

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 634

ISSN 1213-418X

Jan Pekárek

**UHLÍKOVÉ MATERIÁLY
V MIKROELEKTRONICE
A SENZORICE**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Ústav mikroelektroniky

Ing. Jan Pekárek, Ph.D.

UHLÍKOVÉ MATERIÁLY V MIKROELEKTRONICE A SENZORICE

CARBON MATERIALS USED IN MICROELECTRONICS
AND SENSORS

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE



BRNO 2019

KLÍČOVÁ SLOVA

Uhlíkové materiály, nanotrubic, grafen, emise elektrickým polem, infračervené snímání, bolometr, mechanická deformace.

KEYWORDS

Carbon materials, nanotubes, graphene, field emission, infrared radiation sensing, bolometer, mechanical deformation.

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Ústav mikroelektroniky, FEKT, VUT v Brně, Technická 3058/10, 61600 Brno

© Jan Pekárek, 2019

ISBN 978-80-214-5776-8

ISSN 1213-418X

Obsah

Úvod	5
1 Uhlíkové nanotrubičky	7
1.1 Studie emisního senzoru pro měření tlaku s uhlíkovými nanotrubicemi	8
1.1.1 Návrh a princip emisního senzoru tlaku	9
1.1.2 Charakterizace emisního senzoru tlaku	9
1.2 Uhlíkové nanotrubičky pro infračervené snímání	12
1.2.1 Depozice uhlíkových nanotrubic na membrány bolometrů	13
1.2.2 Integrovaný vyhodnocovací obvod.....	16
1.2.3 Testování bolometru s integrovaným obvodem.....	17
1.2.4 Řádkový systém bolometrů.....	20
2 Grafen	23
2.1 Modulace fyzikálních vlastností grafenu pomocí mechanické deformace	24
Závěr.....	28
Reference	29
Seznam použitých zkratk.....	34
Vybrané publikace autora k tématu habilitační práce jako přílohy	35
Abstrakt	39
Abstract.....	39

Životopis autora

Ing. Jan Pekárek, Ph.D.

Narozen: 12. července 1984 v Ostravě

Ústav mikroelektroniky

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Vysoké učení technické v Brně

Technická 3058/10, 616 00 Brno

Telefon: 541 146 192

E-mail: pekarek@vutbr.cz



Po úspěšném ukončení dvouletého navazujícího magisterského studia (s vyznamenáním, cena děkana za diplomovou práci) v oboru Mikroelektronika na FEKT VUT v Brně v roce 2008 nastoupil jako interní doktorand ve studijním oboru Mikroelektronika a technologie na ústavu mikroelektroniky. V roce 2012 v rámci zahraniční praxe absolvoval dvouměsíční stáž v Korejském institutu pro vědu a technologie (KIST Europe) v Saarbrückenu, Německo, kde se zabýval návrhem a výrobou mikro-elektro-mechanických součástek. Obhajobou disertační práce na téma Výzkum a vývoj moderních emisních senzorů typu MEMS v roce 2014 úspěšně ukončil doktorské studium.

Již během doktorského studia se zapojil do pedagogické a vědecké činnosti. Podílel se na výuce předmětů bakalářského i magisterského studijního programu a úspěšně vychoval několik studentů bakalářského a magisterského studia, později také jednoho doktora. V rámci vědecké činnosti se stal řešitelem juniorského projektu GAČR a spolupracoval na řešení více než 10 dalších projektů GAČR, TAČR, MPO, MVČR včetně mezinárodních projektů EU H2020. V databázi Web of Science má více než 40 záznamů s více než 100 citacemi (bez autocitací) a H-index 6.

V rámci zvyšování kvalifikace strávil jako postdok více než půl roku na prestižních zahraničních univerzitách jako jsou University of Maryland, College Park, Maryland, USA, Technische Universität Wien, Vídeň, Rakousko a Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi, Čína, kde se věnoval především materiálovému výzkumu a výzkumu mikro-elektro-mechanických systémů. Je pravidelným recenzentem příspěvků do zahraničních impaktovaných časopisů a na prestižní konference, oponuje také bakalářské, diplomové a doktorské práce, je hodnotitelem projektů TAČR a je členem komisí pro státní závěrečné zkoušky. V současné době se nejvíce věnuje oblasti využití mikrotechnologií v kombinaci s nanotechnologiemi.

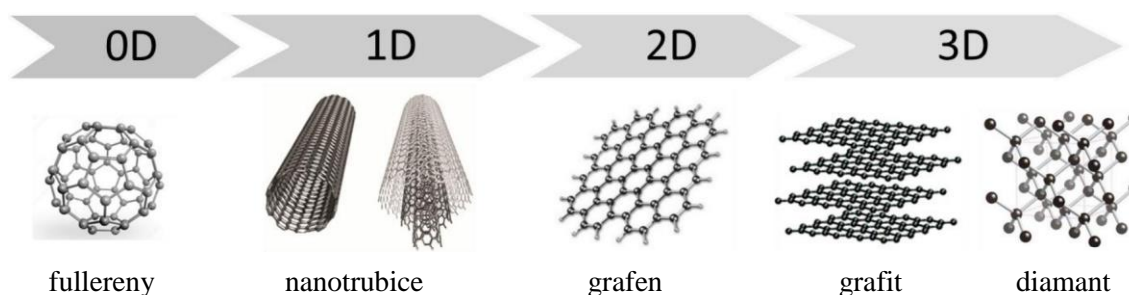
Úvod

Uhlík je chemický prvek ze IV.A skupiny periodické tabulky. Uhlík tvoří základní stavební kámen všech organických sloučenin, a tím vlastně poskytuje základ života na Zemi. Jeho využití je v mnoha důležitých technologických oblastech od léčiv až po syntetické materiály, a to díky schopnosti uhlíku vázat se na sebe a také na téměř všechny další prvky. Výsledná strukturní rozmanitost organických sloučenin a molekul je doprovázena širokým spektrem chemických a fyzikálních vlastností [1]. Nástroje moderní chemické syntézy umožňují přizpůsobení těchto vlastností řízenou kombinací stavebních a funkčních stavebních bloků v nových cílových systémech.

Elementární uhlík existuje ve dvou přírodních strukturních formách (alotropech) – diamantu a grafitu [2]. Obě formy vykazují jedinečné fyzikální vlastnosti, jako je tvrdost u diamantu, tepelná a elektrická vodivost nebo lubrikační vlastnosti u grafitu. Další uhlíkové alotropie je možné získat změnou vazebného páru v sítích skládajících se z atomů uhlíku [1,3-5].

Podle rozměrů v prostoru (obr. 1), lze uhlíkové nanomateriály rozdělit do čtyř skupin [6]:

- i) nulová dimenze (0D), jako jsou kvantové tečky na bázi uhlíku a fullereny,
- ii) jednorozměrné (1D), jako jsou uhlíkové nanotrubičky (CNTs),
- iii) dvourozměrné (2D), jako jsou grafeny a jejich deriváty,
- iv) třírozměrné (3D), jako jsou grafit a diamant.



Obr. 1: Alotropie uhlíku v mnoha dimenzích. Převzato a upraveno z [7].

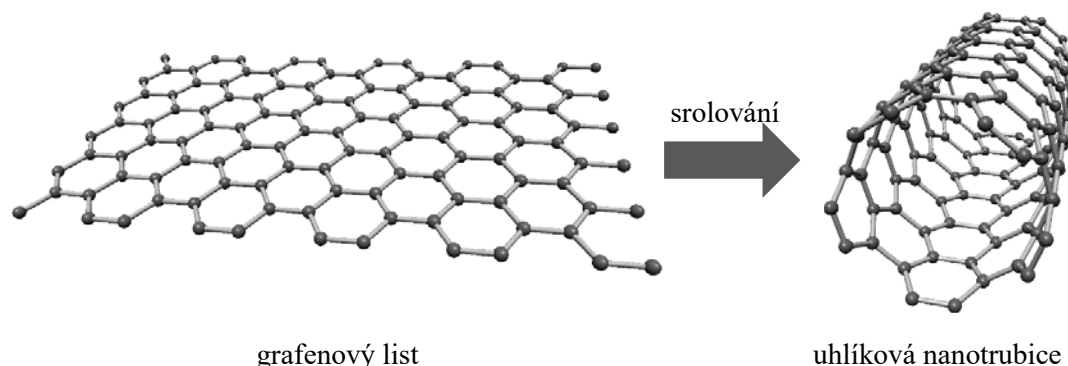
Diamant spolu s grafitem představoval po dlouhou dobu jediné známé alotropy uhlíku. Tato situace se změnila v roce 1985 [8] s příchodem fullerenů, které byly poprvé syntetizovány skupinou vědců z Rice univerzity v Houstonu. Tento objev znamenal začátek éry alotropů syntetického uhlíku a není divu, že za objev fullerenů dostali později Robert F. Curl, Harold Kroto a Richard E. Smalley Nobelovu cenu v oboru chemie. Další velký rozvoj nastal v roce 1991 [9], kdy japonský profesor Iijima zpopularizoval uhlíkové nanotrubičky, a poté v roce 2004 [10], kdy nynější nositelé Nobelovy ceny, nizozemský fyzik ruského původu Geim a jeho britskoruský kolega Novoselov, znovuobjevili grafen. Vzhledem k nespočetně možným orbitálním hybridizacím uhlíku, a tudíž velké rozmanitosti krystalických i neuspořádaných struktur, lze očekávat další objevy uhlíkových forem s různými vlastnostmi [11-14].

Autora této habilitační práce uhlíkové materiály zaujaly již v dobách magisterského studia, kdy se zabýval jejich výrobou především pomocí plasmou posílené chemické depozice z plynné fáze (CVD). Na postgraduálním studiu se již zabýval výzkumem a vývojem moderních emisních senzorů. Kromě jiných perspektivních materiálů se zabýval studiem emisních vlastností právě i uhlíkových nanotrubic. Během postgraduálního studia se také autor zapojil do několika projektů, ve kterých zúročil své znalosti, ve kterých kromě studia základních vlastností nanotrubic byly zjišťovány možnosti využití uhlíkových nanotrubic pro infračervené (IR) snímání. Po úspěšném obhájení disertační práce se zapojil do dvou aplikovaných projektů, které řeší možnost využití CNTs v termokamerách pro oblast THz pásma pro bezpečnostní složky (MVČR) a pro biomedicínské aplikace (H2020). V roce 2018 získal dále juniorský projekt GAČR, kde studuje změnu fyzikálních vlastností grafenu v důsledku mechanické deformace. Rozpočet tohoto projektu je 6,78 milionů Kč na 3 roky.

V následujících kapitolách je shrnutí výše zmíněných oblastí řešení, včetně krátkého shrnutí výsledků disertační práce v oblasti emise elektrickým polem z uhlíkových nanotrubic, které je však doplněno o poznatky, které byly vyzkoumány až po obhájení práce.

1 Uhlíkové nanotrubic

V roce 1991 publikoval japonský profesor Iijima ze společnosti NEC článek popisující jeho objev dutých trubiček složených pouze z grafitového uhlíku [9] (obr. 2). Tento článek vyvolal ohromné vzrušení a díky němu se inspirovalo mnoho vědců, kteří nyní studují vlastnosti a možné aplikace uhlíkových nanotrubic. Přestože Iijima získal hodně ocenění za objevení uhlíkových nanotrubic, ukazuje se, že uhlíkové nanotrubic byly objeveny již mnohem dříve.



Obr. 2: Srolování grafitového listu do uhlíkové nanotrubiice, vytvořeno pomocí programu Nanotube Modeler.

Již v roce 1952 L. V. Radushkevič a V. M. Lukyanovič publikovali v sovětském žurnálu fyzikální chemie (Zhurnal Fizicheskoi Khimii) jasné snímky uhlíkových vláken o průměru 50 nm, které vznikly tepelným rozkladem CO na železné vrstvě [15]. Tento objev byl prakticky bez odezvy, protože se jednalo o publikaci psanou v ruštině a přístup ostatních vědců k této publikaci především ze západu byl díky studené válce prakticky nemožný. Dalším publikacím o uhlíkových vláknech či trubicích z let 1976 až 1987 je věnované zajímavé review [16].

Iijimův objev uhlíkových nanotrubic byl však převratný ve způsobu přípravy. Jeho metoda úzce souvisí s postupem, který použil profesor W. Krätschmer pro výrobu fullerenu („předchůdci nanotrubic v kulovém tvaru“) v makroskopickém množství v roce 1990 [17]. Metoda je založena na obloukovém výboji mezi dvěma uhlíkovými elektrodami v inertní atmosféře za sníženého tlaku. Právě díky své publikaci v nejprestižnějším časopise Nature Iijima představil CNTs vědecké komunitě a jeho publikace tak právem patří k nejvíce citovaným publikacím (v roce 2018 překročila hranici 30 tisíc citací).

CNTs mají vynikající mechanické vlastnosti [18,19], jmenovitě velký Youngův modul pružnosti, velkou pevnost v tahu, velký poměr stran a malou hustotu. Tyto vlastnosti dělají CNTs ideálním materiálem pro výrobu kompozitů [20]. Vzhledem k velmi malým rozměrům je obtížné měřit mechanické vlastnosti přímými metodami [21], a proto byly použity k popisu mechanických vlastností různé experimentální techniky jako skenovací elektronová mikroskopie (SEM), transmisní elektronové mikroskopie (TEM), mikroskopie atomárních sil (AFM), Ramanova spektroskopie, nanoindentace apod. [20,22,23]. Lourie a Wanger [24] zjistili Youngův modul jednostěnných a mnohostěnných CNTs v rozsahu 2,8–3,6 TPa a 1,7–2,4 TPa pomocí mikro-Ramanovy spektroskopie. Yu [22] se svým kolektivem měřil pevnost v tahu jednotlivých mnohostěnných CNTs v rozmezí 11–63 GPa pomocí SEM. Ukázalo se, že

pouze vnější vrstva je schopna odolat vyššímu zatížení, zatímco přenos zátěže mezi jednotlivými vrstvami je velmi slabý. Kromě mechanických vlastností byly studovány také elektrické vlastnosti. Na základě teoretických studií bylo zjištěno, že v závislosti na průměru a asymetrii prostorového rozložení (chiralitě) nanotrubic, může být CNT buď vodivá nebo polovodičová [25,26]. Bylo zjištěno, že asi dvě třetiny nanotrubic jsou polovodičové a jedna třetina nanotrubic je vodivá [27]. Ebbesen [28] a kolektiv měřili elektrickou vodivost jednotlivých mnohostěnných CNTs v rozmezí 10^7 – 10^8 S·m⁻¹ čtyřbodovým měřením. Elektrický odpor vodivé CNT [29] byl naměřen přibližně 10^{-8} až 10^{-7} Ω·m. Možné strukturální vady v nanotrubicích a jejich vliv na odpor byly také zkoumány a bylo zjištěno, že vady CNTs podstatně zvyšují odpor [30]. CNTs mají také velkou tepelnou vodivost. Berber [31] a kolektiv změřili vysokou hodnotu tepelné vodivosti izolovaných nanotrubic, tj. 6000 W·mK⁻¹. Tato hodnota je srovnatelná s monovrstvou grafenu a diamanty. Hone [32] a jeho kolegové měřili tepelnou vodivost jedностěnné CNT v rozsahu teplot 8–350 K a tepelná vodivost byla teplotně závislá a dosahovala hodnot v rozmezí 1750–5800 W·mK⁻¹.

