

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 666

ISSN 1213-418X

Jaromír Hubálek

NANOTECHNOLOGIE V SENZORICE

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

doc. Ing. Jaromír Hubálek, Ph.D.

NANOTECHNOLOGIE V SENZORICE

NANOTECHNOLOGY IN SENSING

TEZE PŘEDNÁŠKY
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ
V OBORU
ELEKTROTECHNICKÁ A ELEKTRONICKÁ TECHNOLOGIE



BRNO 2020

KLÍČOVÁ SLOVA

nanodrát, nanotečka, nanojehlice, nanotrubice, kvantový jev, 3D nanostruktura, polovodič, elektrochemický senzor, bolometr, senzor plynů, biosenzor, biosonda

KEYWORDS

nanowire, nanodot, nanoneedle, nanotube, quantum effect, 3D nanostructure, semiconductor, electrochemical sensor, bolometer, gas sensor, biosensor, bioprobe

Obsah

CURRICULUM VITAE	4
1 ÚVOD	7
2 NANOMATERIÁLY	7
2.1 techniky přípravy.....	8
2.1.1 Chemická syntéza v roztoku	8
2.1.2 Techniky CVD	8
2.1.3 Šablonová technika využívající nanoporézní anodizovanou keramiku.....	9
3 NANOMATERIÁLY JAKO SNÍMAČE VELIČIN.....	10
3.1 využití nanotrubic	10
3.2 využití kvantových teček	12
3.3 využití uspořádaných struktur	16
3.4 využití separovaných nanodrátů.....	23
4 ZÁVĚR.....	25
5 REFERENCE	26

CURRICULUM VITAE



doc. Ing. Jaromír HUBÁLEK, Ph.D.

*1970 v Lanškrouně

Ústav mikroelektroniky
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Technická 10, Brno
&
Skupina chytrých nanonástrojů
CEITEC VUT
Purkyňova 123, Brno

SOUČASNÁ PRACOVNÍ POZICE

- 2015 – Vedoucí výzkumné oblasti Sensors, Centrum SIX, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně
- 2011 – Vedoucí výzkumné skupiny Chytrých nanonástrojů (Smart Nanodevices), CEITEC - Central European Institute of Technology, Vysoké učení technické v Brně, Česká republika,
- 2008 – docent, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně

PŘEDCHOZÍ POZICE

- 2003 – 2008 Odborný asistent, Ústav mikroelektroniky, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně.
- 2001 – 2003 Vědecký výzkumný pracovník, MINOS group, DEEEA, University of Rovira i Virgili, Tarragona, Španělsko

ČLENSTVÍ V RADÁCH

- 2020 Člen oborové rady studijního programu Mikroelektronika a technologie, FEKT, VUT v Brně
- 2019 člen Editorial Board časopisu Sensors, vydavatel Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), Švýcarsko
- 2019 Člen oborové rady doktorského studijního programu FEL ČVUT v Praze
- 2013 - 2015 člen panelu 102, technické vědy, GAČR, Praha
- 2014 - člen komise pro komercializaci, VUT v Brně BUT, Brno, Czech Republic
- 2010 – člen komise pro nanomateriály, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví

SPOLUPRÁCE SE ZAHRANIČNÍMI INSTITUCEMI

- DEEEA, Universidad Rovira i Virgili, Tarragona, Španělsko, prof. Xavier Coreig a prof. Eduard Llobet
- Centro Nacional de Microelectronica, CSIC, Barcelona, Španělsko, Dr. Carles Cané a Dr. Stella Vallejos Vargas
- Institute of Sensors and Actuators (ISAS), TU Vídeň, Rakousko, Prof. Ulrich Schmid
- Institute for Biomedical Engineering, ETH, Curych, Švýcarsko, Prof. Janos Vörös

ODBORNÝ ZÁJEM

18 let pracovních zkušeností v různých laboratořích a ve výzkumu a vývoji v oblastech tlustovrstvé, tenkovrstvé a MEMS technologií a především nanotechnologie, senzory fyzikální i

elektrochemické, plynů a biosenzory za využití uvedených technologií a vývoji elektronických přístrojů. V současné době se řeší na těle nositelná elektronika, především jde o senzory a kombinaci technologií na flexibilním podkladu.

SOUČASNÁ PEDAGOGICKÁ ČINNOST

- garant bakalářského předmětu „Mikrosenzory a mikromechanické systémy (BPC-MMS, BKC-MMS), FEKT
- garant bakalářského předmětu „Elektronika a Biosenzory“ (ABSN), FEKT
- garant doktorského předmětu „Mikroelektronické technologie“ (DME2), FEKT
- garant doktorského předmětu „Mikrotechnologie“ (DS107), CEITEC

NEZÁVISLOST

Založení laboratoře mikrosenzorů a nanotechnologií v roce 2004 a vybudování skupiny lidí, která je velmi dobře etablována v centru SIX na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií a v centru CEITEC jako skupina Chytrých nanonástrojů (Smart nanodevices). Naše laboratoře na VUT ročně řeší projekty za více jak 20 MKč.

PROJEKTOVÁ ČINNOST

Podílel se na řešení dvou evropských projektů programu ECSEL s akronymy MAS a ASTONISH, v současné době je hlavním řešitelem obdobného projektu NextPerception za VUT. Byl hlavním řešitelem 4 projektů GAČR na řadě dalších se podílel, byl hlavním řešitelem projektu GAAV v programu Nanotechnologie pro budoucnost a OPVK projektu Nanoteam. Dále se podílel na řešení několika projektů TAČR a projektu MVČR.

VYBRANÉ VÝSTUPY

Publikační

- Vallejos Vargas, S.; Gracia, I.; Lednický, T.; Vojkůvka, L.; Figueras, E.; Hubálek, J.; Cané, C. Highly hydrogen sensitive micromachined sensors based on aerosol-assisted chemical vapor deposited ZnO rods. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, vol. 268, no. 1, p. 15-21. ISSN: 0925-4005. (IF 5,667)
- Chmela, O.; Sadílek, J.; Samà, Domènec-Gil, G.; J.; Somer, J.; Mohan, R.; Romano-Rodriguez, A.; Hubálek, J.; Vallejos Vargas, S. Selectively arranged single-wire based nanosensor array systems for gas monitoring. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no. 19, p. 9087-9096. ISSN: 2040-3372. (IF 7,233)
- Mozalev, A.; Bendová, M.; Vazquez, R.; Pytlíček, Z.; Llobet, E.; Hubálek, J. Formation and gas-sensing properties of a porous-alumina-assisted 3-D niobium-oxide nanofilm. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, no. 229, p. 587-598. ISSN: 0925-4005. (IF 5,401)
- Siket, C.; Bendová, M.; Mardare, C.; Hubálek, J.; Bauer, S.; Hassel, A.; Mardare, A. Interfacial Oxide Formation during Anodization of Hafnium/Aluminium Superimposed Layers. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 178, no. 1, p. 344-352. ISSN: 0013-4686. (IF 4,803)
- Vallejos Vargas, S.; Gracia, I.; Bravo, J.; Figueras, E.; Hubálek, J.; Cane, C. Detection of volatile organic compounds using flexible gas sensing devices based on tungsten oxide nanostructures functionalized with Au and Pt nanoparticles. *Talanta*, 2015, vol. 139, no. 15407, p. 27-34. ISSN: 0039-9140. (IF 4,033)
- Prášek, J.; Drbohlavová, J.; Chomoucká, J.; Hubálek, J.; Adam, V.; Kizek, R. Methods for carbon nanotubes synthesis - Review. *Journal Of Materials Chemistry*, 2011, vol. 2011, no. 21, p. 15872-15884. ISSN: 0959-9428. (IF 5,968)

Aplikované

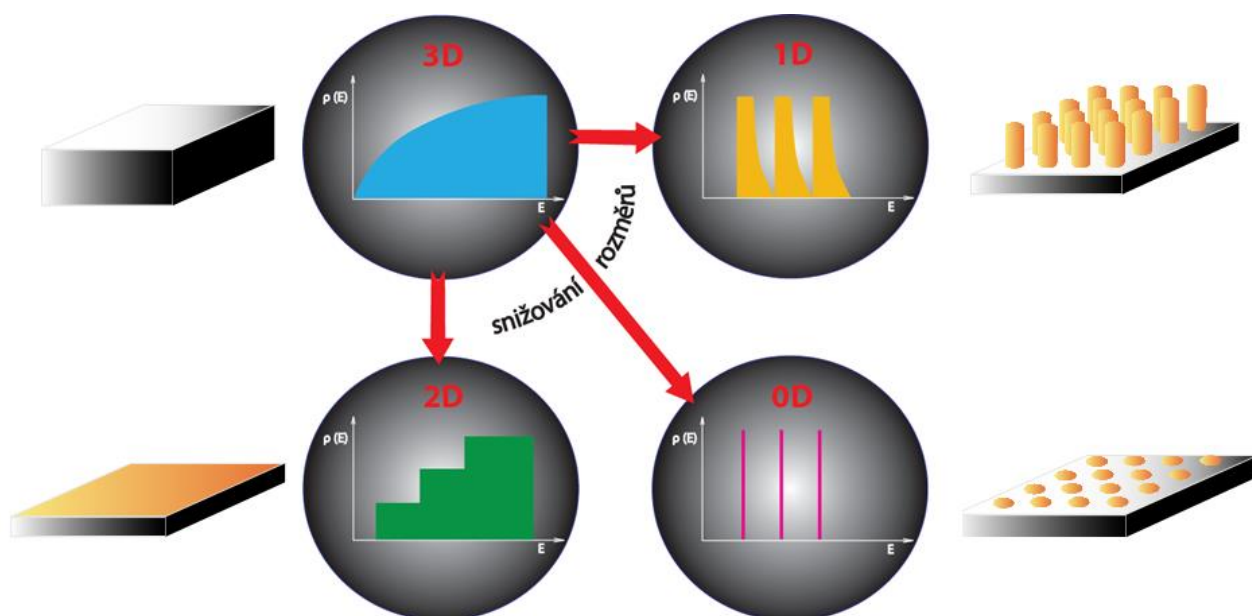
- Mohan, R.; Hubálek, J.; Vysoké učení technické v Brně: Zjednodušená nízkoteplotní metoda pro přípravu hydrogelu grafenu. 307220, patent. (2018)
- Neužil, P.; Hubálek, J.; Fucik, L.; Vysoké učení technické v Brně: Způsob zpracování signálu z bolometru z pole bolometrů a elektronický systém k jeho provádění. 306216, patent. (2016)
- Neužil, P.; Hubálek, J.; Vysoké učení technické v Brně: Membrána miniaturního bolometru se zvýšenou absorpcí a způsob vytvoření absorpční vrstvy bolometru. 306065, patent. (2016)
- Hubálek, J.; Kizek, R.; Adam, V.; Vysoké učení technické v Brně: Konstrukce chemického nanosenzoru. 305229, patent. (2015)
- Hubálek, J.; Vysoké učení technické v Brně: Způsob depozice mikroelektrod čipů, rozmístěných na desce, pomocí chemických roztoků a zařízení k provádění tohoto způsobu. 305166, patent. (2015)

Publikační profil

Autor a spoluautor celkem 290 ISI indexovaných prací na WOS, z toho přes 130 prací prezentovaných na konferencích, přes 3900 citací (bez autocitací), H-index 33.

1 ÚVOD

Nanomateriály se vyznačují tím, že minimálně jeden jejich rozměr je snížen pod 100 nm. Tímto potlačením rozměru zasahujeme do rozložení energií v krystalu a měníme tak fyzikální vlastnosti materiálu, např. v oblasti mikroelektroniky se již v minulém století vědělo, že vrstva s tloušťkou pod 100 nm má jinou měrnou vodivost než vrstvy silnější. Nicméně mohou se také měnit mechanické, optické, katalytické i magnetické vlastnosti. Tímto rozměrovým omezením dochází ke změně hustoty energie na energiových hladinách krystalu. U běžných materiálů je tato hustota energie spojitá (Obrázek 1 vlevo nahoře). Pokud snížíme jeden rozměr, dostaneme nanovrstvu (Obrázek 1 vlevo dole), kde již dochází ke skokové změně hustoty energie, tyto materiály se také nazývají kvantová jáma. Snížíme-li i druhý rozměr dostaneme nanodrát, nanotrubicu či nanotyčinku, hustota energie již vykazuje určité kvantování, tzn. dochází k patrnému rozdělení energií do pásem (Obrázek 1 vpravo nahoře), nazývají se též kvantové dráty. Omezíme-li i třetí rozměr pod 100 nm, jsou již energiové hladiny zcela kvantovány, tedy hustota energie je soustředěna pouze do určitých úzkých hladin energií (Obrázek 1 vpravo dole) a to je známo např. u kvantových teček, jejichž barva se mění podle velikosti a navíc určité materiály, především polovodičové, vykazují fluorescenci při absorpci světla, tj. emitují světlo o jedné vlnové délce, což je v podstatě důkaz kvantového jevu.[1]



Obrázek 1. Změna hustota energie v krystalu v závislosti na postupném snižování každého jeho rozměru do nanooblasti (pod 100 nm)

Je tedy výhodné využít změnu fyzikálních vlastností nanomateriálů v senzorce, protože lze předpokládat dosažení daleko lepších parametrů jako např. citlivosti a limitu detekce. Tato cesta není jednoduchá a vyžaduje řadu experimentů a také vývoj technik, aby dané experimenty mohly být vůbec provedeny. Rozsah této práce neumožňuje prezentovat danou oblast vyčerpávajícím způsobem, a proto předkládá jen vybrané nanomateriály, techniky přípravy a některé příklady jejich využití v senzorce.

2 NANOMATERIÁLY

Na začátku století se využívaly deponované nanovrstvy např. jako chemorezistivní snímače plynů, které vykazovaly rychlou odezvu a dobrou citlivost i limit detekce, nicméně se ukázalo, že se poměrně rychle „nasytí“, což znamenalo omezení dynamického rozsahu shora, tzv. plný rozsah.

