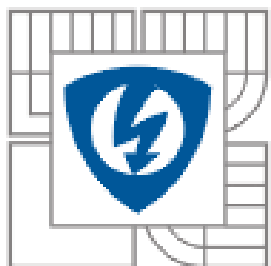


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

NANOTECHNOLOGIE V KONSTRUKCI SENZORŮ PRO DETEKCI VODÍKU

NANOTECHNOLOGI IN CONSTRUCTION OF SENSORS FOR DETECTION OF HYDROGEN

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

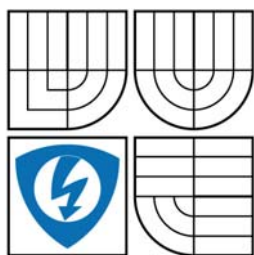
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

BC. MARINA VOROZHTSOVA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

DOC ING. JAROMÍR HUBÁLEK, PH.D.

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor
Mikroelektronika

Studentka: Marina Vorozhtsova

ID: 97096

Ročník: 2

Akademický rok: 2008/2009

NÁZEV TÉMATU:

Nanotechnologie v konstrukci senzorů pro detekci vodíku

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Proveďte rešerši a seznamte se s dosavadními výsledky dosaženými na pracovišti LabSensNano v oblasti nanotechnik. Na tenkovrstvých mikroelektrodách vytvořte uspořádanou formu nanostruktur z citlivých materiálů vhodných pro konstrukci senzorů vodíku. Práce budou prováděny v Laboratoři mikrosenzorů a nanotechnologií.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Dle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 9.2.2009

Termín odevzdání: 29.5.2009

Vedoucí práce: doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D.

prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

Licenční smlouva poskytovaná k výkonu práva užít školní dílo

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Bc. Marina Vorozhtsova
Bytem: Izhevsk, Votkinskoe shosse 132a/70,
426039 Ruská Federace
Narozen/a (datum a místo): 25. 3. 1986, Ruská Federace

(dále jen „autor“)

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 602 00 Brno
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
Prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.
(dále jen „nabyvatel“)

Čl. 1 Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- disertační práce
- diplomová práce
- bakalářská práce
- jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

.....
(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Nanotechnologie v konstrukci senzorů pro detekci vodíku
Vedoucí/ školitel VŠKP: doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D.
Ústav: Ústav mikroelektroniky
Datum obhajoby VŠKP: 9. 6. 2009

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- tištěné formě – počet exemplářů 2
- elektronické formě – počet exemplářů 2

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.
3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.
4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ihned po uzavření této smlouvy
 - 1 rok po uzavření této smlouvy
 - 3 roky po uzavření této smlouvy
 - 5 let po uzavření této smlouvy
 - 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/ 1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne: 25. 5. 2009

.....
Nabyvatel

.....
Autor

Abstrakt:

Uspořádaná seskupení nanostruktur si získávají stále větší pozornost pro své unikátní vlastnosti a potenciální využití v mnoha technologických aplikacích. Nanostruktury mohou být použité, pokud je důležité zvětšit povrch na malé ploše v elektrických zařízeních, jako mikrosenzorech a v energetice, např. u slunečních kolektorů. Jednou z nenákladných a přitom nejjednodušších metod vytváření nanostruktur je elektrochemická depozice přes masku. Tato metoda také umožňuje dobrou kontrolu nad rozměry nanostruktur a depozici různých materiálů. Navrhovaná metoda sestává ze dvou kroků. Nejdříve se vytvoří nevodivá nanoporézní maska, přes kterou se následně elektrolytickým pokovováním formují nanostruktury.

Abstract:

Aligned arrays of nanostructures has recently attracted great interest because of their unique properties and potential use in a broad range of technological applications. The nanostructures can be employed when it is essential to create large surface on a small area in electronic device as sensor technology or energetics e.g. solar panels. One of the simplest and low-cost methods of fabricating nanostructures is template-assisted electrochemical deposition. This method also enables good control over the nanostructure dimensions and can be used to deposit a wide range of materials. The proposed method consists of two steps. At first, a non-conductive nanoporous template has to be created and then nanostructures are formed by electrodeposition into the template which is coated with a metal on one of its sides or placed on a metal surface.

Klíčová slova:

Nanoporézní alumina, galvanická depozice, sol-gel, nanotechnologie.

Keywords:

Nanoporous alumina, galvanic deposition, sol-gel, nanotechnology.

Bibliografická citace díla:

VOROZHTSOVA, M. *Nanotechnologie v konstrukci senzorů pro detekci vodíku - diplomová práce*. Brno, 2009. 59 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D. FEKT VUT v Brně

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne: 25. 5. 2009

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Jaromíru Hubálkovi, Ph.D. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na diplomovou práci. Dále děkuji Ing. Kateřině Klosové a Ing. Janě Drbohlavové za poskytnutou metodickou pomoc a odborné rady. Také chci poděkovat Ing. Radimovi Hrdému za pomoc při provedení analýzy vzorků.

OBSAH

I. ÚVOD	9
II. CÍL PRÁCE	10
III. ROZBOR STAVU TECHNIKY.....	11
1 SENZOR PLYNŮ.....	11
1.1ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY	11
1.1.1 Tekuté elektrolytické články.....	11
1.1.2 Pevné elektrolytické články.....	12
1.1.3 Chemické vodivostní senzory	13
1.1.4 Druhy senzorů plynů	16
1.2TLUSTOVRSTVÉ TEPLTNÍ SENZORY	18
1.3TENKOVRSVÉ TEPLTNÍ SENZORY	18
2 VODIVOSTNÍ SENZOR S AKTIVNÍ VRSTVOU SNO₂.....	21
3 MODIFIKACE CITLIVÉ VRSTVY SENZORU	23
3.1SOL-GEL METODA.....	23
3.2NAFION®	26
3.3KATALYZÁTORY	27
3.4PŘIDÁNÍ PALLADIA	29
4 CITLIVOST SENZORŮ	31
4.1CITLIVOST PALLADIA NA VODÍK	31
5 POSTUP VÝROBY NANOSTRUKTUR.....	34
5.1ANODICKÁ OXIDACE	34
5.2PRINCIP ELEKTRODEPOZICE KOVŮ	36
5.3VYTVÁŘENÍ NANOSTRUKTUR	37
IV. VÝSLEDKY A DISKUSE.....	40
6 METODIKA GALVANICKÉ DEPOZICE A ANODIZACE PŘI VYTVÁŘENÍ NANOSTRUKTUR	40
6.1VLASTNOSTI A PODMÍNKY DEPOZICE	40
6.2POUŽITÉ MASKY A JEJICH VYTVÁŘENÍ ANODIZACÍ	41
6.3DEPOZICE KOVŮ DO NANOPÓRŮ	43
6.3.1 Elektrodepozice palladia	43
6.3.2 Elektrodepozice cínu	46
6.3.3 Postup vytváření nanostruktur na mikrosenzory s „micro-hotplate“	49

7	PŘÍPRAVA AKTIVNÍ VRSTVY Z SnO_2	52
7.1	PŘÍPRAVA SnO_2 METODOU SOL-GEL	52
7.2	OXIDACE Sn	53
7.2.1	<i>Termický způsob oxidace Sn</i>	53
7.2.2	<i>Chemický způsob oxidace Sn</i>	53
7.2.3	<i>Kombinace termického a chemického způsobů oxidaci Sn</i>	55
V.	ZÁVĚR	56
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	57

I. Úvod

Senzory plynů zaznamenávají v dnešní době velký rozvoj. Jejich široké použití zahrnuje detekci celé škály plynů. Díky malým rozměrům těchto přístrojů se výborně hodí pro aplikace v monitorování osobního vystavení škodlivým vlivům prostředí. Další obvyklé aplikace nalezneme v monitorování kouřových plynů, v analýze spalování, v lékařských přístrojích, skladech ovoce, alarmech výbušných plynů apod.

Nanotechnologie je známá jako část vědy, která se zabývá zmenšováním elektronických zařízení pod úroveň mikronových a submikronových rozměrů, výzkumem nanorozměrových struktur k účelu výroby unikátních materiálů a zařízení, které mají nové užité vlastnosti. Nachází využití v oblastech elektroniky, zdravotnictví, v textilním průmyslu atd. Takhle široké využití na ní poutá pozornost většího počtu vědců z různých oborů.

Vytvoření uspořádaných nanostruktur, nanotyčinek nebo nanotrubiček na určitém povrchu vede ke zlepšení fyzikálně-chemických vlastností materiálů. Takových změn je následně možné využít v mnoha aplikacích, jako jsou například senzory, paměťová média, chladičové systémy a optoelektronické součástky. Pokrytí povrchu nanostrukturami může být dosaženo různými způsoby, ale nejméně nákladnou a nejjednodušší technologií, kterou lze docílit vytvoření nanotrubic i nanotyčinek, o velice malých průměrech, z různých kovů, je depozice přes nanoporezní masku. Nanoporezní maska vzniká anodizací čistého hliníku nebo titanu za určitých podmínek, které napomáhají vytvoření hexagonálně uspořádané struktury. Samotné kovové nanostruktury jsou vytvořeny depozicí kovu do nanopórů a následným odstraněním masky. Vyplnění nanopórů kovem může být provedeno napařováním, naprašováním a nebo bezproudovou nebo proudovou depozicí, které jsou pravděpodobně nejlepší variantou, protože v předchozích případech často dochází k nerovnoměrnému vyplnění nanopórů a jejich uzavírání. Bezproudově vznikají výhradně trubičky a kov pokrývá veškerý povrch masky. Výhodnější pro svou selektivitu je proudové neboli galvanické pokovování. Výsledná nanostruktura je tvořena nanotyčinkami nebo nanotrubičkami, jejichž stěny mohou být různě tlusté. Oba typy nanostruktur lze vytvořit stejnou metodou, ale některé podmínky se při galvanické depozici liší.

II. Cíl práce

Tato diplomová práce je zaměřená na pokračování výzkumu na pracovišti LabSensNano v oblasti metod a nanotechnik.

Mezi hlavní cíle práce patří:

- Seznámení s existujícími technologiemi v oblasti detekci plynu pomocí teplotně odporových senzorů, zpracování přehledu citlivých materiálů vhodných pro konstrukci senzoru vodíku.
- Zvládnutí techniky vytváření kovových nanostruktur na povrchu mikroelektrod pomocí elektrodepozice kovů do porézní masky. Porézní struktura bude vytvářena anodizací hliníkové vrstvy.
- Využití vrstev oxidu cínitého (SnO_2) jako citlivého materiálu pro detekci vodíku. Zvládnutí technik oxidace cínu chemickým, teplotním a dalšími způsoby a také příprava vrstvy SnO_2 pomocí sol-gel procesu.
- Vyrobit mikrosenzor s uspořádanou formou nanostruktur z citlivých materiálů na tenkovrstvých mikroelektrodách vytvořených na „micro-hotplate“, který by měl být vhodný pro detekce vodíku.

III. Rozbor stavu techniky

1 Senzor plynů

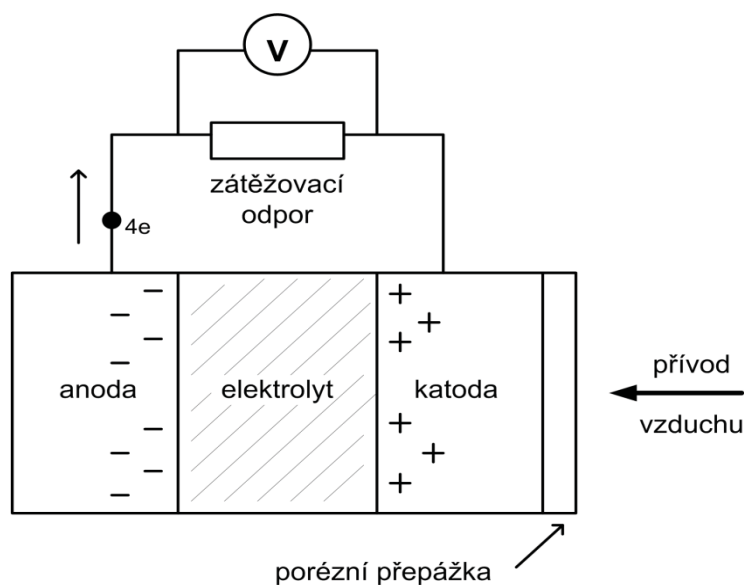
Je to systém detekce a kontinuálního měření koncentrace toxických a výbušných plynů a par v rozsahu jednotek ppb až tisíců ppm. Dosažitelnost tohoto rozsahu se liší v závislosti na konstrukci, použitých materiálech a metodách měření a zpracování signálů.

1.1 Elektrochemické senzory

Tato zařízení jsou založena na elektrochemických technikách: využívají principu, kdy proud generovaný v elektrolytickém článku je závislý na redukčních nebo oxidačních reakcích (redox), které probíhají na povrchu elektrod. Jejich široké použití zahrnuje detekci celé škály plynů, například kyslíku, vodíku, oxidu uhelnatého, sirovodíku a chloru. Díky malým rozměrům těchto přístrojů se výborně hodí pro aplikace v monitorování osobního vystavení škodlivým vlivům prostředí. Další obvyklé aplikace nalezneme v monitorování toxických plynů, v analýze spalování a v lékařských přístrojích. Elektrochemické senzory mohou být rozděleny podle toho, jestli používají tekutý nebo tuhý elektrolyt [1].

1.1.1 Tekuté elektrolytické články

Nejjednodušší typ je na bázi elektrochemického článku. Design tohoto elektrochemického senzoru sestává z dvou elektrod, které mohou být pokryty katalytickou vrstvou, spojenou tekutým elektrolytem. Jedna elektroda, nazývaná snímací nebo pracovní elektroda, je vystavena účinku zkoumaného plynu, zatímco druhá, nazývaná pomocná elektroda, plynu vystavena není.



Obr. 1: Blokové schéma jednoduchého dvou elektrodového elektrochemického senzoru

Mezi snímací elektrodou a zkoumaným vzorkem je většinou difúzní bariéra, která omezuje množství plynu proudící k snímací elektrodě. Vlastnosti této bariéry hrají velkou roli v určení vlastností senzoru, protože rychlost difúze daného vzorku skrz tuto bariéru definuje citlivost článku jako takového. Oxidoredukční reakce zkoumaného vzorku probíhají na povrchu snímací pracovní elektrody. Životnost těchto senzorů je omezena množstvím spotřebovatelného materiálu a úroveň expozice na zkoumaný plyn. Obvyklé měřicí rozsahy pro různé elektrochemické články jsou ilustrovány na tab. 1.

Většina senzorů projevuje jistý stupeň příčné senzitivity, což může způsobit zvýšení nebo snížení výkonu senzoru. Kvantitativní informace jsou většinou poskytovány výrobcem. Obecně nejsou tekuté elektrolytické články vhodné pro použití při teplotách mimo doporučený rozsah, což je -15 až 40 °C. Nízká spotřeba energie elektrochemických článků jim dává významnou výhodu proti jiným měřicím technikám; dvouelektrodové články jsou zcela energeticky soběstačné (elektrochemický jev), senzory s dvěma či třemi elektrodami vyžadují vnější zdroj elektřiny, ale jejich spotřeba energie je extrémně malá. V tomto případě mluvíme o amperometrických nebo voltametrických senzorech v závislosti na použité metodě měření [1].

Tab. 1: Typické rozsahy elektrochemických senzorů pro jednotlivé prvky

Typ článku	Rozsah
CO	0-1000 ppm
H ₂ S	0-200 ppm
CO ₂	0-100 ppm
NO	0-250 ppm
NO ₂	0-20 ppm
Cl ₂	0-20 ppm
H ₂	0-1000 ppm
HCN	0-100 ppm
HCl	0-100 ppm
NH ₃	0-2 ppm
O ₃	0-20 ppm

1.1.2 Pevné elektrolytické články

Tyto senzory se používají pro měření koncentrace kyslíku. Jak název napovídá, jsou založeny na pohybu iontů v tuhém elektrolytu. Použitým elektrolytem je zirkonia (oxid zirkoničitý) stabilizovaný ytriem (oxid ytritý); tato látka nevede elektřinu při pokojové teplotě, ale když se zahřeje nad 300 °C, ionty kyslíku se dají do pohybu. Většinou je oxid zirkoničitý upraven do tvaru válce, který je na jednom konci otevřený a jeho vnitřní a vnější povrch je potažen elektrodou vyrobenou z porézního kovu (platina, zlato nebo stříbro). Jedna

elektroda je vystavena kontaktu se zkoumaným plynem a druhá kontaktu s referenční koncentrací kyslíku (často atmosférický vzduch). Většina zařízení pracuje na základě měření potenciálu článku (potenciometrický senzor), který závisí na poměru tlaků kyslíku ve vzorku a v referenčním plynu. Je však také možné aplikovat externí napětí na elektrody a potom proud mezi elektrodami umožňuje měření koncentrace (amperometrický senzor). Potenciál článku závisí na teplotě; čím vyšší teplota, tím rychlejší jsou elektrochemické reakce na elektrodách a tím jsou kyslíkové ionty v elektrolytu pohyblivější.

Z tohoto důvodu většina senzorů pracuje při stabilizované teplotě v rozsahu od 600 do 800 °C. Tento fakt přináší výhodu v tom, že kyslíkové koncentrace vzorků při zvýšených teplotách mohou být změřeny okamžitě, aniž by bylo třeba je ochladit na pokojovou teplotu. Zirkoniové senzory jsou běžně k vidění u aplikací, jako jsou analýzy spalovacích a průmyslových procesů (lambda sondy). Zvýšená teplota senzoru bohužel také znamená, že jakýkoli hořlavý plyn přítomný ve vzorku může spálit povrch elektrody, čímž uměle sníží výkon senzoru, protože spotřebuje část kyslíku, který je k dispozici u elektrody, před tím, než je změřen. Tyto senzory jsou vhodné pro použití při vysokém (do zhruba 10^7 Pa) i při nízkém tlaku (okolo 10^{-1} Pa), ale musí být provedeny nutné korekce mezi tlakem a % objemové koncentrace. Čas odezvy je většinou v řádu sekund. Existuje široký výběr senzorů s různými rozsahy koncentrací, od úrovně ppb po hladinu 100 % kyslíku [1].

1.1.3 Chemické vodivostní senzory

Pro chemické vodivostní senzory, jak již sám název napovídá, je charakteristická **změna vodivosti citlivé (tzv. aktivní) vrstvy v závislosti na koncentraci analytu**. Proces detekce molekul zahrnuje řadu postupných reakčních kroků: fyzikální adsorpci, chemisorpci, povrchové reakce, reakce katalyzované deponovaným kovem, reakce na rozhraní zrn, difúzi reaktantů do nosného materiálu aktivní vrstvy, reakce v objemu nosného materiálu, difúzi a desorpci produktů.

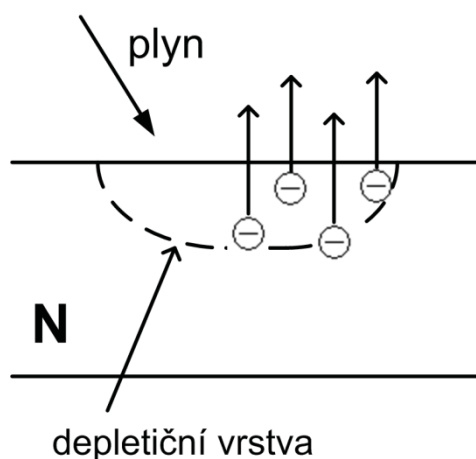
Vodivostní plynový senzor využívá změny vodivosti polovodiče za zvýšené teploty (teplotně-vodivostní senzor) v důsledku chemických vlivů - přítomnosti redukční nebo oxidační složky v atmosféře. Citlivá část senzoru – polovodič – může mít tvar keramické perličky nebo je ve formě polovodivé vrstvy nanesené na elektricky nevodivém substrátu. Polovodič musí být chemicky stálý, tj. nesmí chemicky reagovat s žádnou složkou obsaženou v měřené atmosféře. Proto se pro konstrukci senzoru nepoužívá např. křemík, který se na vzduchu pokrývá vrstvou nevodivého oxidu. Nejčastěji tvoří citlivou část polovodivé oxidy kovů jako např. SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 aj. které již nemohou dále oxidovat a měnit tím své elektrické vlastnosti. Obvyklým materiálem, především pro svoji optimální hodnotu měrného elektrického odporu, je SnO_2 . SnO_2 obsahuje za normálních podmínek kyslíkové vakance (deficit kyslíkových atomů), je tedy nestechiometrický, takže správnějším zápisem

je SnO_{2-x} . Kyslíkové vakance se chovají jako elektronové donory, oxid cínčitý i další uvedené oxidy jsou tedy přirozeně polovodiče typu N.