1.1 Studie emisního senzoru pro měření tlaku s uhlíkovými nanotrubicemi

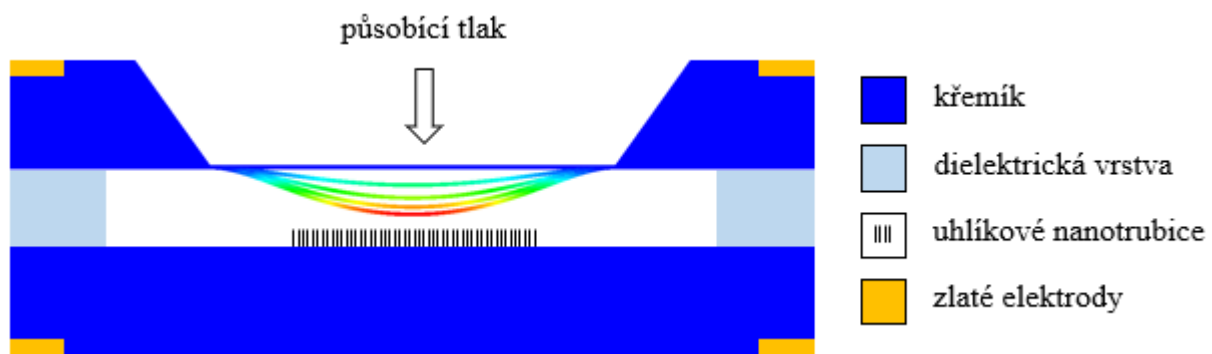
Tlak spolu s teplotou je jednou z nejdůležitějších fyzikálních veličin, které je třeba měřit v různých aplikacích. Nejvyspělejší aplikace snímačů tlaku je možné nalézt např. v automobilovém průmyslu jako snímače tlaku v pneumatikách [33,34] nebo např. v různých jednorázových zdravotnických zařízeních. Tlakový senzor může měřit krevní tlak, nitroděložní tlak během narození nebo vitální znaky pacienta [35]. Navíc jsou senzory tlaku používány v chirurgických zařízeních, nemocničních lůžkách a mnoha dalších zdravotnických zařízeních [36]. V tlakových snímačích mikro-elektro-mechanických systémů (MEMS) jsou změny tlaku transformovány na mechanickou deformaci a/nebo napětí, které se měří změnami kapacity, indukčnosti nebo odporu snímače [37,38]. Další princip snímače tlaku je založen na změnách emisního proudu na senzorových elektrodách [39].

Uhlíkové materiály různých forem přitahují velký zájem v oblasti elektronové emise, protože mohou emitovat elektrony při relativně malých hodnotách elektrické intenzity. Emitory by měly mít co největší poměr délky a průměr a také nízkou výstupní práci na svém povrchu. Přestože jsou mikrohroty ideální pro zvětšení emisní plochy, jsou také nejtěžší a nejnákladnější struktury pro výrobu. Aby se snížily výrobní náklady, pokračuje úsilí o vyvíjení plošných emitorů ze studené katody, zejména na bázi diamantových tenkých vrstev [40–42] a uhlíkových nanostrukturních materiálů s vysokým poměrem stran [43]. První rozsáhlá studie o emisích elektrickým polem z CNTs byla publikována Bonarem a jeho kolektivem v roce 1998 [44]. Později byly CNTs využívány jako emitory v displejích [45] nebo elektronových zdrojích v elektronové mikroskopii [46].

1.1.1 Návrh a princip emisního senzoru tlaku

Snímač tlaku MEMS na principu elektrické emise [47] byl navržen jako struktura diody (obr. 3). Skládá se ze dvou silně dopovaných křemíkových elektrod, z nichž anoda je anizotropně leptaná do tenké, ohybné membrány. Emisní materiál, v tomto případě vertikálně orientované CNTs, je umístěn na katodě. Obě elektrody jsou odděleny dielektrickou vrstvou s integrovanou vakuovou komorou. Dielektrická vrstva může být vyrobena z pyrexového skla s využitím technologie anodické vazby nebo ze skleněných frit.

Napětí mezi katodou a anodou tvoří extrakční pole. Vzdálenost mezi elektrodami musí být odpovídajícím způsobem upravena. Emisní proud lze regulovat buď regulací napětí nebo změnou vzdálenosti katody od anody. Regulace napětí ovlivňuje energii elektronů na anodě a vyžaduje komplexní napájecí zdroje. Změna vzdálenosti katody od anody vyžaduje mechanické ovládání. Anoda je tvořena tenkou membránou, která se ohýbá působením vnějšího tlaku. Pokud je přiložené napětí mezi elektrodami fixní, změní se intenzita elektrického pole, stejně jako emisní proud pole. Princip je podobný snímačům tlaku pracujících na kapacitním principu, ve kterých je měřenou veličinou kapacita.

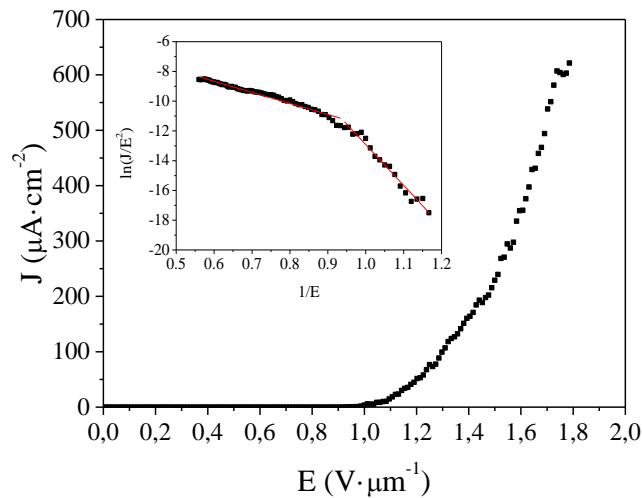


Obr. 3: Schematický pohled na senzor tlaku MEMS s emitory z uhlíkových nanotrubic.

1.1.2 Charakterizace emisního senzoru tlaku

Všechna měření probíhala ve vakuové komoře při tlaku nižším než 10^{-4} Pa. Na elektrodě byly deponované nanotrubic pomocí plasmou posílené CVD metody na ploše 16 mm^2 . Vzdálenost mezi emitory z CNTs a anodou byla nastavena na $120 \text{ }\mu\text{m}$ za použití tuhé dielektrické fólie. Napětí bylo automaticky nastaveno pomocí programového vybavení komunikujícího se zdroji napětí přes rozhraní GPIB od 0 do 150 V. Hustota elektrického proudu v závislosti na intenzitě elektrického pole (obr. 4) byla vypočtena z naměřených výsledků.

Stejná měření byla provedena pro deset vzdáleností mezi emitory a anodou v rozmezí od $84 \text{ }\mu\text{m}$ do $120 \text{ }\mu\text{m}$. Pro těchto deset vzdáleností byly stejné výsledky získány opakovaně a všechny odpovídaly přepočítaným výsledkům na proudovou hustotu v závislosti na intenzitě elektrického pole na obr. 4.



Obr. 4: Závislost proudové hustoty na intenzitě elektrického pole z uhlíkových nanotrubic sloužících jako emitory. Ve výřezu je vynesena odpovídající F–N závislost.

Výřez v obr. 4 zobrazuje odpovídající závislost podle Fowler–Nordheimovy (F–N) teorie [48]. Přímkou ve F–N závislosti označují kvantové mechanické tunelování charakteristické pro emisi elektrickým polem. Příмка ve F–N závislosti je odvozena za použití F–N rovnice:

$$I = (A\alpha\beta^2 V^2 / d^2 \phi) \exp[-B\phi^{3/2} d / (\beta V)], \quad (1)$$

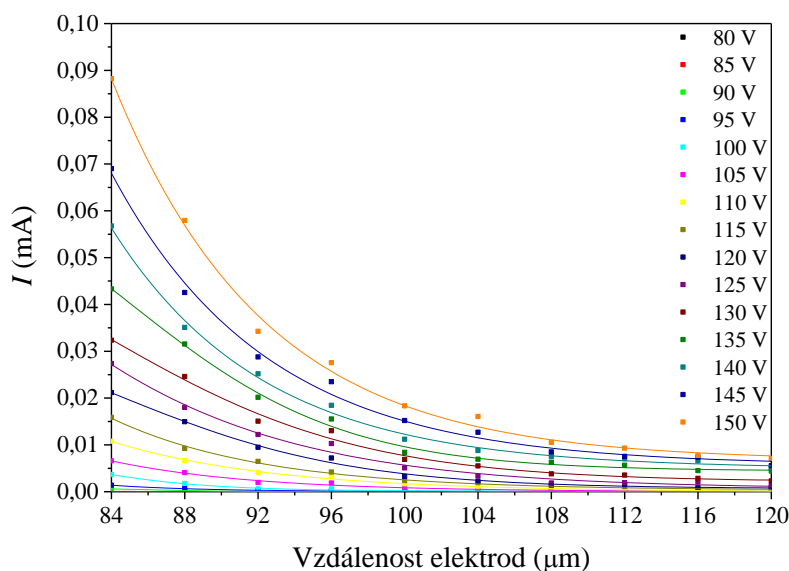
kde I je emisní proud, $A=1,56 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{eV}$ a $B=6,83 \cdot 10^9 \text{ eV}^{-3/2} \cdot \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ jsou F–N konstanty, α je emisní plocha, β je koeficient zvětšení elektrického pole, ϕ je výstupní práce, d je vzdálenost mezi anodou a emitory a V je přiložené elektrické napětí. Aby bylo možné emitovat hodně elektronů při nízkém napětí, je zapotřebí nízká výstupní práce (ϕ) a vysoký koeficient zvětšení elektrického pole (β). Tento koeficient je možné zjistit jednoduše ze směrnice přímkou za použití F–N závislosti ($\ln(J/E^2)$ vs. $1/E$). F–N závislost pro vzorky s uhlíkovými nanotrubicemi může být rozdělena na dvě části, a to menší a větší než $0,9 \mu\text{m} \cdot \text{V}^{-1}$, se dvěma různými koeficienty zvětšení elektrického pole.

Takové chování F–N závislosti není neobvyklé a může být způsobeno různými vlivy, jako je elektrický odpor uhlíkových nanotrubic [49,50], prostorový náboj [51], absorpce plynů na povrchu [52], změna struktury emitorů [53,54], nerovnost emitorů [55,56], lokalizované stavy [57], non-Schottky-Nordheimova bariéra [58,59] nebo vzájemná interakce mezi emitory [60].

Za předpokladu, že $\phi_{\text{CNT}} = 5 \text{ eV}$ [61], je vypočítaná směrnice F–N závislosti $-7,4 \pm 0,2$ pro $1/E < 0,9 \mu\text{m} \cdot \text{V}^{-1}$, tj. oblast vysoké intenzity elektrického pole a $-27,4 \pm 1,1$ pro $1/E > 0,9 \mu\text{m} \cdot \text{V}^{-1}$, tj. oblast nízké intenzity elektrického pole. Z vypočítaných hodnot vyplývá, že nárůst proudu je rychlejší pro oblast nízkých intenzit elektrického pole, a proto je teoreticky výhodnější používat snímač v této oblasti. Vzhledem k velmi malým hodnotám emisního proudu je však nutné používat snímač v silném elektrickém poli.

Obecně platí, že se u aplikací s emisí elektrickým polem stanovuje tzv. otevírací intenzita elektrického pole, kdy hustota emisního proudu dosáhne hodnoty $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. U vzorků s CNTs byla dosažena nejnižší otevírací intenzita elektrického pole menší než $1 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ a nejvyšší proudová hustota byla dosažena již při intenzitě elektrického pole $1.8 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

Naměřené výsledky se podle očekávání řídí Fowler–Nordheimovým zákonem. Křivky na obr. 5 ukazují, že naměřený emisní proud závisí na vzdálenosti elektrod a zároveň roste s klesající vzdáleností elektrod, tj. zvyšující se intenzitou elektrického pole. Stejně tak pro konstantní vzdálenost elektrod a zvyšující se napětí, roste i emisní proud. Toto potvrzuje očekávané chování emisního senzoru pro měření tlaku s uhlíkovými nanotrubicemi. Z naměřených charakteristik lze také konstatovat, že je výhodné pracovat s vyšším elektrickým polem a nižšími vzdálenostmi elektrod. Při těchto podmínkách vede malá deformace membrány vlivem působícího tlaku k velké změně emisního proudu, tzn. je dosaženo vyšší citlivosti senzoru, tj. vyššího poměru $\Delta I/\Delta p$ při stejné změně vzdálenosti Δd . Tento stav může být ještě vylepšen výběrem vhodného rozměru a tloušťky membrány [47].



Obr. 5: Závislost emisního proudu na vzdálenosti anody od emitorů z CNTs, kde je elektrické napětí jako parametr. Body – naměřené hodnoty, čáry – proložení F–N modelem.

Jak bylo uvedeno výše, emisní proud je silně ovlivněn parametry tlakového senzoru (velikost a tloušťka membrány) a intenzitou elektrického pole (použité napětí a vzdálenost anody a emitorů z CNTs). Vzhledem k tomu, že průhyb membrány odpovídá změně vzdálenosti anody od emitorů z CNTs, může být použita závislost na obr. 5 jako ukázka očekávané hodnoty emisního proudu pro daný tlak. V tomto případě je vzdálenost anody od CNTs nahrazena tlakem a může být přímo odvozena očekávaná hodnota emisního proudu pro zvolené parametry systému (počáteční intenzita elektrického pole, tj. použité elektrické napětí a vzdálenost anody od CNTs, velikost a tloušťka membrány).

Jednoduchou matematickou úvahou a porovnáním naměřených a simulovaných výsledků průhybu membrány [47] lze vyvodit, že pokud bude použito pole CNTs o ploše 1 cm^2 , počáteční vzdálenost anody od emitorů bude $10 \text{ }\mu\text{m}$, napájecí napětí bude 12 V a membrána bude mít velikost $10\,000 \text{ }\mu\text{m} \times 10\,000 \text{ }\mu\text{m} \times 100 \text{ }\mu\text{m}$, bude emisní proud z pole CNTs $50 \text{ }\mu\text{A}$. Při působení tlaku na membránu o velikosti 1 kPa a zanedbání poloměru průhybu membrány, bude průhyb membrány zhruba $0,75 \text{ }\mu\text{m}$, a tím pádem bude emisní proud z pole CNTs přibližně $90 \text{ }\mu\text{A}$. Citlivost lze tedy stanovit na rozsahu 0 až 1 kPa na $40 \text{ }\mu\text{A} \cdot \text{kPa}^{-1}$. Při vyšších tlacích, resp. intenzitách elektrického pole, lze očekávat vyšší citlivost. Se ztenčující se membránou se zvýší citlivost senzoru, ale sníží se maximální měřitelný tlak. To stejné platí i pro zvětšující se membránu.