Snaha byla využít vrstev s větší tloušťkou, ale dostatečně nanoporézních, aby se tato nevýhoda potlačila. Byly tak využívány depoziční techniky (spin- a dip-coating či napařování) umožňující vrstvit sub-mikronové krystaly a nanokrystaly. Výhodné tedy bylo potlačit minimálně 2 rozměry. V poslední době se proto v sensorice užívá celá řada nanomateriálů v 1D nebo 0D nanorozměrech. Nicméně dnes jsou moderní i tzv. monovrstvy, což jsou nové 2D materiály, jejichž prvním představitelem je grafen. Dnes jsou známy např. silicem, germanem, borofenem a připravují se další. Tyto materiály mají většinou hexagonální strukturu a unikátní vlastnosti.

2.1 TECHNIKY PŘÍPRAVY

2.1.1 Chemická syntéza v roztoku

Chemická syntéza při reakci dvou látek za vzniku nanokrystalů, většinou kovů nebo oxidů kovů je velmi rozšířená a nejstarší metoda přípravy nanočástic. Již staří Římané používali koloidní roztoky nanočástic k dekoraci keramiky, aniž by něco věděli o velikosti částic. V současné době je velmi rozšířená sol-gel metoda, která slouží k přípravě oxidů kovů a to i tzv. perovskitů, obvykle titanátů, které mají feroelektrické a polovodivé vlastnosti, nicméně jsou známi také svou vysokou permitivitou. Tato metoda je založena na smíchání dvou roztoků (sol), přičemž jeden obsahuje rozpuštěné soli kovů tedy prekurzor a druhý reakční roztok. Reakcí vznikají nanočástice dispergované v roztoku (gel), který nazýváme též precipitátor, následně je nutné žíhání, aby vznikl čistý oxid kovu [1]. Dalším způsobem je hydrotermální reakce v autoklávu, kdy vnikají přímo nanočástice oxidu kovu. Obdobně se připravují i kvantové tečky, které jsou z II-VI polovodičů a mohou být připraveny v tzv. core-shell struktuře, tedy z jádra a obalu a jsou využívány v bioaplikacích.

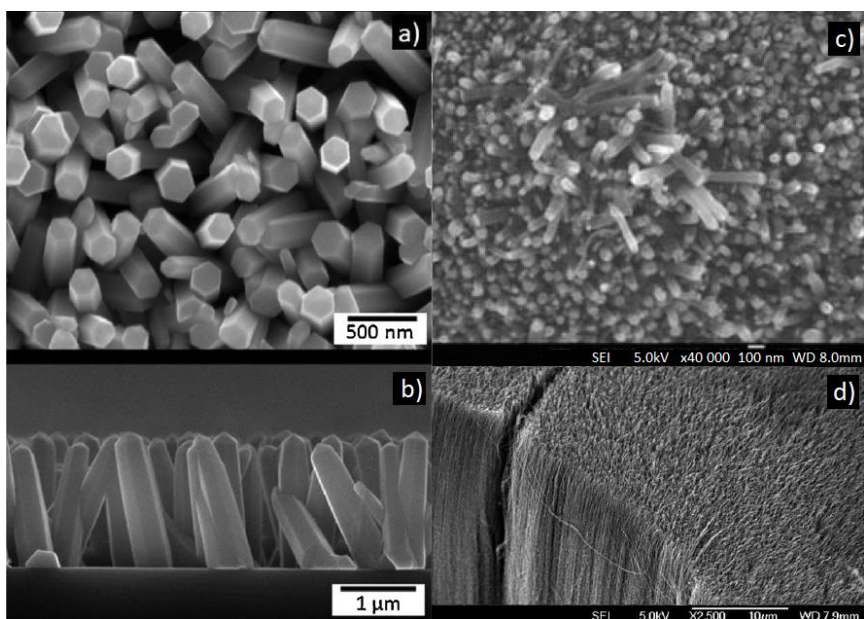
2.1.2 Techniky CVD

Depozice z par pomocí chemické reakce nazývané chemické napařování (ang. Chemical Vapor Deposition) se provádí ve vakuové komoře, ze které se odstraní kyslík. To umožňuje lépe kontrolovat celý proces depozice v podobě tenké vrstvy. Používá se nejčastěji pro přípravu 2D nanovrstev a to od jednotek Å v případě depozice atomárních vrstev (Atomic Layer Deposition – ALD) nebo jednotek nm pomocí organokovového napařování (MOCVD) nebo napařování za nízkého tlaku (LPCVD).

Běžně se LPCVD popř. plasmou podporované CVD (PECVD) např. s indukovaným nebo mikrovlnným výbojem využívá k růstu uhlíkových nanotrubic [3], které objevil Sumio Iijima již v roce 1991 [4]. Jejich růstu se dosahuje za využití vhodného katalyzátoru (Ni, Fe, Co) deponovaného ve velmi tenké vrstvě cca 5 nm napařováním, vznikají nanokrystaly jako zárodky a na nich rostou nanotrubičky za přítomnosti metanu nebo acetylénu a tzv. formujícího plynu (obvykle dusík s obsahem cca 5% vodíku) a dostatečné pracovní teploty.

V současné době se také používají tzv. aerosolové depozice (Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition – AACVD), které se ukázaly jako vhodná metoda pro růst uspořádaných krystalů [5]. Je to technika, kterou lze zařadit pod speciální techniku MOCVD, tj. využívající organokovového prekurzoru, který se řízeně oxiduje a v podstatě se dosahuje epitaxního růstu nanokrystalů sledujícíchtvar krystalografické mřížky (Obrázek 2). AACVD funguje při atmosférickém tlaku, což je jeho nesporná výhoda oproti LPCVD a MOCVD.

Epitaxní růst z organokovových prekurzorů (MOVPE) se používá také při růstu kvantových teček z III-V polovodičů. Tyto kvantové tečky jsou ukotveny na substrátu a jsou vhodnější pro optické aplikace na čipu.



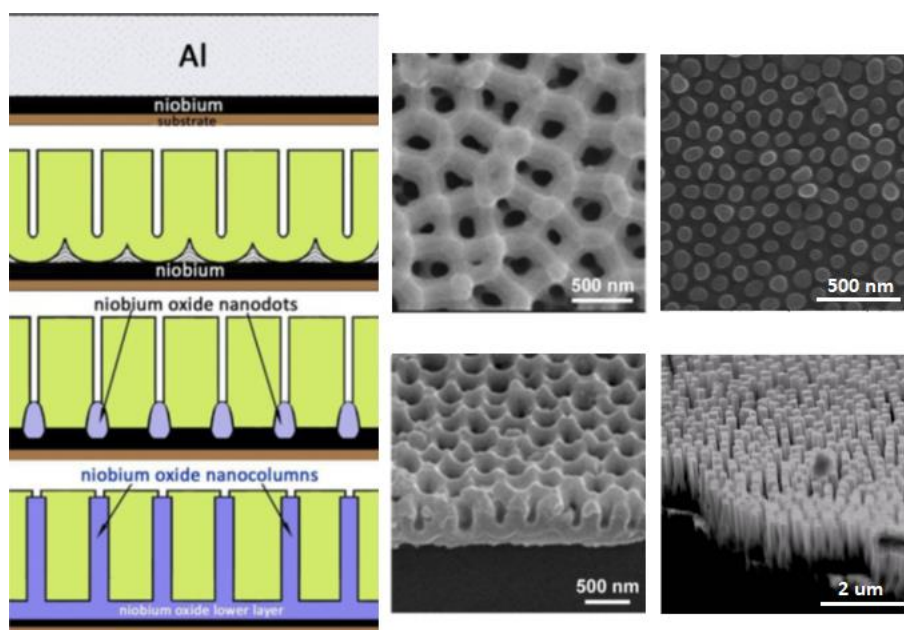
Obrázek 2. Nanosloupky ZnO hexagonálního tvaru rostlé metodou AACVD při pohledu shora a) a v řezu b) [6], Uhlíkové nanotrubičky rostlé metodou PECVD při pohledu shora c) a v řezu d) [7].

2.1.3 Šablonová technika využívající nanoporézní anodizovanou keramiku

Další běžnou technikou je vytváření nanostruktur pomocí šablony. Zde by bylo logické využít elektronové litografie, která dnes dosahuje velmi vysokých rozlišení na úrovni nanometrů. Toho se využívá při výrobě dnešních procesorů a pamětí technologií s rozlišením 90 nm a nižší, např. v technologii 22 nm se začaly připravovat tzv. TRIGATE tranzistory (od 14 nm se již nazývá technologie 3D FinFET), což jsou ve výsledku nanotranzistory v podobě nanodráťů, které obklopuje gate ze tří stran. Tato technika se hodí pro nepravidelné struktury a jde o velmi nákladnou technologii.

Daleko zajímavější je způsob vytváření pravidelných nanostruktur, který lze s jistou nadsázkou vytvořit i v kuchyni a tou je v naší laboratoři vyvinutá technika „Nanoporous Anodized Aluminium Oxide (AAO) template-based nanostructuring“, která využívá fenoménu samouspořádaného růstu nanopórů při anodizaci hliníku (Obrázek 3) [8]. Základem je termálně oxidovaný křemíkový substrát, na kterém je vytvořena sendvičová struktura kov/hliník o tloušťkách obvykle 200–300 nm/500–2000 nm za využití naprašování. Anodickou oxidací hliníku vzniká tenká membrána o tloušťce kolem 1–4 μm s hexagonálně uspořádanými nanopóry, jejichž velikost a množství na μm² se liší v závislosti na anodizačních podmínkách, což znamená, že její rozměrové parametry lze řídit, případně upravovat dodatečným leptáním. Touto elektrochemickou cestou lze tedy připravovat anodizovanou šablonu s nanopóry od 5 nm do stovek nm. Kovová vrstva je z kovu, který se druhou anodizací přemění v jeho oxid a prorůstá póry v šabloně. Vznikají struktury polovodivých oxidů kovů. Chceme-li nanostruktury z čistého kovu, která se provádí galvanickou depozicí, je nutné selektivně odleptat oxid kovu na dně nanopórů šablony. Touto technikou lze vytvářet nanotečky, nanosloupky nebo u velmi tlustých šablon i nanodráťy, které lze získat po odstranění AAO šablony. Do jisté míry se podařilo vytvořit i nanotrubičky, ale tato technika je obtížně reprodukovatelná.

Tato technika umožňuje vytvářet i další variace pokud šablona není odstraněna. Získané nanostruktury obvykle zůstávají ukotveny na povrchu nebo je lze dispergovat do roztoku a dále využít. Touto technikou byly vytvořeny struktury se super-hydrofobními vlastnostmi, ale především byla snaha o jejich využití v senzorce, proto byly použity u různých druhů snímačů a to především elektrochemických a chemorezistivních.



Obrázek 3. Technika Nanoporous Anodized Aluminium Oxide template-based nanostructuring pro vytváření anodických nanostruktur z oxidů kovů v řezu vrstev [8] (vlevo) a ukázky šablon (uprostřed) a depozic (vpravo) nasnímané pomocí SEM při pohledu shora a ze strany

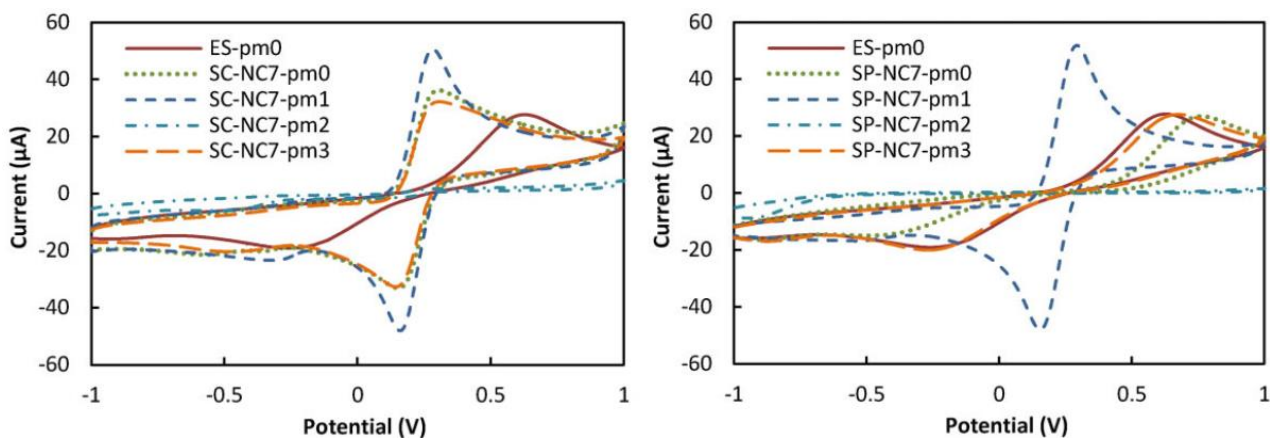
3 NANOMATERIÁLY JAKO SNÍMAČE VELIČIN

Na počátku výzkumu nanostrukturovaných povrchů byl předpoklad výhodného využití pro miniaturizované elektrody elektrochemických senzorů, jimž by se zvýšila senzitivní odezva zvýšením plochy. Dále se předpokládal vliv kvantového jevu, který by mohl zvýšit citlivost. Zkoumaly se emisní a absorpční vlastnosti nanokrystalů pro optické sensorické aplikace. Další oblastí zájmu byly termokatalytické a adsorpční vlastnosti nanostruktur pro chemické senzory.