Pro ovlivnění vodivosti polovodiče v senzoru musí docházet ke kontaktu polovodiče a plynné fáze. Interakce mezi pevnou a plynnou látkou se děje obecně na základě dějů: adsorpce, absorpce a chemisorpce. *Adsorpce* představuje zachycování plynných molekul na povrchu pevné látky pomocí slabých interakcí (fyzikálních sil, např. Van der Waalsových sil), molekuly plynu jsou na povrchu vázány slabě, může tedy snadno dojít k jejich uvolnění – desorpci.

Absorpce znamená pronikání plynných molekul, případně jejich fragmentů - atomů, do objemu pevné fáze. Plynné polovodičové senzory využívají tzv. *chemisorpce*, při které dochází k vázání molekul plynu na povrch pevné látky chemickou vazbou. Chemická vazba při chemisorpci je daleko pevnější než fyzikální interakce v případě adsorpce, její vznik je doprovázen přenosem elektronů. Předání elektronů mezi dvěma čidly se nazývá oxidačně-redukční (nebo též redoxní) děj, při němž oxidační činidlo elektrony přijímá, tím se samo redukuje (tj. snižuje oxidační číslo). Na druhou stranu redukční činidlo elektrony odevzdává, oxidační číslo se u něj zvyšuje, tj. oxiduje se.

Ve vzduchové atmosféře se na povrch polovodiče typu N chemisorbuje kyslík (oxidační plyn) za vzniku aniontů O_2^- nebo O_2^{2-} . Molekulární anionty vznikají tak, že odčerpají volné elektrony z polovodiče. Oxidační plyn tedy působí jako povrchový akceptor, vodivost N polovodiče snižuje pod povrchem na minimum (vzniká depletiční vrstva – obr. 2). U polovodiče typu P by se vodivost povrchu vlivem oxidačního plynu naopak zvyšovala.

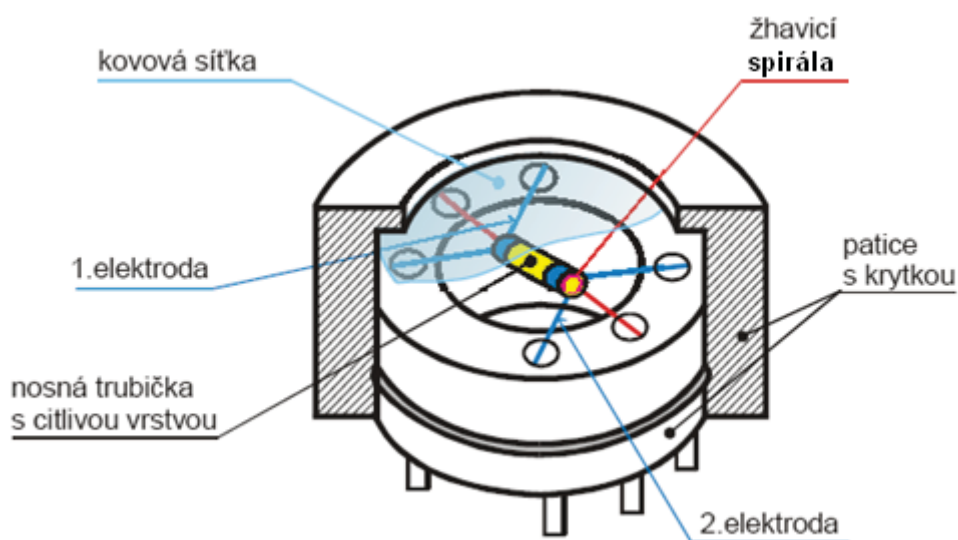


Obr. 2: Vznik depletiční vrstvy

V případě, že se ve vzduchové atmosféře objeví redukční plyn, například metan, dochází za určitých podmínek k jeho reakci s chemisorbovaným kyslíkem za vzniku plynných produktů - oxidu uhličitého a vody. Produkty reakce jsou elektroneutrální, přebytečný

záporný náboj se vrací ve formě volných elektronů zpět do polovodiče. Vodivost polovodiče se tím zvýší, protože se ztenčí depletiční vrstva. Nárůst vodivosti je tím vyšší, čím vyšší je koncentrace a reaktivita redukčního plynu. Změna vodivosti je vratná, při snížení koncentrace redukčního plynu na nulu se obnoví počáteční stav, tj. opětovně se naváže kyslík na povrch polovodiče a vodivost se vrátí na původní hodnotu. Měřením vodivosti resp. elektrického odporu polovodiče lze tedy určit koncentraci plynu oxidačně-redukční povahy.

Pro správnou funkci obsahuje senzor kromě polovodiče ještě topný element. Senzor je temperován na provozní teplotu (běžně v rozsahu 100 až 1000 °C). Vyhřívání usnadňuje překonávání aktivační energie chemických reakcí, které na povrchu polovodivé části (aktivní vrstva) senzoru probíhají. Vzhledem k zrnité polykrystalické struktuře látky deponované na povrchu nosného substrátu (destička nebo trubička – obr. 3) vznikají vlivem ochuzené depletiční vrstvy na hranicích zrn potenciálové bariéry, bránící volnému pohybu elektronů. Přítomnost bariéry se projeví poklesem vodivosti polovodiče. Pokud se po ustavení rovnováhy objeví v atmosféře redukující plyn (např. H_2 , CO , CH_4 , H_2S , C_2H_5OH), který reaguje s adsorbovaným kyslíkem, dojde k uvolnění vázaných elektronů a vodivost polovodiče vzroste. Pokud se naopak v atmosféře vyskytne oxidující plyn (např. O_3 , NO_2), vede to při jeho absorpci na povrchu k dalšímu vázání elektronů, zvyšuje se oxidace povrchu, rozšíření vyprázdněné depletiční oblasti a tím i dalšímu poklesu vodivosti.

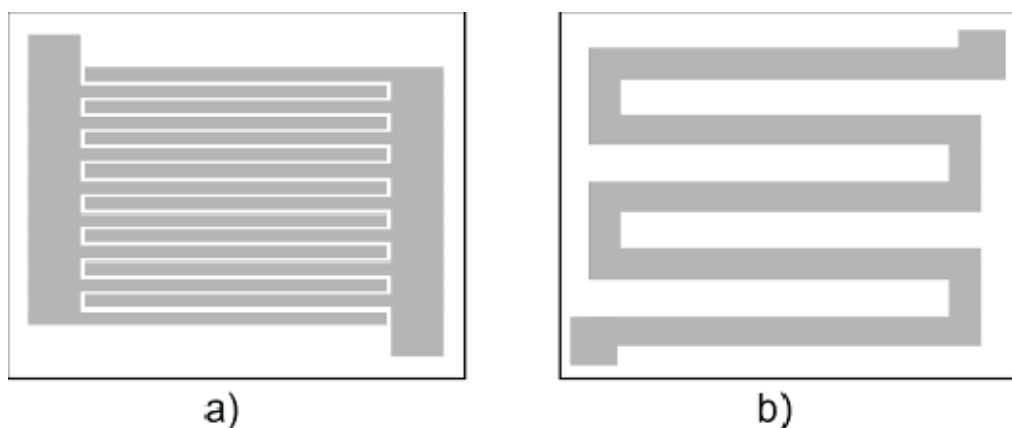


Obr. 3: Senzor – trubičkový typ

Změna vodivosti funguje reverzibilně, v případě, že v okolní atmosféře poklesne koncentrace sorbovaných molekul, částice vázané na povrchu desorbují a vodivost aktivní vrstvy se vrací na původní úroveň. Jestliže se aktivní vrstva chová jako polovodič typu N, pak jeho vodivost roste v přítomnosti redukujících plynů a klesá v přítomnosti oxidujících.

U polovodiče typu P by tomu bylo opačně. Reakce mezi plyny a povrchovým kyslíkem jsou závislé nejen na teplotě senzoru (tedy aktivní vrstvy) ale i na aktivitě materiálu vrstvy. Pro snížení aktivační energie povrchových reakcí bývá polovodič pokryt vhodným katalyzátorem.

Chemické vodivostní senzory se vyrábějí i laboratorně a připravují se v různých konstrukčních variantách. Mohou se lišit tvarem a uspořádáním elektrod, v tloušťkách detekčních vrstev, v materiálech použitých na detekční vrstvy a v použití různých katalyzátorů. Nosičem senzoru (substrát) je malá destička např. z korundové keramiky nebo safíru o rozměrech v řádu milimetrů. Na vrchní straně jsou platinové elektrody (nejčastěji v interdigitálním - „hřebínkovém“ - uspořádání) na něž je nadeponována aktivní na plyny citlivá vrstva. Na opačné straně destičky je topný platinový rezistor. Uspořádání tenkovrstvého chemického senzoru je patrné ze schématu na obr. 4, kde a) strana s aktivní vrstvou (interdigitální uspořádání elektrod), b) topný platinový rezistor - zadní strana.



Obr. 4: Schematické uspořádání chemického vodivostního senzoru

Zdaleka nejčastěji používaný materiál je slinutý korund (Al_2O_3) - alumina, dalšími používanými materiály jsou objemový Si s tenkou izolační vrstvou SiO_2 nebo Si_3N_4 , polyimid nebo karbid křemíku [2], [3].

1.1.4 Druhy senzorů plynů

Pellistory

Pellistory, také nazývané katalytické korálky nebo katalytické senzory, fungují na principu kalorimetrie. To znamená, že oxidují (pálí) hořlavé plyny v řízeném prostředí a určují koncentraci měřením zvýšené teploty. Senzory nejsou selektivní a reagují na většinu hořlavých plynů a par.

Detektory zachycující elektrony (ECD – detektor elektronového záchytu)

Termín detektor elektronového záchytu zahrnuje širokou škálu senzorů pracujících na stejném principu. Sensory tohoto typu najdeme v přenosných přístrojích na detekci úniku plynů nebo v detekčních jednotkách plynových chromatografů. Obecně platí, že jsou nejcitlivější na plyny obsahující halogeny, což vede k jejich hlavnímu použití jako detektorů na zjištění chladírenských plynů, pesticidů a herbicidů.

Plamenový ionizační detektor

Tyto instrumenty pracují tak, že detekují nabitě částice, které vznikají při spalování některých plynů ve vodíkovém plameni. Sensory tohoto typu najdeme v přenosných přístrojích na detekci úniku a v detekčních jednotkách plynových chromatografů (GC).

Plamenový fotometrický detektor

Plamenový fotometrický detektor byl vyvinut z plamenového ionizačního detektoru a také může být použit jako detektor v plynové chromatografii. Jeho hlavní využití je v detekci směsí obsahujících síru, fosfor nebo některé z mnoha kovů.

Plamenový teplotní analyzátor

Tyto přístroje pracují na bázi monitorování teploty stabilního plamene, do kterého je zaveden zkoumaný vzorek obsahující hořlavý plyn. Analyzátor není citlivý na druh hořlavého plynu, pouze změří celkové množství hořlavých plynů v koncentracích.

Paramagnetický kyslíkový analyzátor

Tento typ detekce se používá především pro měření koncentrací kyslíku. Paramagnetický analyzátor je vysoce selektivní a vysoce citlivý a bez interferencí.

Fotoionizační detektor

Činnost těchto detektorů je založena na detekci iontů generovaných ozářením plynového vzorku ultrafialovou (UV) lampou. Sensory tohoto typu nalezneme u přenosných přístrojů na detekci úniků a v detekční jednotce chromatografu.

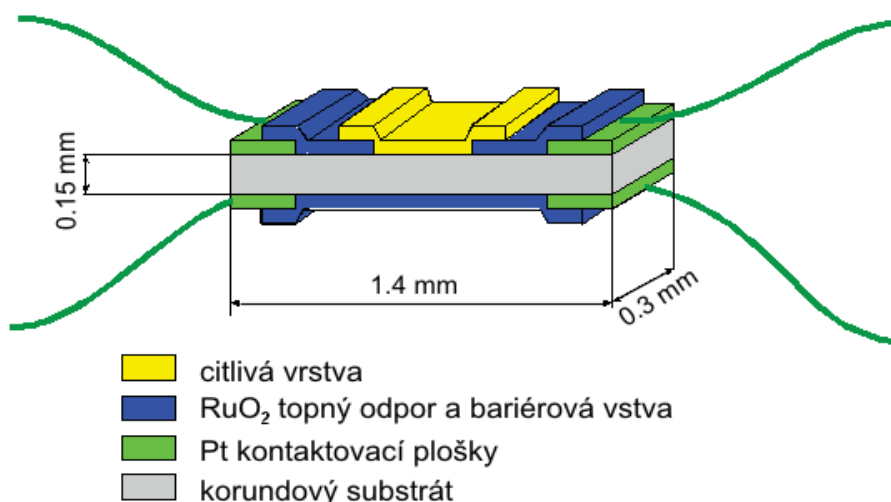
Polovodičové senzory

Tato zařízení, pracující v pevném stavu, detekují změny vodivosti při adsorpci plynu na povrchu polovodiče. Používají se na detekci mnoha plynů a par. Senzor sestává z malého kousku polovodičového materiálu (oxidu kovu často na bázi oxidu cíničitého), který má na svém povrchu připevněny elektrody. Realizuje se na planárním nebo trubičkovém substrátu (obr. 3). Polovodič se zahřeje a potom se udržuje na konstantní teplotě, většinou mezi 200 a 450 °C. Polovodiče jsou citlivé na mnoho látek. Tato citlivost je větší nebo nižší v přítomnosti zkoumaného plynu, což záleží na druhu přítomné látky. Z toho vyplývá, že velikost změny vodivosti také závisí na druhu látky. Komerční senzory jsou obvykle

optimalizovány na detekci buď metanu, vodíku nebo oxidu uhelnatého, ačkoliv si často uchovávají podstatné křížové senzitivity, tzn. citlivost na jiné plyny. Životnost senzoru je obvykle dobrá, za předpokladu, že není vystaven škodlivým látkám podporující degradaci (stárnutí) nebo vysokým koncentracím plynů [1].

1.2 Tlustovrstvé teplotní senzory

Tlustovrstvé teplotní senzory se používají jako dotykové teploměry pro přímé měření teploty, jako převodníky při měření jiných fyzikálních nebo chemických veličin a jako vestavěné kompenzační prvky elektronických obvodů. Tato technologie je vhodná především pro realizaci termistorů, odporových teploměrů a termočlánků. Výhodou vrstevného provedení je skutečnost, že tepelnému působení je vystavena celá plocha snímacího materiálu. Vyznačují se jednoduchým principem, spolehlivostí a nenáročným a relativně levným výrobním procesem. Nedosahují sice tak špičkových parametrů (z hlediska šumových vlastností, přesnosti měření, atd.), s jakými se lze setkat u tenkovrstvých a precizně vyrobených diskretních teplotních snímačů, nicméně pro širokou škálu praktických aplikací je jejich přesnost dostatečná a dokáže měřit proti tenkovrstvým sensorům vysoké koncentrace plynů. Pro svou vysokou mechanickou, chemickou i výkonovou odolnost se tlustovrstvé teplotní senzory s oblibou používají především v automobilovém průmyslu (u řídicí elektroniky, klimatizace, teplotní platformy pro vyhřívání zrcátek a skel, převodníky chemických sensorů ve spalovacím systému, atd.) a v telekomunikacích (jako převodníky hodnoty výkonu RF signálu na stejnosměrné napětí, teplotně proměnné atenuátory, atd.).



Obr. 5: Oboustranný tlustovrstvý senzor [A.Vasiliev et al., Kurchatov institute, Rusko]

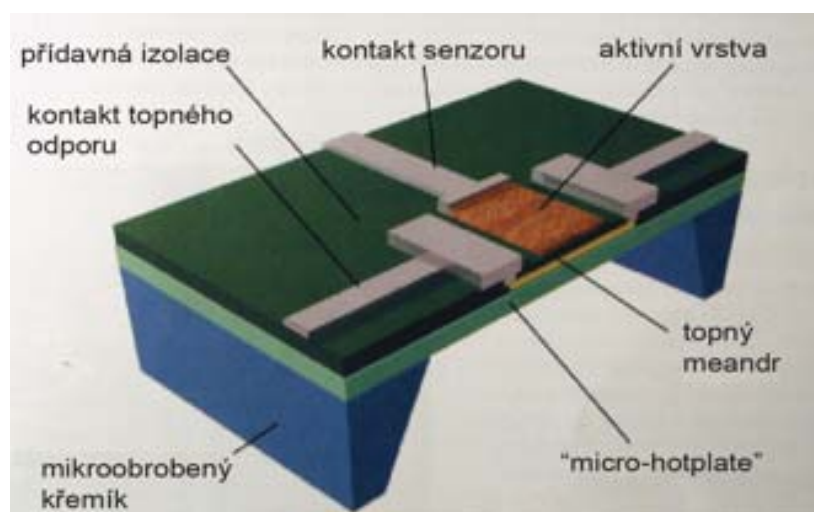
1.3 Tenkovrstvé teplotní senzory

Tenkovrstvá technologie využívá keramické i polovodičové substráty. Aktivní vrstva je v tomto případě tenčí než asi 1 μm , přičemž roste význam povrchu nad objemem.

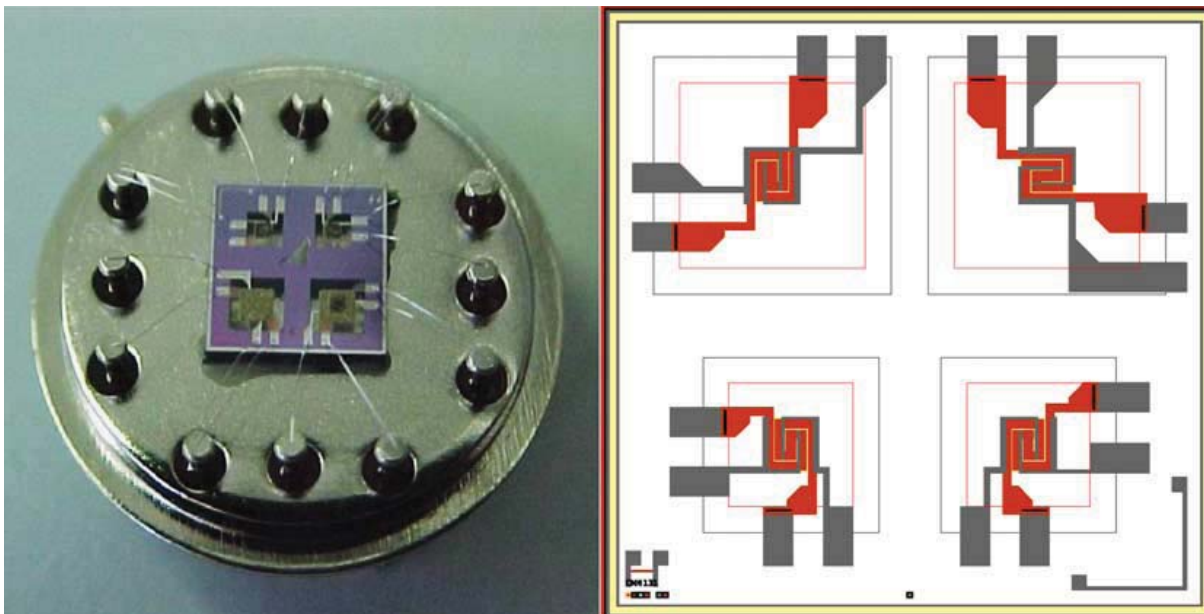
To je spojeno s větším podílem účinku plynu na vodivost vrstvy. Velká citlivost je dána tím, že vyprázdněné oblasti, vznikající v důsledku interakce s detekovaným plynem, zasahují podstatnou část objemu.

