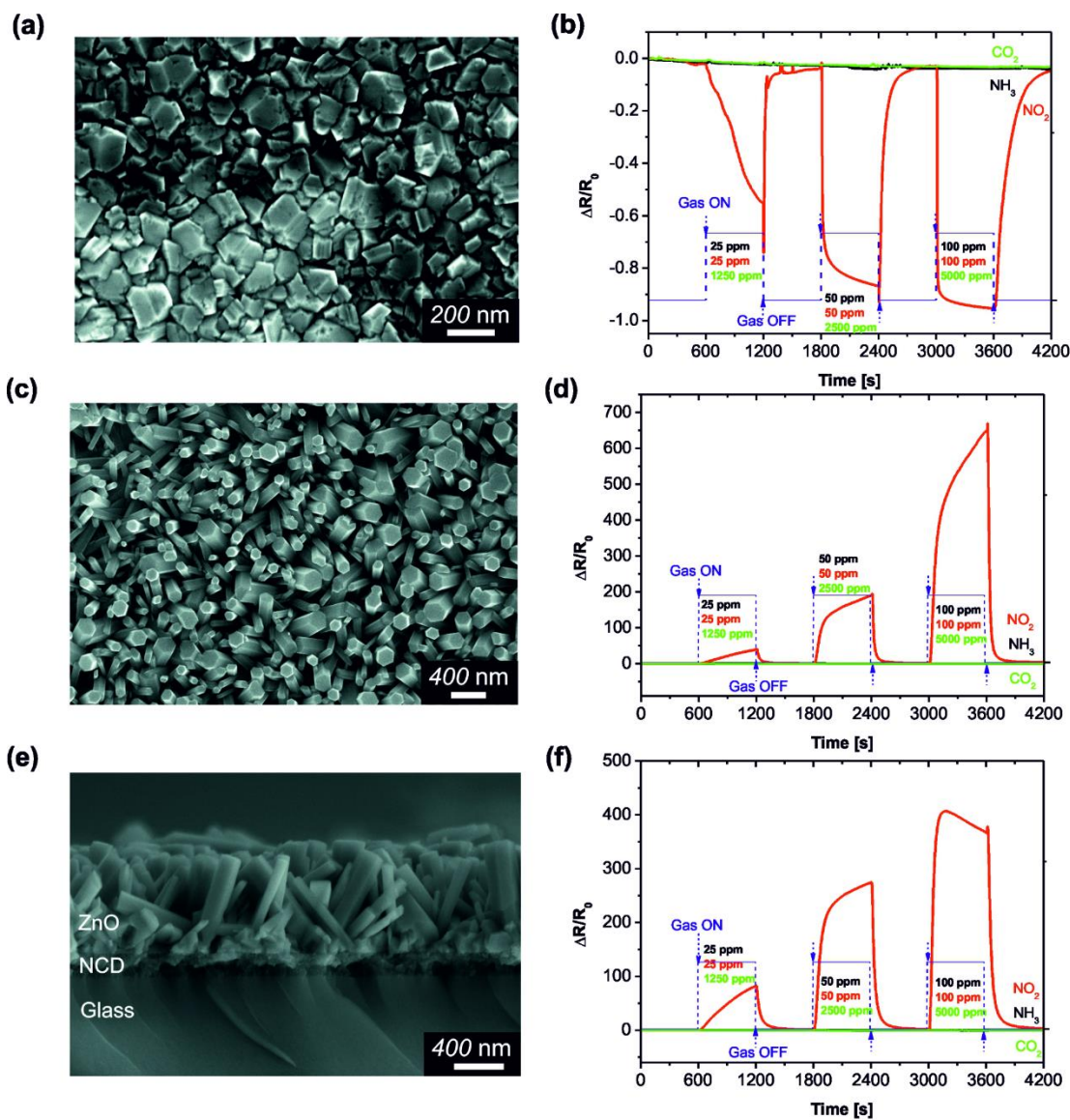
Tab. 5 Porovnání senzoru na bázi vodíkem terminovaného diamantu [P1]