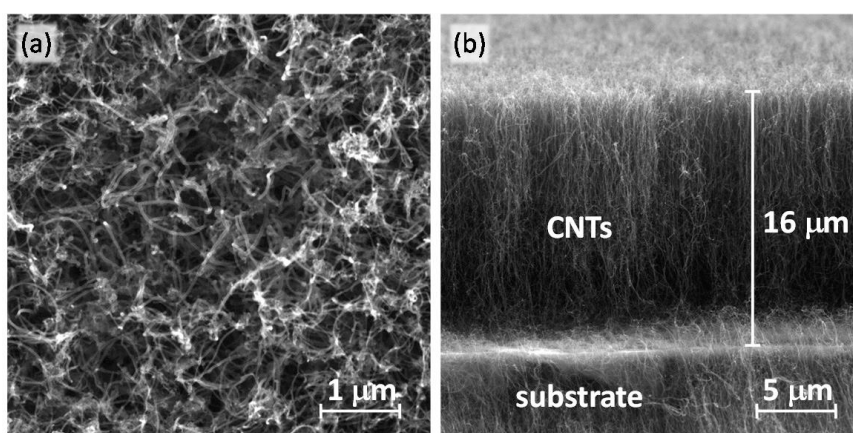
3.1 VYUŽITÍ NANOTRUBIC

Uhlíkové nanotrubičky (CNTs) jsou asi z hlediska využití zkoumány nejdéle, a proto si našly cestu i do sensoriky. V naší laboratoři jsme zkoumali řadu fyzikálních vlastností, využitelných právě ve snímačích senzorech. Provedly jsme testy z pohledu elektrického odporu, impedance, elektrochemického chování, emisivity, citlivosti na plyny a IR absorpce s velmi zajímavými výsledky [9].

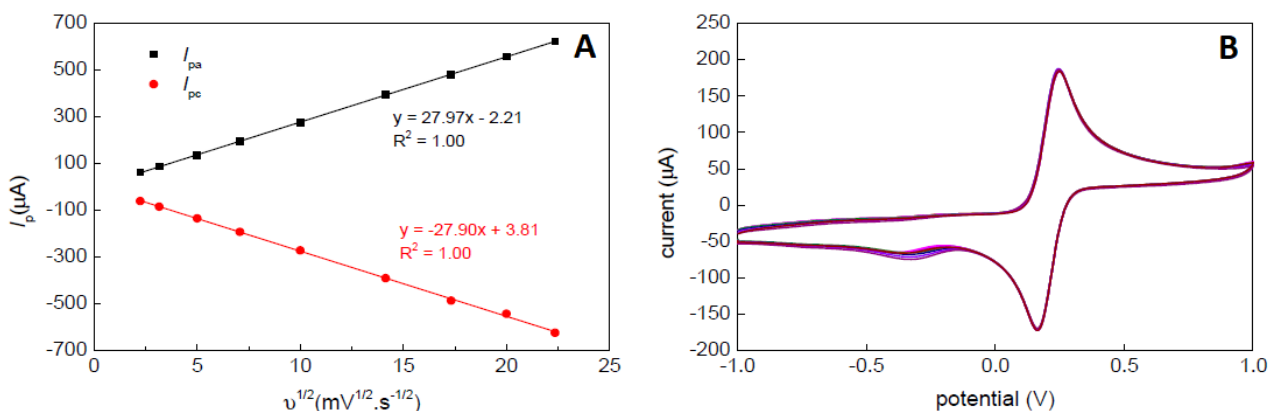
Využití v elektrochemii je velmi perspektivní, protože uhlíkové elektrody se používají v poslední době velmi často především v detekci biologicky zajímavých látek. Vzhledem k tomu, že je snaha elektrody miniaturizovat, očekávalo se, že uhlíkové nanotrubičky (CNTs) zvýší výrazně povrch a tím signálovou (proudovou) odezvu. První práce porovnávala tištěné elektrody s deponovanými CNTs spray-coating a sítotiskem, přičemž CNTs byly různě modifikovány v plasmě (plyny: Ar/O₂, Ar/cyklopropilamin, Ar/NH₃). Výsledky potvrdily pouze malý nárůst odezvy elektrody se CNTs, ale ukázalo se, že chování je více reversibilní, navíc je vhodné CNTs před depozicí modifikovat v plasmě za přítomnosti kyslíku [10], poté byla proudová odezva výrazně vyšší. V tomto případě výsledky u sprejovaných a tištěných CNTs byly stejné (Obrázek 4). Toto zlepšení lze přikládat tomu, že díky modifikaci v plasmě došlo také k větší smáčivosti povrchu CNTs, neboť se jinak choval hydrofobně a povrch byl jen nepatrně větší, protože elektrolyt nepronikl do hlubších vrstev deponovaných CNTs.



Obrázek 4. Cyklická voltametrie pracovní elektrody s deionovanými CNTs sprej-coatingem (vlevo) a sítotiskem (vpravo), pm0 jsou nemodifikované CNTs, pm1 je modifikace v kyslíkové plasmě, pm2 je modifikace v plasmě s průtokem cyklopropilaminu, pm3 je modifikace v NH_3 plasmě. ES-pm0 je uhlíková tištěná elektroda bez CNTs.



Obrázek 5. SEM snímky křemíkové desky pokryté vertikálně uspořádanými multistěnými CNTs připravené v mikrovlnném plasmovém výboji při teplotě 973 K: (a) pohled shora, (b) pohled v řezu

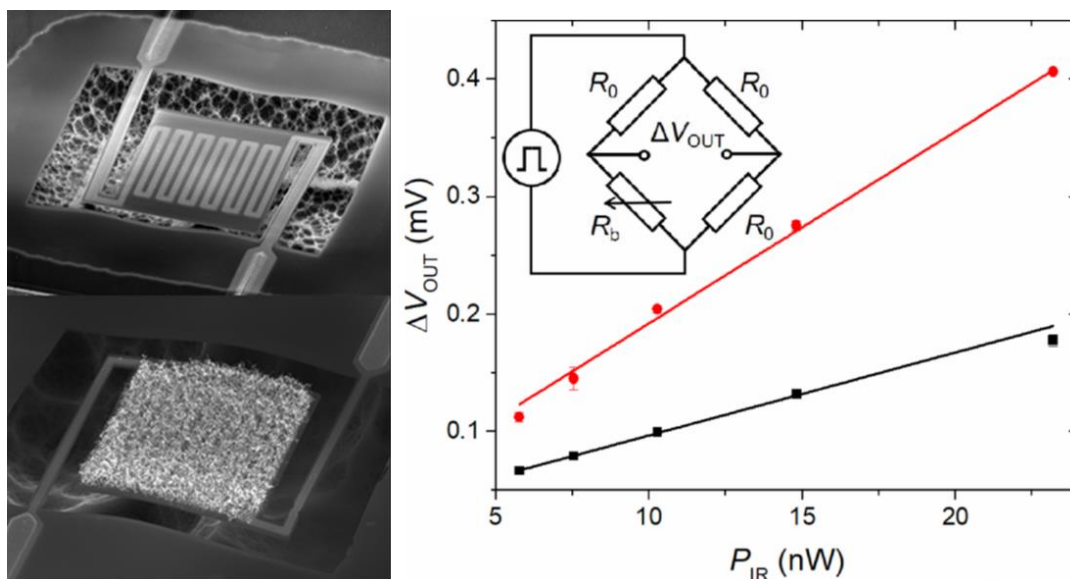


Obrázek 6. Závislost anodického a katodického píku na rychlosti skenování (A), cyklická voltametrie ve ferro-ferri roztoku při opakovaných skenech

Přímo rostlé vertikálně uspořádané CNTs v plasmovém výboji na substrátu tvoří velmi hustou strukturu, jejíž povrch i pohled v řezu znázorňuje Obrázek 5. Taková struktura byla použita také jako elektroda pro elektrochemický senzor. Tento povrch má vysokou míru reversibility, kde anodický i katodický pík měl identickou amplitudu, lineární závislost na rychlosti skenování dokazuje

převažující difúzní proud a opakované skeny vykazovaly neměnnou velikost píků (Obrázek 6), což byl lepší výsledek než u tištěných elektrod se CNTs [11].

Uhlíkové nanotrubičky vykazují emisivitu téměř rovnou 1, proto byly využity jako absorpční materiál pro zvýšení citlivosti mikrobolometrů. Deponováním CNTs na mikromembrány nechlazených mikrobolometrů vyrobených technologií MEMS se membrána o velikosti $40 \times 40 \mu\text{m}$ začala chovat jako absolutně černé těleso, které absorbovalo veškeré infračervené záření na ní dopadající. Depozice CNTs byla provedena LPCVD metodou a zvláštností je, že dosažení požadované teploty za nízkého tlaku bylo provedeno vyhřátím pouze membrány pomocí integrovaného snímacího odporového meandru, nikoli celé komory a tím i celého čipu. K navýšení citlivosti oproti membráně bolometru bez CNTs došlo 2,3 krát, což je již významné z hlediska tak malé energie na mikromembránu dopadající (Obrázek 7) [12].



Obrázek 7. SEM snímek MEMS bolometru před depozicí CNTs (vlevo nahoře) a po depozici CNTs metodou CVD (vlevo dole), přenosová charakteristika při měření ve Wheatstoneův můstku (vpravo), černá je kalibrační křivka bolometru bez CNTs, červená ukazuje zvýšenou citlivost po depozici CNTs.

3.2 VYUŽITÍ KVANTOVÝCH TEČEK

Kvantové tečky mají obvykle průměr 2–20 nm [13], ale podle některých referencí musí být pod 10 nm [14], aby vykazovaly fluorescenci. Nicméně jejich vlastnosti závisí především na materiálu, protože u každého je Bohrovův rádius jiný. Kvantové tečky byly připraveny z kovů (Ni, Co, Pt, Au) [15], ale nejpoužívanějšími materiály jsou sloučeninové polovodiče CdTe nebo CdSe (emise ve viditelném nebo infračerveném spektru) případně ZnSe (emise v UV/modrém spektru). QDs připravené z elementárního polovodiče jako Si byly také ověřeny. Bylo prokázáno, že s růstem velikosti kvantové tečky se emise posouvá směrem k delším vlnovým délkám viditelného světla (Obrázek 8), na druhou stranu je u těchto polovodičů dobře známa i nezanedbatelná závislost vlnové délky na teplotě. Vedle této jednoduché materiálové struktury vznikla i „core-shell“ struktura např. CdTe/CdS [16], která chemicky stabilizuje QDs a především zvyšuje kvantový výtěžek u QD. Jako další „obaly“ se používá ZnS nebo ZnSe.

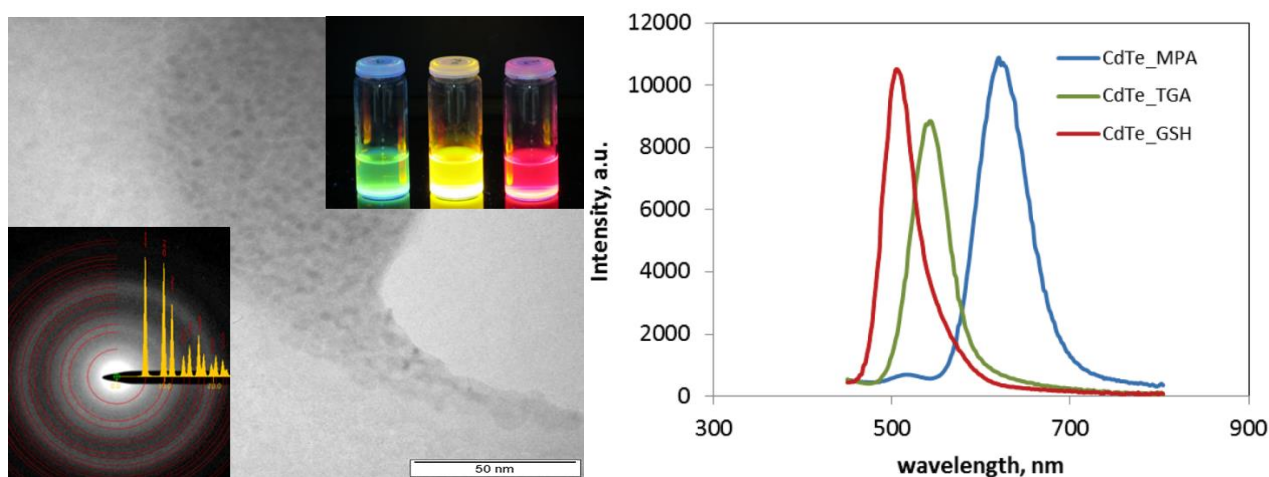


Obrázek 8. Závislost vlnové délky na rozměrech kvantové tečky

Kvantové tečky se využívají nejčastěji pro zobrazovací techniky v nanomedicině a farmacii [17], kde umožňují specificky označit požadovanou organomolekulu, která pak ve tkáni svítí určitou barvou po ozáření UV nebo rentgenovým zářením. Jsou stabilnější a s větším výtěžkem než organické fluorofory.

Důležité je QDs modifikovat, aby nedocházelo k agregaci např. hydrofilními polymery [20] nebo peptidy [21], přičemž tato modifikace i chemicky stabilizuje QDs a také snižuje jejich cytotoxicitu. Snahou vědců je minimalizovat cytotoxicitu QDs kvůli biologickým aplikacím, což se dařilo dopováním např. Mn [18], Hg **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a tímto se také zlepšila chemická stabilita ve vodných roztocích.

Pro využití v bioaplikacích je nutné zajistit snadnou biokonjugaci, tzn. podpořit vazby k biologickým materiálům, a proto se QDs pokrývají např. thioly, což umožňuje vytvářet kovalentní vazby např. se streptavidinem [22] či některými protilátkami [23]. Nekovalentní vazby jsou více reprodukovatelnější a využívají se např. pro vazbu s DNA na cystaminem modifikovanou QD [24].



Obrázek 9. Fluorescenční spektra CdTe kvantových teček modifikovaných merkaptopropionovou kyselinou (MPA), thiolglykolovou kyselinou (TGA) a glutationem (GSH) [26].

