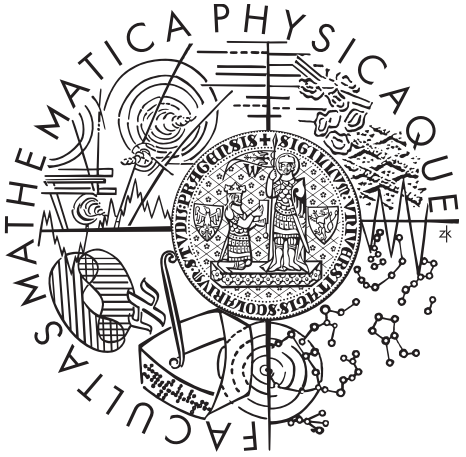
Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DISERTAČNÍ PRÁCE



Stanislav Haviar

Příprava a charakterizace nanostruktur pro katalýzu a detekci plynů

Katedry fyziky povrchů a plazmatu

Vedoucí disertační práce: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr.
Studijní program: Fyzika
Studijní obor: 4F5 Fyzika povrchů a rozhraní

Praha 2014

Za dobu svého studia na katedře jsem se nikdy nesetkal s odmítnutím prosby o pomoc v otázkách vědeckých, ale i těch osobních. Proto chci poděkovat všem členům tohoto jedinečného kolektivu za podporu během mého studia. Vedoucímu skupiny prof. Vladimíru Matolínovi za přátelský přístup při četných konzultacích.

Hlavní dík však patří doc. Ivě Matolínové za milé vedení mého doktorského studia.

Jmenovitě děkuji kolegům, kteří se v nemalé míře podíleli na získávání výsledků sepsaných v této práci: Mgr. Jaroslavě Lavkové, Šárce Chlupové, dr. Viktoru Johánkovi, Dipl.-Phys. Martinu Dubauovi a zvláště pak Mgr. Michalovi Václavů.

V neposlední řadě jsem vděčný za neutuchající podporu, které se mi dostává od mé ženy a celé rodiny.

S vděčností uvádím seznam grantových projektů, ze kterých byla financována práce na publikovaných výsledcích:

Projekt č. 631012 – Grantová agentury Univerzity Karlovy
Projekt č. 617412 – Grantová agentury Univerzity Karlovy
Projekt č. 94009 – Grantová agentury Univerzity Karlovy
Projekt č. 13-10396S – Grantová agentury České republiky
Projekt P204/11/0785 – Grantová agentury České republiky
Projekt IMAGINOXE (ANR-11-JS10-001)
– L'Agence nationale de la recherche, Francie
Projekt SVV-2010-365307
– Univerzita Karlova, Specifický vysokoškolský výzkum
Projekt č. 0021620834 – Ministerstvo školství a tělovýchovy České republiky
Projekt chiCAT (FP-7-NMP-2012) – Evropská unie

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

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 9. ledna 2013 Podpis autora

Název práce:	Příprava a charakterizace nanostruktur pro katalýzu a detekci plynů
Autor:	Stanislav Haviar
Katedra:	Katedra fyziky povrchů a plazmatu
Vedoucí disertační práce:	Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr., Katedra fyziky povrchů a plazmatu

Abstrakt: První část práce se věnuje vrstvám oxidu ceru deponovaným na uhlíkové substráty magnetronovým naprašováním. Snímky rastrovací a transmisní elektronové mikroskopie ukazují, že vrstvy za určitých podmínek vykazují silné zvrásnění až nanoporéznost. V práci jsou popsány zjištěné klíčové podmínky přípravy nanoporézních vrstev na amorfním uhlíku a grafitové folii. Je prokázán vliv zbytkové atmosféry v naprašovací komoře na poréznost výsledné vrstvy a jsou představeny výsledky optimalizace depozice v směsném pracovním plynu (argon/kyslík). V závěru je popsán model růstu naprašovaných vrstev oxidu ceru na uhlíku.
Druhá část práce se věnuje využití oxidu ceru a oxidu wolframu jako plynového konduktometrického senzoru. K měření parametrů testovacích senzorů byla sestavena aparatura, jejíž konstrukce a možnosti jsou v práci popsány. Uvedeny jsou i předběžné výsledky měření senzorické odezvy vrstev oxidu ceru, u nichž byla změřena reakce na expozici vodíkem. Jako druhý systém byly měřeny wolframoxidové nanotyčky deponované na slídovém substrátu. Pomocí elektronové litografie byly tyčky nakontaktovány a takto připravený senzor vykazoval vysokou citlivost.

Klíčová slova: nanoporézní oxid ceru; magnetronové naprašování; konduktometrické senzory; nanotyčky

Title: Preparation and characterization of nanostructures for catalysis and gas detection

Author: Stanislav Haviar

Department: Department of Surface and Plasma Science

Supervisor: Doc. Mgr. Iva Matolínová, Dr., Department of Surface and Plasma Science

Abstract: First part of this thesis is focused on magnetron sputtering deposited layers of cerium oxide using carbonaceous substrates. Micrographs from scanning and transmission electron microscopes reveal that cerium oxide layers exhibit remarkable roughness and nano-porosity. In this work there are presented optimized key preparation parameters for growth of highly nano-porous layers of cerium oxide on amorphous graphite as well as on graphite foil. The effect of residual atmosphere during the magnetron sputtering deposition is discussed. Results of deposition using oxygen/argon mixture as working gas are presented. A simple growth model is formulated and discussed.
Second part deals with utilization of cerium and tungsten oxides as conductometric gas sensors.
A testing station was constructed for gathering sensorial properties of such devices. The construction and abilities of the measuring system designed by the author are noted. Preliminary results of measurements of response to hydrogen are presented. Cerium oxide layers suprisingly exhibit measurable response to hydrogen gas. Tungsten oxide nanowires grown on mica substrate were formed into gas sensor via electron beam lithography and show high sensitivity.

Keywords: nanoporous cerium oxide; ceria; magnetron sputtering; conductometric sensors; nanorods

Obsah

I Úvod 4

II Teoretická část 7

1 Současný stav problematiky 7
- 1.1 Nanostrukturovaný oxid ceru na uhlíkových substrátech . . . 7
- 1.2 Detekce plynů . . . 9
- 1.3 Konduktometrické senzory tvořené oxidy kovů . . . 10
  - 1.3.1 Základní konstrukce . . . 10
  - 1.3.2 Vodivostní model . . . 11
  - 1.3.3 Nanostrukturované senzory tvořené oxidy kovů . . . 14
  - 1.3.4 Oxid cínu, referenční materiál . . . 16
  - 1.3.5 Senzorické využití oxidu ceru . . . 16
- 1.4 Nanotyčky oxidu wolframu připravené na slídě . . . 16
  - 1.4.1 Růst tyček . . . 17
  - 1.4.2 Rozměry a struktura . . . 18
  - 1.4.3 Senzorická měření . . . 18

2 Použité experimentální metody 19
- 2.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) . . . 19
  - 2.1.1 Interpretace snímků . . . 21
  - 2.1.2 Snímání špatně vodivých vzorků . . . 21
- 2.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM) . . . 22
- 2.3 Magnetronové naprašování . . . 24
- 2.4 Další metody . . . 26
  - 2.4.1 TEM . . . 26
  - 2.4.2 FIB . . . 26
  - 2.4.3 GIS . . . 26
  - 2.4.4 GISAXS . . . 27

III Experimentální část 28

3 Mikroskopické aparatury a metodiky 28
- 3.1 AFM . . . 28
  - 3.1.1 Měření tlouštěk vrstev pomocí AFM . . . 28
- 3.2 FIB-SEM . . . 29
  - 3.2.1 *Lift-out* technika . . . 30
- 3.3 SEM . . . 30
  - 3.3.1 Litografické rozšíření SEM . . . 30
- 3.4 TEM . . . 30

4 Depozice tenkých vrstev **31**
4.1 Substráty . . . 31
4.2 DC magnetronové naprašování . . . 31
4.3 RF magnetronové naprašování . . . 32
4.4 Depozice nanotyček WO_3 . . . 33

5 Aparatura pro měření senzorické odezvy **34**
5.1 Konstrukce . . . 34
5.1.1 Mísení plynů . . . 34
5.1.2 Reakční komora . . . 36
5.1.3 Snímání teploty a ohřev . . . 36
5.1.4 Elektrická měření . . . 38
5.2 Software . . . 40
5.3 Čipy . . . 41
5.4 Omezení aparatury a výhled . . . 42

6 Metodika měření odezvy senzorů **43**

IV Výsledky **46**

7 Nanostrukturovaný oxid ceru na uhlíkových substrátech **46**
7.1 Vliv složení pracovního plynu . . . 47
7.1.1 Zbytková atmosféra . . . 47
7.1.2 Pracovní plyn s obsahem kyslíku . . . 47
7.2 Vliv depoziční rychlosti . . . 50
7.3 Vývoj morfologie v průběhu depozice . . . 50
7.4 Změna tloušťky dvojvrstvy CeO_x/a-C během depozice . . . 53
7.5 Morfologie a nanostruktura dvojvrstev CeO_x/a-C . . . 54
7.6 Diskuze . . . 57
7.6.1 Model růstu . . . 57
7.6.2 Substráty . . . 58
7.6.3 Role kyslíku v pracovním plynu . . . 58
7.7 Závěr a výhled . . . 59

8 Analýza systému CeO_x/a-C pomocí metody GISAX **60**
8.1 Příprava vzorků . . . 60
8.2 Měření GISAXS . . . 60
8.3 Mikroskopická charakterizace vzorků . . . 61
8.4 Model struktur pro simulaci dat získaných metodou GISAXS . . . 62
8.4.1 Určení parametrů z modelu . . . 66
8.4.2 Diskuze použití 1D modelu . . . 66
8.5 Výsledky a diskuze . . . 67
8.6 Závěr . . . 70

9 Senzorická odezva vrstev oxidu ceru **71**
9.1 Příprava vzorků a měření . . . 71
9.2 Výsledky . . . 71
9.2.1 CeO_2, detekce O_2 . . . 71

9.2.2 CeO_x/a-C, detekce H_2 71
9.3 Diskuze 75
9.4 Závěr a výhled 76

10 Senzorická odezva nanotyček oxidu wolframu **77**
10.1 Příprava prototypů 77
10.1.1 Elektronová litografie 78
10.2 Výsledky SEM 79
10.3 Měření senzorické odezvy 83
10.3.1 Vzorek s makrokontakty – perkolovaná síť tyček 83
10.3.2 Vzorek s nanokontakty – jednotlivé nanotyčky 83
10.4 Diskuze 86
10.5 Závěr 87

V Závěr **89**

Seznam použité literatury **90**

Seznam použitých zkratek **101**

I ÚVOD

Skupina povrchů na Katedře fyziky povrchů a plazmatu (KFPP) se zabývá studiem katalytických materiálů nejen z pohledu studia modelových systémů, ale čím dál tím více i z pohledu aplikace zkoumaných materiálů. K tradičním metodám umožňujícím analýzu povrchu (fotoelektronová spektroskopie, difrakce elektronů, rastrovací tunelový mikroskop) a systémům připravovaným v ultravysokovakuových aparaturách tak přibyly systémy zkoumané *ex-situ*, připravované zejména magnetronovým naprašováním.

Tato práce se věnuje dvěma takovýmto tématům:

1. Oxid ceru v palivových článcích

Palivové články (FC) získávají čím dál více na důležitosti jako energetické zdroje pro elektronická zařízení budoucnosti. Jsou využívány jako výkonné zdroje (pohon automobilů, zdroj el. energie pro budovy), ale zároveň jsou to vhodné zdroje energie pro přenosné přístroje. Rozšíření elektroniky do každodenního života v posledních dekádách postoupilo natolik, že vývoj klasických energetických zdrojů pro mobilní přístroje zaostává a palivové články se jeví být řešením.

Na KFPP je v současné době intenzivně rozvíjena tematika FC s polymerní membránou [1] (PEM-FC), které jsou sestavovány s použitím vlastních katalyzátorů a následně analyzovány. Nejčastěji se jedná o vrstvy oxidu ceru s nízkým obsahem platiny připravované magnetronovým naprašováním. Tato technika naplňuje požadavky, které vyvstávají s postupnou miniaturizací elektroniky. Důraz na mobilitu a kompaktnost zařízení vyvíjí tlak na vývoj postupů, kdy všechny části elektronického zařízení, a tedy i baterie v podobě mikro FC (μ-FC), jsou připravovány tenkovrstvými technikami [2–5]. Použití takových technik optimalizovaných z polovodičového průmyslu nahrazuje méně vhodné „mokré metody“, jako je *sol-gel*, elektrodepozice apod.

Oxid ceru je materiál používaný jako katalyzátor nejen v palivových článcích [6–8], ale zejména v automobilových katalyzátorech [9, 10] nebo třeba v systémech pro zplyňování biomasy [11]. Většinou oxid ceru slouží jako substrát pro aktivní katalytickou složku, kde zvyšuje aktivitu částic vzácných kovů. Takovéto systémy jsou velmi efektivní pro trojcestnou katalýzu [9] nebo reakci vodního plynu (WGS – *water-gas shift* [12]). Samotný oxid ceru je také velmi účinný při oxidačních reakcích, zejména pak při oxidaci CO [13, 14].

Výzkum oxidu ceru pro palivové články na KFPP je založen na jeho depozici magnetronovým naprašováním a dopováním iontovou platinou Pt^{n+}. [6–8]. Systém ve vodíkovém FC zajišťuje mnohonásobně vyšší specifický výkon než kovové katalyzátory (měřeno na mg užité platiny). Výrazná úspora drahého kovu je navíc podpořena dalším objeveným fenoménem. Při depozici oxidu ceru pomocí

magnetronového naprašování na uhlíkové nanotrubky [15] dochází k masivnímu nárůstu hrubosti. V některých případech dochází až ke vzniku porézních struktur oxidu ceru. Zvrásnění a poréznost vrstev přispívá ke zvýšení aktivního povrchu katalyzátoru a tím k vyšší efektivitě připravených FC.

Efekt byl pozorován i na dalších substrátech tvořených uhlíkem [16–18] (více v kap. 1.1). V této práci je předložena studie přípravy vrstev oxidu ceru na uhlíkové substráty. Jednotlivá měření vedou k vysvětlení růstu porézních struktur, které umožňuje optimalizovat jejich přípravu.

2. Katalyticky aktivní materiály jakow senzory

Rozvoj komerčních technologií FC, které většinou užívají jako palivo vodík, přináší nové nároky na monitorování přidruženého vodíkového hospodářství – ať už z důvodu bezpečnosti, nebo efektivní regulace. Úspěšný vývoj vodíkových senzorů a detektorů je podmínkou rozšíření vodíku jako paliva a zdroje energie.

Ne náhodou jsou oxidy kovů, které jsou aktivní v heterogenní katalýze, pravidelně zkoumány i z pohledu uplatnění jako plynové senzory. Obě témata totiž získávají poznatky o adsorpci plynů na povrchu takových materiálů či o následné změně jejich elektronové konfigurace. Poznatky z modelových studií katalytických procesů pomáhají utvářet představy o funkci senzorů a na druhou stranu aplikační výzkumy senzorů vytyčují nové cíle základního materiálového výzkumu.

Druhá část práce se tak věnuje problematice konduktometrických senzorů, zvláště pro detekci H_2. Problematika na pracovišti vcelku nová umožňuje dále zúročit četné zkušenosti s přípravou katalytických materiálů (př. WO_x, SnO_x, CeO_x), jejichž struktura a chování je na KFPP zkoumáno z pohledu katalýzy. První dva jmenované materiály jsou navíc četně publikovány jako senzory vodíku. Př.: [19–22].

3. Členění a obsah práce

Práce je členěna na pět částí. Úvod následuje Teoretická část, ve které je popsán současný stav problematiky porézních vrstev oxidu ceru. Další kapitola, rešerše věnovaná konduktometrickým senzorům, je pojata šíře s ohledem na to, že se jedná o jednu z prvních prací na KFPP zabývajících se do hloubky touto problematikou. Dále jsou stručně popsány použité metody.

Experimentální část obsahuje specifikace použitých experimentálních zařízení. Jsou zde popsány i obecné experimentální parametry přípravy použitých vrstev, specifické parametry jsou poté uvedeny u jednotlivých kapitol s výsledky. Na konci experimentální části je detailně pojednáno o konstrukci aparatury pro charakterizaci senzorů. Nově postavenou aparaturu i vzniklou metodiku charakterizace senzorů považujeme za důležitý výstup této disertační práce.

Čtvrtá část, Výsledky, obsahuje dvě kapitoly o charakterizaci a přípravě porézních struktur oxidu ceru. V první kapitole je z měření rozsáhlých sérií vzorků zkonstruován model růstu vrstev, ve druhé jsou pak představeny publikované výsledky z měření dvojvrstev oxidu ceru a uhlíku metodou GISAXS (*Grazing-*

-incidence small angle X-ray scattering). Následující dvě kapitoly výsledkové části ukazují senzorická měření dvou připravených systémů. Nejdříve jsou uvedena data z měření senzorické odezvy vrstev oxidu ceru na expozici kyslíkem a vodíkem. Poslední část je věnována přípravě a měření senzoru tvořeném nanotyčkami oxidu wolframu vyrostlých na slídě. Struktura kapitol je záměrně volena rozdílně s ohledem na specifika jednotlivých systémů. Každá kapitola také shrnuje dílčí závěry z daných měření.

V Závěru jsou stručně shrnuty všechny prezentované výsledky a jejich dopad na další výzkum na poli obou uvedených problematik.

II TEORETICKÁ ČÁST

1. Současný stav problematiky

1.1 Nanostrukturovaný oxid ceru na uhlíkových substrátech

Oxid ceru průmyslově používaný pro katalýzu se nejčastěji používá v práškové formě. Při přípravě tenkých vrstev se aplikují klasické metody jako *sol-gel*, precipitace, nebo třeba i pulsní laserová depozice [23]. Pro depozici tohoto katalyzátoru jako elektrody v PEM-FC lze užít i magnetronové naprašování, tak jak ukazují publikace z KFPP [6–8].

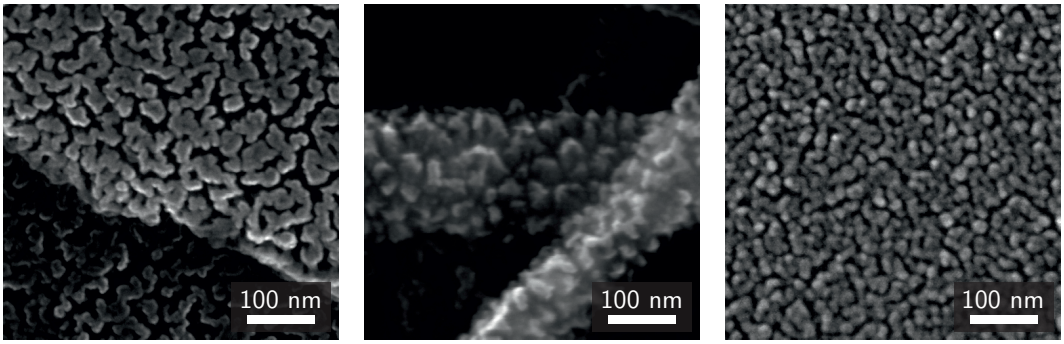
Při radiofrekvenčním (RF) magnetronovém naprašování bylo pozorováno silné zvrásnění připravených vrstev, které mohlo přecházet až ve tvorbu nanoporézních struktur.

Pozorované struktury vznikly hned na několika různých uhlíkových substrátech:

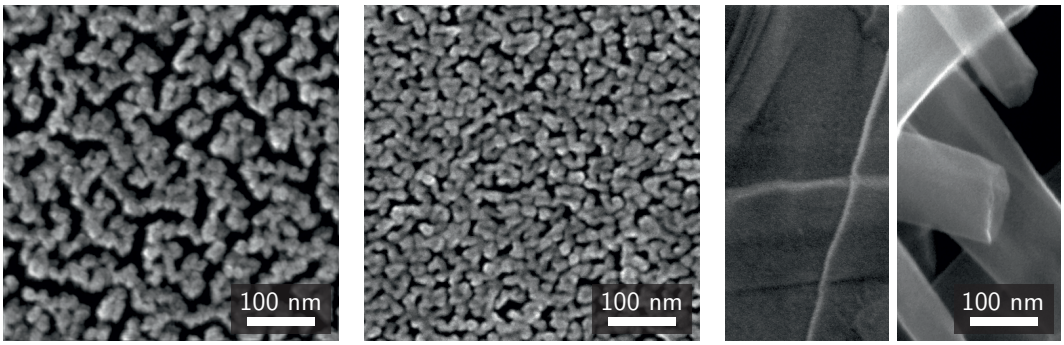
- grafitová folie [17], obr. 1.1(a),
- HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*), [16]
- *glassy carbon* [18],
- uhlíkové nanotrubičky (CNT) [15, 16, 24], 1.1(b),
- napařovaný uhlík, obr. 1.1(c),
- amorfní nitrid uhlíku (a-CN_x, či jen CN_x) [25], obr. 1.1(d),
- amorfní uhlík (a-C), obr. 1.1(e).

Pro porovnání je na obr. 1.1(f) zobrazena i grafitová folie a uhlíkové nanotrubičky bez vrstvy. Zobrazené snímky vznikly pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Pro jednotlivé substráty se mírně lišila míra poréznosti při stejných podmínkách depozice.

V práci [18] se na profilu změřeném pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) ukazuje, že v místě, kde je deponován oxid ceru, může celková výška (substrát + depozit) klesat. Spekuluje se tak o leptání uhlíkového substrátu částicemi kyslíku obsaženými v plazmatu z oxidického terče. Toto leptání probíhá zároveň s depozicí a za určitých podmínek vede k tvorbě porézních vrstev.



(a) grafitová folie (b) *multiwall* CNT (c) napařovaný uhlík



(d) amorfní nitrid uhlíku (e) amorfní uhlík (f) čistá folie | CNT

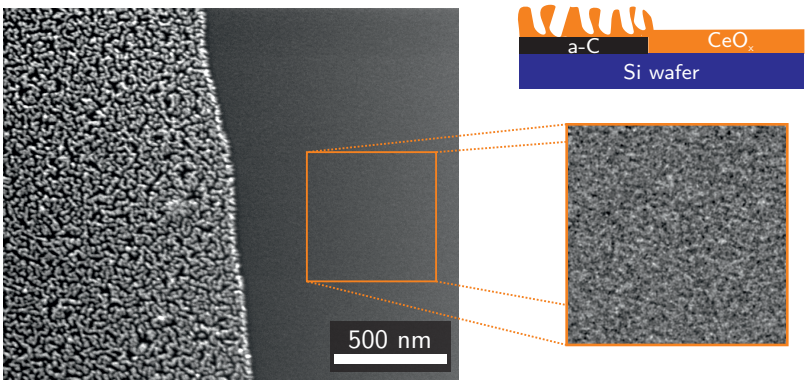
Obr. 1.1: Naprášený oxid ceru (na všech přibližně 10 nm) na různých uhlíkových substrátech. (Snímky: archiv autora).

Práce [25] naopak ukazuje vliv stejnosměrného (DC) plazmatického leptání na samotné uhlíkové substráty (bez depozice oxidu ceru). Vzniklé struktury jsou velmi podobné těm s oxidem ceru, i když na vzorky nebyl žádný materiál deponován.

Vypadá to tedy, že kyslík hraje při růstu nanoporézních vrstev důležitou roli. Jeho původ a přesný vliv byl však dosud nejasný. Detailně se touto problematikou zabývá kap. 7 na str. 46.

Přítomnost uhlíku je pro poréznost vrstev klíčová. Velmi názorným důkazem je snímek na obr. 1.2, kde je zobrazen povrch křemíkového waferu, který byl pomocí elektronové litografie pokryt pouze částečně vrstvou napařovaného a-C. I když byl oxid ceru naprášen na celý vzorek, porézní struktura je pozorovatelná pouze na části s uhlíkem.

Platinové ionty jsou důležité [16] pro pozorované katalytické chování ve FC. Nebyl však zaznamenán výrazně pozměněný růst nanostrukturovaných vrstev uhlíku v případě depozice s platinou a bez ní. Při malé koncentraci používané platiny (jednotky procent) je tedy možné zkoumat přípravu vrstev pomocí magnetronového naprašování bez platiny a výsledky pak zobecnit na dopovaný materiál.



Obr. 1.2: Křemíkový wafer byl pomocí elektronové litografie pokryt napařovaným amorfním uhlíkem pouze v levé polovině. Po depozici oxidu ceru přes celou plochu waferu je pozorovatelná porézní struktura pouze na části pokryté uhlíkem. Ve výřezu se zvýšeným kontrastem je ukázán povrch kompaktní (nestrukturované) části.

1.2 Detekce plynů

Detektor plynů je zařízení umožňující určit přítomnost molekul plynu v analyzované směsi plynů. V případě určení i koncentrace dané látky se hovoří o *senzoru*. Senzor lze rozdělit na tři části [26]:

- *citlivý materiál* – mění vlastnosti na základě reakce s detekovaným plynem,
- *měnič/snímač* – zajišťuje převod reakce probíhající na citlivém materiálu na měřitelnou fyzikální veličinu,
- část *zpracovávající* měřenou veličinu na signál (nejčastěji elektronický).

Hlavními parametry, které jsou sledovány při zkoumání senzorů, jsou:

- *citlivost* (S) – míra odezvy (R) na určitou koncentraci (c) sledovaného plynu v měřené atmosféře. Obecně vyjádřeno jako

$$S = {\mathrm{d}R}/{\mathrm{d}c} \tag{1.1}$$

- *selektivita* (Q) – schopnost reagovat pouze na vybraný plyn, vyjádřená *cross-sensitivitou* vůči koncentraci jiného plynu (c'), tedy

$$Q = \frac{{\mathrm{d}R}/{\mathrm{d}c'}}{{\mathrm{d}R}/{\mathrm{d}c}} \tag{1.2}$$

- *stabilita* – zachování parametrů senzoru v čase,
- *rychlost odezvy* – nejčastěji kvantifikovaná měřením času, za který dosáhne senzor určité poměrné části (př. 90 %) saturační hodnoty odezvy dR při dané skokové změně koncentrace (0 – 1000 ppm).

Detekování plynů lze realizovat využitím rozličných fyzikálních principů. Může být sledována změna optických vlastností [27, 28], mechanických parametrů [29, 30], tepelných parametrů [31–33], elektrických veličin citlivého materiálu aj.

Všechny tyto metody vyžadují spojení s elektronikou tak, aby bylo možné signál dále zpracovávat.

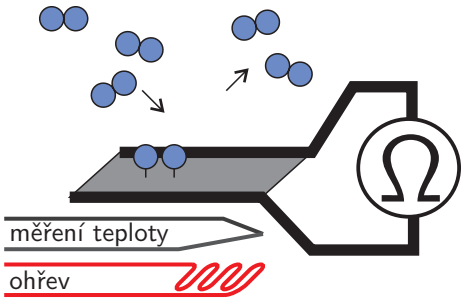
Realizace, při nichž se sledují elektrické veličiny, se nejsnáze dále integrují, protože jejich výstup může být rovnou elektronicky snímán. Při zapojení mohou být sledovány různorodé elektrické vlastnosti materiálů. Například u elektrochemických senzorů je sledována změna permitivity či iontové vodivosti [34]. Vysoké stability i citlivosti jsou dosahovány u konstrukcí podobných polem řízeným tranzistorům (*FET – field emission transistor*) [35, 36]. Impedometrické senzory sledují chování citlivých látek při buzení střídavým proudem [37]. Předmětem zájmu mnoha vědeckých skupin jsou *konduktometrické senzory*, které jsou zapojeny tak, že je měřena změna jejich elektrické vodivosti[1].

Největší skupinou materiálů používanou pro uvedený typ senzorů jsou oxidy kovů [38, 39]. V dalším textu se vzhledem k předmětu této práce zaměříme právě na takové materiály.

1.3 Konduktometrické senzory tvořené oxidy kovů

Oxidy kovů používané pro senzorické účely jsou typicky polovodiče typu *n*. Šířka zakázaného pásu může odpovídat nevodičům (Al_2O_3 [40], MgO [41]), najdeme zde polovodiče se širokým i úzkým zakázaným pásem (TiO_2 [42, 43], SnO_2 [44–48]), ale i materiály až s kovovými vlastnostmi (ReO_3 [41]). Široké spektrum binárních oxidů je doplněno i studiemi směsných oxidů, např. CeO_2/SnO_2 [49], CuO/SnO_2 [50].

Výrazných zlepšení vlastností se dosahuje přidáváním dopantů. Může se jednat o typické polovodičové dopanty (Al, Ga, In, N aj.). Častější je však spojení oxidického materiálu s přechodovýcmi kovy, typicky: Pd [42, 43], Pt [37, 51], Cu [42, 52, 53], Cr [42, 46]. Vliv dopantů na funkci senzorů se může lišit nejen dle materiálu, ale i geometrickým uspořádáním. V objemu přítomné dopanty ovlivňují elektronovou strukturu, rozdílně se chovají vrstvené systémy (dopant/oxid/...). Zvláštní kapitolou s úzkým vztahem ke studiu katalýzy mají povrchové klastry kovů na oxidech, na kterých dochází ke *spillover* efektu ([54], kap. 3.4). Díky dopantům lze zvýšit selektivitu, neboť je možné pracovní teplotou vybírat detekovaný plyn.

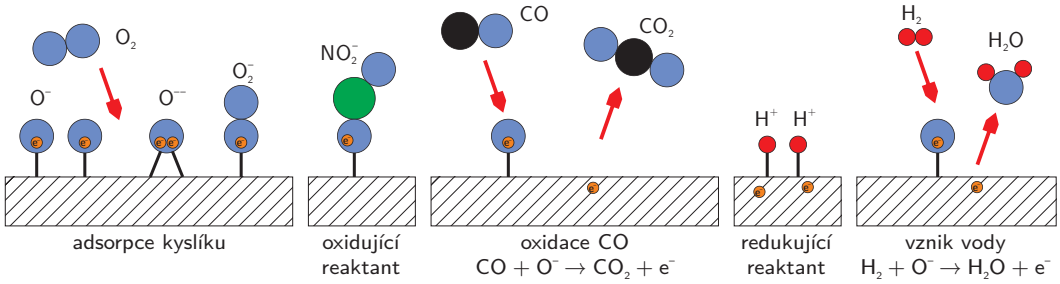


Obr. 1.3: Primitivní schéma konduktometrického senzoru.

1.3.1 Základní konstrukce

Klasické uspořádání konduktometrického senzoru spočívá v měření bloku materiálu, který je umístěn mezi (kovovými) elektrodami. Nejjednodušší a nejpoužívanější je měření dvoubodovou metodou (obr. 1.3), vodivost je měřena jednoduše mezi dvěma elektrodami. Pro výzkumné účely jsou však často třeba i složitější

[1] Reference dále v textu.



Obr. 1.4: Schematické znázornění základních reakcí na povrchu konduktometrického senzoru. Pro polovodič typu *n* dojde ke snížení vodivosti vlivem: (Pre)adsorpce kyslíku, reakce oxidujícího plynu (př. NO_2). Vodivost bude zvýšena např. reakcí CO s preadsorbovaným kyslíkem, adsorpcí redukujícího plynu (př. H_2) či za vzniku vody. Do grafické podoby zpracováno dle chemických rovnic v [21, 62].

zapojení více elektrod – při použití alespoň čtyř elektrod lze eliminovat vliv přechodových odporů při připojování citlivého materiálu k elektrodám [55, 56].

Naprostá většina senzorů tvořená oxidy pracuje při vyšší než pokojové teplotě. Kontrola teploty a ohřevu je tak klíčovou součástí konstrukce senzoru.

Zvýšená teplota zajišťuje rychlou dynamiku a reverzibilitu adsorpčních procesů, které jsou klíčové pro detekci. Neměnná teplota přispívá i ke stabilitě signálu, protože tyto materiály jakožto polovodiče mění svoji vodivost prudce se změnou teploty.

1.3.2 Vodivostní model

Kapitola byla zpracována na základě těchto zdrojů: [41, 57–61].

Vodivostní model poskytuje základní představu o funkci senzoru. Mezi elektrodami teče proud skrz citlivý materiál. Proud[2] se mění při změně vodivosti materiálu, která je ovlivněna adsorpcí molekul plynu. Při chemisorpci je ovlivněna elektronická struktura materiálu. Důležitým efektem je i coulombické působení náboje iontového zbytku adsorbované molekuly/atomu, které způsobuje ohnutí dna vodivostního pásu. Například při chemisorpci oxidující molekuly na polovodič typu *n* můžeme předpokládat snížení koncentrace volných elektronů a tím i snížení vodivosti v oblasti blízko adsorbujicího povrchu. Základní představy o nejběžnějších reakcích jsou rozebrány v popisku obr. 1.4.

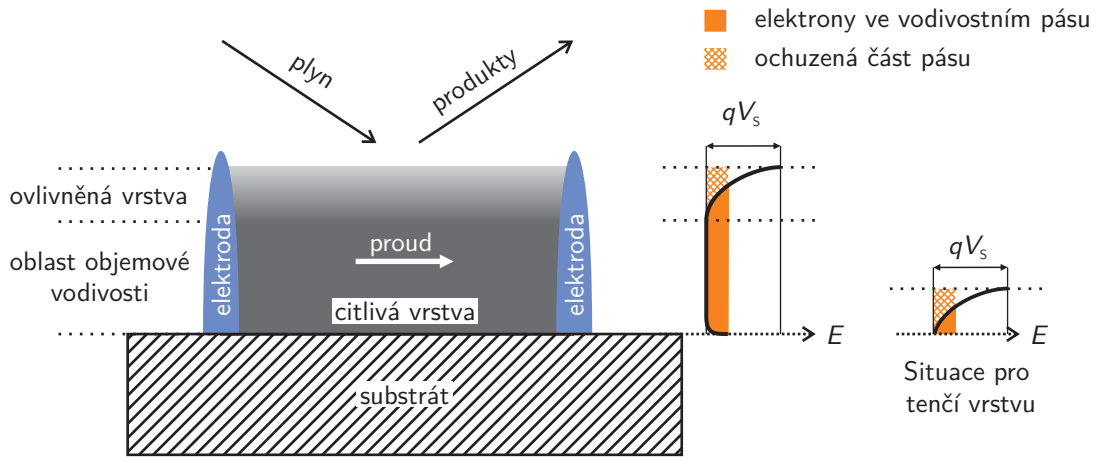
Kompaktní vrstva

Situace pro kompaktní vrstvu, kterou prochází elektrický proud, je znázorněná na schématu 1.5. Přítomnost plynu ovlivní pouze tenkou povrchovou vrstvu materiálu. Tloušťka vrstvy ochuzené o vodivostní elektrony je ztotožnitelná s Debyeovou délkou (λ_D) v daném materiálu.[3] I když jsou výsledky závislé na struktuře dané vrstvy, dávají dobrý odhad, jak tlusté vrstvy jsou z hlediska senzoriky zajímavé.

Tlusté vrstvy, kdy je tloušťka vrstvy $t \gg \lambda_D$. Dominuje objemový vodivostní kanál a změna ochuzené vrstvy přináší pouze marginální efekt. Citlivost takových

[2] Resp. napětí, dle zapojení.

[3] Tato hodnota se pro materiály počítá například z výsledků měření Hallova jevu [63].



Obr. 1.5: Situace v kompaktní vrstvě senzorického materiálu při působení detekovaného plynu. U povrchu je tenká vrstva ovlivněna adsorbovaným plynem. Vliv této adsorpce na vodivostní pás je naznačen na energiovém schématu, kde je vyznačeno ohnutí pásu qV_S. Zpracováno zejména dle [58].

senzorů je pak nižší než pro *tenké vrstvy*, kdy je $r \lesssim \lambda_D$. V takových vrstvách způsobí adsorpce plynu významnější změnu vodivosti, a tedy vykazují vyšší citlivost. Závislost Debyeovy délky na teplotě je diskutována níže. Porovnání senzorických vrstev SnO_x o různých tloušťkách je např. v práci [64].

Pro „relativně tlusté“ vrstvy lze pro vodivost G v závislosti na parciálním tlaku měřeného plynu p_{parc} odvodit vztah

$$G = G_0 - \sqrt{\text{konst}_1 - \text{konst}_2 \cdot \ln - p_{\text{parc}}}, \tag{1.3}$$

který jasně ilustruje slabou závislost vodivosti vrstvy na okolní atmosféře. (G_0 odpovídá vodivosti celé vrstvy bez vlivu ochuzené vrstvy.)

Pro „relativně tenké“ vrstvy se odvozuje přímá úměra vodivosti s hustotou elektronů n_s, které mají dostatečnou energii k pohybu v ochuzené vrstvě. Pro tuto hustotu platí vztah odvozený z kinetiky adsorpce a desorpce příslušného plynu.

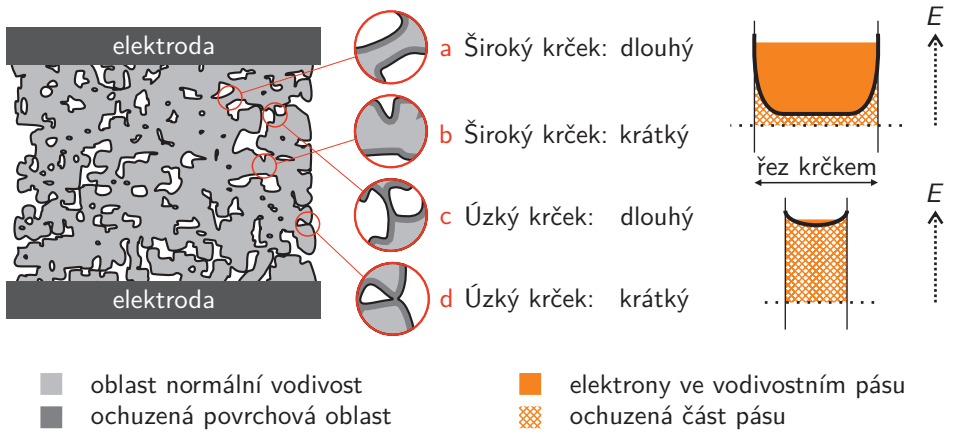
Dohromady je tedy vodivost G úměrná dle vztahu

$$G \sim n_s \sim p_{\text{parc}}^{\frac{\beta}{\alpha+\delta}}, \tag{1.4}$$

kde se hodnota parametru δ pohybuje okolo 1 v závislosti na poměru tepelné excitace elektronů v materiálu $k_B T$ a ohnutí pásu qV_S. Parametr α odpovídá stupni ionizace adsorbovaného iontu a β nabývá hodnot 1 pro atomární adsorbát a 2 pro molekulární. Pro ideální vrstvu je tak závislost vždy silná (exponenciální).

Zrnitá vrstva

V případě ne zcela kompaktní vrstvy, která je tvořena slitými zrny, dochází ještě k dalšímu zesílení výše popsaných efektů. Adsorpce plynu totiž ovlivní elektronovou strukturu na celém odkrytém povrchu zrn. Může tak dojít k situaci, kdy je směr elektrického proudu kolmý na přechod mezi dvěma zrny, a ta se stýkají právě povrchovými vrstvami se změněnou elektronovou strukturou.



Obr. 1.6: Schéma nesouvislé vrstvy mezi dvěma elektrodami. Vybrána jsou místa s různými typy přechodu mezi jednotlivými zrny. Vpravo je znázorněno dno vodivostního pásu tak, jak probíhá napříč krčky mezi zrny. Pro vodivost jednotlivých přechodů zároveň platí $G_{\text{úzký}} \ll G_{\text{široký}}$ a $G_{\text{dlouhý}} < G_{\text{krátký}}$. V případě reálných vrstev se dá očekávat, že jeden druh přechodu převažuje a hraje dominantní roli pro senzitivitu vrstvy. Zpracováno dle [41, 59].

Nemění se tedy pouze počet vodivostních elektronů[4], ale na přechodech se navíc vytváří potenciálové valy, přes které musí nosiče náboje přecházet. Proud nyní přechází kolmo přes ovlivněné povrchové oblasti a citlivost senzoru se zvětšuje.

Vliv těchto přechodů je závislý na velikosti zrn a na tvaru přechodu mezi nimi. Vliv tvaru přechodu vychází ze stejné úvahy jako pro tenkou vrstvu. Je-li šířka krčku mezi dvěma zrny o mnoho větší než $2\lambda_{\text{D}}$, změna vodivosti u povrchu se neprojeví a hlavní vodivostní kanál povede středem krčku. Naopak krčky široké srovnatelně s $2\lambda_{\text{D}}$ nebo užší výrazně reagují na adsorbát a produkují tak odezvu senzoru v podobě změny vodivosti vrstvy. Délka krčku ovlivňuje absolutní vodivost přechodu, citlivost však jen do omezené míry. Vliv celkové velikosti zrn je zanedbatelný pro velká zrna, pokud je však průměr celého zrna srovnatelný s λ_{D}, pak je změněna elektronická struktura celého objemu zrna (a tím i celé vrstvy). Vliv krčků je pak částečně potlačen, protože potenciálové valy na přechodech jsou nízké a celá vrstva se tak chová přibližně jako tenká souvislá vrstva. Výše zmíněné úvahy jsou ilustrovány obrázkem 1.6.

Celková vodivost senzoru bude určena sloučením vodivostí všech přechodů mezi zrny. Do výsledné měřené odezvy se může silně promítnout i přechodová vrstva mezi citlivým materiálem a elektrodami.

Modely, které explicitně vyjadřují závislost vodivosti na n_{S}, vycházejí z difúzní teorie nebo je užita teorie termoelektrické emise. Přesná podoba závislosti je silně vázaná na materiál a předpoklady o jeho struktuře i geometrické konfiguraci. Obecně se tedy jedná o závislost

$$G = G\left(\text{S}, n_b, \mu_b, V_S, \epsilon, T\right). \tag{1.5}$$

kterou je třeba číst tak, že vodivost je explicitně závislá na ploše S přechodu mezi zrny, hustotě volných nosičů náboje a jejich pohyblivosti v neochuzeném objemu

[4]Pro jednoduchost je dále popsána opět pouze situace oxidujícího plynu na polovodiči typu n. Pro redukující plyn je třeba trendy v ovlivňování vodivosti uvažovat opačně. Rozbor pro polovodič typu p je analogický, místo elektronů jsou uvažovány díry a místo elektrické vodivosti odpor.