Tenkovrstvá technologie se využívá jak k vytváření kovových elektrod pro snímání signálu, tak k vytváření aktivních detekčních vrstev. Kovové elektrody tvoří dva hřebeny kontaktů v tzv. interdigitálním uspořádání. K formování kontaktů a vymezení aktivní plochy se používají litografické techniky a objemové obrábění (obr. 6). Je vytvořen tzv. „micro-hotplate“ senzor, který využívá tenkou membránu s velmi malou teplotní setrvačností a minimálním ochlazováním objemovým křemíkem. Příklad realizace je na obr. 7., kde jsou takové membrány vytvořeny 4. Příkon nutný k vyhřátí jedné membrány na 480 °C je 80 mW.

K používaným metodám depozice tenkých vrstev patří metody depozice z plynné fáze (CVD), nereaktivní napařování, katodové napařování, RF (radiofrekvenční) napařování, epitaxe s nebo bez následné oxidace (RGTO), metoda sol-gel, precipitace, fázová polymerace, aerosolová sprayová pyrolýza a namáčení (dip-coating). Výhodou tenkovrstvých technologií je velmi dobrá reprodukovatelnost a možná miniaturizace, tenkovrstvé technologie také poskytují značnou variabilitu a jsou současně plně kompatibilní s integrovanými obvody. Zároveň je možné vytvářet dvourozměrná pole senzorů. Předností je rovněž pokrok v miniaturizaci a s tím související velmi malá spotřeba energie.[4], [5], [6].



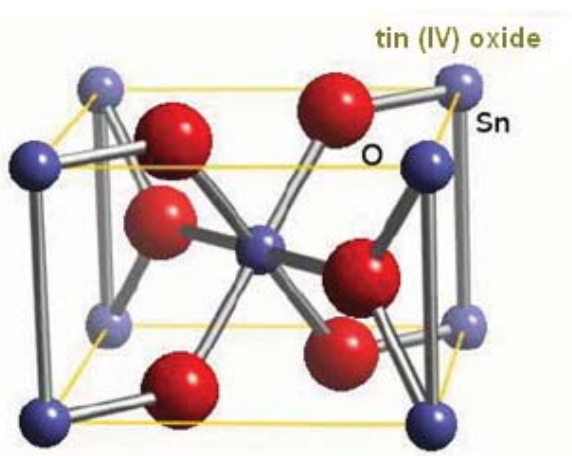
Obr. 6: Tenkovrstvý teplotní senzor



Obr. 7: Vyrobený senzor plynu s čtyřmi elementy „micro-hotplate“ a kontaktováním (vlevo). Mikroelektrody, ohřev a konfigurace membrán (vpravo) [C.Cané et al., CNM Barcelona]

2 Vodivostní senzor s aktivní vrstvou SnO₂

Aktivní polovodičová vrstva je tvořena polykrystalickým materiálem s velkou porózitou. Tato vrstva interaguje s detekovaným plynem a sama se přitom chemicky nemění, mění se však její elektrický odpor. Základním materiálem aktivní vrstvy je zpravidla kovový oxid. Pro redukující plyny se nejčastěji používá SnO₂ [4]. Z hlediska elektrických vlastností se uvedený oxid chová jako přirozený polovodič typu N. SnO₂ je občas nazýván průhledným kovem. Z dobře známých a široko využívaných oxidů polovodičů (SnO₂, TiO₂, GeO₂, CuO₂, AgO₂, In₂O₃, Ti₂O₃, ZnO, BaTiO₃, SrTiO₃, LaCrO₃, WO₃, apod.) SnO₂ je největší představitel širokopásmových polovodičů, ve kterých valenční elektrony na hladinách s a p mají velkou pohyblivost. Struktura SnO₂ je znázorněná na obr. 8 [7].



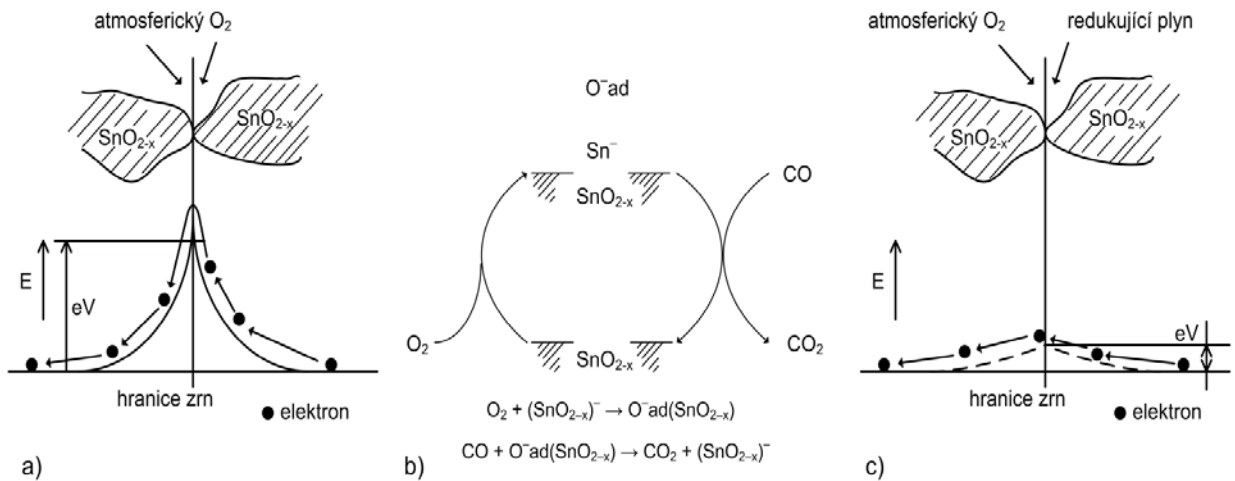
Obr. 8: Struktura SnO₂

Perspektivní a v současné době intenzivně zkoumané jsou organické materiály připravované na bázi acetyl-acetonátových a ftalocyaninových komplexů kovů. U nich existují předpoklady získání větší selektivity při současném snížení pracovní teploty. Aktivní vrstva navíc může obsahovat dopanty, např. nikl nebo železo, regulující její odpor a zvětšující stabilitu. Na povrch se deponují katalyzátory, např. palladium nebo platina, usnadňující reakce detekovaných plynů.

Topení zahřívá aktivní vrstvu senzoru na pracovní teplotu (nejčastěji 300 až 600 °C). Velmi často se používá platinová nebo wolframová spirálka či meandr, jejichž okamžitá teplota se snadno zjistí z elektrického odporu. Topení se může nacházet na téže straně nosiče jako aktivní vrstva i na straně opačné [4].

Když krystal oxidu kovu, takový jako SnO₂, je zahřátý na speciální teplotu na vzduchu, kyslík adsorbuje na povrchu krystalu se záporným nábojem. Dále elektrony donoru z povrchu krystalu jsou přemístěny do adsorbovaného kyslíku, který zanechává kladné náboje ve vrstvě

prostorového náboje. Vytvořená potenciálová jáma, která slouží jako potenciálová bariéra v proudění elektronů (obr. 9 znázorňuje procesy, probíhající na povrchu aktivní vrstvy SnO₂ při detekci redukujícího plynu, O^{-ad} reprezentuje vazbu chemisorbovaného kyslíku na povrch SnO₂) [7].



Obr. 9: Model potenciálové bariéry: v nepřítomnosti plynu (vlevo), s výskytem plynu (napravo) [4]

Uvnitř senzoru elektrický proud teče přes spojené části (hranice zrn) mikrokrystalů SnO₂. V hranicích zrn adsorbovaný kyslík vytváří potenciálovou bariéru, která zabrání volnému toku nosičů. Předpokládá se že elektrický odpor senzoru existuje kvůli této potenciálové bariéře. Za přítomnosti redukovaného plynu povrchová hustota záporných nábojů kyslíku klesá, tím způsobem výška bariéry na hranicích zrn se zmenšuje (obr. 9 vpravo). Tím se zmenšuje rezistivita senzoru. Vztah mezi rezistivitou senzoru a koncentrací redukovaného plynu může být vyjádřena následující rovnicí podle určitého rozsahu koncentrací plynu:

$$R = A \cdot C^{-\alpha}, \quad (1)$$

Kde R – je to elektrický odpor senzoru, A, α – jsou konstanty, C – je koncentrace plynu [7].

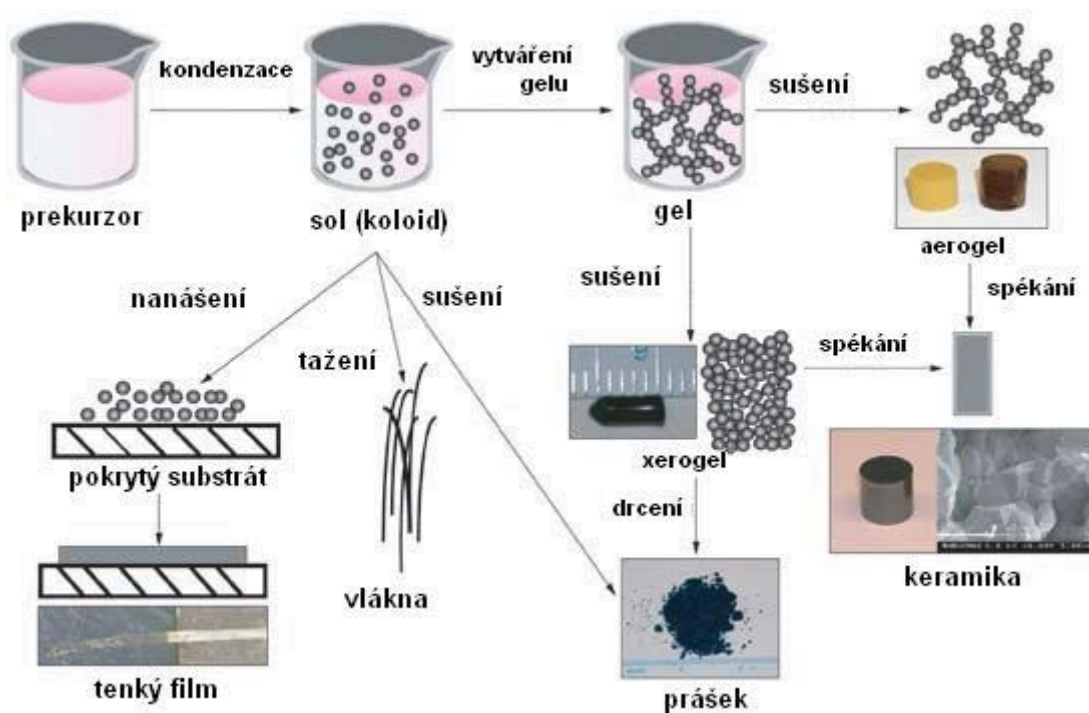
3 Modifikace citlivé vrstvy senzoru

3.1 Sol-gel metoda

Sol-gel metody jsou používány pro přípravu hlavně anorganických oxidových materiálů a dále pro syntézu organicko-anorganických kompozitních materiálů, které lze jinými metodami získat velmi obtížně. Tyto metody jsou založeny na přípravě koloidní suspenze (solu), který je převeden na viskózní gel a následně na pevný materiál. Tato metoda má mnoho výhod, díky kterým byla využívána dříve, než byly objasněny její základní principy.

Mezi výhody sol-gel metod patří hlavně nízká reakční teplota, těkavost prekurzorů (alkoxydů), která umožňuje získat výchozí látky o vysoké čistotě, dobrá rozpustnost výchozích látek a mírné reakční podmínky. Nevýhodou těchto procesů je vysoká cena a citlivost některých prekurzorů na vodu a kyslík.

Prvním krokem syntézy je srážení velmi malých částic pevné látky ve formě koloidního solu z vodného nebo nevodného roztoku prekurzoru. Sol je dále transformován na gel, což je porézní, třírozměrná pevná struktura v kapalném prostředí. Gel může být v dalším kroku vysušen konvenční cestou, čímž získáme tzv. xerogel, druhou možností je superkritické sušení, které poskytuje aerogel (obr. 10).



Obr. 10: Přehledné zobrazení sol-gel procesu [<https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>]

Podle prostředí, ve kterém reakce probíhají, rozlišujeme vodné a bezvodé sol-gel procesy. Prvním krokem vodných procesů je hydrolyza, která je následovaná polykondenzací

vzniklých hydroxylových sloučenin. Vodné reakce jsou obecně silně závislé na hodnotě pH prostředí, které je potřeba udržovat na takové úrovni, aby nedocházelo ke srážení [8].

Prekurzory pro syntézu těchto materiálů jsou většinou atomy kovů nebo polokovů, na kterých jsou navázány různé reaktivní ligandy. Nejčastějšími látkami jsou alkoxyd kovů, jelikož velmi dobře reagují s vodou. Nejpoužívanějšími alkoxyd jsou alkoxyasilany a alkoxytitanáty, například tetraethoxysilan (TEOS) nebo tetra-n-buthylorthotitanat. Dalšími používanými prekurzory mohou být například alkoxyd hliníku a boru.

Sol je vlastně koloidní suspensí tak malých částic, že nedochází k jejich sedimentaci. Velikost částic v solu je od 1 do 100 nm. Gel je suspence, kde je kapalina tak viskózní, že se materiál chová jako pevná látka.

Pro přípravu gelu se pak používá buď destabilizace (zvýšením teploty, přidavkem elektrolytu) nebo hydrolyzy a polykondenzace.

Stručný přehled použití vrstev připravených nebo modifikovaných metodou sol-gel je uveden v tab. 2 [9].

Tab. 2: Přehled vrstev připravených nebo modifikovaných metodou sol-gel

Vlastnosti	Funkce filmu	Složení vrstvy
Optické	Absorpční Reflexní Antireflexní Fotokonduktivní	TiO ₂ – SiO ₂ , SiO ₂ – RmOa: R=přechodný kov TiO ₂ , PbO – TiO ₂ , In ₂ O ₃ – SnO ₂ ZrO ₂ , SiO ₂ , Na ₂ O – B ₂ O ₃ – SiO ₂ Pb – TiO ₂ , SiO ₂ – TiO ₂
Elektrické	Vodivá Polovodivá Feroelektrická Elektrochromní Fotoanody	Oxidy In, Sn, V, Sn/Sb, TiOxNy SiO ₂ , Cd ₂ SnO ₄ Titanáty Ba, Pb Oxidy W Oxidy Ti
Ochranné	Korozní odolnost Alkalivzdornost Proti oxidaci podkladu Mechanická odolnost	SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂ AlPO ₄ , MgO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ – P ₂ O ₅ SiO ₂ , SiO ₂ – GeO ₂ , Al ₂ O ₃ SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , organicky modifikované silikáty
Katalycká		SiO ₂ , SiO ₂ (zeolit), TiO ₂ , Ag – (Al ₂ O ₃) – SiO ₂ Pd – SiO ₂ , vrstvy i vysušené gely (xerogely)
Fotokatalycká		TiO ₂ (modifikace anatas), TiO ₂ – SiO ₂ – PDMS TiO ₂ – V ₂ O ₅ , TiO ₂ – MnO, Ag – TiO ₂
Antibakteriální		Ag – SiO ₂ , Ag – Al ₂ O ₃ – SiO ₂

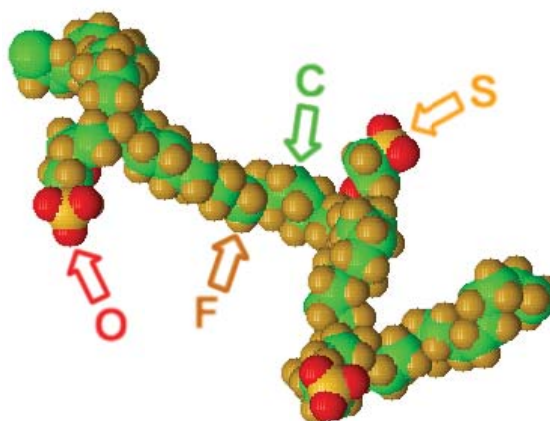
Sol-gel metoda je jedna z nejúspěšnějších metod pro přípravu materiálů z oxidu kovů určité velikosti částic s vysokou fotokatalytickou aktivitou. Při zvláštním přizpůsobení

jsou obzvláště vhodný prekurzor pro syntézu oxidů. Částice oxidu kovu rozměrem min než 100 nm můžou být syntetizované hydrolyzou kovových alkoxydů při teplotě okolí. Co se týká struktury, kovové alkoxydy se skládají z vazby M-O-R, kde M – je kov, O – je kyslík a R – je alkylová skupina. Protikladný náboj mezi M a O způsobuje polarizační spojení M-O, která dělá alkoxyd náchylným k nukleofilnímu činidlu, takovému jako například voda. Za přítomnosti vody alkoxyd vstupuje do nukleofilní reakce, ve které alkoxylová skupina (OR) je nahrazena hydroxilovou skupinou (-OH), která je zásobená vodou. Tento proces je známý jako hydrolyza. Po hydrolyze spojení kovu a hydroxylové skupiny různými způsoby tvoří řetěz hydratovaných oxidů kovu, který ve výsledku vytvoří malé jádra (několik nanometrů). Tento proces je nazvaný nukleace (nebo tvoření jádra) [11].

3.2 Nafion®

Nafion patří k široké třídě překyselených pevných katalyzátorů, ve kterých kyselost je vyšší než u 100 % H₂SO₄. V polymerní struktuře Nafionu (obr. 12) se vyskytují oblasti hydrofobní (-CF₂-CF₂-) a hydrofilní (-SO₃H) a jejich nadměrná kyselost je připsána jevu posunu elektronu v uhlíkovém řetězci, který působí na sulfonovou kyselinovou třídu. Nafion je schopen katalyzovat různé reakce jako například alkylace, disproportionace a esterifikace.

Nafion je první materiál ze třídy syntetických polymerů s iontovými vlastnostmi. Jedinečné iontové vlastnosti Nafionu jsou následkem přidávání prvků sulfonové třídy kyselin, které mají silné iontové vlastnosti, do polymerní matrice [12].



Obr. 12: Struktura řetězců Nafionu

Vysoká vodivostní vlastnost Nafionu zůstává středem pozornosti výzkumu. Protony SO₃H (hydrazidosírová kyselina) přeskakují z jedné oblasti do druhé. Póry umožňují pohyb kationů, ale membrány nepustí anionty ani elektrony. Nafion může být vyroben s různou kationaktivní vodivostí.

Nafion kombinuje fyzikální a chemické vlastnosti základního materiálu teflonu s iontovými vlastnostmi, které způsobí u výsledného materiálu vzniku následujících vlastností:

- Nafion má perfektní tepelnou a mechanickou odolnost;
- Nafion neuvolňuje produkty rozpadu do okolního prostředí;
- Nafion má relativní vysoké pracovní teploty ve srovnání s ostatními polymery. V některých aplikacích může být použit při teplotě do 190 °C;
- Nafion má velmi dobrou vodivost iontů, funguje jako polymer s katodovou výměnou;
- je dobře propustný pro vodu. Vzájemné spojení mezi prvky třídy sulfonových kyselin přivádí k velmi rychlému přenosu vody přes Nafion [13].

3.3 Katalyzátory

Když je celková hustota donorů dost nízká, průměrný rozměr zrn je dost malý a akceptorová hustota na povrchu je poměrně vysoká, zrna jsou úplně ochuzené, vyprázdňené o elektrony. Takovým způsobem v závislosti na povrchové hustotě akceptorů se může vodivost snížit na minimální hodnotu nebo se vůbec vytratit. Zvětšení koncentrace sulfidu vodíku snižuje hustotu iontů kyslíku na povrchu do momentu, kdy dominantní náboj nosičů přepíná z děrové vodivosti na elektronovou.