1.2 Uhlíkové nanotrubičky pro infračervené snímání

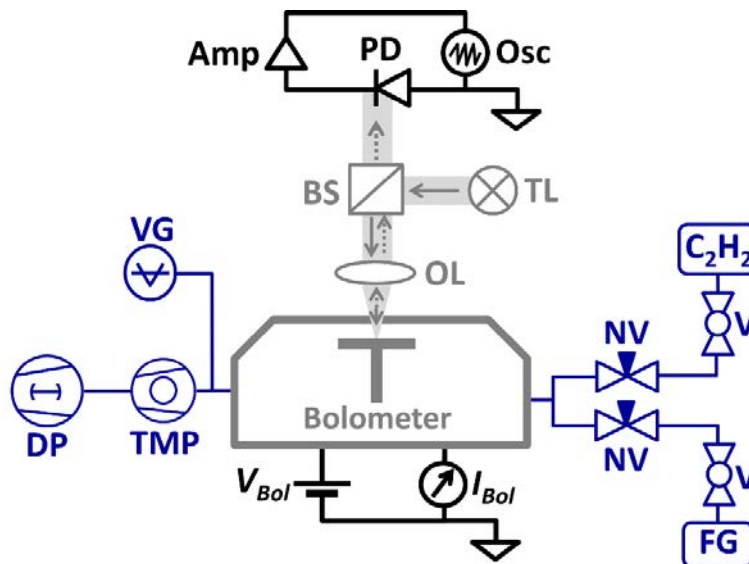
Bolometr byl vynalezen americkým astronautem S. P. Langleyem v roce 1880 [62] a je určený pro měření energie dopadajícího IR záření prostřednictvím ohřevu materiálu s teplotně závislým odporem. Bolometr velice často obsahuje absorpční vrstvu, která je jedním z klíčových parametrů, protože zvyšuje účinnost na dopadající záření celého detekčního systému. Mezi nejvíce používané absorpční materiály patří oxidy vanadu (VO_x), amorfni křemík ($\alpha\text{-Si}$) nebo křemíkové diody [63-65]. Výzkumný tým na ústavu mikroelektroniky se zaměřil na bolometrických aplikace, kde slouží CNTs jako absorpční vrstva. Díky tomu je teoreticky možné zvýšit rozsah detekovatelných vlnových délek a také zvýšit citlivost bolometru na dopadající IR záření.

Uhlíkové nanotrubičky je možné připravit mnoha způsoby, a to od přípravy pomocí obloukového výboje mezi uhlíkovými elektrodami přes laserovou ablací uhlíkového terče až po CVD. Nejrozšířenější technikou přípravy je právě zmíněná chemická depozice z plynné fáze, která je založená na dekompozici uhlovodíku v přítomnosti katalytického materiálu, jako je např. železo, nikl nebo kobalt. Podmínky růstu jsou ovlivněny depoziční teplotou, typem použitého uhlovodíku a volbou katalytického materiálu. V nepoužívanějších CVD procesech se využívá teploty vyšší než $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota při růstu může být dále snížena pod $500 \text{ }^\circ\text{C}$ díky využití plasmou posílené CVD [19] metody.

Integrace vrstvy absorbující IR záření na vyhodnocovací integrované obvody (ROIC) vyrobené pomocí techniky doplňkového kov-oxid-polovodiče (CMOS) představuje několik technologických výzev. Ačkoliv je plocha růstu uhlíkových nanotrubic jednoduše definována pomocí katalytické vrstvy, růst CNTs vyžaduje zvýšenou teplotu substrátu nad běžně přípustnou mez, a to právě představuje největší problém při integraci. Využití plasmou posílených CVD metod je také problematické, protože teplo z plazmového výboje způsobuje poškození tepelně izolovaných membrán. Plazmové procesy dále indukují náboj v tenkých vrstvách SiO_2 , což způsobuje změny v prahových napětích tranzistorů CMOS. Přebytný náboj může být odstraněn následným žíháním, avšak tento proces je nekompatibilní s ROIC. Konvenční CVD procesy vyžadují teploty hodně nad limitem, které poškodí CMOS ROIC zařízení. Nejvyšší teplota, které CMOS zařízení nepoškodí, je obvykle nižší než $475 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.2.1 Depozice uhlíkových nanotrubic na membrány bolometru

Pro depozici uhlíkových nanotrubic na povrch membrány bolometru byl proto vynalezen unikátní způsob, pomocí kterého je možné deponovat nanostruktury jen na membráně bolometru a zároveň teplota na zbytku substrátu zůstává při pokojové teplotě. Vyrobený a podleptaný čip bolometru byl proto umístěn do bezvývodového keramického pouzdra typu LCC68 a byl s ním propojen pomocí bondovacích drátků. Toto pouzdro bylo poté umístěno do vakuové komory, která byla vybavena skleněným průzorem, dvěma trubičkami pro přívod a čerpání plynů a také elektrickými průchodkami (obr. 6). Komora má objem $\approx 100 \text{ cm}^3$. Komora s čipem bolometru byla poté umístěna pod optický mikroskop s objektivem se zvětšením $50\times$, pracovní vzdáleností 9 mm a numerickou aperturou (NA) 0,55. Přibližně 7 mm vzdálenost mezi membránou bolometru a skleněným oknem umožňuje pozorování bolometry s vysokým rozlišením a zároveň sledovat růst CNTs během procesu v reálném čase pomocí CMOS kamery [66].

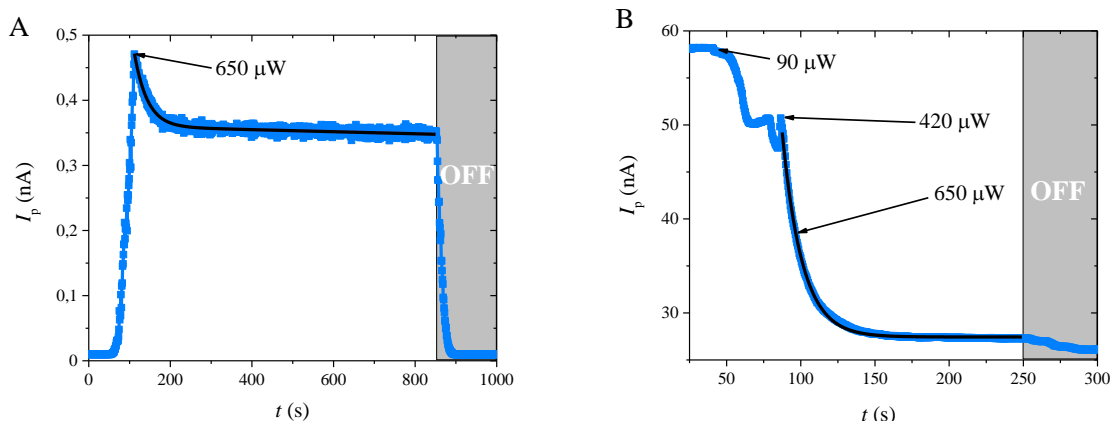


Obr. 6: Schematický náčrt komory pro depozici uhlíkových nanotrubic. Bolometr byl umístěn do vakuové komory se vstupem pro přívod plynů a čerpacím otvorem. Průtok plynů byl řízen jehlovými ventily (NV). Čerpání komory bylo prováděno pomocí turbomolekulární vývěvy (TMP) s předčerpáním pomocí suché vakuové vývěvy (DP). Díky optickému mikroskopu s objektivem se zvětšením $50\times$ (OL) bylo možné monitorování procesu růstu CNTs v reálném čase. Měření odrazu během růstu CNTs bylo provedeno pomocí wolframové lampy (TL) ve spojení s děličem světla (BS) pro osvětlení membrány bolometru. Emise a odraz při růstu CNTs byly měřeny použitím křemíkové fotodiody (PD). Fotoproud I_p byl převeden na napětí pomocí proudového zesilovače (Amp), který byl následně sledován pomocí osciloskopu (Osc). Rozptýlený výkon v membráně bolometru P byl nastaven pomocí systému zpětné vazby regulováním amplitudy V_{BOL} při měření I_{BOL} a udržování P při konstantní hodnotě.

Před samotnou depozicí nanostruktur na povrch membrány bolometru byla membrána elektricky zahřívána pomocí rozptýleného Joulova tepla o výkonu $P \approx 200 \mu\text{W}$ při proudění formovacího plynu po dobu přibližně 15 minut, aby došlo ke stabilizaci teplotních podmínek a vyžhání katalytické vrstvy. Během celého procesu byl udržován konstantní výkon P pomocí řízení napětí V přiloženého na membránu bolometru a současného měření proudu I tekoucího odporem titanové vrstvy membrány bolometru. Součin $V \cdot I$ byl udržován konstantní díky použití systému s uzavřenou zpětnovazební smyčkou. Poté byly stabilizovány podmínky růstu, a to

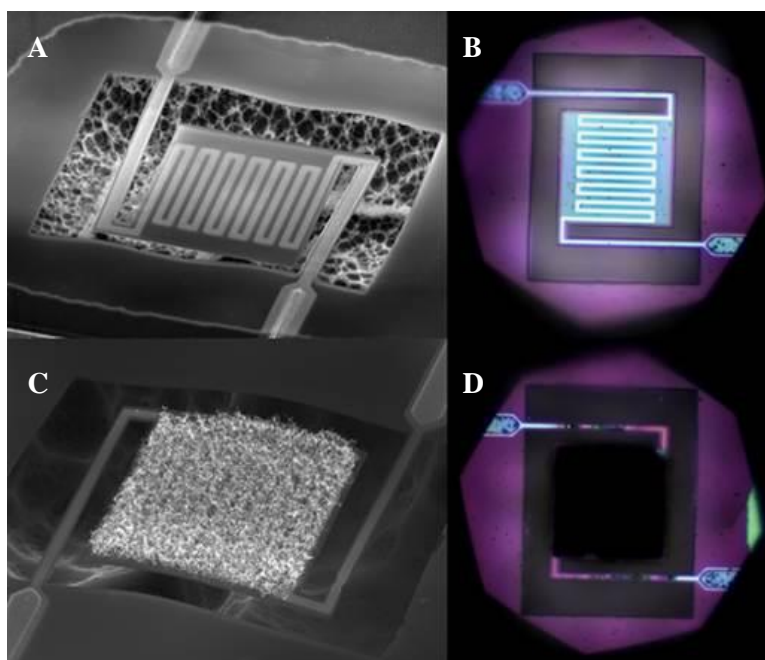
především tlak uvnitř komory ≈ 5 Pa, úprava průtoku acetyleny na $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ a formovacího plynu na $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Během experimentu byl následně výkon zahřívající membránu bolometru zvyšován, dokud nebyl emitovaný proud I_P z membrány zachycen na fotodiodě uchycené k optickému mikroskopu. Tento fotoproud byl zobrazován na osciloskopu poté, co byl převeden na napětí pomocí proudového předzesilovače s aktivním filtrem typu dolní propust a nastaveném útlumem 20 dB na dekádu, mezním kmitočtem 20 Hz a zesílením $10 \text{ pA} \cdot \text{V}^{-1}$. Toto nastavení umožnilo sledovat chování bolometru během růstu CNTs. Dále byl zvyšován výkon rozptýlený v membráně bolometru s krokem $8 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{s}^{-1}$ začínajícím v čase 56 s, dokud nebylo dosaženo rozptýleného výkonu v membráně bolometru $650 \text{ } \mu\text{W}$ (dosaženo v čase 112 s) a poté byl udržován konstantní výkon po dobu 700 s (obr. 7A). Fotoproud I_P jako funkce času t může být proložen exponenciální křivkou prvního řádu. Z aproximace byla poté určena časová konstanta emise τ_1 , jejíž hodnota je ≈ 35 s.

S využitím podobného sestavení byl sledován odraz od membrány bolometru jako funkce růstu CNTs při řízení amplitudy výkonu P . V experimentu byla membrána bolometru osvětlena halogenovou žárovkou o výkonu 100 W. Rychlost odezvy na odraz je v porovnání s měřením emisivity rychlejší (obr. 7B). Jakmile začal růst uhlíkových nanotrubic při výkonu $420 \text{ } \mu\text{W}$, klesla amplituda odraženého záření z membrány bolometru s exponenciální závislostí prvního řádu s časovou konstantou $\tau_2 \approx 13$ s. Menší časová konstanta τ_2 ve srovnání s τ_1 , ukazuje, že se absorpce elektromagnetického záření ve viditelném spektru třikrát zrychluje než záření emitované při růstu uhlíkových nanotrubic.



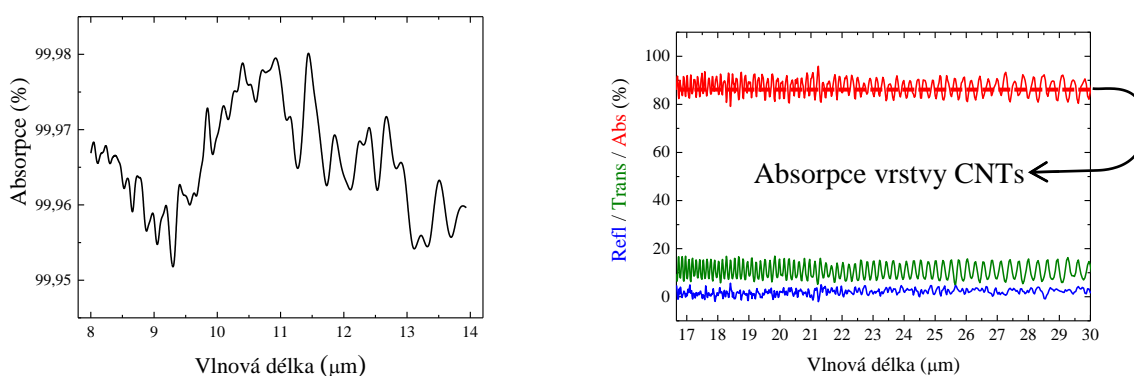
Obr. 7: A) Typická optická emise z membrány bolometru v závislosti na čase během depozice CNTs. Byl měřen fotoproud excitovaný v křemíkové fotodiodě umístěné na optickém mikroskopu. Rozptýlené Joulovo teplo se postupně zvyšovalo a v čase 56 s membrána bolometru začala emitovat světlo na detekovatelné úrovni. V čase 112 s při nastaveném výkonu $650 \text{ } \mu\text{W}$ dosáhla emise z membrány bolometru svého maxima. V tomto čase začaly růst na povrchu membrány bolometru uhlíkové nanotrubice, došlo ke zvýšení emisivity z povrchu membrány a díky tomu se snížila teplota membrány bolometru. V čase 850 s byl vypnut ohřev bolometru, CNTs přestaly růst, a proto světelná emise rychle klesla na nulovou hodnotu. B) Experiment byl proveden při stejných podmínkách s výjimkou času měření optického odrazu od povrchu membrány bolometru. V čase 40 s byl výkon zvyšován z ustáleného stavu $90 \text{ } \mu\text{W}$ a odrazivost od membrány bolometru začala klesat. Uhlíkové nanotrubice začaly růst v čase 86,5 s s rozptýleným výkonem $420 \text{ } \mu\text{W}$. Nově rostoucí vrstva uhlíkových nanotrubic dále snižovala odrazivost od membrány bolometru s časovou konstantou ≈ 13 s. Maximální výkon Joulova tepla $650 \text{ } \mu\text{W}$ byl dosažen v čase 96 s. V čase 250 s byl ohřev bolometru vypnut, ale amplituda odrazu se změnila jen nepatrně.

Na obr. 8 je zobrazena analýza membrány bolometru před a po depozici uhlíkových nanotrubic pomocí elektronové a optické mikroskopie.



Obr. 8: Analýza pomocí skenovacího elektronového (A, C) a optického (B, D) mikroskopu membrány mikrobolometru s lokálně deponovanými uhlíkovými nanotrubicemi před (A, B) a po (C, D) depozici.

Použitelnost uhlíkových nanotrubic jako citlivé vrstvy pro IR záření byla hodnocena prostřednictvím řady zkoušek a také měření za využití infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Výsledky vyhodnocující absorpci uhlíkových nanotrubic pro různé vlnové délky jsou zobrazeny na obr. 9.



Obr. 9: IR absorpce ve vrstvě uhlíkových nanotrubic měřena pomocí FTIR ukazující, že vrstva je vynikající IR absorbér i v THz oblastech.