(n_b, μ_b), ohnutí pásu V_S, permitivitě materiálu ϵ a teplotě T. Hodnota V_S v sobě nese právě vliv adsorpčních jevů, ale explicitní vyjádření závislosti V_S, n_S a tedy p_{parc}.

1.3.3 Nanostrukturované senzory tvořené oxidy kovů

Stručný přehled vodivostního modelu konduktometrických senzorů byl v předcházející kapitole podán s ohledem na možné využití výstupů teorie pro přípravu prototypů senzorických materiálů. Některé závěry totiž ukazují, jaké parametry materiálů je vhodné měnit při hledání optimálních vlastností senzorického zařízení.

Teorie předpovídá, že vyšší citlivosti dosáhneme pro tenčí vrstvy nebo pro polykrystalické vrstvy částečně separovanými zrny. Debyovu délku lze v literatuře najít pro celou řadu materiálů. Například nejčastěji zkoumaný a používaný materiál SnO_2 má pro pracovní teploty senzoru (250 °C) λ_D okolo 40 nm a při teplotě 400 °C je to již 10 nm [58].

Vedlejším pozitivním efektem použití nanostrukturovaných materiálů (NSM) je zvětšení reaktivní plochy senzoru. Při jedné kofiguraci elektrod je možné použitím členitých povrchů a struktur získat mnohem větší citlivost jenom z důvodu zmnožení adsorpčních míst.

Dalším podstatným faktem je i to, že NSM vykazují velkou míru defektů[5], jež významně ovlivňují elektronovou strukturu materiálu, která se výrazně liší od objemové elektronové struktury.

Zjevně je tedy použití NSM pro senzorické účely přínosné. Obecně platí, že takové materiály vykazují vyšší citlivost a v jistých ohledech lépe specifikovatelnou selektivitu. Příprava takových NSM je možná řadou technik, které lze rozdělit na dvě hlavní skupiny. Jedná o metody mokré – chemické (sol-gel, elektrodepozice, Langmuir-Blodgettovy filmy, aj.) nebo suché – fyzikální (naprašování, napařování, *chemical vapor deposition* – CVD, aj.) [26, 65]. Následuje přehled základních druhů NSM využívaných pro tvorbu senzorů.

Polykrystalické vrstvy

Tyto vrstvy lze z určitého úhlu pohledu zařadit do skupiny NSM. Vzhledem k zaměření této práce je velmi podstatnou metodou přípravy takových vrstev naprašování (Viz kapitola 2.3 na str. 24). Vrstvy (naprašované či deponované jinými technikami) typicky prochází dalšími procesy (např. sintrování), kdy jsou působením teploty a speciálních atmosfér laděny jejich vlastnosti. Dochází k tvorbě krystalických zrn, změně jejich velikosti, upravení jejich disperze a podobně. Právě tyto parametry jsou klíčové z hlediska senzorického použití.

Jejich výhodou je, že se snadno dopují. Obsah dopantů se snadno nastavuje a dobře se též ovlivňuje forma dopování (v objemu, na povrchu, tvorba směsných oxidů apod.).

Celková vodivost, ale i citlivost takových vrstev je však závislá na celkové perkolační dráze, která se může značně lišit pro každý jeden připravený kus.

[5] Ostatně i samotný povrch je z tohoto pohledu defektem.

Jednodimenzionální (1D) struktury

Několik málo nanometrů tenké podlouhlé struktury skvěle naplňují předpoklady diskutované v kapitole 1.3.2. Jejich objemová vodivost je natolik potlačena, že senzory tvořené takovými strukturami dosahují mnohonásobně vyšší citlivosti, než objemové varianty. Může se jednat o nejrůznější vláknité struktury. Například nano-: tyčky [66–68], vlákna [69], dráty [70, 71], pásky [72] či trubky [73, 74].

V literatuře [67, 68, 70] lze najít měření jednotlivých struktur, ale taková měření jsou spíše akademickou záležitostí. Pro reprodukovatelnost a praktické užití mají větší význam vícerozměrné systémy, které jsou složeny z 1D oxidických struktur.

Dvou (2D) a třídimenzionální (3D) struktury

Obecně lze nalézt dva způsoby pro přípravu struktur tvořených z nanovláknitých elementů:

- *přímým růstem*, kdy jsou struktury pěstovány na vhodném substrátu [73, 75, 76], či se využívají metody *electrospinning* [77]. Vznikají tak různé „lesíky“ a propojené 3D sítě či ploché 2D sítě [78].
- *následným spojením*, kdy jsou vlákna slisována do větších bločků, nebo jsou vytvářeny vrstvy různým odstřeďováním a filtrací.

U takových struktur se často ukazuje[6], že pro senzorické parametry jsou klíčové hlavně přechody mezi jednotlivými tyčkami/dráty [75, 76].

***Top-down* přístupy** Všechny výše zmíněné postupy přípravy jsou zástupci tzv. *bottom-up* přístupu, kdy se nanovláknité struktury připravují samoorganizovaným růstem v různém provedení [79]. Naproti tomu *top-down* přístup, při kterém se používají techniky jako fokusovaný iontový svazek či elektronová litografie, vytváří struktury přesně definovaných tvarů pomocí výběru materiálu z vrstvy (opracování vrstvy) [80] či plošné depozice do masky – z litografií [81–83].

Tento přístup při konstrukci senzorů je však publikován zřídka. Většinově se v senzorice litografické techniky užívají pro pomocné kontaktovací postupy.

Role kontaktů U senzorů postavených na bázi jednotlivých nebo několika málo nanovláknitých útvarů začínají hrát mnohem větší roli připojení kontaktů ke strukturám. Nejen jako aplikační obtíž, ale také jako další parametr senzoru. Celková plocha napojení může být totiž srovnatelná s citlivým NSM. Elektrody jsou tvořeny typicky kovovými vrstvami, nebo silně dotovaným křemíkem. Na přechodu elektroda – citlivý materiál pak může docházet k tvorbě např. Schottkyho přechodů [26, 84]. Ty mohou být silně citlivé a ovlivňovat senzorickou odezvu [66, 85]. Hlubší rozebírání těchto efektů je však nad rámec této práce.

[6] V analogii s popisem krčků na obr. 1.6 na str.. 13.

1.3.4 Oxid cínu, referenční materiál

Oxid cínu je nejintenzivněji prověřovaným senzorickým materiálem, který je zkoumán již více než 50 let [86]. Mnoho let je již využíván v komerčních přístrojích, předně detektorech CO. Jeho široké uplatnění představené v minulé kapitole ilustruje celá řada obsáhlých přehledových publikací, např. vyčerpávající review Matthiase Batzilla a Ulriky Diebold [87]. Autorem řady přehledných článků je skupina Nicolaeho Barsana (př. [32, 57]).

V této práci byl oxid cínu použit jako referenční materiál a byly na něm zkoušeny techniky přípravy senzorických struktur. Výhody použití SnO_2 jako referenčního materiálu jsou:

- velké množství publikací; SnO_2 je dle formy a dopantů používán jako senzor řady plynů (př. NO_x [36, 88], NH_3 [76], CO_x [32, 51], H_2 [68], alkoholy [89] a další),
- senzory na bázi SnO_2 pracují (dle struktury a dopantů) od pokojové teploty [88, 89] po cca 600 stupňů Celsia,
- byly připraveny v mnoha podobách (v podstatě všechny varianty uvedené v kap. 1.3.3); v neposlední řadě pak možnosti depozice pomocí magnetronového naprašování: [44, 90, 91].

1.3.5 Senzorické využití oxidu ceru

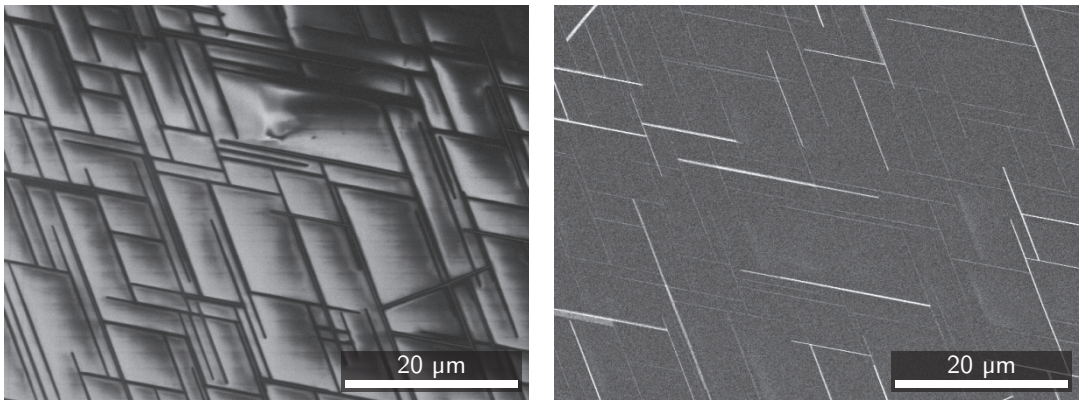
Oxid ceru používaný pro senzorická měření vykazuje stejně jako SnO_2 vlastnosti polovodiče typu *n*. Byla prokázána jeho citlivost pro uhlovodíky (aceton [92], ethanol [93]), O_2 [94–96], NO [92] i CO [77, 97]. Pracovní teploty při čití CO se pohybují výše než u SnO_2 (600 – 800 °C). Pro oxidující plyny jsou nižší (250 – 450 °C).

Ve výše citovaných publikacích je k přípravě senzoru nejčastěji použita metoda sol-gel. Spíše okrajově se aplikují vrstvy oxidu ceru elektro-spinningem, odstředivým litím, či CVD. Magnetronové naprašování je v literatuře zmíněno zřídka.

Zajímavých výsledků bylo dosaženo i použitím oxidu cínu dopovaného 2 % oxidu ceru [97, 98]. Tento kombinovaný materiál byl citlivý na etanol, CO i metan, přičemž *cross-sensitivitu* mezi etanolem a ostatními plyny bylo možno částečně regulovat změnou pracovní teploty mezi 300 a 350 °C.

1.4 Nanotyčky oxidu wolframu připravené na slídě

Oxid wolframu (WO_x) je zájmem výzkumníků již několik desetiletí. Je zkoumáno jeho využití od opticko-elektronických vlastností (elektrochromie, solární články) až po katalytické reakce. Tematika je přehledně zpracována v review [99]. Pozornost si wolframoxid získal také jako senzorický materiál. Mimo jiné byla prokázána jeho citlivost na uhlovodíky (propan-butan – LPG [71], ethanol [100]) oxidanty (NO_2 [78], O_3 [100]) i např. H_2 [20].



(a) sekundární elektrony (b) zpětně rozptýlené elektrony

Obr. 1.7: Snímek SEM povrchu slídy s narostlými wolframoxidovými tyčkami. Nanoútvary různé tloušťky jsou na substrátu orientovány rovnoběžně se dvěma význačnými směry muskovitu, které svírají úhel 120°.

Senzorické publikace nejčastěji zmiňují oxid wolframu ve formě nanotyček, nicméně materiál je citlivý i ve vrstvě. Oba způsoby byly zkoumány i dopovány, nejčastěji Pt či Pd.

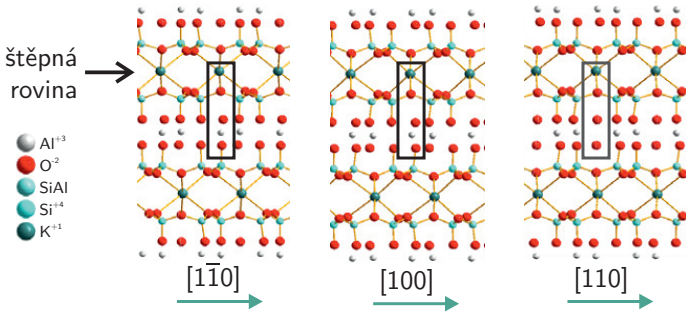
V této práci byl oxid wolframu použit ve formě nanotyček připravených na štípané slídě. Metodiku přípravy vyvinul profesor M. Gillet, její detaily jsou publikovány v [101] a popsány v kap. 4.4 na str. 33.

1.4.1 Růst tyček

Tyčky vznikají samovolným uspořádáním při sublimaci ze zdroje WO_3 na povrch slídy typu muskovit. Publikace [102, 103] demonstrují typický vzhled vzniklých struktur a stanovují předpoklady o růstu. Práce Potin et al. [104] přináší drobné změny modelu a zobrazuje strukturu nanotyček, které na slídě vznikají.

Na obr. 1.7 z řádkovacího elektronového mikroskopu jsou snímky nanotyček, které se za vhodných podmínek samoorganizují na povrchu slídy. Tyto tyčky kopírují dva význačné směry, z nichž jeden je [100] a druhý [110] či $[1\bar{1}0]$. Na štěpu slídy tak typicky najdeme dvě populace tyček, které svírají úhel 120°. V [103] se ukazuje, že struktura slídy v řezu kolmém na pozorovanou rovinu (001) je různá pro zmíněné směry [110] a $[1\bar{1}0]$. Nanotyčky pak rostou pouze v těch dvou směrech, jejichž struktura v řezu je shodná. Viz obr. 1.8.

Při štípání se muskovit preferečně štípne podél monovrstvy tvořené draslíkovými atomy. Právě tento draslík tvoří základ pro vznik prvních vrstev při růstu nanotyček oxidu wolframu. Na povrchu slídy vzniká bronz: K_xWO_3. Podle [104] je tenká vrstva bronzu vytvořena po celém povrchu. Posléze začnou na určitých místech růst tyčky do šířky i výšky. Směrem dále od povrchu podíl draslíku klesá, až při určité tloušťce roste již jen čistý oxid WO_3. Klíčové při určování tohoto modelu růstu bylo krystalické uspořádání jednotlivých vrstev. Bronz obsažený v tyčkách má hexagonální strukturu, zatímco vrchní vrstvy tlustých tyček tvořené WO_3 jsou monoklinické. Zmíněný popis ilustruje obr. 1.9.

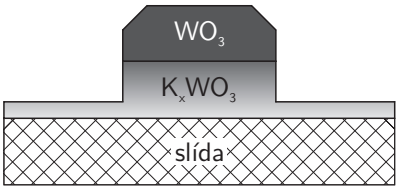


Obr. 1.8: Zobrazení struktury muskovitu při řezu kolmo na rovinu (001) podél směrů [110], [1$\bar{1}$0] a [100]. Rozdíl ve struktuře prvních dvou je naznačen obdélníkem. Převzato z [103]: **I. Matolínová et al. *Nanotechnology.* 20 (2009) 445604.**

1.4.2 Rozměry a struktura

Typicky jsou tyčky oxidu wolframu dlouhé jednotky mikrometrů, záleží na podmínkách přípravy. Jejich šířka se pohybuje od jednotek do desítek nanometrů. Tenké tyčky jsou tvořené pouze bronzovou složkou, tlustší mají vršky ze stechiometrického oxidu. Vzorky vykazují dle přípravy různou homogenitu. Většina vrstev s WO_3 tyčkami obsahuje souvislé homogenní oblasti o charakteristických rozměrech i stovky mikrometrů.

Plošná koncentrace nanotyček je silně závislá na délce depozice oxidu wolframu. Pokud je jejich hustota dostatečně vysoká, vytváří se perkolované sítě vzájemně propojených tyček.



Obr. 1.9: Schéma struktury wolframoxidových tyček. WO_3 má monoklinickou krystalickou strukturu, bronz K_xWO_3 hexagonální. Dle [104].

1.4.3 Senzorická měření

Na takto připravených vzorcích byla měřena elektrická vodivost tyček pomocí vodivostního AFM [102]. Měrný odpor tyček byl určen jako $6 \cdot 10^{-3}\,\Omega$m u tyčky s průměrem cca 20 nm. Na 1 µm délky takovéto tyčky připadá odpor tedy přibližně 3 MΩ.

V práci [78] byla sledována senzorická odezva jen několika málo perkolovaných nanotyček. Pro tyto účely na ně byly naneseny kovové kontakty. Nanotyčky reagovaly na koncentrace NO_2 v řádu jednotek ppm při pracovní teplotě 250 °C. Sledovány byla i *cross-sensitivita* se vzdušnou vlhkostí.

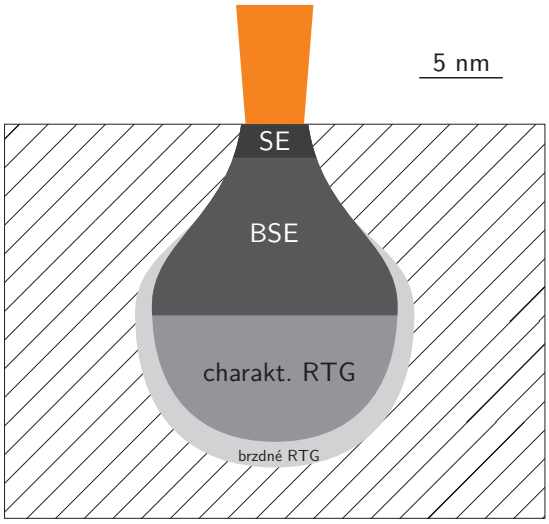
Zajímavou prací zabývající se nanodráty oxidu wolframu je [20]. Skupina měřila reakci na H_2 poté, co dráty připravené přímo na elektrodách dopovala klastry platiny.

2. Použité experimentální metody

2.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Dle [105, 106].

Skenovací elektronový mikroskop (*scanning electron microscope* – SEM) zobrazuje se zvětšením povrch pevných látek pomocí energetických elektronů. Dosahované hodnoty zvětšení jsou běžně stovky tisíc. K zobrazení se používá několik nanometrů úzký fokusovaný svazek elektronů, který dopadá na povrch vzorku (tzv. elektronová sonda). Sondou je rastrováno po povrchu vzorku. Z materiálu vzorku vystupují sekundární částice a záření různého původu, které nesou lokální informaci o místě, na který právě dopadá svazek. Simultánně s rastrováním povrchu se snímá počet a případně i energie vystupujících částic. V dalším textu jsou zmíněny pouze druhy částic a záření, které byly použity pro zpracování této práce.

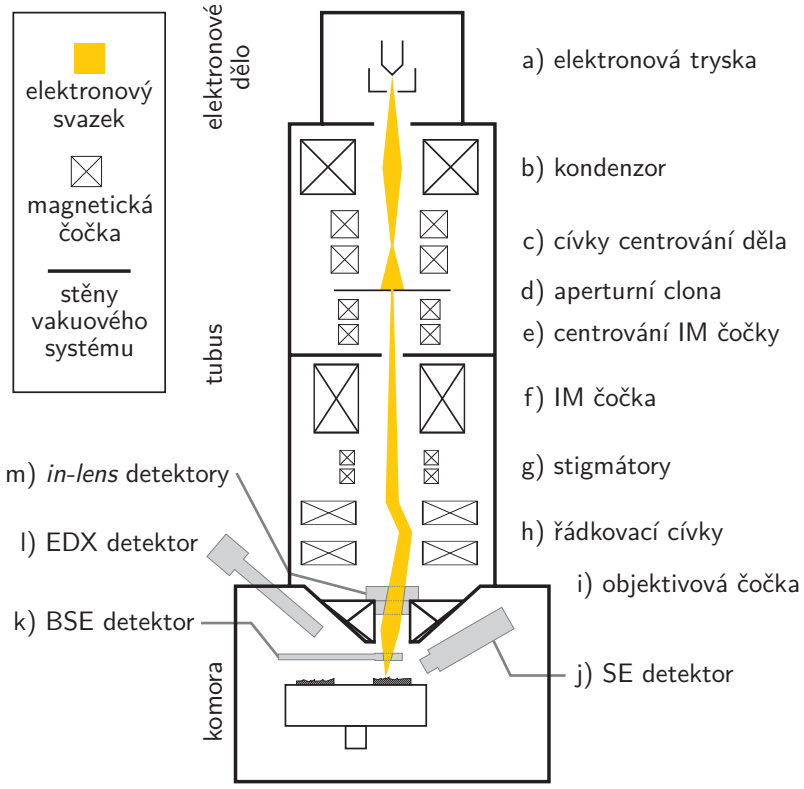


Obr. 2.1: Znázornění oblastí, ze kterých je možné detekovat jednotlivé sekundární elektrony, resp. záření. Vložené měřítko je orientační. Detailní popis v textu.

Primární elektrony s energií jednotek až desítek keV předně indukují emisi sekundárních elektronů. Z hloubky menší než přibližně deset nanometrů vystupují tzv. pravé sekundární elektrony (SE).[1] Tyto elektrony uvolněné z atomů vzorku mají energii jednotek až desítek elektronvoltů. Pohyb vysokoenergetických primárních elektronů způsobuje i vznik rentgenového (RTG) záření, brzdného i charakteristického. V delších vlnových délkách se charakteristické záření označuje také jako katodoluminescence. Samy primární elektrony mohou vystupovat zpět ze vzorku, pokud při svém pohybu prodělají srážky s atomy, které směr jejich pohybu vychýlí na opačnou stranu. Tyto zpětně rozptýlené elektrony (BSE) si zachovávají vysokou energii několika keV.

Na obr. 2.1 jsou zobrazeny oblasti, ze kterých je možné detekovat sekundární elektrony. Nejmenší výstupní hloubku mají SE (jednotky nm), desítky nm, zpod

[1] Z povrchových vrstev vystupují i Augerovy elektrony. Ty má však smysl detekovat a analyzovat pouze v ultravysokovakuových SEM.



Obr. 2.2: Schéma elektronového mikroskopu. Svazek elektronů emitovaný z ostrého hrotu v elektronové trysce (a) je optikou (b – d) upraven do úzkého svazku. Po kompenzaci astigmatismu svazku (g) jsou elektrony rozmítány skenovacími cívkami (h). Objektivová čočka těsně nad vzorkem fokusuje svazek, aby vznikla elektronová sonda, která má při dopadu na vzorek průměr několik málo nanometrů (až zlomky nanometrů). Emitované záření a elektrony ze vzorku jsou snímány detektory (i – m).

povrchu vystupují BSE, charakteristické RTG záření je detekováno z celého interakčního objemu.

Schéma konstrukce mikroskopu je zobrazeno a popsáno na obr. 2.2.

Rozlišení Pro vodivé vzorky poskytuje nejvyšší rozlišení detekce SE, rozlišení je pak omezeno hlavně příčným rozměrem sondy, který může být i pod 1 nm, a volnou dráhou SE v materiálu. U špatně vodivých vzorků, které se dopadem primárních elektronů nabíjí, může být však detekce znemožněna přítomností povrchového náboje. Na povrchový náboj je méně citlivá detekce BSE, která ale poskytuje několikrát horší rozlišení. Laterální rozlišení RTG záření je z výše uvedených nejhorší a dosahuje zlomků mikrometru. Existují postupy pro zlepšení rozlišení u nevodivých vzorků, některé z nich jsou popsány níže.

Detekce Sekundární elektrony jsou snímány detektorem SE, což je fotonásobič na kladném potenciálu několika málo stovek voltů vůči vzorku. Signálem je proud procházející elektrodou. Zpětně rozptýlené elektrony o vysoké energii mohou být snímány např. scintilačním detektorem. Detekce BSE a SE může při vhodné konstrukci probíhat najednou. Fotony rentgenového záření mohou být snímány polovodičovými detektory (např. SiLi, GeLi), které zároveň s počtem impulsů sledují i energii fotonů. Přístroje mohou obsahovat i tzv. *in-lens* vari-

antu detektorů (SE i BSE). Tyto jsou umístěny přímo uvnitř objektivové čočky. Tím je umožněno přiblížit vzorek co nejblíže k okraji magnetického pole čočky, kde je možné dosáhnout nejmenšího průměru elektronové sondy a zlepšit tak rozlišení.

Kontrast: SE poskytují kombinaci materiálového a morfologického kontrastu. Stejně tak BSE, ty jsou ale díky svému původu citlivější na nukleonové číslo a poskytují tak hlavně materiálový kontrast. Analýza RTG záření (energiově disperzní spektroskopie – EDS, EDX) poskytuje chemický kontrast, rozlišující jednotlivé prvky.

Kontrast sekundárních elektronů je vyšší při nižších primárních energiích (méně než přibližně 10 keV). Důležitým fenoménem je *hranový jev*, projevující se zejména u SE. Pokud povrch vzorku v místě, kam dopadá elektronová sonda, není kolmý na směr elektronového svazku, je možné detekovat mnohem více sekundárních elektronů, i když interakční objem je přibližně stejný nebo i menší než při přímém dopadu. Viz obr. 2.3.



Obr. 2.3: K pojmu hranového jevu. Svazek, který nedopadá kolmo na vzorek, generuje podobné: množství sekundárních elektronů, ale mnohem více jich vystupuje nad povrch a je detekováno.

2.1.1 Interpretace snímků

Oproti jiným metodám lze s omezeními obrázky ze SEM interpretovat téměř přímočaře: SE mód poskytuje dobrý morfologický obraz pouze slabě modifikovaný materiálovým kontrastem, BSE detekce naopak zvýrazňuje materiálové rozdíly. Nicméně u některých vzorků je i tak obtížné separovat příspěvky jednotlivých efektů a přímá interpretace může být zavádějící. V módu SE může u vzorků s vysokou hrubostí povrchu docházet k ovlivnění obrazu efekty stínění, pokud SE detektor „nevidí“ přímo na emitující místa. Stejně tak při menších zvětšeních se i u plochých vzorků může projevovat nehomogenita způsobená tím, že je detektor SE umístěn asymetricky.

Hranový jev může ztěžovat určení, jestli jsou dané objekty vystouplé či naopak. Zavádějící je i porovnávání kontrastu mezi jednotlivými snímky, protože kontrast je závislý na nastavení detektorů i dalších „marginálnějších“ parametrech.

Zvětšení mikroskopu a měření laterálních vzdáleností souvisí s kalibrací mikroskopu, kterou většinou provádí již výrobce za znalosti parametrů čoček. V této práci preferujeme označování výhradně pomocí měřítka či *view field*, neboť označení číselného zvětšení je zavádějící, závislé na velikosti obrazové reprodukce.

2.1.2 Snímání špatně vodivých vzorků

Omezením SEM je nutnost používat vzorky, které jsou vodivé natolik, aby odváděly během měření nahromaděný náboj. U špatně vodivých vzorků vznikají na

povrchu nabité oblasti, které deformují snímaný obraz. Tato omezení lze obejít několika způsoby, některé z nich jsou popsány níže.

Pokrytí vodivou vrstvou Nevodivé vzorky lze pokrýt tenkou vodivou vrstvou (až desítky nm). Jako materiály se tedy nabízejí kovy a uhlík. Depozice probíhá vakuovým napařováním či naprašováním. Nevýhodou této metody je, že může docházet k překrytí drobných detailů, v případě kovového depozitu pak na vzorek přibývá materiálový kontrast různých krystalických zrn. Tyto efekty je nutné při vyhodnocení snímků pokovených vzorků vzít v úvahu.

Vysokotlaké SEM Do komory SEM je připuštěn pracovní plyn (např. dusík). Při vyšším tlaku (jednotky až desítky Pa) je v pracovní atmosféře v okolí svazku vytvořena dostatečná koncentrace kladných iontů, které mohou vybíjet povrch vzorku. Vyšší tlak však způsobuje rozptyl primárního svazku, zhoršuje tak rozlišení a klade větší nároky na použité detektory.

Zpomalení svazku (*Beam Deceleration Mode* – BDM) Jak bylo uvedeno výše, minimalizace šířky svazku je klíčová pro dosažení vysokého rozlišení. Obecně platí, že elektronová optika dokáže fokusovat svazek tím lépe, čím vyšší primární energie elektronů je použita. Vysoká energie elektronů však často způsobuje i významnější nabíjení nevodivých vzorků. Proto se používá zapojení BDM, kdy je na držák vzorku přiveden záporný potenciál několika kV. Velikost tohoto potenciálu je však menší než velikost urychlovacího napětí. V prostoru mezi poslední čočkou, objektivem a vzorkem jsou tak elektrony zpomaleny a dopadají na povrch vzorku s menší energií. Může se tak zredukovat nabíjení vzorku a zlepšit použitelné zvětšení pro daný materiál. Díky nižší energii dopadajících elektronů se také značně zlepšuje kontrast.

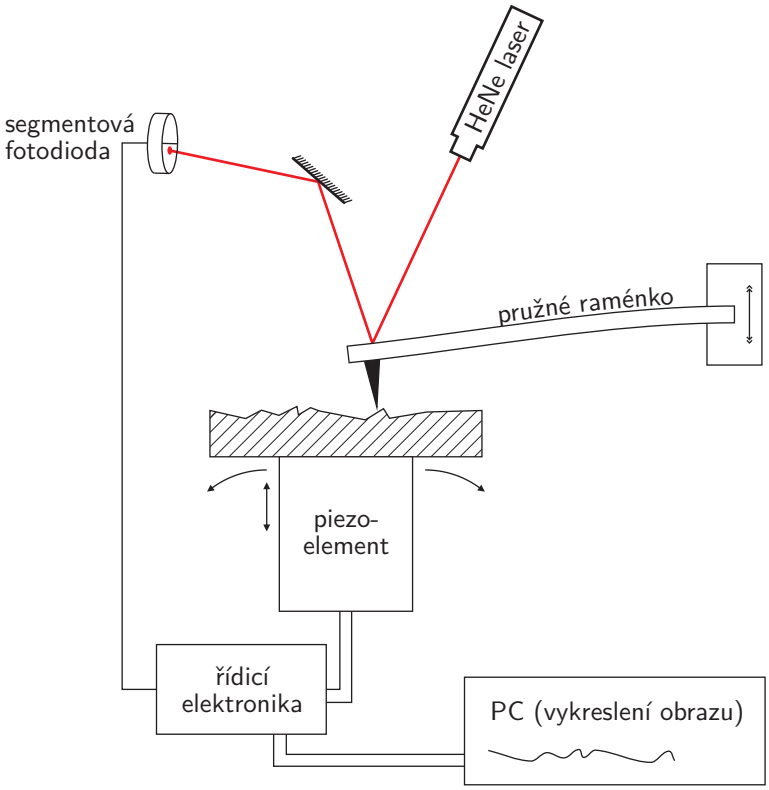
Metoda je také vhodná pro citlivé (např. polymerní, biologické) vzorky, u kterých vysoké energie elektronů způsobují rychlou degradaci vzorků. Nižší energie dopadajících elektronů tak může prodloužit čas pozorování povrchu takových vzorků, které se jinak pod svazkem ničí.

Nevýhodou použití pomalejších elektronů je možná kontaminace vzorku rozkládáním uhlovodíkových nečistot ze zbytkové atmosféry uvnitř komory a jejich následném ukládání na povrchu vzorku. Účinný průřez pro rozštěpení molekul se zvětšuje se snižující se energií elektronů. Jedná se v tomto případě o parazitní efekt, který je ale s obměnou využit v systému GIS (viz str. 26). Tento efekt lze zmírnit lepším zčerpáním komory společně s čištěním komory (např. pomocí plazmatického výboje).

2.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Dle [107, 108].

Mikroskop atomárních sil (*Atomic force microscope* – AFM) prostorově zobrazuje povrchy pevných látek se zvětšením, a to na základě interakce mezi skenujícím ostrým hrotem a atomy povrchu. Následující odstavce popisují pouze základní módy měření tohoto přístroje.



Obr. 2.4: Schéma mikroskopu atomárních sil. Popis v textu.

Obr. 2.4 ukazuje jednu z používaných konstrukcí mikroskopu. Obraz vzniká skenováním povrchu ostrým hrotem, který je na pružném raménku (*cantilever*). Mezi koncem hrotu a povrchem pevné látky působí meziatomární síly, které ovlivňují tvar, resp. pohyb raménka. Poloha raménka je sledována pomocí úzkého svazku laserového světla. Ten dopadá ze zdroje na lesklou vrchní stranu raménka, odráží se a případným dalším zrcadlem je zaměřen na segmentovou fotodiodu. Řídicím signálem je pak rozdíl napětí mezi horní a dolní polovinou fotodiody.

Řídicí elektronika tento signál zpracovává a nastavuje pohyb piezoelektrického elementu nahoru a dolů tak, aby si hrot zachovával pevnou vzdálenost od vzorku (zpětná vazba). Zároveň zajišťuje skenování vzorku ve vodorovné rovině. Zpětnovazební signál je zároveň i výstupem směřujícím do počítače, který ze signálu rekonstruuje tvar povrchu.

Mikroskop může pracovat v několika módech v závislosti na druhu meziatomárních sil, které sleduje. Nejpoužívanější je semikontaktní mód, kdy raménko rychle kmitá nad vzorkem a pouze v malém úseku svého periodického pohybu je s ním v kontaktu. Rozkmit je udržován tak velký, aby se raménko v každém kmitu vytrhlo z vrstvy adsorbované kapaliny.

Laterální rozlišení v semikontaktním módu (pro varianty měření prováděné na vzduchu a za pokojové teploty) nejlepší možné je až pod 1 nm. Velikost nejmenších pozorovatelných objektů je nejvíce ovlivněna vrcholovým úhlem hrotu a jeho špičatostí. Nejběžnější hroty pro semikontaktní mód tak omezují rozlišení na jednotky nm. Se zmenšujícím se zaručeným poloměrem hrotu prudce vzrůstá i cena hrotu. Vertikálně rozlišuje AFM bez větších obtíží i jednoatomové schody.

Přesnost zobrazení je dána přesností kalibrace (v řádu nejvýše jednotek procent) a tvarem hrotu – celkový obraz je prostorovou konvolucí reliéfu povrchu

a tvaru špičky hrotu.

Spektrum materiálů není u AFM oproti jiným mikroskopickým metodám omezeno, lze pozorovat vodivé i nevodivé vzorky, při použití úprav lze pozorovat i vzorky v kapalném prostředí.

2.3 Magnetronové naprašování

Dle [109, 110].

Naprašování (*Sputter deposition*) je metodou, kdy se přenáší částice ze zdroje materiálu na podložku za nízkého tlaku (jednotky Pa a nižší). Zdroj deponovaného materiálu, terč, je umístěn v plazmatickém výboji tak, aby na něj dopadaly energetické ionty. Tyto při dopadu rozprašují materiál, který putuje směrem k substrátu.

Nejjednodušší konfigurací je diodové zapojení (DC), kdy je terč katodou[2]. V této konfiguraci je metoda omezena pouze na vodivé materiály. Zapojení je možné obměnit i použitím střídavého (AC) či pulzního napětí, které eliminuje nežádoucí efekty v případě deponování hůře vodivých materiálů.

Nevýhodou výše popsané konfigurace je nízká efektivita ionizace pracovního plynu a tím i nízká depoziční rychlost. Pro zvýšení zmíněných parametrů se používá modifikace využívající magnetického pole vytvořeného magnety v okolí terče. Při takovémto *magnetronovém naprašování* je dráha ionizujících elektronů v plazmatu ovlivněna magnetickým polem typicky tak, aby došlo k intenzivnější ionizaci pracovního plynu a rozprašování materiálu bylo mnohonásobně účinnější. Ionty pracovního plynu neustále odprašují částice z terče a ty pak putují k pokrývanému substrátu. Hojně používanou variantou AC zapojení je vysokofrekvenční (RF) magnetronové naprašování. Těsně nad terčem je udržován RF výboj v plazmatu pracovního plynu. Schéma jedné z možných konfigurací je zobrazeno na obr. 2.5.

Pomocí RF magnetronového naprašování se dají snadno deponovat nevodivé materiály přímo z keramických terčů. Snadno se navíc vytváří kompozitní terče, a tak lze jednoduše naprašovat směsi materiálů. Použití více magnetronů najednou (*co-sputtering*) umožňuje vytváření vrstev s laditelnou koncentrací příměsi. [45–47] Velmi častou konfigurací při depozici dopovaných oxidických vrstev je výkonnější RF magnetron s keramickým terčem[3] a DC magnetron s kovovým terčem jakožto dopantem.

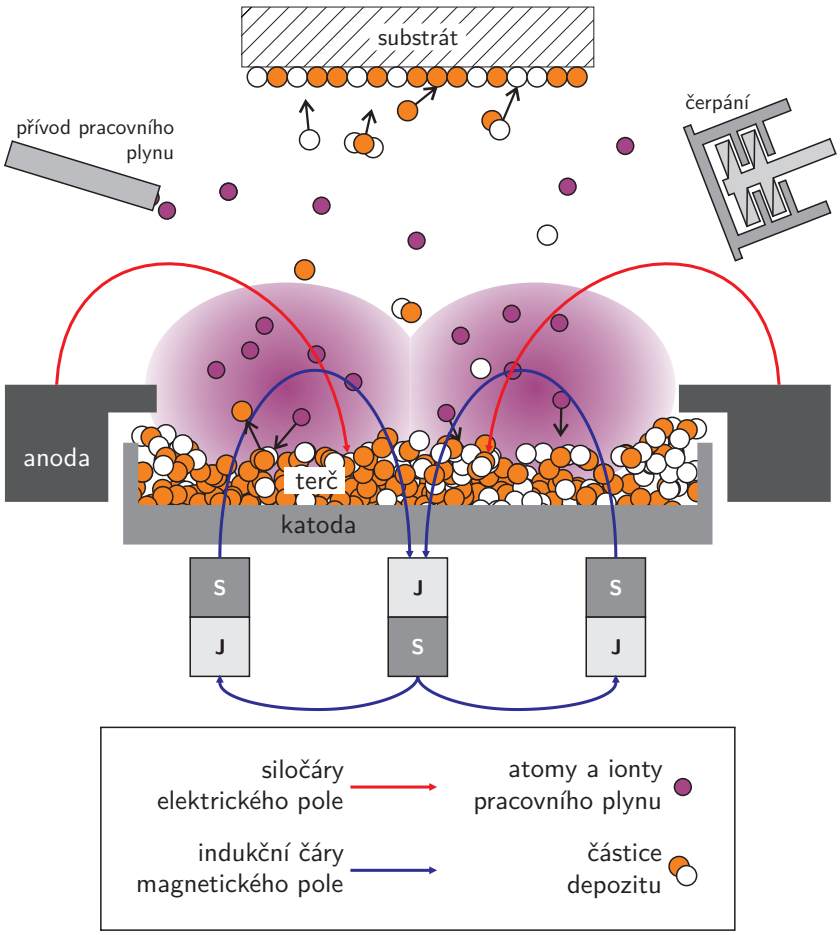
Mimo inertní pracovní plyny (argon) je možné použít i plyny, které ve výboji reagují s nanášeným materiálem (např. kyslík, dusík). *Reaktivní naprašování* tak umožňuje deponovat některé sloučeniny (oxidy, nitridy). K depozici oxidů tak lze použít kovové nebo substechiometrické terče a pomocí regulace reaktivní složky lze ladit výsledný chemický stav depozitu. [111]

Např. oxid cínu je možné naprašovat z oxidického terče, ale také z kovového terče při použití pracovního plynu obsahujícího kyslík[4]. [44, 90, 112]

[2] při použití výboje s kationty pracovního plynu

[3] nebo i kovový při reaktivním naprašování

[4] čistý kyslík nebo směs s argonem



Obr. 2.5: Schéma magnetronového naprašování pro konfiguraci s vyváženým magnetronem.

2.4 Další metody

V této části jsou uvedeny další metody, jejichž výstupy jsou užity v této práci, popsány pouze stručně, protože jejich obsluha nebyla hlavní náplní práce autora.

2.4.1 TEM

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) je zobrazovací technikou, kdy je tenký vzorek prosvěcován kolmo dopadajícím svazkem rychlých elektronů. Základní informace je získána z interakce primárního svazku se vzorkem. Elektrony prochází skrz vzorek upravený do tenké lamely, jejíž tloušťka je několik málo desítek nanometrů. V závislosti na lokální struktuře vzorku část elektronů projde, část se rozptýlí. Velikost primární energie elektronů jsou desítky až stovky keV.

Adjustací objektivové clony je pak možné vybírat pouze některé takové složky prošlých elektronů a získávat tak různý kontrast. Vybraná složka je elektronovou optikou usměrněna na fluorescenční stínítko. Pokud je obraz fokusován do roviny stínítka, vzniká přímý obraz. Při fokusaci do nekonečna může být pozorovatelný difrakční obraz a jedná se o TED (*transmission electron diffraction*). Obraz vzniklý na stínítku je pak snímán CCD kamerou a zpracováván dále digitálně.

Pomocí varianty HR-TEM (*High resolution TEM*) je možné zjišťovat krystalickou strukturu jednotlivých částí lamely. To u polykrystalických a u amorfních materiálů umožňuje zjistit lokální strukturu jednotlivých krystalitů. Při znalosti prvkového složení lze v porovnání s referenční databází určit nejen krystalografii, ale i stechiometrii jednotlivých krystalitů.

2.4.2 FIB

Focused ion beam microscope (FIB) je mikroskop pracující podobně jako SEM, avšak jako sonda je použit úzký svazek urychlených iontů. Používají se nejčastěji kovové ionty (galium, zlato) nebo ionty interních plynů. Ionty jsou urychleny napětím řádově desítky keV a fokusovány optikou, jejíž realizace je podobná jako u SEM.

Stejně jako primární elektrony v SEM, tak i při dopadu svazku iontů na vzorek jsou emitovány sekundární částice a záření. V praxi se však snímá především pouze signál sekundárních elektronů. Nejmodernější zařízení mohou snímat i ionty či neutrální atomy, které jsou odprašovány ze vzorku.

Hlavním důvodem pro užití FIB je kombinace možnosti pozorovat a obrábět materiál iontovým svazkem. Materiál je lokálně odprašován, a tak lze hloubit otvory o nejmenších charakteristických rozměrech až cca 100 nm.

V této práci byl FIB využit pro přípravu lamel vhodných pro pozorování v TEM technikou *lift-out*, která je popsána v kap. 3.2.1 na str. 30.

2.4.3 GIS

SEM či FIB mohou být vybaveny systémem na vstřikování plynů – GIS (*gas injection system*). Do komory mikroskopu do blízkosti povrchu zkoumaného vzorku je úzkou trubičkou přiveden deponovaný materiál ve formě tzv. *prekurzoru*, nosné

sloučeniny, která je pod svazkem energetických částic ze skenující sondy (elektrony, resp. ionty) rozložena. Po fragmentování prekurzoru se deponovaný materiál usazuje pouze v místě, kde právě rastroval svazek. Jedná se tak vlastně o lokální *chemical vapor deposition* (CVD).