Katalyzátor ovlivňuje citlivost senzoru. Ideální případ je, když katalyzátor ovlivňuje oxidaci určitého plynu a ne libovolného z hořlavých plynů. Bohužel není snadné najít vhodný katalyzátor. Používá se množství senzorů s různými druhy katalyzátorů pro detekce celé řady plynů.

Polovodivé oxidy kovů, takové jako TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 apod., jsou asi nejlepší látky pro senzory plynů. Citlivost senzorů je založena na závislosti vodivosti oxidů kovu na okolní atmosféře. Nicméně můžou pracovat na vyšší úrovni, pokud jsou zavedené kovové příměsi, které zvětšují citlivost a selektivitu a snižují čas odezvy a pracovní teplotu citlivostní vrstvy. Pro zvětšení citlivosti i selektivity je jedna z nejvíc používaných metod přidávání katalyticky aktivních kovů, jako například Pt a Pd, nebo Au, které podporují chemickou nebo elektronovou citlivost. Přidání jiných kovů, takových jako Sb nebo La, ovlivňuje především úroveň dopování, tj. modifikuje polohu Fermiho hladiny a tím rovnováhu v počtu nosičů na povrchu zrn. Přidání různých druhů kovů k polovodičovým materiálům, citlivých na plyn, zlepšuje detekci specifického plynu v každém určitém případě. Tab. 3 shrnuje nejvíce používané citlivostní polovodičové materiály s jejich určitými katalyzátory a odpovídajícími cílovými plyny.

Obecně přístroje pro měření vodivosti nebo odporové senzory neumí výlučně rozpoznat neznámý plyn nebo směs plynů, protože nejsou natolik selektivní. Senzory obvykle reagují na mnohé směsi, zvláště ty, které byly vyvinuté pro redukce plynů. Tahle otázka křížené citlivosti je obzvláště aktuální, když se jedná o nebezpečné průmyslové látky, výbušné chemické látky, jedovaté plyny, apod., které tvoří chemicky složitější molekuly. Rychlá a přesná identifikace může být důležitá pro rozhodnutí, které ovlivňují bezpečnost pracovníků, a zařízení nebo produktivity výrobního procesu.

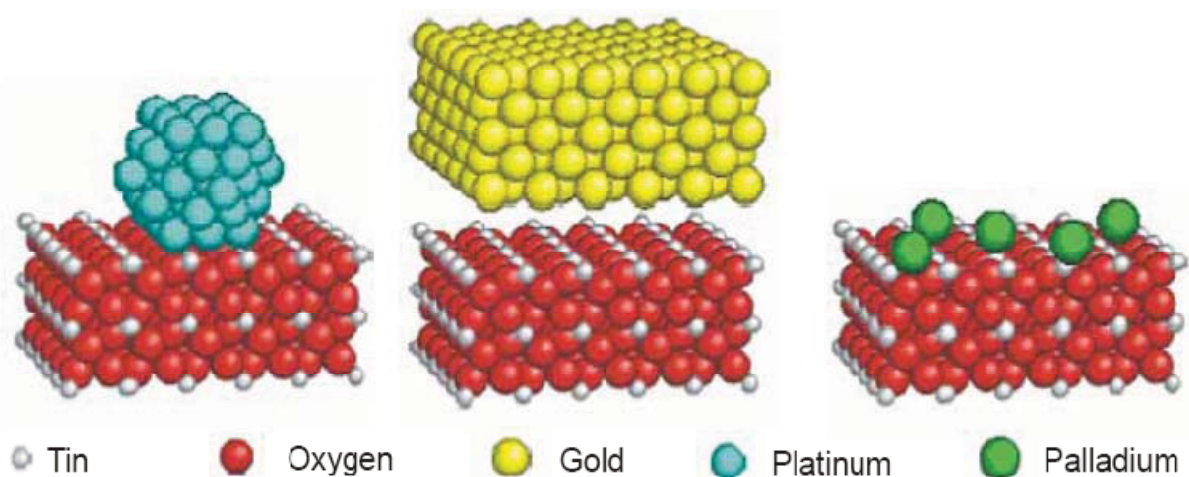
Tab. 3: Citlivé polovodičové materiály a odpovídající jim cílové plyny

Detekční plyn	Používaný kovový katalyzátor
CO	Ag/WO₃, Fe₂O₃, Pd/SnO₂, Pt/SnO₂
CH₄	Pd/SnO₂, Pt/SnO₂
H₂	Pd/SnO₂, Pt/SnO₂, Pt/TiO₂, Nb/TiO₂
NH₃	WO₃, Ag/WO₃, Sr_{1,8}Ti_{0,2}O₃ Pt/TiO₂
O₂	In₂O₃, Pd/SnO₂, Nb/TiO₂, TiO₂
C₂H₅OH	Pd/SnO₂, Pt/SnO₂, Nb/TiO₂
NO₂	WO₃, In₂O₃, LaFeO₃, Pd/SnO₂, Pt/SnO₂

Cílové plyny mohou být rozpoznány a definovány jejich množství pokud uzavřený systém je dost jednoduchý a systém senzorů je dost citlivý. Bohužel je to více realistická, a proto složitá, otázka, jak rozlišit cílový plyn mezi dynamicky se měnícími směsmi.

Druhá důležitá vlastnost spočívá v tom, že přítomnost kovových katalyzátorů může také modifikovat kinetiku růstu. Bylo zjištěno, že přidáním platiny a palladia můžeme způsobit významné změny při kinetickém růstu nanoprášku SnO₂. V obou případech je rozměr zrn SnO₂ závislý na koncentraci přídavku. Čím vyšší byla koncentrace, tím menší byl výsledný rozměr zrn. Na rozdíl od zlata, které nezpůsobilo žádné změny. Rozměr částic nanopráškového oxidu, který byl vytvořen se zlatem, nebyl závislý na koncentraci příměsí zlata [7]. Množství naneseného kovu je jedním z důležitých parametrů ovlivňujících citlivost. obr. 13 schematicky znázorňuje některé typy rozšíření kovu na povrchu SnO₂.

Využívají se kovy, u kterých se předpokládá podpora požadované chemické reakce. Akumulaci kovu očekáváme na povrchu polovodiče, jako v případě palladia a platiny. Toto je ale jen obecná situace při nanášení katalyzátorů, tyto kovy mohou být také rozloženy jinými způsoby. V situaci, kdy je kov deponován v malé koncentraci, může být rozptýlen v podobě monojader. Doplnkový kov je potom ultrajemně rozptýlen a na povrchu polovodiče se nachází jen atomy kovu, jak to je v případě Pd na SnO₂ (obr. 13). V jiném případě může rozložení kovu způsobit vytváření makroseskupení částic kovu, stejně velkých, jako samotná zrna polovodiče, jak to bylo zjištěno v případě Au deponovaného na povrch SnO₂ [7].



Obr. 13: Schematické znázornění rozložení některých katalyzátorů podle snímku vnitřní struktury SnO_2 : vlevo – seskupení na povrchu SnO_2 znázorňuje nanostrukturu Pt, uprostřed – velké seskupení částic kovu Au, stejné velikých jako zrna oxidu kovu, napravo – ultrarozptýlené částice kovu, jen několik atomů Pd na povrchu SnO_2 [7].

3.4 Přidání palladia

Elektronické zvýšení citlivosti je způsobeno vzájemným působením elektronů mezi kovem – katalyzátorem a povrchem polovodiče. Jestliže se úroveň oxidace přidaného kovu se změni vlivem okolního prostředí, tak se také změni elektronový stav polovodiče. Výslovně typický katalyzátor Pd, jak je známo, vytváří stabilní oxidy ve vzduchu (PdO), zatímco tyto oxidy snadno redukuje do kovu s redukčním plynem. Oxidovaný kov produkuje silnou ochuzenou vrstvu elektronů uvnitř polovodiče, čímž vyvolává značné změny ve své funkci. Ale toto vzájemné ovlivňování je rozdílné, pokud je oxidovaný katalyzátor zredukován do kovu.

Ve vzduchu existuje kovový přídavek jako PdO , který odebírá elektrony z oxidu kovu a vytváří ochuzenou vrstvu elektronů. Nanoskupení PdO působí jako receptor redukovaného plynu, který je jinak zásoben adsorbovaným kyslíkem. Elektronová afinita nanoskupení PdO je výrazně silnější než elektronová afinita adsorbovaného kyslíku, což znamená, že citlivost senzoru na plyny je výrazně vyšší s deponovaným katalyzátorem, než se samotným SnO_2 .

Hlavní rozdíl mezi Pd a Pt spočívá v tom, že Pd vytváří stabilní spojení s kyslíkem při teplotách používaných při snímání, zatímco Pt ne. Pd může také oxidovat už při nízkých teplotách, což je při $300\text{ }^\circ\text{C}$, v přítomnosti kyslíku, a proto může oxidovat i při vyšších teplotách ($450 - 500\text{ }^\circ\text{C}$). PdO je dominantní a je zodpovědný za katalytickou aktivitu. Pracovní funkce oxidu kovu se mění kvůli oxidaci Pd, jako je to v případě Pd/SnO_2 . Jinými slovy, Pd působí jako elektronový přijímač a zachytává náboj z vodivostního pásma oxidu

kovu. Tento zachycený náboj, zároveň s iontovou sorpcí kyslíku dále spotřebovává elektrony z povrchu oxidu kovu, což způsobuje nárůst rezistivity. Protože ochuzení vrstvy souvisí s hustotou zachycených nábojů na povrchu vrstvy palladia, která ovlivňuje rezistivitu, musí mít rozměr jen několik nanometrů [7].

4 Citlivost senzorů

Hodně faktorů chování bylo stanoveno pro senzor s oxidem kovu. Citlivost na plyny se mění v závislosti na teplotě. Čas odezvy silně závisí na teplotě (jsou kratší při vyšších teplotách). Odezvy na různé plyny jsou funkcí koncentrace a nejsou lineární. Změny teploty okolí ovlivňují odezvu senzoru. Další často vyskytující se jev: vodní páry, působí na vodivost ve vzduchu a taky na citlivost na jiné plyny. Proto je lepší pracovat v kontrolovaném prostředí. Druhá možnost je najít látky, které jsou nejméně závislé na rozdílech hodnot vlhkostí. Cílem charakteristiky je stanovit optimální pracovní podmínky a spolehlivost senzoru. Tohle vyžaduje určité rozšíření různých pracovních parametrů pro odlišné senzory a různé pracovní režimy, a zajištění stability všech parametrů [4].

Z hlediska aplikace jsou nejdůležitější měření elektrického odporu a citlivosti senzoru. Měření poskytuje informace o závislosti reálného odporu, citlivosti a popř. typu vodivosti aktivní vrstvy na její teplotě. Citlivost senzoru, $S(T)$, je definována u měření plynů jako poměr odporu aktivní vrstvy v atmosféře syntetického vzduchu (R_{air}) k jejímu odporu v atmosféře detekovaného plynu (R_{gas}) při konstantní teplotě. Toto vyjádření se liší od běžně určované citlivosti senzorů, která se vyjadřuje závislostí výstupní veličiny na vstupní.

$$S(T) = \frac{R_{air}(T)}{R_{gas}(T)}, \quad (2)$$

Měří se při postupném zvyšování teploty senzoru konstantní rychlostí asi $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$. Současně se v pravidelných časových intervalech v průtočném systému mění atmosféra „čistého“ syntetického vzduchu v atmosféru obsahující detekovaný plyn. V průběhu měření se automaticky měří a zaznamenávají čas, teplota topného meandru a odpor aktivní vrstvy [7].

Citlivost na plyny je charakteristika senzoru, která si všímá změny chemických a/nebo fyzikálních parametrů citlivostního materiálu. Může být vylepšena s použitím vhodného citlivostního materiálu a optimální teploty. Práce s nanostrukturami dává větší plochu, otevřenou plynu. Vzhledem k tomu, že citlivost reakce se vyskytuje především na povrchu vrstvy senzoru, to znamená, že rozměry částic polovodiče, katalytické filtry a dopování budou prvními požadavky pro zvětšení citlivosti senzoru [4].

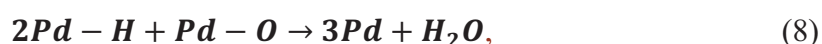
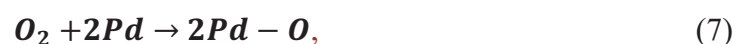
4.1 Citlivost palladia na vodík

V senzorech plynů s oxidem kovu je často používán katalyzátor, deponovaný přímo na povrch polovodiče, s cílem urychlit reakce a zvětšit citlivost. Katalyzátor zvyšuje chemickou reakci bez příznaku svojí změny. Proto se nemění volná energie reakce, ale snižuje

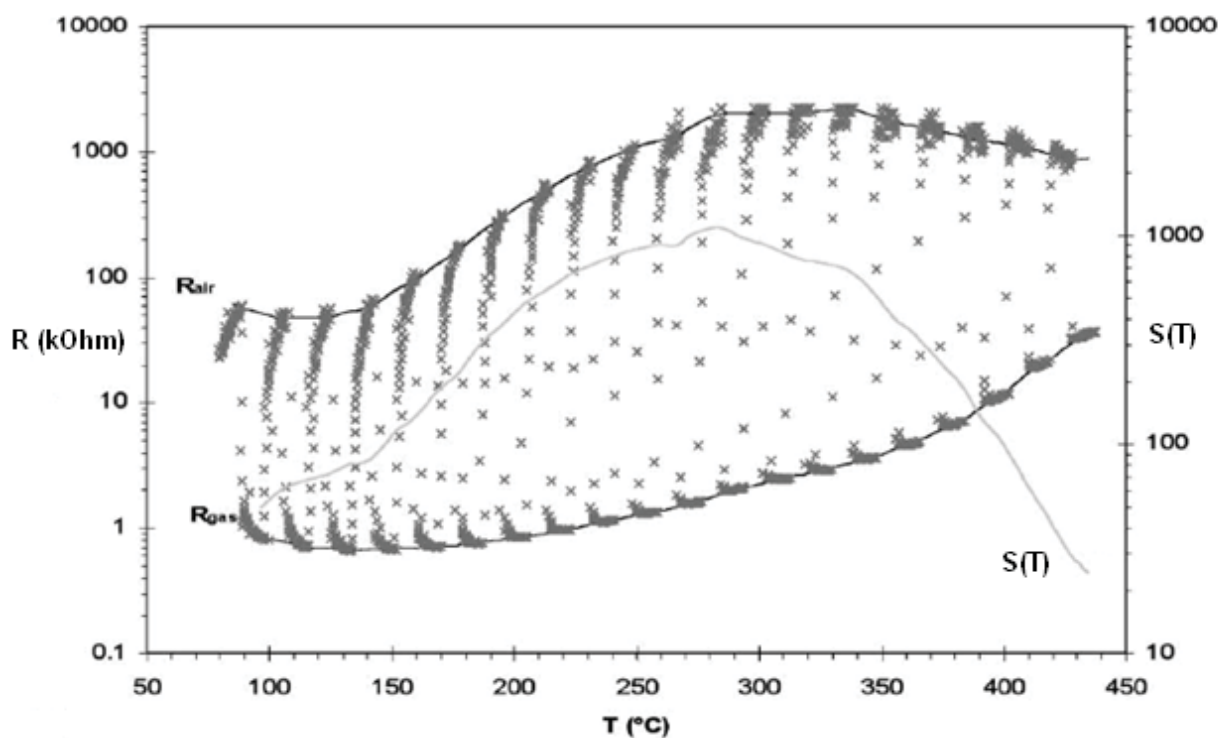
se úroveň aktivační energie. Například Pd je možné považovat za katalyzátor v procesu oxidace vodíku. Bez použití Pd bude mít reakce následující tvar:



První dvě rovnice vyžadují velkou vstupní energii a nebude k těmto reakcím docházet při nízkých teplotách. Na druhé straně je Pd použitelný jako vhodný katalyzátor, jehož použitím vznikají následující reakční možnosti:



První reakce vyžadují velmi malé množství energie. Molekula vodíku, která je adsorbovaná na povrchu Pd, se přizpůsobuje, aby v následujícím kroku vytvořila skupinu Pd – H. Palladium účinně odděluje molekulu vodíku a ten představuje vodík v aktivní formě. Celá reakce má velmi nízkou aktivační energii a může probíhat při velmi nízkých teplotách. Pokud senzor bude založen na takovéto reakci, bude katalyzátor snižovat čas odezvy [7].

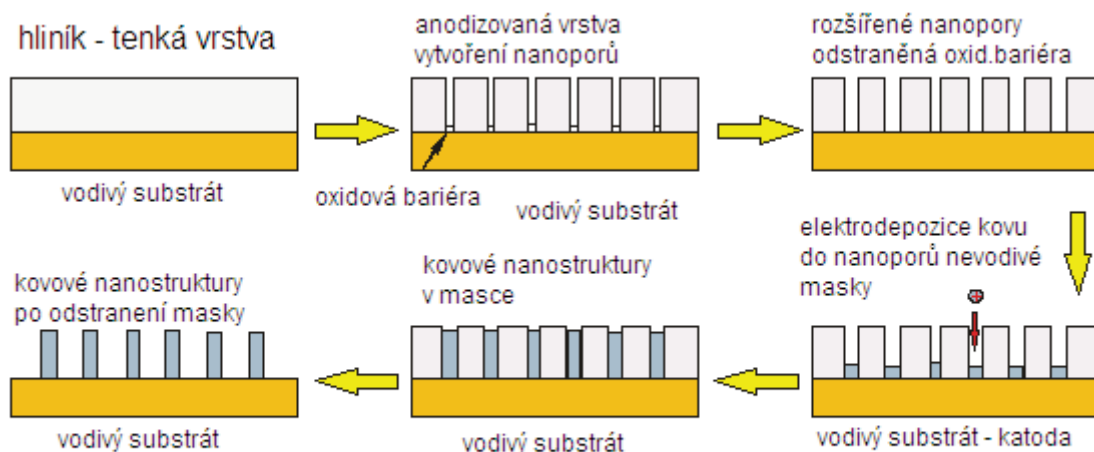


Obr. 14: Příklad měření základních parametrů senzoru SnO₂/Pd [14]

Příkladem citlivosti senzoru SnO₂/Pd je obr. 14, na kterém je znázorněna citlivost tohoto senzoru na vodík. Detekovaným plynem je vodík v syntetickém vzduchu v koncentraci 1×10^{-3} M (1000 ppm), maximální citlivost S(T) je přibližně rovna 1100 a byla dosažena při 280 °C [14]. Křížky na grafu (označují hodnoty odporu aktivní vrstvy v atmosféře syntetického vzduchu (R_{air}) a odporu v atmosféře detekovaného plynu (R_{gas}) při různých teplotách. Podle těchto hodnot jsou vytvořeny grafy závislosti na teplotě odporu aktivní vrstvy v atmosféře syntetického vzduchu (vrchní graf) a odporu v atmosféře detekovaného plynu (spodní graf). Poměr získaných hodnot odporů tvoří podle vztahu 2 výsledný graf závislosti citlivosti S(T) senzoru SnO₂/Pd na teplotě.

5 Postup výroby nanostruktur

Metoda vytváření kovových nanostruktur přes masku se sestává ze dvou základních kroků. Nejdříve se vyrobí samotná maska anodickou oxidací Al_2O_3 a následně se galvanickým pokovováním formují nanostruktury přes masku. Tato maska je buď z jedné strany naprášena kovem anebo připevněna k vodivému substrátu. Celý proces je ilustrován na obr. 15 [15].