Z naměřených výsledků vyplývá, že uhlíkové nanotrubice mohou sloužit jako vynikající černé těleso s absorpcí mezi 90 % a 99,9 % v širokém rozsahu spektra pokrývající viditelnou oblast až po oblast THz. Navíc je jejich depozice díky CVD metodě plně kompatibilní s výrobou MEMS a jejich růst probíhá pouze na lokálně zahřátých membránách bolometru a teplota zbytku čipu zůstává při pokojové teplotě. Toto umožňuje kombinovat využití vrstvy uhlíkových nanotrubic spolu s bolometry založených na maticovém uspořádání včetně možnosti integrace

vyhodnocovacích obvodů CMOS. Aplikace vyžaduje velmi dobrou kontrolu růstu absorpční vrstvy, což vyvinutá metoda umožňuje, pro získání dobrého souběhu všech parametrů bolometrů.

1.2.2 Integrovaný vyhodnocovací obvod

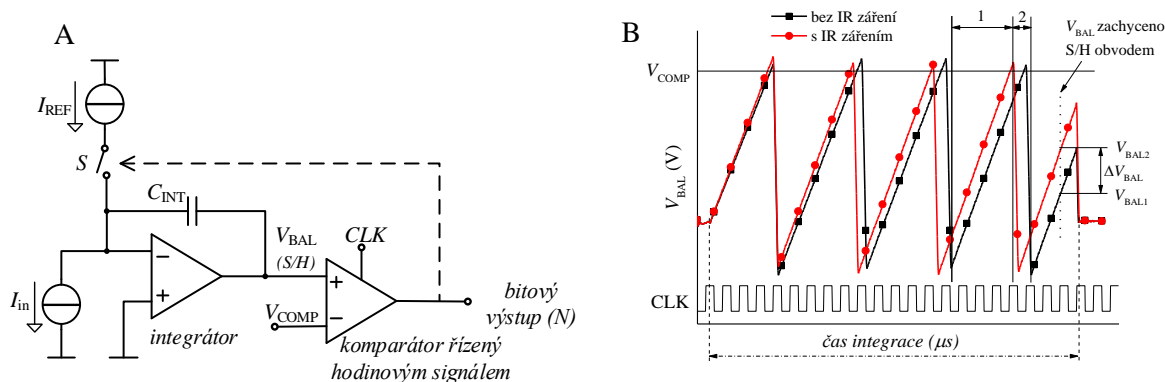
Signály z bolometrů jsou dále zpracovávány pomocí ROIC, aby nakonec mohl být vytvořen obraz IR záření. Díky integraci výstupního signálu bolometru dochází ke zlepšení klíčového parametru - poměr odstupů signálu k šumu (SNR). Základní problém u měření bolometrů je právě malá změna odporu způsobená dopadajícím IR zářením, která je o několik řádů nižší než jmenovitá hodnota odporu R . Navíc hodnota odporu R kolísá z důvodu nejistoty v procesu výroby bolometrů.

ROIC založený na nesaturujícím integrátoru $\Delta\Sigma$ prvního řádu [67] se skládá z proudového integrátoru, po kterém následuje komparátor řízený hodinovým signálem. Zdroj proudu I_{REF} se aktivuje na základě stavu komparátoru, aby udržel integrátor mimo oblast saturace (obr. 10A).

Výstupní napětí integrátoru V_{BAL} v čase t může být popsáno rovnicí:

$$V_{BAL} = \frac{1}{C_{INT}} \left(\int_0^t I_{in} dt - I_{REF} \cdot T \cdot N - \int_{t_0}^{t_1} I_{REF} dt \right), \quad (2)$$

kde C_{INT} je hodnota kapacity integračního kapacitoru, I_{in} je vstupní proud integrátoru, T je perioda hodinového signálu, N je počet (kladné celé číslo) period hodinového signálu, kdy byl I_{REF} deaktivován a t_1 je čas, kdy začala poslední perioda a spínač pro I_{REF} byl aktivní. Pokud nebyl aktivní, poslední integrál v rovnici (2) má hodnotu 0 V.



Obr. 10: A) Princip nesaturujícího integrátoru založeném na $\Delta\Sigma$ modulátoru prvního řádu. Když napěťová úroveň výstupního napětí z integrátoru V_{BAL} dosáhne úrovně nastavené V_{COMP} , komparátor řízený hodinovým signálem aktivuje I_{REF} a tento přídavný elektrický proud v opačném směru snižuje amplitudu V_{BAL} a zároveň udržuje integrátor mimo režim saturace. B) (černá) Signál V_{BAL} bez IR záření. (červená) Odpor bolometru vzroste díky zahřátí membrány bolometru IR zářením, vzroste ΔI vstupního proudu I_{in} , což způsobuje zvýšení V_{BAL} .

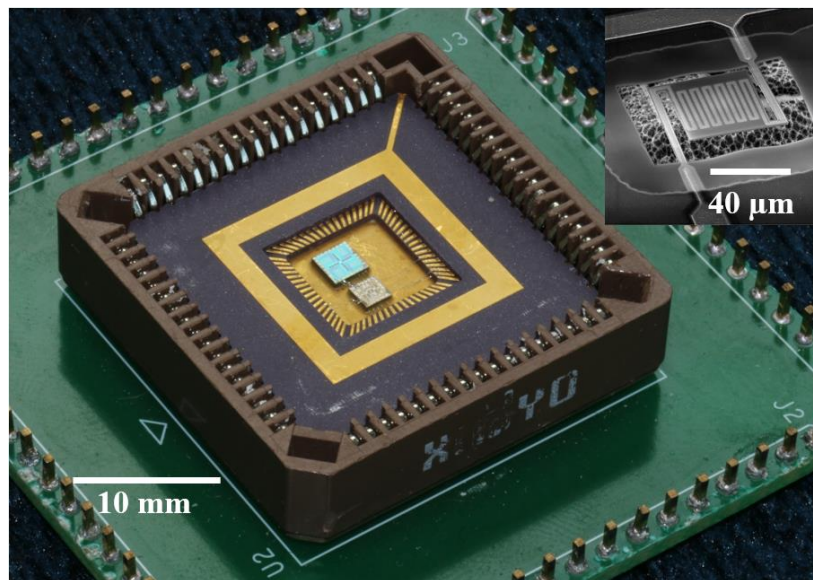
Tento systém vytváří vzorek dvou logických úrovní na výstupu komparátoru řízeným hodinovým signálem, zbytkovou hodnotu V_{BAL} a výstup integrátoru na konci převodu. Velikost neznámého proudu I_{in} pak může být vypočítána z hodnoty N a I_{REF} . Jedná se o typický příklad využití převodníku AD založeném na modulátoru $\Delta\Sigma$, zatímco zbytková hodnota V_{BAL} na konci převodu je zanedbávána.

Bylo navrženo využití tohoto systému pro extrakci hodnoty IR záření z buňky bolometru. Absolutní hodnota N představuje jmenovitý odpor bolometru a jeho změnu, často nazývanou tzv. vzor šum (FPN – fixed pattern noise). Výkon IR záření zvýší hodnotu amplitudy signálu V_{BAL} .

Systém nejprve skenuje celou matici bolometrů s uzavřenou clonou a uloží všechny hodnoty výstupů hodnot V_{BAL1} a N z celé matice bolometrů do vnitřní nebo vnější paměti. Dále se matice bolometrů znovu naskenuje při otevřené cloně a zaznamenávají se nové výstupy V_{BAL2} . Obraz IR záření se pak vytvoří odečtením $\Delta V_{BAL} = V_{BAL2} - V_{BAL1}$ (obr. 10B) z každého pixelu matice bolometrů a zároveň se porovnají hodnoty N s a bez IR záření. V ideální situaci jsou hodnoty N z rovnice (2) pro oba signály V_{BAL} s IR zářením a bez IR záření totožné (oblast 1 na obr. 10B). Existují však případy s různými hodnotami N (oblast 2 na obr. 10B) s a bez IR záření, tj. v době, kdy je V_{BAL1} bez aktivovaného spínače S a V_{BAL2} s aktivovaným přepínačem S a naopak. V těchto případech musí být vypočítána ekvivalentní hodnota ΔV_{BAL} pomocí dalšího zpracování digitálního signálu (DSP). Tento DSP modul pro konstrukci obrazu může také např. provádět úlohu kalibrace čipu a výpočet výstupu integrátoru jako funkce času.

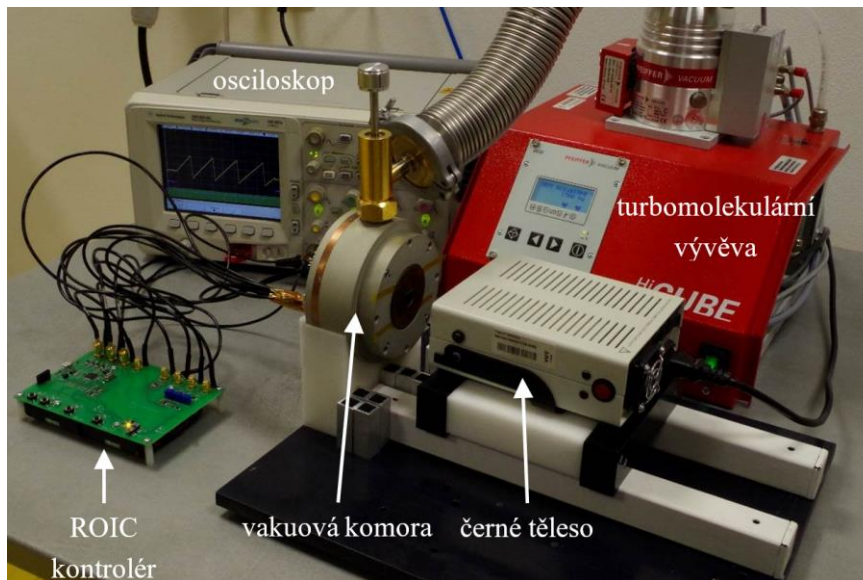
1.2.3 Testování bolometru s integrovaným obvodem

Pro testování bolometru spolu s integrovaným obvodem byl čip senzoru bolometru umístěn spolu s ROIC do bezvývodového keramického pouzdra typu LCC68 a byl s ním propojen pomocí bondovacích drátků (obr. 11).



Obr. 11: Fotografie ROIC čipu a čipu bolometru umístěném v pouzdře LCC68, které je zasazeno v testovací patici. Ve výřezu obrázku je SEM analýza vyrobeného bolometru.

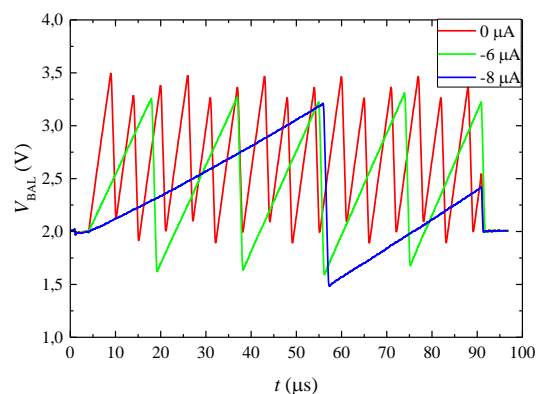
Pouzdro LCC68 s osazeným ROIC a snímacím čipem bolometru je pak umístěno do vakuové komory, která je vybavena germaniovým průzorem. Germaniový průzor byl zvolen s ohledem na transparentnost pro IR záření. Vakuová komora je poté čerpána pomocí turbomolekulární vývěvy na tlak menší než $4 \cdot 10^{-4}$ Pa (obr. 12).



Obr. 12: Fotografie testovací sestavy pro měření bolometru s vyhodnocovacím čipem. Skládá se z černého tělesa a vakuové komory čerpané pomocí turbomolekulární vývěvy. Dále pak z kontroléru nastavujícího signály pro ROIC a osciloskopu.

Patice pro testování byla poté propojena pomocí vakuových průchodek s měřicí elektronikou, která byla umístěna mimo vakuovou komoru. Čip snímacího bolometru byl poté vystaven působení IR záření o různých výkonech emitovaných z kalibrovaného černého tělesa. Změna výkonu IR záření byla definována pomocí rozdílné vzdálenosti mezi čipem bolometru a kalibrovaným černým tělesem.

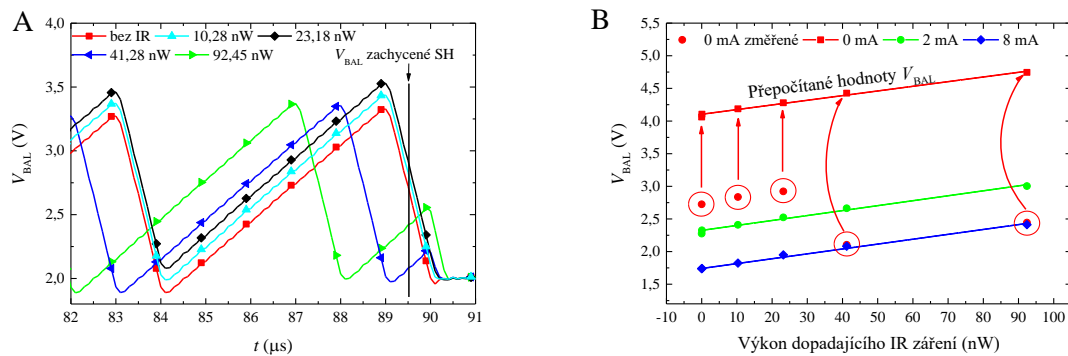
Výstupní signál z bolometru byl poté měřen pomocí ROIC. Během měření bylo sledováno zejména napětí V_{BAL} v závislosti na čase pro různé kompenzační proudy I_{COMP} , které ukazují použitelnost nesaturujícího integrátoru v nekonvenční aplikaci (obr. 13). Pomocí různě nastaveného kompenzačního proudu I_{COMP} bylo možné napodobit variaci jmenovitého odporu bolometru (FPN). Spínaný komparátor neumožňuje integrátoru přetečení bez ohledu na rychlost nabíjení C_{INT} . Pokud vstup komparátoru překročí rozhodovací úroveň, kompenzace I_{in} je aktivována a kondenzátor C_{INT} je vybit.



Obr. 13: Časová závislost výstupního napětí pro různé hodnoty kompenzačního proudu I_{COMP} , které napodobují rozdíly v jmenovitých odporech snímacího a referenčního bolometru.

Následně byla nastavována různá vzdálenost mezi černým tělesem a čipem bolometru pomocí kovových kostek stejných rozměrů (12 mm). Vyzařovací deska černého tělesa měla průměr 28,6 mm a emisivitu 0,95 a byla nastavena na teplotu 400 °C. Pro šest různých vzdáleností mezi černým tělesem a bolometru to odpovídá výkonu dopadajícího záření na membránu bolometru 0, 7,54, 10,28, 14,80, 23,18, 41,28 a 92,45 nW (obr. 14A). Na obr. 14B je poté zobrazena závislost V_{BAL} zaznamenaná v čase integrace 89,5 μ s jako funkce dopadajícího výkonu IR záření s kompenzačním proudem I_{COMP} jako parametr.

Výsledky citlivosti ROIC pro I_{COMP} jako parameter jsou uvedeny v tabulce 1. Průměrná citlivost systému byla stanovena $(7,43 \pm 0,20)$ mV \cdot nW $^{-1}$ (střední hodnota \pm směrodatná odchylka) nezávislá na amplitudě I_{COMP} , což ukazuje na vynikající metodu potlačení FPN. Hodnoty s nastaveným kompenzačním proudem o hodnotě 4 μ A nebyly pro výpočet průměrné hodnoty citlivosti použity, neboť zde byla pravděpodobně chyba měření.



