

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA
V BRATISLAVE
Fakulta elektrotechniky a informatiky**

Mário Kotlár

Autoreferát dizertačnej práce

**SYNTÉZA UHLÍKOVÝCH NANORÚROK A ICH VYUŽITIE PRE SENZORICKÉ
APLIKÁCIE**

na získanie akademickej hodnosti: philosophiae doctor (PhD.)

v doktorandskom študijnom programe:

Mikroelektronika

Miesto a dátum: Bratislava 11.2.2014

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia

Na Ústave elektroniky a Fotoniky FEI STU Bratislava

Predkladateľ: Ing. Mário Kotlár
Ústav elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19, Bratislava

Školiteľ: doc. Ing. Marian Veselý, PhD.
Ústav elektroniky a fotoniky FEI STU v Bratislave
Ilkovičova 3, 812 19, Bratislava

Oponenti: doc. Ľubomír Čaplovič, PhD., MtF STU Bratislava so sídlom v Trnave
doc. Pavol Fedorko, PhD., FChaPT STU, Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný:

Obhajoba dizertačnej práce sa koná:

Na Ústave Elektroniky a Fotoniky, FEI STU
Ilkovičova 3, 812 19, Bratislava

doc. RNDr. Gabriel Juhás, PhD.

Obsah

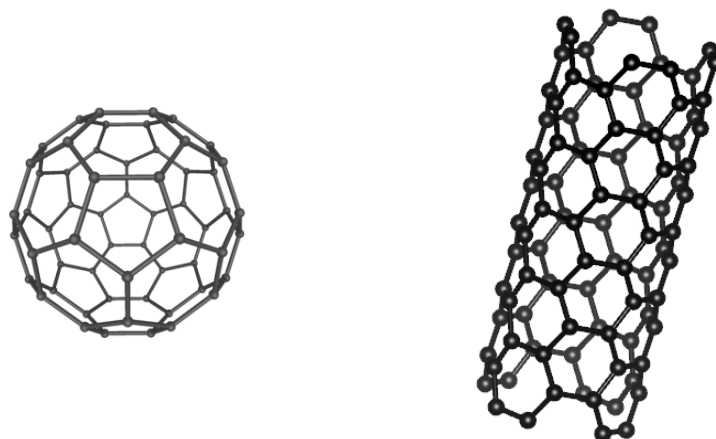
1. ÚVOD	4
2. PREHĽAD SÚČASNÉHO STAVU	5
3. CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE	7
4. ZHRNUTIE DOSIAHNUTÝCH VÝSLEDKOV	7
4.1 Vplyv zloženia katalyzátora a teploty pri žíhaní na tvorbu nanočastíc	7
4.2 Optimalizácia zloženia katalyzátora rastu CNTs metódou AD	10
4.3 Syntéza CNTs metódou CVD	11
4.4 Rast CNTs medzi kovovými elektródami	13
4.5 Plynové senzory	15
5. HLAVNÉ PRÍNOSY DIZERTAČNEJ PRÁCE	19
6. ZÁVER	20
7. RESUME	20
8. POUŽITÁ LITERATÚRA	21
9. ZOZNAM PUBLIKÁCIÍ AUTORA	24