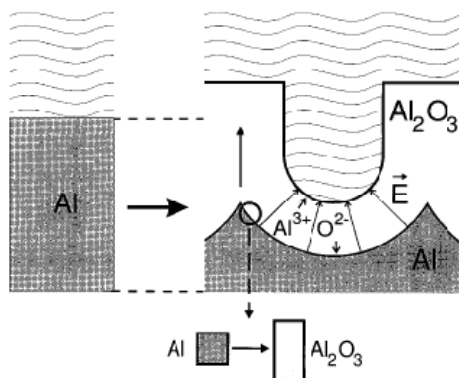


Obr. 15: Proces výroby kovových nanostruktur

5.1 Anodická oxidace

Maska se vyrábí anodizací hliníkové folie (samonosná maska) nebo tenké vrstvy hliníku (přibližně 1-2 μm) na tenkovrstvých elektrodách v určitých elektrolytech a ze specifických podmínek, které podporují samouspořádací schopnosti hliníku.

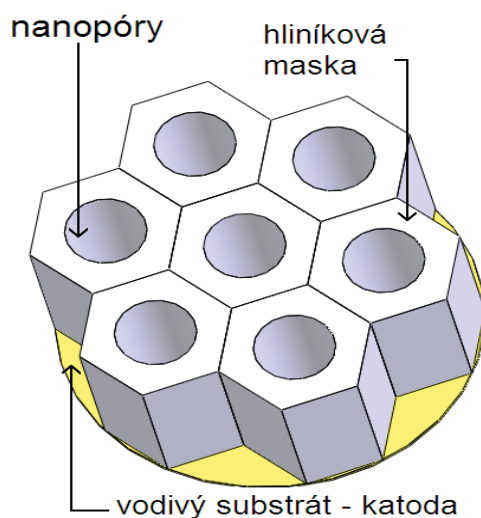
Pro tento účel se používají vhodné roztoky kyseliny šŕavelové, sírové a fosforečné (H_2SO_4 , $(\text{COOH})_2$, H_3PO_4). Po napojení elektrodového systému na konstantní napětí vzniká na povrchu hliníkové vrstvy Al_2O_3 bariéra, obsahující porézní strukturu. Ionty Al^{3+} a O^{2-} driftují přes bariéru a zvětšují tloušťku vrstvy Al_2O_3 . Bylo zjištěno, že míchání elektrolytu a odvod nespotebovaných Al^{3+} iontů z povrchu oxidové bariéry jsou velice důležité faktory. Při nedostatečné cirkulaci elektrolytu dochází k nahromadění iontů Al^{3+} , vyrovnávání potenciálů a zastavení chemické reakce [16].



Obr. 16: Schematické zobrazení rostoucích nanopórů

Proces anodizace (obr. 16) je založen na pohyblivosti a difúzi částic Al^{3+} a O^{2-} přes vytvořenou bariéru. Tloušťka vytvořené anodizované porézní struktury je přibližně 1,5 větší než tloušťka původní hliníkové vrstvy [17].

Po spotřebování veškerého hliníku elektrochemická reakce ustává. Rozměry pórů závisí na použité kyselině, hodnotě anodizačního napětí, teplotě a koncentraci elektrolytu. Hodnota napětí je také důležitým faktorem pro vznik pravidelné struktury. Je-li napětí menší než optimální, pak je stupeň samouspořádání pórů nízký a rozmístění pórů je relativně chaotické. Příliš vysoké napětí zase způsobuje vznik mnoha defektů v pórovité struktuře [16].



Obr. 17: Nanoporézní maska

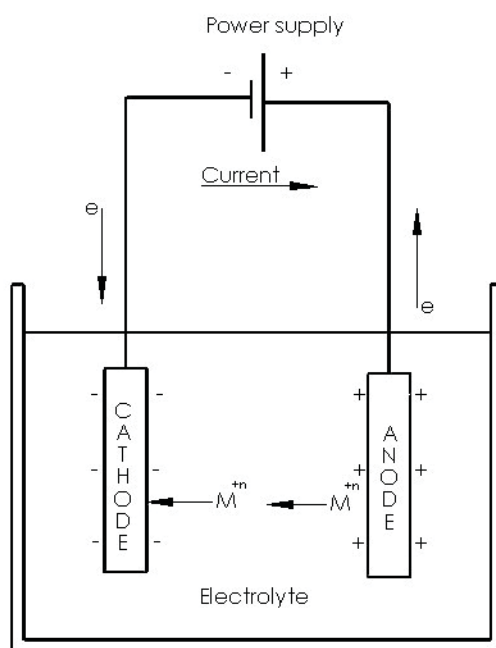
Z důvodu lepšího uspořádání nanopórů bývá často používána dvoukroková anodizace (two-step anodization), tedy první anodizovaná vrstva je odleptána a hliník znovu anodizován. Opakovaná anodizace vede k poměrně dokonalému hexagonálnímu uspořádání nanopórů (viz. obr. 17). Vytvořené nanopóry však nejsou úplně průchozí, ale jsou uzavřeny oxidovou bariérou, kterou je nutné před deposicí kovu odstranit. Během odleptání oxidové bariéry

dochází také k mírnému rozšíření nanopórů. Nanoporézní keramická struktura může sloužit jako vhodná maska pro technologie depozice a vytváření nanostruktur.

5.2 Princip elektrodepozice kovů

Elektrodepozice kovů, která je taky nazývaná **elektrolytické** nebo **galvanické pokovování**, se používá k dekorativním a technickým účelům. Samotná elektrodepozice a galvanické pokovování nejsou to samé. Galvanické pokovování je procesem elektrodepozice kovů. Elektrodepozice obecně je procesem elektrochemické depozice vrstev kovových nebo oxidových, což znamená redukci kovů (galvanické pokovování) nebo naopak jejich oxidaci (anodizace). Elektrodepozice se provádí pro zlepšení odolnosti vůči korozi, z důvodu docílit určitých fyzických a mechanických vlastností nebo (co bylo naším cílem) vytvoření nanostruktur [18].

Princip elektrodepozice kovu je naznačen na obr. 18.



Obr. 18: Proces elektrodepozice

Pro depozici resp. nanesení kovové vrstvy přivedeme na pokovovaný objekt negativní (záporný) náboj a ponoříme ho do elektrolytu. Předmět, který má být pokoven, tvoří zápornou elektrodu (katoda). Katoda se sestává z anodisku s kovovou vrstvou z jedné strany umístěném v držáku. Společně s kladnou elektrodou (anoda), elektrolytem a zdrojem napájení je vytvořena sestava pro elektropokovení. Elektrolyt (taky nazýván pokovovací lázeň) je složen ze soli kovu, který chceme deponovat a zabezpečuje vysokou vodivost elektrolytu mezi elektrodami, a vody, ve které je sůl rozpuštěna, popřípadě obsahuje další

aditiva pro udržení pH nebo zlepšení kvality depozitu apod. V průběhu depozice je elektrický proud veden přes elektrolyt, přičemž kovové kationy solí s pozitivním nábojem jsou přitahovány ke katodě. Negativně nabitě anionty přechází směrem k anodě. Když kovové kationy (M^{+n}) dosáhnou katodu, odeberou z ní s elektrony (ne^{-}) a vyloučí se (vyredukují) v podobě vrstvy kovu (M).



Když je kov ponořen do vodného roztoku osahujícího právě jeho ionty, dojde k výměně těchto iontu mezi dvěma fázemi (kov a roztok). Po určité době nastane rovnováha, vytvoří se chemický potenciál elektrody, v procesu přechodu kovu do roztoku a naopak procesu přechodu kovových iontů z roztoku na elektrodu. Ještě před dosažením této rovnováhy, může být jedna z těchto reakcí rychlejší než druhá. Když je průběh reakce rychlejší směrem doprava než doleva, povrch kovu bude nabit pozitivně. Obdobně když bude relace rychlejší směrem doleva, bude povrch kovu nabit záporně. Rozdíl potenciálů mezi kovem a objemem roztoku je nazýván chemický potenciál.

Když reakce probíhá směrem zleva doprava, označuje se jako redukční reakce, protože elektrony se „spotřebovávají“. Anodická reakce, v které se elektrony uvolňují, se nazývá oxidace. Musí platit, že počet elektronů uvolněných na anodě se rovná počtu elektronů spotřebovaných na katodě [18].

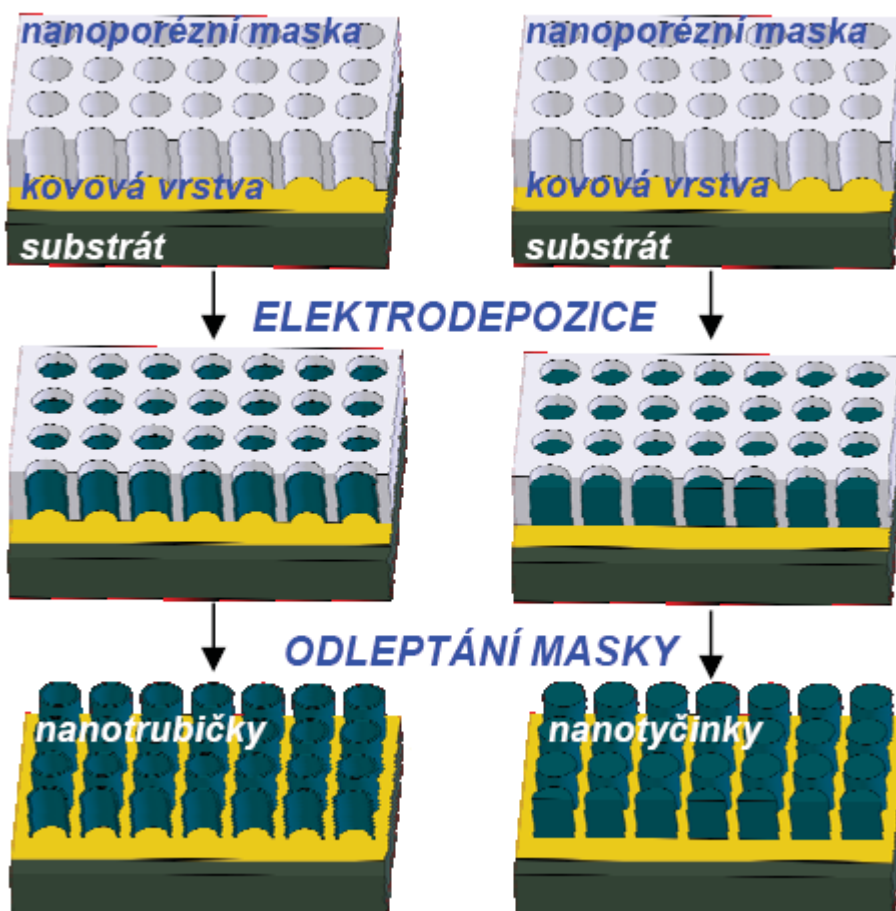
5.3 Vytváření nanostruktur

Nanostruktury (nanotrubičky i nanotyčinky) jsou vytvářeny elektrodepozicí kovu přes masku, která je z jedné strany pokryta vodivou vrstvou. Kov se deponuje na vodivou vrstvu (tvořící katodu) skrz nanopóry které jsou tak vyplňovány kovem. Po rozpuštění masky ve vhodném roztoku (např. NaOH) zůstanou samotné kovové nanostruktury (viz obr. 19).

Rozměry nanostruktur závisí na použité masce (tedy na průměru a hustotě nanopórů) a množství kovu deponovaného do nanopórů. Na množství deponovaného kovu má vliv doba depozice, proudová hustota (s určitým omezením difúzí), přenos elektronů, elektrický potenciál, chemický potenciál, pracovní teplota, která může ovlivnit mobilitu iontů, růst krystalů, atd. Samotný růst krystalů může být ovlivněn různými parametry, jako jsou proudová hustota, koncentrace elektrolytu, teplota, krystalová struktura substrátu, volná povrchová energie, energie adheze, orientace krystalové mřížky elektrodového povrchu, kinetika nukleace, atd.

Depozice kovu do nanopórů může být považována za elektrodepozici na uspořádané nanoelektrody, která se ale v jistých aspektech liší od elektrodepozice na makroskopické substráty. Tyto odlišnosti jsou způsobeny především změnou v transportním mechanismu částic na rozhraní roztoku a nanoelektrod (difúzní vrstva). Jen difúze jako transportní

mechanismus částic může být brána v úvahu, kvůli velkému rozměrovému poměru (výška/šířka pórů). Tyto změny v transportním mechanismu mají několik následků, jako zvýšení odporového úbytku napětí díky vzrůstu ohmického odporu reprezentovaného objemem elektrolytu v pórech, zvýšení proudu kvůli zvětšenému přenosu částic na nanoelektrodovém rozhraní, změny v rozložení proudové hustoty atd. [15].



Obr. 19: Vytvoření kovových nanostruktur

Difúzní tok k nanoelektrodě je na povrchu nanoelektrody nehomogenní (kromě lineární difúzní vrstvy existuje v tomto případě také hemisférická difúzní vrstva); tato nehomogenost se zvyšuje se snižující se vzdáleností od okrajů nanoelektrody.

Pokud jde o difúzi, dalším velice důležitým parametrem je vzdálenost mezi póry. Pokud je poloměr sférické difúzní vrstvy menší než polovina vzdálenosti mezi póry, difúzní vrstvy jednotlivých nanoelektrod se nepřekrývají a nanoelektrody se ani vzájemně neovlivňují. Celkový měřený proud je pak součtem proudů procházejících přes individuální nanoelektrody. Pokud by se ale difúzní vrstvy částečně překrývaly, celkový proud by byl menší než součet proudů procházejících přes nanoelektrody, které pracují na sobě nezávisle. V případě, že se difúzní vrstvy skoro úplně překrývají, pak se celé uspořádání nanoelektrod

chová jako souvislá elektroda, která má plochu rovnu ploše celého seskupení nanoelektrod. Míra překrývání difúzních vrstev může být vyjádřena pomocí faktoru překrytí (overlap factor) odvozeného z poměru celkového proudu vůči součtu proudů protékajících nezávislými samostatně pracujícími nanoelektrodami. Hodnota faktoru překrytí závisí na geometrii nanoelektrod a době elektrodepozice.

Průměr pórů a jejich rozložení určují šířku a hustotu vytvořených nanostruktur. Délka nanostruktur je určena množstvím kovu deponovaného do nanostruktur. Dle **Faradayova zákona** hmotnost deponovaného kovu na substrát je přímo úměrná době trvání elektrodepozice a proudové hustotě (i když ve skutečnosti část náboje rozloží elektrochemicky vodu na vodík a hydroxid nebo kyslík namísto „účasti“ na procesu depozice).

Faradayův zákon může být zjednodušen:

$$m = A \cdot I \cdot t, \quad (10)$$

kde m [g] je hmotnost kovu vyloučeného na elektrodě, t [s] představuje čas depozice, a I [mA] je elektrický proud.

$$A = \frac{M_m}{F \cdot z}, \quad (11)$$

kde A je proměnná reprezentující elektrochemický ekvivalent, M_m [g·mol⁻¹] je molární hmotnost látky, F [96 487 C·mol⁻¹] je Faradayova konstanta, z představuje počet elektronů, které se zúčastní reakce [18].

IV. Výsledky a diskuse

6 Metodika galvanické depozice a anodizace při vytváření nanostruktur

6.1 Vlastnosti a podmínky depozice

Na strukturu a vlastnosti deponovaných kovů mají vliv především podmínky během depozice. Struktura deponovaného kovu závisí na dvou faktorech:

- jako první je rychlost formování krystalických jader (nukleí) pomocí vysrážení iontů na katodě;
- druhý je rychlost, kterou se tyto jádra mění ve velké krystaly.

Jestli podmínky depozice stimulují rychlé formování nových jader na katodě, pak deponovaný kov se bude skládat s malých jemnozrnných krystalů a bude hladký a poměrně pevný. Pokud podmínky depozice jsou takové, že zvětšení jader probíhá moc rychle, kov se bude skládat s poměrně velkými krystaly, a kovová vrstva bude hrubá. Existuje hodně parametrů, které mohou ovlivnit tyto dva faktory formování krystalických jader. Hlavní jsou: hustota proudu, koncentrace elektrolytu, teplota, nečistoty a pH elektrolytu.

Formování krystalických jader závisí na proudové hustotě. Při nízkých hodnotách proudové hustoty (v tom případě je vysrážení iontů na katodě pomalejší) krystalická jádra mají tendenci se měnit na velké krystaly. Při vyšších proudových hodnotách rychle vznikající nová jádra budou tvořit o něco jemnější strukturu. Při velmi vysokých hodnotách proudové hustoty budou krystaly růst směrem k té oblasti, kde je koncentrace elektrolytu vyšší.

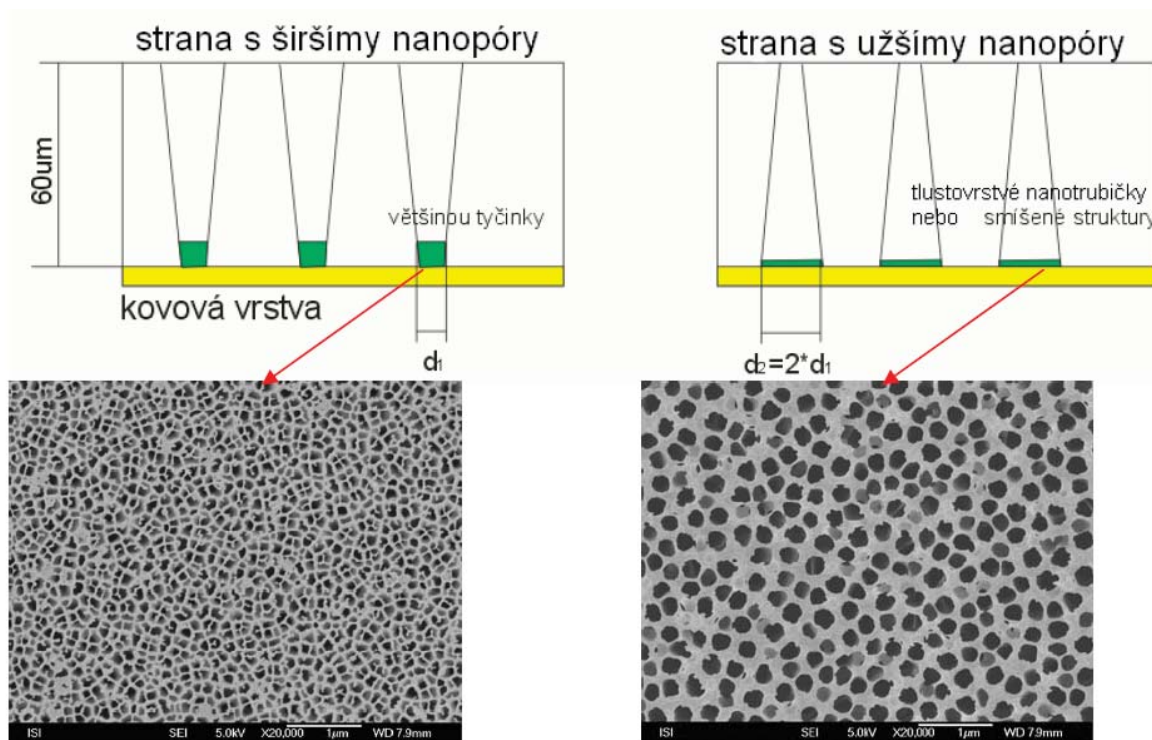
Zvětšení koncentrací elektrolytu a taky použití míchání může snížit záporný účinek použití vysokých hodnot proudové hustoty.

Zvětšení teploty má dva účinky. Prvním je, že podporuje šíření iontů ke katodě. Ale druhým účinkem je to, že se tímto zvětšuje rychlost růstu krystalických jader. Při použití mírných hodnot proudové hustoty převládá první účinek a zvětšuje se kvalita deponování.

Dle Faradayova zákona hmotnost deponovaného kovu na substrát je přímo úměrná době trvání elektrodepozice a proudové hustotě. Kvůli této závislosti je možné odvodit vztah 10 pro nikl, zlato, paladium, stříbro aj kovy, a provést předběžné pokusy na makroskopických substrátech [18].