Obr. 14: A) Časová závislost napětí V_{BAL} pro různé hodnoty výkonu IR záření blízko konce integrační periody (od 82 μ s do 91 μ s). Funkce kompenzace byla vypnuta pomocí externího signálu. B) V_{BAL} zaznamenané v čase integrace 89,5 μ s jako funkce dopadajícího výkonu IR záření s kompenzačním proudem I_{COMP} jako parametr. Hodnoty označené šipkami byly přepočítány podle rovnice (2).

Tab. 1 Citlivost ROIC s I_{COMP} jako parametr

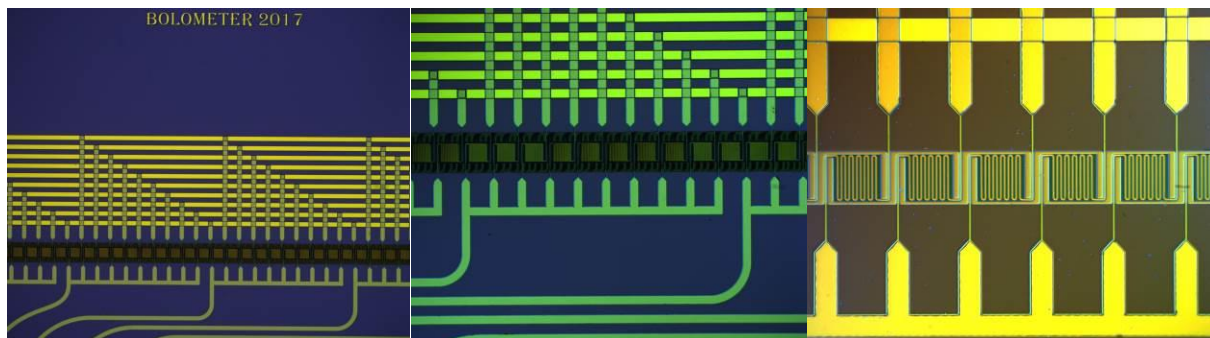
I_{COMP} (μ A)	Citlivost ROIC (střední hodnota \pm směrodatná odchylka) (mV \cdot nW $^{-1}$)
0	$7,14 \pm 0,32$
2	$7,58 \pm 0,39$
4	$6,00 \pm 0,45$
6	$7,54 \pm 0,51$
8	$7,47 \pm 0,39$
Průměrná citlivost	$7,43 \pm 0,20$

Z tabulky 1 je zřejmé, že nesaturující integrátor zlepšuje citlivost vyčítání výstupního signálu z původní odezvy \mathcal{R}_R ($7,08 \pm 0,24$) kV \cdot W $^{-1}$ až na citlivost snímání s ROIC ($7,43 \pm 0,20$) mV \cdot nW $^{-1}$, obě hodnoty udávány ve tvaru (střední hodnota \pm směrodatná odchylka), což je zlepšení $\approx 1000\times$ v amplitudě výstupního signálu z bolometru díky integrování signálu, a při tom nezáleží na amplitudě kompenzačního proudu I_{COMP} . Kompenzační proud I_{COMP} byl použit k emulaci odchylky jmenovité hodnoty odporu bolometru, známé jako FPN.

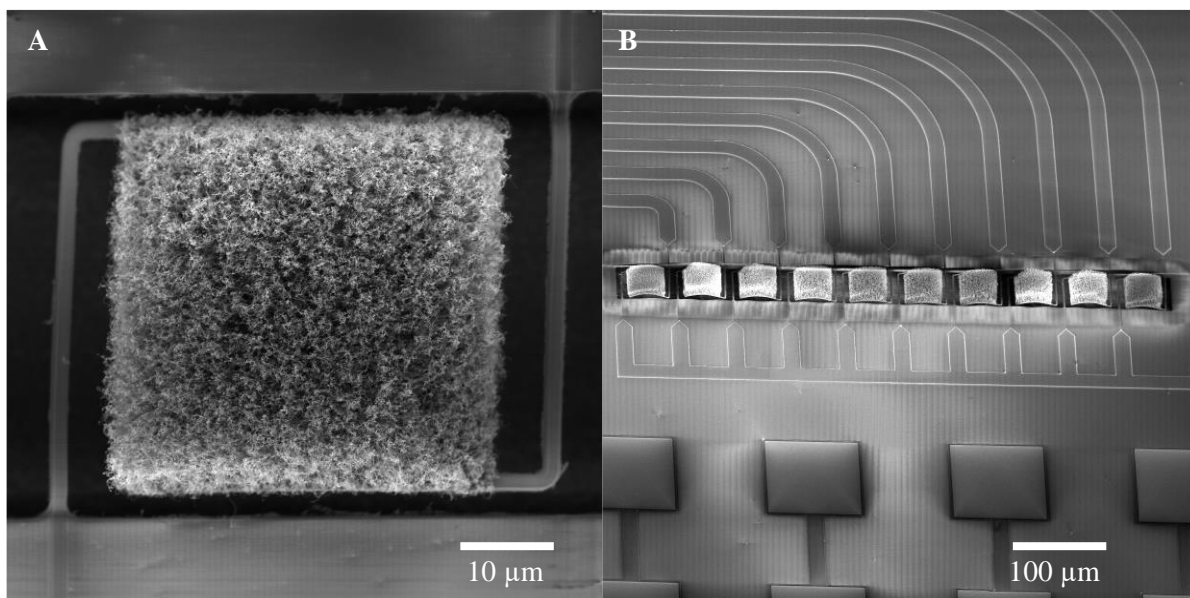
Ze směrodatné odchylky lze dále odvodit limit citlivosti systému V_{BAL} na $200\mu V$. Toto odpovídá výkonu IR záření 200 pW . Citlivost systému může být dále zlepšena použitím bolometru s vrstvou Ti s hodnotou teplotního součinitele elektrického odporu (TCR) bližší jeho objemovým vlastnostem, tj. $0,38 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$. Ti vrstva u testované generace bolometru měla změřenou hodnotu TCR pouze $0,05 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$, což je přibližně $7\times$ méně než jeho objemová hodnota. Vyšší napětí na bolometrech může také zvýšit citlivost systému, i když výstupní signál je lineárně úměrný napětí na bolometrech a vlastní ohřev struktury je dokonce úměrné třetí mocnině napětí na bolometrech. S použitím vyhodnocovacího obvodu s nesaturačním integrátorem $\Sigma\Delta$ je vlastní ohřev struktury potlačen a vůbec tak neovlivňuje signál V_{BAL} .

1.2.4 Řádkový systém bolometrů

Na základě předchozích výsledků je nyní konstruován řádkový systém bolometrů. Bylo vytvořeno 100 měřicích membrán bolometrů (pixelů) a pouze 10 referenčních používaných při kompenzaci až 10 měřicích bolometrů pomocí přepínačů. Koncepce tak využívá serio-paralelní způsob měření, který potřebuje pouze 10 měřicích obvodů (ROIC). Detektor je postaven s využitím dvou čipů (MEMS a ROIC) vzájemně propojených bondovacími drátky. Čip MEMS obsahuje membrány bolometru (jednotlivé pixely), které slouží pro detekci IR záření a jsou vyrobeny na křemíkovém substrátu pomocí CMOS kompatibilních procesů. Nejdůležitější snímací část je tvořena z membrány (SiO_2), uvnitř které je integrován odporový meandr (Ti). Při dopadu IR záření na snímací element dojde k jeho ohřátí, a to vyvolá změnu odporu. Tepelné ztráty do substrátu jsou minimalizovány díky tenkým závěsům, na kterých je membrána zavěšena (viz snímky z optického mikroskopu na obr. 15 a elektronového mikroskopu na obr. 16).

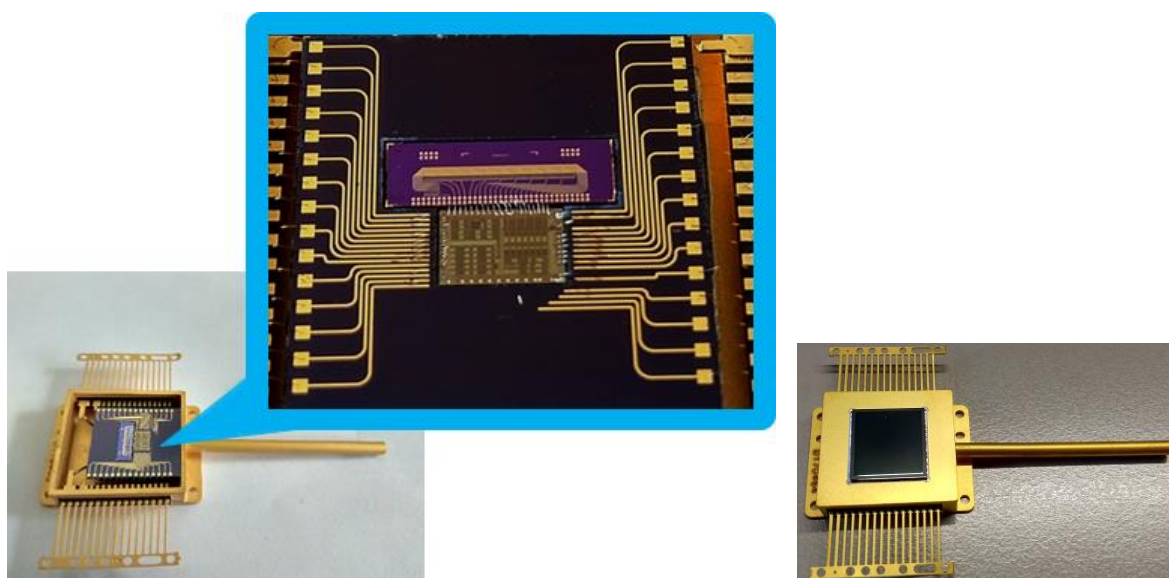


Obr. 15: Snímky vyrobeného jednořádkového MEMS z optického mikroskopu při různém zvětšení. Membrána bolometru má velikost $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$.



Obr. 16: Analýza SEM membrán bolometru s uhlíkovými nanotrubicemi: A) Detail jedné membrány bolometru. B) Detail na 10 referenčních membrán bolometru s uhlíkovými nanotrubicemi.

ROIC řádkového bolometru se 110 bolometry (100 měřicích + 10 referenčních) byl navržen kolegy ze skupiny návrhu integrovaných obvodů a poté v rámci projektu EURORACTICE byl i tento integrovaný obvod vyroben v technologii AMIS I2T100 s napájecím napětím 5 V, pracovním kmitočtem modulátoru 1 MHz s předpokládaným rozsahem měřené změny teploty bolometru 1–256 mK. Velikost čipu byla 15,13 mm². ROIC byl integrován spolu se 100 pixelovým MEMS bolometrem do jednoho pouzdra, které bylo poté vyčerpáno do vakua o tlaku menším než $4 \cdot 10^{-2}$ Pa. Dále byl navržen a vyroben rozšiřující čip, pomocí kterého bylo možné propojit oba čipy s ploškami uvnitř jednoho vakuového pouzdra (obr. 17).



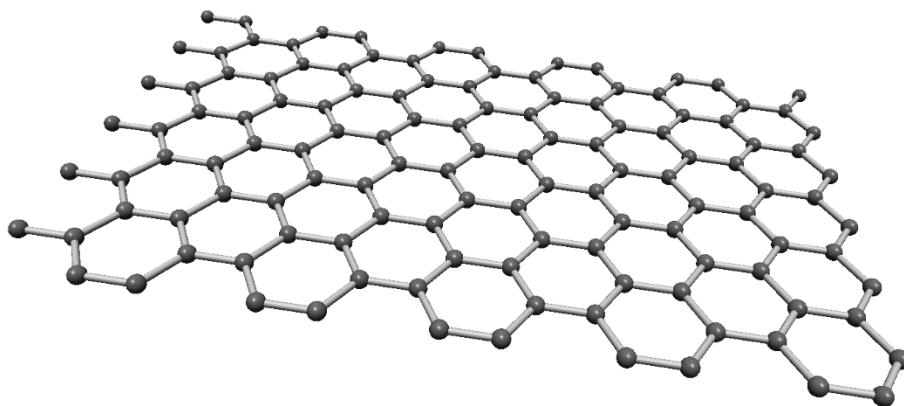
Obr. 17: Detail ROIC řádkového bolometru (uprostřed) a 100 pixelového MEMS bolometru (fialová barva) vložené do otvoru v rozšiřujícím čipu a vzájemně propojené mezi sebou, rozšiřujícím čipem a ploškami pouzdra pomocí bondovacích drátů.

Vakuové pouzdro má připájené germaniové víčko, které podle jeho parametrů umožňuje detekci ve vlnových délkách až téměř 20 μm . V současné době probíhají jednání se společností TYDEX o nahrazení germaniového okna pomocí destičky ze syntetického diamantu, který má lepší propustnost v THz pásmu vlnových délek. Byla připravena pouzdra, která budou podle pokynů upravena pomocí číslicově řízené frézy a pak k nim bude připájena diamantová destička. Celá sestava poté bude připájena nebo přivařena na pouzdro s čipem bolometru s ROIC.

Prostředí okolo čipu je vyčerpáno pomocí trubičky, která je součástí vakuového pouzdra. Tato trubička je zmáčknuta speciálním krimpovacím nástrojem, který byl vyroben na zakázku. Konec trubičky je ještě pro jistotu uzavřen vakuovým epoxidem.

2 Grafen

Monovrstva vázaných atomů uhlíku složených do pravidelné šestiúhelníkové struktury podobné včelím plástvím (obr. 18) nazývaná grafen byla poprvé predikována v roce 1946 Wallecem [68] a poprvé připravena v roce 2004 Novoselovem a Geimem na Univerzitě v Manchesteru. Od té doby vznikly stovky publikací [69-71] věnujících se unikátním elektronickým vlastnostem a možným aplikacím [72]. 2D materiál má dále výjimečné tepelné [73], mechanické [74] a optické vlastnosti. Jako jednoatomární vrstva má také neobvyklou mechanickou pružnost a ambipolární přenos elektrických nábojů [71].



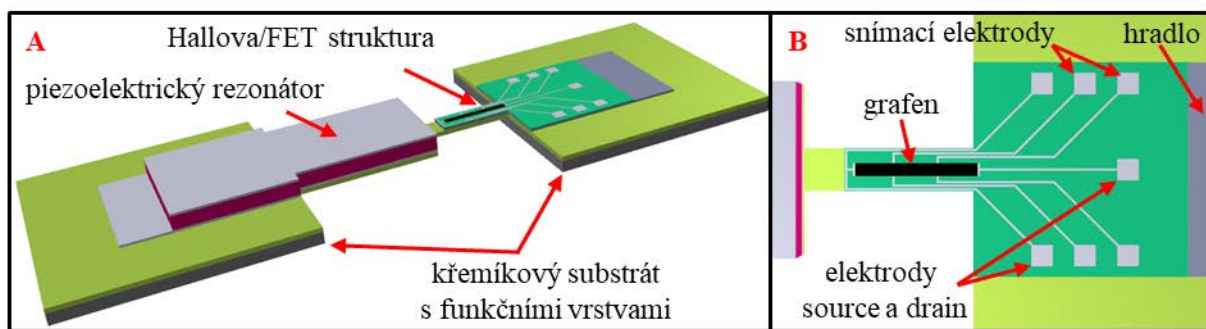
Obr. 18: Monovrstva grafenu tvořená jednoatomární vrstvou atomů uhlíku s šestiúhelníkovou strukturou, vytvořeno pomocí programu Nanotube Modeler.