1. Úvod

Moderný svet je v poslednom období svedkom prudkého technologického rozvoja. Od objavu tranzistora v roku 1949 sa neustále rozvíjajú naše teoretické znalosti a technologické schopnosti v oblasti polovodičových materiálov. Postupne s technologickým rozvojom sa rozvíjali aj analytické metódy skúmania nových materiálov. S ďalším zmenšovaním jednotlivých prvkov v polovodičovom priemysle narážame na fyzikálne bariéry kedy je ich funkčnosť značne obmedzená kvantovými javmi. Taktiež cena výrobných zariadení dosahuje hranice, ktoré znížia množstvo výrobcov schopných implementovať najnovšie technológie, čo spomalí ich ďalší rozvoj. Preto je potrebné využiť existujúce materiály novým spôsobom a nájsť nové, ktoré nám umožnia prekonať uvedené problémy. Existuje skupina materiálov, ktoré využívajú pri svojej činnosti kvantovo mechanické fyzikálne zákony. Jedná sa hlavne o nízko dimenzionálne materiály ako napr. 2D, 1D (kvantový drôt), 0D (kvantový bod) polovodiče, 2DEG (dvojrozmerný elektrónový plyn), kvantové jamy, supermriežky a iné. Plné využitie uvedených materiálov a javov umožnilo konštrukciu elektronických prvkov so zaujímavými elektronickými, optickými a transportnými vlastnosťami a je predzvesťou ich ďalšieho rozvoja v polovodičovom priemysle. Medzi najzaujímavejšie základné prvky v danej oblasti patrí uhlík. Čoraz častejšie sa v súvislosti s rozvojom nových technológií spomínajú fullerény, uhlíkové nanorúrky a grafén. Sú považované za doslova zázračný materiál a stoja na štartovacej línii rozvoja iných nízko-dimenzionálnych materiálov. Grafén a uhlíkové nanorúrky sú charakteristické prítomnosťou van Hoveho singularít v hustote stavov, vďaka čomu majú zaujímavé elektronické a optické vlastnosti. Pásmovú štruktúru grafénu ako prvý popísal Wallace už v roku 1947. V tom čase to bola čisto teoretická úvaha, pretože nikto neveril, že jedna monoatomárna vrstva grafítu môže byť za bežných podmienok stabilná. Grafén bol prvý krát pripravený v roku 2004 Andre Geimom a Konstantinom Novosolevom. Uhlíkové nanorúrky boli objavené a popísané viackrát v minulosti ale ich história sa začína písať až v roku 1991 kedy ich objavil Sumio Iijima v časti produktu pri raste fullerénov. Jednostenné uhlíkové nanorúrky boli objavené v roku 1993. Objav publikovali zároveň dve skupiny - jedna vo výskumnom stredisku IBM pod vedením Bethunena a druhá vo firme NEC vedená Iijimom. V oboch prípadoch bola použitá technológia oblúkového výboja a k objavu jednostenných uhlíkových nanorúrok prišlo náhodou. Pôvodným cieľom výskumníkov bolo syntetizovať kovové nanočastice uväznené vo vnútri uhlíkovej štruktúry - fulleréne resp. mnohostennej uhlíkovej nanorúrke. Zistili dôležitý fakt, že odparené tranzitné kovy spolu s uhlíkom kondenzujú a katalyzujú rast jednostenných uhlíkových nanorúrok. Uhlíkové nanorúrky sú charakteristické unikátnou kryštalickou a pásmovou štruktúrou vďaka čomu ich považujeme za jednorozmerný systém - kvantové drôty. Uhlíkové atómy nanorúrky sú usporiadané v šesťuholníkovej kryštalickej mriežke a môžeme ich považovať za jednu vrstvu grafítu, ktorá je zrolovaná do tvaru valca. Priemer uhlíkových nanorúrok je v jednotkách nanometrov a ich dĺžka môže dosiahnuť stovky mikrometrov. Využitie uhlíkových nanorúrok siaha od tranzistorov, pamäťových elementov, chemických senzorov až po vystužujúci materiál v nanokompozitoch [1].

Cieľom mojej práce je výskum syntézy uhlíkových nanorúrok rôznymi technológiami a optimalizácia niektorých vstupných parametrov experimentu s ohľadom na kvalitu narastených uhlíkových nanorúrok. Syntetizované uhlíkové nanorúrky budú použité ako citlivá vrstva plynového senzora. Na detekciu plynov sa využíva viacero fyzikálnych princípov: zmena elektrickej vodivosti alebo kapacity uhlíkových nanorúrok po vystavení redukujúcemu alebo oxidujúcemu plynu, zmena hmotnosti po adsorbovaní plynov v rezonančných senzoroach atď. Vo svojej práci sa zaoberám návrhom a konštrukciou senzora plynov založenom na meraní zmeny vodivosti sietí uhlíkových nanorúrok, ktoré budú deponované na povrch substrátu, alebo pri svojom raste premostia vopred pripravenú interdigitálnu štruktúru. Po premostení dôjde k vodivému spojeniu medzi elektródami, čo umožní merať zmenu vodivosti siete uhlíkových nanorúrok a využiť danú štruktúru ako senzor plynov.

Práca bola riešená na Ústave elektroniky a fotoniky Fakulty elektrotechniky a informatiky Slovenskej technickej univerzity v Bratislave.



Obr. 1.1 Kryštalické štruktúry fullerénu C_{60} a jednotennej uhlíkovej nanorúrky SWCNT.

2. Prehľad súčasného stavu

Uhlíkové nanorúrky sa najčastejšie vyrábajú tromi hlavnými technológiami: metódou oblúkového výboja, laserovej ablácie a chemickej depozície z pár.

Metóda oblúkového výboja (AD) bola pôvodne používaná na výrobu fullerénov. Technológia AD produkuje zmes uhlíkových nanorúrok a rôznych nečistôt. Vyžaduje separáciu nanorúrok od amorfneho uhlíka, katalytických kovov a grafitických častíc prítomných v produkte syntézy. Jej podstatou je jednosmerný elektrický oblúkový výboj. Výboj sa zapáli medzi párom grafitových elektród v atmosfére inertných plynov krátkym kontaktom medzi elektródami. Elektródy sú klasické grafitové elektródy vzdialené navzájom niekoľko mm. Napätie medzi elektródami je 15 až 35 V pri prúde 50 až 120 A [1], [2]. Typ syntetizovaných uhlíkových nanorúrok závisí od zloženia anódy. Ak je anóda čisto grafitová, v reaktore rastú mnohostenné nanorúrky, keď je v anóde prítomný kovový katalyzátor (napr. Ni/Y, Ni/Fe) rastú jednotenné nanorúrky. Prítomnosť katalyzátora v tejto metóde môže byť