Metoda přípravy	Uspořádání elektrod	Odezva (%)	Doba odezvy / zotavení	Pracovní teplota	UV	Ref.
Epitaxní růst HF-CVD	Dvou bodová metoda, elektrody průměr, van der Pauw metoda.	-250 pro 48 ppm NO ₂ 37 pro 42 ppm NH ₃	35 min/- 38 min/-	RT	-	[53]
Microwave plasma CVD (MPCVD)	van der Pauw method	130 for 5 ppm NO ₂	50 min/-	Room temperature	-	[56]
H-terminated single crystal diamond (100)	Ti/Au (20 nm/200 nm) pads with area 1000 μm × 230 μm, spacing between contacts 1000 μm	-25 for 25 ppm NO ₂ 60 for 5000 ppm NH ₃ 900 for 5000 ppm NH ₃	-	Room temperature	- 255 nm/-	[27], [57]
Epitaxial deposition by the hot-filament chemical vapour deposition (CVD) method	Two-probe method, bilayer electrode (diameter < 0,3 mm), spacing between electrodes 1000 μm, van der Pauw method.	-900 for 0.2 ppm NO ₂	0.5 min/20 min	Room temperature	-	[52]
Microwave plasma CVD (MPCVD)	IDT Au electrode (5 electrodes each side) with 0,5 mm width and 200 μm separation between electrodes.	25 for 0.2 ppm NO ₂	16 min/-	Room temperature	-	[58]
Hot plasma microwave plasma enhanced (PECVD)	IDT Ti/Au electrode with 50 μm width and 50 μm separation between electrodes on Si/SiO ₂ substrate.	8 for 5000 ppm NH ₃	-/-	Room temperature	-	[59]
Inkjet seeded, MW-LA-PECVD	IDE Cr/Au (16 pairs), 100 μm / 100 μm on glass	46 for 10 ppm NH ₃ -29 for 10 ppm NO ₂	97 s / 153 s 72 s / 186 s	150 °C	365 nm	Tato práce

TP – metoda měření pomocí dvou hrotů, RT – pokojová teplota), IDE – interdigitální elektrody, VDP – měření rezistivity metodou Van der Pauw

5.2 Chemorezistivní plynový senzor NCD-H/ZnO

Výsledky publikovány v [P3]



Obr. 46. Relativní odezvy NCD (a), ZnO (b) a NCD/ZnO (c) senzoru [P3]

5.3 UV senzor DND/ZnO

Výsledky publikovány v [P2].

5.4 Dílčí závěr

V souladu s cíli 1, 2 a 3 byly dosaženy nové poznatky o vodivostních senzorech s vrstvou diamantu. Byl zjištěn vliv UV záření o vlnové délce 365 na odezvu senzoru, dobu odezvy a zotavení při detekci plynů NH_3 a NO_2 . Dále také byla zjištěna optimální pracovní teplota. Byly zkoumány také hybridní struktury NCD/ZnO a DND/ZnO. Tyto struktury vykazují vysokou citlivost na NO_2 resp na UV záření. Výsledky jsou podpořeny publikacemi [P2], [P3] a [P7].

Kapitola 6

Závěr

Tato disertační práce se zabývala přípravou senzorů pro detekci a monitorování plynů. Přínos práce spočívá v návrhu, realizaci, charakterizaci a analýze výsledků senzorů s vrstvou nanokrystalického diamantu a hybridních senzorů diamant/ZnO. K tomuto účelu byla navržena a realizována experimentální aparatura pro charakterizaci senzorů plynů a UV záření.

V souladu s cílem 1 bylo dosaženo nové poznatky o rezonančních senzorech s vrstvou nanokrystalického diamantu. Díky spolupráci s Fyzikálním ústavem byl realizován QCM senzor s vrstvou NCD, u kterého byla následně provedena detailní charakterizace a analýza dosažených výsledků. Byla provedena i analýza s využitím simulací metodou konečných prvků. Podloženo vlastními impaktovanými publikacemi [P5], [P6] a publikacemi excerpovanými WoS [P9], [P10], [P12], [P13] a [P14].

V souladu s cílem práce 2 byl navržen technologický postup pro selektivní depozici nanočástic diamantu. Byl definován vhodný proces přípravy substrátu, optimální rozlišení tisku, nezbytný počet tiskových vrstev, vhodný typ a koncentrace inkoustu a další související klíčové parametry. Vědecký přínos je ve statování optimálního a zároveň časově nenáročného opakovatelného postupu pro selektivní růst homogenní vrstvy nanokrystalického diamantu. Využitelnost je zejména u senzorů, biosenzorů, mikroelektrodoých polí použitelné například pro in vitro elektrofyziologické studie nervových buněk.

V souladu s cílem 3 byla navržena testovací metodika a sestavena experimentální aparatura pro charakterizaci senzorů plynů a UV záření. Tento cíl byl podpořen vlastními impaktovanými publikacemi [P2], [P3], [P4], [P5], [P6], [P7] a publikacemi excerpovanými WoS [P8], [P9], [P10], [P11], [P15] a funkčním vzorkem [P16].

V souladu s cíli 1, 2 a 3 byly dosaženy velmi dobré parametry vodivostních senzorů s vrstvou diamantu. Byl zjištěn vliv UV záření o vlnové délce 365 nm na odezvu senzoru, dobu odezvy a zotavení při detekci plynů NH₃ a NO₂. Dále také byla zjištěna optimální pracovní teplota 150 °C. Byly zkoumány také hybridní struktury NCD/ZnO a DND/ZnO. Tyto struktury vykazují vysokou citlivost na NO₂ resp na UV záření. Výsledky jsou podpořeny impaktovanými publikacemi [P2], [P3] a [P7].