Grafen se jako jedinečný materiál používá ke snímání fyzikálních a chemických vlastností materiálů. Různé typy nanosenzorů, které používají jednu vrstvu nebo vícevrstvý grafen, byly publikovány pro měření plynů a chemických par. Nejběžnějšími konfiguracemi jsou odporové snímače [75], struktury s tranzistory řízenými elektrickým polem (FET) [76], snímače povrchových akustických vln (SAW) [77], křemenné krystalové mikrováhy (QCM) [78], gravimetrické snímače s MEMS nebo nano-elektro-mechanickými systémy (NEMS) [79] a hybridní senzory oxidu kovu [80].

Nanosenzory založené na grafenu jsou schopny detekovat jednotlivé molekuly, které se přitahují (adsorbují) nebo odpuzují (desorbují) od povrchu. Mimořádnou citlivost grafenu komentoval Andre Geim: "Grafen má maximální citlivost, protože v zásadě nemůže být poražen, nemůžete být citlivější než na jednu molekulu." [81] Protože každý atom grafenové vrstvy je povrchovým atomem, existuje možnost interakce pouze s jednou molekulou detekované látky [75]. Adsorpce a desorpce molekul mění koncentraci volných elektronů. Toto zvýšení nebo snížení koncentrace volných elektronů závisí na detekované molekule, která se chová jako donor nebo akceptor, což vede ke změně elektrické vodivosti nanosenzoru založeného na grafenu. Detekce koncentrace adsorbovaných molekul je možná díky této změně vodivosti.

2.1 Modulace fyzikálních vlastností grafenu pomocí mechanické deformace

Cílem projektu poskytnutého Grantovou agenturou České republiky, jehož je autor této práce řešitelem, je výzkum nové metody pro modulování fyzikálních vlastností a charakterizaci monovrstvy grafenu. Vlastnosti mohou být nezávisle řízeny mechanickou deformací piezoelektrického rezonátoru a elektrickým polem struktury FET. Projekt je tedy zaměřen na výzkum nové metody modulace a charakterizace fyzikálních vlastností grafenu při přesně definovaných podmínkách tak, že se spojí grafenová struktura FET s piezoelektrickým rezonátorem. Vlastnosti grafenu na této struktuře jsou modulovány amplitudou a kmitočtem rezonátoru. Tato metoda je založena na možnosti samostatného a přesného řízení elektrického pole, indukovaného pnutí, kmitočtu vibrací a výchylky rezonátoru, které ovlivňují monovrstvu grafenu (obr. 19).



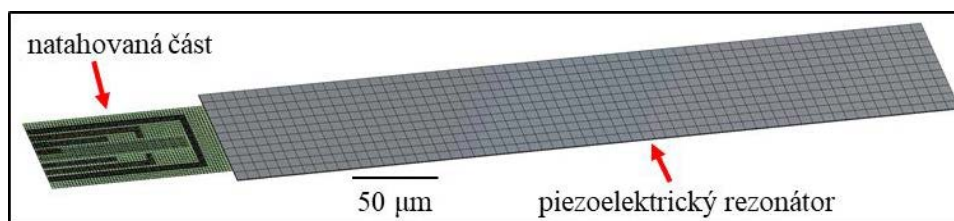
Obr. 19: Koncept a princip navržené struktury pro modulování fyzikálních vlastností a charakterizaci monovrstvy grafenu: A) piezoelektrický rezonátor mechanicky spojený s Hallovou/FET strukturou; B) Detail natahované části s Hallovou/FET strukturou s monovrstvou grafenu pro elektrická měření vlastností grafenu.

Toto řešení dává možnost charakterizovat elektrické vlastnosti grafenu na základě přesně kontrolovatelného mechanického pnutí ve statickém i dynamickém režimu. Tento přístup má velký aplikační potenciál pro měření a sledování buněk, enzymů, aminokyselin, deoxyribonukleových kyselin (DNA) a ribonukleových kyselin (RNA) při pokojové teplotě a dále měření toxických, výbušných, skleníkových plynů nebo chemických zplodin.

K výrobě navrhovaného řešení jsou používány křemíkové substráty pokryté nízkostresovou vrstvou SiO_2 . Piezoelektrický rezonátor je vyroben z piezoelektrické vrstvy AlN , která je mezi dvěma elektrodami. S piezoelektrickými vrstvami z tohoto materiálu jsou dobré zkušenosti a jeho mikrobrábění je kompatibilní s navrhovanou technologií. Jako izolační vrstva slouží SiO_2 , HfO_2 nebo Si_3N_4 . Na povrchu izolační vrstvy jsou potom vytvářeny elektrody Hallova typu či struktury FET. V předposledním kroku při výrobě struktury je přenesena a vytvarována monovrstva grafenu na Hallovu či FET strukturu. Nakonec se odstraní křemíkový substrát pod strukturou pomocí suchého leptání a tím se uvolní rezonátor. V projektu jsou také zkoumány polymerní materiály s vysokou elasticitou jako konstrukční a izolační vrstvy pro část obsahující strukturu FET. Tyto polymery dosahují vyšší hodnoty deformace.

Díky navrhovanému řešení je možné řídit vlastnosti monovrstvy grafenu jako je vodivost, pohyblivost a hustota nosičů náboje a také poloha Diracova bodu (kužele). Tyto parametry ovlivňují citlivost, selektivitu a dobu odezvy a regenerace pro snímání plynů, par a biomolekul.

U navrhovaného řešení, respektive struktury byla nejdříve provedena strukturální simulace pomocí metody konečných prvků (FEM) v simulačním programu ANSYS. Simulace byla provedena pro jednostranně vetknutý piezoelektrický rezonátor, který je mechanicky spojený s opět jednostranně vetknutým nosníkem, který reprezentuje namáhanou část struktury s grafenem na povrchu (obr. 20). Příslušné materiálové vlastnosti byly nastaveny pro každou část modelu. Pro numerickou diskretizaci byl použit prvek SOLID226 (20 uzlová cihla) podporující piezoelektrickou analýzu.

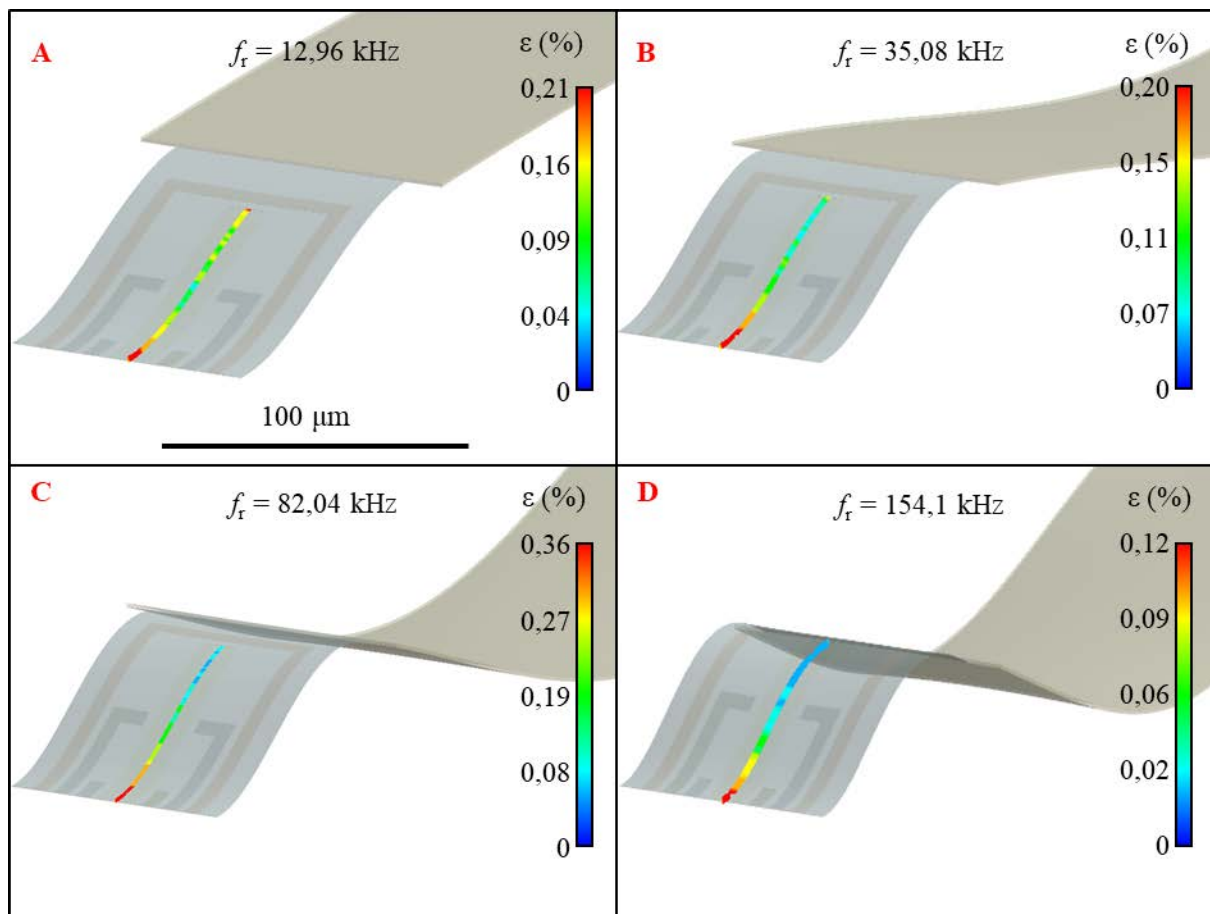


Obr. 20: Zesíťovaný model jednostranně vetknutého piezoelektrického rezonátoru mechanicky připojeného k natahované části reprezentující grafenovou strukturu s Hallovou/FET strukturou.

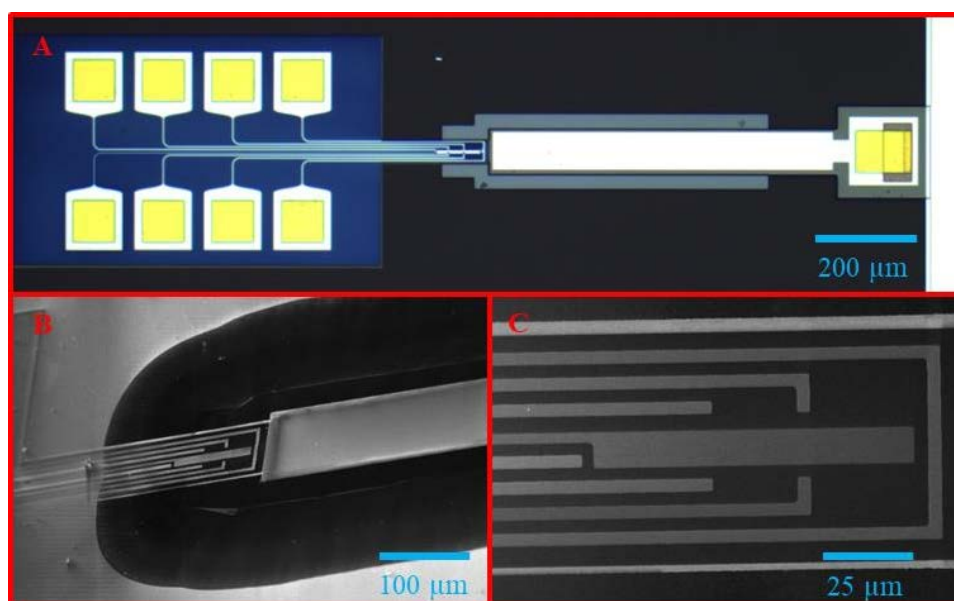
K určení přirozených kmitočtů a tvarů struktury byla použita modální analýza. Přirozené kmitočty a tvarové změny v jednotlivých módech jsou důležitými parametry při návrhu rozměru a složení struktury při dynamickém zatížení. Pro dosažení dobré konvergence simulačního programu byl nastaven faktor tlumení s hodnotou 0,005 [82].

Strukturální analýza FEM (obr. 21) ukázala vliv ohýbání rezonátoru na indukovaný stres (ϵ) do natahované části, která je mechanicky spojena s rezonátorovou částí. Velikost rezonátorové části byla $600 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ a velikost natahované části byla $100 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$. Harmonická analýza byla provedena v rozsahu od 0 do 200 kHz a byly zjištěny čtyři rezonance (obr. 21). Třetí a šestý rezonanční kmitočet se v modální analýze neprojevil, protože při něm docházelo k odlišnému směru ohýbání (torzní).

Dále bylo simulováno rozložení pnutí jako funkce přiloženého střídavého napětí na elektrody piezoelektrického rezonátoru až do hodnoty 20 V. Maximální zjištěné indukované pnutí bylo $\approx 0,36 \%$ v dynamickém režimu v místě umístění grafenu (obr. 21C). Indukované pnutí je nižší, než kterého dosáhly jiné výzkumné skupiny [83,84]. Na druhou stranu může být indukované pnutí jednoduše měněno laděním kmitočtu rezonátoru.



Obr. 21: Rozložení pnutí uvnitř grafenu umístěném na natahované části. Natahovaná část je mechanicky spojena s jednostranně vetknutým piezoelektrickým rezonátorem: A) 1. rezonanční kmitočet při 12,96 kHz; B) 2. rezonanční kmitočet při 35,08 kHz; C) 4. rezonanční kmitočet při 82,04 kHz; D) 5. rezonanční kmitočet při 154,1 kHz. Černé měřítko je stejné pro všechny části obrázku.



Obr. 22: Vyrobená struktura pro charakterizace grafenu: A) snímek z optického mikroskopu celé struktury; B) analýza SEM uvolněné (podleptané) části; C) detail natahované části s elektrodami (Hallova/FET struktura)

Hodnota deformace může být dále jednoduše zvýšena změnou rozměrů a tvarů rezonátoru. Dlouhá a užší část rezonátoru spolu s kratší natahovanou částí rapidně zvyšuje maximální indukované pnutí v grafenu. Simulované struktury byly již vyrobeny (obr. 22) a nyní probíhá jejich testování s monovrstvou grafenu.

Výsledky z projektu GAČR s grafenem byly již publikovány na prestižní konferenci *Euroensors 2018* [85] (nová metoda pro studium 2D materiálů pomocí řízeného mechanického pnutí) a v časopise *Thin Solid Films* [86] (příprava bezstresových vrstev AlN).

Závěr

Práce shrnuje teoretické a experimentální výsledky výzkumu autora zaměřené na uhlíkové materiály, které jsou využívány v mikroelektronice a senzorce na Ústavu mikroelektroniky Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně.

Uhlíkové nanotrubic jsou využívány jako zdroje elektronů v emisním senzoru tlaku, kde jejich unikátnost spočívá především ve výrazném zvýšení hodnoty měřeného emisního proudu v porovnání s emisními senzory založených na mikrorotech. V bolometrických aplikacích pak nanotrubic výrazně zvětšují absorpci nejen v IR pásmu. Způsob jejich depozice na membránách bolometru je také unikátní díky pokojové teplotě substrátu a tím pádem možné implementaci a kompatibilitě s technikou výroby integrovaných obvodů CMOS.

Výzkum grafenu se týká nové metody pro modulování fyzikálních vlastností a charakterizaci monovrstvy grafenu. Toto řešení umožňuje charakterizovat elektrické vlastnosti grafenu na základě přesně řízeného mechanického pnutí ve statickém i dynamickém režimu. Tento přístup má velký aplikační potenciál pro měření a sledování buněk, enzymů, aminokyselin, DNA a RNA při pokojové teplotě a dále měření toxických, výbušných, skleníkových plynů nebo chemických zplodin.