6.2 Použité masky a jejich vytváření anodizací

Jako nanopórerní maska, pomocí které byly formovány nanostruktury, byly použity anodisky (keramické masky) od firmy Whatman, které byly z jedné strany pokryty zlatem. Průměr pórů na masce byl $0,1\ \mu\text{m}$ a $0,02\ \mu\text{m}$. Při vytváření různých typů nanostruktur a zkoumání parametrů, které mohou růst nanostruktur ovlivnit, vyvstává problém s nanopórerní maskou, která nemá konstantní průměr nanopórů podél své tloušťky, ale šířka nanopórů se z obou stran liší. Na jedné straně masky je šířka pórů taková, jak ji definoval výrobce (Whatman), ale na druhé straně má tato maska nanopóry v některých případech až dvojnásobné. Je pravděpodobné, že se uvnitř masky sbíhá několik pórů v jeden (viz. obr. 20)

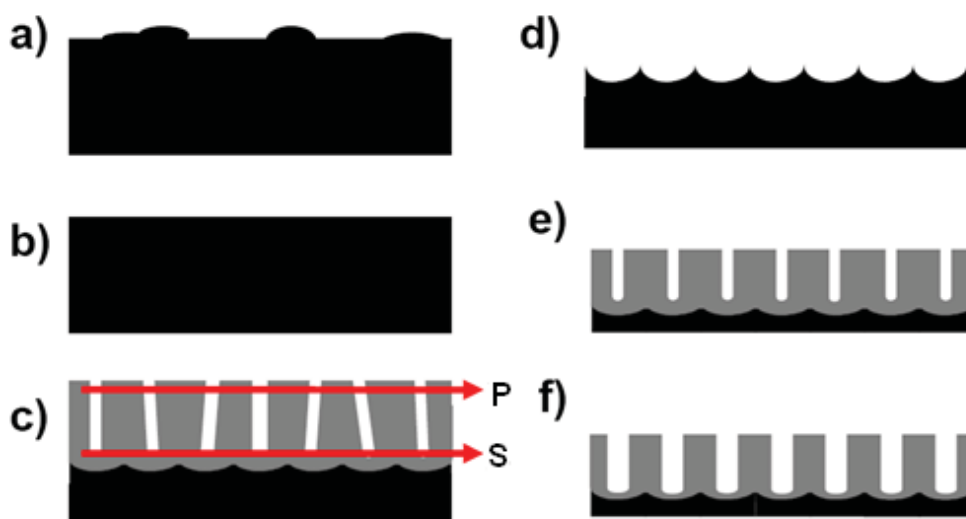


Obr. 20: SEM analýza Whatmanova anodisku

Whatmanove anodisky se používají jenom pro přípravné experimenty formování nanostruktur. Kvůli pravidelné horizontální i vertikální struktuře je výhodnější použít hliníkovou masku, vyrobenou ve dvou krocích anodizace.

Jestli během anodizaci byly dodrženy určité podmínky (složení elektrolytu, napětí, teplota, atd.), je vytvořená struktura formována z množství rovnoměrných šestiúhelníků s cylindrickými nanopóry [19]. Rozměry a hustota (uspořádání) jsou závislé na složení elektrolytu a anodizačním napětí. Nanopóry mohou být zvětšeny také pomocí následného leptání. Hliník, který je používán pro vytvoření masky, může být tvořen buď hliníkovou fólií o vysoké čistotě, nebo tenkým filmem (vytvořeným pomocí napařování nebo napařování).

Hliníková fólie musí být před procesem anodizace vyleštěna, aby nanoporézní struktura byla pravidelně vertikálně uspořádaná. Anodizace pokračuje, dokud veškerý hliník nebude spotřebován a nezastaví se na rozhraní se substrátem. Během anodizaci u dolního okraje nanopórů se vytváří oxidovaná bariéra, která znemožňuje provádění dalšího kroku, tj. deponování kovu do nanopórů DC metodou. Nicméně bariéra je významně tenčí než boční stěny nanopórů, a proto po ukončení anodizace probíhá leptání této oxidové bariéry.



Obr. 21: Stupni vytváření Al masky pomocí dvoukrokové anodizaci [19]

Uspořádání nanopórů v masce je závislé na anodizačním napětí, době anodizace a tloušťce hliníkové vrstvy. Na začátku, v první fázi anodizace se nanopóry šíří náhodně, chaoticky, po celém povrchu hliníku. Víc uspořádaná struktura s průchozími nanopóry může být dosažena technikou „two-step“ (dvoukroková). Dvoukroková anodizace se skládá z anodizace hliníkové fólie (nebo filmu) v prvním kroku, následujícím leptáním vrstvy aluminy, vytvořené v prvním kroku a druhé anodizace. Výsledkem je uspořádaná hexagonální struktura [20].

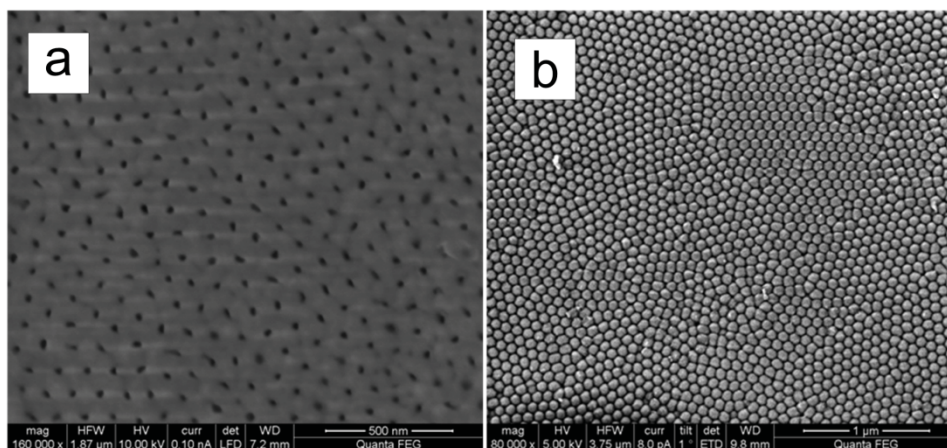
Postup vyrábění uspořádané hexagonální struktury pomocí anodizace podle obr. 21:

- a) Žíhání hliníkové fólie při teplotě kolem 400 °C po dobu přibližně 3 hodiny. Žíhání se provádí kvůli přítomnosti vad ve struktuře kovu, po žíhání mřížka kovu zkrystalizuje a obnoví se.
- b) Elektrochemické leštění povrchu se provádí kvůli nerovnostem povrchu fólie. Probíhá ve směsi kyseliny chloristé (HClO_4) a etanolu v poměru 1:3 přibližně 1 minutu. Hodnoty použité proudové hustoty jsou v rozsahu 150 až 200 mA/cm^3 .
- c) První krok anodizace. Nejčastěji probíhá v kyselině šťavelové (COOH)₂, parametry anodizace jsou následující:

- teplota roztoku 16 °C,
- anodizační napětí 40 V,
- doba trvání 1 až 2 hodiny.

Výsledná struktura je zobrazena na obr. 22 a.

- Leptání vrstvy aluminy, vytvořené v prvním kroku, v roztoku $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$ po dobu cca 30 minut. Výsledná struktura viz. obr. 22 b.
- Druhý krok anodizace se provádí při stejných podmínkách, jako první, ale s delší dobou trvání – 20 až 24 hodin, podle požadované tloušťky výsledné vrstvy.
- Leptání oxidové bariéry v kyselině fosforečné H_3PO_4 přibližně 30 minut, které zajistí zprůchodnění pórů.



Obr. 22: SEM analýza vzorku s porézní keramikou, anodizovanou pouze jedenkrát. a) povrch vzorku, b) spodní část struktury po leptání Al, odpovídají šipkám P a S na obr. 21

6.3 Depozice kovů do nanopórů

Pro vytvoření nanostruktur metodou elektrodepozice přes nanoporézní masku byli využité následující kovy: Ni, Au, Pd, Sn a Ag. Podmínky pro depozici a samotné výsledné nanostruktury kovů Au a Ni jsou důkladně prozkoumané v dřívější práci na našem pracovišti LabSensNano [18, 21].

6.3.1 Elektrodepozice palladia

V tab. 4 jsou popsány složení používaných elektrolytů a podmínky pro elektrodepozici palladia podle různých článků.

Ve většině roztoku se vyskytují dvě základní složky – **PdCl₂** a **HCl**. PdCl₂ představuje tmavě červený prášek, v roztoku se rozpouští pomocí přidání kyseliny chlorovodíkové HCl. Palladure150 je komerční roztok pro depozici palladia.

Tab. 4: Seznam elektrolytů pro depozici palladia

No	Složení elektrolytu	Podmínky depozice	Použitý zdroj
1	50 ml Palladure150 1,3 g Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ 43 % 50 ml H ₂ O	Střídavý proud I = -15 mA a 1 mA	[22], [23]
2	0,05 ÷ 0,4 g/L PdCl ₂ 0,5 ÷ 2,5 ml/L HCl 37 %	5 ÷ 20 min Teplota okolí	[24]
3	1,0 mM PdCl ₂ 0,1 M HCl nebo 1,0 mM Pd(NO ₃) ₂ 0,1 M HClO ₄		[25]
4	2,0 mM Pd ₂ ⁺ 0,1 M HCl nebo 2,0 mM Pd ₂ ⁺ 0,1 M HClO ₄	30 ÷ 60 μA/cm ₂ 10 ÷ 20 min	[26]
5	0,5 wt% PdCl ₂ 1 wt% HCl	Střídavý proud 1 ÷ 50 mA/cm ² Teplota okolí	[27]

Teplota elektrolytu se rovná ve většině případů teplotě okolí, což je přibližně 25 ÷ 27 °C [24], [27].

Jako anoda byl použit platinový drátek.

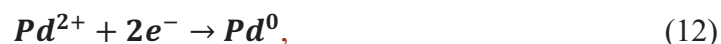
V mnoha experimentech palladiové struktury byly vytvořeny pomocí galvanické elektrodepozice s použitím střídavého proudu [22], [23], [27], ale v našem případě je používán stejnosměrný proud.

Pro depozici palladia byl zvolen roztok číslo 2, protože je méně náročný na přípravu. Ověření a vyzkoušení funkčnosti tohoto elektrolytu se taky vyskytuje v literatuře nejčastěji. Podle [24] byl připraven elektrolyt s maximálními množstvími (tj. 0,4 g/L PdCl₂ a 2,5 ml/L HCl 37 %).

Proudová hustota pro depozici byla vyzkoušena v rozmezích 1 až 20 mA/cm². Při vysokých hodnotách proudové hustoty elektrodepozice probíhala rychleji, ale vzorky byly vždy poškozené a struktury uvolněné ze substrátu a rozprostřené po celém vzorku. Ve většině případů se neudržely na podkladu po leptání keramické masky. Proto proudová hustota I/S = 1 mA/cm² se v experimentech využívala nejčastěji a byla považovaná za vhodnou pro deponování palladia v tomto roztoku.

Pro výpočet množství deponovaného kovu do nanopórů byl využit vztah 10.

Redukce, probíhající na katodě:



a oxidace na anodě:



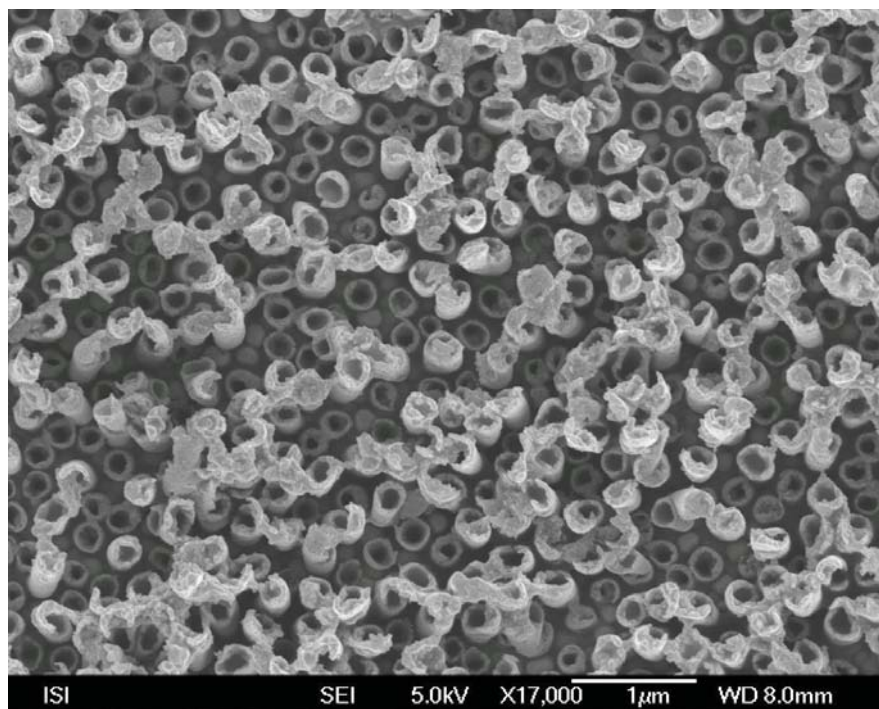
z čeho vyplývá, že počet elektronů, které se zúčastní reakci $z = 2$, byl určen vztah pro depozici Pd ve tvaru:

$$m = 5,52 \cdot 10^{-4} \cdot I \cdot t, \quad (14)$$

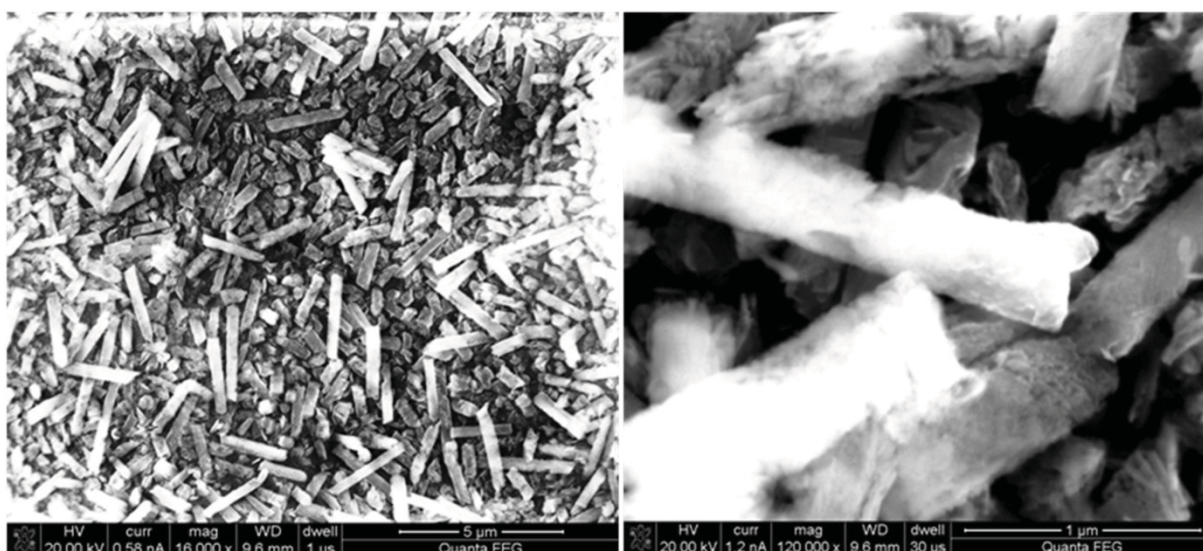
kde I je proud, který teče mezi elektrodami, t je čas depozice. Výška výsledných nanostruktur je závislá na době trvání depozice. Množství deponovaného kovu do nanopórů ovlivňuje hodnota proudové hustoty a čas.

Experimenty se prováděli na Whatmanových anodiscích s cílem zjistit podmínky depozice Sn do keramické masky a určit typ vytvořené nanostruktury.

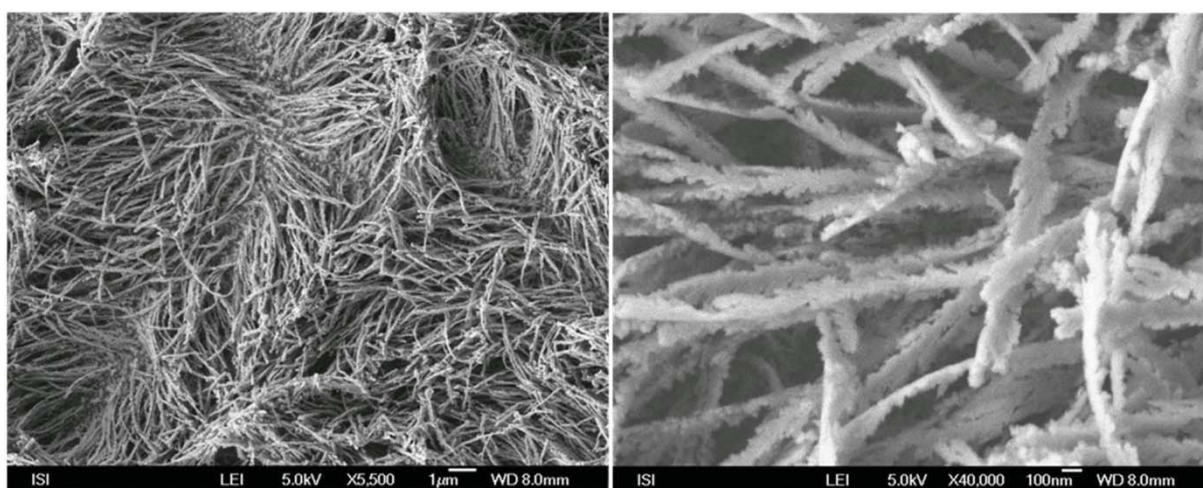
Při deponování palladia do anodisků se podařilo vytvořit několik typů struktur. Většinou to byly nanotrubičky (obr. 23), nanotyčinky zatím vznikali při zvláštních podmínkách – zvýšené proudové hustotě oproti obecně používané v $1\text{mA}/\text{cm}^2$ a byli rozházené po celém povrchu vzorku (obr. 24). Taky se podařilo vytvořit nanodrátky, které v detailu vypadají jako dlouhé nanolisty „kapradí“ (obr. 25).



Obr. 23: Palladiové nanotrubičky



Obr. 24: Palladiové nanotyčinky



Obr. 25: Různé palladiové nanodrátky experimentálně vytvořené galvanickou metodou

6.3.2 Elektrodepozice cínu

Pro depozici cínu byla použita komerční cínovací lázeň. Byli vyzkoušeny 2 lázně: alkalická cínovací lázeň „Sn510“ a kyselá „Sn5500“. Podmínky depozice pro každou lázeň jsou v tab. 5.

Ze začátku bylo provedeno pár experimentů depozice cínu na měděný plíšek s cílem zjistit, jakým způsobem kov roste a jaká bude výsledná struktura. Bylo zjištěno, že kov v kyselé cínovací lázni má jemnější strukturu, která je více vhodná pro deponování do nanopórů s malými rozměry. Při depozici v alkalické cínovací lázni se kov sbírá do větších shluků, a proto by byla depozice do úzkých nanopórů obtížná (viz. obr. 26). Proto byla pro depozici cínu zvolena kyselá cínovací lázeň.

Tab. 5: Cínovací lázně a jejich rozdíl

Podmínky pro cínování	Alkalická cínovací lázeň Sn510	Kyselá cínovací lázeň Sn5500
Pracovní teplota	70 ÷ 90 °C, optimum je 80 °C	15 ÷ 25 °C, optimum je 22 °C
Proudová hustota	8 mA/cm ²	20 mA/cm ²
Napětí ve vaně	1 ÷ 3 V	0 ÷ 8 V
Poměr katody ku anodě	1:1	1:2

Jako anoda byl použit platinový drátek.

Pro výpočet množství deponovaného kovu do nanopórů byl určen vztah na základě (10), pro každý elektrolyt zvlášť.