Literatura

- [1] W. H. Brattain and J. Bardeen, "Surface Properties of Germanium," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 32, no. 1, pp. 1–41, Jan. 1953.
- [2] G. Heiland, "Zum Einfluß von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von Zinkoxydkristallen," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 148, no. 1, pp. 15–27, Feb. 1957.
- [3] G. Neri, "First fifty years of chemoresistive gas sensors," *Chemosensors*, vol. 3, no. 1, pp. 1–20, 2015.
- [4] M. A. Carpenter, S. Mathur, and A. Kolmakov, Eds., *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors*. New York, NY: Springer New York, 2013.
- [5] F. G. Bănică, *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*. 2012.
- [6] B. Licznarski, "Thick-film gas microsensors based on tin dioxide," *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 37–42, 2004.
- [7] M. J. Vellekoop, *Acoustic wave sensors. Theory, design and physicochemical applications*, vol. 63, no. 1. 1997.
- [8] Z. Li *et al.*, "Advances in designs and mechanisms of semiconducting metal oxide nanostructures for high-precision gas sensors operated at room temperature," *Mater. Horizons*, vol. 6, no. 3, pp. 470–506, 2019.
- [9] X. Hu, Z. Zhu, C. Chen, T. Wen, X. Zhao, and L. Xie, "Highly sensitive H₂S gas sensors based on Pd-doped CuO nanoflowers with low operating temperature," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 253, pp. 809–817, 2017.
- [10] L. Xiao, S. Xu, G. Yu, and S. Liu, "Efficient hierarchical mixed Pd/SnO₂ porous architecture deposited microheater for low power ethanol gas sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 255, pp. 2002–2010, 2018.
- [11] H. Kim, Y. Pak, Y. Jeong, W. Kim, J. Kim, and G. Y. Jung, "Amorphous Pd-assisted H₂ detection of ZnO nanorod gas sensor with enhanced sensitivity and stability," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 262, pp. 460–468, 2018.
- [12] S. G. R. *et al.*, "Sensitivity enhancement of ammonia gas sensor based on Ag/ZnO flower and nanoellipsoids at low temperature," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 255, pp. 672–683, 2018.
- [13] L. Wang, Z. Lou, R. Wang, T. Fei, and T. Zhang, "Ring-like PdO-NiO with lamellar structure for gas sensor application," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 25, pp. 12453–12456,

2012.

- [14] R. Zhang, T. Zhang, T. Zhou, Z. Lou, J. Deng, and L. Wang, "Fast and real-time acetone gas sensor using hybrid ZnFe₂O₄/ZnO hollow spheres," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 71, pp. 66738–66744, 2016.
- [15] V. S. Bhati *et al.*, "Improved Sensitivity with Low Limit of Detection of a Hydrogen Gas Sensor Based on rGO-Loaded Ni-Doped ZnO Nanostructures," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 13, pp. 11116–11124, 2018.
- [16] V. V. Ganbavle, S. I. Inamdar, G. L. Agawane, J. H. Kim, and K. Y. Rajpure, "Synthesis of fast response, highly sensitive and selective Ni:ZNO based NO₂ sensor," *Chem. Eng. J.*, vol. 286, pp. 36–47, 2016.
- [17] Q. Zhou *et al.*, "Highly sensitive carbon monoxide (CO) gas sensors based on Ni and Zn doped SnO₂ nanomaterials," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 4, pp. 4392–4399, 2018.
- [18] V. S. Bhati, S. Ranwa, M. Fanetti, M. Valant, and M. Kumar, "Efficient hydrogen sensor based on Ni-doped ZnO nanostructures by RF sputtering," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 255, pp. 588–597, 2018.
- [19] N. D. Chinh *et al.*, "NO gas sensing kinetics at room temperature under UV light irradiation of In₂O₃ nanostructures," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. April, pp. 1–11, 2016.
- [20] J. Gong, Y. Li, X. Chai, Z. Hu, and Y. Deng, "UV-light-activated ZnO fibers for organic gas sensing at room temperature," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 2, pp. 1293–1298, 2010.
- [21] L. F. da Silva *et al.*, "UV-enhanced ozone gas sensing response of ZnO-SnO₂ heterojunctions at room temperature," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 240, pp. 573–579, 2017.
- [22] B. P. J. de Lacy Costello, R. J. Ewen, N. M. Ratcliffe, and M. Richards, "Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 134, no. 2, pp. 945–952, 2008.
- [23] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, and G. Sberveglieri, "Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 65, no. 1, pp. 260–263, 2000.
- [24] F. H. Saboor *et al.*, "Enhanced NO₂ gas sensing performance of bare and Pd-loaded SnO₂ thick film sensors under UV-light irradiation at room temperature," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 223, no. 2, pp. 429–439, 2016.
- [25] C. Hébert, S. Ruffinatto, P. Bergonzo, and C. Hébert, "Diamond biosensors," in *Carbon for Sensing Devices*, 2015.
- [26] Q. Wang, S. L. Qu, S. Y. Fu, W. J. Liu, J. J. Li, and C. Z. Gu, "Chemical gases sensing properties of diamond nanocone arrays formed by plasma etching," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 10, pp. 1–5, 2007.
- [27] A. Helwig, G. Müller, J. A. Garrido, and M. Eickhoff, "Gas sensing properties of hydrogen-terminated diamond," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 133, no. 1, pp. 156–165, 2008.