Výhodou trubičkového napouštění je, že není třeba prekurzor napouštět do celého objemu komory a lze tak snadno depozici začít i ukončit. Systémy mohou být vybaveny několika různými trubičkami a lze tak deponovat nanostruktury s komponovanou strukturou. [113, 114]

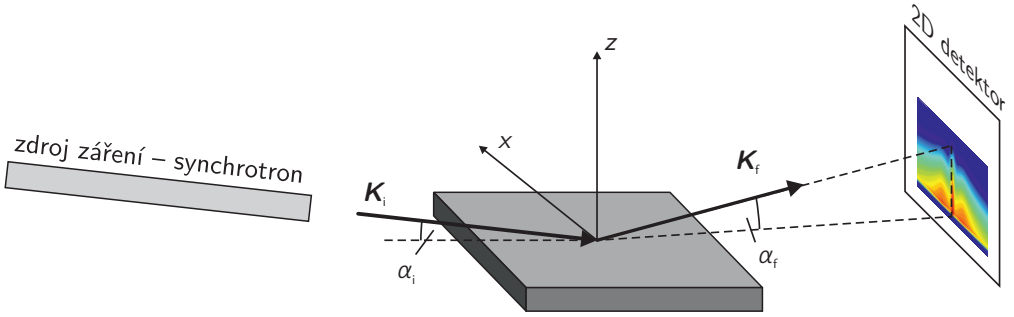
2.4.4 GISAXS

Dle [115–117].

GISAXS je zkratkou spojení *Grazing-incidence small-angle X-ray scattering*. Metoda má kořeny v rozšířenějších variantách GID (*Grazing incidence diffraction*) a SAS (*Small angle scattering*). Jak významy těchto zkratek naznačují, při GISAXS se sleduje maloúhlový rozptyl rentgenového záření, které téměř tečně dopadá na planární vzorek. Sleduje se tak intenzita rozptýleného záření v těsném okolí spekulárního svazku. Konfigurace měření je načrtnuta na obr. 2.6.

Vzhledem k tomu, že se sleduje intenzita záření v těsné blízkosti geometrického odrazu, nesledujeme difraktované záření, metodou tedy není možné zjišťovat krystalickou strukturu. Naopak je s její pomocí možné určit morfologii amorfních vzorků.

Hrubá analýza rozptylového obrazu umožňuje určovat např. typ nanostruktur na povrchu (sloupky, tyčky, částice) či strukturu vícevrstvých substrátů. Detailnější analýzy vyžadující porovnání s modely umožňují nalezení i kvantitativních parametrů, jako jsou mezičásticová vzdálenost, velikost nanočástic, distribuce jejich velikosti, korelace mezi morfologií jednotlivých mezivrstev aj.



Obr. 2.6: Princip metody GISAXS. Primární záření s vlnovým vektorem $\boldsymbol{K_i}$ dopadá na vzorek. Rozptýlené svazky mají směr určený $\boldsymbol{K_f}$. 2D detektor tak sleduje intenzitu pro jednotlivé rozptylové vektory $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{K_f} - \boldsymbol{K_i}$. Uspořádání na obrázku umožňuje analyzovat morfologii povrchu vzorku v rovině xz.

III EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této části jsou popsány aparatury použité při získávání prezentovaných výsledků. Stručně je zmíněna metodika měření tlouštěk vrstev pomocí AFM a diskutována její věrohodnost. Citován je též postup přípravy wolframoxidových tyček na slídě.

Rozsáhleji je pojednáno o zařízení na měření senzorické odezvy plynů. Aparatura, která je na pracovišti první svého zaměření, vznikla podle vlastního návrhu a z valné části svépomocí. Její zprovoznění rozšířilo analytické možnosti laboratoří Skupiny povrchů na KFPP. Lze tak novým způsobem využít bohatých zkušeností s přípravami oxidických materiálů různými metodami, které byly získány při výzkumu jiných tématik. Dle našeho názoru je v řadě senzorických publikací přípravě citlivého materiálu věnována malá pozornost a analýza připravených vrstev/struktur probíhá zpravidla pomocí pouze úzkého spektra metod (typicky XRD, případně elektronové mikroskopie). Věříme proto, že ověřené techniky přípravy a možnost přesných analýz přináší v kombinaci s postavenou aparaturou nové výzkumné i publikační příležitosti.

V závěru kapitoly je uveden i přehled metodiky testování senzorů na popsané aparatuře. Tato metodika, která vznikla při prvních měřeních, je jedním z hlavních výstupů této práce, která, byť čistě experimentální, je klíčovým stavebním kamenem dalších měření a publikací spojených s popsanou aparaturou.

3. Mikroskopické aparatury a metodiky

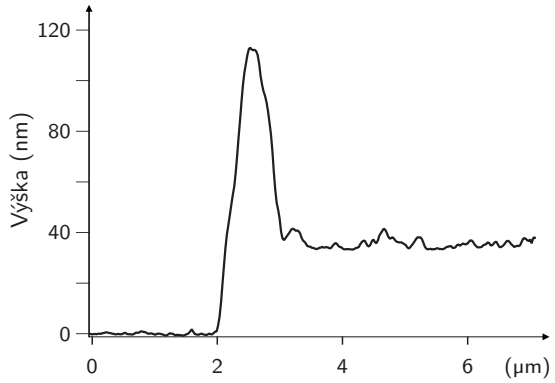
3.1 AFM

Měření AFM probíhala v zařízení Veeco Multimode V v semikontaktním módu. Pro měření tloušťky byly používány křemíkové hroty[1] s garantovaným poloměrem křivosti do 15 nm a vrcholovým úhlem do 25°. Pro měření vyhodnocující hustotu a rozměry zrn u porézních vrstev byly použity *diamond-like-carbon* (DLC)[2] hroty s poloměrem křivosti do 3 nm a vrcholovým úhlem $(15 \pm 2)°$. Zpracování snímků probíhalo v software Gwyddion [118].

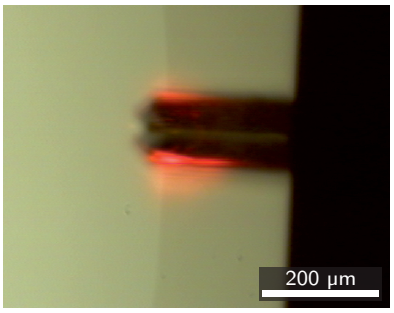
3.1.1 Měření tlouštěk vrstev pomocí AFM

Tloušťky tenkých vrstev připravených magnetickým naprašováním byly zjišťovány pomocí AFM. Mikroskop sloužil jako velmi přesný profilometr, kterým bylo

[1] Bruker FESP a TESP.
[2] Bruker DLCS-10



(a) Výškový profil při skenování přes hranu vrstvy. Okraj hrany je zvednutý po odlepování laku.



(b) *Cantilever* nad schodem mezi čistým substrátem a měřenou vrstvou na snímku z optického mikroskopu.

Obr. 3.1: K popisu měření tloušťky vrstev pomocí AFM.

skenováno kolmo na schod mezi substrátem a deponovaným materiálem.

Na substrát byla před naprašováním nanesena kapka laku, která se po depozici sloupla. Schod, který takto vznikne, je dostatečně ostrý pro skenování pomocí AFM hrotu. Alternativou bylo vyrobení schodu pomocí zastínění tečkou napsanou lihovým fixem. Po depozici se značka smyla isopropylalkoholem a acetonem. Výsledná naměřená křivka byla po filtraci proložena dvěma rovnoběžnými přímkami a byla tak velmi přesně určena tloušťka (a tedy i depoziční rychlost). Přístrojová odchylka se díky fitování a filtraci pohybuje okolo jednoho nanometru. Ilustrativní snímky jsou na obr. 3.1.

Přítomnost laku na substrátu značně ovlivňuje chemické složení depozitu; takovýto vzorek byl proto vždy určen pouze pro měření tloušťky vrstvy. Byla provedena referenční měření pomocí elektronové litografie (připraveny plošné struktury deponovaného materiálu následně změřené AFM) a u tlustších vrstev pozorování lomu vrstev v SEM. Měření se shodovala s odchylkou ne větší než 10 %. Také přímé měření tlouštěk deponovaných vrstev na lamelách v TEM se shodovalo s hodnotou určenou pomocí laku v toleranci deseti procent. Není-li tedy uvedeno jinak, je nejistota depozičních rychlostí a tlouštěk 10 % (případně u velmi tenkých vrstev 1 nm).

3.2 FIB-SEM

Lamely ze vzorků pro další studie v TEM byly připraveny v *dual-beam* mikroskopu Tescan Lyra. Mikroskop je osazen elektronovým tubusem, který umožňuje pořizovat snímky až se zvětšením jeden milion (reálné rozlišení je okolo 5 nm). V součinnosti může pracovat iontový tubus vybavený iontovým dělem s kapalným Ga^+ hrotem. Oba svazky (elektronový i iontový) mohou pracovat s energií částic do 30 keV. Přístroj je vybaven systémem na vstřikování plynů, takže je možné provádět elektronovou i iontovou depozici z pěti plynných prekurzorů. Zabudován je nanomanipulátor se třemi stupni volnosti.

3.2.1 *Lift-out* technika

Metoda přípravy lamel pro TEM vycházela z metody „vyzvednutí“ popsané blíže v [114]:

- povrch vzorku ve tvaru úzkého (cca 200 nm) a podlouhlého (několik málo desítek mikrometrů) pásku byl pokryt ochrannou vrstvou SiO_2;
- z obou stran tohoto pásku byly ve vzorku odprašováním materiálu vzorku vysokoenergetickým iontovým svazkem dopadajícím kolmo na povrch vyhloubeny dvě díry;
- vymezená tenká destička materiálu s ochrannou vrstvou nahoře byla přiletována k hrotu nanomanipulátoru pomocí GIS;
- při zaměření iontového svazku šikmo shora byla destička pod vymezeným proužkem uvolněna od vzorku odříznutím;
- nanomanipulátorem byla tato tenká destička vzorku přinesena k mřížce pro TEM, přivařena k ní a následně odříznuta od manipulátoru;
- vzniklá lamela byla leštěna ve dvou krocích iontovým svazkem o energii 30 keV a následně 10 keV, aby byla minimalizována amorfizace stěn vyrobené lamely.

Výsledná tloušťka lamel byla přibližně 60 nm.

3.3 SEM

Pro detailní snímky a aplikaci elektronové litografie byl využit samostatný SEM Mira I LMH (kap. 8) a Mira III (kap. 7, 9 a10) od firmy TESCAN. Konfigurace mikroskopu generace III odpovídá konfiguraci na obr. 2.2 na str. 20. Maximální primární energie elektronů je 30 keV. Mikroskop je vybaven systémem BDM. Mikroskop je osazen Schottkyho katodou, která poskytuje dostatečný proud pro analýzy EDX a zároveň umožňuje dosáhnout rozlišení mikroskopu pod 2 nm.

3.3.1 Litografické rozšíření SEM

Elektronová litografie (EBL – *electron beam lithography*) byla realizována v komoře SEM Mira I a Mira III. Ovládání svazku pro litografické účely zajišťuje softwarový modul *DrawBeam*. Přístroj umožňuje vytvářet struktury o charakteristických rozměrech desítek nanometrů. Více o technických parametrech a limitních rozměrech struktur dosažených pomocí EBL na KFPP v diplomové práci [119].

3.4 TEM

Pro pozorování TEM byly použity mikroskopy JEOL (FEG) a JEOL 2100 (LaB6), oba s primární energií elektronů 200 keV. První jmenovaný bylo možné

užít pro pozorování připravených lamel vzorků transmisní elektronovou mikroskopií ve skenovacím modu (S-TEM) a jejich chemickou analýzu metodou spektroskopie charakteristických ztrát (EELS). Z druhého mikroskopu pocházejí snímky struktury připravených vrstev oxidu ceru s vysokým rozlišením získané metodou HR-TEM, které byly zaznamenány snímačem GATAN Ultrascan. Pozorované krystalografické struktury byly porovnány se simulacemi ze systému *Java Electron Microscopy Software* [120].

4. Depozice tenkých vrstev

4.1 Substráty

V naprosté většině případů byly jako substrát použity křemíkové wafery (ON SEMICONDUCTOR, p dopované, orientace 100). Přirozená vrstva oxidu křemíku na povrchu waferu nebyla odstraňována.

Pro účely senzorických měření byla na waferech vypěstována silnější vrstva SiO_2 žíháním substrátu na vzduchu po dobu 400 minut při teplotě 1150 °C. Vytvořená SiO_2 vrstva zaručovala vysoký měrný odpor. Dalším materiálem použitým pro přípravu tenkých vrstev pro senzorická měření byla křemenná skla ($10 \times 10\,\mathrm{mm}^2$, leštěný povrch), případně safírové destičky.

Depozice oxidu ceru probíhala také na grafitovou fólii (ALFA AESAR, čistota 99,8 %).

Zmíněné substráty jsou v následujícím textu označovány dle tabulky 4.1.

4.2 DC magnetronové naprašování

Pro DC magnetronové naprašování bylo použito zařízení BAL-TEC (MED 020). V tomto zařízení byly připravovány některé vrstvy platiny (ALFA AESAR, čistota 99,99 %), dále pak vrstvy amorfního uhlíku (a-C) a amorfního nitridu uhlíku (a-CN_x) ze samostatných grafitových terčů (GOODFELLOW, čistota 99,997 %). Průměr terčů je 50 mm. Při depozici platiny a vrstev a-C byl jako pracovní plyn použit čistý argon (LINDE, čistota 99,9996 %). Vzdálenost vzorků od terče byla 50 mm nebo 90 mm. Magnetron byl používán ve vyvážené i nevyvážené konfiguraci.

Před depozicí bylo dosaženo vakua alespoň $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Samotný pracovní

Označení	Popis substrátu
Si	Si wafer s nativní vrstvou SiO_2
SiO_2	Si wafer s vypěstovanou Si vrstvou
quartz	křemenné sklo
glass	obyčejné sklo
c-foil	grafitová fólie

Tab. 4.1: Označení a popis jednotlivých substrátů používaných pro depozici senzoricky aktivní vrstvy.

tlak byl nastaven snížením otáček TMP a připuštění pracovního plynu jehlovým ventilem na $8 \cdot 10^{-1}$ Pa.

Při depozici platiny byl udržován proud ve výboji 15 mA, přičemž napětí se pohybovalo okolo 400 V. Depozice uhlíku probíhala při nastaveném proudu ve výboji 20 mA, přičemž napětí se pohybovalo okolo 540 V.

Depoziční rychlosti byly určeny referenčními měřeními pomocí AFM (viz kap. 3.1.1). Pro uhlík byla depoziční rychlost při daných podmínkách okolo 3 nm/min.

4.3 RF magnetronové naprašování

RF naprašování probíhalo v aparatuře postavené na KFPP dle vlastního návrhu. Nerezová komora je čerpána kombinací TMP (Pfeiffer, čerpací rychlost 260 l/s) a membránové výměvy (Vacuumbrand, 3 m^3/h). Tlak je měřen kombinovanou měrkou (Pfeifer Pirani/ionizační) a pro referenci je možné použít Baratron. Mezní tlak aparatury se pohybuje okolo $5 \cdot 10^{-5}$ Pa. Pracovní plyny (vše Linde, čistota 99,999%) jsou napouštěny přes jehlový (argon) nebo safírový ventil (kyslík, vodík).

Po vyčerpání aparatury na dostačující zbytkový tlak byl tlak v komoře pomocí připouštění argonu nastaven na $2 \cdot 10^{-1}$ Pa. Při konstantní čerpací rychlosti tak byl definován proud pracovního plynu do aparatury. Přivřením plochého ventilu před TMP byl nastaven požadovaný pracovní tlak. Směsi pracovního plynu byly namíchány postupným nastavením jehlového ventilu a následně safírového ventilu. Charakteristika TMP i vakuové měrky v daných tlacích umožňují ztotožnění postupně naměřených parciálních tlaků s poměrnou koncentrací plynů ve směsi. Tedy například že poměr $4 \cdot 10^{-2}$ Pa. kyslíku a $3{,}6 \cdot 10^{-1}$ Pa argonu znamená složení pracovního plynu 1% směs O_2/Ar (s chybou 0,05 procentního bodu).

Aparatura je osazena dvěma dvoupalcovými magnetrony, které umožňují souběžnou RF a DC depozici. Vzdálenost terčů od substrátu je 90 mm. Komerční zdroj Advanced Energy Cesar) pro RF depozici disponuje automatickým laděním koncového členu (RF Navio™) a poskytuje laditelný výkon do 600 W. DC zdroj (MDX 500) poskytuje výkon do 500 W.

DC metodou byly deponovány některé vrstvy platiny a příměsi platiny do oxidu.

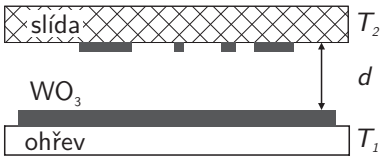
RF metodou byly deponovány vrstvy oxidu ceru a oxidu cínu.

Oxid ceru byl deponován z keramického terče CeO_2 (Lesker, čistota 99,99 %). Pracovní tlak byl nastaven vždy na hodnotu $4 \cdot 10^{-1}$ Pa. Pracovním plynem byl čistý argon nebo směs kyslík/argon v koncentracích 0 – 10 %. Depoziční výkon byl používán v rozsahu 15 – 100 W.

Oxid cínu byl deponován z terče SnO_2 (Lesker, čistota 99,99 %).

4.4 Depozice nanotyček WO_3

Depoziční technika tyček pomocí sublimace oxidu wolframu byla publikována skupinou prof. Gilleta [101]. Vrstva WO_3 je zahřáta na teplotu mezi 550 a 600 °C. Rovnoběžně s ní je umístěn substrát ve vzdálenosti d (několik málo milimetrů). Proces probíhá za normálního tlaku na běžné atmosféře s kontrolovanou vlhkostí. Substrát se během depozice zahřívá a jeho teplota se ustanoví na rovnovážné teplotě v závislosti na vzdálenosti d. Uspořádání ilustruje obr. 4.1.



Obr. 4.1: Schéma depoziční techniky pro růst wolframoxidových nanotyček.

5. Aparatura pro měření senzorické odezvy

Stanice pro měření konduktometrických senzorů vznikla v letech 2012 – 2013 podle vlastního návrhu autora. Podklady pro její návrh byly čerpány z literatury, která je citována v teoretické části, i z osobních sdělení kolegů z jiných pracovišť. Základní princip sledování senzorů v představené konfiguraci je sledování změn elektrického odporu tenkých vrstev, které jsou udržovány na zadané teplotě, při změně okolní atmosféry.

5.1 Konstrukce

Blokové schéma aparatury je na obr. 5.1. Pracovní atmosféra je míchána z plynových bomb s čistými plyny[1], které jsou teflonovými trubičkami (průměr 1/8 palce) připojeny přes ventily k regulátorům průtoku plynů (*flow/mass controllers* – MC). Tyto regulují proud jednotlivých složek namíseného plynu. Složky jsou spojkami smíchány do jedné trubice, která je napojena na hlavní reakční komoru. Výstup z komory je veden do dedikovaného odtahu. Celá konstrukce je upevněna na duralovém rámu, který ve své zadní části zároveň nese elektroniku. Součástí rámu je i systém přitlačení kontaktujících hrotů, které slouží k vodivému spojení vrstvy a elektroniky. Snímek aparatury je na obr. 5.2.

5.1.1 Mísení plynů

Pracovní atmosféra v reakční komoře je udržována v dynamické rovnováze, komorou protéká směs plynů kontrolovaným průtokem. Mísení plynů je řízeno elektronicky centrálním programem. Jako MC byly použity *regulátory průtoku plynů* od firmy Alicat. Maximální průtoky pro jednotlivé linky jsou uvedeny v tabulce . MC na některých linkách mohou být zaměňovány, potom jsou uvedeny obě hodnoty. Linky jsou osazeny čistými plyny, při optimálním nastavení lze dosahovat i koncentrací v řádech stovek ppm[2]. Pokud se k lince C připojí směs plynu např. 1% CO v N_2, je možné míchat i stokrát nižší koncentrace. Nicméně použití čistých plynů má výhodu v levnějším provozu i v možné větší variabilitě plynů.

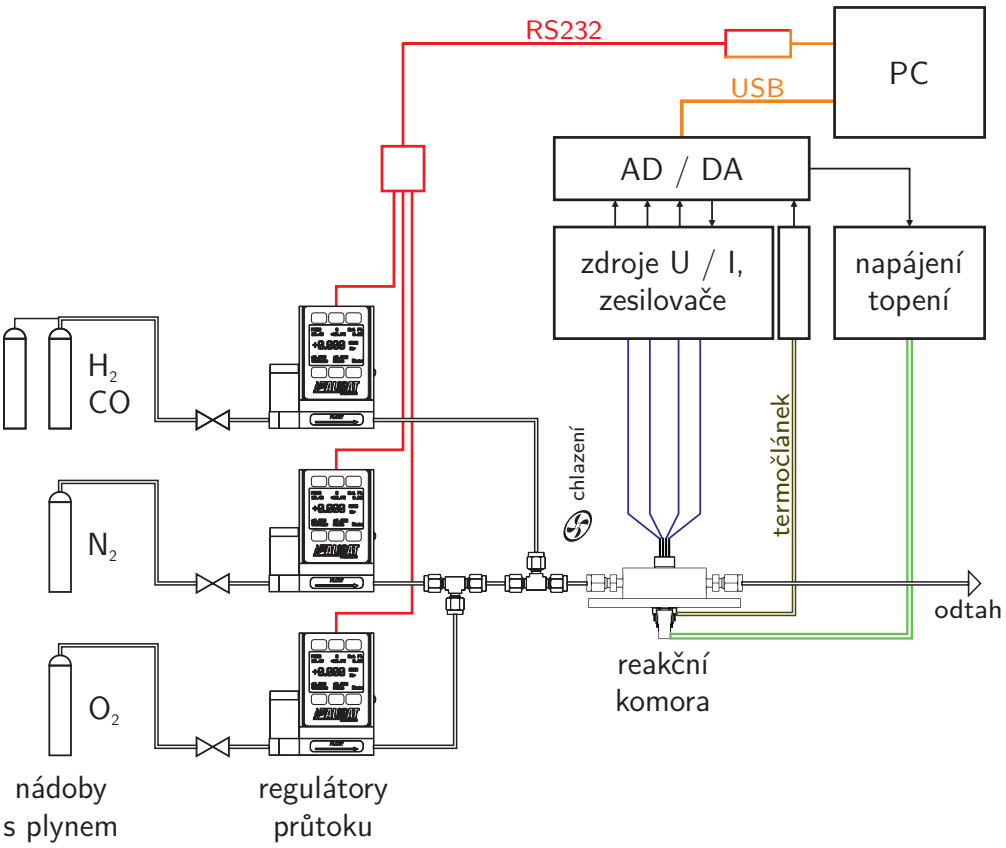
S použitím menších MC by bylo možné míchat koncentrace přesněji. Dané specifikace MC byly zvoleny s ohledem na možnost testovat širokou škálu koncentrací bez nutnosti zasahovat do aparatury nebo dramaticky měnit celkový průtok plynu.

V úvahu je také třeba vzít časovou závislost výměny plynů. I když MC reagují v řádu desetin sekundy, nastavené koncentrace v prostoru reakční komory je z důvodu postupného difúzního napouštění dosaženo mnohem pomaleji.

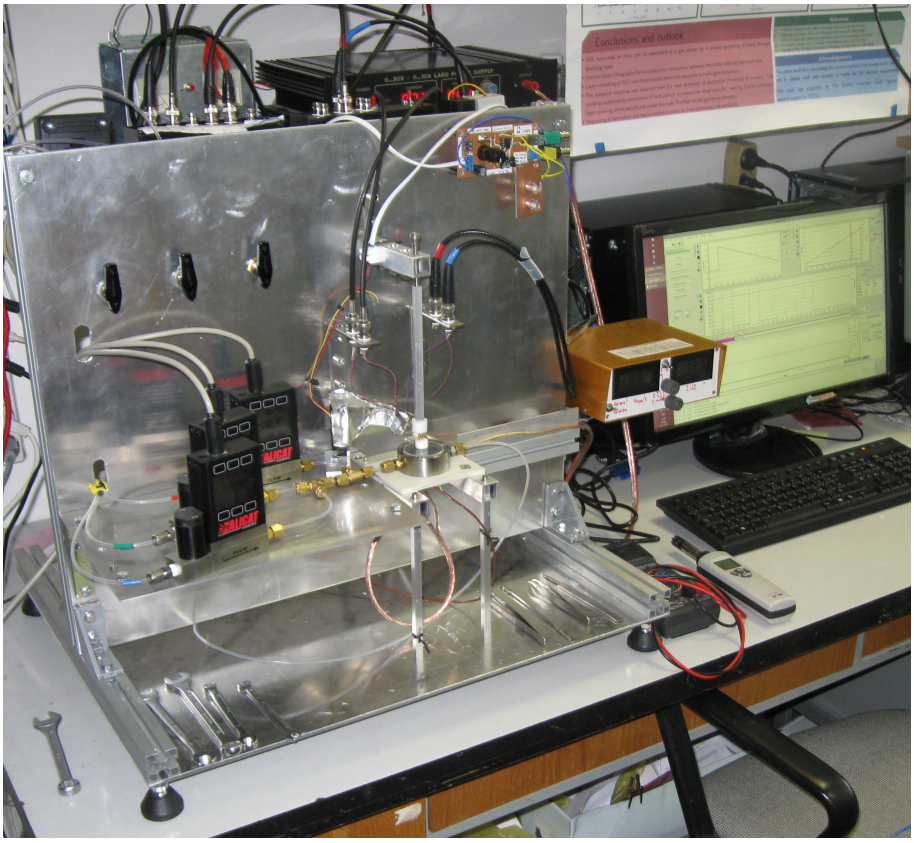
Přibližně se dá objem komory a přípojných hadiček spočíst na 10 cm^3. Při průtoku 100 sccm je dosaženo 90 % nastavené koncentrace odhadem za 14 s. Pro většinu vrstev je tato rychlost více než dostatečná, protože reakční doby se pohybují v řádech minut. Nicméně byly měřeny i tenkovrstvé senzory a senzory na

[1] Linde, N_2 (99,99 %), O_2 (99,95 %), H_2 (99,999 %)

[2] Mezní hodnota vzhledem k přesnosti MC je přibližně 20 ppm.



Obr. 5.1: Schéma aparatury pro měření odezvy konduktometrických senzorů.



Obr. 5.2: Fotografie stanice pro testování senzorů.

Linka	A	B	C
Plyny	O_2	N_2	H_2, CO
Možné maximální průtoky (sccm)	100	500 / 100	20 / 1
Chyba měření (sccm)	0,2+ 0,8 %[3]	1 / 0,2 + 0,8 %	0,04 + 0,8 %
Reprodukovatelnost (sccm)	0,2	1 / 0,2	0,04

Tab. 5.1: Údaje k jednotlivým linkám plynů a jednotlivým variantám konfigurace regulátorů průtoku.

čipech reagující s časovou konstantou blízkou právě čtvrtminutě. Proto je dobré mít možnost nastavit i větší průtoky pro přisouzení časového průběhu správnému efektu.

Výpočet jednotlivých proudů realizuje software automaticky na základě požadovaného proudu a koncentrace měřeného plynu. Systém je připraven až pro pět linek s pěti různými plyny (namíchanými v libovolných koncentracích v lahvích), nicméně prakticky se využívá namísení umělého vzduchu (78 dílů N_2 a 21 dílů O_2) a přidávání příslušného množství měřeného plynu (H_2).

5.1.2 Reakční komora

Fotografie a model reakční komory jsou na obr. 5.3. Komora sestává z nerezového válcového pláště s dvěma přípojkami Swagelok ($^1/_8$). Mosazné přípojky jsou do pláště komory vletovány. Vnitřní strana pláště byla pokovena chromovou vrstvou, aby se zabránilo kontaminaci vzorku niklem obsaženým v oceli.[4]

Plášť komory je připojen vitonovým těsněním k podložce z obrobitelné sklokeramiky, která obsahuje otvory pro propojení termočlánku, přívody k topnému elementu a uchycení plotny. Shora je komora přes vitonové těsnění uzavřena křemenným sklem s otvory pro kontaktovací hroty. Sklo a hroty jsou na vzorek přitlačovány šroubovým mechanismem pevně spojeným s nerezovým podstavcem, na kterém je komora umístěna.

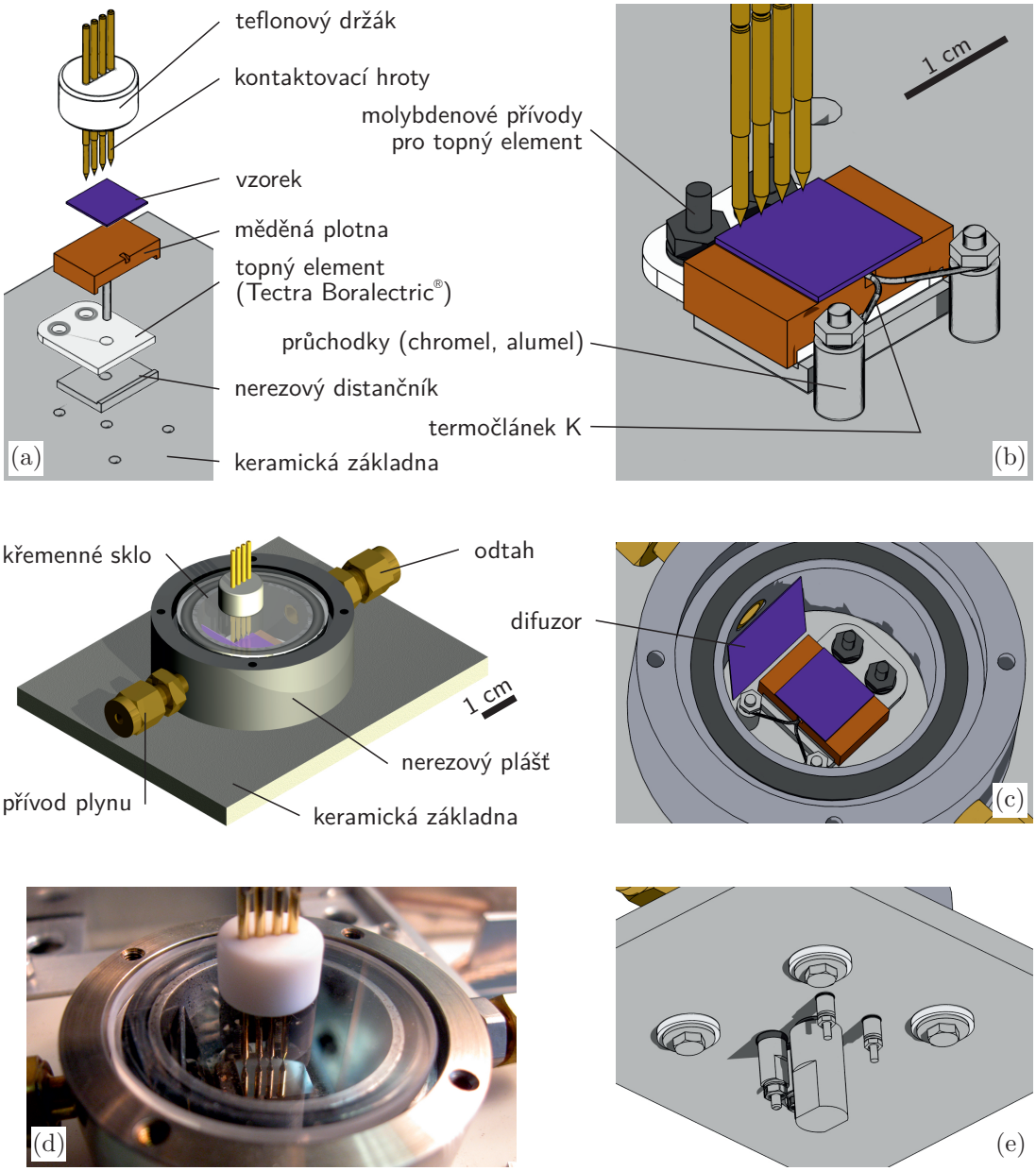
Za vstupem přívodu plynu je umístěn vyjímatelný difuzor (z křemíkového waferu), který zabraňuje přímému foukání plynu na vzorek, který tak minimalizuje tepelné změny při změně proudu pracovního plynu.

5.1.3 Snímání teploty a ohřev

Teplota vzorku je sledována termočlánkem typu K, který je typicky připevněn těsně pod vzorek (viz obr. 5.3(b, c)) a je možného ho kontaktovací pastou připevnit i na povrch vzorku. Zde ale hrozí kontaminace povrchu senzoru. Na druhou stranu při umístění pod vzorkem se nelze vyhnout systematické chybě měření, protože vzhledem k vcelku značným proudům v reakční komoře je povrch vzorku ochlazován a měřená teplota tak neodpovídá povrchové teplotě. Většina měření však probíhá při jednou nastaveném průtoku, a proto tato chyba měření neovlivňuje senzorickou odezvu. Je však třeba dbát na důsledné dodržení stejného

[3] měřené hodnoty

[4] Za přítomnosti CO v pracovním plynu může docházet k reakci, při které se na povrchu nerezavějící oceli vytváří tetrakarbonyl niklu. Ten se může tepelně rozkládat na horkých částech aparatury, tedy v tomto případě na povrchu vzorku. Tyto části jsou tak postupně poniklovány.



Obr. 5.3: Modely a fotografie reakční komory stanice pro měření senzorů. a) jednotlivé díly sestavy; b) detail na složenou sestavu; c) pohled dovnitř komory; d) fotografie komory; e) pohled zdola na průchodky

proudu plynu pro celou sérii měření, případně provést korekční měření, kdy se sleduje odpor vrstvy při změně proudu.

Chromelový a alumelový drát je přichycen k průchodkám ze stejného materiálu, které jsou pod keramickou základnou připojeny termočlánkovou dvojlinkou až k elektronice. Proudový signál termočlánkového předzesilovače (Rawet PX310) je přes snímací odpor sledován AD/DA převodníkem.

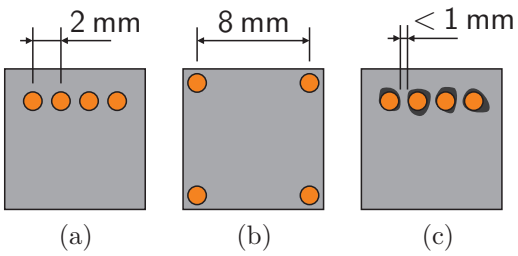
Ohřev vzorku je realizován pomocí uhlíkové topné spirálky v keramickém pouzdře (Tectra Boralectric). Napájení je připojeno prostřednictvím závitové tyče a matek z molybdenu, které procházejí skrz keramickou základnu až k těsnicím matkám s přípojkami. Zdroj napájení topení (Velleman) je možné řídit buďto manuálně (nastavitelný příkon), nebo po vlastní úpravě programově prostřednictvím napěťového signálu z DA převodníku. Programově řízená teplota je regulována PID členem, který je realizován softwarově, tedy vstup z AD převodníku je vyhodnocen hlavním programem a DA člen reguluje topný výkon.

Rozsah teplot je omezen použitými materiály[5], především vitonovým těsněním (cca 300 °C). Dále pak teflonovým držákem hrotů, který je sice ochlazován aktivním chlazením, ale při vyšších teplotách se roztahuje a hroty se v něm začnou smýkat. Vzhledem k tomu, že vitonová těsnění nejsou přímo u ohřívaného vzorku, lze pracovat do teplot okolo 400 °C. Rychlost ohřevu je softwarově omezena na 5 °C/s.

Teplota je stabilizována s přesností až ±0,5 °C, což přibližně odpovídá jednobitovému šumu AD převodníku. Zajímavé je, že rozkolísání i v takto malém rozmezí lze často pozorovat u senzorické vrstvy v podobě korelujícího kolísání elektrického odporu. Zmíněný efekt lze však dobře odfiltrovat.

5.1.4 Elektrická měření

Kontaktování vrstev



Obr. 5.4: Znázornění možných konfigurací hrotů při měření odporu tenkých vrstev: a) lineární uspořádání b) uspořádání do čtverce c) měření s použitím vodivé pasty. Vynesené kóty značí přibližnou šířku měřené oblasti.

K připojení vzorku pro elektrická měření slouží čtyři pružné hroty (Farnell), určené původně pro testování tištěných spojů. Tyto hroty jsou upevněny v teflonovém držáku, který je společně s hroty přitlačován ke vzorku šroubovým mechanismem. Tento mechanismus zároveň přitlačuje i těsnicí křemenné sklo.

Uspořádání hrotů může být do linie nebo do čtverce, viz obr. 5.4. Pokud se nepoužívají čipy (viz dále), kontaktují hroty vrstvu přímo. Takové připojení se však jeví jako nestabilní a měřené odezvy se málokdy dají vyhodnotit. Navíc u tenkých vrstev spekulujeme, že hroty mohou vrstvu propíchnout a odchlípnutá část v okolí hrotu přestane být ve vodivém spojení s hrotem. Pro zlepšení vodivého kontaktu proto byla použita stříbrná

[5] Topný element lze na vzduchu ohřívat až 70 W.

kontaktovací pasta (Alfa Aesar[6]). Porovnávací měření neprokázala výrazný vliv na citlivost senzorické vrstvy (zkoušeno pro SnO_2). Zato vzorky kontaktované pastou vykazují dobrou stabilitu a lze je zatěžovat i déletrvajícími testy.

Měření probíhala v naprosté většině případů dvoubodovou metodou, kdy byly vybrány dva hroty, typicky sousední v lineární konfiguraci. Měření čtyřbodovou metodou je za současného stavu elektroniky možné pouze pro vrstvy s vyšší vodivostí.

V lineárním uspořádání je mezi krajní vodiče připojen proudový zdroj (I) a napětí (U) je snímáno na prostředních dvou. U čtyřbodové metody je proudový zdroj připojen na sousední elektrody a napětí je snímáno na protilehlých. Nezávisle na konfiguraci se vždy sleduje změna odporu R jednoduše podle Ohmova zákona $R = U/I$.

Skutečný odpor vrstvy by bylo třeba vypočítat pro dané konfigurace s použitím geometrických korekčních parametrů. Protože se však při senzorických měřeních určuje hlavně citlivost, kdy se sleduje poměr odporu při dvou různých pracovních atmosférách, nemusíme geometrické faktory uvažovat. Pouze při potřebě vyjádřit vrstvový odpor nebo měrnou vodivost materiálu je třeba geometrické faktory zahrnout.

Měření odporu připravených vrstev/struktur je možné, i pokud jsou připraveny na čipech; o těch pojednává samostatná kapitola (viz kap. 5.3 na str. 41).

Měřicí elektronika

Pro měření odporu mezi kontakty je možné využít několik konfigurací elektroniky.

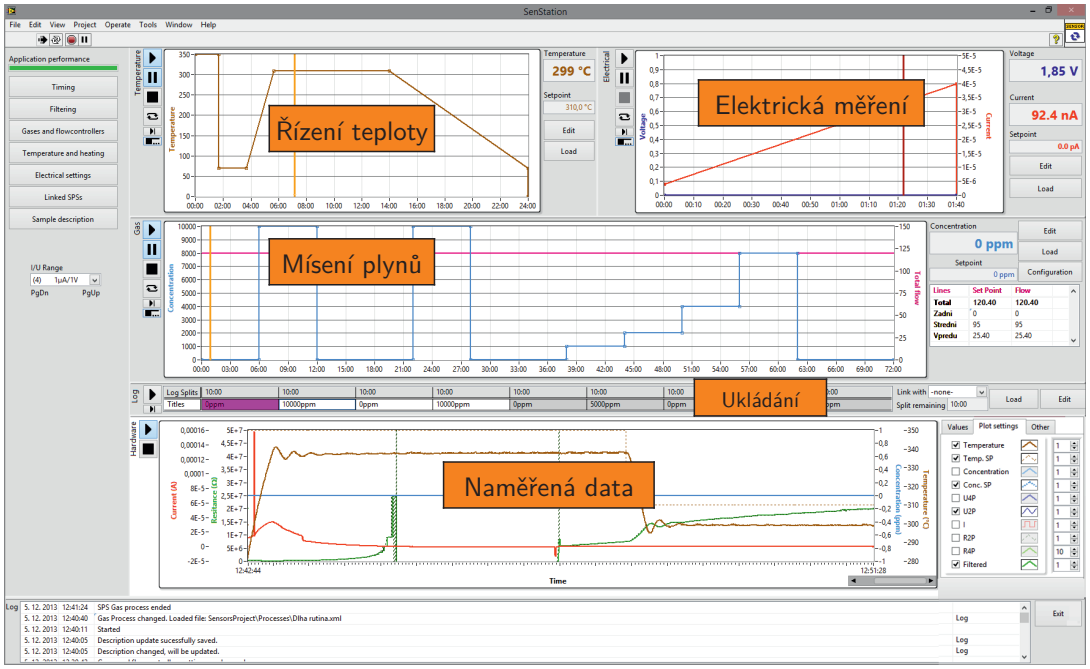
Režim konstatního napětí využívá zdroj −5 až 5 V, který obsahuje analogový převodník proud/napětí, takže napětí i proud je možné sledovat na napěťových vstupech AD převodníku. Sedm proudových rozsahů přepínaných ručně pokrývá proudy od 10 pA do 1 mA. Napětí se nastavuje ručně.

Režim konstantního proudu je výhodnější pro citlivé vzorky (nanotyčky, nanodráty). Proudový zdroj řízen softwarem skrze DA převodník umožňuje měřit v šesti ručně přepínaných rozsazích proudy od 5 nA do 5 mA. Zpětnovazební člen reguluje dle změn odporu napětí (potřebné k udržení přednastaveného proudu) v rozmezí 0 až 14 V.

Napěťové a proudové zdroje jsou před připojením k AD převodníku ještě napojeny na napěťový sledovač s vysokou výstupní impedancí, aby převodník neovlivňoval napěťový resp. proudový zdroj. Jako AD/DA převodník je použit modul National Instruments USB-6009. Z něj jsou využity 4 analogové vstupy (14 bitů) a 2 analogové výstupy (12 bitů), použité vzorkování je 2 kS/s/kanál.

Měření napětí je s přesností okolo 6 mV. Přesnost měření proudu je silně závislá na rozsahu.

[6] #42469: Stříbrný kopolymer v karbitolacetátu.



Obr. 5.5: Snímek obrazovky řídicího software. Obrazovka je rozdělena na funkční části. Vlevo je menu s nastavením, vpravo pak jednotlivé kontrolní bloky procesů (proces mísení plynů, řízení teploty, elektrického měření), blok pro automatický sběr a třídění naměřených dat a panel zobrazující naměřené hodnoty.