Reakce v alkalické cínovací lázni se zúčastňují 4 elektrony.

V tom případě rovnice bude mít následující tvar:

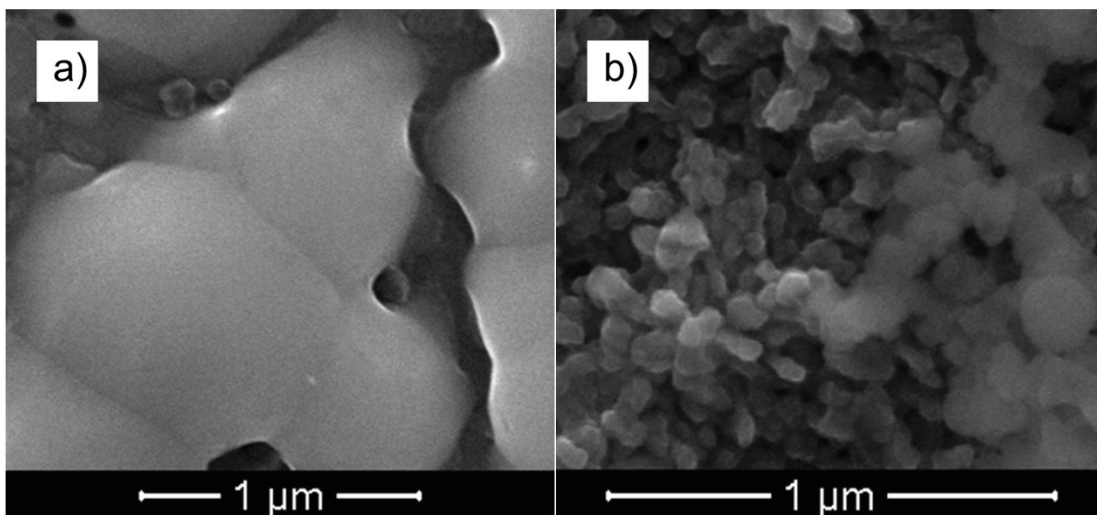
$$m = 3,08 \cdot 10^{-4} \cdot I \cdot t, \quad (15)$$

Reakce v alkalické cínovací lázni se zúčastňují 2 elektrony. V tomto případě rovnice má následující tvar:

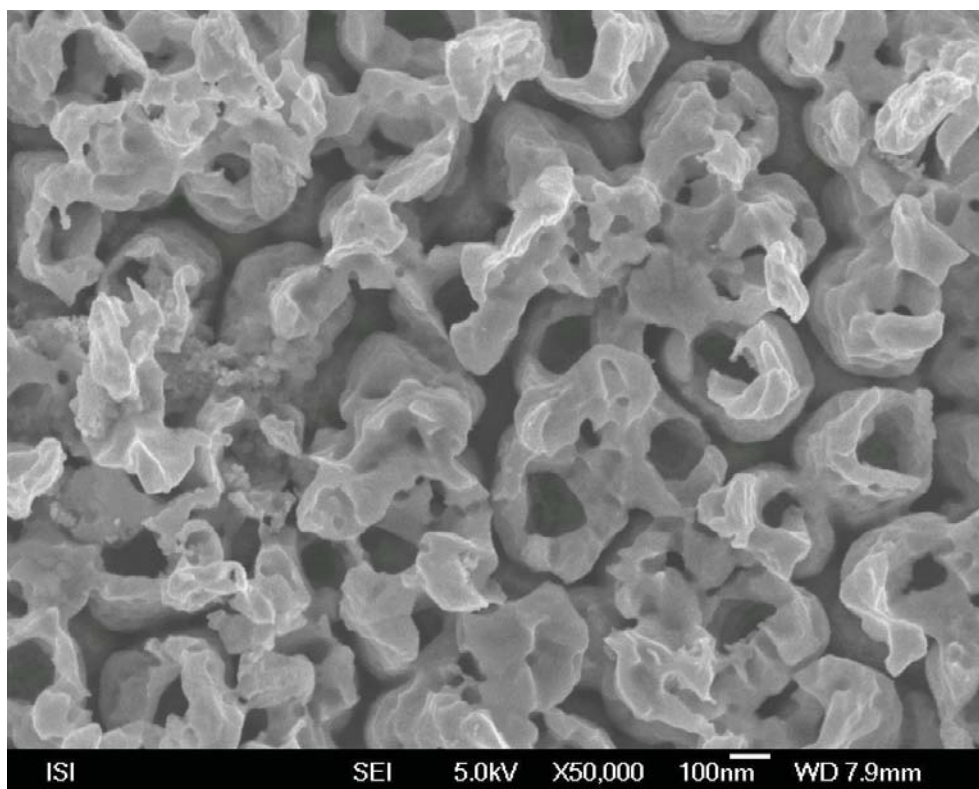
$$m = 6,15 \cdot 10^{-4} \cdot I \cdot t, \quad (16)$$

Další experimenty se prováděli na Whatmanových anodiskách s cílem zjistit podmínky depozice Sn do keramické masky a určit typ struktury.

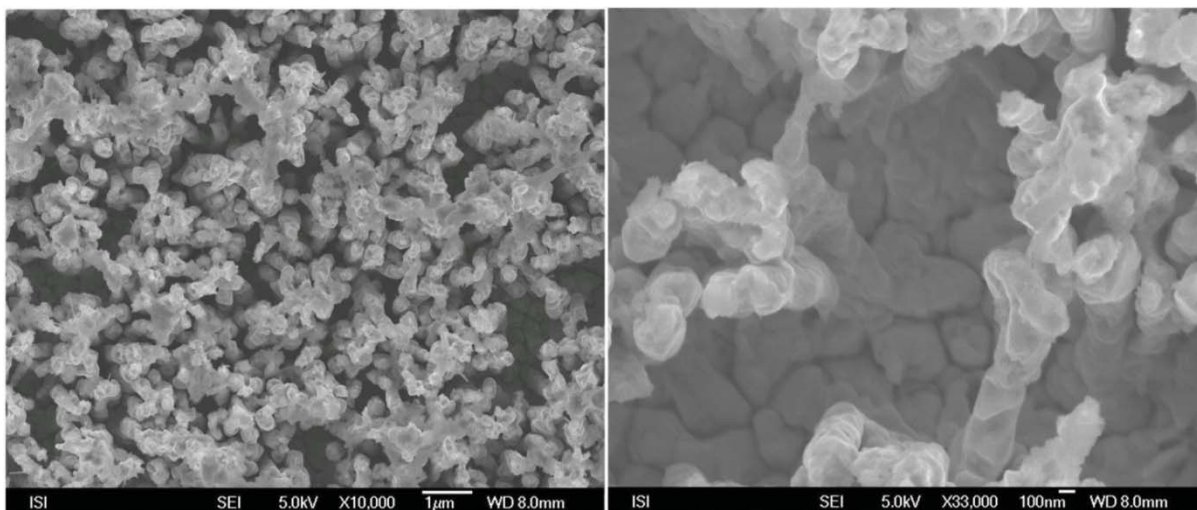
Ve většině případů se po depozici cínu do anodisků s největším průměrem pórů 0,2 μm vytvořila struktura s hranatými nanotrubičkami (viz. obr. 27). Výška nanostruktur byla spočítaná na 1 μm. Se zvýšením času depozice se měnila také výsledná nanostruktura. Na stejných anodiscích byly získány nanotyčinky, které tvořili shluky (obr. 28) a nanodrátky (obr. 29). V případě nanodrátků výška nanostruktur před depozicí byla spočítaná na 50 μm, ale na fotkách ze SEM analýzy bohužel nejde vidět přesná délka drátků.



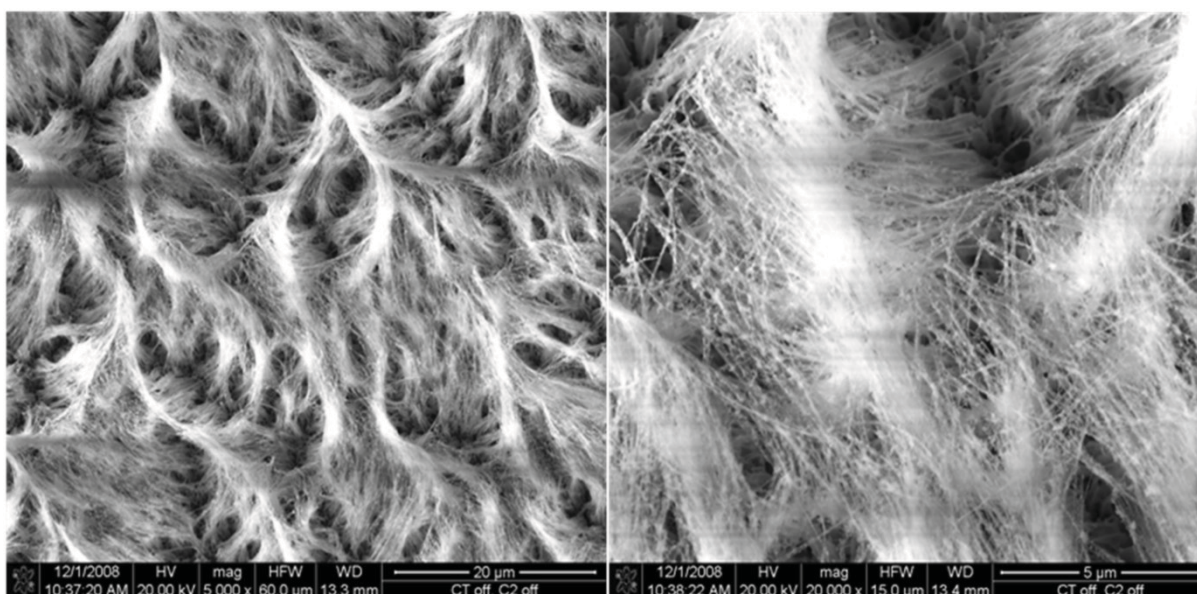
Obr. 26: Struktura Sn na povrchu měděných vzorku, depozice probíhala a) v alkalické lázni, b) v kyselé cínovací lázni



Obr. 27: Příklad Sn nanotrubiček



Obr. 28: Sn nanotyčinky ve shlucích



Obr. 29: Sn nanodrátky

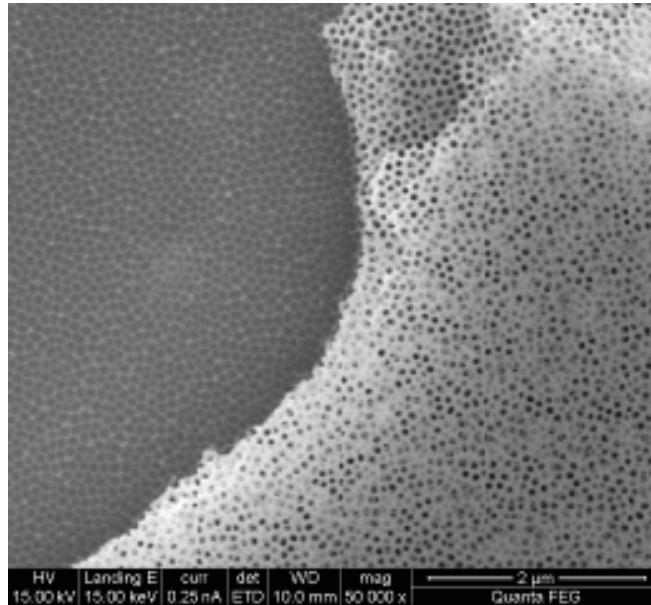
6.3.3 Postup vytváření nanostruktur na mikrosenzory s „micro-hotplate“

Vytváření nanostruktur pro zvýšení citlivosti mikrosenzorů s „micro-hotplate“ je složitý proces, protože mikroelektrody na povrchu senzoru jsou moc citlivé na jakékoliv manipulace s nimi. Důležitou roli hraje snížení teploty při anodizaci hliníkové vrstvy a pak zvýšení teploty při depozici kovu do vytvořené masky. V úvahu se musí brát i vlivy různých používaných kyselin a roztoků. To všechno může poškodit jemnou strukturu mikroelektrod.

Postup vytváření nanostruktur na mikroelektrodách senzoru:

- 1) Vytváření porézní struktury (viz. obr. 30) pomocí anodizace s následujícími podmínkami:

- použitá kyselina šťavelová (COOH)₂,
- pracovní teplota 16 °C,
- anodizační napětí 40 V,
- doba trvání cca 15 minut.



Obr. 30: Porézní struktura, vytvořena na mikroelektrodách senzoru

2) Elektrodepozice kovu do vytvořených nanopórů na mikroelektrodách (viz. obr. 31).
Podmínky jsou následující:

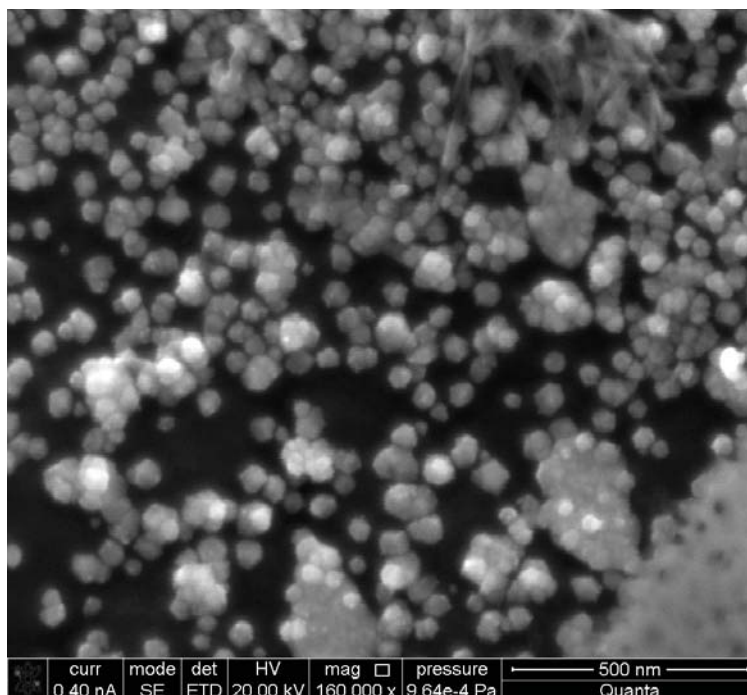
a) Pro depozice palladia:

- pracovní teplota elektrolytu 25 °C,
- proudová hustota 1 mA/cm².

b) Pro depozice cínu:

- pracovní teplota elektrolytu 22 °C,
- proudová hustota 20 mA/cm².

Čas a proud zdroje se vždy vypočítají podle aktivní plochy, na které by se měly nanostruktury vytvořit, obecně depozice na takové malé ploše trvá několik vteřin.



Obr. 31: Struktura na povrchu porézní masky po depozici kovu (Pd) před leptáním masky

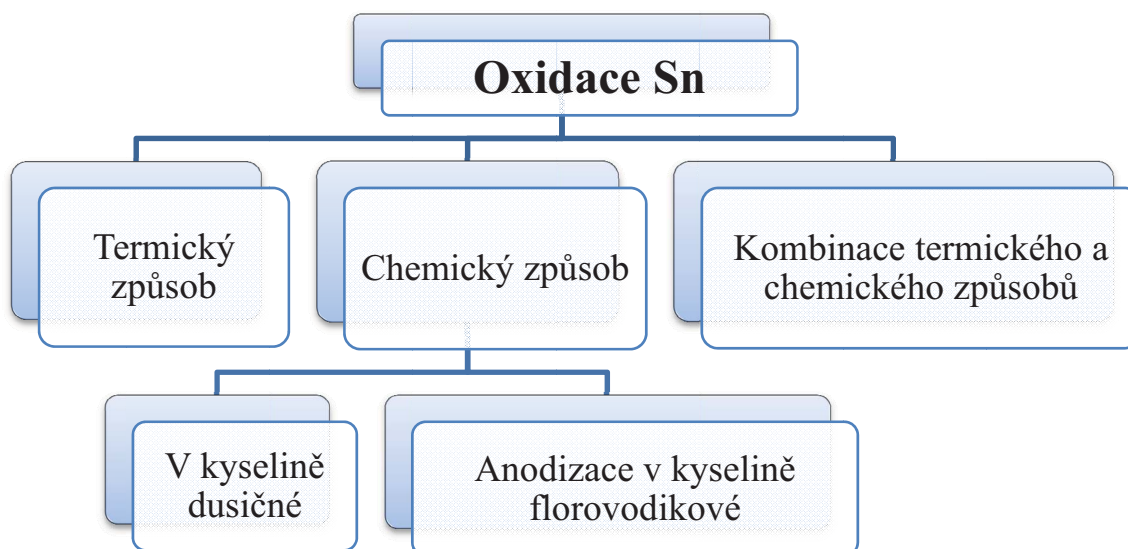
- 3) Dál následuje leptání křemíkové vrstvy na zadní straně senzoru v KOH při teplotě 70 °C pro otevření izolovaných topných membrán.
- 4) Kontaktování
- 5) Nanesení vrstvy sol-gelu SnO₂ na mikroelektrody a následné tepelné zpracování této vrstvy.

7 Příprava aktivní vrstvy z SnO₂

Citlivostní vrstva SnO₂ senzoru může být připravená dvěma způsoby:

- metodou sol-gel,
- oxidací kovu Sn.

Oxidace kovu může být realizovaná několika způsoby, které jsou uvedeny na obrázku níže.



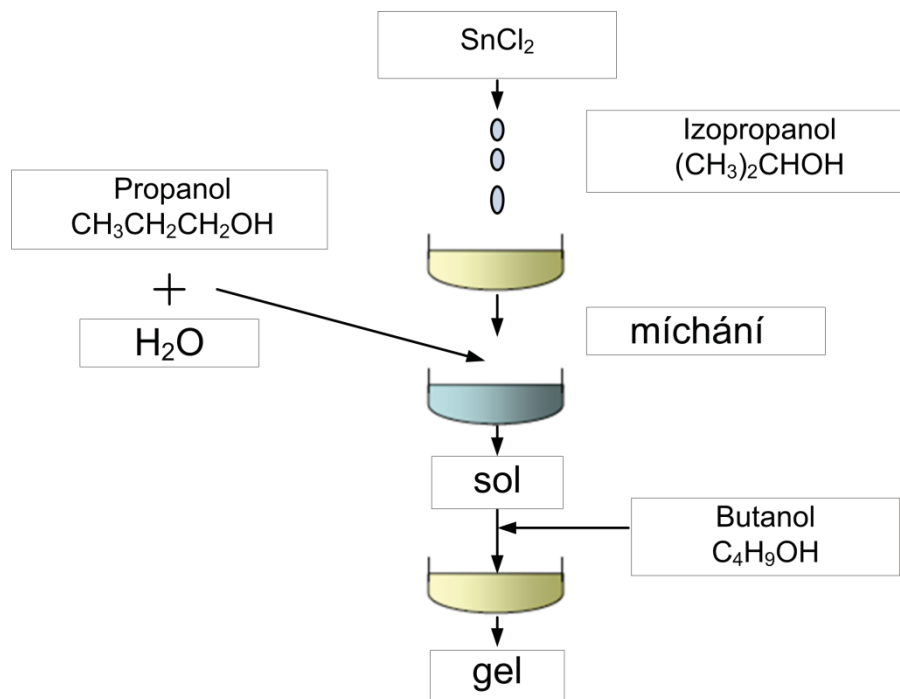
Obr. 32: Způsoby přípravy SnO₂ pomocí oxidace Sn

7.1 Příprava SnO₂ metodou sol-gel

Pro vytváření vrstvy SnO₂ pomocí metody sol-gel byl zvolen následující postup přípravy:

K 12,37 g SnCl₄ po kapkách a neustálém míchání bylo přidáno 19,1 ml (15 g) izopropanolu. Do získaného roztoku byla přidána směs 12,5 ml propanolu a 3,42 g vody aby proběhla reakce hydrolyzy. Nakonec s přidáním 18,6 ml (15 g) butanolu reakce skončila. Výsledkem reakce je požadovaný gel pro citlivostní vrstvu. Postup analýzy je ilustrován na obr. 33 [28].