Práce je dále doplněna publikacemi, které vznikly k řešeným tématům. Jedná se o studium vlastností CNTs deponovaných v plasmovém výboji pro senzorické aplikace v časopise *Sensors* [19] (IF₂₀₁₇ = 2,475), měření mechanických, elektrických a povrchových vlastností uhlíkových nanotubic pomocí AFM v časopise *Sensors and Actuators A-Physical* [18] (IF₂₀₁₇ = 2,311) a studii emise elektrickým polem z uhlíkových nanotubic v časopise *IEEE Sensors Journal* [47] (IF₂₀₁₇ = 2,617).

Z oblasti využití CNTs pro snímání IR záření vznikly 3 publikace, a to *in situ* pozorování unikátního způsobu růstu uhlíkových nanotubic na bolometrech se substrátem při pokojové teplotě v časopise *Journal of Applied Physics* [66] (IF₂₀₁₇ = 2,176), přesné stanovení teplotních parametrů mikrobolometrů v časopise *Infrared Physics & Technology* [87] (IF₂₀₁₇ = 1,851) a samokompensující metoda pro odečítání signálů z mikrobolometrů v časopise *Sensors and Actuators A-Physical* [67] (IF₂₀₁₇ = 2,311).

Ze studia grafenu vznikla publikace věnující se stresu a přenosu náboje v uniaxiálně napnutém grafenu v časopise *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* [88] (IF₂₀₁₇ = 1,729) a rešerše ohledně dalších potenciálních monoelementárních 2D materiálů založených na FET strukturách pro snímání nejen fyzikálních veličin v časopise *TRAC-Trends in Analytical Chemistry* [89] (IF₂₀₁₇ = 7,030).

Výzkum autora v oblasti využití uhlíkových materiálů v mikroelektronice a senzorce pokračuje a chtěl by se dále věnovat studiu i dalších, především nových 2D materiálů, které mají velký aplikační potenciál a kde je možné očekávat publikace ve vysoce hodnocených a citovaných časopisech.

Reference

- [1] HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, 2010, vol. 9, no. 11, pp. 868-871. ISSN 1476-1122.
- [2] KARFUNKEL, H. R. a DRESSLER, T. New hypothetical carbon allotropes of remarkable stability estimated by modified neglect of diatomic overlap solid-state self-consistent field computations. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114, no. 7, pp. 2285-2288. ISSN 0002-7863.
- [3] CATALDO, F. Polyynes: a new class of carbon allotropes. About the formation of dicyanopolyynes from an electric arc between graphite electrodes in liquid nitrogen. *Polyhedron*, 2004, vol. 23, no. 11, pp. 1889-1896. ISSN 0277-5387.
- [4] BURCHFIELD, L. A. et al. Novamene: a new class of carbon allotropes. *Heliyon*, 2017, vol. 3, no. 2. ISSN 2405-8440.
- [5] VILLARREAL, C. C. et al. Carbon allotropes as sensors for environmental monitoring. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, vol. 3, no. 1, pp. 106-113. ISSN 2451-9103.
- [6] TIWARI, S. K. et al. Magical allotropes of carbon: prospects and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2016, vol. 41, no. 4, pp. 257-317. ISSN 1040-8436.
- [7] KANOUN, O. et al. Potential of flexible carbon nanotube films for high performance strain and pressure sensors. In ALIOFKHAZRAEI, M. *Nanotechnology for optics and sensors*. Iran: One Central Press, 2015, pp. 148-183. ISBN 978-1-910-08609-4.
- [8] KROTO, H. W. et al. C-60 - Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, vol. 318, no. 6042, pp. 162-163. ISSN 0028-0836.
- [9] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, vol. 354, no. 6348, pp. 56-58. ISSN 0028-0836.
- [10] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, vol. 306, no. 5696, pp. 666-669. ISSN 1095-9203.
- [11] GEORGAKILAS, V. et al. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical Reviews*, 2015, vol. 115, no. 11, pp. 4744-4822. ISSN 0009-2665.
- [12] RODE, A. V. et al. Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 1999, vol. 69, pp. S755-S758. ISSN 0947-8396.
- [13] ZHAO, C.-X. et al. C-57 carbon: a two-dimensional metallic carbon allotrope with pentagonal and heptagonal rings. *Computational Materials Science*, 2019, vol. 160, pp. 115-119. ISSN 0927-0256.
- [14] NULAKANI, N. V. R. a SUBRAMANIAN, V. Superprismane: a porous carbon allotrope. *Chemical Physics Letters*, 2019, vol. 715, pp. 29-33. ISSN 0009-2614.
- [15] RADUSHKEVICH, L. V. a LUKYANOVICH, V. M. O structure ugliroda, obrazuyushchegosya pri termicheskom razlozhenii okisi ugliroda na zheleznom kontakte. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 1952, vol. 26, pp. 88-95. ISSN 0044-4537.
- [16] MONTHIOUX, M. a KUZNETSOV, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 2006, vol. 44, no. 9, pp. 1621-1623. ISSN 0008-6223.
- [17] KRÄTSCHMER, W. et al. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C60 molecule. *Chemical Physics Letters*, 1990, vol. 170, no. 2-3, pp. 167-170. ISSN 0009-2614.

- [18] SVATOŠ, V. et al. Single measurement determination of mechanical, electrical, and surface properties of a single carbon nanotube via force microscopy. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2018, vol. 271, pp. 217-222. ISSN 0924-4247.
- [19] MAJZLÍKOVÁ, P. et al. Sensing properties of multiwalled carbon nanotubes grown in MW plasma torch: electronic and electrochemical behavior, gas sensing, field emission, IR absorption. *Sensors (Basel)*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 2644-2661. ISSN 1424-8220.
- [20] TREACY, M. M. J. et al. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, vol. 381, no. 6584, pp. 678-680. ISSN 0028-0836.
- [21] THOSTENSON, E. T. et al. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 2001, vol. 61, no. 13, pp. 1899-1912. ISSN 0266-3538.
- [22] YU, M. F. et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 84, no. 24, pp. 5552-5555. ISSN 0031-9007.
- [23] YU, M. F. et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 2000, vol. 287, no. 5453, pp. 637-640. ISSN 0036-8075.
- [24] LOURIE, O. a WAGNER, H. D. Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 1998, vol. 13, no. 9, pp. 2418-2422. ISSN 0884-2914.
- [25] MINTMIRE, J. W. et al. Are fullerene tubules metallic. *Physical Review Letters*, 1992, vol. 68, no. 5, pp. 631-634. ISSN 0031-9007.
- [26] HAMADA, N. et al. New one-dimensional conductors - graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 1992, vol. 68, no. 10, pp. 1579-1581. ISSN 0031-9007.
- [27] ODOM, T. W. et al. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 1998, vol. 391, no. 6662, pp. 62-64. ISSN 0028-0836.
- [28] EBBESEN, T. W. et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, vol. 382, no. 6586, pp. 54-56. ISSN 0028-0836.
- [29] CHARLIER, J. C. a ISSI, J. P. Electrical conductivity of novel forms of carbon. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996, vol. 57, no. 6-8, pp. 957-965. ISSN 0022-3697.
- [30] DAI, H. J. et al. Probing electrical transport in nanomaterials: Conductivity of individual carbon nanotubes. *Science*, 1996, vol. 272, no. 5261, pp. 523-526. ISSN 0036-8075.
- [31] BERBER, S. et al. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 84, no. 20, pp. 4613-4616. ISSN 0031-9007.
- [32] HONE, J. et al. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 1999, vol. 59, no. 4, pp. R2514-R2516. ISSN 1098-0121.
- [33] HSU, T.-R. *MEMS & microsystems: design, manufacture, and nanoscale engineering*. John Wiley & Sons, 2008. ISBN 978-0-470-08301-7.
- [34] *MEMS materials and processes handbook*. London: Springer, 2011. 1224 ISBN 978-0-387-47316-1.
- [35] TAN, R. et al. Development of a fully implantable wireless pressure monitoring system. *Biomed Microdevices*, 2009, vol. 11, no. 1, pp. 259-264. ISSN 1572-8781.
- [36] PONMOZHI, J. et al. Smart sensors/actuators for biomedical applications: review. *Measurement*, 2012, vol. 45, no. 7, pp. 1675-1688. ISSN 0263-2241.
- [37] ESASHI, M. Revolution of sensors in micro-electromechanical systems. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 51, no. 8. ISSN 0021-4922.
- [38] JENSEN, K. F. Silicon-based microchemical systems: characteristics and applications. *Mrs Bulletin*, 2006, vol. 31, no. 2, pp. 101-107. ISSN 0883-7694.
- [39] *Carbon nanotubes: science and applications*. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 2005. ISBN 0-8493-2111-5.

- [40] JIANG, X. et al. Ultrahigh boron doping of nanocrystalline diamond films and their electron field emission characteristics. *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 92, no. 5, pp. 2880-2883. ISSN 0021-8979.
- [41] SUBRAMANIAN, K. et al. A review of recent results on diamond vacuum lateral field emission device operation in radiation environments. *Microelectronic Engineering*, 2011, vol. 88, no. 9, pp. 2924-2929. ISSN 0167-9317.
- [42] ZOU, Y. et al. Field emission from diamond-coated multiwalled carbon nanotube "teepee" structures. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 112, no. 4. ISSN 0021-8979.
- [43] JOAG, D. et al. *Field emission from nanowires*. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. ISBN 978-953-307-318-7.
- [44] BONARD, J. M. et al. Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes. *Ultramicroscopy*, 1998, vol. 73, no. 1-4, pp. 7-15. ISSN 0304-3991.
- [45] GUO, P. S. et al. Fabrication of field emission display prototype utilizing printed carbon nanotubes/nanofibers emitters. *Solid-State Electronics*, 2008, vol. 52, no. 6, pp. 877-881. ISSN 0038-1101.
- [46] NAKAHARA, H. et al. Evaluations of carbon nanotube field emitters for electron microscopy. *Applied Surface Science*, 2009, vol. 256, no. 4, pp. 1214-1217. ISSN 0169-4332.
- [47] PEKÁREK, J. et al. MEMS carbon nanotubes field emission pressure sensor with simplified design: performance and field emission properties study. *IEEE Sensors Journal*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 1430-1436. ISSN 1530-437x.
- [48] FOWLER, R. H. a NORDHEIM, L. Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1928, vol. 119, no. 781, pp. 173-181. ISSN 1364-5021.
- [49] CHENG, C. Y. et al. Low threshold field emission from nanocrystalline diamond/carbon nanowall composite films. *Diamond and Related Materials*, 2012, vol. 27-28, pp. 40-44. ISSN 0925-9635.
- [50] LI, Z. et al. *Field electron emission of nanorods of semiconductors of wide energy band gaps*. Vacuum Nanoelectronics Conference, 2005. IVNC 2005. Technical Digest of the 18th International. 10-14 July 2005. 0-7803-9384-8.
- [51] BARBOUR, J. P. et al. Space-charge effects in field emission. *Physical Review*, 1953, vol. 92, no. 1, pp. 45-51. ISSN 0031-899x.
- [52] DEAN, K. A. a CHALAMALA, B. R. Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters. *Applied Physics Letters*, 2000, vol. 76, no. 3, pp. 375-377. ISSN 0003-6951.
- [53] BINGQIANG, C. et al. A template-free electrochemical deposition route to ZnO nanoneedle arrays and their optical and field emission properties. *Nanotechnology*, 2005, vol. 16, no. 11, pp. 2567. ISSN 0957-4484.
- [54] MAY, P. W. et al. Field emission conduction mechanisms in chemical vapor deposited diamond and diamondlike carbon films. *Applied Physics Letters*, 1998, vol. 72, no. 17, pp. 2182-2184. ISSN 0003-6951.
- [55] EDA, G. et al. Field emission from graphene based composite thin films. *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 93, no. 23, pp. 233502. ISSN 0003-6951.
- [56] OBRAZTSOV, A. N. et al. Non-classical electron field emission from carbon materials. *Diamond and Related Materials*, 2003, vol. 12, no. 3-7, pp. 446-449. ISSN 0925-9635.
- [57] XU, X. a BRANDES, G. R. A method for fabricating large-area, patterned, carbon nanotube field emitters. *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 74, no. 17, pp. 2549-2551. ISSN 1077-3118.
- [58] BULDUM, A. a LU, J. P. Electron field emission properties of closed carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 2003, vol. 91, no. 23, pp. 236801. ISSN 1079-7114.

- [59] HAN, S. et al. Dynamical simulation of field emission in nanostructures. *Physical Review B*, 2002, vol. 65, no. 8, pp. 085405. ISSN 2469-9969.
- [60] COLLINS, P. G. a ZETTL, A. Unique characteristics of cold cathode carbon-nanotube-matrix field emitters. *Physical Review B*, 1997, vol. 55, no. 15, pp. 9391-9399. ISSN 2469-9969.
- [61] SHIRAIISHI, M. a ATA, M. Work function of carbon nanotubes. *Carbon*, 2001, vol. 39, no. 12, pp. 1913-1917. ISSN 0008-6223.
- [62] LANGLEY, S. P. The Bolometer. *Nature*, 1881, vol. 25, pp. 14. ISSN 1476-4687.
- [63] LANG, W. et al. Absorbing layers for thermal infrared detectors. *Sensors and Actuators a-Physical*, 1992, vol. 34, no. 3, pp. 243-248. ISSN 0924-4247.
- [64] MORENO, M. et al. *Un-Cooled microbolometers with amorphous germanium-silicon (a-GexSiy: H) thermo-sensing films*. InTech, 2012. ISBN 953-510-235-4.
- [65] NIKLAUS, F. et al. MEMS-based uncooled infrared bolometer arrays - a review. *Mems/Moems Technologies and Applications Iii*, 2008, vol. 6836. ISSN 0277-786x.
- [66] SVATOŠ, V. et al. In situ observation of carbon nanotube layer growth on microbolometers with substrates at ambient temperature. *Journal of Applied Physics*, 2018, vol. 123, no. 11. ISSN 1089-7550.
- [67] PEKÁREK, J. et al. Self-compensating method for bolometer-based IR focal plane arrays. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2017, vol. 265, pp. 40-46. ISSN 0924-4247.
- [68] WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, 1947, vol. 71, no. 9, pp. 622-634. ISSN 0031-899x.
- [69] ALLEN, M. J. et al. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, no. 1, pp. 132-145. ISSN 0009-2665.
- [70] FIORI, G. et al. Electronics based on two-dimensional materials. *Nat Nano*, 2014, vol. 9, no. 10, pp. 768-779. ISSN 1748-3387.
- [71] NOVOSELOV, K. S. et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, vol. 490, no. 7419, pp. 192-200. ISSN 0028-0836.
- [72] CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 2009, vol. 81, no. 1, pp. 109-162. ISSN 1539-0756.
- [73] CHOI, W. a LEE, J. *Graphene: synthesis and applications*. Taylor & Francis, 2011. ISBN 978-143-986-187-5.
- [74] LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, vol. 321, no. 5887, pp. 385-388. ISSN 1095-9203.
- [75] SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, no. 9, pp. 652-655. ISSN 1476-1122.
- [76] OHNO, Y. et al. Chemical and biological sensing applications based on graphene field-effect transistors. *Biosensors & Bioelectronics*, 2010, vol. 26, no. 4, pp. 1727-1730. ISSN 0956-5663.
- [77] ARASH, B. et al. Detection of gas atoms via vibration of graphenes. *Physics Letters A*, 2011, vol. 375, no. 24, pp. 2411-2415. ISSN 0375-9601.
- [78] YAO, Y. et al. Graphene oxide thin film coated quartz crystal microbalance for humidity detection. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no. 17, pp. 7778-7782. ISSN 0169-4332.
- [79] BASU, S. a BHATTACHARYYA, P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2012, vol. 173, pp. 1-21. ISSN 0925-4005.
- [80] YI, J. et al. Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2011, vol. 155, no. 1, pp. 264-269. ISSN 0925-4005.