Fluorescenční spektra u nás připravených modifikovaných CdTe QDs jsou zobrazena na Obrázek 9. Použité QDs po osvětlení UV světlem (380 nm) měly emisní pík při 380 nm vlnové délky, po modifikaci merkaptopropionovou kyselinou (QDs-MPA) došlo k posunu píku na 620 nm, u thiolglykolové kyseliny (QDs-TGA) k posunu na 540 nm a u glutationu (GDs-GSH) na 506 nm vlnové délky. Kvantový výtěžek se pohyboval od 26 do 15%. Vlnová délka v maximu píku a střední šířka píku QDs podle materiálu, modifikace a také „core-shell“ struktury (zde jsme použili ZnS jako obalu) jsou uvedeny v Tabulka 1. Je zřejmé, že „core-shell“ struktura posouvá vlnovou délku emise k vyšším hodnotám. Střední šířka píku se mění nepatrně a není tedy obálem významně ovlivněna. Cytotoxicita byla velmi potlačena ZnS obalem. Nejméně toxické kvantové tečky byly ZnSe oproti CdTe. [25]

Fluorescence u konjugovaných QDs je zhasena, tzv. „quenching“ jevem. Tento efekt je vidět pro různé koncentrace elektrostaticky konjugovaných CdTe QDs s hovězím sérovým albuminem (bovine serum albumin - BSA) a liší se podle modifikace QDs. Pro určení zhasací účinnosti se využívá Stern-Volmerův vztah:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_{qv}\tau_0[Q], \quad (1)$$

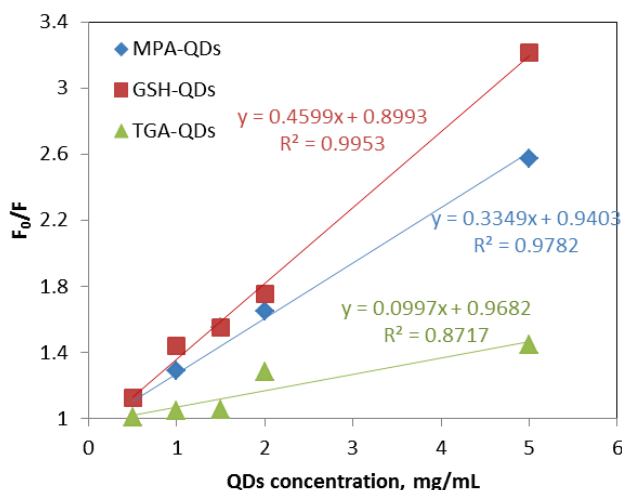
kde F_0 je intenzita fluorescence bez vlivu „quenching“ jevu, F je intenzita ovlivněna zhasením, k_{qv} je zhasací konstanta, τ_0 je doba života excitovaných stavů a Q koncentrace zhasedla. Vliv tohoto jevu

na fluorescenci BSA podle tohoto vztahu v závislosti na koncentraci QDs je vyobrazen na *Obrázek 10*. Je zřejmé, že účinnost je nejvyšší při použití GSH, protože počet interakcí mezi modifikovanou QDs a BSA je největší. Pro konjugaci BSA je tedy nejlepší použít CdTe QDs modifikované GSH molekulami.

Tabulka 1 Parametry QDs podle materiálů, struktury a modifikace, λ je vlnová délka v maximu píku, FWHM je střední šířka píku

Typ QDs	λ [nm]	FWHM [nm]	Typ QDs	λ [nm]	FWHM [nm]
*MSA-CdTe	520	48	MPA-CdTe/ZnS	630	88
MSA-CdTe/ZnS	542	50	TGA-CdTe	516	46
GSH-CdTe	510	56	TGA-CdTe/ZnS	550	48
GSH-CdTe/ZnS	516	46	GSH-ZnSe	378	38
MPA-CdTe	620	88	GSH-ZnSe/ZnS	388	38

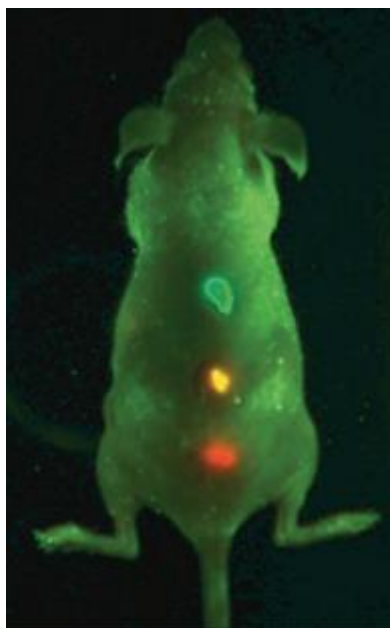
*merkaptopantárová kyselina (Mercaptosuccinic acid - MSA)



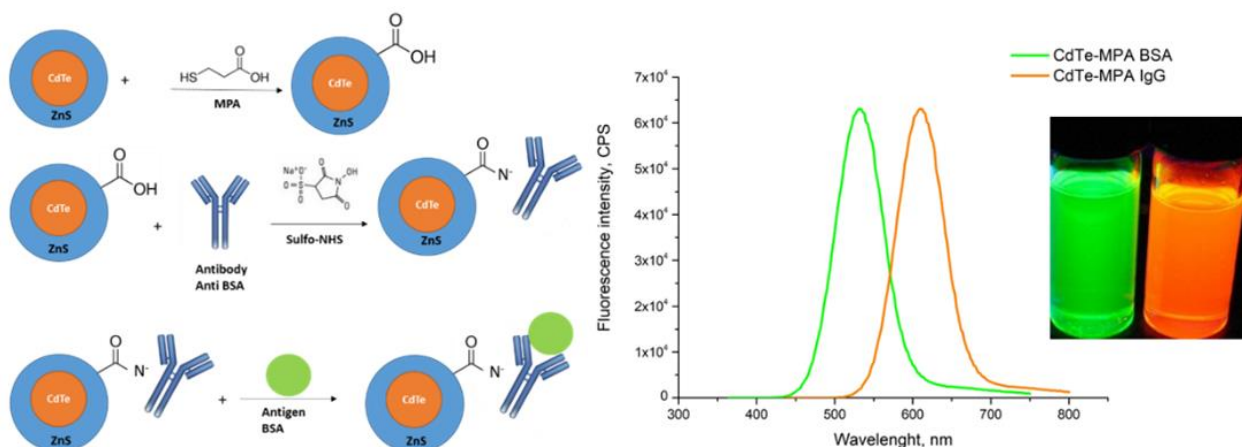
Obrázek 10. Stern-Volmer závislost tlumicího efektu na BSA na koncentraci modifikovaných CdTe QDs

Takto modifikované QDs se nejčastěji využívaly ke specifickému odhalování určitých molekul biologicky zajímavých látek a buněk, jako součást biosond, které nesou i protilátku na určitý např. nádorový protein a ten ve tkáni selektivně označí. Poté je tkáň osvětlena požadovaným zářením a zobrazena (*Obrázek 11*). Dalším způsobem je in-vitro zobrazení označené látky v roztoku obvykle detekováno v mikrofluidním zařízení, což se využívá v medicíně nebo farmakologii pro imunosenzory. Obdobným způsobem lze značit nukleové kyseliny a lze tuto techniku využít k zobrazení požadovaných DNA řetězců.

Příklad využití kvantových teček in-vitro může být např. mikrofluidní čip jako imunosensor pro detekci protilátek metodou kapilární elektroforézy. V této práci byly použity dvě různé kvantové tečky (různé fluorescenční spektrum) a každá byla biokonjugována jinou protilátkou (BSA a myší imunoglobulin – IgG), aby vznikly dvě různé detekční biosondy. Příklad postupu biokonjugace s BSA je znázorněn na *Obrázek 12* vlevo. Kvantové tečky byly stabilizovány merkaptopropionovou kyselinou a následně navázána BSA protilátka pomocí sulfo-NHS jako nejlepší tzv. linker pro vytvoření amidové vazby (funkční vazba mezi QDs a protilátkou) při které byla zhášecí účinnost podle Stern-Volmerova vztahu největší. Spektrální chování konjugovaných QDs je na obrázku vpravo. BSA nese zelenou značku (emise QDs na 532 nm vlnové délky) a myší imunoglobulin nese oranžovou značku (emise QDs na 610 nm vlnové délky).



Obrázek 11. Využití kvantových teček v zobrazovacích technikách i v živých tkáních, např. laboratorních podkanů



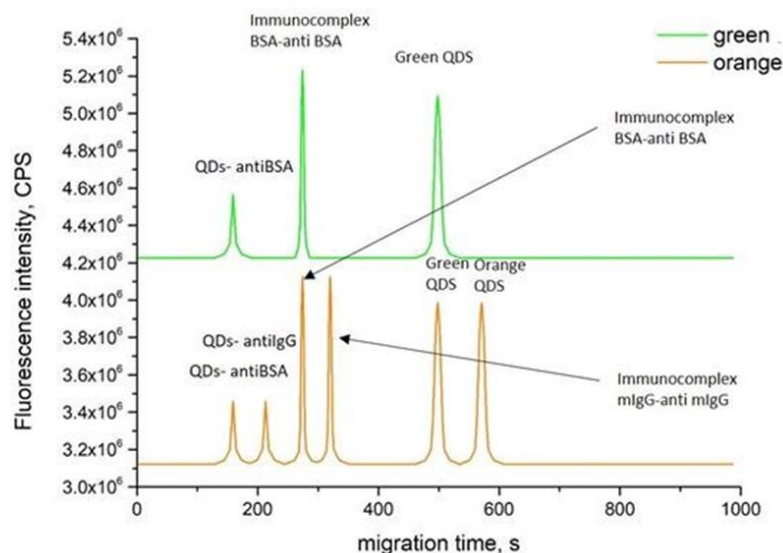
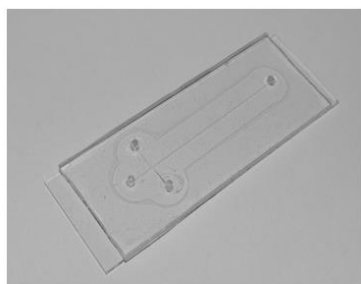
Obrázek 12. Způsob modifikace a biokonjugace kvantové tečky pro specifické zachycení antigenu BSA (vlevo), fluorescenční spektrum dvou různých biosond - kvantových teček nesoucí různé konjugované protilátky, BSA a myší imunoglobulin.

Samotná detekce probíhá na principu elektroforetické separace, která využívá toho, že molekuly o různé velikosti hmoty a náboje prochází kapilárou za přítomnosti elektrického pole různou rychlostí. Optický detektor umístěný před koncem kapiláry detekuje odezvy fluorescence po ozáření UV světlem těch látek, které v daný okamžik doputují k detektoru. Výsledkem jsou časové odezvy. Při využití vhodných optických filtrů lze poté odlišit jednotlivé biosondy (Obrázek 13) a diferenčním vyhodnocením získat informaci o koncentraci hledaných látek.

Před samotnou detekcí se smíchají roztoky s připravenými biosondami s analyzovaným vzorkem. Bude-li ve vzorku obsaženo BSA nebo IgG, dojde k vytvoření komplexu látka-protilátka označené kvantovou tečkou, přičemž poklesne koncentrace připravených biosond a tím i velikost fluorescence a vytvoří se pík imunokomplexu, jehož velikost bude odpovídat koncentraci detekované látky. [27]

V naší laboratoři jsme zkoušeli připravit i kvantové tečky z TiO_2 pomocí šablonové techniky [28], ale ta využívá Si jako substrát, který pro svou vlastní fluorescenci není vhodný, a pomocí hydrotermální chemické syntézy [29]. V případě šablonové techniky je nutná adaptace na pyrexový nebo safírový substrát, aby se zamezilo interferenční fluorescenci křemíkového substrátu. TiO_2 patří

do nepřímých polovodičů a QDs obsahují obvykle obě známé fáze, tj. anatase a rutil, které, jak bylo prokázáno, ovlivňují kvantový jev, podle jejich poměru a příprava QDs z TiO₂ je tedy komplexní problém [30],[31] nicméně tyto tečky jsou pro svoje fotokatalytické a necytotoxické vlastnosti velmi zajímavé pro řadu aplikací.



Obrázek 13. Čip pro kapilární elektroforézu (CE) vyrobený z PDMS (vlevo), časové odezvy CE na směs obou biosond (vpravo), se zeleným filtrem (zelený horní průběh) a zeleno-oranžovým filtrem (oranžový spodní průběh). Srovnáním obou průběhů lze detekovat přítomnost a koncentraci nejen komplexů látek a jejich protiláték, ale i biosond, které nevytvořily komplex, stejně tak nekonjugované kvantové tečky

3.3 VYUŽITÍ USPOŘÁDANÝCH STRUKTUR

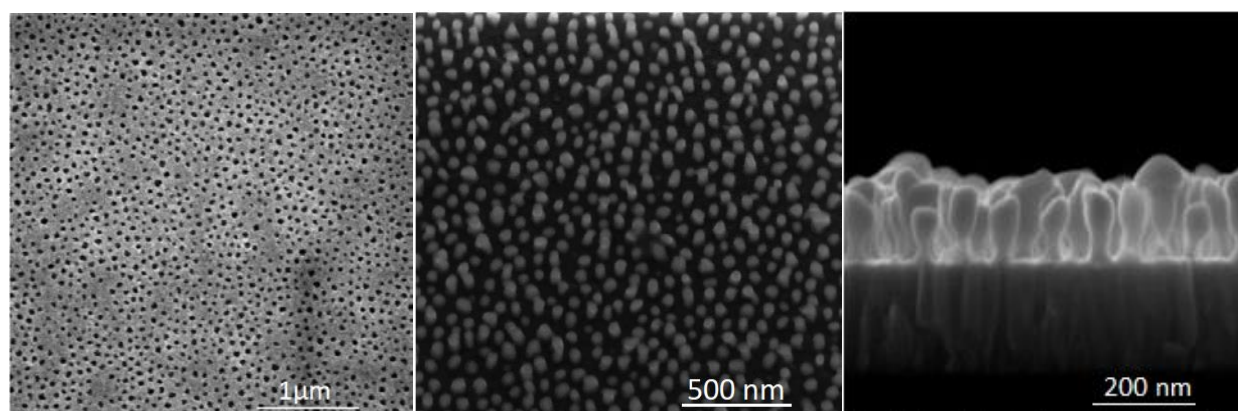
Nanostruktury za využití nanoporézní AAO šablony byly zkoumány ve dvou hlavních směrech a to pro zvětšení povrchu elektrochemických a chemorezistivních snímačů, a ke zlepšení citlivosti případně limitu detekce těchto snímačů. Velikost odezvy, tedy amplituda signálu u elektrochemických senzorů závisí na velikosti elektrod, resp. jejich ploše. Miniaturizace kovových elektrod přináší možnosti detekovat velmi malá množství vzorků, řádově mikrolitrů i méně, ale naopak přináší problémy s velmi nízkou signálovou odezvou, která je velmi blízko hladině šumu nebo dokonce pod ní. Využití nanostruktur v této oblasti vychází z předpokladu, že nanočástice oproti mikročásticím mají o několik řádů větší plochu v poměru k objemu. Velikost plochy bude poté určena plochou nanostruktur a jejich počtem, přičemž jejich hustota, resp. počet na určité plochu je u pravidelné struktury odvozen na vztah:

$$n = \frac{2ab}{\sqrt{3} \cdot D^2}, \quad (2)$$

kde a a b jsou strany plochy, D je vzdálenost mezi nanostrukturami. Např. u pravidelných nanostruktur vzájemně vzdálených 50 nm je hustota cca $4,6 \cdot 10^8/\text{mm}^2$. Celková plocha pak bude přímo úměrná jejich obvodu, výšce a počtu. Pokud bude struktura mít průměr 50 nm a délku 1 μm , bude zvětšení plochy cca 73 krát, tzn., že elektrodu můžeme 73 krát zmenšit a pomocí těchto nanostruktur dosáhneme stejné odezvy jako před zmenšením. Toto číslo se zvětší při zvýšení hustoty a prodloužení nanostruktur. To ovšem má limity v poměru délky a průměru nanostruktur, který při

překročení více jak ~20 krát má za následek, že struktury jsou již náchylné na ohýbání (závisí na materiálu) a pravidelnost je porušena, což ale nemusí být na závadu, jak ukázaly např. uhlíkové nanotrubičky u elektrochemických senzorů (kapitola 3.1).