5.2 Software

Součástí konstrukce aparatury byla i příprava vlastního řídicího/měřicího software[7]. S ohledem na variabilitu připojených zařízení a komplexnost daného měření, které vyžaduje paralelní řízení a měření mnoha procesů, byl vybrán systém LabView od National Instruments. Tento grafický programovací jazyk poskytl možnost rychlého vývoje a většina zařízení použitých v systému disponovala vlastním ovladačem, případně šel snadno doprogramovat. Výhodou byl i hotový modul PID regulace teploty převzatý z jiné aparatury na katedře.

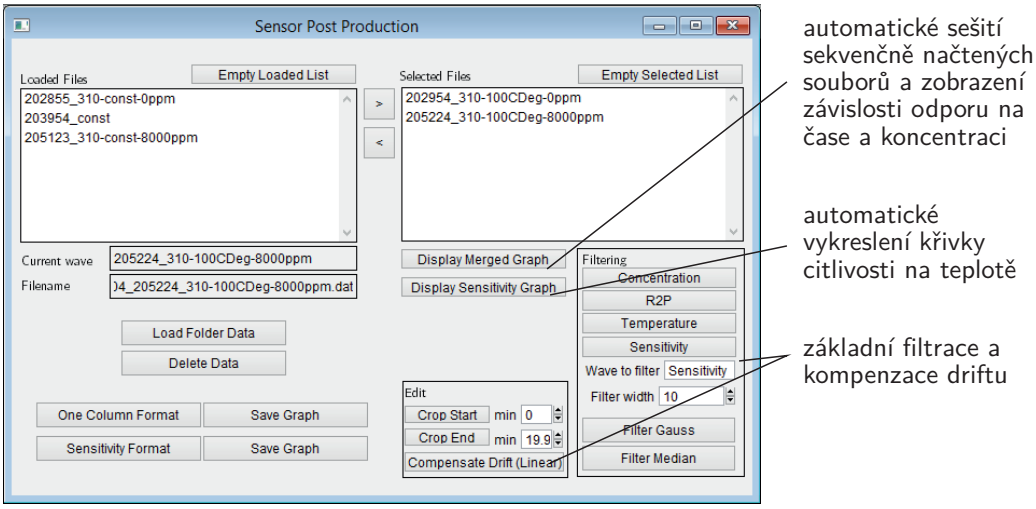
V této části je stručně popsán software z pohledu měření a obsluhy stanice.[8] Snímek obrazovky hlavního programu je na obr. 5.5.

V možnostech nastavení software stojí za zmínku možnost za běhu měnit konfiguraci MC a plynů k nim připojeným. Lze nastavit automatické mísení umělého vzduchu, modul je připraven i pro více regulátorů tak, aby bylo možné sledovat *cross-sensitivitu*. Uživatel zadá pouze požadovanou koncentraci plynu a program pak sám dopočítá průtoky v jednotlivých MC, při zachování celkového neměnného toku. To je velmi důležité z hlediska stabilní teploty, protože změna celkového průtoku skokově mění teplotu vrchní vrstvy senzoru, a to se projeví v měřitelné odporové odezvě.

Dále software obsahuje tři podobné moduly, které řídí všechny aktivní procesy: mísení plynů, řízení teploty, elektrické měření. Čtvrtý podobný modul zajišťuje automatické ukládání a segmentovaní naměřených dat. Všechny procesy lze časově programovat a navzájem korelovat. Lze tak nastavit kompletní měřicí rutinu

[7] Pracovní název *Senstation*.

[8] Popis struktury kódu je nad rámec této publikace.



Obr. 5.6: Snímek ovládacího panelu skriptů v programu Igor. Klíčové funkce jsou vyznačeny popisky

(teplotní rampa, stabilizace, změny koncentrace plynu). To vše lze automaticky segmentovat do jednotlivých datových souborů, které jsou ukládány a zálohovány na cloudovém úložišti. Nastavení se ukládá automaticky při změně parametrů důležitých pro vyhodnocení výsledků.

Panel naměřených dat zobrazuje v reálném čase průběh všech naměřených veličin včetně jejich požadovaných hodnot (*setpoint*).

Filtrování dat je prováděno v několika vrstvách. Předně jsou data načítaná rychlostí 2 kS/s filtrována po 80 ms. Pro ukládání je provedeno další filtrování, typicky po 2 s.[9] U všech úrovní lze volit mezi průměrem, mediánem a poslední hodnotou z daného intervalu.

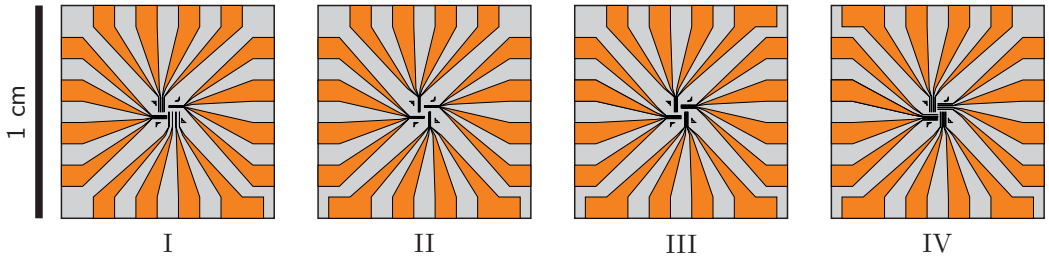
Šum je z většiny odstraněn filtrováním, neboť vzorkování s frekvencí 2 kHz potlačuje 50 Hz šum bez problémů. Za chodu lze částečně odstraňovat šum měření MC, který při malých hodnotách proudů způsobuje značné kolísání spočtených koncentrací, i když reálně se tak rychle nemění.

Zpracování dat je zjednodušeno připravenými skripty v programu Igor. Možnosti tohoto modulu jsou zmíněny v obr. 5.6.

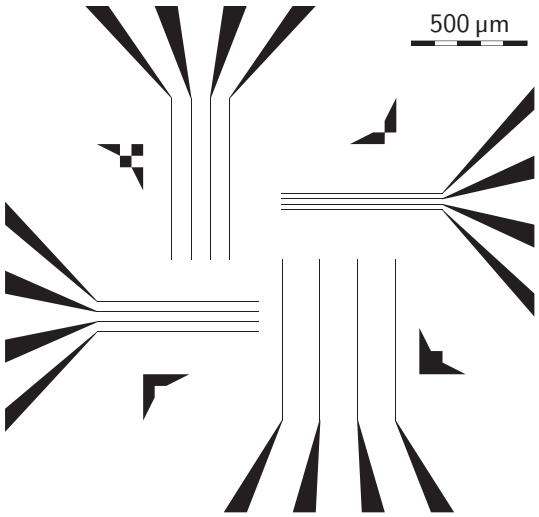
5.3 Čipy

Pro měření tenkých vrstev a nanostruktur lze využít i předpřipravených čipů. Ty byly zhotoveny na zakázku dle vlastního návrhu a poskytují možnost měřit pásky tenkých vrstev o šířce 20, 40, 80 a 160 µm. Na každém čipu jsou připraveny čtyři možné pozice na měření čtyřbodovou metodou. Dvoubodovou metodou lze měřit až dvanáct ekvivalentních pozic a mnoho jejich kombinací.

[9] Všechny časové konstanty lze za chodu měnit, např. pro Volt-Ampérové charakteristiky je 2 s nedostačující vzorkování.



Obr. 5.7: Čtyři varianty čipů s různými roztečemi měřicích elektrod. I – variabilní 20, 40, 80, 160 µm; II – 20 µm; III – 40 µm; IV – 80 µm. Rozteč přípojných plošek se shoduje s roztečí kontaktovacích hrotů v lineárním uspořádání. Jednotlivé varianty jsou rozlišitelné dle pozice rozšířených plošek.



Obr. 5.8: Detail rozmístění elektrod na čipu varianty I. Středová část je označena jasně identifikovatelnými značkami pro rychlé zorientování a zarovnání pro elektronovou litografii. Její rozměry jsou zvoleny s ohledem na optimální zorné pole v SEM tak, aby nedocházelo k výrazným distorzím obrazu u krajů, při expozici celé aktivní části.

Čipy jsou provedeny ve čtyřech variantách. Varianty jsou znázorněny na obr. 5.7. Detailní obrázek varianty I. je vyobrazen na obr. 5.8

V současnosti jsou k dispozici čipy na křemíkovém substrátu a skle. Kontakty jsou vyhotoveny v chromové nebo chrom-niklové vrstvě.

Široké plošky na okraji čipu jsou kompatibilní s lineárním uspořádáním kontaktovacích hrotů.

Čipy lze pokrývat nanostrukturami pomocí elektronové litografie, nebo je možné pomocí kruhové stínicí masky deponovat materiál do středové oblasti. Je tak možné jednoduše připravit malé bloky citlivého materiálu, které mohou vykazovat rychlejší odezvu a případně zlepšenou citlivost.

5.4 Omezení aparatury a výhled

I když současný stav aparatury umožňuje měření senzorické odezvy metodikami, které jsou běžně užívány v literatuře, má systém svá omezení. Ta podstatná jsou v následujícím textu zmíněna.

Předně je to rozsah měřitelných proudů, který nedostačuje pro měření velmi

vysokých odporů. Struktury s odporem jednotek GΩ lze měřit velmi sporadicky, a časová měření takových vrstev jsou zavádějící, protože současná konfigurace při takto nízkých proudech trpí dlouhou časovou konstantou tlumení. Nevýhodou je i nutnost ručně přepínat rozsahy, což komplikuje měření vrstev hlavně při změně teploty. Tyto problémy vyřeší nová elektronika od dodavatele, jejíž implementace je plánována v průběhu roku 2014.

Možnost měření *cross-sensivity* je připravena dodáním dalšího regulátoru průtoku, takže může být sledována závislost např. H_2 vs. CO). Pro většinu senzorů je důležitým parametrem i vývoj citlivosti v závislosti na vlhkosti nosného vzduchu. K tomuto účelu bude nutné vybavit aparaturu *bubblerem*.

Běžně se v aparaturách jiných skupin používají kontaktovačky k připojení čipů, na kterých jsou citlivé vrstvy. Při použití pružných hrotů je však možné optimalizovat vlastnosti vrstvy „hrubou silou“, přičemž jsou rychle orientačně změřeny vzorky z rozsáhlejší série. Kompletní charakteristiku je pak možné zpracovat z vytipovaného vzorku. Většina problémů, které kontaktování hroty přináší, bude odstraněna použitím čtyřbodové měřicí metody.

Pokud totiž z celkového odporu vrstvy 300 kΩ sledujeme změnu při expozici plynem na 250 kΩ, je citlivost vyhodnocena jako 17 %. Za předpokladu, že ale nezanedbatelnou část z 300 kΩ tvoří přechodové odpory, které čtyřbodová metoda nesnímá, bude změřená citlivost vyšší. Navíc vliv teplotní a časové nestability takových kontaktů bude potlačen.

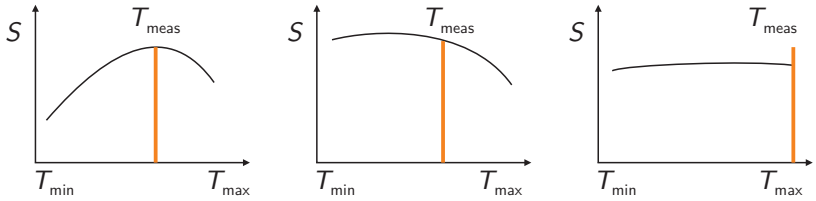
6. Metodika měření odezvy senzorů

Vzhledem k prvnímu použití daného typu aparatury na pracovišti bylo nutné stanovit metodiku pro charakterizaci senzorů. Částečně jsme vycházeli z postupů uvedených v diplomové práci Petra Kúše [121]. Postupem času se vytříbila metodika, která vede k časově únosnému postupu, který umožňuje porovnávat jednotlivé vzorky. Kompletní charakterizační měření je pak složeno z následujících kroků:

Stabilizace na vysoké teplotě Senzor je ohříván na teplotu 300 – 350 °C a je sledován jeho odpor. Teplota se liší podle materiálu[1]. U většiny vrstev je odpor při pokojové teplotě neměřitelný. Všechny zkoumané materiály jsou polovodičového charakteru, pokud tedy odpor neklesá s narůstající teplotou, lze pochybovat o tom, že je senzorická vrstva kontaktována. Pokud ke stabilizaci nedojde, je možné skokově snížit teplotu o 50 °C a poté očekávat stabilizaci.

VA charakteristika Již během stabilizace je možné zhruba zkontrolovat voltampérovou charakteristiku senzoru. Pro reprodukovatelné výsledky je nutné pohybovat se v lineární části charakteristiky, protože pro příliš malá napětí by nelineární průběh mohl značně ovlivňovat určenou citlivost.

[1] Použije se teplota o 50 °C vyšší než je sledovaná teplota u jiných vzorků podobného materiálu nebo hodnota z literatury.



Obr. 6.1: Znázornění modelových podob křivek citlivosti $S(T, c = \text{konst.})$ pro senzor s kladným S. V případě, že má křivka jedno maximum (a), je volba pracovní teploty jasná. V případě pozvolného klesání (b) citlivosti s narůstající teplotou je vhodné volit trochu vyšší teplotu, jako kompromis mez reakční dobou, zkracující se s rostoucí teplotou a citlivostí. U přibližně konstantních závislostí (c) je zvolena nejvyšší možná teplota.

Hrubý test odezvy Stabilizace probíhá již v okamžiku, kdy je do reakční komůrky puštěn proud nosného plynu (u měření reakce na H_2 v umělém vzduchu, pro reakci na O_2 v dusíku). Již při částečné stabilizaci (v řádu minut) je možné senzor zatížit několika procenty snímaného plynu, pro rychlý test odezvy. Pokud ani při expozici 10 % není na odporové křivce znatelná změna, znamená to, že vrstva nereaguje, nebo není dobře nakontaktována.

Rychlost odezvy Po dosažení stability odporu lze přikročit k odhadnutí časové reakce. Vzorek je z nulové koncentrace exponován 1 ‰ až 10 % snímaného plynu. Odezva je typicky exponenciální změna odporu. Časovou odezvu lze zhruba odhadnout přímo při měření, přesnější odhad popsán např. v [78] a naznačen na obr. 9.3 na str. 74). Časová odezva určuje rychlost následného měření křivky citlivosti.

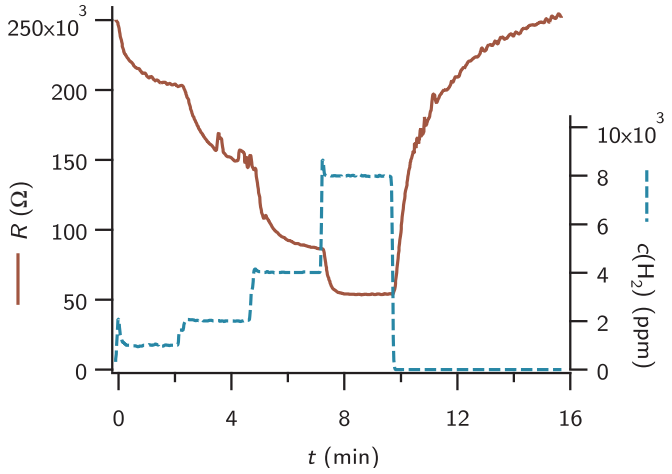
Křivka citlivosti je závislost velikosti citlivosti při expozici koncentrací c na teplotě

$$S(T,c) = \frac{S(T,0) - S(T,c)}{S(T,0)}. \tag{6.1}$$

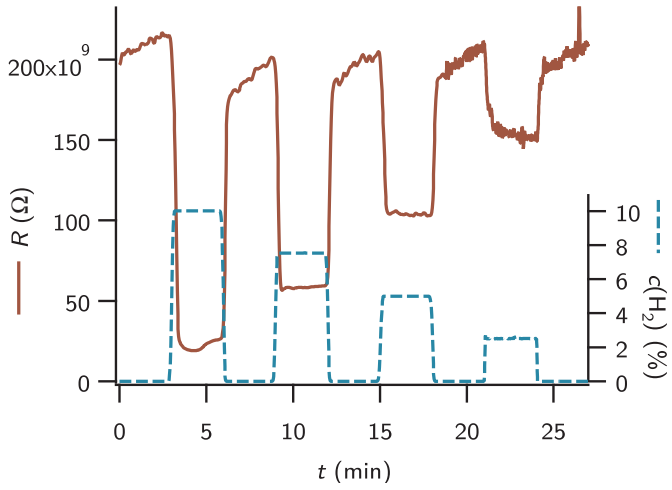
Nejdříve je změřen průběh odporu při poklesu teploty s expozicí c. Přívod měřeného plynu se zastaví, teplota se zvýší na původní hodnotu a změří se odpor při stejně rychlém poklesu teploty. Rychlost poklesu teploty je závislá na reakční době senzoru. Pro senzory s reakční dobou pod 1 minutu postačovalo měření z 300 °C na 80 °C po dobu 15 minut. Úměrně k narůstající časové odezvě je třeba přizpůsobit i teplotní rampu.

Výběr pracovní teploty pro následná měření probíhá z křivky citlivosti podle klíče naznačeného na obr. 6.1.

Test reakce pro různé koncentrace: Na vybrané pracovní teplotě jsou měřeny další procesy. Předně postupné měření odezvy na zvyšující se koncentraci plynu. A to buďto v podobě schodů nebo zubů. Viz obr. 6.2.



(a) Měření pomocí „schodů“ koncentrace. U materiálů s pomalou regenerací. (Dvojvrstva SnO_2 s Pt mezivrstvou)



(b) Měření pomocí „zubů“ koncentrace. Vhodné pro rychle reagující senzory. (WO_3 nanotyčky na slídě, viz kap. 1.4 na str. 16)

Obr. 6.2: Dva nejčastější způsoby záznamu odporu R senzoru na měnící se koncentraci c měřeného plynu.

IV VÝSLEDKY

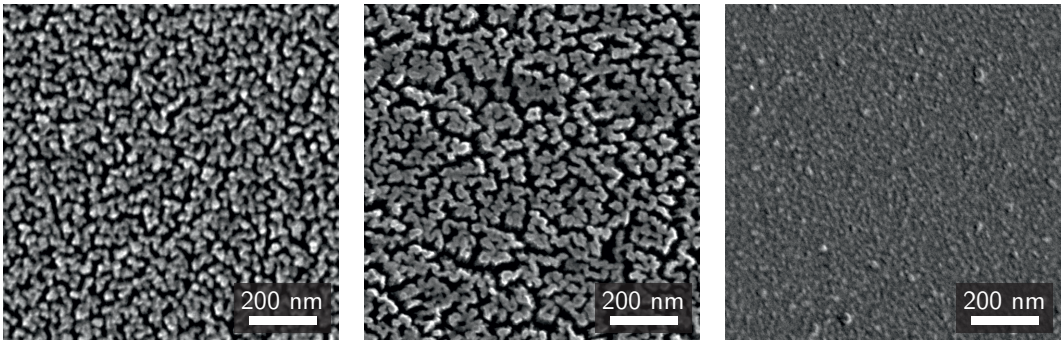
7. Nanostrukturovaný oxid ceru na uhlíkových substrátech

V kapitole 1.1 na str. 7 je popsán fenomén, který byl objeven při depozici oxidu ceru RF magnetronovým naprašováním na uhlíkové substráty. Při vhodných podmínkách vznikají struktury, které se při pozorování v SEM shora jeví jako housenky o šířce okolo 20 nm (viz obr. 7.1). Takové struktury považujeme za potenciálně zajímavé pro katalytické účely vzhledem k jejich mnohonásobně zvětšenému specifickému povrchu. Skutečnost, že se nedařilo vždy spolehlivě připravovat porézní vrstvy, vedla ke snaze přesněji pochopit procesy probíhající při depozici oxidu ceru na uhlíkové substráty. Teprve po optimalizaci přípravného procesu má totiž smysl zabývat se detailním studiem vlivu struktury a porozity na katalytické vlastnosti vrstev.

V této kapitole jsou postupně zkoumány vlivy variace jednotlivých parametrů na morfologii připravovaných vrstev. Analýza probíhala pro referenční grafitovou folii[1] a pro vrstvy amorfního uhlíku (a-C) deponované na křemíkový wafer. Pro analýzu vlivu různých parametrů byly připraveny série vzorků, u kterých byl měněn vždy pouze jeden parametr.[2]

[1] Grafitová folie vykazuje nízkou citlivost na změnu depozičních parametrů a daří se tak na ní snadno připravovat nanoporézní vrstvy [17]. Je proto volena jako referenční substrát pro většinu studií na naprášených systémech CeO_2/C.

[2] Studie růstu vrstev oxidu ceru v závisloti na jednotlivých parametrech depozice jsou uve-



(a) CeO_x/a-C/Si (b) CeO_x/c-foil (c) CeO_x/Si

Obr. 7.1: Snímky ze SEM povrchu vrstev utvořených naprášením 8 nm oxidu ceru na různé substráty. Na uhlíkových substrátech jsou viditelné housenkovité útvary. (Podíl kyslíku v pracovním plynu byl 0,2 %)

Efekty jsou popsány a diskutovány jednotlivě v podkapitolách, aby nakonec syntézou nalezených závislostí vznikl model růstu porézních vrstev. Protože jednotlivé analýzy na sebe navazují, diskutujeme atypicky některé jevy přímo u uvedených výsledků.

Klíčové výsledky této kapitoly jsou sepsány v práci [122].

7.1 Vliv složení pracovního plynu

7.1.1 Zbytková atmosféra

Jak je uvedeno v 1.1, nanostruktura oxidu ceru při depozici na uhlík je úzce spjata s odleptáváním části uhlíkového substrátu během depozice. V práci [18] se spekuluje o vlivu kyslíku pocházejícího z terče. Protože však příprava vzorků podle stejných naprašovacích parametrů přinášela vždy poněkud rozdílné výsledky, zaměřili jsme se na sledování rozdílu v přípravě. Ukázalo se, že vliv na poréznost výsledných prášených struktur měla zbytková atmosféra v pracovní komoře magnetronu před začátkem naprašování. Pracovní tlak argonu byl vždy nastaven na 0,4 Pa. Nejnázorněji je vliv zbytkové atmosféry na výsledek procesu vidět na obr. 7.2. Při zbytkovém tlaku před napuštěním argonu vyšším než $6 \cdot 10^{-4}$ Pa vznikají porézní struktury. Při čistší depozici, tzn. při lépe vyčerpané komoře před depozicí, rostou vrstvy neporézní.

Odhadujeme, že ze zbytkové atmosféry má na toto chování vliv především vodní pára, vodík a kyslík. Vzhledem k literatuře, která popisuje leptání uhlíku v kyslíkovém plazmatu [37, 123], a vzhledem k poznatkům sepsaným v práci [25] přisuzujeme klíčovou roli právě kyslíku. Vliv ostatních plynů, který lze předpokládat, bude buďto menší, nebo těžko rozlišitelný od vlivu kyslíku, Tímto tématem se v současnosti zabývají další doplňující studia.

Již při zbytkovém tlaku $8 \cdot 10^{-4}$ Pa v komoře je poměr kyslíku pocházejícího z pracovního plynu[3] vůči kyslíku z oxidického terče více jak 100:1. Vliv kyslíku z terče, jak se předpokládá v [18], je tak zanedbatelný.

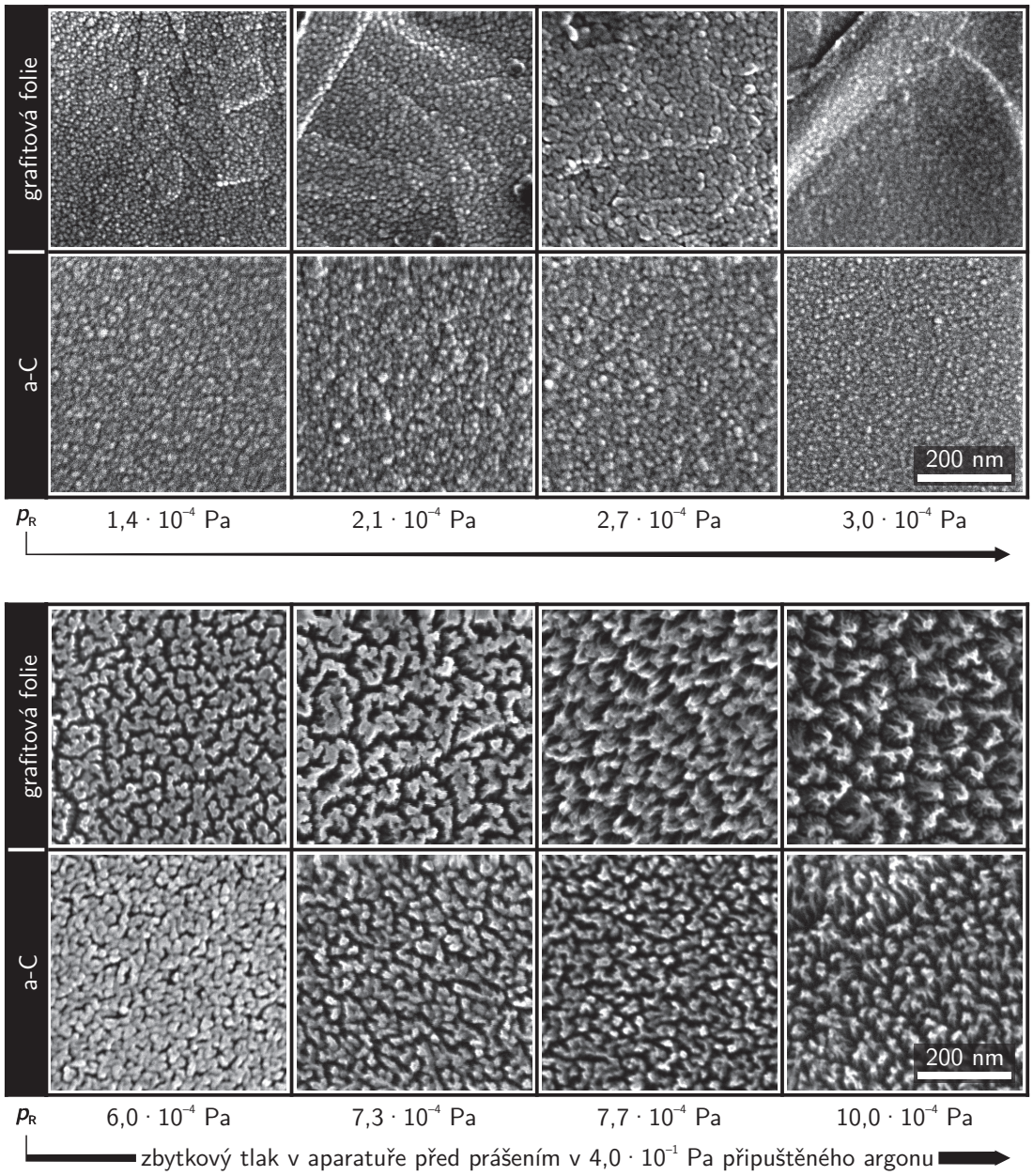
7.1.2 Pracovní plyn s obsahem kyslíku

Poznatky v předešlé podkapitole nás vedly k použití směsi kyslík:argon jako pracovního plynu. Byly připraveny vzorky s relativní koncentrací kyslíku v argonu: 0; 0,25; 0,75; 1,0; 2,5 a 5 procent. Celkový tlak byl 0,4 Pa, RF výboj byl udržován na 15 W. Jako substráty byla použita grafitová fólie a 70 nm tlusté vrstvy a-C na křemíkovém waferu. Zbytkový tlak před jednotlivými depozicemi byl vždy menší než $5 \cdot 10^{-5}$ Pa, aby byl vyloučen vliv zbytkové atmosféry.

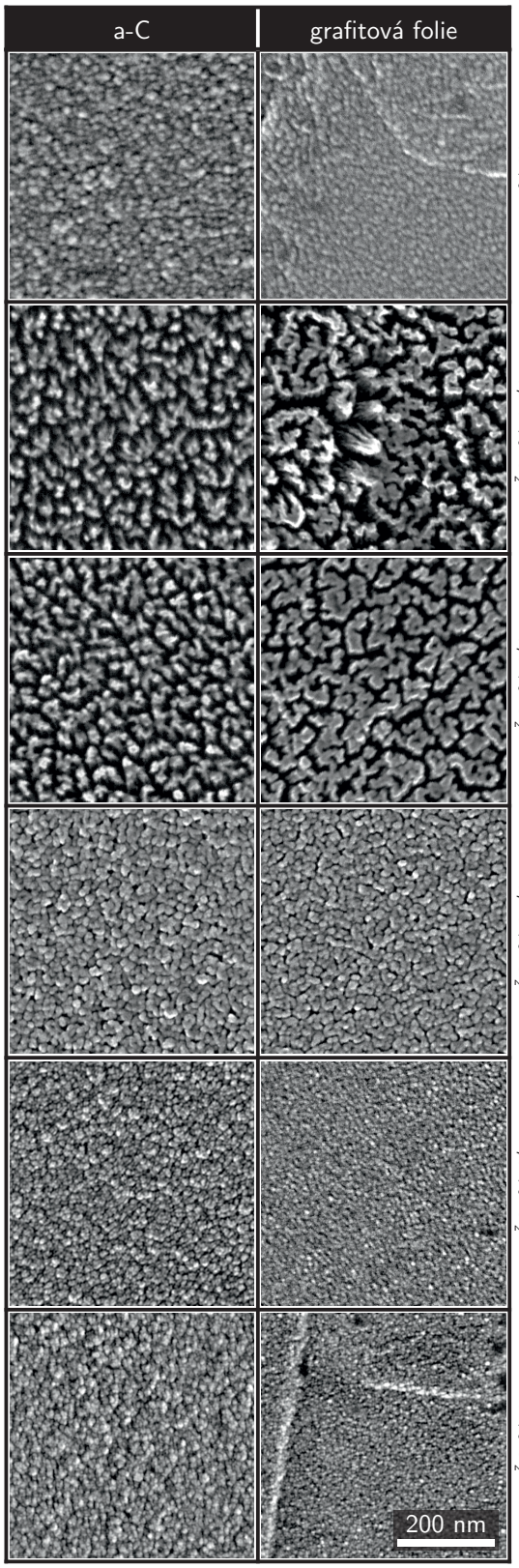
Snímky ze SEM na obr. 7.3 jasně demonstrují vliv kyslíku v pracovním plynu na výslednou morfologii (dvoj)vrstev. Oxid ceru deponovaný v čistém argonu vykazuje téměř rovný povrch, bez většího zvrásnění. Již při malé koncentraci (0,25 %) kyslíku v argonu se vytvářejí porézní struktury shora pozorovatelné v SEM jako housenky. Další navyšování obsahu kyslíku vede k utváření méně

deny v jednotlivých podkapitolách. Ostatní „standardní“ parametry přípravy jsou popsány v kapitole.

[3] Určeno hrubým výpočtem za předpokladu depoziční rychlosti 0,15 nm/s a stupně ionizace kyslíku 1 %.



Obr. 7.2: Snímky SEM povrchu vzorků vrstev oxidu ceru o tloušťce cca 10 nm připravených za obdobných podmínek (17 W, 0,4 Pa Ar), ale s rozdílným zbytkovým tlakem p_R v pracovní komoře před RF magnetronovým naprašováním. Se zvyšujícím se zbytkovým tlakem narůstá i poréznost vrstev.

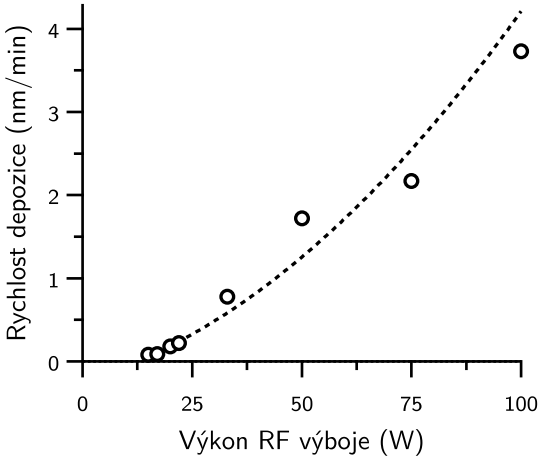


Obr. 7.3: Vliv kyslíku v pracovním plynu na morfologii vrstev prášeného oxidu ceru na uhlíkových substrátech demonstrovaný na snímcích ze SEM. Obsah kyslíku v 0,4 Pa pracovní atmosféry je vyznačen po boku obrázků, ostatní parametry depozice jsou uvedeny v textu.

otevřených vrstev, až konečně při 2,5% koncentraci nejsou pozorovatelné ani housenky, ani samostatná zrna, vrstva se jeví kompaktní.

7.2 Vliv depoziční rychlosti

Ukazuje se, že porozita prášených vrstev může být pozměněna i změnou výkonu v RF výboji. Pro tyto účely byly připraveny vzorky s použitím výkonu 15 až 100 W. Rychlost depozice při použití jednotlivých výkonů byla kalibrována předem a nabývala hodnot od 0,08 až po 3,73 nm/min. Závislost naměřených rychlostí na použitém výkonu je vynesena v grafu 7.4.



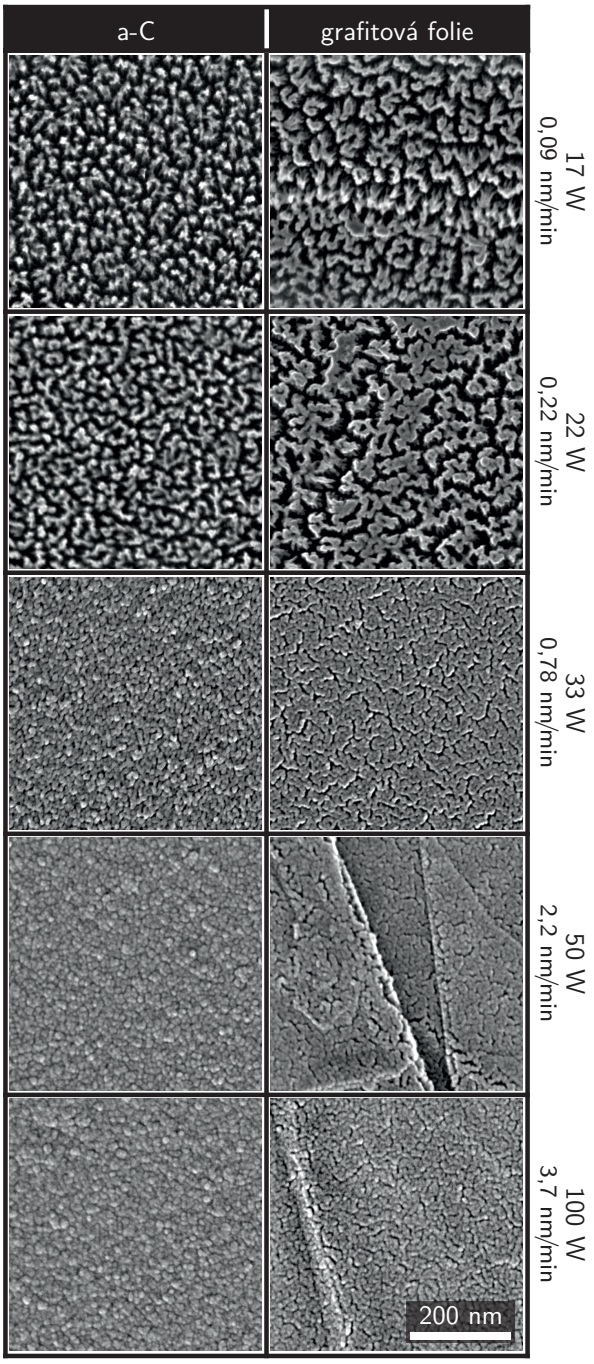
Obr. 7.4: Závislost rychlosti depozice oxidu ceru na referenční křemíkový substrát v závislosti na použitém výkonu RF výboje. Čárkovaná linie je vynesena pouze pro snazší orientaci.

Následně pak byly různými depozičními rychlostmi připraveny vrstvy oxidu ceru s tloušťkou, která na referenčním substrátu oxidu odpovídala 6 nm. Vrstvy jasně mění svoji morfologii v souvislosti s proměnným výkonem. Se zvyšujícím se výkonem klesá rozměr pórů ve vrstvě. U grafitové folie jsou vidět drobné „trhliny“ ve vrstvě i po depozici ve 100 W ($\sim$ 3,7 nm/min). Na a-C však vytvářejí porézní vrstvy jen depozice s výkonem nižším než 33 W ($\sim$ 0,78 nm/min). Příslušné snímky SEM připravených vrstev oxidu ceru jsou uvedeny na obr. 7.5.

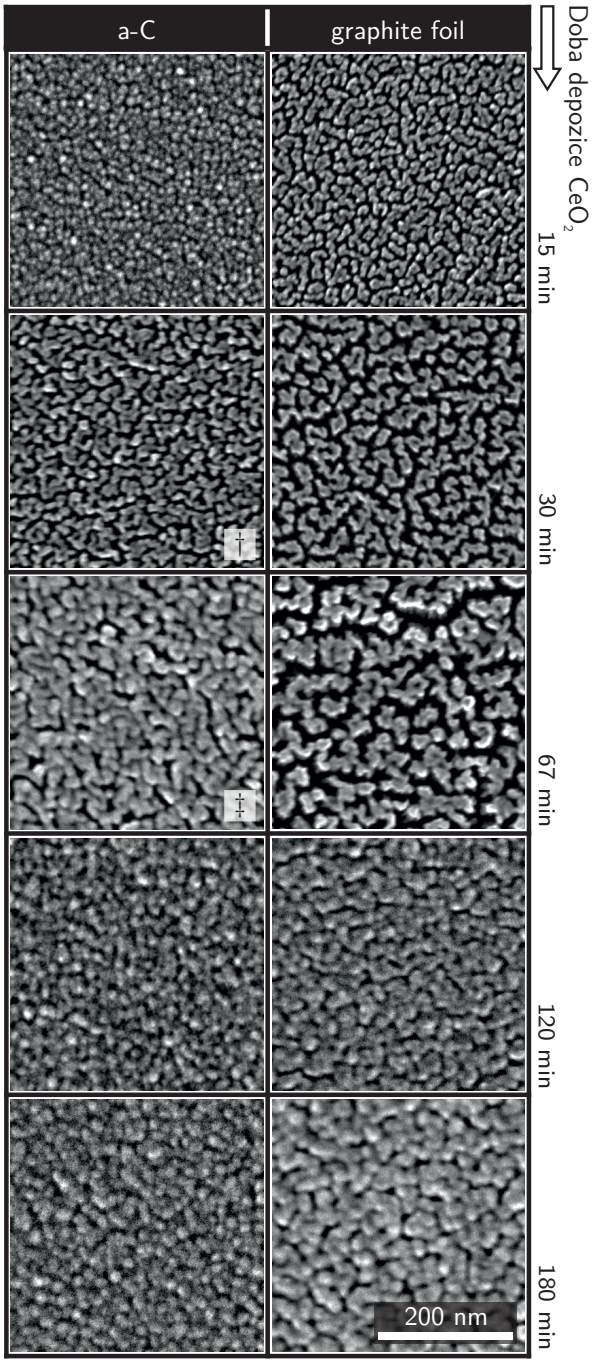
7.3 Vývoj morfologie v průběhu depozice

Vývoj morfologie v průběhu RF naprašování byl zkoumán *ex-situ* pomocí série vzorků naprašovaných za stejných podmínek, ale s postupně narůstající dobou depozice. Snímky připravených vrstev ze SEM jsou prezentovány na obr. 7.6. Pro grafitovou folii i vrstvy a-C, které sloužily jako substrát, jsou zřetelné následující body vývoje:

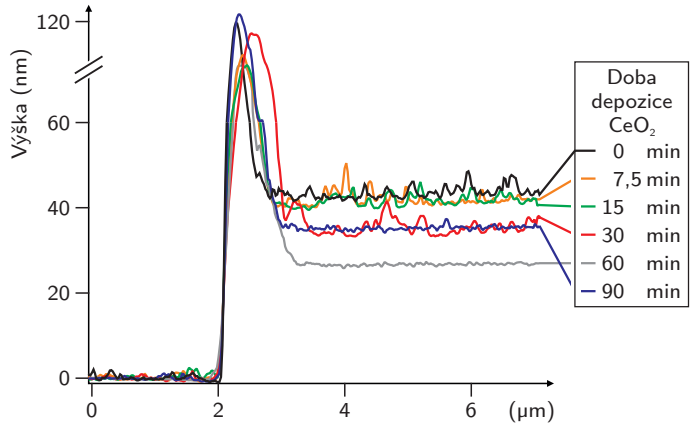
- Po depozici malého množství oxidu ceru (15 minut depozice) se objevují jednotlivá zrna, která se mohou slévat do charakteristických tvarů housenek (pozorovatelných z topografického pohledu). Typický průměr zrn a tedy i šířka housenek se pohybuje okolo 10 nm.
- Další depozice oxidu ceru způsobuje růst housenek do šířky.
- Při dalším přidávání materiálu je na snímcích kvůli slévání objektů stále obtížnější identifikovat jednotlivé housenky.
- Pro vzorky s tlustou vrstvou ($\sim$ 30 nm oxidu ceru) je možné pozorovat kompaktní vrstvy.



Obr. 7.5: Vliv depoziční rychlosti, resp. výkonu RF výboje na morfologii vrstev. Množství nadeponovaného materiálu odpovídá 8 nm CeO_2. Pracovní plyn o obsahu 0,25 % O_2 v Ar.



Obr. 7.6: Postupný vývoj morfologie při naprašování oxidu ceru. (Průměrná depoziční rychlost 0,12 nm/min; $p_R = 0{,}6 \cdot 10^{-4}$ Pa; výkon RF výboje 20 W)



Obr. 7.7: AFM profily měřené přes vytvořenou hranu na referenčním substrátu pro sérii vzorků s rozdílnou dobou depozice CeO_2. Původní tloušťka a-C je 40 nm ($P_{RF} = 20$ W)

Snímky na obr. 7.6 také demonstrují, že při stejných depozičních podmínkách se na grafitové folii nanoporézní struktury vytváří mnohem ochotněji než na vzorcích s vrstvou a-C na povrchu.