Po nanesení vrstvy gelu na substrát následovalo sušení v peci při 110 °C po dobu 30 minut a výpal při teplotě cca 550 °C po dobu 4 hodin.



Obr. 33: Příprava sol-gel SnO₂

7.2 Oxidace Sn

Jinou možností jak získat vrstvu oxidu SnO₂ je oxidace samotného kovu Sn. Seznámíme se s třemi variantami přípravy.

7.2.1 Termický způsob oxidace Sn

Tímto způsobem probíhá oxidace Sn pod vlivem vyšších teplot, přičemž termický způsob je hodně závislý na hodnotě použité teploty. Výběr správné hodnoty teploty je moc důležitý, protože při různých teplotách vznikají různé úrovně oxidací cínu.

Používané hodnoty teplot jsou v rozsahu 250 °C až 550 °C, v závislosti na teplotě vznikají buď Sn (cín), SnO (oxid cínatý), SnO₂ (oxid cíničitý), anebo jejich směs.

Do teploty cca 250 °C kov nebude reagovat. Při teplotách 250 °C až 350 °C povrch začne oxidovat za vzniku SnO a v rozsahu teplot 350 °C až 450 °C se už můžou v zoxidované vrstvě vyskytnout oxidy cínu všech tvarů. Při teplotě 550 °C i víc se v zoxidované vrstvě nachází pouze oxid cíničitý SnO₂ [29], [30].

7.2.2 Chemický způsob oxidace Sn

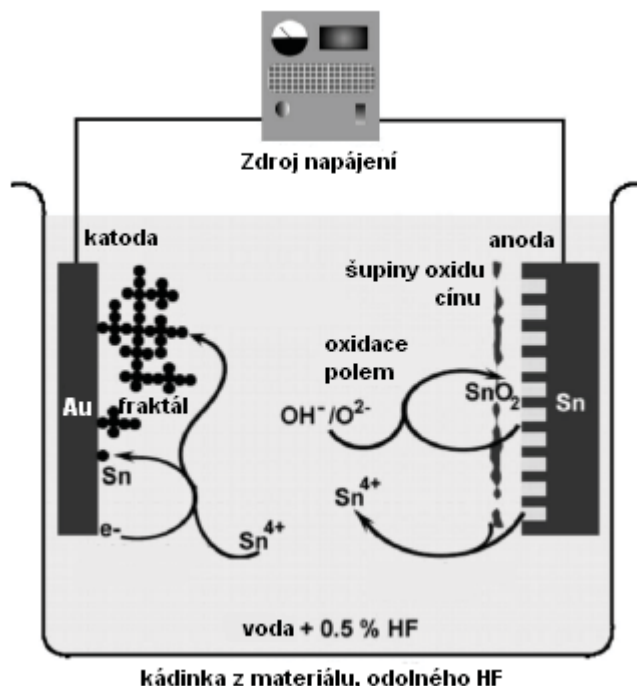
Chemická oxidace se může provádět několika způsoby. Seznámíme se s dvěma možnostmi přípravy.

První varianta chemické oxidací cínu je oxidace v kyselině dusičné HNO₃. Průběh reakce cínu se zředěnou kyselinou dusičnou je znázorněn v rovnici 17 [31]:



V literatuře [32] se taky uvádí případy, kdy se pomocí kyseliny dusičné oxidoval SnO do stupně SnO₂. Podle [33] se Sn v HNO₃ oxiduje na bílý nerozpustný prášek, ale v našem případě vrstva cínu působením kyseliny dusičné změnila barvu ze stříbrné na tmavou, skoro černou.

Druhá možnost chemické oxidaci cínu je jeho anodizace v 0,5 % kyselině fluorovodíkové HF. Schematické zobrazení procesu je na obr. 34.



Obr. 34: Schematické zobrazení procesu oxidaci Sn v kyselině fluorovodíkové

Anodizace probíhá při teplotě okolí ve vodou zředěné kyselině fluorovodíkové s koncentrací 0,5 %. Přiložené napětí je 28 V, maximální čas anodizace je 30 minut. Jako katoda byl použit plíšek zlata, jako anoda – deponovaná vrstva cínu na křemíkovém substrátu. Během anodizace se na katodě začínají ukládat takzvané fraktály – jako následek procesu oxidaci cínu.

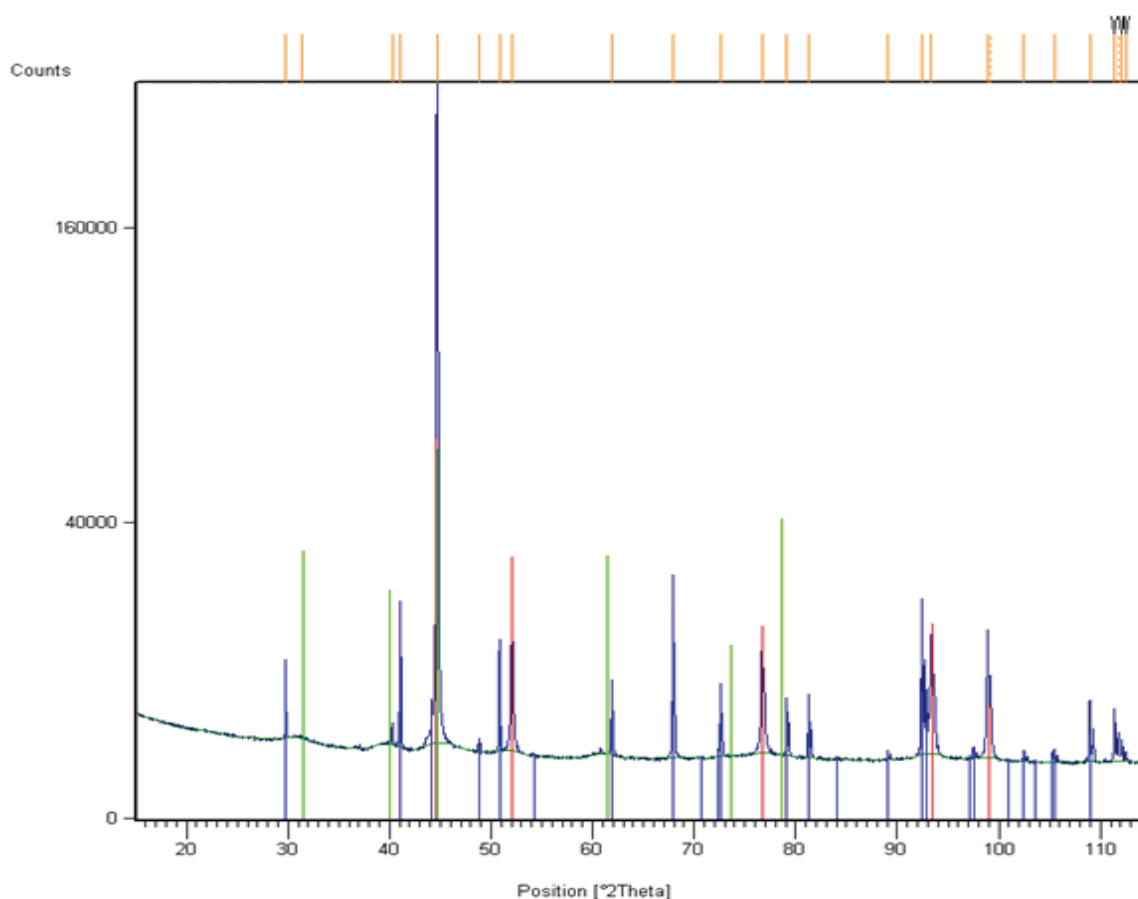
Oxidace polem na rozhraní cínu a oxidu cínu způsobuje přechod cínových iontů z roztoku na oxidovou vrstvu. Paralelně migrují ionty cínu z katody do roztoku. Vyvolání migrace cínových iontů elektrickým polem se nazývá proces rozpouštění polem. Depozice cínových fraktálů na povrch katody je vyvolána redukcí cínových iontů při použitím napětí [34].

7.2.3 Kombinace termického a chemického způsobů oxidací Sn

V naší laboratoři se podařilo vytvořit oxid cíničitý pomocí kombinací dvou metod – termické a chemické oxidací. Chemická oxidace probíhala v kyselině dusičné.

Jako vzorek byla použita destička keramiky s naprášeným zlatem. Na povrch zlata byl nanesen cín pomocí elektrodepozice. Vzorek se nacházel v kyselině dusičné cca 20 hodin, v důsledku čeho získal černou barvu (předpokládáno, že Sn se oxidoval na SnO). Potom následovala termická oxidace v peci při teplotě 450 °C po 3 hodiny (nárůst teploty 3 °C/min). Ke konci procesu vzorek získal oranžovou barvu a předpokládalo, že oxid cínatý SnO přešel do podoby oxidu cíničitého SnO₂.

Vzorek byl zanalyzován pomocí rentgenové difrakce XRD, výsledky analýzy jsou na obr. 35. Červená čára vyznačuje keramiku Al₂O₃, modrá – zlatou vrstvu, zelená čára patří oxidu cíničitému SnO₂. To znamená, že kombinace metod chemické a teplotní oxidace cínu je úspěšná a může se realizovat při konstrukci senzoru.



Obr. 35: Výsledky XRD analýzy vzorku s oxidovaným cínem

V. Závěr

Rychlé rozvíjení technologií senzorů v současné době vyžaduje neustálé zvýšení selektivity a citlivosti senzorových systémů. Proto je velká pozornost soustředěna na průzkum a vývoj různých materiálů zvyšujících citlivost senzoru na konkrétní plyn.

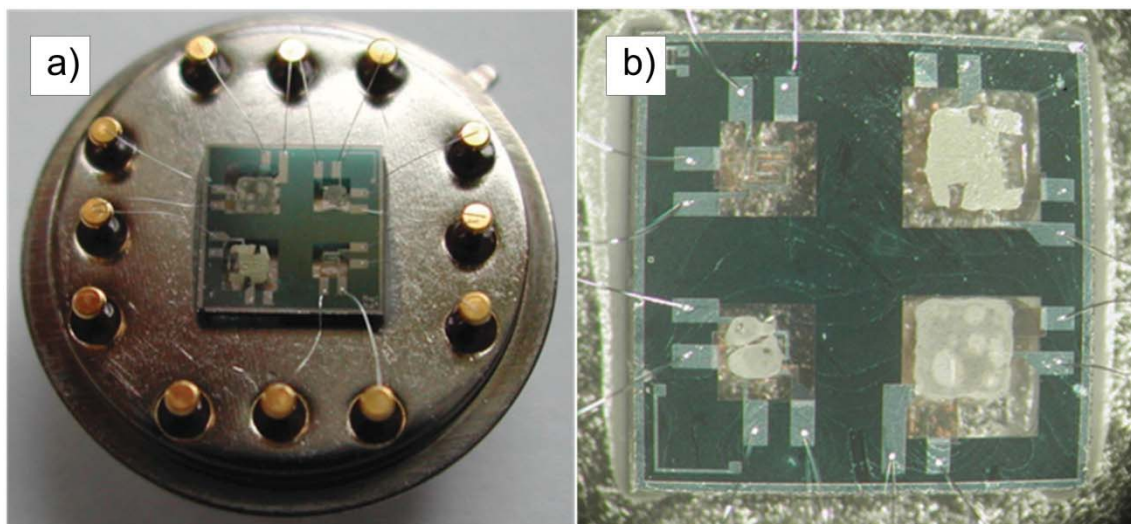
Exploze, která následuje po zažehnutí výbušné směsi vodíku zapříčiní závažnou nehodu. Může způsobit smrt obsluhy a rozsáhlé škody a to nejen z ekonomického hlediska (materiální škody na výrobních, skladovacích a transportních zařízeních, či okolních budovách), ale také z hlediska ekologického, sociálního a psychologického. Závažnost následků nehody potvrzují havárie, ke kterým při manipulaci s nebezpečnými látkami došlo. Proto je důležité věnovat pozornost detekci úniku.

V této diplomové práci byly prozkoumané materiály, zvyšující citlivost senzoru na vodík a technologie jejich vytváření a nanášení.

Byli úspěšně realizované fáze vytváření nanostruktur z různých kovů na mikroelektrodách senzoru, oxidování cínu pomocí teplotní a chemické oxidaci a také vytváření vrstvy SnO₂ pomocí sol-gel procesu.

Pro dosažení nejlepších vlastností by měly mít nanostruktury na mikroelektrodách stejné rozměry a pravidelné uspořádání.

Na obr. 36 je zobrazen mikrosenzor plynu s „micro-hotplate“ vyrobený v CNM v Barceloně. Nanostruktury na ploškách elektrod a citlivá vrstva s SnO₂ byly vytvořené podle postupu, popsanému v práci.



Obr. 36: Vyrobený mikrosenzor s „micro-hotplate“, a) pohled shora, b) detail mikroelektrod s kontaktováním

Seznam použité literatury

- [1] ZIMČÍK, T. *Elektrochemické senzory pro měření složení směsi plynů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008. 89 stran.
- [2] Polovodičové senzory [cit. 2009-05-18]. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/machacj/docs/P.pdf>
- [3] Komerční senzory plynů a jejich testování [cit. 2009-04-05]. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vrnatam/docs2/testy%20komerčních%20senzorů.pdf>
- [4] Perspektivy chemických vodivostních senzorů [cit. 2009-04-05]. Dostupné z WWW: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=28813
- [5] IVANOV, P., LLOBET, E., VERGARA, A., STANKOVA, M., VILANOVA, X., HUBÁLEK, J., GRACIA, I., CANÉ, C., CORREJG, X. Towards a micro-system for monitoring ethylene in warehouses In *Sensors and Actuators B 111–112*, 2005, pp. 63–70
- [6] Detekce plynů a par pomocí vodivostních senzorů [cit. 2009-04-05]. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vrnatam/docs2/Detekce%20plynu%20a%20par.pdf>
- [7] T. IVANOV, P. *Design, Fabrication and Characteriyation of Thick – Film Gas Sensors*. Terragona, Spain: Universitar Rovira i Virgili, 2004, 256 stran
- [8] Sol-gel metoda [cit. 2009-05-15]. Dostupné z WWW: <http://www.z-moravec.net/chemie/sol-gel.php>
- [9] Sol-gel metoda [cit. 2009-05-15]. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/sil/chemtech/vyzkum/sol-gel/sol-gel.htm>
- [10] DRBOHLAVOVÁ, J. *Preparation of photocatalytically active surfaces*. Lion, France: Universite Claude Bernard, 2008, 126 stran
- [11] A. S. SOLANO, E. *Development of a Thick Film Gas Sensor for Oxygen Detection at Trace Levels*. Terragona, Spain: Universitar Rovira i Virgili, 2006, 211 stran
- [12] Nafion [cit. 2009-04-05]. Dostupné z WWW: <http://www.personalweb.unito.it/gabriele.ricchiardi/Dati/ECCC-1/nafion.html>
- [13] Nafion [cit. 2009-04-05]. Dostupné z WWW: <http://www.permapure.com/TechNotes/Nafion%20physical%20&%20chemical.htm>
- [14] MYSLÍK, V., VYSLOUŽIL, F., VRŇATA, M., ROZEHNAL, Z., JELÍNEK, M., FRYČEK, R., KOVANDA, M., Phase ac-sensitivity of oxidic and acetylacetic gas sensor In *Sensors and Actuators B 89 (2003) 215 – 211*

-
- [15] KLOSOVÁ, K., HUBÁLEK, J. Formation of nanowire and nanotube arrays using nanoporous anodic alumina films as templates In *Acta Metallurgica Slovaca*, 2008, 13(6/2007), p. 256 – 260
- [16] KLOSOVÁ, K., HRDÝ, J., HUBÁLEK, J. New Microelectrodes for Electrochemical Application with Nanomachined Surface In *Proceedings of the International Conference NANO'06*. November, Brno, 2006, pp. 210-213, ISBN 80-214-3331-0
- [17] HRDÝ, R., KLOSOVÁ, K., HUBÁLEK, J. New type of micro sensor with active nanoparticle surface In *EMPC 2007 Conference Proceedings*. Oulu. 2007. pp. 195 - 198. ISBN 978-952-99751-1-2.
- [18] KLOSOVÁ, K. Non-lithografie Fabrication of Nanostructures on Metal Layers in the Field of Thin-film Technology. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006, 59 stran
- [19] Aluminium anodization [cit. 2009-04-05]. Dostupné z WWW: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/t2.pdf>
- [20] HUBÁLEK, J., KLOSOVÁ, K. Vertically Aligned Arrays of Metal Nanostructures Fabricated by Direct Galvanostatic Electrodeposition Using Anodic Alumina Templates In *Conference TNT'07- Trends in Nanotechnology*, San Sebastian (Spain), 2007, pp. 1-2.
- [21] KLOSOVÁ, K., HUBÁLEK, J. Advanced electrodes with nanostructured surfaces for electrochemical microsensors In *Physica status solidi (a)* 205, No. 6, 2008, pp. 1435 – 1438
- [22] KIM, T. K., CHO, S. M. A simple method for formation of metal nanowires on flexible polymer film In *Materials Letters* 60 (2006) 352–355
- [23] KIM, K., KIM, M., CHO, S. M. Pulsed Electrodeposition of palladium nanowire arrays using AAO template In *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 278–282
- [24] RAHIMI F., IRAJI ZAD, A. Effective factors on Pd growth on porous silicon by electroless-plating: Response to hydrogen In *Sensors and Actuators B* 115 (2006) 164–169
- [25] WALTER, E. C., ZACH, M. P., FAVIER, F., MURRAY, B., INAZU, K., HEMMINGER, J. C., PENNER, R. M. Electrodeposition of Portable Metal Nanowire Arrays In *Physical Chemistry of Interfaces and Nanomaterials. Proceedings of the SPIE*, Vol. 4807, pp. 83-92 (2002).
- [26] PENNER, R. M., ZACH, M. P., FAVIER, F. *Methods for fabricating metal nanowires* Oakland: University of California, United States Patent 6843902, 2005

-
- [27] WAGN, D., JOHNSON, D. T., McCAUGHEY, B. F., HAMPSEY, J. E., HE, J., LU, Y. Palladium Nanowire Thin Films via Template Growth In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 775* © 2003 Materials Research Society
- [28] CAPONE, S., SICILISNO, P., QUARANTA, F., RELLA, R., EPIFANI, M., VASANELLI, L. Moisture influence and geometry effect of Au and Pd electrodes on CO sensing response of SnO₂ microsensors based on sol-gel thin film In *Sensors and Actuators B (2001)* 503-511
- [29] SANDALETTI, L., DEPERO, L. E., ALLIERI, B., PIOSELLI, F., COMINI, E., SBERVEGLIERI, G., ZOCCHI, M. Oxidation of Sn thin films to SnO₂. Micro-Raman mapping and x-ray diffraction studies In *Journal of materials research, vol. 13, No. 9*, 1998, pp. 2457-2460
- [30] CHO, S., YU, J., KANG, S. K., SHIH D. Y. Oxidation study of pure tin and its alloys via electrochemical reduction analysis In *Journal of Electronic Materials, vol. 3, No. 5*, 2005, pp. 635-642
- [31] Reakce Sn s HNO₃ [cit. 2009-05-15]. Dostupné z WWW: <http://referaty-seminarky.cz/cin/>
- [32] MOUTINHO DA ROCHA, R. *Influence of Syntesis Conditions on Physicochemical Properties of SnO₂*, Rio de Janeiro, Brazil: The Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, 2005
- [33] Fyzikálně – chemické vlastnosti cínu [cit. 2009-05-15]. Dostupné z WWW: <http://www.mineral.cz/mineraly-cin-mineral-nerost-1075.html>
- [34] BERA, D., PATIL, S., SCAMMON, K., SEAL, S. Diffusion-Limited Growth of FTO-Nanofilm-Coated Tin Fractals In *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, No. 10, D31-D34, 2005