- [28] J. Nahlik, A. Laposa, J. Voves, J. Kroutil, J. Drahokoupil, and M. Davydova, "A high sensitivity UV photodetector with inkjet printed ZnO/nanodiamond active layers," *IEEE Sens. J.*, vol. 19, no. 14, pp. 1–1, 2019.
- [29] P. W. May, "Diamond thin films: a 21st-century material," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 358, no. 1766, pp. 473–495, Jan. 2000.
- [30] A. Kromka, O. Babchenko, T. Izak, K. Hruska, and B. Rezek, "Linear antenna microwave plasma CVD deposition of diamond films over large areas," *Vacuum*, vol. 86, no. 6, pp. 776–779, Jan. 2012.
- [31] M. Rieu *et al.*, "Fully inkjet printed SnO₂ gas sensor on plastic substrate," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 236, pp. 1091–1097, Nov. 2016.
- [32] Y. Fang, M. Akbari, J. G. D. Hester, L. Sydänheimo, L. Ukkonen, and M. M. Tentzeris, "Sensitivity enhancement of flexible gas sensors via conversion of inkjet-printed silver electrodes into porous gold counterparts," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 8988, Dec. 2017.
- [33] I. M. Hutchings and G. D. Martin, Eds., *Inkjet Technology for Digital Fabrication*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [34] J. Perelaer, *Microstructures prepared via inkjet printing and embossing techniques*, no. 2009. 2009.
- [35] K. Suganuma, *Introduction to Printed Electronics*, vol. 74. New York, NY: Springer New York, 2014.
- [36] J. C. Arnault and H. A. Girard, "CHAPTER 10. Diamond Nucleation and Seeding Techniques: Two Complementary Strategies for the Growth of Ultra-thin Diamond Films," pp. 221–252.
- [37] X. Huang, L. Li, and Y. Zhang, "Modeling the open circuit output voltage of piezoelectric nanogenerator," *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 56, no. 11, pp. 2622–2629, 2013.
- [38] R. Bruenig, H. Schmidt, and G. Guhr, "More comprehensive model of quartz crystal microbalance response to viscoelastic loading," *Proc. - IEEE Ultrason. Symp.*, no. 2, pp. 280–283, 2008.
- [39] M. Herrscher, C. Ziegler, and D. Johannsmann, "Shifts of frequency and bandwidth of quartz crystal resonators coated with samples of finite lateral size," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 11, 2007.
- [40] M. Varga, V. Vretenar, T. Izak, V. Skakalova, and A. Kromka, "Carbon nanotubes overgrown and ingrown with nanocrystalline diamond deposited by different CVD plasma systems," *Phys. status solidi*, vol. 251, no. 12, pp. 2413–2419, Dec. 2014.
- [41] M. Varga, S. Potocky, P. Tesarek, O. Babchenko, M. Davydova, and A. Kromka, "Diamond growth on copper rods from polymer composite nanofibres," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 312, pp. 220–225, Sep. 2014.
- [42] N. Van Quy, V. A. Minh, N. Van Luan, V. N. Hung, and N. Van Hieu, "Gas sensing properties at room temperature of a quartz crystal microbalance coated with ZnO