7.4 Změna tloušťky dvojvrstvy CeO_x/a-C během depozice

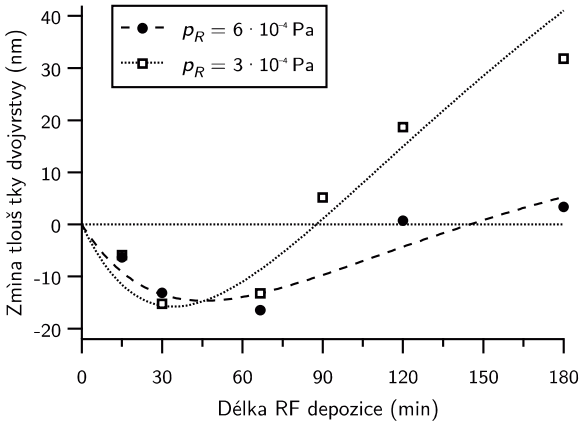
I když je grafitová folie z hlediska vytváření velmi členitých struktur vhodný substrát, její další použití pro analýzy je omezené, protože se s ní velmi obtížně pracuje. Z tohoto pohledu (i mnoha jiných) je mnohem praktičtější využít jako substrátu např. křemíkový wafer s uhlíkovou vrstvou na povrchu, u kterých lze lépe provádět mikroskopické analýzy. V této práci jsme se zaměřili na růst oxidu ceru na vrstvě amorfního uhlíku (a-C) připraveného metodou DC magnetronového naprašování, jinými slovy předmětem studia byly dvojvrstvy CeO_x/a-C.

Pro zkoumání odleptávání substrátu během depozice oxidu ceru byly připraveny dvojvrstvy se stupňující se dobou depozice oxidu ceru. Tloušťky připravených dvojvrstev byly změřeny AFM, změřené profily pro sérii se zbytkovým tlakem $6 \cdot 10^{-3}$ Pa jsou na obr. 7.7. Na obr. 7.8. je vynesena závislost změny tloušťky dvojvrstvy na depozičním čase pro dvě takovéto série. Jednotlivé série se liší zbytkovým tlakem před napuštěním čistého argonu jako pracovního plynu.[4]

Pro obě série platí shodně, že zpočátku celková tloušťka dvojvrstvy CeO_x/a-C klesá, i přesto, že je připrašován oxid ceru. V závislosti na složení pracovního plynu se po 30, resp. 67 minutách trend obrací a celková tloušťka začne narůstat. Teprve po více jak 80, resp. 120 minutách je dosaženo původní tloušťky a-C. Dále dochází k nárůstu tloušťky přibližně rychlostí depozice, měřené na referenčním substrátu.

Porovnání závislostí ukazuje, že větší obsah zbytkového plynu ($6 \cdot 10^{-4}$ Pa) způsobuje o něco větší úbytek dvojvrstvy než série prášená při zbytkovém tlaku ($3 \cdot 10^{-4}$ Pa). Čas potřebný k obrácení trendu z ubývání tloušťky na její růst je pro prvně uvedenou vrstvu více než dvojnásobný.

[4]Pro zobrazené série jsou data kompletní. Měření byla prováděna i pro depozice ve směsi O_2:Ar, avšak kompletní měření změn tlouštěk pro takovou sérii není k dispozici.



Obr. 7.8: Závislost změny tloušťky dvojvrstvy CeO_x/a-C na době depozice oxidu ceru pro dvě série vzorků s rozdílným zbytkovým tlakem před depozicí (p_R). Původní tloušťka vrstev je vyznačena nulou. Nejistota určení tloušťky je 10 % z celkové tloušťky dvojvrstvy, tedy okolo 8 nm. Proložené linie jsou vykresleny pouze pro přehlednost.

Zjištěnou závislost interpretujeme jako důkaz toho, že při RF depozici spolupůsobí dva jevy: přidávání materiálu naprašováním a odleptávání uhlíkového substrátu. V první fázi dominuje odleptávání, které způsobuje pokles tloušťky. V druhé fázi začne dominovat depozice a tloušťka dvojvrstvy narůstá. Příčiny tohoto chování jsou diskutovány dále.

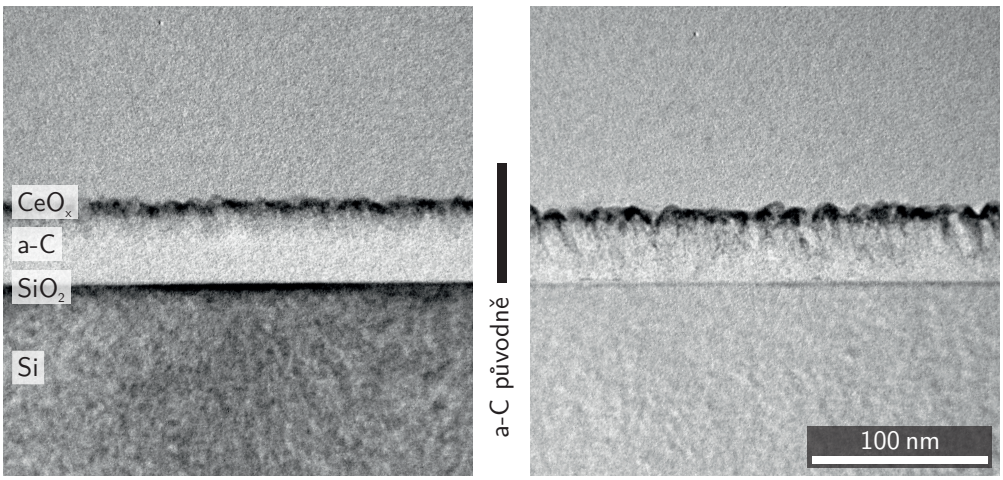
7.5 Morfologie a nanostruktura dvojvrstev CeO_x/a-C

Pro pochopení celého procesu byly přínosné v neposlední řadě analýzy TEM. Na obr. 7.9 a jsou zobrazeny snímky tří lamel připravených z dvojvrstev CeO_x/a-C. Všechny vzorky byly připraveny depozicí oxidu ceru na 85 nm tlustou uhlíkovou vrstvu. Výsledné dvojvrstvy se však liší svojí celkovou tloušťkou i morfologií a strukturou.

Srovnání snímků 7.9(a) a 7.9(b) demonstruje zvyšování hrubosti povrchu dvojvrstvy s narůstajícím časem RF depozice, které nakonec vede až ke vzniku pórů. První vzorek byl deponován 30 min ($\sim$ 4,5 nm), druhý pak 67 min ($\sim$ 10,0 nm). U obou snímků je viditelný pokles tloušťky dvojvrstvy oproti původní tloušťce a-C. Je zřetelný i mírný pokles tloušťky mezi vzorkem mezi prvním a druhým snímkem. Změna tloušťky dvojvrstvy koreluje s výsledky v grafu 7.8, které byly měřeny pomocí AFM. Lamely byly vyrobeny ze vzorků, jejichž topografické snímky jsou označeny v obr. 7.6 na str. 52 symboly † a ‡.

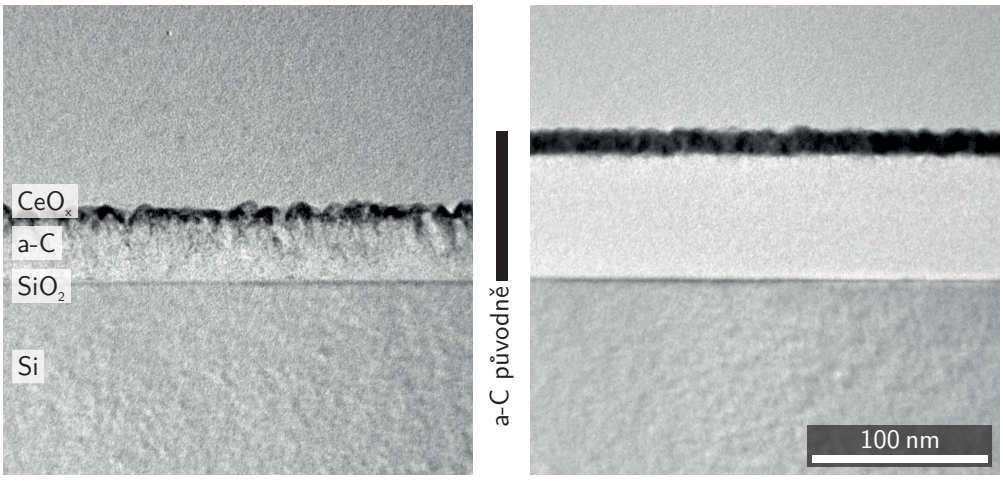
Mikrografie pořízené S-TEM na obr. 7.10 poukazují na naprosto rozdílné chování uhlíkové vrstvy při RF naprašování v pracovním plynu rozdílného složení. V případě obr. 7.10(a) je vrstva silně odleptávána a stává se porézní, v případě snímku na obr. 7.10(b) byl pracovním plynem téměř čistý argon a vrstva ceroxidu roste jako neporézní; rovněž nedochází k odprašování uhlíku.

Detailní snímky vrstvy z obr. 7.10(a) z TEM ve vysokém rozlišení prezentované na obr. 7.11 ukazují na velmi porézní dvojvrstvu. Jsou na nich jasně viditelné houbičkovité struktury (obr. 7.11(a), pokryté vrstvou složenou z velmi malých



(a) 30 min (4,5 nm) (b) 67 min (10 nm)

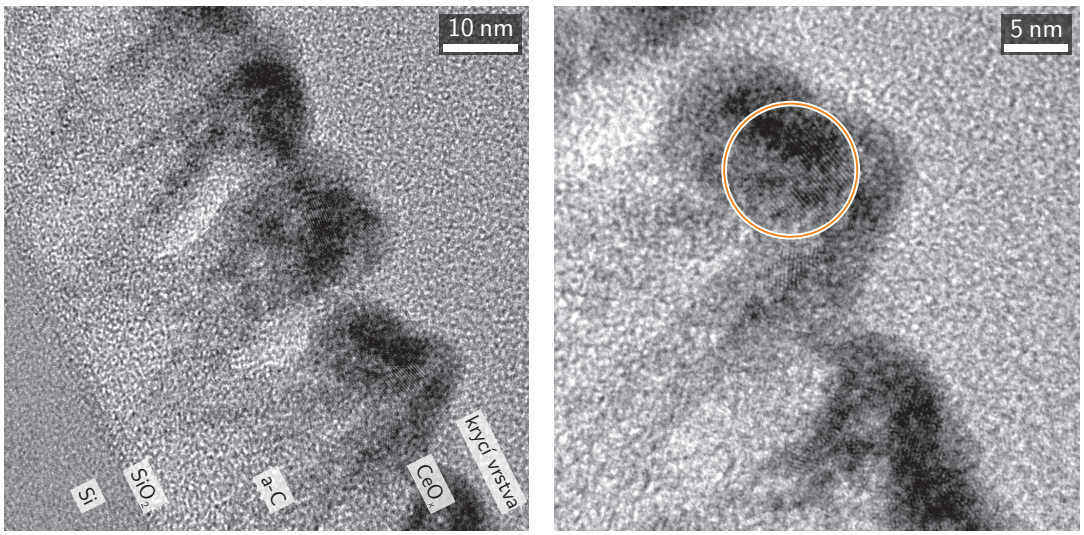
Obr. 7.9: Snímky lamel z S-TEM připravených z dvojvrstev CeO_x/a-C s rozdílnou dobou depozice (tloušťkou) oxidu ceru. Dle naznačené původní tloušťky a-C je viditelný pokles vlivem odleptávání i postupné zvrásnění vedoucí až k pórezností (b). Parametry depozice jako vzorky z obr. 7.6.



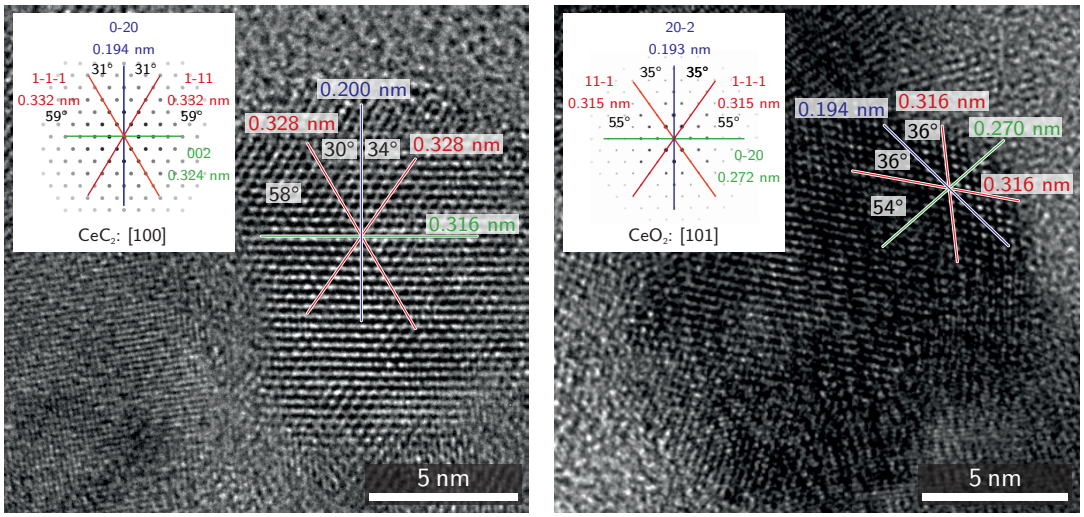
(a) 67 min (10 nm)
$p_R = 6 \cdot 10^{-4}$ Pa

(b) 67 min (8 nm)
čistý argon ($p_R < 3 \cdot 10^{-4}$ Pa)

Obr. 7.10: Snímky S-TEM lamel dvojvrstev CeO_x/a-C připravených po stejnou dobu depozice při stejné rychlosti naprašování v různě čistých pracovních plynech daných rozdílným zbytkovým tlakem p_R."Čistý argon" na snímku (b) použitý jako pracovní plyn nezpůsobuje odleptávání vrstvy a tloušťka vrstvy je tak téměř algebraickým součtem tloušťky nadeponovaného a-C a ceroxidu.



Obr. 7.11: Snímky porézních dvojvrstev CeO_x/a-C získané HR-TEM. Vzorek byl připraven depozicí 10 nm oxidu ceru na 72 nm tlustou vrstvu a-C (ostatní parametry depozice). Vpravo výřez s vyznačeným místem vykazující identifikovatelnou krystalickou strukturu.



(a) CeO_2 – identifikovaná osa zóny [101] (b) CeC_2 – identifikovaná osa zóny [100]

Obr. 7.12: Analýzy snímků HR-TEM krystalických struktur v horní části „houbičkovitých“ útvarů v dvojvrstvách naprašovaného ceroxidu na a-C.

krystalků do velikosti cca 5 nm (obr. 7.11(b)). Vrstva je nejsilnější na špičkách těchto útvarů.

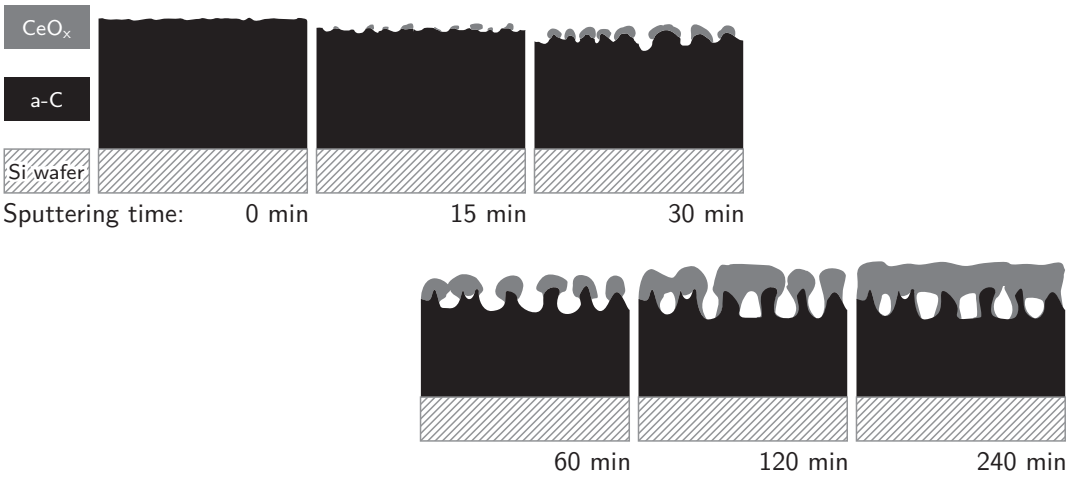
Analýza krystalických nanostruktur odhalila přítomnost karbidu ceru CeC_2 na rozhraní uhlíku a oxidu ceru. Dále byly jednoznačně identifikovány i struktury odpovídající CeO_2 a s největší pravděpodobností[5] i Ce_7O_{12}. Snímky krystalků CeO_2 a CeC_2 s vysokým rozlišením a jejich analýza je ukázána na obr. 7.12.

7.6 Diskuze

7.6.1 Model růstu

Výsledky prezentovaných měření vedou k formulaci jednoduchého modelu růstu RF naprašovaného oxidu ceru na uhlíkový substrát.

Náčrtek modelu je na obr. 7.13.



Obr. 7.13: Náčrtek jednotlivých fází růstu oxidu ceru na uhlíkovém substrátu, resp. vývoj morfologie dvojvrstev CeO_x/a-C v závislosti na RF depozičním čase

Růst popisovaných vrstev může být rozdělen do následujících fází:

- Při počátečním mizivém pokrytí uhlíku oxidem ceru je během magnetronového naprašování dominantním efektem leptání uhlíku a celková tloušťka vrstvy se zmenšuje.
- Na povrchu uhlíku se vytváří malá jádra oxidu ceru (či jiných sloučenin obsahujících cer). Ta odolávají leptání a zvětšují se natolik, že jsou nepohyblivá (viz obr. 7.6 na str. 52 po 15 minutách).
- Zformovaná jádra rostou co do velikosti a působí jako maska bránící leptání materiálu pod sebou. Kvůli tomu se vytvářejí hluboké jámy v nestíněných oblastech a vznikají houbičkovité útvary.
- Vrcholky vytvořených struktur se začínají spojovat a z pohledu shora jsou tak pozorovatelné housenkovité útvary, které samy o sobě rostou do šířky (obr. 7.6 po 67 minutách).

[5]Shoda pozorovaných mezirovinných vzdáleností a úhlů s databázovými záznamy nebyla tak dobrá jako u ostatních dvou jmenovaných sloučenin.

- Leptání i depozice pokračují současně. S tím, jak se spojuje stále více ceroxidových útvarů, dochází k intezivnějšímu stínění, vliv odleptávání je utlumen a tloušťka vrstvy se začíná zvětšovat (viz změnu trendu na grafu 7.8).

- V závěru jsou vrcholky útvarů slity do souvislé vrstvy (obr. 7.6 po 120 minutách).

Konkrétní časové údaje v popisu modelu jsou platné pro podmínky odpovídající depozici vzorků z podkapitoly 7.4, speciálně pro a-C substrát. Kvalitativně ho však lze zobecnit i pro další uhlíkové substráty.

Podstatné je, že takovýto růst, při kterém se vytváří houbičkovité útvary v horní části propojené, platí pouze pro úzký obor depozičních podmínek, který je vymezen v závěru.

7.6.2 Substráty

Prezentované snímky ze SEM nabízejí porovnání dvou substrátů: grafitové folie a a-C. Na všech sériích je patrné, že uhlíková folie je poddajnější, leptání a růst nanoporézních struktur na ní není tak citlivé na změnu sledovaných depozičních parametrů. Nicméně využití takového materiálu pro účely integrace do mikroelektronických zařízení (μ-FC) je stěží představitelné. Proto se naše pozornost upínala právě na a-C jakožto jeden z nejsnáze deponovatelných substrátů.

V práci [25] se popisuje fenomén pro amorfní uhlík deponovaný za přítomnosti dusíku. Tyto a-CN_x vrstvy se připravují podobně snadno jako a-C, svým chováním vůči RF depozici CeO_2 se však podobají více folii.

7.6.3 Role kyslíku v pracovním plynu

Silné zvrásnění ceroxidových vrstev či až vytvoření nanoporézních vrstev při depozici na uhlíkové substráty pozorované v nedávno publikovaných pracích [15–18, 25] bylo přisouzeno leptání substrátu při plazmatické depozici oxidu ceru a potvrzeno měřeními uvedenými v předcházejících kapitolách.

Efekt byl potvrzen pro pracovní plyn argon obsahující zbytkový tlak vyšší než přibližně $5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Předpokládáme, že klíčovou roli ze zbytkových plynů hraje kyslík. Napovídají tomu publikace o reakci kyslíku s uhlíkem na molekuly CO či CO_2 během depozice [123–125], ale i zkoumání vlivu DC leptání uhlíkového substrátu v čistém kyslíku prováděné na KFPP [25].

Směs kyslíku a pracovního plynu v poměru několika málo desetin procenta dokázala zajistit porézní vrstvy při každém deponování. Samo odhalení vlivu zbytkové atmosféry bylo tedy klíčové pro další studium systému CeO_x/C. Z experimentálních důvodů (aparatura umožňuje nastavit minimální parciální tlak kyslíku okolo jednoho mPa) nebylo bohužel zatím možné zjistit spodní mez obsahu kyslíku absolutně. Její velikost však lze s ohledem na vliv zbytkové atmosféry odhadnout na několik desetin mPa, obr. 7.2.

Byla však objevena horní mez koncentrace kyslíku v pracovním plynu, nad kterou je obtížné formovat nanoporézní vrstvy, viz obr. 7.3. Máme za to, že při relativní koncentraci kyslíku vyšší než 2 % rekombinují částice ceru s kyslíkem natolik rychle, že se na povrchu uhlíku velmi rychle vytvoří souvislá krycí vrstva, která brání dalšímu plazmatickému leptání vrstvy. Tato hypotéza je podpořena i sérií

prezentovanou na obr. 7.5. Při rychlejší depozici oxidu ceru, kdy povrch uhlíku kratší dobu podléhá leptání, se na povrchu uhlíku vytvořená zrna více/rychleji slévají, i když je deponováno stejné množství materiálu.

7.7 Závěr a výhled

V této kapitole byl detailně zkoumán efekt vzniku nanoporézních vrstev oxidu ceru na uhlíkových substrátech. V jednotlivých podkapitolách jsou popsány a diskutovány vlivy depozičních parametrů na výslednou podobu vrstvy. Vlivy jsou demonstrovány na sériích vzorků, které se lišily vždy změnou jednoho parametru při procesu přípravy vzorků magnetronovým naprašováním: složením pracovní atmosféry, výkonem RF výboje, resp. rychlostí depozice, substrátem a tloušťkou deponované vrstvy. Z provedených měření a prezentovaných mikroskopických (SEM, TEM, AFM) pozorování lze vyvodit „recept“ na přípravu nanoporézních vrstev CeO_x na a-C, resp. grafitové folii. Vhodné podmínky pro oba substráty jsou shrnuty v tabulce 7.1.

Substrát	Depoziční rychlost	Koncentrace O_2 v Ar	Maximální tloušťka CeO_2
a-C	0,22 nm/min	0,25 – 0,50 %	10 nm
grafitová folie	0,8 nm/min	0,25 – 0,75 %	30 nm

Tab. 7.1: Doporučené parametry pro depozici porézních struktur CeO_x na grafitovou folii resp. a-C. Pracovní tlak 0,4 Pa. Tloušťka ceroxidu je měřena na referenčním Si waferu.

Na základě pozorovaných závislostí byl sestaven model růstu vysvětlující vznik nanostruktur jako důsledek dynamické rovnováhy mezi erozí materiálu způsobenou plazmatickým leptáním a souběžnou depozicí oxidu ceru.

Model lze rozšířit i na další uhlíkové substráty. Porozumění klíčovým parametrům přípravy umožní další výzkum CeO_2 vrstev, které jsou zvažovány jako katalyzátor do palivových článků. Výhodou by nebyl pouze větší aktivní povrch, ale v případě volby vodivého uhlíkového substrátu by byl systém vhodný pro integraci do µ-FC.

Před samotnou aplikací je však třeba řešit otázky stability takového systému a také aktivity finálního systému Pt-CeO_x/C, které doposud nebyly předmětem podrobného studia. Nebylo pozorováno, že by přidání Pt výrazně změnilo depoziční podmínky vhodné pro porézní dvojvrstvy, není ale vyloučeno, že aktivita bude ovlivněna přítomností uhlíkového substrátu.

8. Analýza systému CeO_X/a-C pomocí metody GISAX

Předchozí kapitola popisovala detailní analýzu struktur CeO_2/C. Přesná analýza pomocí TEM přináší věrohodné a přesné výsledky, nicméně pro optimalizaci procesu přípravy ideálně porézních vrstev je její použití sporadické, protože se jedná o metodu vcelku zdlouhavou.

Zajímavou alternativou, nebo spíše doplňující metodou, je použití měření rozptýleného rentgenového záření ve variantě GISAXS. Touto metodou byly zkoumány vzorky připravené podobně jako ty v kapitole . Jednalo se o vzorky s tenčí vrstvou uhlíku, u které lze předpokládat proleptání až na substrát, kterým byl opět křemíkový wafer. Metoda GISAXS umožnila změření rozptylových snímků z rozsáhlé série. Ve stručnosti je představen model, který byl použit pro fitování získaných dat. Výstupy z modelu byly porovnány s analýzami provedenými metodami SEM a AFM.

Klíčové výsledky této kapitoly byly publikovány v [117].

8.1 Příprava vzorků

Pro zamýšlenou studii byla připravena matice vzorků, u kterých byla měněna tloušťka připravené uhlíkové vrstvy, ale i množství deponovaného oxidu ceru.

Uhlíkové vrstvy byly tvořeny a-C a byly připraveny v tloušťkách od 2 do 50 nm. Parametry přípravy byly následující: pracovní atmosféra – 0,8 Pa argonu, proud ve výboji – 50 mA, napětí $\sim$ 750 V, vzdálenost terče a substrátu – 90 mm, vyvážená konfigurace magnetického pole. Výsledné tloušťky vrstev byly měřeny AFM přes ostrý schod. Depoziční rychlost uhlíku byla určena jako 0,5 nm/min. Uhlíkové vrstvy byly tvořeny a-C a byly připraveny v tloušťkách od 2 do 50 nm. Parametry přípravy byly následující: pracovní atmosféra – 0,8 Pa argonu, proud ve výboji – 50 mA, napětí $\sim$ 750 V, vzdálenost terče a substrátu – 90 mm, vyvážená konfigurace magnetického pole. Výsledné tloušťky vrstev byly měřeny AFM přes ostrý schod. Depoziční rychlost uhlíku byla určena jako 0,5 nm/min.

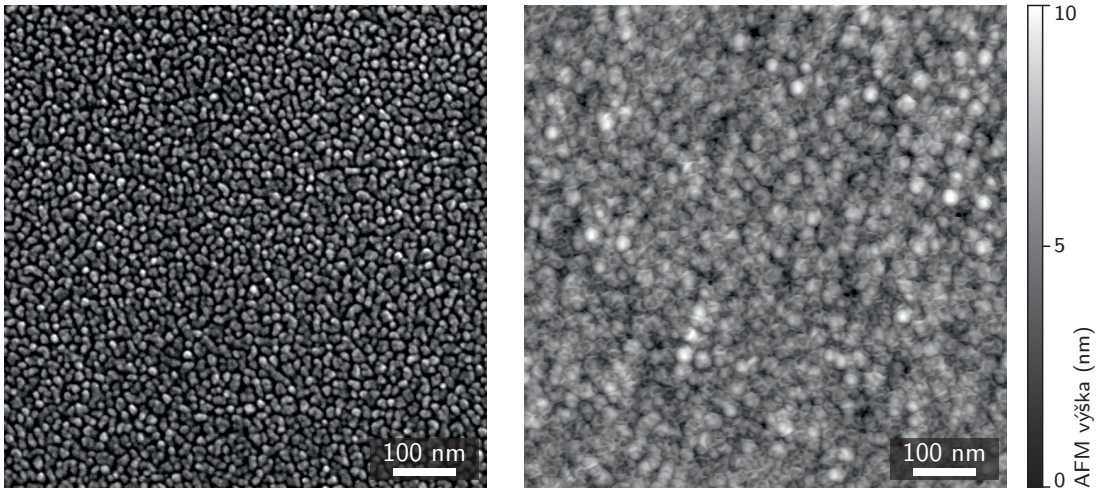
Vrstvy oxidu ceru byly deponovány v tloušťkách od 1 do 20 nm. Tímto označením se v dalším textu míní tloušťky vrstev připravených na referenčních křemíkových substrátech, i když skutečná tloušťka deponovaného oxidu ceru na uhlíku může být odlišná, jak bylo uvedeno dříve. Pracovní tlak RF magnetronu byl nastaven 0,4 Pa. Při výkonu 100 W byla depoziční rychlost oxidu ceru 0,2 nm/min.

V dalším textu jsou vzorky označovány dvojicí tlouštěk: např. $T_C = 2$ nm a $T_{CeO_2} =$ nm.

8.2 Měření GISAXS

Měření probíhala na optické dráze SAXS synchrotronu Elletra v Terstu, Itálie. Měření a simulace modelu provedla skupina prof. Václava Holého z Katedry kondenzovaných látek[1].

[1] Matematicko-fyzikální fakulta, Unviverzita Karlova v Praze.



(a) SEM (b) AFM

Obr. 8.1: Snímky ze SEM a AFM vzorku $T_C = 40\,\text{nm}$ a $T_{CeO_2} = 2\,\text{nm}$. Topografický obraz získaný pomocí AFM je zkreslen tvarem hrotu, proto ho lze použít pouze pro určení střední vzdálenosti zrn, a nikoliv jejich šířek.

Při měření byla použita konfigurace experimentu odpovídající schématu na obr. 2.6 na str. 27. Monochromatizované záření o energii 8 keV dopadalo na vzorek pod úhlem α_i blízkém kritickému úhlu totální reflexe α_c. Rozptýlené záření bylo snímáno 2D detektorem. Vzdálenost detektoru byla nastavena tak, že úhlové rozlišení detektoru odpovídalo $10^{-4}\,\text{rad}$. Měření probíhalo v evakuované trubici, čímž byl snížen dodatečný rozptyl záření.

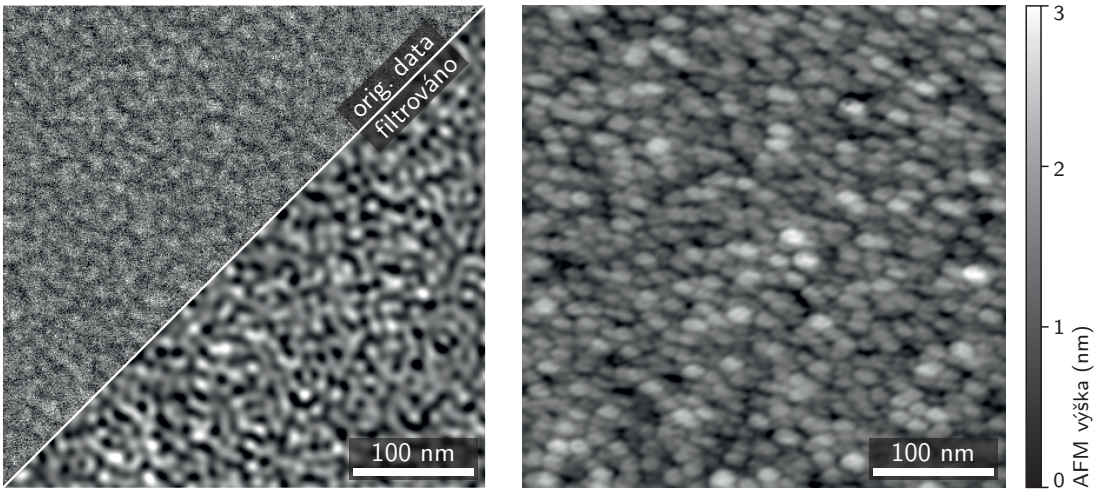
8.3 Mikroskopická charakterizace vzorků

Obr. 8.1(a) ukazuje snímek ze SEM reprezentativního vzorku, který demonstruje přítomnost osamocených zrn širokých deset a více nanometrů. Celkově však snímky neposkytují takový kontrast a proto je bylo pro kvantitativní analýzu nutné filtrovat i s použitím Fourierovy transformace (viz. 8.2).

Kompletní sada analyzovaných snímků SEM je na obr. 8.3 a 8.3. Na těchto obrázcích jsou ukázány snímky, které byly filtrovány pouze použitím čtvercového mediánového filtru ($4\,\text{nm}^2$) pro účely zobrazení a tisku.

Ze snímků SEM byly stanoveny dva parametry, a to střední průměr zrn $2r_{SEM}$ a střední vzdálenost k nejbližšímu sousednímu zrnu d_{SEM}. Protože filtrování – odstraňování složek Fourierova obrazu – může do značné míry ovlivnit vyhodnocované parametry, byla provedena filtrace s různými nastaveními vždy alespoň na deseti vzorcích a nalezené parametry byly poté porovnány. S ohledem na tato porovnání je odhadovaná chyba obou výše zmíněných parametrů $\epsilon^r_{SEM} \approx \epsilon^d_{SEM} \approx \pm 1\,\text{nm}$. Vyhodnocení a filtrování probíhalo v programu GWYDDION.

Při záznamu snímků ze SEM na obr. 8.3 a 8.4 bylo použito stejné zvětšení, proud i primární energie elektronů. Při daných parametrech je průměr svazku deklarovaný výrobcem přibližně 2,3 nm. Protože nelze s jistotou pouze pomocí SEM určit tvar pozorovaných zrn (sloupečky, homole, ...) musíme předpokládat, že v důsledku instrumentálního rozšíření obrazu mohl být parametr $2r_{SEM}$



(a) SEM (b) AFM

Obr. 8.2: Snímek z SEM a topografický záznam AFM vzorku $T_C = 40\,\text{nm}$ a $T_{CeO_2} = 5\,\text{nm}$. Originální data SEM ze vzorků s malou tloušťkou oxidu ceru nebylo možné bez filtrace analyzovat.

nadhodnocen až přibližně o dva nanometry.

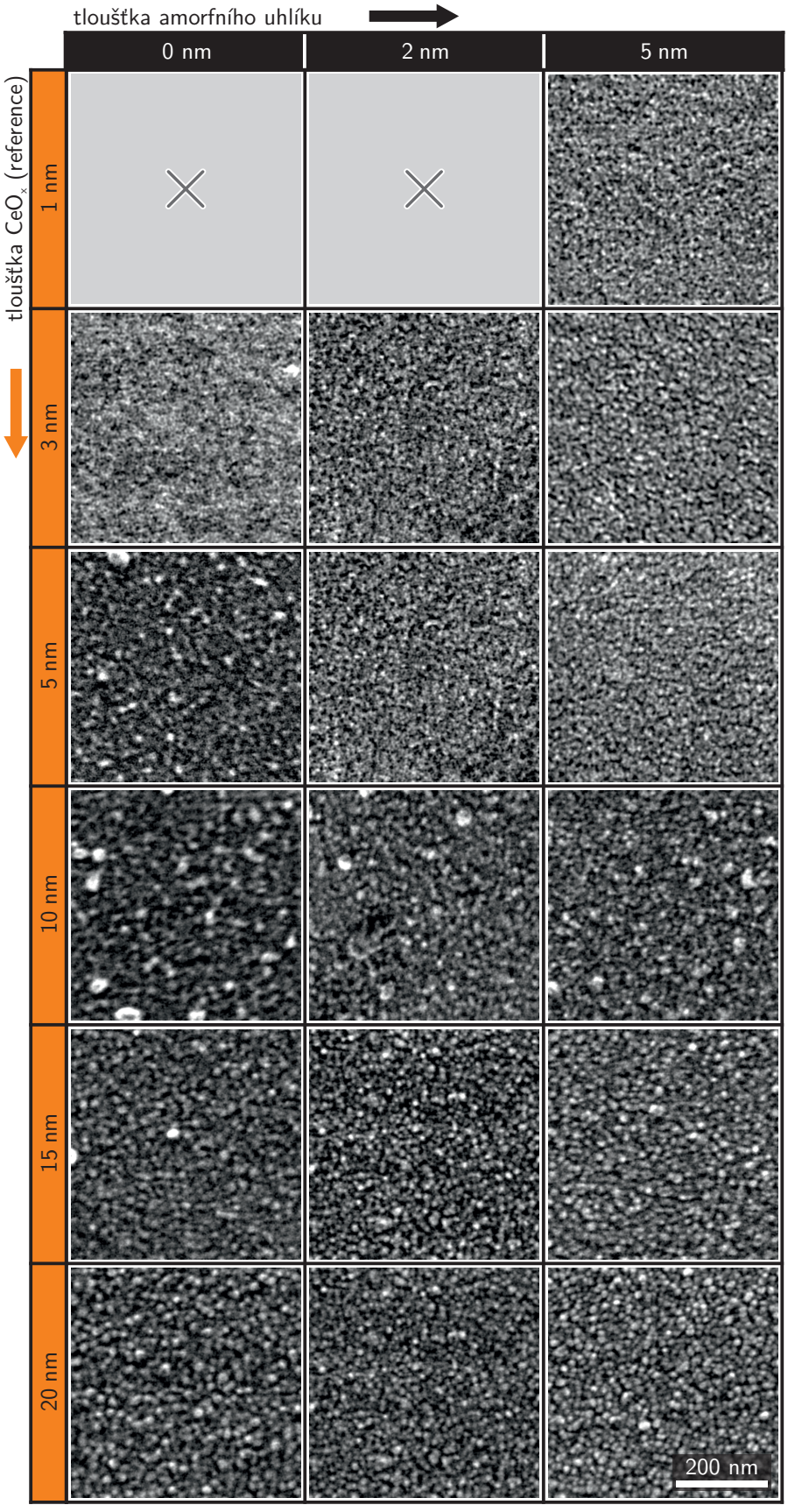
U snímků AFM (8.1(b) a 8.2(b)) je vidět ovlivnění obrazu tvarem hrotu. Ten i při použití hrotů typu DLC[2] značně ovlivňuje šířku pozorovaných objektů, neboť tyto mají rozměry okolo 10 nm. Proto byly snímky AFM použity pouze pro vyhodnocení střední vzdálenosti nejbližšího souseda (d_{AFM}). Odchylka tohoto parametru je s ohledem na rozlišení načítaných snímků ($1\,\text{m}/1\,\text{px}$) odhadnuta na $\epsilon^d_{\text{AFM}} \approx \pm 1\,\text{nm}$.

8.4 Model struktur pro simulaci dat získaných metodou GISAXS

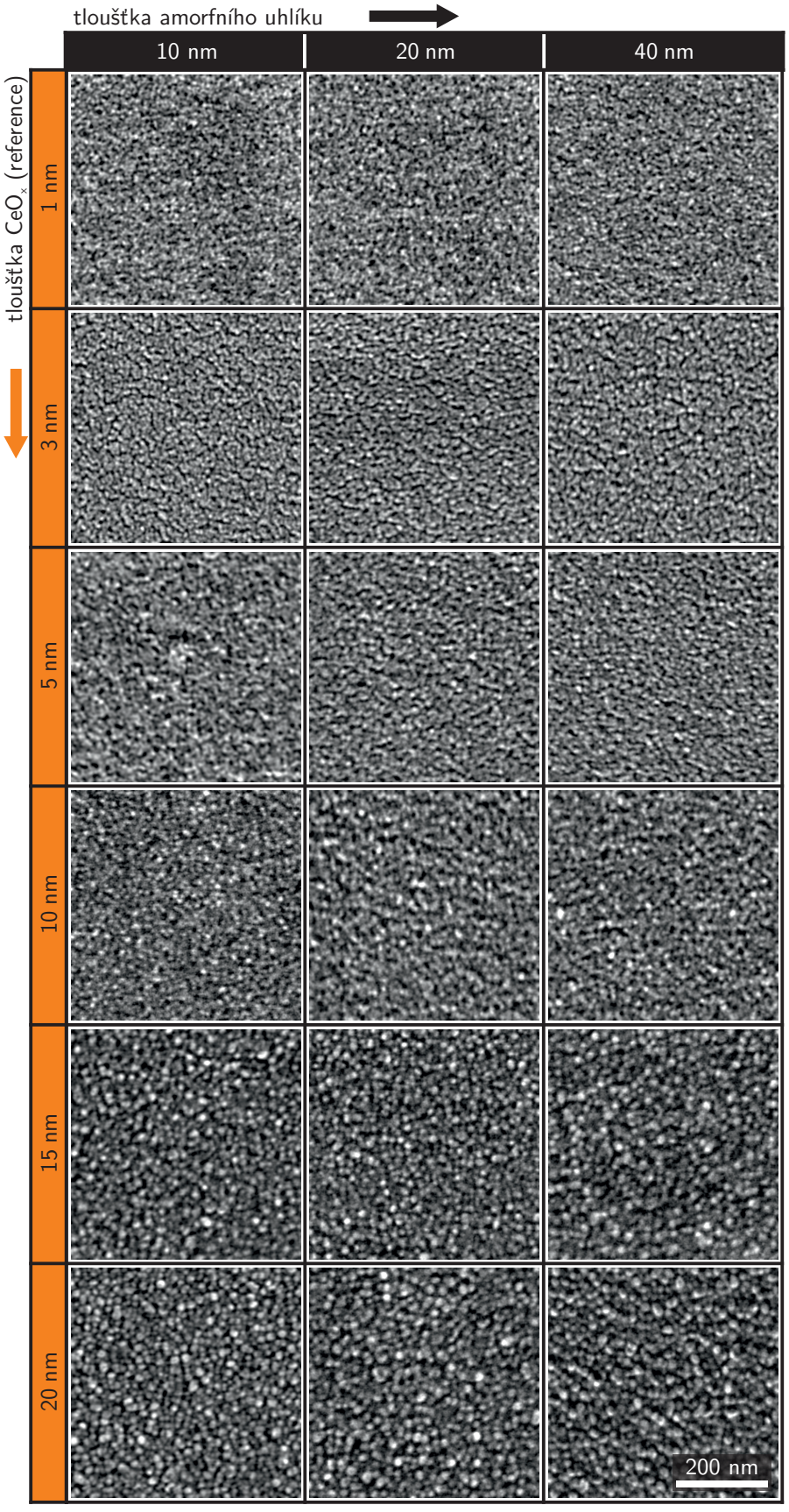
Na základě provedených systematických studií v SEM a AFM prezentovaných v předchozí kapitole lze předpokládat, že uhlíkový substrát mimo zrna, která jsou pozorovatelná v SEM, je během depozice CeO_2 odreagován/odleptán. Proto byl sestaven model pozorovaných struktur ve tvaru izolovaných sloupků. Detailní odvození modelu je v publikaci [117], kapitola III. Z matematického pohledu byl jednodimenzionální model vyjádřen pomocí sloupků proměnlivé šířky (střední hodnota L_P) střídajících se s mezerami proměnné šířky (L_G), viz obr. 8.5. Sloupky jsou tvořeny dvěma vrstvami (uhlík a oxid ceru). Takovýto model je označován jako „dvouvrstvé cimbuří“ (*two-level castellation model*) [126]. Další parametry, které do modelu vstupují, jsou efektivní hodnota hrubosti (*RMS – root mean square*) povrchu a zároveň rozhraní[3] σ, tloušťky vrstev T_{C,CeO_2}, řád Gamma distribuce velikosti ostrůvků m_L a korelační délky $\xi_{\perp,\parallel}$. Parametr $\xi_\perp$ je úměrný korelaci zvlnění horního rozhraní (povrchu) s rozhraním mezi vrstvami. Oproti tomu $\xi_\parallel$ je mírou laterální korelace šířky sloupků a mezer.