V naší práci jsme využili techniku AAO šablony a touto cestou vznikla celá řada uspořádaných nanostruktur z různých materiálů a různých rozměrů. Příklad tenké anodizované keramiky na křemíkové desce ukazuje Obrázek 14 vlevo. Následně proběhne druhá krátká anodizace kovu pod membránou (obvykle wolfram), který v podobě WO_3 proroste do pórů. Po selektivním odleptání těchto WO_3 zárodků následuje galvanická depozice zlata do výšky masky. Po odstranění masky se získají zlaté nanosloupky (Obrázek 14 uprostřed a vlevo), které zvětšují plochu a mají další vlastnosti, které lze využít. Z obrázku je patrné úzké hrdlo v kontaktu se substrátem, takže struktury mají tvar pohárků [32]. To je způsobeno při druhé anodizaci, kdy WO_3 proroste skrze bariéru Al_2O_3 úzkým kanálem. Tato nevýhoda byla odstraněna odlišným postupem buďto leptáním (zvětšuje velikost pórů) nebo podstatně větším anodizačním proudem [33].

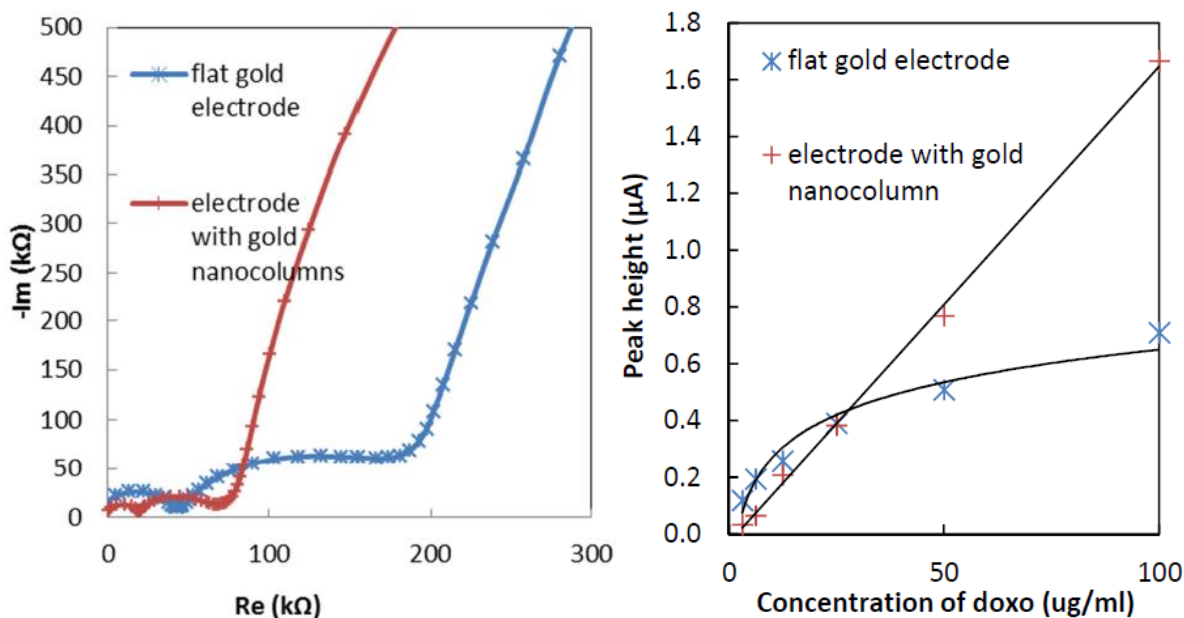


Obrázek 14. SEM snímky nanostrukturování podle šablony - anodizovaná nanoporézní keramika (vlevo), zlaté nanosloupky po galvanické depozici zlata a odstranění keramiky – pohled shora (uprostřed), nanosloupky v řezu (vpravo)

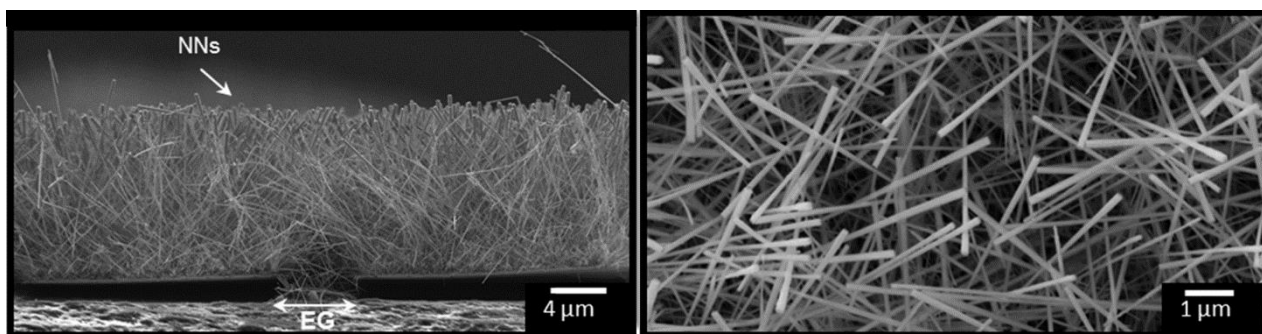
Naše studium se opíralo především o elektrochemickou impedanční spektroskopii (EIS) takto modifikovaných elektrod. Jak ukázaly naše experimentální měření, v některých případech se plocha snížila oproti planární nestrukturované elektrodě. To bylo zapříčiněno hydrofobním chováním. Povrchové napětí bylo nutné snížit např. etanolem nebo lépe v plasmové komoře. Dobře smáčivé nanostruktury poté vykazovaly nižší impedanci než povrch bez nich, jak ukazuje Nyquistův graf na Obrázek 15 vlevo. Efekt zvětšení plochy lze mnohem lépe demonstrovat pomocí voltametrie. Pro experiment byl použit doxorubicin (protinádorové antibiotikum) a metoda diferenčně pulsní. Srovnáním výsledků elektrody bez nanostruktur a s nanostrukturami je patrný limit u nestrukturované elektrody, což přikládáme menší ploše, na kterou se mohla látka akumulovat. U větší strukturované plochy se tento limit v měřeném rozsahu koncentrací neprojevil, a proto je závislost lineární (Obrázek 15 vpravo). [34]

Velmi zajímavé výsledky využití nanostrukturovaných povrchů byly také získány v oblasti senzorů plynů, kde se využívá oxidu kovů (SnO_2 , WO_3 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , CuO , NiO , Nb_xO_y , Ga_2O_3 , V_2O_5) jako chemorezistivních snímačů (receptorů). V této oblasti byly využity dvě metody: depozice technikou AACVD a růst pomocí nanoporézní AAO šablony. Oba způsoby využívají uspořádané struktury jako vrstvy na okrajích opatřené elektrodami. Vrstva vykazuje stejně velké krystaly s velmi vyhraněnou orientací a předpoklad byl, že kvantový jev by zde mohl přispět ke zvýšení citlivosti při katalytické redox reakci plynů na jejich povrchu společně s vysokou hloubkou depleční vrstvy v těchto polovodivých nanostrukturách plynem ovlivněné. Očekávaný benefit by mohl být tedy i v limitu detekce.

Jak bylo již popsáno v kapitole 2.1.2, nanostruktury rostoucí technikou AACVD mají epitaxní charakter, a proto mohou vytvářet nanokrystaly sledující tvar krystalové mřížky v určitém směru. Obvyklejší struktury jsou nanodráty nebo nanojehlice, rostou vertikálně k povrchu, ale vzájemně se kříží a dotýkají, vzniká taková vodivá „senzitivní síť“ tvořící vrstvu mezi dvěma elektrodami (Obrázek 16). Průměr struktur se pohybuje od 20 do 100 nm, délka může být až 10 μm , ale i delší, což už nebývá efektivní. Výhodou této metody je, že depoziční teplota může být pod 300 $^{\circ}\text{C}$ a díky tomu je možné vytvářet struktury i na flexibilním substrátu.



Obrázek 15. Srovnání elektrody bez nanostruktur (modrý*) a s nanostrukturami (červený+): elektrochemickou impedanční spektroskopií - Nyquistův graf impedance (vlevo), a diferenčně pulsní voltametrii jako závislost piku na koncentraci doxorubicinu (vpravo)

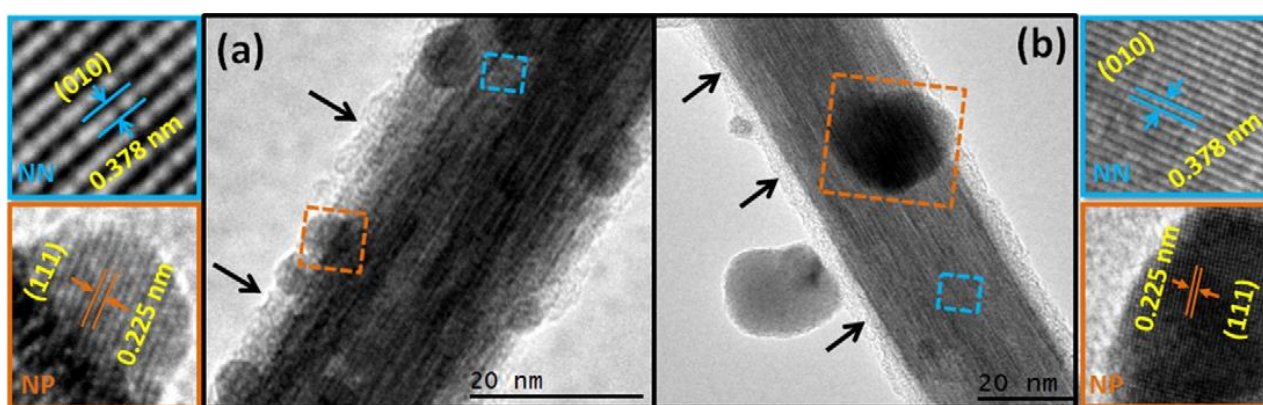


Obrázek 16. SEM snímek sítě nanodrátů z WO_3 vytvořená na interdigitálních elektrodách metodou AACVD při pohledu v řezu (vlevo) a shora (vpravo) [35]

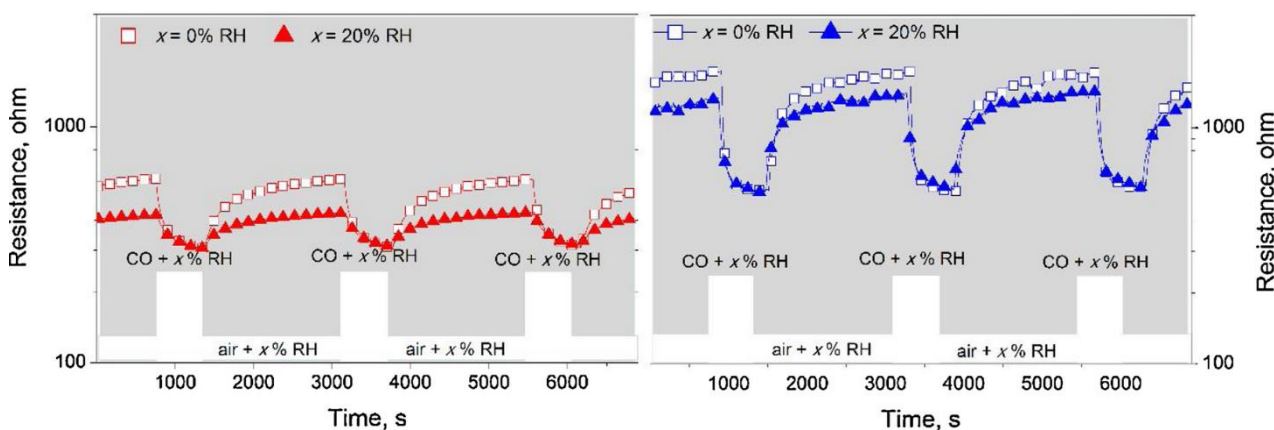
U chemorezistivních snímačů se vedle uvedených oxidů kovů využívá dalších příměsí s katalytickými účinky na plyny. Nejčastěji jde o drahé kovy a i další kovové katalyzátory (Pt, Au, Pd, Ru, Mn, aj.), nebo další katalytické oxidy kovů (PdO , Fe_2O_3 , Cu_2O , CuO , Bi_2O_3 , aj.). Tyto materiály dekorují nanodráty v podobě velmi malých nanokrystalů (Obrázek 17). Toho se docílí smícháním prekursoru s požadovaným kovem a prekursoru pro deposici např. WO_3 do jednoho roztoku nebo kodedepozicí ze dvou roztoků [36]. Krajní menší snímky z transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM) ukazují linie atomů a jejich rozestupy (mřížkové konstanty) nanočástic (NP) a nanojehlic (NN). Rovněž byla zjištěna orientace rovin znázorněna Millerovými indexy, které potvrzují vysoký stupeň orientace růstu, ale o čistě monokrystalickou

strukturu se nejedná, ačkoli převládá. Je patrné, že oběma depozičními způsoby bylo docíleno stejného výsledku.