- [81] BOOTH, T. J. et al. Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, no. 8, pp. 2442-2446. ISSN 1530-6984.
- [82] PUTNIK, M. et al. Simulation and modelling of the drive mode nonlinearity in MEMS-gyroscopes. *Proceedings of the 30th Anniversary Eurosensors Conference - Eurosensors 2016*, 2016, vol. 168, pp. 950-953. ISSN 1877-7058.
- [83] DONG, J. et al. Investigation of strain-induced modulation on electronic properties of graphene field effect transistor. *Physics Letters A*, 2017, vol. 381, no. 4, pp. 292-297. ISSN 0375-9601.
- [84] CHOI, S.-M. et al. Controlling energy gap of bilayer graphene by strain. *Nano Letters*, 2010, vol. 10, no. 9, pp. 3486-3489. ISSN 1530-6984.
- [85] GABLECH, I. et al. A new method for 2D materials properties modulation by controlled induced mechanical strain. *Proceedings*, 2018, vol. 2, no. 13, pp. 1513. ISSN 2504-3900.
- [86] GABLECH, I. et al. Preparation of high-quality stress-free (001) aluminum nitride thin film using a dual Kaufman ion-beam source setup. *Thin Solid Films*, 2019, vol. 670, pp. 105-112. ISSN 0040-6090.
- [87] SVATOŠ, V. et al. Precise determination of thermal parameters of a microbolometer. *Infrared Physics and Technology*, 2018, vol. 93, pp. 286-290. ISSN 1350-4495.
- [88] BOUŠA, M. et al. Stress and charge transfer in uniaxially strained CVD graphene. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 2016, vol. 253, no. 12, pp. 2355-2361. ISSN 0370-1972.
- [89] GABLECH, I. et al. Monoelemental 2D materials-based field effect transistors for sensing and biosensing: Phosphorene, antimonene, arsenene, silicene, and germanene go beyond graphene. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2018, vol. 105, pp. 251-262. ISSN 0165-9936.

Seznam použitých zkratk

Zkratka	Význam
AFM	Mikroskop atomárních sil
DSP	Zpracování digitálního signálu
FEM	Metoda konečných prvků
FET	Tranzistory řízené elektrickým polem
FPN	Fixed pattern šum
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
CMOS	Doplňkový kov-oxid-polovodič
CNTs	Uhlíkové nanotrubičky
CVD	Chemická depozice z plynné fáze
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
F–N	Fowler–Nordheimova teorie (model, závislost)
GAČR	Grantová agentura České republiky
GPIB	Rozhraní pro měřicí a zkušební přístroje a zařízení
H2020	Rámcový program pro výzkum a inovace EU Horizont 2020
IR	Infračervený
LCC68	Bezvývodové keramické pouzdro
MEMS	Mikro-elektro-mechanické systémy
MVČR	Ministerstvo vnitra České republiky
NA	Numerická apertura
NEMS	Nano-elektro-mechanické systémy
QCM	Křemenné krystalové mikrováhy
RNA	Ribonukleová kyselina
ROIC	Vyhodnocovací integrované obvody (z angl. read-out integrated circuit)
SAW	Povrchové akustické vlny
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
SNR	Poměr odstupu signálu k šumu
TCR	Teplotní součinitel elektrického odporu
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
VUT	Vysoké učení technické v Brně

Vybrané publikace autora k tématu habilitační práce jako přílohy

[18] SVATOŠ, V. et al. Single measurement determination of mechanical, electrical, and surface properties of a single carbon nanotube via force microscopy. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2018, vol. 271, pp. 217-222. ISSN 0924-4247.

Abstrakt - Uhlíkové nanotrubicе přitahují velkou pozornost kvůli svým pozoruhodným mechanickým a elektrickým vlastnostem. Přestože se předpokládá, že nejdůležitější otázky týkající se CNTs již byly vyřešeny, opak je pravdou. CNTs mají vysokou mechanickou tuhost a elektrickou vodivost a vzhledem k jejich malému průměru a velikosti je měření těchto vlastností na úrovni nanometrů velice náročné. Zde uvádíme jedinečnou metodu pro určení jejich mechanických a elektrických vlastností pomocí interakcí mezi vertikálně orientovanými mnohostěnnými CNTs a pokoveným hrotem AFM. Použili jsme metodu měření síly-vzdálenosti se souběžným sledováním elektrického proudu. Můžeme identifikovat počet CNTs v kontaktu s hrotem, tuhost jednotlivé CNT, adhezní sílu mezi hrotem a jednotlivými CNTs a elektrickou vodivost každé CNTs. Tato metoda je vhodná pro charakterizaci i jiných vertikálně uspořádaných nanostruktur nebo nanočástic. Metoda řeší dlouhotrvající problém určování vlastností nanostrukturálních materiálů a je důležitým doplňkem k metodám charakterizace v oblasti nanotechnologií.

[19] MAJZLÍKOVÁ, P. et al. Sensing properties of multiwalled carbon nanotubes grown in MW plasma torch: electronic and electrochemical behavior, gas sensing, field emission, IR absorption. *Sensors (Basel)*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 2644-2661. ISSN 1424-8220.

Abstrakt - Vertikálně uspořádané mnohostěnné uhlíkové nanotrubicе s průměrem okolo 80 nm a výšce vrstvy okolo 16 μm byly připraveny v mikrovlnném výboji za atmosférického tlaku. Na vrstvách byly testovány vybrané funkční vlastnosti. Infračervená absorpce důležitá pro konstrukci bolometrů byla studována Fourierovou transformační infračervenou spektroskopií. Základní elektrochemická charakterizace byla provedena cyklickou voltametrií. Porovnáním získaných výsledků se standardními elektrodami a elektrodami modifikovanými uhlíkovými nanotrubicemi bylo zjištěno, že modifikované elektrody mají velký potenciál v elektrochemických senzorech. Odporový senzor plynu s vrstvou uhlíkových nanotrubic ukázal dobrou citlivost vůči čpavku už při pokojové teplotě. Detekovaný emisní proud z pole uhlíkových nanotrubic ukázal také možnost využití uhlíkových nanotrubic pro snímání tlaku v diodovém uspořádání s pružnou membránou. Díky výhodám mikrovlnného plazmového výboje za atmosférického tlaku při růstu uhlíkových nanotrubic, tj. rychlá depozice a univerzálnost procesu, může být tato metoda využita pro integraci uhlíkových nanotrubic na povrch substrátů v různých snímacích aplikacích.

[47] PEKÁREK, J. et al. MEMS carbon nanotubes field emission pressure sensor with simplified design: performance and field emission properties study. *IEEE Sensors Journal*, 2015, vol. 15, no. 3, pp. 1430-1436. ISSN 1530-437x.

Abstrakt - Tlakové snímače se v posledních letech objevily v mnoha oblastech základního a aplikovaného výzkumu. V tomto článku obsahuje snímač tlaku založený na mikro-elektromechanickém systému (MEMS) nanostrukturní elektrody sestávající z pole uhlíkových nanotrubic. Tyto nanotrubic jsou přímo rostlé na elektrodě v plazmovém výboji za atmosférického tlaku. Tato metoda růstu nám umožňuje použít jednoduchou strukturu elektrody bez potřeby bariérové vrstvy a časově náročného litografického procesu. Kombinací emise elektrickým polem z pole uhlíkových nanotrubic a vynikajících mechanických vlastností MEMS je umožněno zvýšit citlivost snímače. Emisní vlastnosti uhlíkových nanotrubic jsou měřeny nově vyvinutým systémem umožňujícím přesné měření vlastností, jako je závislost na vzdálenosti membrány (horní elektrody), použitém napětí a určit stabilitu snímače. Naměřené hodnoty jsou porovnány s numerickým modelem membránového systému v softwaru CoventorWare pomocí metody konečných prvků. Je navrženo také zapouzdření snímače pomocí skelných frit, protože tato metoda je vhodná i pro vysoké nároky na vakuum při emisi elektrickým polem.

[66] SVATOŠ, V. et al. In situ observation of carbon nanotube layer growth on microbolometers with substrates at ambient temperature. *Journal of Applied Physics*, 2018, vol. 123, no. 11. ISSN 1089-7550.

Abstrakt - Uhlíkové nanotrubic mají téměř 100% absorpci v infračervené oblasti spektra, což je činí extrémně atraktivní pro infračervené zobrazovací zařízení. Vzhledem k tomu, že růst uhlíkových nanotrubic nastává při vysokých teplotách, je jejich integrace s infračervenými zobrazovacími zařízeními náročná a dosud nebyla dosažena. Představujeme metodu implementace uhlíkových nanotrubic jako infračerveného absorbéru za použití ohřevu tepelně izolovaných mikrobolometrických membrán v prostředí C_2H_2 . Během procesu byly katalyticky deponovány uhlíkové nanotrubic na povrchu lokálně vyhřívané membrány, zatímco substrát zůstal při pokojové teplotě. Růst uhlíkových nanotrubic byl monitorován v reálném čase za použití optické mikroskopie. Během růstu jsme změřili intenzitu emise světla a odraženého světla ze zahřátého mikrobolometru. Naše měření výkonu mikrobolometru ukazuje, že vrstva uhlíkových nanotrubic na povrchu membrány mikrobolometru zvyšuje odezvu na infračervené záření zhruba 2,3×. Tato práce otevírá možnosti integrace uhlíkových nanotrubic jako vynikajícího absorbéru v infračervené oblasti i v zařízeních, která jsou vyrobená v technologii komplementární kov-oxid-polovodič (CMOS).

[67] PEKÁREK, J. et al. Self-compensating method for bolometer-based IR focal plane arrays. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2017, vol. 265, pp. 40-46. ISSN 0924-4247.

Abstrakt - V článku je představen samočinně kompenzující systém pro redukci šumu z pevných obrazců (FPNR) v ohniskových polích (FPA) pro infračervené snímání pomocí mikrobolometrů. Je založen na sigma delta modulátoru prvního řádu, který slouží jako nesaturující integrátor signálů. Bylo dokázáno, že navrhovaná metoda potlačuje jak účinek bolometrického odporu vůči nerovnoměrnosti napříč FPA, tak vlastní ohřev struktur. Navrhovaný systém nevyžaduje žádnou vnější nebo vnitřní zpětnou vazbu pro FPNR. Tento přístup lze použít i pro jiné aplikace, kde je vyžadována kompenzace signálu.

[87] SVATOŠ, V. et al. Precise determination of thermal parameters of a microbolometer. *Infrared Physics and Technology*, 2018, vol. 93, pp. 286-290. ISSN 1350-4495.

Abstrakt - Vyhodnocení tepelných vlastností mikrobolometrů, jako jsou tepelná kapacita, tepelná vodivost, časová konstanta a odezva na infračervené záření, je nesmírně důležité, neboť tyto vlastnosti přímo ovlivňují výkon mikrobolometru. Zde uvádíme techniku jejich měření pomocí minimalizace vlastního ohřevu, což vede k jejich přesnému stanovení pomocí měření založeném na Wheatstoneově můstku, který obsahoval mikrobolometr. Výstupy můstku byly od sebe odděleny diferenčním napět'ovým předzesilovačem, jehož výstup byl zpracován lock-in zesilovačem. Výstup z lock-in zesilovače jako funkce amplitudy střídavého signálu poskytuje amplitudu tepelné vodivosti mikrobolometru. Teplotní odezva mikrobolometru na pulzní signál poskytla hodnotu časové konstanty a tím i její tepelnou kapacitu. Na závěr jsme extrahovali odezvu mikrobolometru na infračervené záření použitím kalibrovaného zdroje infračerveného záření. Metoda byla experimentálně ověřena pomocí vyrobeného mikrobolometru, který vykazoval vynikající shodu s analytickým řešením.

[88] BOUŠA, M. et al. Stress and charge transfer in uniaxially strained CVD graphene. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 2016, vol. 253, no. 12, pp. 2355-2361. ISSN 0370-1972.

Abstrakt - Mechanické vlastnosti grafenu připraveného metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD) nejsou snadno srovnatelné s vlastnostmi téměř dokonalého grafenu připraveného mechanickým štěpením. V této práci prověřujeme mechanickou odolnost CVD grafenu (jednoduše naneseného nebo zabudovaného v polymerní matrici), přenášeného dvěma různými technikami, při zatížení v jedné ose se simultánním monitorováním Ramanovou mikroskopií. Množství přenosu dopovaného náboje a deformace je vyhodnocena za použití vektorové analýzy modifikované pro zatížení v jedné ose. Distribuce pnutí ve vzorcích se výrazně liší v důsledku procesu růstu a přenosu, který způsobuje vrásky a vady v CVD grafenu. U jednoduše podepřených vzorků je efektivita přenosu napětí obecně velmi nízká a změny v Ramanových spektrech jsou dominantní díky změnám v přenosu náboje, které vznikají při přeměně domén při zatížení. Naproti tomu vzorky pokryté dodatečnou vrstvou polymeru vykazují lepší účinnost přenosu napětí a změny úrovní dopovaného náboje jsou zanedbatelné. U plně integrovaných vzorků jsou změny v efektivitě přenosu napětí způsobeny velikostí grafenových domén definovaných prasklinami, záhyby a/nebo vráskami.

[89] GABLECH, I. et al. Monoelemental 2D materials-based field effect transistors for sensing and biosensing: Phosphorene, antimonene, arsenene, silicene, and germanene go beyond graphene. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2018, vol. 105, pp. 251-262. ISSN 0165-9936.

Abstrakt - Grafen je ohromně zajímavý díky svým vynikajícím elektronickým vlastnostem a stejně tak tím, že má nulový zakázaný pás polovodiče. Nicméně, aby bylo možné vhodně použít grafen v elektronice, senzorech elektronického přenosu a biosenzorech, je třeba mít otevřený zakázaný pás. Dokázat toto je velice náročné z hlediska reprodukovatelnosti a měřitelnosti. Existují však další 2D monoelementární materiály, které vykazují vhodnou šířku zakázaného pásu a které mohou být použity pro senzory založené na tranzistorech řízených elektrickým polem (FET) a biosenzory. V tomto článku jsou uvedeny trendy ve vývoji snímačů na struktuře FET využívající 2D fosforen, arzenen, antimonen, silicen a germanen.

Abstrakt

Práce pojednává o vědeckých výsledcích z vybraných experimentálních a literárních studií autora v oblasti uhlíkových materiálů v mikroelektronice a senzorce. Tyto výsledky byly publikovány v osmi článcích v impaktovaných časopisech během působení autora na Ústavu mikroelektroniky, FEKT VUT, v letech 2015–2019. V práci jsou popsány a diskutovány dva typy studovaných uhlíkových materiálů, a to nanotrubic a grafenu. Uhlíkové nanotrubicice jsou zde využívány pro infračervené snímání a tlakový senzor na bázi emise elektrickým polem. Výzkum věnovaný grafenu se zabývá novou metodou modulování fyzikálních vlastností a charakterizace konkrétně monovrstvy grafenu.

Abstract

The thesis summarizes the research results from author selected experimental and literature studies in the field of carbon materials used in microelectronics and for sensing purposes. These research surveys were published in eight papers in impacted journals from 2015 till 2019. The thesis is divided into two main chapters according to the studied carbon material, namely nanotubes for bolometer application and field emission pressure sensor. The chapter related to graphene is focused on research of a new method for modulation of graphene physical properties due to controlled induced mechanical strain.