[2] deklarovaný poloměr 1 nm, ale po krátkém použití i několikanásobně horší

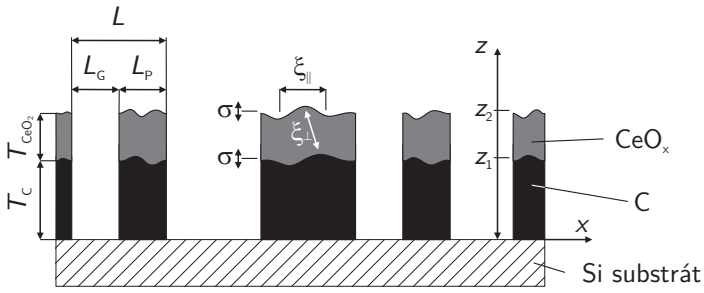
[3] předpoklad shodných hodnot pro povrch oxidu ceru i uhlíku je následně potvrzen naměřenými daty



Obr. 8.3: Snímky ze SEM sérií vzorků analyzovaných metodou GISAXS. Tloušťky a-C a referenční CeO_2 vrstvy jsou vyznačeny v záhlaví tabulky.



Obr. 8.4: Snímky ze SEM sérií vzorků analyzovaných metodou GISAXS (pokračování). Tloušťky a-C a referenční CeO_2 vrstvy jsou vyznačeny v záhlaví tabulky.



Obr. 8.5: Schéma modelu „cimbuří“ pro vzorky s prášeným a-C a CeO_2. Model předpokládá náhodný výskyt sloupečků (o střední šířce L_P) s náhodnými mezerami (o střední velikosti L_G) s Gamma distribucí. Model pro fitování dat z GISAXS poskytuje i informaci o hrubosti povrchu (parametr RMS) a o vertikálních a planárních korelačních délkách $\xi_\perp, \xi_\parallel$.

Pomocí uvedeného modelu je možné popsat intenzitu rozptýleného záření při experimentech GISAXS.

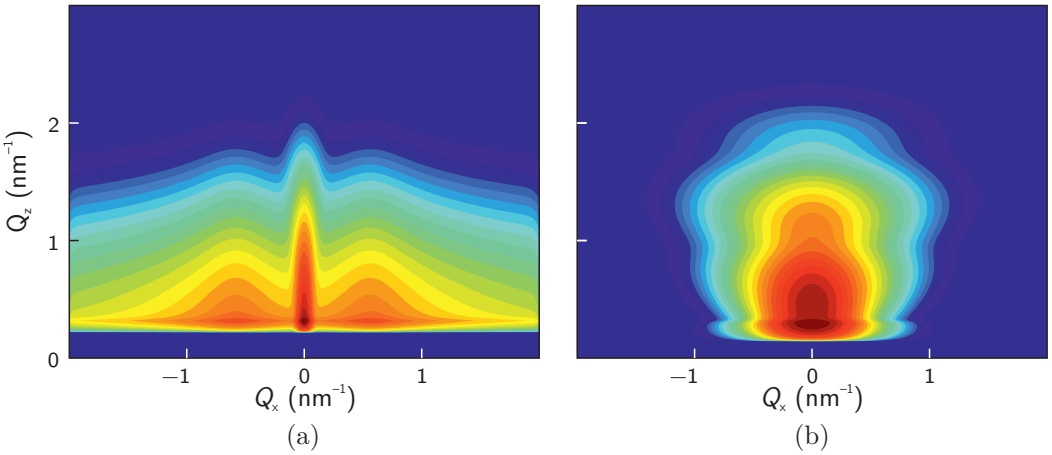
Analytický vzorec pro intenzitu rozptýleného záření I pod rozptylovým úhlem $\boldsymbol{Q} = (Q_\mathrm{x},Q_\mathrm{z}) = \boldsymbol{K}_\mathrm{f} - \boldsymbol{K}_\mathrm{i}$, za použití Bornovy aproximace s porušenými vlnami (DWBA), kdy jsou sloupky a mezery v poloze efektivního středu [127] a tedy lze použít komplexní vektor rozptylu $\boldsymbol{q} = (Q_\mathrm{x},q_\mathrm{z})$, je:

$$\begin{aligned} I(\boldsymbol{Q}) =& A\,\frac{S|t_i t_f|^2}{|q_\mathrm{z}|^2}\Phi(q_\mathrm{z})\left[G(Q_\mathrm{x})+\right. \\ &\left.+\frac{1}{2\pi}\int \mathrm{d}\kappa G(\kappa)\Psi(Q_\mathrm{x}-\kappa,q_\mathrm{z}) + \Theta_\mathrm{P}^2\Psi(\boldsymbol{q})\right] + \\ &+ f(Q_\mathrm{z})\delta(Q_\mathrm{x}), \end{aligned} \tag{8.1}$$

kde

- A je intenzita primárního záření,
- S je plocha osvíceného vzorku,
- $t_{\mathrm{i,f}}$ jsou Fresnelovy transmisní koeficienty, závislé na tloušťkách $T_{\mathrm{C,CeO_2}}$,
- κ je integrační proměnná,
- $f(Q_\mathrm{z})\delta(Q_\mathrm{x})$ je člen odpovídající spekulárnímu odrazu, který je při měření odstíněn a tedy je v modelu zanedbán,
- Θ_P je relativní pokrytí (čili $\Theta_\mathrm{P} = L_\mathrm{P}/(L_\mathrm{P} + L_\mathrm{G})$),
- funkce G v sobě nese informaci o vzdálenostech L_P a L_G a statistickém rozdělení šířek sloupků a
- funkce Φ a Ψ jsou závislé na parametrech $\xi_\perp$, $\xi_\parallel$ a σ.

Byť je model odvozen pro sloupečkovitou strukturu, je možné ho použít i pro souvislé (dvoj)vrstvy. Snímky SEM naznačují, že jde buď o vrstvy s menším



Obr. 8.6: Ukázka simulace záznamu z GISAXS (a) struktury typu „dvouvrstvé cimbuří“ a (b) spojité dvojvrstvy. Jednotlivé části obrazců jsou popsány v textu.

množstvím oxidu ceru na povrchu, nebo s větší tloušťkou uhlíku. V případě souvislé vrstvy je parametr $L_G = 0$ a tedy $\Theta_P = 1$. Pro intenzitu rozptýleného záření se tedy vztah 8.1 redukuje na

$$I(Q) \sim \Phi(q_z)\Psi(\boldsymbol{q}). \tag{8.2}$$

8.4.1 Určení parametrů z modelu

Vzorové vyhodnocení modelu ilustruje obr. 8.6. V případě 8.6(a) jde o simulaci vzorku s kvaziperiodickými sloupky, na které dopadá záření pod úhlem $\alpha_i = 0{,}3°$. Spekulární svazek jako maximum 0. řádu je obklopen viditelným maximem 1. řádu, pro jehož pozici přibližně platí $Q_x \approx 2\pi/(L_P + L_G)$. Jeho šířka je nepřímo úměrná odchylkám *RMS* šířky sloupků a mezer $\sigma^{rms}_{P,G}$. Výška maxima je pak úměrná hrubosti *RMS* povrchu σ.

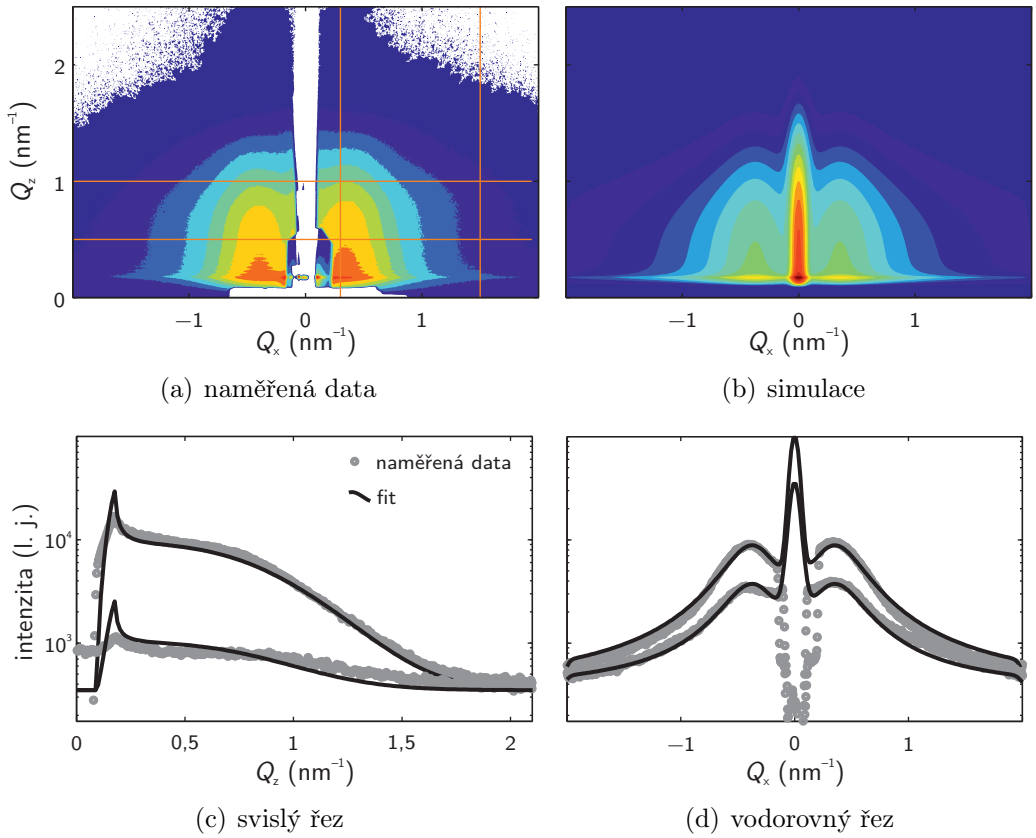
Na obr. 8.6(b) je simulovaný obrazec pro spojitou dvojvrstvu. Nejsou viditelná žádná maxima vyšších řádů, zato lze identifikovat ovál s delší osou rovnoběžnou s osou Q_x a na pozici $Q_z \approx 2\pi/T_{CeO_2}$. Výška tohoto útvaru na obrazci přibližně vypovídá o vertikální korelační délce: $\Delta Q_z \approx 2\pi/\xi_\perp$. Šířka útvaru je nepřímo úměrná laterální korelační délce $\xi_\parallel$.

Úzký podlouhlý element rovnoběžný s osou Q_x na obou simulacích ukázaných na obr. 8.6 je způsoben maximem Fresnelova transmisního koeficientu t_f. V případě struktur ve tvaru cimbuří lze ve výsledku určit relativní šířku sloupečků vůči mezerám: $p = L_P/(L_P + L_G)$.

Je tedy vidět, že lze z obrazců určit všechny výše zmiňované parametry, tedy $L_{P,G}$, $\xi_{\perp,\parallel}$ a σ. Nelze však zjistit kompletní sadu parametrů pro každý vzorek. U souvislejších vrstev bylo možné určit parametry $\xi_\perp$ a σ, pro vzorky s izolovanými zrny zase šířky L_P a L_G a hrubost σ.

8.4.2 Diskuze použití 1D modelu

Z měření vzorků metodou GISAXS i z pozorování v SEM je zřejmé, že připravené dvojvrstvy CeO_x/a-C jsou izotropické. To ospravedlňuje použití 1D modelu pro



(a) naměřená data (b) simulace

(c) svislý řez (d) vodorovný řez

Obr. 8.7: Naměřená data a fity pomocí modelu „cimbuří“ pro vzorek $T_{CeO_2} = 3\,\text{nm}$, $T_C = 40\,\text{nm}$. Místa řezů jsou vyznačena čarami v obrázku (a).

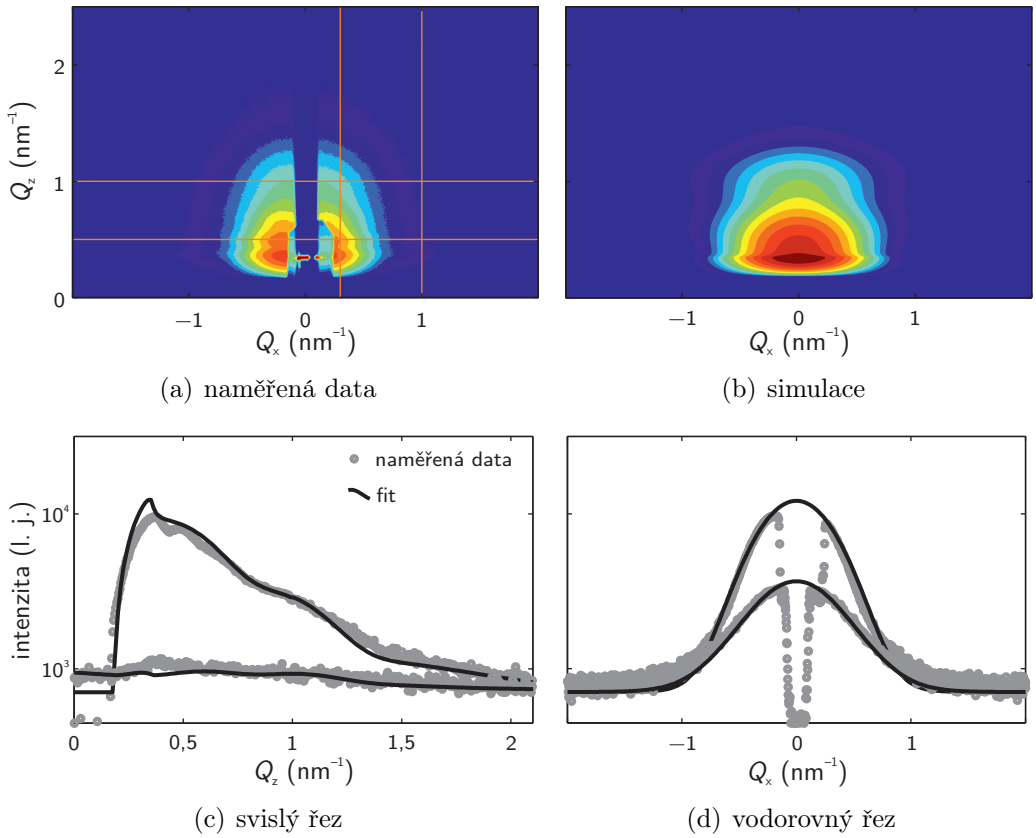
simulování difrakce 2D sítě připravených zrn. Toto zjednodušení je ospravedlnitelné při analýze maxim pouze prvního řádu, a to pro dané vzorky platí.

8.5 Výsledky a diskuze

Naměřená data GISAXS byla fitována na základě navrženého jednodimenzionálního modelu připravených struktur CeO_x/a-C pro všechny vzorky. Jak bylo uvedeno výše, byly určeny sady parametrů pro jednotlivé vzorky v závislosti na jejich charakteru (sloupky/dvojvrstva). Příklad fitovaných dat pro vzorky s izolovanými zrny/sloupky je na obr. 8.7. Obdobný příklad pro kompaktní dvojvrstvu je na obr. 8.8. Pro určování parametrů $L_{P,G}$ bylo uvažováno Gamma rozdělení šířek řádu $mL = 3$.

Porovnání získaných parametrů o střední vzdálenosti nejbližšího souseda různými metodami je uvedeno v tabulce 8.1. Chyba určení parametru L pomocí fitu záznamu GISAXS je $\pm 0{,}3\,\text{nm}$. Odchylka vyhodnocení stejného parametru z mikroskopií je $\pm 1\,\text{nm}$, jak je diskutováno výše. Pro většinu vzorků se určené hodnoty v rámci intervalů nejistoty shodují. Pouze pro vzorky s nejmenším množstvím materiálu udává SEM vyšší hodnoty. To je způsobeno pravděpodobně tím, že na SEM nejsou malá zrna mezi většími vidět z důvodu nedostatečného kontrastu, zatímco AFM a GISAXS takové struktury ještě zachytí.

V tabulce 8.2 jsou uvedeny parametry L_P a $2r_{SEM}$. Určené hodnoty se zjevně



(a) naměřená data (b) simulace

(c) svislý řez (d) vodorovný řez

Obr. 8.8: Naměřená data a fity pomocí modelu „cimbuří“ pro vzorek $T_{CeO_2} = 15\,\text{nm}$, $T_C = 40\,\text{nm}$. Místa řezů jsou vyznačena čarami v obrázku (a).

liší. Původ tohoto nepoměru ozřejmuje obr. 8.9. Dle pozorování v SEM, ale i TEM je zřejmé, že tvar zrn je ve skutečnosti podobný spíše homolím než svislým sloupkům, které jsou uvažovány v modelu pro simulaci dat získaných metodou GISAXS. Šířka zrn $2r_{SEM}$ je u snímků SEM spíše vyhodnocována blízko substrátu, tj. poblíž široké základny. Navíc pokud uvažujeme rozšíření velikosti zrn v důsledku konečného rozměru svazku (δ_{SEM}), který byl při měření v průměru přibližně 2 nm, dostáváme se k poměru blízkému dvěma, jenž je zřejmý i z obr. 8.5. Tedy pro všechny vzorky platí: $2L_p + \delta_{SEM} \approx 2r_{SEM}$.

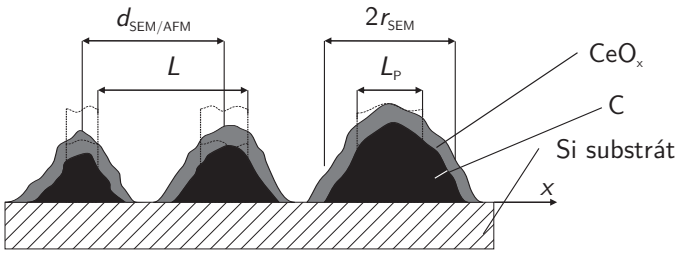
V tabulce 8.3 jsou zobrazeny parametry σ, $\xi_\perp$ a $\xi_\parallel$ získané z fitování modelu typu „cimbuří“.

T_{CeO_2} (nm)	T_C (nm)				
	2	5	10	20	40
1	×	×	×	×	10,0|13,0| –
3	13,5|18,6|14,9	14,2|23,2| 4,7	14,3|12,3|18,0	15,1|15,0|15,0	15,2|14,0|16,8
5	– |22,8|15,2	15,4|13,4|17,3	16,2|10,2|17,8	16,4|15,9|17,4	16,3|15,6|16,9

Tab. 8.1: Porovnání parametrů odpovídajících střední vzdálenosti nejbližšího souseda získaných z modelu „cimbuří“, z SEM a z AFM: $\boxed{L|d_{SEM}|d_{AFM}}$. Pro některé vzorky nebylo z důvodu slabého signálu možné některé parametry určit(×).

T_{CeO_2}	T_C (nm)				
(nm)	2	5	10	20	40
1	×	×	×	×	4,0 | 9,1
3	3,8 |17,0	4,5 |14,6	4,4 |12,8	4,5 |11,6	4,4 |10,2
5	– |17,4	6,5 |14,3	7,0 |14,6	7,4 |14,4	6,7 |13,6

Tab. 8.2: Porovnání parametrů $\boxed{L_P \parallel 2r_{SEM}}$, které popisují šířku sloupků získaných ze simulací dat GISAXS pomocí jednodimenzionálního strukturního modelu a z analýzy SEM snímků.



Obr. 8.9: Porovnání modelu „cimbuří“ (přerušovaná čára) s reálnějším vzhledem útvarům „homolí“ (plné barvy) načrtnutých na základě pozorování v TEM a SEM pro použité tloušťky deponovaných materiálů. Kontrast snímku v SEM vychází pak tak, že je $2r_{SEM}$ vyhodnoceno větší, než je uvažovaná šířka sloupečku v modelu.

T_{CeO_2}	T_C (nm)				
(nm)	2	5	10	20	40
1	×	×	×	×	0,6 | – | –
3	1,0 | – | –	1,0 | – | –	1,1 | – | –	1,1 | – | –	1,0 | – | –
5	1,2 | 4,5 | 8	1,2 | – | –	1,2 | – | –	1,2 | – | –	1,3 | – | –
10	1,3 | 4,7 | 10	1,2 | 5,5 | 11	1,3 | 5,1 | 11	1,2 | 5,2 | 9	1,2 | 5,3 | 9
15	1,3 | 6,5 | 10	1,4 | 6,5 | 11	1,4 | 6,4 | 11	1,4 | 6,5 | 10	1,3 | 6,3 | 9
20	1,4 | 7,1 | 12	1,4 | 7,5 | 12	1,5 | 6,9 | 10	1,4 | 7,2 | 12	1,5 | 7,5 | 10

Tab. 8.3: Porovnání parametrů hrubosti *RMS* a korelačních délek: $\boxed{\sigma \ |\xi_\perp \ |\xi_\parallel}$. Odchylky jednotlivých parametrů jsou: $\epsilon^\sigma = \pm 0{,}2\,\mathrm{nm}$, $\epsilon^{\xi_\perp} = \pm 0{,}3\,\mathrm{nm}$ a $\epsilon^{\xi_\parallel} = \pm 1\,\mathrm{nm}$.

Z hodnot v tabulce 8.3 můžeme dojít k několika poznatkům:

- Oddělená zrna tvořená základem z a-C a čepičkou z CeO_x vznikla pouze pro vrstvy s malým množstvím deponovaného oxidu ceru. Pro vrstvy $T_{CeO_2} > 5\,\mathrm{nm}$ se pak jedná o spojité dvojvrstvy.
- Vzdálenost k nejbližšímu sousedovi či analogická hodnota L se s rostoucími tloušťkami uhlíku a oxidu zvyšuje.
- Relativní šířka zrn ($p = L_\mathrm{P}/(L_\mathrm{P}+L_\mathrm{G})$) se s rostoucí tloušťkou oxidu zvyšuje.
- *RMS* hrubost se σ s narůstající tloušťkou deponovaného CeO_2 zvyšuje.
- Pro kompaktní dvojvrstvy se laterální korelační délka $\xi_\parallel$ zvyšuje s rostoucí tloušťkou deponovaného CeO_2. Oproti tomu vertikální korelace $\xi_\perp$ se výrazně nemění.

8.6 Závěr

Měření na rozsáhlé matrici vzorků potvrdila, že při určitých depozičních parametrech lze dosáhnout izolovaných struktur – zrn, která jsou tvořena uhlíkovým základem a pokryta oxidem ceru. Detailně analyzované SEM snímky a kvantitativní parametry z nich byly korelovány se simulacemi dat získaných pomocí metody GISAXS. I když tato metoda přesně nepopisuje reálný tvar struktur, dá se s její pomocí získat informace o jejich rozměru s příslušnou korekcí diskutovanou výše. Výhodou prezentovaného modelu je i to, že dobře popisuje situaci, kdy se jednotlivá zrna nevytvoří odděleně, ale pozorujeme kompaktní dvojvrstvu. Parametry vystupující z metody dokážou tento rozdíl snadno určit, i když mikroskopické metody pro nedostatek kontrastu (SEM) či rozlišení (AFM) dávají nespolehlivé výsledky.

Závěrem lze říci, že metoda GISAXS se osvědčila pro kvantitativní charakterizaci nanostrukturovaných dvojvrstev a-C a CeO_2 a mohla by se tak stát vítanou pomocí při optimalizaci přípravných procedur tohoto materiálu pro další výzkum (katalýza, senzorika). Umožnila by tak rychleji zjišťovat vliv různých parametrů na přípravu, na rozdíl od názorné, ale zdlouhavé studie TEM.

9. Senzorická odezva vrstev oxidu ceru

Oxid ceru je jako senzor plynů zkoumán spíše okrajově. Některé práce jsou citovány v kapitole 1.3.5 na str. 16. V této kapitole popisujeme měření senzorické odezvy vrstev CeO_2 a dvojvrstvy CeO_x/a-C. Jedná se demonstraci možností tohoto systému z pohledu senzorických měření na postavené aparatuře. První dosud nepublikované výsledky zobrazují odezvu vrstvy CeO_2 na expozici kyslíkem a dvojvrstvy CeO_x/a-C na vodík.

9.1 Příprava vzorků a měření

CeO_2 vrstva byla připravena na křemenný substrát o tloušťce 80 nm (50 W, 0,4 Pa Ar, 1,4 nm/min). Následně byla žíhána v peci na 600 °C po dobu 4 hodin. Měření elektrického odporu probíhalo mezi dvěma hroty vzdálenými 2 mm a kontaktovanými stříbrnou pastou. Jako reakční plyn byl vpouštěn kyslík nesený čistým dusíkem v koncentracích 1 000 – 8 000 ppm. Operační teplota byla 300 °C, použité napětí 5 V.

CeO_x/a-C dvojvrstvy sestávaly z 30 nm a-C vrstvy pokryté ekvivalentem 20 nm CeO_2 (22 W, O_2:Ar 0,25 %, 0,4 Pa). Pro tyto vrstvy byla měřena reakce na expozici vodíkem v koncentracích 1 000 – 10 000 ppm. Nosným plynem byl umělý vzduch, resp. čistý dusík. Operační teplota byla ustálena na 300 °C. Přiložené napětí mezi dva hroty ve vzdálenosti 2 mm kontaktované stříbrnou pastou bylo 2,4 V pro umělý vzduch, resp. 0,9 V pro dusík.

Proud plynu komorou byl pro všechna měření 120 sccm.

9.2 Výsledky

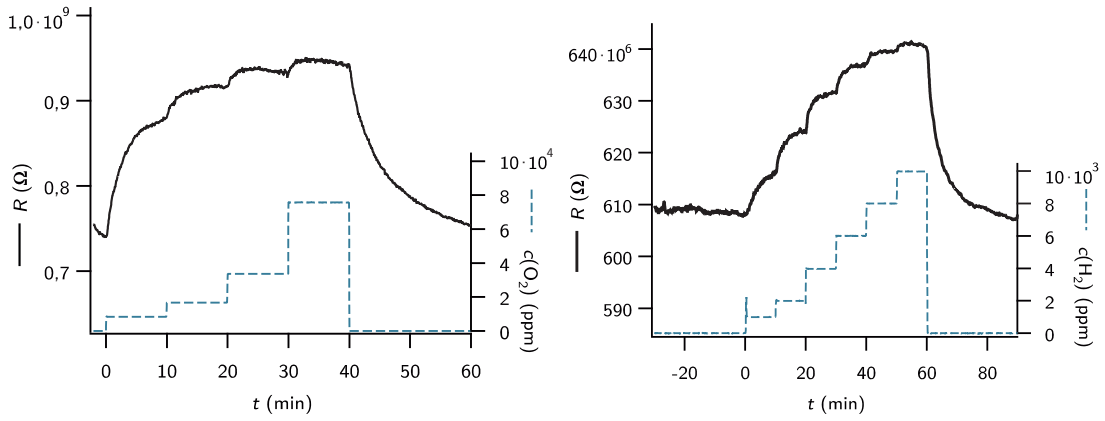
9.2.1 CeO_2, detekce O_2

80 nm tlustá vrstva reagovala na koncentrace kyslíku dle předpokladu zvýšením elektrického odporu. Stabilizace odporu po zahřátí na pracovní teplotu a expozici čistým dusíkem probíhala cca 4 hodiny. Na obr. 9.1(a) je zobrazen průběh měření při postupné expozici 10 000 až 80 000 ppm. Na obr. 9.1(b) je pak měření pro 1 000 až 10 000 ppm. Toto měření probíhalo na ne zcela stabilním vzorku, proto se absolutní hodnota odporu liší od finální, která se pohybovala okolo 730 MΩ.

Citlivost byla určena z exponenciálního fitu měřené odezvy pro expozici 10 000 ppm a její hodnota je 21 %. Pomocí exponenciální fitu byly určeny i reakční doby vrstvy na 10 000 ppm a čas zotavení. Zjištěné fitované hodnoty shrnuje tabulka 9.1.

9.2.2 CeO_x/a-C, detekce H_2

Pro měření odezvy na expozici vodíkem byla připravena další vrstva oxidu ceru. Její snímek je na obr. 9.2. Tentokrát byla použita tlustší vrstva CeO_2. Bohužel tak nebyla vytvořena izolovaná zrna. Vrstva vykazuje pouze mírně zrnitou strukturu,

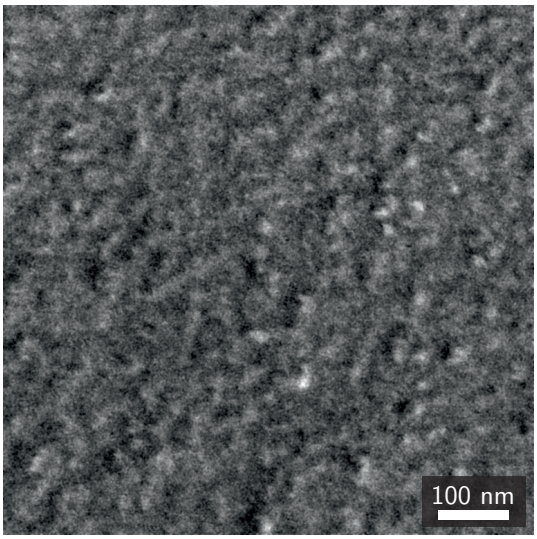


(a) (b)

Obr. 9.1: Odezva senzoru CeO_2/quartz na expozici kyslíkem v nosném dusíku. Závislost v (a) zobrazuje vývoj elektrického odporu v závislosti na expozici od 1 do %. Křivka (b), která zobrazuje závislost od 0,1 do 1 %, byla korigována o lineární drift celkového odporu v důsledku nestability do o $-1\,\mathrm{M\Omega/min}$.

Odezva (0 – 10 000) ppm			
$R_{1\%}$	=	$8{,}9 \cdot 10^8\,\Omega$	
A	=	$-1{,}0 \cdot 10^8\,\Omega$	
τ	=	2,9	min
$\tau_{90\%}$	=	6,6	min
Zotavení (10 000 – 0) ppm			
R_0	=	$7{,}3 \cdot 10^8\,\Omega$	
A	=	$1{,}8 \cdot 10^8\,\Omega$	
τ	=	5,9	min
$\tau_{90\%}$	=	14,0	min
Citlivost 10 000 ppm			
$S_{1\%}$	=	21	%

Tab. 9.1: Výsledky analýzy odezvy vrstvy CeO_2/quartz na expozici kyslíkem v čistém dusíku. Fitovaná funkce: $R = R_{0|1\%} + A \cdot \mathrm{e}^{-t/\tau}$. $\tau_{90\%}$ značí dobu, za kterou dosáhne hodnota odporu 90% změny vzhledem k saturační hodnotě. Přepočet: $\tau_{90\%} = -\tau \cdot \ln 0{,}1$.



Obr. 9.2: Snímek ze SEM povrchu vzorku CeO_2/quartz.

Odezva (0 – 10 000) ppm			
$R_{1\%}$	=	$4{,}1 \cdot 10^5\,\Omega$	
A_1	=	$1{,}6 \cdot 10^6\,\Omega$	
τ_1	=	1,0	min
A_2	=	$5{,}1 \cdot 10^5\,\Omega$	
τ_2	=	1,6	min
τ	=	1,2	min
$\tau_{90\%}$	=	2,7	min
Zotavení (10 000 – 0) ppm			
R_0	=	$3{,}0 \cdot 10^6\,\Omega$	
A_1	=	$-6{,}8 \cdot 10^5\,\Omega$	
τ_1	=	3,7	min
A_2	=	$-2{,}0 \cdot 10^6\,\Omega$	
τ_2	=	23,4	min
τ	=	12,0	min
$\tau_{90\%}$	=	27,6	min
Citlivost 10 000 ppm			
$S_{1\%}$	=	86	%

(a) H_2 v N_2

Odezva (0 – 10 000) ppm			
$R_{1\%}$	=	$9{,}9 \cdot 10^6\,\Omega$	
A_1	=	$1{,}0 \cdot 10^7\,\Omega$	
τ_1	=	0,4	min
A_2	=	$7{,}7 \cdot 10^6\,\Omega$	
τ_2	=	1,2	min
τ	=	0,8	min
$\tau_{90\%}$	=	1,9	min
Zotavení (10 000 – 0) ppm			
R_0	=	$2{,}5 \cdot 10^7\,\Omega$	
A_1	=	$-4{,}3 \cdot 10^6\,\Omega$	
τ_1	=	0,4	min
A_2	=	$-1{,}1 \cdot 10^7\,\Omega$	
τ_2	=	4,1	min
τ	=	3,2	min
$\tau_{90\%}$	=	7,4	min
Citlivost 10 000 ppm			
$S_{1\%}$	=	61	%

(b) H_2 v syntetickém vzduchu

Tab. 9.2: Parametry fitu reakce a zotavení vzorku CeO_x/a-C. Fitovaná funkce pro určení saturačních hodnot: $R = R_{0|1\%} + A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2}$. Pro určení τ a $\tau_{90\%}$: $R = R'_{0|1\%} + A \cdot e^{-t/\tau}$.

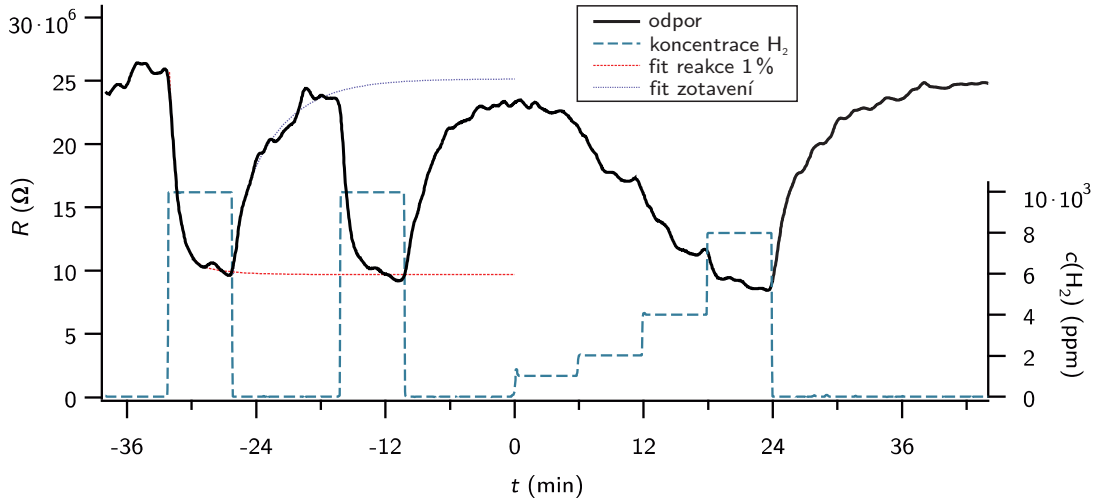
která je stěží způsobena podložním a-C (30 nm). I přesto byly však naměřeny zajímavé odezvy.

Během prvotního ohřevu za přítomnosti umělého vzduchu byl měřen odpor vrstvy. Měření potvrdilo spekulaci o tom, že při teplotě okolo 200 °C dochází ke shoření podložního uhlíku. Odpor vrstvy se v tu chvíli rapidně zvýší. Poté se již s rostoucí teplotou odpor snižuje tak, jak je možné očekávat pro polovodič. Celková stabilizace systému je však časově mnohem náročnější než u vrstev bez a-C vrstvy. Teprve po 6 hodinách expozice došlo ke stabilizaci vrstvy.

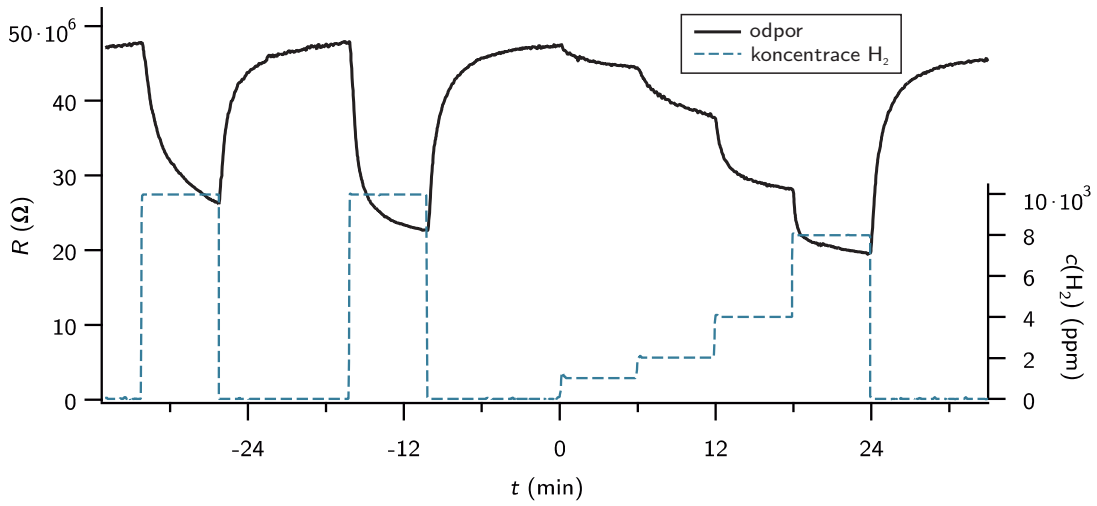
Vzorek prošel rutinou expozice vodíkem v dávkách od 1 000 do 10 000 ppm. Obr. 9.3 zobrazuje závislost měřeného elektrického odporu na expozicích vodíkem, který byl unášen čistým dusíkem. V grafu jsou zobrazeny fitované funkce pro reakční křivku a křivku zotavení (dvojitá exponenciála, dle [78]). Z těchto fitů byla určena hodnota rovnovážného odporu: 3 MΩ a citlivost pro 10 000 ppm $S_{1\%} = 86\,\%$. Reakční doba pro stejnou expozici (90 % saturační hodnoty) je 2,7 minuty, zatímco zotavení trvá 28 minut. Parametry fitovaných funkcí jsou uvedeny v tabulce 9.2(a).

Pro odhad reakčního mechanismu detekce H_2 na oxidu ceru byla změřena i reakce na vodík v syntetickém vzduchu, obr. 9.4. Na syntetickém vzduchu hodnota odporu vzrostla až k 25 $M\Omega$. Citlivost při 10 000 ppm se snížila na $S_{1\%} = 61\,\%$. Reakční doba se však snížila pod dvě minuty. Parametry fitovaných funkcí jsou uvedeny v tabulce 9.2(b).

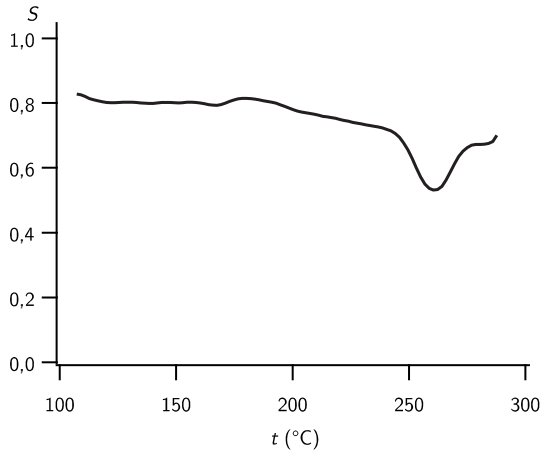
Záznam citlivostní křivky zkoumané vrstvy je na obr. 9.5.



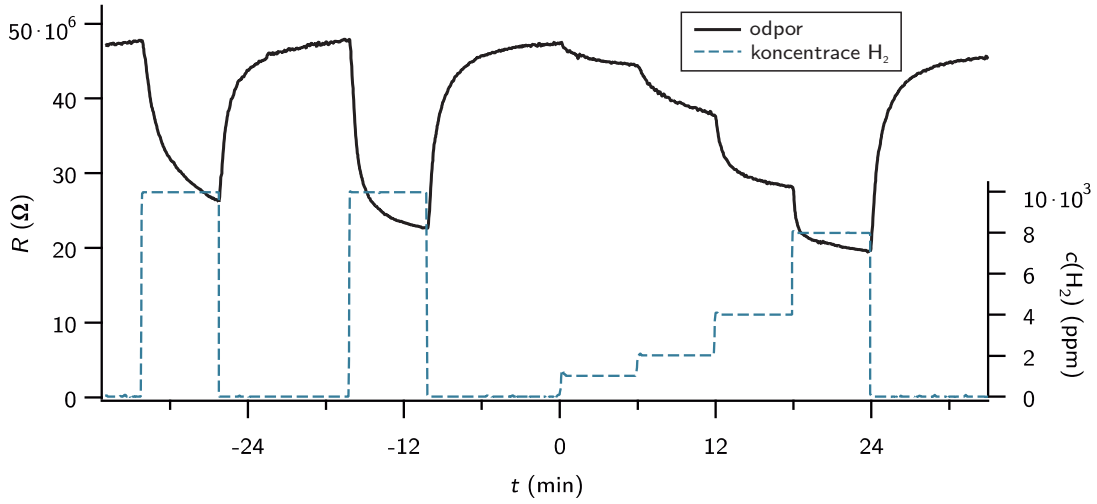
Obr. 9.3: Záznam odezvy elektrického odporu vzorku CeO_x/a-C na postupné expozice H_2 neseném v dusíku. V grafu jsou vyznačeny fity reakce na 10 000 ppm a zotavení. Parametry jsou uvedeny v tabulce 9.2(b). Pracovní teplota: 300 °C.