- nanorods,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 153, no. 1, pp. 188–193, Mar. 2011.
- [43] S. Muraoka, Y. Kiyohara, H. Oue, and S. Higashimoto, “A CO₂ Sensor Using a Quartz Crystal Microbalance Coated with a Sensitive Membrane,” *Electron. Commun. Japan*, vol. 97, no. 2, pp. 60–66, Feb. 2014.
- [44] G. Sauerbrey, “Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, Apr. 1959.
- [45] R. S. Sussmann, Ed., *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [46] S. Wenmackers *et al.*, “Diamond-based DNA sensors: surface functionalization and read-out strategies,” *Phys. status solidi*, vol. 206, no. 3, pp. 391–408, Mar. 2009.
- [47] M. Liehr, S. Wieder, and M. Dieguez-Campo, “Large area microwave coating technology,” *Thin Solid Films*, vol. 502, no. 1–2, pp. 9–14, 2006.
- [48] A. Taylor *et al.*, “Precursor gas composition optimisation for large area boron doped nanocrystalline diamond growth by MW-LA-PECVD,” *Carbon N. Y.*, vol. 128, pp. 164–171, 2018.
- [49] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2477–2512, 2004.
- [50] R. Kumar, N. Goel, and M. Kumar, “UV-Activated MoS₂ Based Fast and Reversible NO₂ Sensor at Room Temperature,” *ACS Sensors*, vol. 2, no. 11, pp. 1744–1752, 2017.
- [51] R. S. Gi, T. Mizumasa, Y. Akiba, Y. Hirose, T. Kurosu, and M. Iida, “Formation mechanism of p-type surface conductive layer on deposited diamond films,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 10, pp. 5550–5555, 1995.
- [52] S. G. Ri, T. Ishikawa, S. Tanaka, T. Kimura, Y. Akiba, and M. Iida, “Possibility of realizing a gas sensor using surface conductive layer on diamond films,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 36, no. 4 PART A, pp. 2057–2060, 1997.
- [53] S. G. Ri *et al.*, “Hall effect measurements of surface conductive layer on undoped diamond films in NO₂ and NH₃ atmospheres,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 38, no. 6 A, pp. 3492–3496, 1999.
- [54] H. J. Kim and J. H. Lee, “Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 192, pp. 607–627, 2014.
- [55] H. Kawarada, “Hydrogen-terminated diamond surfaces and interfaces,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 26, no. 7, pp. 205–206, 1996.
- [56] M. Kubovic, M. Kasu, H. Kageshima, and F. Maeda, “Electronic and surface properties of H-terminated diamond surface affected by NO₂ gas,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, no. 7–9, pp. 889–893, 2010.
- [57] S. Beer, A. Helwig, G. Müller, J. Garrido, and M. Stutzmann, “Water adsorbate mediated accumulation gas sensing at hydrogenated diamond surfaces,” *Sensors Actuators, B Chem.*,

vol. 181, pp. 894–903, 2013.

- [58] K. G. Giriya, J. Nuwad, and R. K. Vatsa, “Hydrogenated diamond as room temperature H₂S sensor,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 40, pp. 38–40, 2013.
- [59] M. Davydova, P. Kulha, A. Laposka, K. Hruska, P. Demo, and A. Kromka, “Gas sensing properties of nanocrystalline diamond at room temperature,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, 2014.

Seznam vlastních publikací

Stav ke dni 28. 08. 2019. U publikací s více autory je podíl spoluautorství rovnocenný.

Publikace vztahující se k tématu disertační práce

Publikace v impaktovaných časopisech:

- [P1] **Laposa, A.**; Kroutil, J.; Davydova, M.; Taylor, A.; Voves, J.; Klimsa, L.; Kopecek, J.; Husak, M., Inkjet seeded CVD-grown hydrogenated diamond sensor under UV-LED illumination, IEEE Sensors Journal. V recenzním řízení. (IF 2018 = 3.076)
- [P2] Nahlik, J.; **Laposa, A.**; Voves, J.; Kroutil, J.; Drahokoupil, J.; Davydova, A high sensitivity UV photodetector with inkjet printed ZnO/nanodiamond active layers, IEEE Sensors Journal. 2019, 19(14), 5587-5593. ISSN 1530-437X. doi: [10.1109/JSEN.2019.2893572](https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2893572) (IF 2018 = 3.076)
- [P3] Davydova, M.; **Laposa, A.**; Smarhak, J., Kromka, A.; Neykova, N.; Nahlik, J.; Kroutil, J.; Drahokoupil, J.; Voves, J., Gas-sensing behaviour of ZnO/diamond nanostructures, Beilstein Journal of Nanotechnology. 2018, 9(1), 22-29. ISSN 21904286. doi: [10.3762/bjnano.9.4](https://doi.org/10.3762/bjnano.9.4) (IF 2018 = 2.269), (citace = 4)
- [P4] Kroutil, J.; **Laposa, A.**; Voves, J.; Davydova, M.; Náhlík, J.; Kulha, P.; Husák, M., Performance Evaluation of Low-Cost Flexible Gas Sensor Array with Nanocomposite Polyaniline Films , IEEE Sensors Journal. 2018, 18(9), 3759-3766. ISSN 1530-437X. doi: [10.1109/JSEN.2018.2811461](https://doi.org/10.1109/JSEN.2018.2811461) (IF 2018 = 2.269, (citace = 3)
- [P5] Kulha, P.; Kroutil, J.; **Laposa, A.**; Procházka, V.; Husák, M., Quartz Crystal Microbalance Gas Sensor with Ink-Jet Printed Nanodiamond Sensitive Layer, Journal of Electrical Engineering. 2016, 67(1), 61-64. ISSN 1335-3632. doi [10.1515/jee-2016-0009](https://doi.org/10.1515/jee-2016-0009) (IF 2018 = 0.636), (citace = 1)
- [P6] Varga, M.; **Laposa, A.**; Kulha, P.; Kroutil, J.; Husák, M.; Kromka, A., Quartz crystal microbalance gas sensor with nanocrystalline diamond sensitive layer, Physica status solidi (b). 2015, 252(11), 2591-2597. ISSN 0370-1972. doi: doi.org/10.1002/pssb.201552229 (IF 2018 = 1.454), (citace = 2)
- [P7] Davydova, M.; Kulha, P.; **Laposa, A.**; Hruska, K.; Demo, P.; Kromka, A., Gas sensing properties of nanocrystalline diamond at room temperature, Beilstein Journal of Nanotechnology. 2014, 5(1), 2339-2345. ISSN 21904286. doi: [10.3762/bjnano.5.243](https://doi.org/10.3762/bjnano.5.243) (IF 2018 = 2.269), (citace = 4)