Senzitivní vlastnosti senzorů plynů se testují při řízeném průtoku plynů, kdy se většinou do čistého vzduchu přimíchává různá koncentrace testovaného plynu. Takto se za sebou pravidelně střídá čistý vzduch se směsí, čímž lze odečítat nejenom odezvu na daný plyn, ale i rychlost odezvy a zotavení. Příklad časových odezvy ZnO snímače plynů s nanostrukturami typu sloupky a jehlice je na *Obrázek 18*. Snímá se změna odporu v čase, která se poté vyhodnocuje. Je zřejmé, že tvar nanostruktur má vliv na velikost odezvy, která je větší u nanojehlic, a zároveň je nutné brát v patrnosti, že odezvu snižuje vlhkost. U tohoto výsledku nárůst vlhkosti na 20% snižuje odezvu o cca 20%, zatímco u nanosloupků je citlivost na vlhkost 2 krát vyšší. Nanojehlice tedy mají vyšší citlivost a zároveň lépe potlačují citlivost na vlhkost. To lze připisovat odlišné povrchové chemii a morfologii, jak potvrzuje rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) ukazující na větší množství kyslíkových vakancí. Zároveň velikost povrchu vůči objemu u nanojehel je větší, než u nanosloupků. [37]



Obrázek 17. HRTEM snímky nanojehlic z WO_3 dekorované Pd ze dvou různých prekurzorů: $Pd(acac)_2$ (a), $(NH_4)_2PdCl_6$ (b)

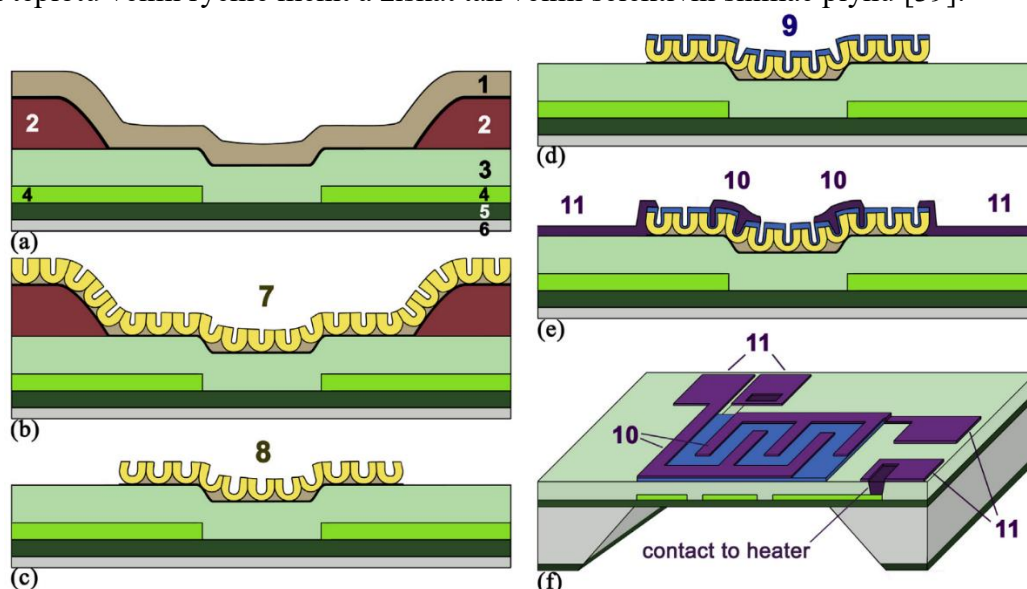


Obrázek 18. Časové odezvy ZnO nanostrukturovaných snímačů plynů na CO a vlhkost ve vzduchu, pro nanosloupky (vlevo) a nanojehlice (vpravo)

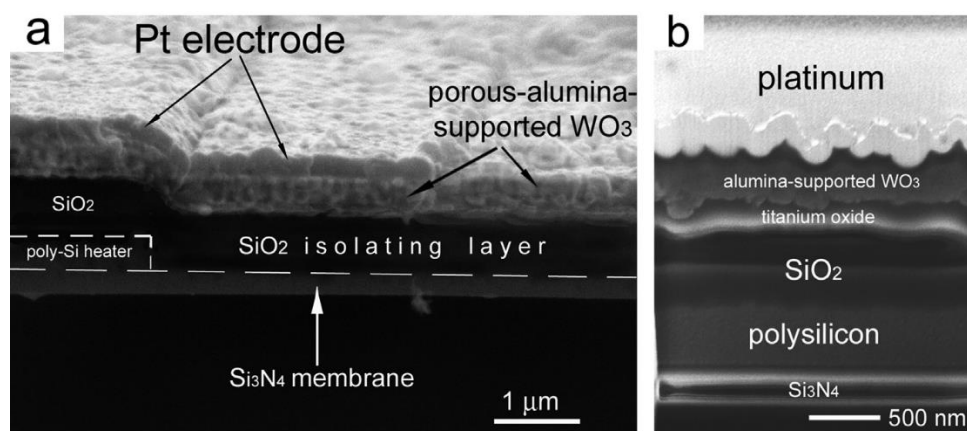
Technika využívající AAO šablony pro vytváření senzitivních nanostruktur byla nejprve využita jako podpora, tj. AAO membrána byla vytvořena bez nutnosti druhého kovu vespod sendvičové struktury, ale senzitivní materiál byl deponován až přes anodizovanou membránu reaktivním naprašováním (*Obrázek 19*), přičemž se AAO neodstraňovala. Kontakty jsou vytvořeny shora. Struktura byla testována při detekci vodíku a vykazovala 100 vyšší odpor, pracovní teplotu 150 °C pro nejvyšší citlivost a výrazně vyšší odezvu oproti standardnímu snímači stejných rozměrů, který

má nejvyšší citlivost při 300 °C. To znamená výrazné snížení příkonu a navíc citlivost na interferenční plyny při této teplotě je výrazně nižší. Na druhou stranu rychlost odezvy byla cca 20 krát pomalejší oproti standardnímu, který má Pt elektrody pod senzitivní vrstvou. Pomalejší rychlost odezvy je způsobena kinetikou difúze do pórů. [38]

U druhého postupu byla technika AAO šablony použita stejným způsobem, jak bylo popsáno v kapitole 2.1.3. Senzitivní oxid kovu roste do podoby nanosloupků, přičemž je spodní kov anodizací zcela spotřebován. Příklad takto vytvořených nanostruktur ze slitiny W-Zr ukazuje *Obrázek 21*. XRD analýza potvrdila po žíhání složení nanosloupků z nanokrystalů ve formě monoklinické fáze WO_3 a ortorombické u ZrO_2 . Tato technika ukázala mimo jiné, že je možné provádět anodickou oxidaci této slitiny. Tato struktura byla překryta interdigitálními Pt elektrodami pro chemorezistivní snímání koncentrace plynů. Snímač vykazoval velmi rychlou odezvu na CO při teplotě 300 °C, nicméně nejvyšší citlivost byla zjištěna pro etanol při teplotě 225 °C a NO_2 při teplotě 150°C. Protože je vrstva realizována na tenké MEMS membráně s velmi malou tepelnou setrvačností, lze pracovní teplotu velmi rychle měnit a získat tak velmi selektivní snímač plynů [39].

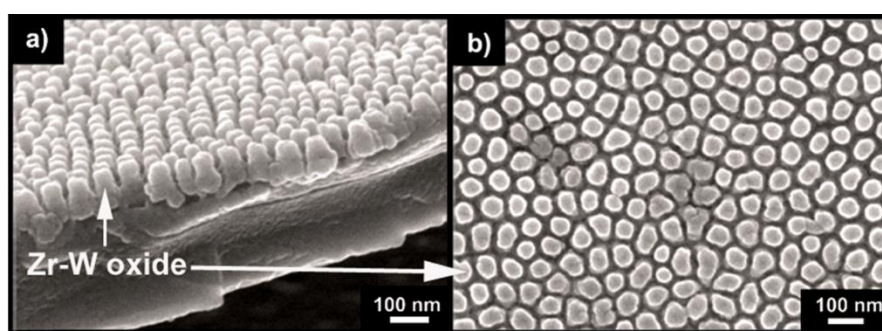


Obrázek 19. Postup vytváření snímače plynů založených na nanostrukturách, které vzniknou na nanopórní AAO šabloně, a) depozice hliníku (1) naprašováním na fotorezist (2) a na připravenou z SiO_2 (3) izolovanou topnou membránu (4) a vrstvě Si_3N_4 (5) na Si čipu (6), růst AAO šablony (7) anodizací hliníku, c) odstranění fotorezistu, vzniká pouze potřebná plocha AAO šablony (8), d) reaktivní naprašování oxidu kovu (9), naprašování Pt elektrod (10) a přívodů 11, f) pohled na celý MEMS snímač s horními elektrodami (10) a přívody (11).

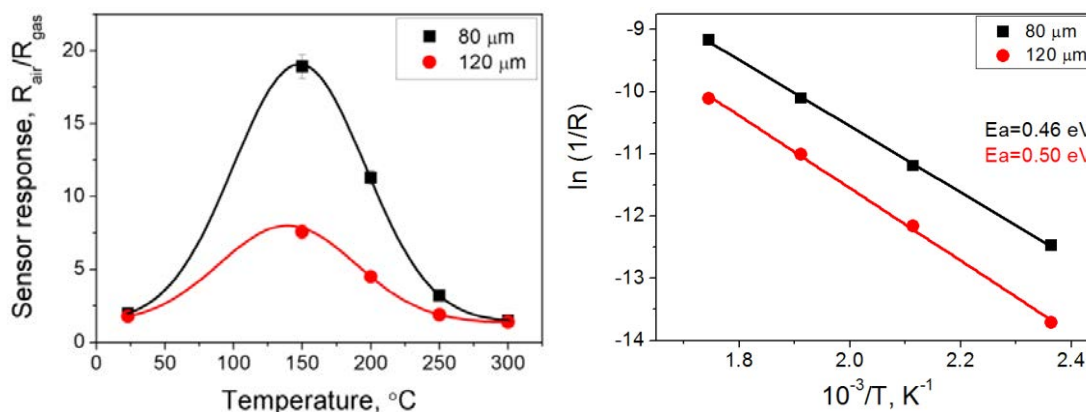


Obrázek 20. SEM snímky výsledné WO_3 vrstvy s elektrodami na AAO v řezu a) vytvořeném pomocí fokusovaného iontového svazku (FIB), b) ručně provedený lom

Mírně odlišná struktura vznikla při výrazně delší druhé anodizaci, aby výsledné nanosloupky Nb_2O_5 měly mnohem větší poměr délka/průměr a především, pokud spodní kov nebyl druhou anodizací zcela spotřebován, vznikla tak spodní elektroda. Horní platinová interdigitální elektroda byla naprášena na struktury až po odstranění AAO a je zřejmé, že v místě těchto kontaktů platina proniká mezi struktury do hloubky, čímž se tyto struktury zcela zakryjí. Celkový odpor snímače je více jak 2 krát větší, odezva je horší více jak 20 krát oproti snímači z předchozího technologického postupu. Rychlost odezvy i zotavení byla naopak pod 1 min na přítomnost vodíku, nicméně je nutné podotknout, že se jedná o jiný materiál s jinou povrchovou chemií [40]. Určitou roli na citlivost snímače může hrát vzdálenost elektrod. Je nutné poukázat i na další závislost. Srovnání s dalším snímačem vodíku založeném na TiO_2 sub-mikronových vulkánech (TiO_2 nevyrostlo do vysokých sloupků a za nanotečky kvůli velikosti je nelze považovat) ukazuje teplotní závislost dvou různých Pt interdigitálních elektrod s mezerou 80 a 120 μm (Obrázek 22 vlevo). Z grafu je patrné, že optimální pracovní teplota je 150 $^\circ\text{C}$, která je stejná pro oba případy, protože materiál, příprava i struktura je stejná. Důležité je dosažení zvýšení odezvy pro menší mezeru, které je dáno vyšší aktivační energií, jak ukazuje Obrázek 22 vpravo, tzn. že důležitý je celkový odpor, resp. vodivost mezi elektrodami.