Obr. 9.4: Záznam odezvy elektrického odporu vzorku CeO_x/a-C na postupné expozice H_2 neseném v syntetickém vzduchu. V grafu jsou vyznačeny fity reakce na 10 000 ppm a zotavení. Parametry jsou uvedeny v tabulce 9.2(a). Pracovní teplota: 300 °C.



Obr. 9.5: Citlivost vzorku CeO_x/a-C/quartz na 10 000 ppm H_2 v umělém vzduchu v závislosti na teplotě.



Obr. 9.6: Záznam odezvy elektrického odporu vzorku CeO_x/SnO_2 na postupné expozice H_2 neseného v syntetickém vzduchu. Pracovní teplota: 300 °C.

9.3 Diskuze

Detekce kyslíku je u ceroxidu doložena [93, 94]. Pracovní teploty senzorů založených na oxidu ceru bývají mnohem vyšší než použitých 300 °C. S ohledem na toto jsou nalezené reakční doby přiměřené. Porovnání výsledků citlivosti se v tomto oboru koncentrací nepodařilo dohledat ani pro detekci kyslíku, ani vodíku. Detekce koncentrace 1 000 ppm s citlivostí pouze okolo jednoho procenta je však výsledek zajímavý spíše z pohledu možností použité aparatury, protože bylo možné spolehlivě detekovat tak malou změnu proudu.

Analýza naměřených dat i doplňkových snímků ze SEM vrstev před a po reakci[1] ukazuje, že poměry tlouštěk materiálů u dvojvrstvy CeO_x/a-C byly zvoleny takovým způsobem, že vliv uhlíku na případné zhrubnutí oxidu ceru je zanedbatelný, jak ukázala další měření SEM před reakcí i po ní (nezobrazený). Můžeme tak předpokládat, že měřené odezvy byly odezvy samotné vrstvy CeO_2. To podporuje i měření z obr. 9.6, kdy byla měřena stejně tlustá vrstva oxidu ceru deponovaná na oxidu cínu (čili systém CeO_2/SnO_2/quartz). Výsledek je téměř totožný s měřením systému CeO_x/a-C/quartz, čili naměřené hodnoty vypovídají čistě o reakci oxidu ceru. Oxid cínu ani amorfní uhlík nemají na vodivost vliv.

Z porovnávání parametrů v tabulce 9.2 je zajímavé, že i když se vodivost vrstvy změní se změnou média desetkrát, citlivost se změní pouze o čtvrtinu. To předznamenává, že se na změně vodivosti vrstvy při adsorpci vodíku bude podílet více reakcí. Při reakci vodíku neseném v dusíku ovlivňuje vodivost přímo chemisorpce vodíku. Při použití syntetického vzduchu hraje ale pravděpodobně větší roli reakce vodíku s preadsorbovaným kyslíkem. Kompletní mechanizmus reakce je však z pouhého měření senzorické odezvy nerekonstruovatelný a další analýza by tak byla pouhou spekulací.

Graf 9.5 přinesl překvapivý výsledek vyšší citlivosti při menších pracovních teplotách. CeO_2 senzory v literatuře jsou operovány při teplotách vyšších, byť ne pro detekci vodíku. Při použití pracovní teploty nižší než 300 °C by však pozoro-

[1] Pro nízkou kvalitu z důvodu pozorování na nevodivém (quartz) substrátu nejsou snímky zobrazeny.

vaná vyšší citlivost nevyvážila delší reakční časy, které ztěžují měření.

Nestabilita vrstev CeO_x/a-C byla dána částečně uhlíkovým substrátem, pouze však v omezené míře, protože uhlík v umělém vzduchu při vyšších teplotách shořel. Dlouhá doba ustalování rovnováhy souvislela spíše s faktem, že CeO_x/a-C nemohl být sintrován v peci jako vzorek CeO_2/quartz. Ke stabilizaci vzorku tak docházelo až v reakční komoře při ohřevu vzorku na teplotu 300 °C.

9.4 Závěr a výhled

V kapitole byly představeny předběžné výsledky měření senzorické odezvy oxidu ceru. Vrstva detekovala jak kyslík v nosném dusíku, tak vodík; obojí od 1 000 ppm při teplotě 300 °C a časovými konstantami v řádu několika minut.

Porovnání reakcí na vodík ve dvou různých nosných plynech nastoluje otázku reakcí na povrchu. Vzhledem k výrazné podobnosti s modelovými adsorpčními experimenty na systémech obsahující oxid ceru, které jsou prováděny na KFPP, je tato problematika jistě zajímavá. Právě kombinace znalostí reakčních mechanizmů na CeO_2 a možností nové aparatury může přinést nový a přínosný pohled na problematiku senzorů na bázi oxidu ceru.

10. Senzorická odezva nanotyček oxidu wolframu

V této kapitole je popsána příprava a měření senzorické odezvy na vzorcích tvořených nanotyčkami oxidu wolframu, které jsou deponovány na slídovém substrátu. Detaily o tomto systému jsou představeny v kap. 1.4 na str. 16. Na slídové vzorky pokryté perkolovanou sítí nanotyček byly přidány kontakty tak, aby bylo možné měřit elektrický odpor zkoumaného systému v závislosti na okolní atmosféře.

V dalším textu jsou uvedeny výsledky senzorických měření na dvou vzorcích, z nichž každý reprezentuje jeden typ připravovaných systémů. První typ je vybaven makrokontakty o vzdálenosti cca 400 µm. U něj se sleduje vodivost plošné perkolované sítě tyček. Druhému typu byly navíc přidány nanokontakty pomocí elektronové litografie. Taková úprava umožňuje měřit vodivost jednotlivých tyček, které nemusí být nutně vzájemně spojené.

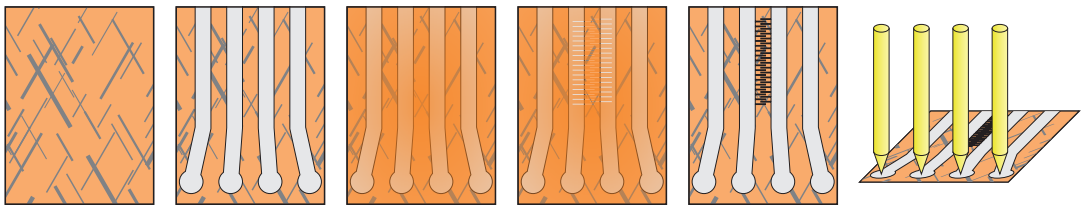
10.1 Příprava prototypů

Slídové vzorky s narostlými tyčkami byly používány obdélníkového tvaru o rozměrech přibližně $10 \times 12\,\mathrm{mm}^2$. Vzorky byly očištěny pouze proudem dusíku a dále nebyly jinak čištěny. Ve výsledkové části jsou popisovány dva vzorky, jejichž parametry přípravy byly následující: $T_1 = 600\,^\circ\mathrm{C}$, $T_2 \sim 400\,^\circ\mathrm{C}$, $t = 10\,\mathrm{min}$, $d = 1\,\mathrm{mm}$.[1]

Další úpravu vzorku ilustruje obr. 10.1.

Na vzorky byly pomocí stínicí masky deponovány platinové kontakty prostřednictvím DC magnetronového naprašování. Tloušťka nanesené vrstvy byla 200 nm. Vzdálenost jednotlivých kontaktů se v důsledku nepravidelnosti v masce pohybovala od 400 µm do přibližně 800 µm. Konce kontaktů na okraji vzorku byly připraveny tak, aby je bylo možné kontaktovat pomocí hrotů v senzorické měřicí aparatuře v lineárním uspořádání viz 5.1.4 na str. 38.

[1] Pro popis viz kap. 4.4 na str. 33.



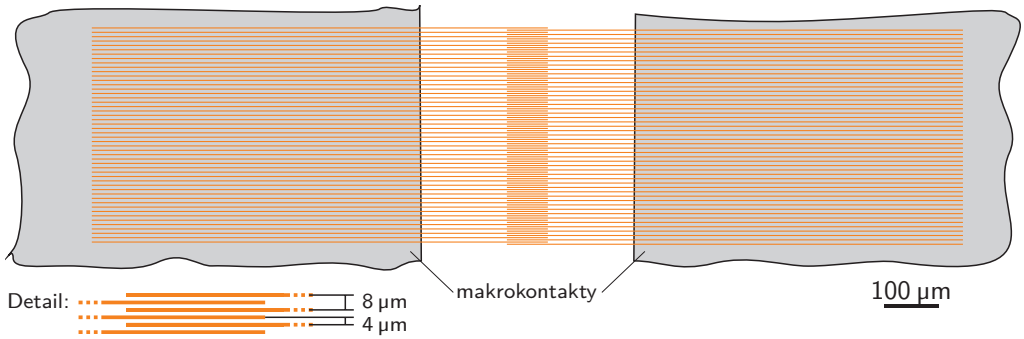
Obr. 10.1: Schéma přípravy senzorů ze slídových vzorků s wolframoxidovými tyčkami. Vzorek byl po zastřižení na šířku 10 mm (a) opatřen platinovými makrokontakty (b). Následně byla nadeponována rezistová dvojvrstva pro elektronovou litografii (c, d). Tou byly vytvořeny série nanodrátů tak, aby kontaktovaly jednotlivé tyčky v prostoru mezi makrokontakty (e). Po této úpravě bylo možné měřit elektrický odpor několika málo wolframoxidových tyček (f).

10.1.1 Elektronová litografie

U vybraných vzorků byly připravené platinové makrokontakty doplněny o platinové nanodráty prostřednictvím elektronové litografie. Nanodráty kontaktovaly jednotlivě tyčky v prostoru mezi makrokontakty. Na takové vzorky byl nakroucen dvojvrstvý elektronový rezist polymethylmetakrylát (PMMA). Parametry odstředivého lití jsou shrnuty v tabulce 10.1.

	M_W	koncentrace roztoku	otáčky	doba kroucení
Vrchní	996 K	1 % hm.	6000 ot./min	60 s
Spodní	120 K	5 % hm.	2000 ot./min	60 s

Tab. 10.1: Klíčové parametry přípravy rezistové dvojvrstvy pro elektronovou litografii. PMMA o relativní molekulární hmotnosti M_W byl rozpuštěn v čistém anisolu. Zbylé podmínky odstředivého lití jsou popsány v dodatku A diplomové práce [119].



Obr. 10.2: Použitá exponovaná maska. Rozteč linií v jednotlivých sériích byla dle 8 µm. Překryv čar ve středové oblasti byl 75 µm a rozestup jejich středů byl v této části 4 µm.

Expozice elektronového rezistu probíhala v komoře SEM Mira III. Expoziční maska je zobrazena na obr. 10.2, parametry procesu jsou shrnuty v tabulce 10.2.

Energie elektronů	30 keV
Proud elektronovou sondou	200 pA
Velikost stopy	4,0 nm
Krok rastrování	60 nm
Expoziční čas jednoho bodu (t_{dwell})	360 µs
Dávka (Q)	12 nC/cm

Tab. 10.2: Expoziční parametry elektronové litografie.

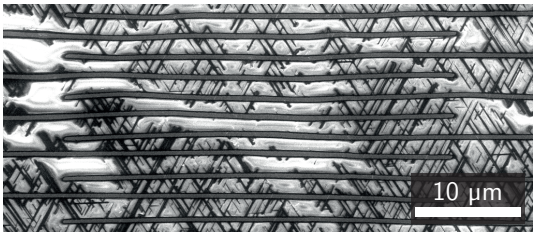
Vyvolání rezistu proběhlo ve směsi voda:isopropylalkohol 3:7 po dobu 20+20 s. Skrz vyvolanou masku byla deponována vrstva platiny o tloušťce 60 nm. Odstranění přebytečného rezistu (*lift-off*) proběhlo v acetonu použitím ultrazvuku po dobu 10 s. Jednotlivé dílčí kroky jsou detailně popsány v dodatku A diplomové práce [119].

Jednotlivé vzorky s tyčkami připravené dříve dle postupu popsaném v kap. 4.4 se značně liší v počtu i velikosti tyček. Před jednotlivými kroky popsanými výše tak bylo třeba vzorky přetřídit a před samotnou expozicí najít vhodné místo s dostatečnou hustotou tyček.

Specifika elektronové litografie prováděné na slídě

V autorově publikaci [128] jsou shrnuty poznatky o realizaci EBL na slídě. V práci se připravovaly zlaté nanodráty do podobných tvarů jako na dále popisovaných vzorcích.

Hlavní komplikací při EBL na slídovém substrátu je nízká elektrická vodivost, která způsobuje nabíjení povrchu vzorku během depozice. Pro takovéto substráty se používají vícevrstvé rezisty obsahující tenkou uzemňující kovovou vrstvu. Její odstraňování však mírně komplikuje *lift-off* [129]. Pokud se však omezíme při přípravě masek na jednoduché struktury tvořené paralelními liniemi, lze provádět litografii na slídě i pomocí běžného rezistu.



Obr. 10.3: SEM snímek struktur připravených pomocí EBL na slídě. Ve střední části je vidět deformace struktur v důsledku nabíjení substrátu během depozice.

Při tom je důležité použití nízkých proudů (do 200 pA) a předně exponování masky najednou shora dolů. Kdyby se totiž svazek během procesu vracel do blízkosti již exponovaných míst, byl by odchýlen nahromaděným povrchovým nábojem a došlo by k deformaci expoziční masky a tím i vytvořených struktur. I přesto může dojít k částečné deformaci obrazu, jak je demonstrováno na snímku ze SEM (10.3).

Také použití ultrazvuku je u křehkého slídového substrátu časově omezeno (do 20 s).

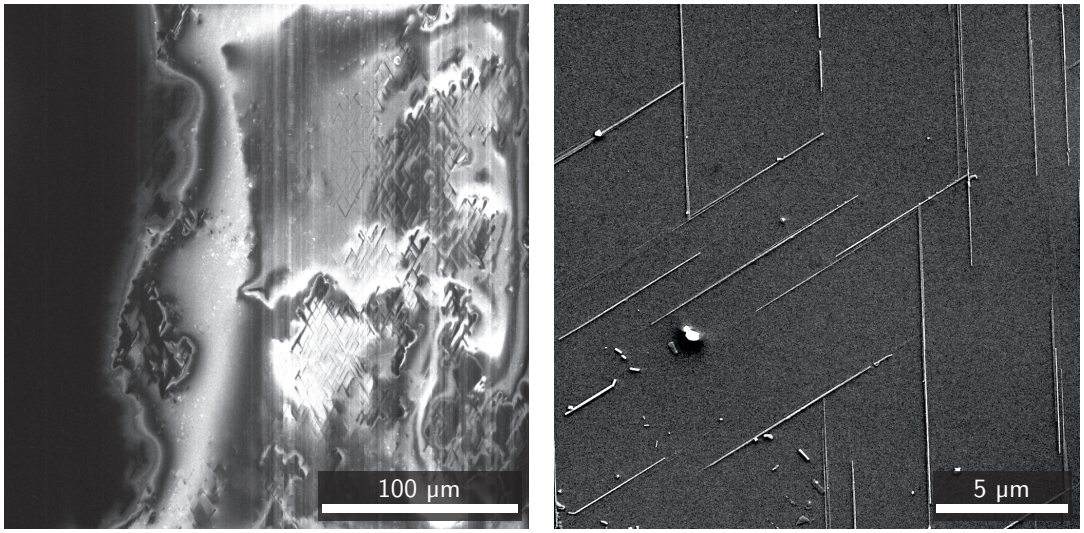
10.2 Výsledky SEM

Snímky ze SEM ze vzorku, který byl opatřen pouze makrokontakty jsou na obr. 10.4. Pro požadavek vysokého rozlišení byl použit mód snímající sekundární elektrony (SE), jeho obraz je však značně deformován povrchovým nábojem, který značně omezuje přehlednost snímku. Na druhou stranu lze díky tomuto efektu dobře odlišit oblasti, kde má platinová elektroda svůj okraj. Při naprašování makrokontaktů je totiž použita maska, která nedoléhá k substrátu ideálně. Vlivem podprašování tak platina směrem k okraji kontaktu ubývá do ztracena. Na obr. 10.4(b) jsou dobře viditelné tyčky, které jsou pohřbeny pod vrstvou platiny.

Tyčky rozeznatelné pomocí SEM na tomto vzorku mají délku 5 – 15 µm a tloušťku typicky několik desítek nanometrů.

Snímky na obr. 10.5 a 10.6 zobrazují vzorek, který byl opatřen i platinovými nanokontakty. Rozložení litografické masky je popsáno výše. Okraje makroelektrod zobrazené na snímků 10.5(a) se jeví v jiné poloze pro pozorování sekundárními elektrony a zpětně rozptýlenými (BSE). Je tak vidět, že i tenká vrstva platiny na okraji makrokontaktů, kterou BSE neodhalí, je vodivá, protože v této části SE nevidí žádné oblasti s povrchovým nábojem.

Podobně pak můžeme usuzovat o vodivosti nanotyček. Na obr. 10.6(b) jsou jasně vidět tyčky, které jsou vodivě spojeny s (uzemňujícími) platinovými dráty. Oblasti s povrchovým nábojem, které se jeví jako bílé polštáře, jsou vymezeny právě uzemněnými tyčkami. Stejně tak je možné nalézt i tyčky, které se kříží



(a) (b)

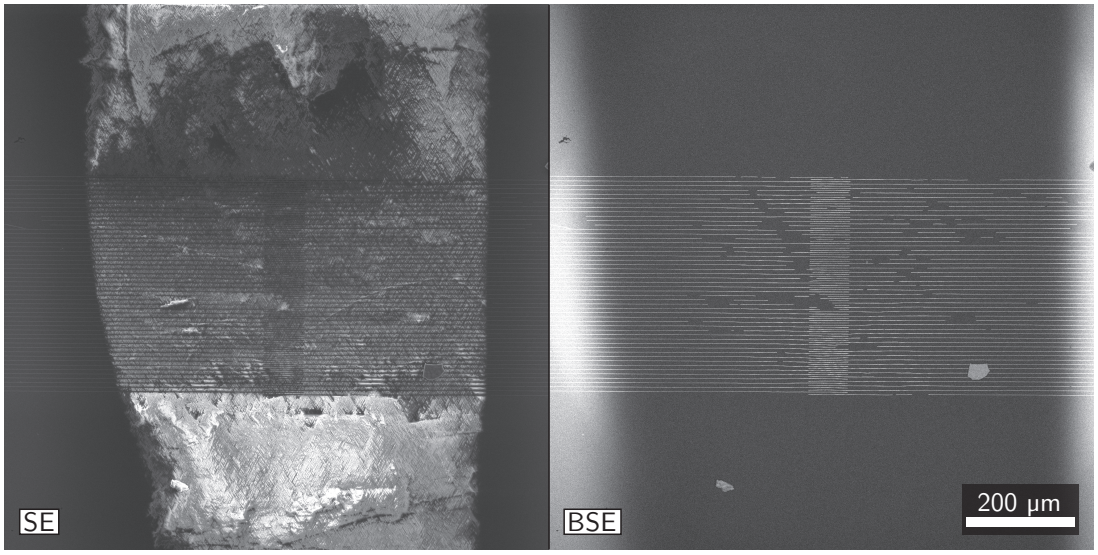
Obr. 10.4: Snímky SE ze SEM vzorku opatřeném pouze platinovými makrokontakty. (a) V levé části je platinový kontakt, v pravé části jsou viditelné bílé „polštáře“, které vznikají v důsledku povrchového nabíjení slídy. (Napětí SEM: 30 kV) (b) Detail tyček překrytých platinovými kontakty, které odvádějí povrchový náboj a tak lze tyčky pohodlně pozorovat.

s nakontaktovanými. Okolo takovýchto tyček je povrchový náboj taktéž odsátý. Ostatní tyčky však nemají náboj jak odvádět a lze je tak vidět uprostřed bílých nabitých polštářů.

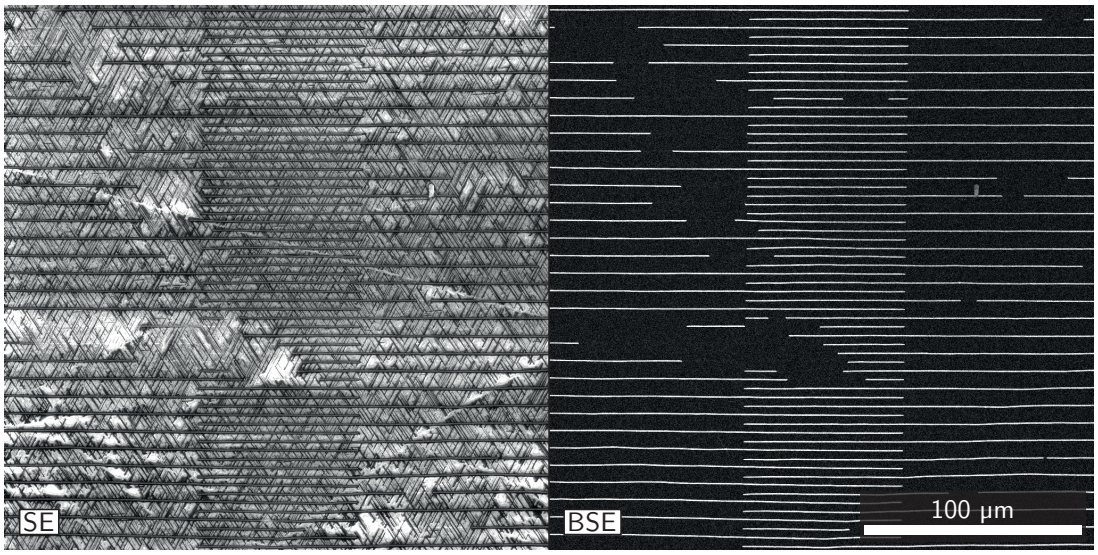
SEM tedy elegantně prokáže vodivost tyček [102] a spojení nanodrátu a tyčky, ale i v [78] tiše nediskutovaná vodivost spojení dvou tyček.

Obr. 10.5(b) dále ukazuje, že některé dráty byly vytvořeny přerušované. To je v důsledku struktury slídy, která může obsahovat zlomy a schody. Počet úplných párů (levý – pravý nanodrát) se liší vzorek od vzorku. V případě toho vzorku je úplných párů 21.

Vzdálenost středů nanodrátů je 4 µm, jejich šířka se pohybuje okolo 700 nm. Průměrná vzdálenost nejbližších okrajů je tedy 3,3 µm. Celkově je tedy na zobrazeném vzorku měřena plocha přibližně 5 200 μm^2. Při určené hustotě 55 tyček na 100 µm délky nanodrátu je tak měřeno zhruba 900 tyček. Tyčky v celé oblasti svírají s dráty stejné úhly, a tak je možné odhadnout i jejich střední délku, která je 4 µm.

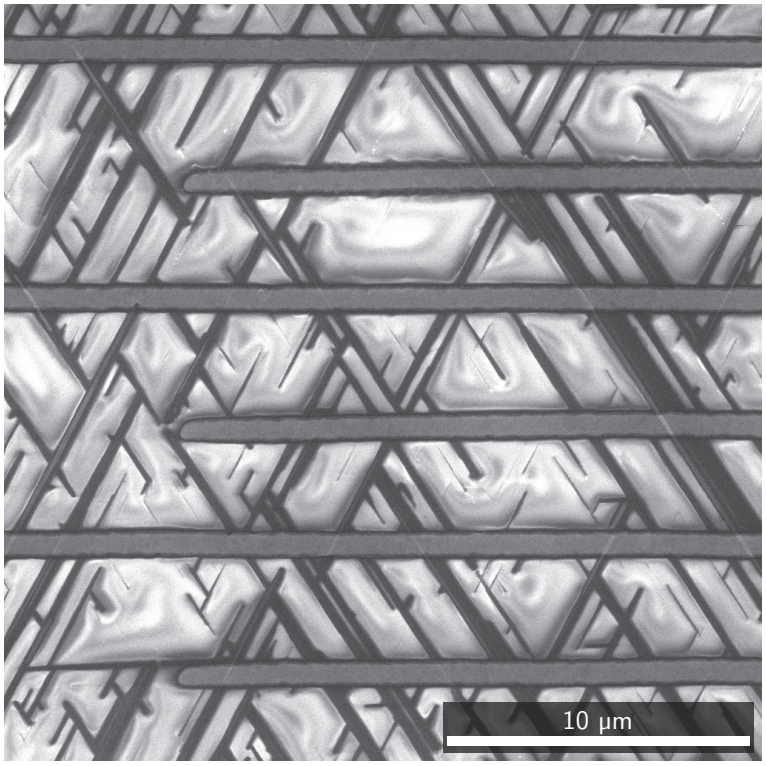


(a) Pohled na celý prostor mezi elektrodami.

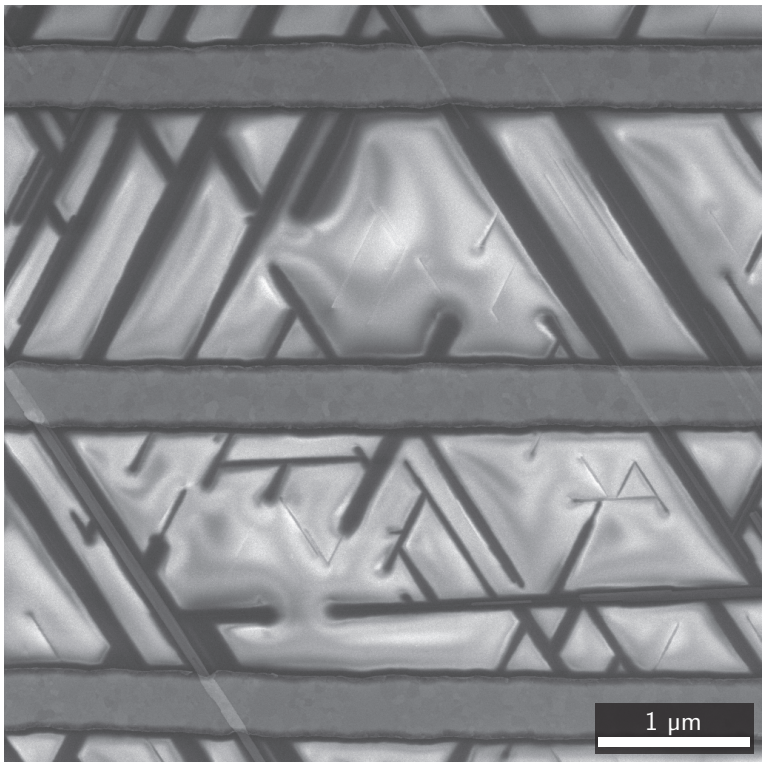


(b) Detail na středovou část s potkávajícími se nanodráty.

Obr. 10.5: Snímky ze SEM vzorku opatřeném platinovými nanokontakty. Vlevo jsou obrazy ze signálu sekundárních elektronů, vpravo ze signálu zpětně rozptýlených elektronů.



(a)



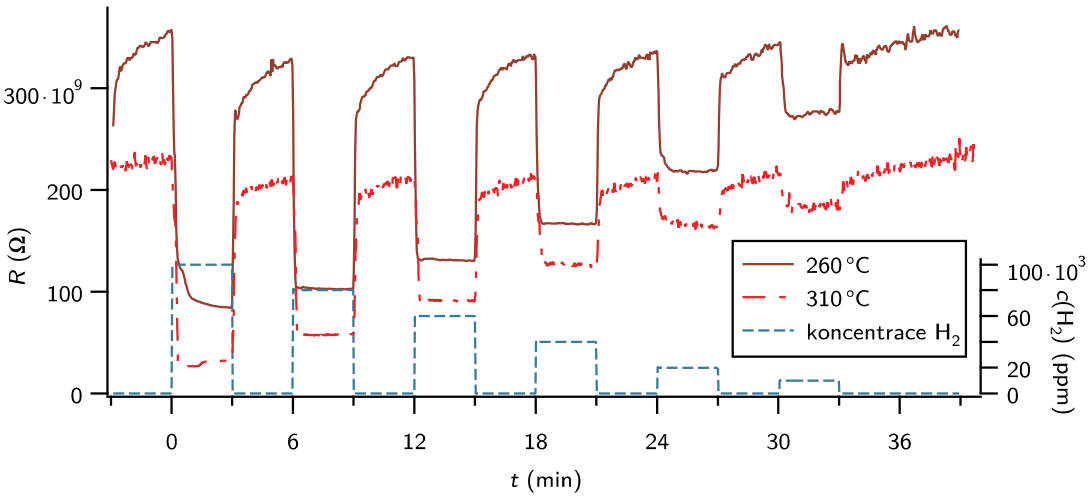
(b)

Obr. 10.6: Detaily ze SEM. SE elektrony odhalují detailně i malé tyčky ukryté v povrchově nabitých oblastech..

10.3 Měření senzorické odezvy

Oba vzorky byly měřeny v testovací stanici na reakci na expozici vodíkem neseném syntetickým vzduchem.

10.3.1 Vzorek s makrokontakty – perkolovaná síť tyček



Obr. 10.7: Záznam vývoje elektrického odporu perkolované sítě wolframoxidových nanotyček na postupnou expozici různými dávkami vodíku od 10 po 1 % pro dvě různé pracovní teploty, 260 a 310 °C.

U tohoto vzorku byl měřen elektrický odpor dvobodovou metodou na oblasti s tyčkami o rozměrech přibližně $0{,}4 \cdot 2\,\mathrm{mm}^2$. Velikost odporu se pohybovala v řádech desítek GΩ, což značně ztěžovalo měření. Při měření bylo použito napětí 5 V, proud plynu byl konstantní 120 sccm.

Naměřené reakce postupné expozice vodíkem v řádech jednotek procent jsou zobrazeny na obr. 10.7 pro pracovní teplotu 260 a 310 °C. Data byla fitována jako v grafu 9.3 na str. 74. Zjištěné parametry jsou uvedeny v tabulkách 10.4(a, b) na konci kapitoly na str. 88.

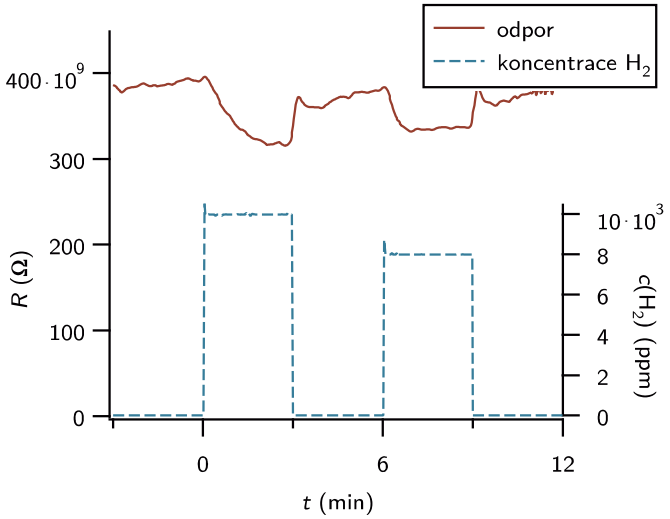
Citlivosti pro různé dávky jsou uvedeny v tabulce 10.4(d). Citlivost byla vyšší pro pracovní teplotu 310 °C. Kdy byla při expozici 10 % vodíku relativní odezva (citlivost) 88 %. Časové konstanty uvedené v tabulkách jsou mírně zavádějící, protože jsou již porovnatelné s difúzní konstantou aparatury. Je proto možné, že skutečné odezvy jsou mnohem rychlejší.

Nejmenší jednoznačně detekovaná koncentrace byla 8 ‰, která byla změřena při pracovní teplotě 260 °C. Odezva je zobrazena na obr. 10.8. Parametry fitovaných funkcí průběhu jsou uvedeny v tabulce 10.4(c).

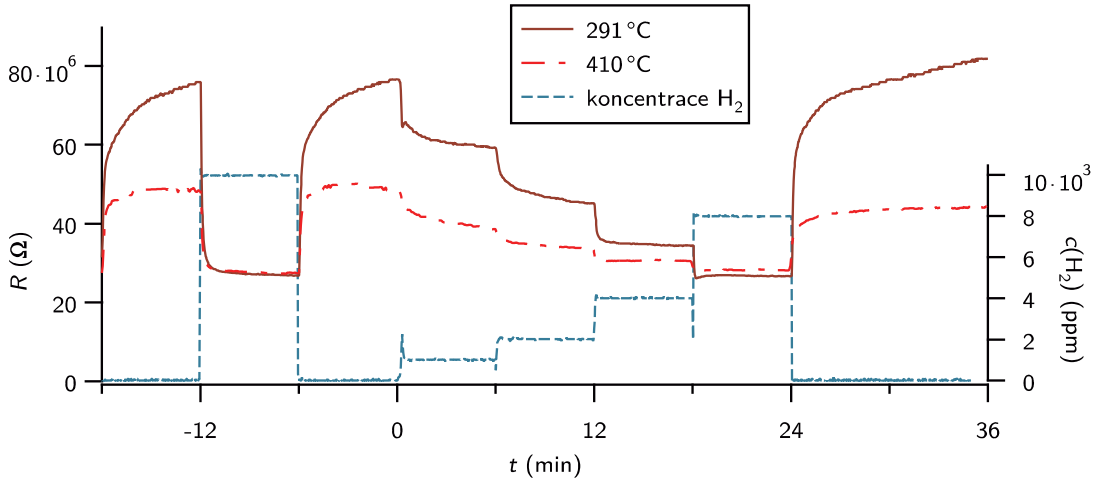
10.3.2 Vzorek s nanokontakty – jednotlivé nanotyčky

Elektrický odpor měřené oblasti na vzorku s nanokontakty se pohyboval v řádu desítek MΩ. Při měření bylo použito napětí 1,2 V.

Na grafech 10.9 a 10.10 jsou zobrazeny časové průběhy elektrického odporu vzorku při měnící se koncentraci vodíku v syntetickém vzduchu o celkovém proudu 120 sccm. Oproti vzorku bez nanokontaktů byly detekovány nižší koncentrace: od



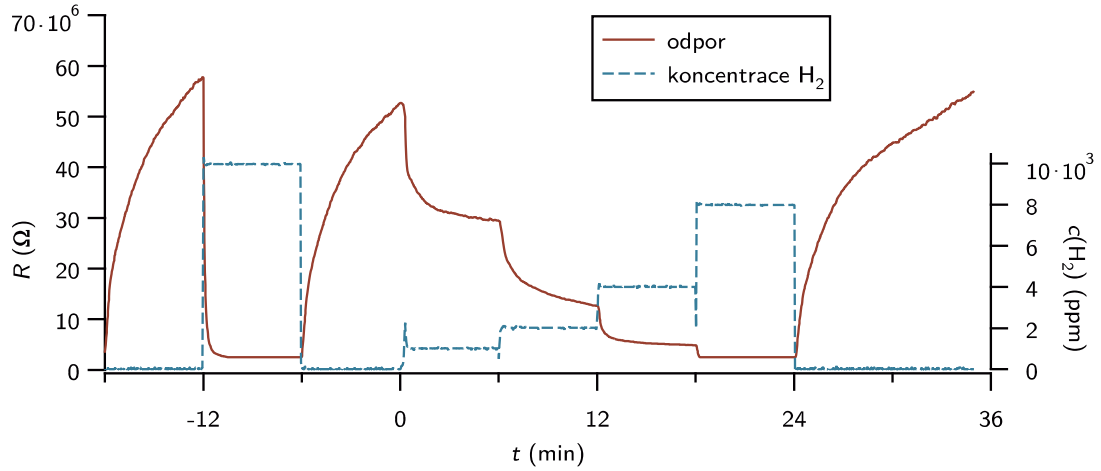
Obr. 10.8: Záznam vývoje elektrického odporu perkolované sítě wolframoxidových nanotyček při expozici 1 % a 8 ‰vodíku. Pracovní teplota byla 260 °C.



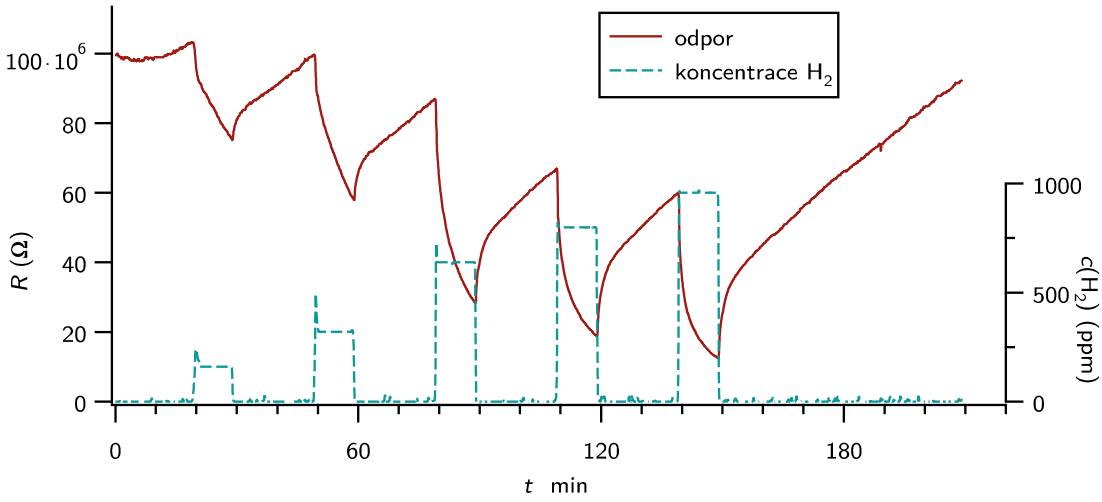
Obr. 10.9: Elektrický odpor vzorku s nanokontakty v závislosti na koncentraci vodíku v syntetickém vzduchu a čase. Porovnány jsou průběhy pro dvě pracovní teploty: 291 °C a 410 °C.

jednoho procenta níže. Referenční koncentrace pro fitování časového průběhu byla zvolena o velikosti 1 %. Zjištěné parametry jsou uvedeny v tabulce 10.3 na str. 87.

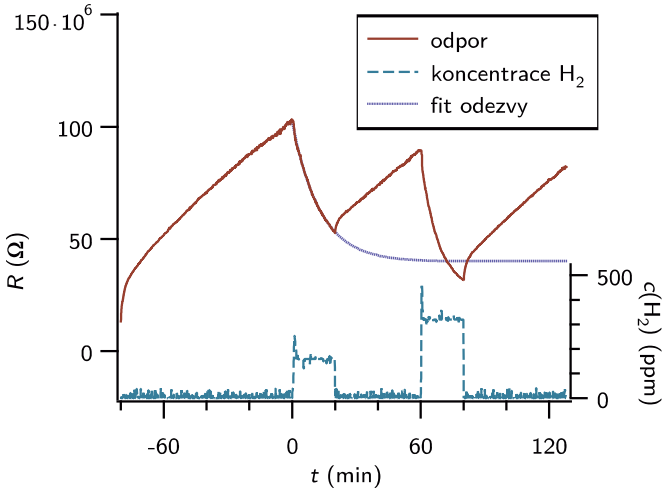
Pro tento typ vzorku však bylo možné zaznamenat i nižší koncentrace. Vzhledem k přesnosti regulátorů průtoku byl celkový proud plynu zvýšen na 250 sccm a tak bylo možné snižovat koncentraci až k 160 ppm. Na obr. 10.11 jsou zobrazeny reakce na vodík v koncentraci od 1 000 ppm níže. Detail rekce na 160 ppm a 300 ppm je na obr. 10.12. Vzhledem k dlouhé reakční době ($\tau_{90\%}$ zotavení odpovídající odhadem několika hodinám) nejsou křivky měřeny do saturace a bohužel ani parametry z fitování nejsou průkazné. Na obr. 10.12 je zobrazen fit odezvy na 160 ppm. Relativní odezva vůči odporu senzoru před vpuštěním vodíku (tedy ne vůči standardní saturační hodnotě při nulové koncentraci vodíku) se dá odhadnout na 62 %. Reakční doba $\tau_{90\%}$ je přibližně 30 minut.



Obr. 10.10: Časová závislost elektrického odporu vzorku s nanokontakty při pracovní teplotě 150 °C. Reakční doba je očividně mnohem větší, než jsou použité šestiminutové intervaly schodovitého průběhu koncentrace vodíku. Citlivost vypočtená z fitovaných parametrů tak neodpovídá odečtu prostým okem, protože křivky odporu nedobíhají k saturačním hodnotám.



Obr. 10.11: Odezva senzoru s nanokontakty na koncentrace vodíku 1 000 ppm a nižší.



Obr. 10.12: Odezva senzoru s nanokontakty na vodíku 160 a 300 ppm. Zobrazeny fitované průběhy. Odezva je proložena funkcí: $R = \left(38 + 59 \cdot e^{-t/13{,}6\,\mathrm{min}}\right) \cdot 10^6\,\Omega$.

10.4 Diskuze

Porovnání senzorické odezvy obou prezentovaných vzorků potvrzuje, že přímé kontaktování tyček platinovými kontakty výrazně zvýšilo citlivost senzoru. S přímo kontaktovanými tyčkami bylo možné detekovat koncentrace vodíku v řádu stovek ppm a dle velikosti odezvy je možné předpokládat, že po úpravě experimentálního zařízení bude možné detekovat i desítky ppm. Oproti tomu perkolovaná síť tyček byly schopna detekovat stěží koncentrace okolo jednoho promile.

Porovnání s literaturou je obtížné, protože publikace s měřením na stejném systému se zabývaly detekcí oxidujících plynů [78]. Nicméně citlivost detekce vodíku oxidem wolframu ve formě tenké vrstvy v publikaci [22] je mnohonásobně vyšší, ovšem zde se jedná o vrstvy dopované platinou a dlouhodobě optimalizované. Zhu et al. [20] popisuje detekci vodíku na krystalických tyčkách oxidu wolframu připravených jinou cestou. Jejich systém avšak není citlivější ani rychlejší než námi prezentovaný systém. A to i přes to, že tyčky v práci [20] byly navíc pokryty klastry platiny usnadňujícími disociaci adsorbovaného vodíku.

Ve stejné publikaci jsou popsány i základní představy o adsorpčních procesech ovlivňující vodivost tyček. Mimo klasický proces přímého darování elektrodu adsorbovaným vodíkem je popisován i mechanismus, který zahrnuje mimo jiné vytvoření kyslíkové vakance v podpovrchové vrstvě tyček.