Další publikace excerptované WoS:

- [P8] Knoll, M., Offenzeller, C., Jakoby, B., Kulha, P., **Laposa, A.**, Hilber, W. An Inkjet Printed ZnO Based Gas Sensor on a Flexible High Temperature Substrate for NO₂ Sensing, 20th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems & Eurosensors XXXIII (Transducers & Eurosensors XXXIII), Berlin, Germany, 2019, pp. 1250-1253.
doi: [10.1109/TRANSDUCERS.2019.8808350](https://doi.org/10.1109/TRANSDUCERS.2019.8808350)
- [P9] Varga, M.; **Laposa, A.**; Kulha, P.; Davydova, M.; Kroutil, J.; Husák, M.; Kromka, A., Fabrication of diamond based quartz crystal microbalance gas sensor, In: ICMAS - 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers. Zürich: Transtech Publications, 2014. pp. 589-592. Key Engineering Materials. ISSN 1013-9826. ISBN 9783038350514.
doi: [10.4028/www.scientific.net/KEM.605.589](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.605.589)
- [P10] Kulha, P.; Laposa, I.; **Laposa, A.**; Husák, M., FEM Simulation of Quartz Thickness Shear Mode Resonator for Gas Sensing Applications, In: IC-MAST - 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers. Zürich: Transtech Publications, 2014. pp. 569-572. Key Engineering Materials. ISSN 1013-9826. ISBN 9783038350514.
doi: [10.4028/www.scientific.net/KEM.605.569](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.605.569)
- [P11] Náhlík, J.; Voves, J.; **Laposa, A.**; Kroutil, J., The Study of Graphene Gas Sensor, In: IC-MAST - 3rd International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers. Zürich: Transtech Publications, 2014. pp. 495-498. Key Engineering Materials. ISSN 1013-9826. ISBN 9783038350514.
doi: [10.4028/www.scientific.net/KEM.605.495](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.605.495)
- [P12] **Laposa, A.**, Majer, M., Husak, M., Acoustic wave sensor system design consideration, The Ninth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, Smolenice, 2012, pp. 315-318.
doi: [10.1109/ASDAM.2012.6418534](https://doi.org/10.1109/ASDAM.2012.6418534)
- [P13] Husák, M.; **Laposa, A.**; Kroutil, J.; Vrba, R., Modeling and simulation of surface acoustic wave chemical sensors, In: Technical Proceedings of the 2012 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2012. Washington: National Institute of Standards and Technology, 2012. pp. 609-612. ISBN 978-14665-6275-2.
- [P14] **Laposa, A.**; Husák, M.; Kroutil, J.; Vrba, R., Gas sensor with SAW structures, In: Technical Proceedings of the 2012 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2012. Washington: National Institute of Standards and Technology, 2012. pp. 574-577. ISBN 978-1-4665-6275-2.

Publikace ostatní:

[P15] Pošta, A., Náhlík, J., **Laposa, A.**, Voves, J., Flexible ammonia gas sensor based on polyaniline, NANOCON 2018 - Conf. Proceedings, 10th Anniv. Int. Conf. Nanomater. - Res. Appl., pp. 272–276, 2019.

[P16] Kroutil, J.; **Laposa, A.**; Husák, M.; Novák, J., Měřicí aparatura pro testování senzorů plynu, Funkční vzorek. 2011.

Publikace nevztahující se k tématu disertační práce

Publikace v impaktovaných časopisech:

- [P17] Kulha, P., Hilber, W., Laposa, A., Jakoby, B., Screen printed and laminated electrodes for low-cost capacitive level measurement systems. Journal of Electrical Engineering. 2018, 69(2), 177-182. ISSN 1335-3632.
doi: [10.2478/jee-2018-0022](https://doi.org/10.2478/jee-2018-0022) (Impakt faktor 2018 = 0.636)

Další publikace excerpované WoS:

- [P18] Husák, M.; Laposa, A.; Kroutil, J., Gas Analyzer for Quick Indicative Measurements, In: ASDAM 2016 Conference Proceedings - The 11th International Conference on Advanced Semiconductor and Microsystems. Bratislava: Slovenská akademie věd, 2016. pp. 113-116. Proceedings. ISSN 2475-2916. ISBN 978-15090-3083-5.
doi: [10.1109/ASDAM.2016.7805908](https://doi.org/10.1109/ASDAM.2016.7805908)
- [P19] Kroutil, J.; Laposa, A.; Náhlík, J.; Bouřa, A.; Husák, M., Characterization of Gas Sensor with Polyaniline Film, In: 10th International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems ASDAM 2014 Conference Proceedings. Bratislava: Slovak University of Technology in Bratislava, 2014. pp. 193-196. ISBN 978-1-4799-5474-2. doi: [10.1109/ASDAM.2014.6998678](https://doi.org/10.1109/ASDAM.2014.6998678)
- [P20] M. Husak, A. Laposa, P. Kulha and P. Nepras, "Quality water analyzer," The Tenth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, Smolenice, 2014, pp. 1-4. doi: [10.1109/ASDAM.2014.6998680](https://doi.org/10.1109/ASDAM.2014.6998680)
- [P21] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M.; Sio, R., Acoustic Method for Respiratory Monitoring, In: ASDAM 2016 Conference Proceedings - The 11th International Conference on Advanced Semiconductor and Microsystems. Bratislava: Slovenská akademie věd, 2016. pp. 117-120. Proceedings. ISSN 2475-2916. ISBN 978-15090-3083-5. doi: [10.1109/ASDAM.2016.7805909](https://doi.org/10.1109/ASDAM.2016.7805909)
- [P22] Brinkfeldt, K.; Formánek, J.; Laposa, A.; Jakovenko, J.; Adolfsson, E.; Johander, P., Simulations of High Temperature Pressure Sensor Packaging and Interconnections. In: EuroSimE 2012 - Proceedings of the conference – The 13th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems, Lisbon, IEEE, 2012. s. 1-4. ISBN 978-1-4673-1511-1. DOI [10.1109/ESimE.2012.6191730](https://doi.org/10.1109/ESimE.2012.6191730)

Publikace ostatní:

- [P23] Kroutil, J.; Kulha, P.; Laposa, A.; Husák, M., Gas Sensor Array with Composite Polymer Films, In: Proceedings of the International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies. Žilina: University of Žilina, 2015. pp. 281284. ISBN 978-80-554-1033-3.
- [P24] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Room temperature gas sensor with polymer film, In: Proceedings of the International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies. Žilina: University of Žilina, 2013. pp. 250-253. ISBN 97880-554-0689-3.
- [P25] Kroutil, J.; Laposa, A., Gas sensor with polymer film, In: POSTER 2013 - 17th International Student Conference on Electrical Engineering. Prague: Czech Technical University, 2013. pp. 1-4. ISBN 978-80-01-05242-6.
- [P26] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Vodivostní senzor čpavku, Funkční vzorek. 2012.
- [P27] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Spectrometer for Toxic Gases Detection with Pyroelectric Multispectral Detector, In: IMAPS Flash Conference. Brno: NOVAPRESS, 2015. pp. 1-4. ISBN 978-80-214-5270-1.
- [P28] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Monitoring of breathing by bioacoustic method, In: The Fifth Biomedical Engineering Conference of Young Biomedical Engineers and Researchers YBERC 2012. Praha: FEL ČVUT, 2012. pp. 1-4.
- [P29] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Monitoring of breathing by bioacoustic method, Lékař a technika. 2012, 42(2), 19-22. ISSN 0301-5491.
- [P30] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Biomedical sensors for monitoring of breathing, In: Proceedings of Electronic Devices and Systems EDS 2012. Brno: VUT v Brně, FEKT, 2012. pp. 233-238. ISBN 978-80-214-4539-0.
- [P31] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Respiration Monitoring during Sleeping, In: In ACM Digital Library: Proceedings of 4th International Symposium on Applied Sciences in Biomedical and Communication Technologies. New York: ACM, 2011. pp. 1-6. ISBN 978-1-4503-0913-4.
- [P32] Kroutil, J.; Husák, M.; Laposa, A., Monitorování dýchání, Slaboproudý obzor. 2011, 67(1), 19-25. ISSN 0037-668X.
- [P33] Suchánek, P.; Husák, M.; Laposa, A.; Kroutil, J., MEMS Based Humidity Sensors, In: Technical Proceedings of the Nanotech 2007. Boston: Nano Science and Technology Institute, 2007. pp. 126-130. ISBN 1-4200-6349-9.