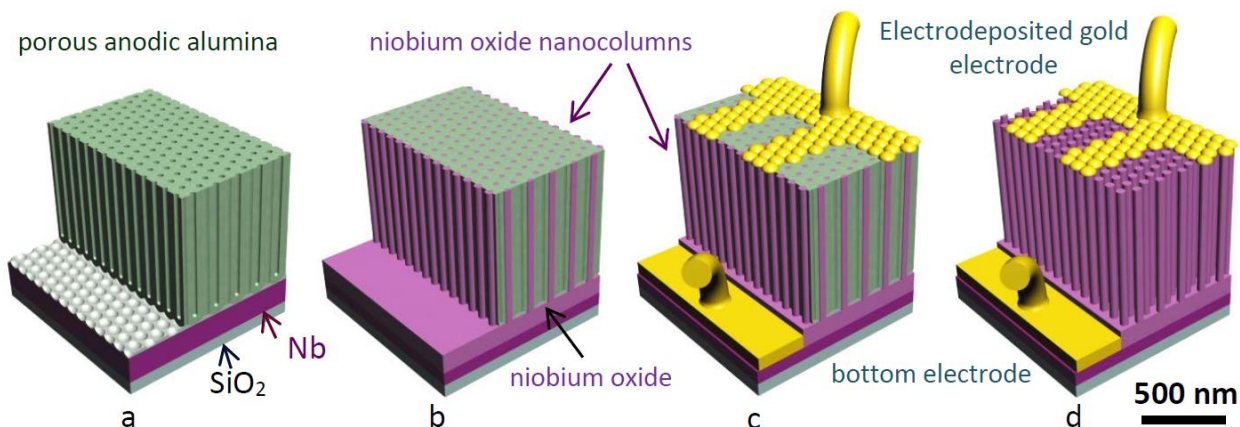
Obrázek 21. SEM snímky anodizované nanostruktury ze slitiny W-Zr vytvořené pomocí AAO šablony, a) pohled na řez, b) pohled shora



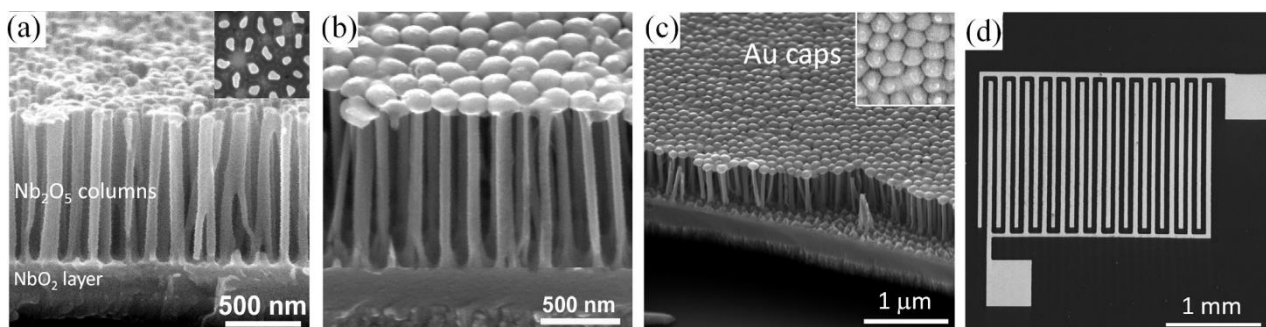
Obrázek 22. Teplotní závislost odezvy TiO_2 nanosloupeků na 1000 ppm vodíku (vlevo), Arrheniusův graf pro určení aktivační energie (vpravo).

U snímačů vytvořených AACVD technikou jsou obvykle elektrody vespuďu nanostruktur, u předchozího příkladu AAO šablony horní elektroda zcela překryla aktivní povrch nanostruktur, které tímto ztrácí senzitivní vlastnosti a přenos náboje probíhal přes nanokontakty aktivního materiálu nebo povrchovou vrstvou mezi nanostrukturami v mezielektrodovém prostoru. Ideou bylo nakontaktovat jednotlivé nanoútvary jak zespodu, tak seshora, aby byl náboj přenášen přímo přes aktivní materiál z jedné elektrody na druhou bez těchto nanokontaktů. Vnikla by 3D senzitivní nanostruktura, kde by bylo pole uspořádaných nanosloupeků mezi elektrodami, což do určité míry je obdoba předchozího popsaného případu Nb_2O_5 snímače, kde spodní elektroda nebyla využita. Této

struktury se podařilo dosáhnout pomocí techniky nanoporézní AAO šablony (Obrázek 23) [41]. Zde bylo použito dostatečně dlouhé druhé anodizace proto, aby nanostruktury oxidu kovu prorostly skrze póry co nejlíže k hornímu okraji šablony. Druhá anodizace musela být optimalizována vzhledem k použitému polovodiči, což obnášelo růst anodizačního napětí vzhledem k nárůstu odporu nanosloupků v nanopórech. Následovala galvanická depozice Au horní elektrody, která vytvořila kontakt s nanosloupky a na povrchu AAO šablony vytvořila zlaté kuličky, které tvořily porézní (pro plyn propustnou) elektrodu. Leptáním byla elektroda zformována do dvou interdigitálních elektrod. Snímač tak měl vyvedeny celkem tři elektrody, jak ukazuje Obrázek 24.



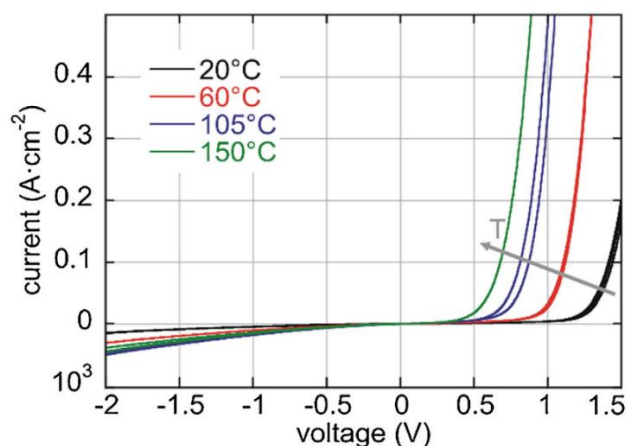
Obrázek 23. Schematické znázornění tvorby 3D nanostruktury Nb_2O_5 snímače plynů – a) nanoporézní AAO šablona, b) růst nanosloupků anodizací niobu, c) galvanická depozice Au elektrody, d) odstranění AAO šablony.



Obrázek 24. Snímky výsledné 3D nanostruktury - a) nanosloupky vyrostlé na spodní elektrodě, (b) s elektrochemicky deponovanou horní elektrodou jako horní kuličky, c) pohled na strukturu v řezu ukazující velkou plochu horní elektrody včetně spodních vrstev, d) celkový snímač s horními interdigitálními elektrodami.

U této struktury byla změřena A-V charakteristika a její elektrické chování je nelineární. Jak ukazuje Obrázek 25, průběh má diodový charakter a s rostoucí teplotou prahové napětí klesá. Jedná se o usměrňující Schottkyho kontakt Au/Nb_2O_5 . Nad prahovým napětím je dynamický odpor příliš malý, použitelná charakteristika pro snímání plynů musí mít malý sklon, tedy odpor struktury velký, proto musí být omezen na závěrný směr nebo při podprahovém napětí v propustném směru. Tato struktura byla testována v detekci vodíku a etanolu a prokázala dobrou citlivost na oba plyny při teplotě 250 °C. [42]

Vedle anorganických nanostruktur byly testovány s velmi dobrými výsledky i organické materiály. V našich laboratořích se testoval velmi slibný polypyrol, který má senzitivní vlastnosti na plyn. Do podoby nanosloupků byl vytvořen elektrochemicky pomocí AAO šablony [43]. Nejlepších výsledků se dosahovalo s tímto materiálem při jeho použití jako gravimetrického snímače za využití povrchové akustické vlny a to i za využití přídavku Ag nebo Au katalytických nanočástic [44],[45].



Obrázek 25. A-V charakteristika 3D Nb₂O₅ snímače plynů

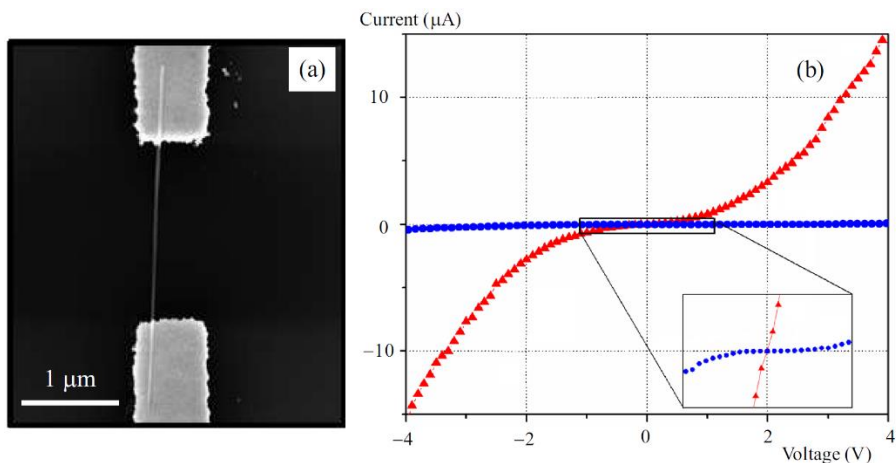
3.4 VYUŽITÍ SEPAROVANÝCH NANODRÁTŮ

Cílem snah v detekci plynů bylo využití také separovaných nanodrátů z polovodivých oxidů kovů (SnO₂, TiO₂, WO₃, ZnO) syntetizovaných metodou AACVD, kdy rostou uspořádaně v preferovaném směru určité roviny krystalové mřížky.

Tento způsob je založen na využití samostatného nanodrátu jako chemorezistivního snímače. Jedna z prvních prací byla publikována již v roce 2007 [46] na SnO₂ nanodrátích a ukázala, že citlivost v tomto případě na CO závisí na průměru nanodrátu, tj. se snižováním průměru citlivost výrazně roste, což lze přičítat vyšší reaktivitě (katalytická aktivita) povrchu a vyššímu odporu nanodrátu (vyšší odezva). Využití střídavého (AC) napětí pro měření prokázalo lepší opakovatelnost, spolehlivost a stabilitu měření a tím lepší reprodukovatelnost.

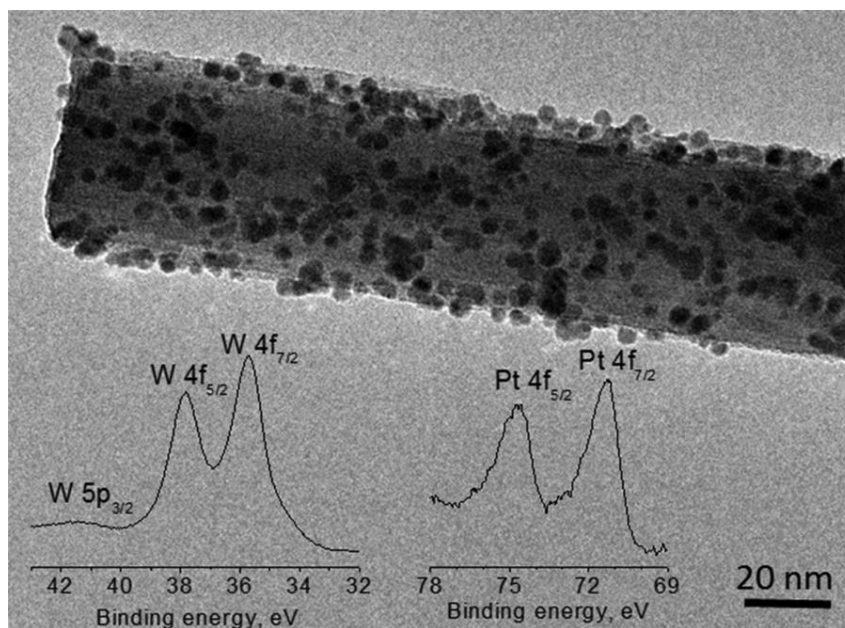
Pro studium této struktury v našich laboratořích bylo nutné vyvinout platformu, tj. technologické postupy pro přípravu čipu obsahující pouze jeden nanodrát o délce cca 10 μm mezi elektrodami. Nanodráty se získaly pomocí AACVD techniky, vrstva se seškrábla, z nanodrátů se vytvořila suspenze, která se aplikovala na připravený čip. Pomocí dielektroforézy se dosáhlo uchycení až pouze jednoho nanodrátu mezi elektrodami (Obrázek 26 a) [47]. A-V charakteristika opět ukazuje na Schottkyho kontakt v tomto případě symetrický, protože Au elektrody jsou na obou stranách nanodrátu, a dále je zřejmé, že je závislá na množství zachycených nanodrátů, tzn. větší počet znamená větší proud, tj. vyšší strmost křivky (Obrázek 26 b).

Pro testování v plynu byly použity WO₃ nanodráty jejichž odpor byl v jednotkách MΩ a porovnány platinou dekorované s nedeكورovanou formou. Dekorovaný nanodrát zobrazuje Obrázek 27 společně s XPS spektry potvrzující velké množství vakancí na povrchu a platinové nanočástice integrované do struktury WO₃. Kalibrační křivky (Obrázek 28) ukazují vysokou citlivost na etanol u dekorovaných nanodrátů a NO₂ u nedeكورovaných [48]. Touto cestou byl demonstrován způsob zvyšování selektivity těchto 1D chemorezistivních snímačů.

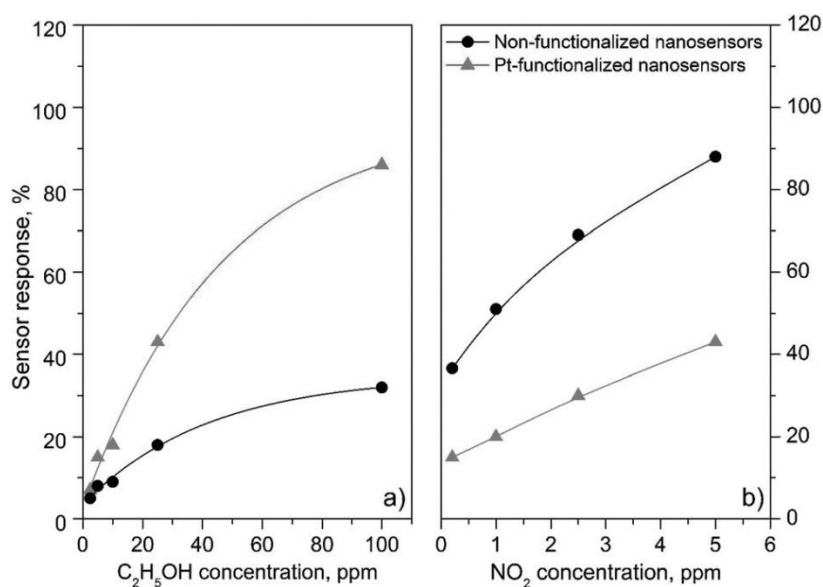


Obrázek 26. SEM snímek WO_3 nanodrátu zachyceného mezi elektrodami (a), A - V charakteristika v závislosti na počtu paralelně spojených nanodrátů (b).