Existence dvou mechanismů by mohla vysvětlovat naměřené časové průběhy. Ty je mnohdy obtížné ztotožnit s běžně používanou jednoduchou exponenciálou. Lze je však proložit součtem dvou exponenciál, kdy každý ze členů odpovídá jednomu adsorpčnímu resp. desorpčnímu procesu. Spekulativně tak lze zvláště u časových průběhu zotavení sledovat patrný rozdíl mezi jedním rychlým desorpčním procesem (desorpce H^+) a pomalejší reakcí zahrnující restrukturalizace kyslíkových vakancí. Viz tabulky fitovaných parametrů.

Pro další zkoumání systému je v budoucnosti nutné přistoupit k systematičtějšímu měření tyček. Nejpalčivější otázkou je dle našeho názoru vliv rozhraní platiny a wolframoxidových tyček. Není totiž vyloučeno, že citlivé je právě pouze toto rozhraní.

10.5 Závěr

Metodou elektronové litografie byly připraveny senzory detekující vodík v syntetickém vzduchu. Detekovány byly změny elektrického odporu wolframoxidových tyček narostlých na slídě, které byly kontaktovány platinovými nanodráty. Citlivost takového senzoru byla vyšší v porovnání se vzorky, které nanokontakty opatřeny nebyly.

Bylo možné detekovat koncentrace vodíku v řádech stovek ppm a průběh reakce naznačuje, že bude možné detekovat i koncentrace nižší.

Reakční doby se pohybovaly pro koncentrace v řádu stovek ppm H_2 okolo 30 minut. Jednotky promile byly detekovány s rychlostí v řádu jednotek minut. 1% koncentrace a vyšší v řádu jednotek sekund.

Kapitola přinesla cenná experimentální data pro přípravu popisovaných vzorků a otestovala základní senzorické parametry systému. V budoucnu je tak možné zahájit systematickou senzorickou studii daného systému, který byl doposud testován pouze jako detektor oxidujících plynů.

Tabulky s parametry fitovaných funkcí

Odezva (0 – 10 000) ppm			
$R_{1\%}$	=	$2{,}5 \cdot 10^6$	Ω
A_1	=	$46 \cdot 10^6$	Ω
τ_1	=	4	s
A_2	=	$9 \cdot 10^6$	Ω
τ_2	=	18	s
$\tau_{90\%}$	=	41	s
Zotavení (10 000 – 0) ppm			
R_0	=	$57 \cdot 10^6$	Ω
A_1	=	$-10 \cdot 10^5$	Ω
τ_1	=	13	s
A_2	=	$-44 \cdot 10^6$	Ω
τ_2	=	3	min
$\tau_{90\%}$	=	7	min
Citlivost 10 000 ppm			
$S_{1\%}$	=	96	%

(a) 150 °C

Odezva (0 – 10 000) ppm			
$R_{1\%}$	=	$27 \cdot 10^6$	Ω
A_1	=	$4 \cdot 10^6$	Ω
τ_1	=	4	s
A_2	=	$10 \cdot 10^6$	Ω
τ_2	=	23	s
$\tau_{90\%}$	=	52	s
Zotavení (10 000 – 0) ppm			
R_0	=	$76 \cdot 10^6$	Ω
A_1	=	$-23 \cdot 10^6$	Ω
τ_1	=	5	s
A_2	=	$-21 \cdot 10^6$	Ω
τ_2	=	2	min
$\tau_{90\%}$	=	4	min
Citlivost 10 000 ppm			
$S_{1\%}$	=	64	%

(b) 291 °C

Odezva (0 – 10 000) ppm			
$R_{1\%}$	=	$27 \cdot 10^6$	Ω
A_1	=	$8 \cdot 10^6$	Ω
τ_1	=	4	s
A_2	=	$7 \cdot 10^6$	Ω
τ_2	=	60	s
$\tau_{90\%}$	=	140	s
Zotavení (10 000 – 0) ppm			
R_0	=	$49 \cdot 10^6$	Ω
A_1	=	$-18 \cdot 10^6$	Ω
τ_1	=	7	s
A_2	=	$-6 \cdot 10^6$	Ω
τ_2	=	82	s
$\tau_{90\%}$	=	190	s
Citlivost 10 000 ppm			
$S_{1\%}$	=	45	%

(c) 410 °C

[h]

Tab. 10.3: Parametry fitu reakce a zotavení vzorku s nanokontakty pro tři různé pracovní teploty. Fitovaná funkce pro určení saturačních hodnot: $R = R_{0|1\%} + A_1 \cdot e^{-t/\tau_1} + A_2 \cdot e^{-t/\tau_2}$. Pro určení $\tau_{90\%}$ byla užita vyšší hodnota z τ_1 a τ_2.

Odezva (0 – 10 000) ppm			
$R_{1\%}$	=	$280 \cdot 10^9\,\Omega$	
A	=	$45 \cdot 10^9\,\Omega$	
τ	=	14	s
$\tau_{90\%}$	=	32	s
Zotavení (10 000 – 0) ppm			
R_0	=	$370 \cdot 10^9\,\Omega$	
další parametry neurčité			
Odezva (0 – 100 000) ppm			
$R_{1\%}$	=	$110 \cdot 10^9\,\Omega$	
A	=	$300 \cdot 10^9\,\Omega$	
τ	=	13	s
$\tau_{90\%}$	=	29	s
Zotavení (100 000 – 0) ppm			
R_0	=	$330 \cdot 10^9\,\Omega$	
A	=	$-240 \cdot 10^9\,\Omega$	
τ	=	7	s
$\tau_{90\%}$	=	15	s

(a) Pracovní teplota 260 °C

Odezva (0 – 10 000) ppm			
$R_{1\%}$	=	$180 \cdot 10^9\,\Omega$	
A	=	$29 \cdot 10^9\,\Omega$	
τ	=	20	s
$\tau_{90\%}$	=	46	s
Zotavení (10 000 – 0) ppm			
R_0	=	$240 \cdot 10^9\,\Omega$	
další parametry neurčité			
Odezva (0 – 100 000) ppm			
$R_{1\%}$	=	$26 \cdot 10^9\,\Omega$	
A	=	$250 \cdot 10^9\,\Omega$	
τ	=	18	s
$\tau_{90\%}$	=	41	s
Zotavení (100 000 – 0) ppm			
R_0	=	$220 \cdot 10^9\,\Omega$	
A	=	$-214 \cdot 10^9\,\Omega$	
τ	=	9	s
$\tau_{90\%}$	=	21	s

(b) Pracovní teplota 310 °C

Odezva (0 – 1 000) ppm			
$R_{1‰}$	=	$290 \cdot 10^9\,\Omega$	
A	=	$84 \cdot 10^9\,\Omega$	
τ	=	52	s
$\tau_{90\%}$	=	120	s
Zotavení (1 000 – 0) ppm			
R_0	=	$370 \cdot 10^9\,\Omega$	
A	=	$-43 \cdot 10^9\,\Omega$	
τ	=	110	s
$\tau_{90\%}$	=	250	s

(c) Pracovní teplota 260 °C

Citlivost při 260 °C
$S_{10\%} = 68\,\%$
$S_{1\%} = 26\,\%$
$S_{1‰} = 21\,\%$
Citlivost při 310 °C
$S_{10\%} = 88\,\%$
$S_{1\%} = 23\,\%$

(d) Tabulka citlivostí

Tab. 10.4: Parametry reakce a zotavení vzorku s makrokontakty na perkolované síti wolframoxidových nanotyček. Fitovaná funkce pro určení saturačních hodnot: $R = R_{0|1\%} + A \cdot \mathrm{e}^{-t/\tau}$.

Poznámka: Číselné hodnoty v tabulkách jsou pro zvýšení přehlednosti uváděny bez odchylek. Fitované parametry bylo většinou možno určit s přesností na jedno či dvě platná místa, tak jsou také uvedeny v tabulkách.

V ZÁVĚR

Práce se zabývala dvěma problematikami:

Jako první byla představena příprava vrstev oxidu ceru na uhlíkových substrátech. V kap. 7 byly prezentovány výsledky mikroskopických (SEM, AFM) pozorování vrstev oxidu ceru připravovaných za různých podmínek. Jejich analýza umožnila formulaci jednoduchého modelu růstu, který byl potvrzen i snímky z TEM. Byly také upřesněny parametry přípravy, které vedou k formaci nanoporézních vrstev oxidu ceru na uhlíku. Objasněn byl vliv zbytkové atmosféry během naprašování ceroxidových vrstev. Kapitola 8 prezentovala alternativní (jinou než mikroskopickou) metodu zkoumání takových vrstev. Byly představeny výsledky měření metodou GISAXS, které byly fitovány matematickým modelem. To umožnilo určit vlastnosti připravovaných vrstev bez použití zdlouhavé TEM.

Druhá část práce byla věnována konduktometrickým senzorům tvořených oxidy kovů. Detailně byla popsána nově postavená testovací stanice, která umožňuje měřit senzorické vlastnosti připravovaných prototypů. Zpracována byla i základní metodika charakterizace senzorů v této aparatuře. Schopnosti zkonstruovaného systému byly demonstrovány na dvou systémech: naprašovaných vrstvách oxidu ceru (kap. 9) a nanotyčkách oxidu wolframu připravených na slídě (kap. 10). Oba systémy se ukázaly být slibnými kandidáty na detailní systematické studie. Věříme, že přítomnost takovéto aparatury na KFPP otevírá nové výzkumné a publikační příležitosti, protože umožní zužitkovat a aplikovat četné poznatky o přípravě a vlastnostech vrstev oxidů kovů získaných při studiu katalýzy.

Seznam použité literatury

[1] KREUER, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*. 2001, roč. 185, č. 1, s. 29–39.

[2] LU, G. Q.; WANG, C. Y.; YEN, T. J.; ZHANG, X. Development and characterization of a silicon-based micro direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2004, roč. 49, č. 5, s. 821–828.

[3] DENG, H.; SANG, S.; ZHANG, Y.; LI, Z.; LIU, X. Investigations of silicon-based air-breathing micro direct methanol fuel cells with different anode flow fields. *Microelectronic Engineering*. 2013, roč. 111, s. 180–184.

[4] ALANÍS-NAVARRO, J. A.; REYES-BETANZO, C.; MOREIRA, J.; SEBASTIAN, P. J. Fabrication and characterization of a micro-fuel cell made of metallized PMMA. *Journal of Power Sources*. 2013, roč. 242, s. 1–6.

[5] OMOSEBI, A.; BESSER, R. S. Fabrication and performance evaluation of an in-membrane micro-fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2013, roč. 242, s. 672–676.

[6] VÁCLAVŮ, M.; MATOLÍNOVÁ, I.; MYSLIVEČEK, J.; FIALA, R.; MATOLÍN, V. Anode Material for Hydrogen Polymer Membrane Fuel Cell: Pt–CeO_2 RF-Sputtered Thin Films. *Journal of The Electrochemical Society*. 2009, roč. 156, č. 8, s. B938.

[7] MATOLÍN, V.; MATOLÍNOVÁ, I.; VÁCLAVŮ, M. et al. Platinum-doped CeO_2 thin film catalysts prepared by magnetron sputtering. *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces and Colloids*. 2010, roč. 26, č. 15, s. 12824–12831.

[8] MATOLÍN, V.; CABALA, M.; MATOLÍNOVÁ, I. et al. Pt and Sn Doped Sputtered CeO_2 Electrodes for Fuel Cell Applications. *Fuel Cells*. 2010, č. 1, s. 139–144.

[9] BUNLUESIN, T.; GORTE, R. J.; GRAHAM, G. W. CO oxidation for the characterization of reducibility in oxygen storage components of three-way automotive catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1997, roč. 14, č. 1, s. 105–115.

[10] GANDHI, H. S.; GRAHAM, G. W.; MCCABE, R. W. Automotive exhaust catalysis. *Journal of Catalysis*. 2003, roč. 216, č. 1, s. 433–442.

[11] MIYAZAWA, T.; KIMURA, T.; NISHIKAWA, J.; KUNIMORI, K.; TOMISHIGE, K. Catalytic properties of $Rh/CeO_2/SiO_2$ for synthesis gas production from biomass by catalytic partial oxidation of tar. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005, roč. 6, č. 6, s. 604–614.

[12] LIU, X.; GUO, P.; WANG, B. et al. A comparative study of the deactivation mechanisms of the Au/CeO_2 catalyst for water–gas shift under steady-state and shutdown/start-up conditions in realistic reformate. *Journal of Catalysis*. 2013, roč. 300, s. 152–162.

[13] ROYER, S.; DUPREZ, D.
Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem*. 2011, roč. 3, č. 1, s. 24–65.

[14] WU, Z.; LI, M.; OVERBURY, S. H. On the structure dependence of CO oxidation over CeO_2 nanocrystals with well-defined surface planes. *Journal of Catalysis*. 2012, roč. 285, č. 1, s. 61–73.

[15] FIALA, R.; KHALAKHAN, I.; MATOLÍNOVÁ, I. et al.
Pt–CeO_2 Coating of Carbon Nanotubes Grown on Anode Gas Diffusion Layer of the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell.
Journal of Nanoscience and Nanotechnology.
2011, roč. 11, č. 6, s. 5062–5067.

[16] MATOLÍN, V.; FIALA, R.; KHALAKHAN, I. et al.
Nanoporous Pt^{n+}–CeO_x catalyst films grown on carbon substrates. *International Journal of Nanotechnology*. 2012, roč. 9, s. 680–694.

[17] VOROKHTA, M.; KHALAKHAN, I.; MATOLÍNOVÁ, I. et al. Nanostructured Pt–CeO_2 thin film catalyst grown on graphite foil by magnetron sputtering. *Applied Surface Science*. 2013, roč. 267, s. 119–123.

[18] KHALAKHAN, I.; DUBAU, M.; HAVIAR, S. et al. Growth of nano-porous Pt-doped cerium oxide thin films on glassy carbon substrate. *Ceramics International*. 2013, roč. 39, č. 4, s. 3765–3769.

[19] KATSUKI, A.; FUKUI, K. H_2 selective gas sensor based on SnO_2. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1998, roč. 52, č. February, s. 30–37.

[20] ZHU, L.; SHE, J.; LUO, J. et al. Study of Physical and Chemical Processes of H_2 Sensing of Pt-Coated WO_3 Nanowire Films. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, roč. 114, č. 36, s. 15504–15509.

[21] HÜBNER, M.; PAVELKO, R. G.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Influence of oxygen backgrounds on hydrogen sensing with SnO_2 nanomaterials. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, roč. 154, č. 2, s. 264–269.

[22] YAMAGUCHI, Y.; EMOTO, Y.; KINERI, T. et al. Hydrogen gas-sensing properties of Pt/WO_3 thin film in various measurement conditions. *Ionics*. 2012, roč. 18, č. 5, s. 449–453.

[23] KOPIA, A.; KOWALSKI, K.; CHMIELOWSKA, M.; LEROUX, C. Electron microscopy and spectroscopy investigations of CuO_x-CeO_2-δ/Si thin films. *Surface Science*. 2008, roč. 602, č. 7, s. 1313–1321.

[24] MATOLÍNOVÁ, I.; FIALA, R.; KHALAKHAN, I. et al.
Synchrotron radiation photoelectron spectroscopy study of metal-oxide thin film catalysts: Pt–CeO_2 coated CNTs. *Applied Surface Science*.
2012, roč. 258, č. 6, s. 2161–2164.

[25] DUBAU, M.; LAVKOVÁ, J.; KHALAKHAN, I. et al.
Preparation of magnetron sputtered thin cerium oxide films with a large surface on silicon substrates using carbonaceous interlayers.
ACS applied materials & interfaces. Přijato k tisku: 27.12.2013.
Dostupný také z WWW: ⟨http://dx.doi.org/10.1021/am4049546⟩.

[26] HO, G. W. Gas Sensor with Nanostructured Oxide Semiconductor Materials. *Science of Advanced Materials*. 2011, roč. 3, č. 2, s. 150–168.

[27] BUTLER, M. A.; RICCO, A. J.
Reflectivity changes of optically-thin nickel films exposed to oxygen. *Sensors and Actuators*. 1989, roč. 19, č. 3, s. 249–257.

[28] VARGAS-RODRÍGUEZ, E.; RUTT, H. N.
Design of CO, CO_2 and CH_4 gas sensors based on correlation spectroscopy using a Fabry–Perot interferometer. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009, roč. 137, č. 2, s. 410–419.

[29] BATTISTON, F.M; RAMSEYER, J.-P; LANG, H. P. et al.
A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001, roč. 77, č. 1, s. 122–131.

[30] ADAMS, J. D.; ROGERS, B.; MANNING, L. et al.
Piezoelectric self-sensing of adsorption-induced microcantilever bending. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2005, roč. 121, č. 2, s. 457–461.

[31] ZANINI, M.; VISSER, J. H.; RIMAI, L. et al. Fabrication and properties of a Si-based high-sensitivity microcalorimetric gas sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*. 1995, roč. 48, č. 3, s. 187–192.

[32] SIMON, I.; BÂRSAN, N.; BAUER, M.; WEIMAR, U. Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001, roč. 73, č. 1, s. 1–26.

[33] SIMON, I.; ARNDT, M.
Thermal and gas-sensing properties of a micromachined thermal conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2002, roč. 97, s. 104–108.

[34] JASINSKI, P. Solid-state electrochemical gas sensors. *Materials Science-Poland*. 2006, roč. 24, č. 1, s. 269–278.

[35] LUNDSTRÖM, I.; H., Sundgren; WINQUIST, F. et al.
Twenty-five years of field effect gas sensor research in Linköping. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007, roč. 121, č. 1, s. 247–262. Special Issue: 25th Anniversary of Sensors and Actuators B: Chemical.

[36] AFZAL, A.; CIOFFI, N.; SABBATINI, L.; TORSI, L. NO_x sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: Progress and perspectives. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012, roč. 171, s. 25–42.

[37] LIU, X.; CHENG, L.; ZHANG, L. et al.
Erosion Behavior of C/SiC Composites in Atomic Oxygen. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2013, roč. 10, č. 1, s. 168–174.

[38] MEIXNER, H.; GERBLINGER, J.; LAMPE, U.; FLEISCHER, M.
Thin-film gas sensors based on semiconducting metal oxides. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1995, roč. 23, č. 2-3, s. 119–125. The workshop on new developments in semiconducting gas sensors.

[39] MEIXNER, H.; LAMPE, U. Metal oxide sensors.
Sensors and Actuators B: Chemical. 1996, roč. 33, č. 1-3, s. 198–202.

[40] SHAMALA, K. S.; MURTHY, L. C.S.; RADHAKRISHNA, M. C.; RAO, K. Narasimha. Characterization of $Al2O_3$ thin films prepared by spray pyrolysis method for humidity sensor. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2007, roč. 135, č. 2, s. 552–557.

[41] KOROTCENKOV, G.
Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?
Materials Science and Engineering B. 2007, roč. 139, č. 1, s. 1–23.

[42] LYSON-SYPIEN, B.; CZAPLA, A.; LUBECKA, M. et al.
Nanopowders of chromium doped TiO_2 for gas sensors.
Sensors and Actuators B: Chemical. 2012, roč. 175, s. 163–172.

[43] ZHANG, M.; NING, T.; ZHANG, S. et al.
Response time and mechanism of Pd modified TiO_2 gas sensor.
Materials Science in Semiconductor Processing. 2014, roč. 17, s. 149–154.

[44] DI GIULIO, M.; D'AMICO, A.; DI NATALE, C. et al.
SnO_2 thin films for gas sensor prepared by r.f. reactive sputtering.
Sensors and Actuators B: Chemical. 1995, roč. 25, č. 1, s. 465–468.

[45] CHEN, J.S; LI, H. L.; HUANG, J. L.
Structural and CO sensing characteristics of Ti-added SnO_2 thin films.
Applied Surface Science. 2002, roč. 187, č. 3, s. 305–312.

[46] LIU, S.-J.; CHEN, L.-Y.; LIU, C.-Y. et al.
Physical properties of polycrystalline Cr-doped SnO_2 films grown on glasses using reactive dc magnetron co-sputtering technique.
Applied Surface Science. 2011, roč. 257, č. 6, s. 2254–2258.

[47] MOURE-FLORES, DE F.; QUIÑONES-GALVÁN, J. G.; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, A. et al.
Structural, optical and electrical properties of Cd-doped SnO_2 thin films grown by RF reactive magnetron co-sputtering. *Applied Surface Science*. 2012, roč. 258, č. 7, s. 2459–2463.

[48] TING, J.-M.; HUANG, J.-L.; LU, F.-H. et al. Electrical and optical properties of N-doped SnO_2 thin films prepared by magnetron sputtering.
Surface and Coatings Technology. 2013, roč. 231, s. 67–70.

[49] KHODADADI, A.; MOHAJERZADEH, S.; MORTAZAVI, Y.; MIRI, A. M.
Cerium oxide/SnO_2 based semiconductor gas sensors with improved sensitivity to CO. *Sensors and Actuators B: Chemical*.
2001, roč. 80, č. 3, s. 267–271.

[50] CHOI, S.-W.; KATOCH, A.; ZHANG, J.; KIM, S.-S. Electrospun nanofibers of $CuOSnO_2$ nanocomposite as semiconductor gas sensors for H_2S detection.
Sensors and Actuators B: Chemical. 2013, roč. 176, s. 585–591.

[51] TADEEV, A.V; DELABOUGLISE, G.; LABEAU, M.
Sensor properties of Pt doped SnO_2 thin films for detecting CO.
Thin Solid Films. 1999, roč. 337, č. 1, s. 163–165.

[52] GALDIKAS, A.; MIRONAS, A.; SENULIEN, D. et al. Copper on-top-sputtering induced modification of tin dioxide thin film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999, roč. 58, č. 1, s. 330–337.

[53] ZHANG, G.; LIU, M. Effect of particle size and dopant on properties of SnO_2-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000, roč. 69, č. 1, s. 144–152.

[54] KOROTCENKOV, G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005, roč. 107, č. 1, s. 209–232.

[55] HASEGAWA, S.; GREY, F. Electronic transport at semiconductor surfaces—from point-contact transistor to micro-four-point probes. *Surface Science*. 2002, roč. 500, č. 1, s. 84–104.

[56] PETERSEN, D.; LIN, R.; HANSEN, T. et al. Comparative study of size dependent four-point probe sheet resistance measurement on laser annealed ultra-shallow junctions. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 2008, roč. 26, č. 1, s. 362.

[57] BARSAN, N.; SCHWEIZER-BERBERICH, M.; GÖPEL†, W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO_2 gas sensors: a status report. *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry*. 1999, roč. 365, č. 4, s. 287–304.

[58] BARSAN, N.; WEIMAR, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *Journal of Electroceramics*. 2001, roč. 7, č. 3, s. 143–167.

[59] MILLER, T.; BAKRANIA, S.; PEREZ, C.; WOOLDRIDGE, M. S. Chapter 30: Nanostructured Tin Dioxide Materials for Gas Sensor Applications. In GECKELER, K E.; ROSENBERG, E. (ed.). *Functional Nanomaterials*. 2006, s. 1–24. ISBN 1588830675.

[60] HUANG, J.; WAN, Q. Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxide One-Dimensional Nanostructures. *Sensors (Peterboroug)*. 2009, roč. 9, č. 12, s. 9903–9924.

[61] COMINI, E.; FAGLIA, G.; GIORGIO, S. Electrical-Based Gas Sensing. In COMINI, Elisabetta; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G. (ed.). *Solid State Gas Sensing*. Boston, MA : Springer US, 2009, s. 47–1005. ISBN 978-0-387-09664-3.

[62] MOSELEY, P. T. Solid state gas sensors. *Measurement Science and technology*. 1997, roč. 223, s. 223–237.

[63] HORRILLO, M.; GUTIÉRREZ, J.; ARÉS, L. et al. Hall effect measurements to calculate the conduction control in semiconductor films of SnO_2. *Sensors and Actuators A: Physical*. 1994, roč. 42, č. 1–3, s. 619–621.

[64] DU, X.; GEORGE, S. M. Thickness dependence of sensor response for CO gas sensing by tin oxide films grown using atomic layer deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, roč. 135, č. 1, s. 152–160.

[65] SPANNHAKE, J.; HELWIG, A.; SCHULZ, O.; MÜLLER, G.
Micro-fabrication of Gas Sensors.
In COMINI, Elisabetta; FAGLIA, G.; SBERVEGLIERI, G. (ed.).
Solid State Gas Sensing. Boston, MA : Springer US, 2009, s. 1–46.
ISBN 978-0-387-09664-3.

[66] ZHANG, N.; YU, K.; LI, L.; ZHU, Z.
Investigation of electrical and ammonia sensing characteristics of Schottky barrier diode based on a single ultra-long ZnO nanorod.
Applied Surface Science. 2008, roč. 254, č. 18, s. 5736–5740.

[67] LUPAN, O.; CHAI, G.; CHOW, L.
Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod.
Microelectronic Engineering. 2008, roč. 85, č. 11, s. 2220–2225.

[68] HUANG, H.; LEE, Y.; TAN, O. K. et al. High sensitivity SnO_2 single-nanorod sensors for the detection of H_2 gas at low temperature. *Nanotechnology*. 2009, roč. 20, č. 11, s. 115501.

[69] WANG, G.; JI, Y.; HUANG, X. et al. Fabrication and characterization of polycrystalline WO_3 nanofibers and their application for ammonia sensing. *The journal of physical chemistry. B*. 2006, roč. 110, č. 47, s. 23777–82.

[70] WAN, Q.; LI, Q. H.; CHEN, Y. J. et al.
Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors.
Applied Physics Letters. 2004, roč. 84, č. 18, s. 3654.

[71] ROUT, C.; GOVINDARAJ, A.; RAO, C. N. R.
High-sensitivity hydrocarbon sensors based on tungsten oxide nanowires.
Journal of Materials Chemistry. 2006, roč. 16, č. 40, s. 3936.

[72] MAITI, A.; RODRIGUEZ, José A.; LAW, M. et al. SnO 2 Nanoribbons as NO 2 Sensors: Insights from First Principles Calculations. *Nano Letters*. 2003, roč. 3, č. 8, s. 1025–1028.

[73] VALENTINI, L.; MERCURI, F.; ARMENTANO, I. et al.
Role of defects on the gas sensing properties of carbon nanotubes thin films: experiment and theory. *Chemical Physics Letters*.
2004, roč. 387, č. 4, s. 356–361.

[74] JU, S.; LEE, J.; JUNG, Y. et al. Highly sensitive hydrogen gas sensors using single-walled carbon nanotubes grafted with Pd nanoparticles.
Sensors and Actuators B: Chemical. 2010, roč. 146, č. 1, s. 122–128.

[75] AHN, M.-W.; PARK, K.-S.; HEO, J.-H. et al.
On-chip fabrication of ZnO-nanowire gas sensor with high gas sensitivity.
Sensors and Actuators B: Chemical. 2009, roč. 138, č. 1, s. 168–173.

[76] THONG, L.; HOA, N.; LE, D. et al. On-chip fabrication of SnO_2-nanowire gas sensor: The effect of growth time on sensor performance.
Sensors and Actuators B: Chemical. 2010, roč. 146, č. 1, s. 361–367.

[77] LIU, Y.; LEI, Y.
Pt-CeO_2 nanofibers based high-frequency impedancemetric gas sensor for selective CO and C_3H_8 detection in high-temperature harsh environment.
Sensors and Actuators B: Chemical. 2013, roč. 188, s. 1141–1147.

[78] EL ACHHAB, M.; SHANAK, H.; SCHIERBAUM, K.
NO_2 sensing properties of WO_3 nanorods grown on mica.
physica status solidi (a). 2011, roč. 208, č. 6, s. 1229–1234.

[79] CHEN, X.; WONG, Cell K. Y.; YUAN, Cadmus A.; ZHANG, G.
Nanowire-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*.
2013, roč. 177, s. 178–195.

[80] CHAO, L.-C.; YE, C.-C.; CHEN, Y.-P.; YU, H.-Z.
Facile fabrication of ZnO nanowire-based UV sensors by focused ion beam micromachining and thermal oxidation. *Applied Surface Science*.
2013, roč. 282, s. 384–389.

[81] FAN, S.-W.; SRIVASTAVA, A. K.; DRAVID, V. P.
Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing.
Sensors and Actuators B: Chemical. 2010, roč. 144, č. 1, s. 159–163.

[82] RONSE, K.; VAN THOURHOUT, D.; DE GENDT, S. et al. 22nm silicon nanowire gas sensor fabricated by trilayer nanoimprint and wet etching.
Microelectronic Engineering. 2010, roč. 87, č. 5, s. 927–930.

[83] SUN, M.-C.; KIM, G.; LEE, J. et al. Patterning of Si nanowire array with electron beam lithography for sub-22nm Si nanoelectronics technology.
Microelectronic Engineering. 2013, roč. 110, s. 141–146.

[84] DAN, Y.; EVOY, S.; JOHNSON, A T Charlie.
Chemical Gas Sensors Based On Nanowires. *Sensors Peterborough NH*.
2008, s. 33.

[85] RANK, S.; HAFNER, S.; BARSAN, N.; WEIMAR, U.
The Impact of the Nature of the Electrode Material on SnO2 Thick Film Sensor Performance: Influence on Oxygen Adsorption. *Procedia Engineering*.
2012, roč. 47, s. 514–517.

[86] SEIYAMAM, T.
A new detector for gaseous components using semiconductive thin films.
Analalytical Chemistry. 1962, roč. 34, s. 1502–1504.

[87] BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide.
Progress in Surface Science. 2005, roč. 79, č. 2-4, s. 47–154.

[88] KUNIMOTO, A.; ABE, N.; UCHIDA, H.; KATSUBE, T. Highly sensitive semiconductor NO_x gas sensor operating at room temperature.
Sensors and Actuators B: Chemical. 2000, roč. 65, č. 1, s. 122–124.

[89] ZHAN, S.; LI, D.; LIANG, S.; CHEN, X.; LI, X.
A novel flexible room temperature ethanol gas sensor based on SnO_2 doped poly-diallyldimethylammonium chloride. *Sensors (Basel, Switzerland)*.
2013, roč. 13, č. 4, s. 4378–89.

[90] LEJA, E.; KORECKI, J.; KROP, K.; TOLL, K.
Phase composition of SnO_x thin films obtained by reactive d.c. sputtering.
Thin Solid Films. 1979, roč. 59, č. 2, s. 147–155.

[91] HOWSON, R. P.; BARANKOVA, H.; SPENCER, A. G.
Reactive sputtering of electrically conducting tin oxide. *Thin Solid Films*.
1991, roč. 196, č. 2, s. 315–321.

[92] BENE, R.; PERCZEL, I.V; RÉTI, F. et al.
Chemical reactions in the detection of acetone and NO by a CeO_2 thin film. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2000, roč. 71, č. 1, s. 36–41.

[93] BARRECA, D.; GASPAROTTO, A.; MACCATO, C. et al.
Columnar CeO_2 nanostructures for sensor application. *Nanotechnology*. 2007, roč. 18, č. 12, s. 125502.

[94] IZU, N.; SHIN, W.; MURAYAMA, N.; KANZAKI, S. Resistive oxygen gas sensors based on CeO_2 fine powder prepared using mist pyrolysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2002, roč. 87, s. 95–98.

[95] JASINSKI, P.; SUZUKI, T.; ANDERSON, H. U.
Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003, roč. 95, č. 1-3, s. 73–77.

[96] IZU, N.; SHIN, W.; MATSUBARA, I.; MURAYAMA, N. Development of Resistive Oxygen Sensors Based on Cerium Oxide Thick Film. *Journal of Electroceramics*. 2004, roč. 13, č. 1-3, s. 703–706.

[97] POURFAYAZ, F.; KHODADADI, a.; MORTAZAVI, Y.; MOHAJERZADEH, S. S. CeO_2 doped SnO_2 sensor selective to ethanol in presence of CO, LPG and CH_4. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005, roč. 108, č. 1-2, s. 172–176.

[98] POURFAYAZ, F.; MORTAZAVI, Y.; KHODADADI, a.; AJAMI, S. Ceria-doped SnO_2 sensor highly selective to ethanol in humid air. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2008, roč. 130, č. 2, s. 625–629.

[99] ZHENG, H.; OU, J.; STRANO, Michael S. et al.
Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications. *Advanced Functional Materials*. 2011, roč. 21, č. 12, s. 2175–2196.

[100] LABIDI, A.; GILLET, E.; DELAMARE, R.; MAAREF, M.; AGUIR, K. Ethanol and ozone sensing characteristics of WO_3 based sensors activated by Au and Pd. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2006, roč. 120, č. 1, s. 338–345.

[101] GILLET, M.; DELAMARE, R.; GILLET, E.
Growth of epitaxial tungsten oxide nanorods. *Journal of Crystal Growth*. 2005, roč. 279, č. 1, s. 93–99.

[102] DELAMARE, R.; GILLET, M.; GILLET, E.; GUAINO, P.
Structure and electrical properties of tungsten oxide nanorods epitaxially organized on a mica substrate. *Surface Science*. 2007, roč. 601, č. 13, s. 2675–2679.

[103] MATOLÍNOVÁ, I.; GILLET, M.; GILLET, E.; MATOLÍN, V.
A study of tungsten oxide nanowires self-organized on mica support. *Nanotechnology*. 2009, roč. 20, č. 44, s. 445604.

[104] POTIN, V.; BRUYERE, S.; GILLET, M.; DOMECHINI, B.; BOURGEOIS, S. Growth, Structure, and Stability of K x WO 3 Nanorods on Mica Substrate. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, roč. 116, č. 2, s. 1921–1929.

[105] JOY, D. C.
The theory and practice of high-resolution scanning electron microscopy. *Ultramicroscopy*. 1991, roč. 37, č. 1, s. 216–233.

[106] GARCHE, J.; MARASSI, R.; NOBILI, F. MEASUREMENT METHODS | Structural and Chemical Properties: Scanning Electron Microscopy. In. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 2009, s. 758–768.

[107] BHUSHAN, B. Springer Handbook of Nanotechnology. Part C, Chapter 24, Noncontact Atomic Force Microscopy and Related Topic. In BHUSHAN, Bharat (ed.). *Springer Handbook of Nanotechnology*. 2010, s. 651–657. ISBN 978-3-642-02524-2.

[108] VEECO. *Manuál k SPM technikám, Veeco.* [online]. 2008 [cit. 2010-04-08]. Dostupný z WWW: ⟨www.veeco.com/pdfs/library/SPM%20Guide%200829%2005%20166.pdf⟩.

[109] BHUSHAN, B. Springer handbook of nanotechnology. Part A, Chapter 7.1, Basic microfabrication Techniques. In BHUSHAN, Bharat (ed.). *Springer handbook of nanotechnology. Part A, Chapter 7.1, Basic microfabrication Techniques*. 2010, s. 199–205. ISBN 978-3-642-02524-2.

[110] HOFFMAN, D.; THOMAS, J.; SINGH, B. Handbook of Vacuum Science and Technology. Chapter 5.1 High-Vacuum-Based Processes: Sputtering. In. *Methods of Experimental Physics*. 1997, s. 609–627. ISBN 978-0-12-352065.

[111] MUSIL, J.; BAROCH, P.; VLČEK, J.; NAM, K. H. H.; HAN, J. G. G. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films*. 2005, roč. 475, č. 1-2, s. 208–218.

[112] MARTEL, A.; CABALLERO-BRIONES, F.; QUINTANA, P.; BARTOLO-PÉREZ, P.; PEÑA, J. L. X-ray study of tin oxide films obtained by reactive DC sputtering from a metallic tin target in pure oxygen plasma. *Surface and Coatings Technology*. 2007, roč. 201, č. 8, s. 4659–4665.

[113] FRIEDLI, V.; HOFFMANN, S.; MICHLER, J.; UTKE, I. *Applied Scanning Probe Methods VIII. Chapter 7.2.1: FEB/FIB Nanofabrication.* Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008. Nano Science and Technolgy. ISBN 978-3-540-74079-7.

[114] WIRTH, R. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology*. 2009, roč. 261, č. 3-4, s. 217–229.

[115] METZGER, T. H.; KEGEL, I.; PANIAGO, R. et al. Shape, size, strain and correlations in quantum dot systems studied by grazing incidence X-ray scattering methods. *Thin Solid Films*. 1998, roč. 336, č. 1, s. 1–8.

[116] RENAUD, G.; LAZZARI, R.; LEROY, F. Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering. *Surface Science Reports*. 2009, roč. 64, č. 8, s. 255–380.

[117] HAVIAR, S.; DUBAU, M.; KHALAKHAN, I. et al. X-ray small-angle scattering from sputtered CeO[sub 2]/C bilayers. *Journal of Applied Physics*. 2013, roč. 113, č. 2, s. 024301.

[118] NEČAS, D.; KLAPETEK, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Central European Journal of Physics*. 2012, roč. 10, č. 1, s. 181–188.

[119] HAVIAR, Stanislav.
Elektronová litografie v řádkovacím elektronovém mikroskopu.
Praha, 2010. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze.

[120] STADELMANN, P. A. EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy.* 1987, roč. 21, č. 2, s. 131–145.

[121] KÚŠ, Peter. *Studium plynových senzorů Pt-SnO_x.*
Praha, 2013. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze.

[122] HAVIAR, S.; DUBAU, M.; LAVKOVÁ, J. et al. Investigation of growth mechanism of thin sputter coated cerium oxide films on carbon substrates. *Science of Advanced Materials.* 2014, s. submitted.

[123] PHILIPPS, V.; SERGIENKO, G.; LYSSOIVAN, a. et al.
Removal of carbon layers by oxygen glow discharges in TEXTOR.
Journal of Nuclear Materials. 2007, roč. 363-365, s. 929–932.

[124] BAKER, M. A. Plasma cleaning and the removal of carbon from metal surfaces. *Thin Solid Films.* 1980, roč. 69, č. April 1979, s. 359–368.

[125] BELMONTE, T.; PINTASSILGO, C. D.; CZERWIEC, T. et al.
Oxygen plasma surface interaction in treatments of polyolefines.
Surface and Coatings Technology. 2005, roč. 200, č. 1-4, s. 26–30.

[126] PUKITE, P. R.; LENT, C. S.; COHEN, P. I. Diffraction from stepped surfaces. *Surface Science.* 1985, roč. 161, č. 1, s. 39–68.

[127] SINHA, S. K.; SIROTA, E. B.; GAROFF, S.
X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Physical Review B.* 1988, roč. 38, č. 4, s. 2297–2311.

[128] HAVIAR, S.; GILLET, M.; MATOLÍNOVÁ, I.
E-beam lithography processing of Au-nanowire contacts for development of gas sensors based on tungsten-oxide nanorods self-assembled on mica.
International Journal of Nanotechnology. 2012, roč. 9, č. 8-9, s. 825.

[129] LANGHEINRICH, W.; BENEKING, H. Nanostructure fabrication by electron beam lithography on insulating substrates using a novel four-layer resist. *Microelectronic Engineering.* 1991, roč. 13, č. 1, s. 225–228.

Seznam tabulek

4.1 Označení a popis jednotlivých substrátů používaných pro depozici senzoricky aktivní vrstvy. 31

5.1 Údaje k jednotlivým linkám plynů a jednotlivým variantám konfigurace regulátorů průtoku. 36

7.1 Doporučené parametry pro depozici porézních struktur CeO_x na grafitovou folii a a-C. 59

8.1 Porovnání parametrů odpovídajících střední vzdálenosti nejbližšího souseda získaných z GISAXS, SEM a AFM. 68
8.2 Porovnání parametrů popisující šířku sloupců z GISAXS a SEM. . 69
8.3 Parametry hrubosti a korelačních délek zjištěných pomocí GISAXS na CeO_x/a-C dvojvrstvách. 69

9.1 Výsledky analýzy odezvy vrstvy CeO_2/quartz na expozici kyslíkem v čistém dusíku. 72
9.2 Parametry fitu reakce a zotavení vzorku CeO_x/a-C. 73

10.1 Klíčové parametry přípravy rezistové dvojvrstvy pro elektronovou litografii 78
10.2 Expoziční parametry elektronové litografie. 78
10.3 Parametry fitu reakce a zotavení vzorku s nanokontakty pro tři různé pracovní teploty. 87
10.4 Parametry reakce a zotavení vzorku s makrokontakty na perkolované síti wolframoxidových nanotyček. 88

Seznam použitých zkratek

a-C	amorfní uhlík	
a-CN_x, CN_x	amorfní nitrid uhlíku	
AD	analogově-digitální	
AFM	mikroskop(ie) atomárních sil	*Atomic Force Microscope*
BDM	funkce zpomalení elektronového svazku	*Beam Deccelaration Mode*
BSE	zpětně rozptýlené elektrony	*Backscattered Electrons*
CCD		*Charge-coupled Device*
CNT	uhlíková nanotrubka	*Carbon Nanotube*
CVD		*Chemical Vapor Deposition*
DA	digitálně-analogový	
DC	stejnosměrný	
DLC		*Diamond Like Carbon*
EBL	elektronová litografie	*Electron Beam Lithography*
EDS, EDX	energiově disperzní rentgenová spektroskopie	*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*
EELS	spektroskopie charakteristických ztrát	*Electron Energy Loss Spectroscopy*
FC	palivový článek	*Fuel-cell*
FET		*Field Emmision Transistor*
FIB	iontový mikroskop	*Focused Ion Beam*
GID		*Grazing Incidence Diffraction*
GIS	systém vstřikování plynů	*Gas Injection Systém*
GISAXS	maloúhlový rozptyl rentgenového záření	*Grazing-incidence Small-angle X-ray Scattering*
HR-TEM	TEM s vysokým rozlišením	*High Resolution TEM*
KFPP	Katedra fyziky povrchů a plazmatu	
LPG	zemní plyn	
MC	regulátor průtoku	*Mass-flow Controller*
NSM	nanostrukturované materiály	
PEM-FC	palivový článek s protonově vodivou membránou	*Proton Exchange Membrane Fuel-cell*
RF	radiofrekvenční, střídavý	
RMS	parametr hrubosti	*Root Mean Square*
RTG	rentgenové záření	
S-TEM	skenovací TEM	*Scanning TEM*
SAS		*Small Angle Scattering*
SE	(pravé) sekundární elektrony	*Secondary Electrons*
SEM	rastrovací/skenovací elektronový mikroskop(ie)	
TED	transmisní elektronová difrakce	
TEM	transmisní elektronová mikroskopie	
TMP	turbomolekulární vývěva	
VA	Volt-Ampérová	
WGS	reakce vodního plynu	*Water Gas Shift*
XRD	rentgenová difrakce	*X-ray Diffraction*
µ-FC	palivový mikročlánek	