- [P34] Laposa, A.; Husák, M.; Kroutil, J.; Suchánek, P., Concept of Surface Acoustic Wave Chemical Sensors, In: Moderní metody řešení, návrhu a aplikace elektronických obvodů. Brno: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. pp. 52-59. ISBN 80-214-3328-0.
- [P35] Kroutil, J.; Husák, M.; Laposa, A.; Suchánek, P., Polymeric Piezoelectric Materials in Sensors, In: Moderní metody řešení, návrhu a aplikace elektronických obvodů. Brno: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. pp. 60-65. ISBN 80-214-3328-0.
- [P36] Kroutil, J.; Husák, M.; Suchánek, P.; Laposa, A., Piezoelektrické polymerní materiály pro inteligentní senzory, In: 19th International uorkshop 2006 sborník. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. pp. 66-69. ISBN 80-214-3343-4.
- [P37] Suchánek, P.; Husák, M.; Laposa, A.; Kroutil, J., MEMS based humidity sensors, In: Moderní metody řešení, návrhu a aplikace elektronických obvodů. Brno: VUT v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2006. pp. 46-52. ISBN 80-214-3328-0.
- [P38] Suchánek, P.; Husák, M.; Třebický, T.; Laposa, A.; Kroutil, J., Materiály používané v polymerní elektronice, In: Modern Methods of Solutions, Designs and Applications of Electronic Devices. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. pp. 121-128. ISBN 80-214-3089-3.
- [P39] Kroutil, J.; Husák, M.; Suchánek, P.; Laposa, A., Piezorezistivní senzory tlaku ve strukturách MEMS, In: Modern Methods of Solutions, Designs and Applications of Electronic Devices. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. pp. 85-90. ISBN 80-214-3089-3.
- [P40] Bouřa, A.; Husák, M.; Laposa, A.; Kroutil, J.; Suchánek, P.; Teplý, T.; Vítek, T., Optimalizace účinnosti výkonového stupně RF zesilovače ve třídě A, In: Modern Methods of Solutions, Designs and Applications of Electronic Devices. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. pp.
- [P41] Kroutil, J.; Kulha, P.; Laposa, A.; Husák, M., Přepínač pro testování sensorových polí, Funkční vzorek. 2015.
- [P42] Kroutil, J.; Teplý, T.; Laposa, A.; Husák, M., Jednotka pro detekci plyných látek s termoelektrickým detektorem, Funkční vzorek. 2014.
- [P43] Laposa, A.; Kroutil, J.; Náhlík, J.; Husák, M., Analyzátor koncentrace oxidu uhličitého, vlhkosti a teploty, Funkční vzorek. 2014.
- [P44] Kroutil, J.; Laposa, A.; Náhlík, J.; Husák, M., Jednotka pro monitorování kvality vzduchu a vlhkosti, Funkční vzorek. 2014.

- [P45] Kroutil, J.; Laposa, A.; Teplý, T.; Husák, M. Spektrometrický modul s pyroelektrickým detektorem, Funkční vzorek. 2014.
- [P46] Náhlík, J.; Voves, J.; Laposa, A.; Kroutil, J., Rezonanční krystalový senzor vlhkosti s grafénovou vrstvou, Funkční vzorek. 2013.
- [P47] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Spektrometrický detektor plynů, Funkční vzorek. 2013.
- [P48] Kroutil, J.; Laposa, A.; Novák, J.; Husák, M., Řadič směru průtoku agresivních plynů, Funkční vzorek. 2013.
- [P49] Teplý, T.; Laposa, A.; Kroutil, J.; Husák, M., Jednotka pro zobrazení a monitorování senzorových dat, Funkční vzorek. 2012.
- [P50] Kulha, P.; Laposa, A.; Bouřa, A.; Kroutil, J.; Husák, M., Rezonanční krystalový senzor plynu s uhlíkovými vrstvami, Funkční vzorek. 2012.
- [P51] Kroutil, J.; Laposa, A.; Novák, J.; Husák, M., Regulátor výhřevu s vyhodnocovacím SW pro vodivostní senzorovou platformu, Funkční vzorek. 2012.
- [P52] Bouřa, A.; Kulha, P.; Laposa, A.; Kroutil, J.; Husák, M., Vyhodnocovací jednotka pro sadu QCM senzorů plynů, Funkční vzorek. 2012.
- [P53] Bouřa, A.; Kulha, P.; Laposa, A.; Kroutil, J.; Husák, M., Vyhodnocovací jednotka QCM senzoru plynu pro nerezovou komoru, Funkční vzorek. 2012.
- [P54] Laposa, A.; Kroutil, J.; Kulha, P.; Bouřa, A.; Husák, M., Komora s oscilátorem pro testování rezonančních senzorů plynů, Funkční vzorek. 2012.
- [P55] Laposa, A.; Kroutil, J.; Husák, M., Měřicí modul pro charakterizaci SAW senzorů, Funkční vzorek. 2011.
- [P56] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Monitor dýchání, Funkční vzorek. 2011.
- [P57] Kroutil, J.; Laposa, A.; Husák, M., Sensorový modul pro analýzu plynů, Funkční vzorek. 2011.
- [P58] Laposa, A.; Laposa, I.; Kroutil, J.; Husák, M., I/P Converter - Additional Details, Richardson: Texas Institute of Science, Výzkumná zpráva, 2008. 067-016-002.
- [P59] Laposa, A.; Laposa, I.; Kroutil, J.; Husák, M., I/P Converter, Richardson: Texas Institute of Science, Výzkumná zpráva, 2008. 067-016-002.