Takto vytvořený 1D polovodičový snímač reaguje na velmi malé množství molekul, takže dosahuje velmi nízkých limitů detekce. Depleční vrstva proniká do celého objemu nanodrátu a navíc může být modulována polem, což znamená, že může pracovat jako polem řízený tranzistor, je-li mezi elektrodami vytvořena třetí izolovaná (gate) elektroda. Nanodrát se při průchodu měřícího proudu zahřívá (self-heating), a tento jev lze zároveň využít k dosažení pracovní teploty při velmi nízkém příkonu v řádech μW [49]. Takto nízký příkon dosud v komerčních senzorech nebyl dosažen, nejnižší příkon MEMS chemorezistivních snímačů je 30 mW (např. MEMS senzory Figaro).



Obrázek 27. TEM snímek dekorovaného WO_3 nanodrátu platinou s vloženými XPS spektry



Obrázek 28. Kalibrační křivky WO_3 nanodráty čistého a dekorovaného platinou na etanol (a) a NO_2 (b).

4 ZÁVĚR

V této práci bylo demonstrováno využití různých typů nanostruktur v sensorice, přičemž snahou bylo ukázat, jaké vlastnosti lze nanotechnologiemi dosahovat a jak jednotlivé technologické postupy ovlivňují parametry jimi vytvořených snímačů. Přestože rozsah této práce neumožňoval demonstrovat všechny používané techniky a aplikace, podařilo se ukázat přínos některých nanostruktur pro zlepšení vlastností snímacích částí senzorů. Práce s nanotechnologiemi nás naučila více než kdy předtím, že k výsledkům je nutné přistupovat kriticky, opakovat je, vyhnout se předčasným soudům, analyzovat nežádoucí vlivy a hledat přístupy k jejich odstranění dříve, než jsou výsledky publikovány.

Nanotechnologie přináší řadu očekávaných, ale i nepředpokládaných vlastností. Kromě těch pozitivních přinášejí i negativní vlastnosti, především jde o tak malé částice, že mohou snadno pronikat do tkáně a to i přes póry kůže. Jejich toxicita na živé organismy dosud nebyla zcela prozkoumána, a proto je nutné s nimi zacházet obezřetně.

Dosavadní výsledky nám stále potvrzují, že vlastnosti nanostruktur v sensorice nelze zcela predikovat, protože jsou ovlivněny řadou faktorů. Dnes již dokážeme reprodukovatelně vytvářet určité typy nanostruktur, jejichž vlastnosti zcela známe, ale pokud změním v postupu některý parametr, může dojít k výrazným změnám. Tato práce alespoň z části ukázala, že výsledné nanostruktury, hlavně jejich vlastnosti, jsou silně závislé na technologickém postupu přípravy, materiálu a tvaru. Určitou roli hraje i kontaminace, která nemusí být z analýz snadno patrná.

Byl ukázán kvantový jev, který je nejlépe prezentován kvantovými tečkami, a proto jsou pro svou povahu používány jako biosondy u optických senzorů, především jako značky u bioanalýz. Významná část se zabývá 1D nanostrukturami (nanodráty/nanosloupky), které byly nejčastěji aplikovány u chemických senzorů. S těmito strukturami máme největší zkušenosti a bylo ukázáno několik technik k jejich přípravě včetně dosažených výsledků, které prokazují jejich pozitivní přínos na velikost odezvy, senzitivitu a selektivitu.

Velmi cenné jsou ovšem také techniky, které nám umožňují pracovat pouze s jedním nanodrátem. Dosud byly zkoumány základní vlastnosti, ale tento typ 1D struktury a platformy pro její charakterizaci bude mít velký význam pro její budoucí zkoumání, protože jde o slibnou velmi senzitivní strukturu v nanorozměru – tzv. nanosnímač.

5 REFERENCE

- [1] Sagadevan Suresh, Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications: A Review. *Nanoscience and Nanotechnology*, (2013) 3(3), 62-74.
- [2] Cano-Casanova L., et al., Effect of the Preparation Method (Sol-Gel or Hydrothermal) and Conditions on the TiO₂ Properties and Activity for Propene Oxidation. *Materials*, 2018;11(11):2227.
- [3] Takeuchi, K., et al., The state-of-the-art science and applications of carbon nanotubes. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, (2014) 5 (1), 15-24.
- [4] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, (1991) 354, 56–58.
- [5] Stoycheva, TT., et al., Aerosol-Assisted CVD of SnO₂ Thin Films for Gas-Sensor Applications. *Chemical Vapor Deposition*, (2011)17 (7-9), 247-252.
- [6] Vallejos, S., et al., Highly hydrogen sensitive micromachined sensors based on aerosol-assisted chemical vapor deposited ZnO rods. *Sensors and Actuators B*, (2018) 268, 15–21.
- [7] Prasek, J., et al., Methods for carbon nanotubes synthesis - review. *J. Mater. Chem.*, (2011) 21, 15872-15884.
- [8] Mozalev, A., et al., Development Of Multipurpose Metal-Oxide Films With Nanostructured Tailored Morphologies And Tunable Properties Via Anodic Processing of Al/Nb Metal Layers. *4th International Conference NANOCON 2012*, pp. 33-38, 2012.
- [9] Majzlikova, 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*, (2015) 15, 2644-2661.
- [10] Majzlíková, P., et al., Comparison of different modifications of screen-printed working electrodes of electrochemical sensors using carbon nanotubes and plasma treatment. *Phys. Status Solidi A* 211, No. 12, 2756–2764 (2014).
- [11] Majzlikova, 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*, (2015) 15, 2644-2661.
- [12] Svatoš, V., et al., In situ observation of carbon nanotube layer growth on microbolometers with substrates at ambient temperature. *Journal of Applied Physics*, (2018) 123, 114503.
- [13] Kluson, P., et al., Welcome in the Nanoworld. *Chem. Listy*, (2007) 101, 262-272.
- [14] Ferancova, A.; Labuda, J. DNA Biosensors based on nanostructured materials. In *Nanostructured Materials in Electrochemistry*; Eftekhari, A., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008; pp.409-434.
- [15] Ghanem, M.A., et al., A double templated electrodeposition method for the fabrication of arrays of metal nanodots. *Electrochem. Commun.*, (2004) 6, 447-453.
- [16] Susumu, K., et al., Design of biotin-functionalized luminescent quantum dots. *J. Biomed. Biotechnol.*, (2007) 90651.
- [17] Drbohlavova, J. et al., Quantum Dots — Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems. *J. Mol. Sci.*, (2009) 10, 656-673.
- [18] Yong, K.T., et al., Mn-doped near-infrared quantum dots as multimodal targeted probes for pancreatic cancer imaging. *Nanotechnology*, (2009) 20, 015102.
- [19] Chen, H.Y., et. al., Non-invasive near infrared fluorescence imaging of CdHgTe quantum dots in mouse model. *J. Fluoresc.* (2008) 18, 801-811.
- [20] Depalo, N., et al., Luminescent nanocrystals in phospholipid micelles for bioconjugation: An optical and structural investigation. *J. Colloid Interface Sci.*, (2008) 325, 558-566.
- [21] Emerich, D.F., Thanos, C.G. Multifunctional peptide-based nanosystems for improving delivery and molecular imaging. *Curr. Opin. Mol. Ther.*, (2008), 10, 132-139.
- [22] Shingyoji, M., et al., Quantum dots-based reverse phase protein microarray. *Talanta*, (2005) 67, 472-478.

- [23] Liu, T.C., et al., Bioconjugate recognition molecules to quantum dots as tumor probes. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* (2007) 83A, 1209-1216.
- [24] Chen, Q.F., et al., Conjugations between cysteamine-stabilized CdTe quantum dots and single stranded DNA. *Anal. Lett.* (2008) 41, 1964-1974.
- [25] Chomoucka, J. et al., Synthesis of CdTe/ZnS Core/Shell Quantum Dots and Their In Vitro Toxicity Assessment. *6th International Conference NANOCON 2014*, pp. 664-669, 2015.
- [26] Chomoucka, J., et al., Conjugation Bovine Serum Albumin With CdTe Quantum Dots, *5th International Conference NANOCON 2013*, pp. 566-571, 2014.
- [27] Pejovic-Simeunovic, J., et al., On a chip electrophoresis immunoassay of multiple antibodies: separation of quantum dot labelled immunocomplexes by PDMS- chip based chip capillary electrophoresis. *Submitted to Analytical and Bioanalytical Chemistry (Springer)*, 2020.
- [28] Drbohlavova et al., Self-ordered TiO₂ quantum dot array prepared via anodic oxidation. *Nanoscale Research Letters* (2012), 7:123.
- [29] Mohan, R., et al., Water-dispersible TiO₂ nanoparticles via a biphasic solvothermal reaction method. *Nanoscale Research Letters*, (2013), 8:503.
- [30] Peng, H.W., et al., First-principles study on rutile TiO₂ quantum dots. *J.Phys. Chem. C*, (2008), 112, 13964-13969.
- [31] Mohan, R., et al., Dual band emission in carbon dots. *Chemical Physics Letters*, (2018) 692, 196–201.
- [32] Kynclova, H., et al., Thermal Stability of Gold Nanostructured Electrodes and Influence of Annealing on Electrochemical Impedance Measurements. *6th International Conference NANOCON 2014*, 158-163, 2015.
- [33] Mozalev, A., et al., Preparation and biosensing performance of porous-alumina-assisted gold nanostructures on substrates. *Procedia Engineering*, (2016) 168, 1188 – 1191.
- [34] Kyclova, H., et al., Nanostructured Surface Effect of Electrode on Doxorubicin Determination. *Applied Mechanics and Materials*, (2014) 490-491, 262-266.
- [35] Vallejos, S., et al., Microfabrication of flexible gas sensing devices based on nanostructured semiconducting metal oxides. *Sensors and Actuators A*, (2014) 219, 88–93.
- [36] Annanouch, F.E., et al., p-Type PdO nanoparticles supported on n-type WO₃ nanoneedles for hydrogen sensing. *Thin Solid Films*, (2016) 618, 238–245.
- [37] Vallejos, S., et al., Gas sensitive ZnO structures with reduced humidity-interference. *Sensors and Actuators B*, (2019) 301, 127054.
- [38] Mozalev, A., et. al., MEMS-microhotplate-based hydrogen gas sensor utilizing the nanostructured porous-anodic alumina-supported WO₃ active layer. *International Journal of Hydrogen Energy*, (2013) 38, 8011-8021.
- [39] Vázquez, R.M., et al., Gas sensing properties of the nanostructured anodic Zr–W oxide film. *Sensors and Actuators B*, (2014) 204, 588–595.
- [40] Vázquez, R.M., et al., Fast response hydrogen microsensor based on semiconductor niobium-oxide nanostructures via smart anodizing of Al/Nb metal layers. *Procedia Engineering*, (2014) 87, 811 – 814.
- [41] Mozalev, A., et al., Porous-alumina-assisted formation of 3-D nanostructured niobium oxide films for advanced sensing applications. *Procedia Engineering*, (2015) 120, 435 – 438.
- [42] Mozalev, A.; et al., Formation and gas-sensing properties of a porous-alumina-assisted 3-D niobium-oxide nanofilm. *Sensors and Actuators B*, (2016), 229, 587-598.
- [43] Setka, M., et al., Electrochemically deposited polypyrrole nanorods and study of their ammonia sensing properties. *Materials Today: Proceedings*, (2020) 20, 305–310.
- [44] Setka, M., et al., Love wave sensors based on gold nanoparticle-modified polypyrrole and their properties to ammonia and ethylene. *Sensors and Actuators B*, (2020) 304 127337.
- [45] Setka, M., et al., Love Wave Sensors with Silver Modified Polypyrrole Nanoparticles for VOCs Monitoring. *Sensors*, (2020) 20, 1432.

- [46] Hernandez-Ramirez, F., et al., High response and stability in CO and humidity measures using a single SnO₂ nanowire. *Sensors and Actuators B*, (2007), 121 (1), 3-17.
- [47] Chmela, O., et al., Microelectrode array systems for their use in single nanowire-based gas sensor platforms. *Journal of Electrical Engineering*, (2017) 68 (2), 158–162.
- [48] Chmela, O., et al., Selectively arranged single-wire based nanosensor array systems for gas monitoring. *Nanoscale*, (2018), 10, 9087.
- [49] Sama, J., et al., Low-cost fabrication of zero-power metal oxide nanowire gas sensors: trends and challenges. *Procedia Engineering*, (2015) 120, 488 – 491.

ABSTRAKT

Tato práce předkládá přehled vyvinutých technik pro vytváření 1D a 0D nanostruktur pro fyzikální a chemické senzory a biosenzory. Jsou předloženy přehledové výsledky výzkumu v oblasti některých senzitivních nanostruktur nejen ze zahraničních prací, ale především z laboratoře VUT v Brně, kterou autor sám vede. Jsou zde demonstrovány některé výsledky využití biosond na bázi kvantových teček pro bioaplikace, uhlíkových nanotrubic v elektrochemických senzorech a pro detekci IR záření, nanosloupky, nanojehly a nanodráty pro chemorezistivní snímače (receptory) plynů včetně využití nanostruktur pro zvětšování elektrod elektrochemických senzorů. V neposlední řadě byly ukázány možnosti využití samostatných nanodrátů jako nanosnímačů.

ABSTRACT

This work presents an overview of developed techniques for the creation of 1D and 0D nanostructures for physical and chemical sensors and biosensors. Overview results of research in the field of some sensitive nanostructures are shown, not only from foreign works, but especially from the BUT laboratory, which the author himself leads. Some results of the use of bioprobes based on quantum dots for bioapplications, carbon nanotubes in electrochemical sensors and for the detection of IR radiation, nanocolumns, nanoneedles and nanowires for chemoresistive gas sensors (receptors) are demonstrated here, including the use of nanostructures for enlarging electrode of electrochemical sensors. Last but not least, the possibilities of using individual nanowires as nanosensors were shown.