zabezpečená vložení katalytickej zmesi do vyvrtaného otvoru v anóde, alebo zmiešaním zmesi katalyzátor - uhlík a jej následným zlisovaním do tvaru tyčovej elektródy. Kombinácia dvojzložkových materiálov s uhlíkom (zmes Co, Ni, Y, Fe a uhlík) zaručuje produkciu väčších množstiev SWCNTs, pričom najefektívnejším katalyzátorom je zmes Ni/Y [3]. Experimenty prebiehali na AD reaktore navrhnutom a skonštruovanom na našom oddelení v spolupráci s firmou Danubia Nanotech [4].

Technológia laserovej ablácie (LA) je používaná na rast vysoko kvalitných SWCNTs s dĺžkou 10 – 100 μm . Základom technológie laserovej ablácie je ožarovanie grafitového terča s obsahom kovových katalyzátorov laserom najčastejšie v impulznej prevádzke. Odparený uhlík a kovy sú unášané v prúde horúceho inertného plynu. Kovový katalyzátor s uhlíkom kondenzuje a vytvára uhlíkom nasýtené nanočastice, z ktorých rastú jednostenné uhlíkové nanorúrky. Nevýhodou tejto metódy je použitie nákladných laserov a malá výťažnosť, ktorá sa pohybuje v mg za deň. Syntéza uhlíkových nanorúrok prebiehala na aparátúre vo firme Danubia Nanotech.

Najčastejšie používanou a najjednoduchšou technológiou rastu uhlíkových nanorúrok je chemická depozícia z pár (CVD). V tomto procese je použitý uhl'ovodíkový plyn a dodatočný zdroj energie - plazma alebo vysoká teplota. Zdroj energie je použitý na rozklad uhl'ovodíku na uhlík a vodík. Uhlíkové nanorúrky rastú na povrchu substrátu, ktorý je pokrytý katalytickými kovmi (najčastejšie prvý rad tranzitných kovov). Pri raste uhlíkových nanorúrok hrajú dôležitú úlohu podmienky pri žíhaní a syntéze uhlíkových nanorúrok. Tieto podmienky ovplyvnia priemer d_t a chiralitu (n, m) narastených uhlíkových nanorúrok [5]. Katalyzátor nanometrových rozmerov umožňuje dekompozíciu uhl'ovodíka pri nižšej teplote ako je teplota jeho spontánnej dekompozície. Pec môže byť horizontálna alebo vertikálna. Ako katalyzátory sa najčastejšie používajú tranzitné kovy Fe, Co alebo Ni. Chemická depozícia z pár sa na základe použitého katalyzátora a substrátu ďalej delí na dve skupiny: 1) katalyzátor je fixovaný na nosič a 2) katalyzátor je prítomný v reakčnej komore v plynnej fáze. Na základe veľkosti katalytickej častice a teploty pri raste môžu rásť buď jednostenné (SWCNTs), alebo mnohostenné uhlíkové nanorúrky (MWCNTs). Veľkosť katalytickej nanočastice závisí na jej zložení a teplote pri žíhaní. V posledných rokoch sa najčastejšie používajú bimetalické katalyzátory ako napr. Al/Ni, Al/Fe, Ni/Co, Fe/Mo, [4-9]. Hliník v týchto katalyzátoroch zlepšuje tvorbu veľmi malých nanočastíc, ktoré dokážu katalyzovať rast jednostenných uhlíkových nanorúrok. Nedávno boli predstavené trojzložkové katalyzátory Al-Cu-Fe, ktoré môžu hrať kľúčovú rolu pri selektívnej syntéze uhlíkových nanorúrok typu armchair [5].

Experimenty prebiehali na HWCVD (Hot Wall CVD) reaktore vo firme Danubia Nanotech a na novom reaktore CWCVD (Cold Wall CVD) navrhnutom a skonštruovanom na našom oddelení [11].

3. Ciele dizertačnej práce

A. Syntéza uhlíkových nanorúrok

- preskúmať históriu a súčasný stav syntézy uhlíkových nanorúrok rôznymi metódami a ich vlastnosti
- preskúmať vplyv zloženia katalyzátora pri metódach AD a CVD na syntézu uhlíkových nanorúrok
- preskúmať vplyv teploty na tvorbu nanočastíc katalyzátora pri metóde CVD
- analyzovať vplyv podmienok (teplota, zloženie pracovnej atmosféry) pri syntéze uhlíkových nanorúrok na kvalitu a morfológiu uhlíkových nanorúrok pri metóde CVD
- pripraviť štruktúru s kovovými elektródami vodivo prepojenými uhlíkovými nanorúrkami

B. Využitie uhlíkových nanorúrok pre senzorické aplikácie

- navrhnuť a skonštruovať plynový senzor založený na uhlíkových nanorúrkach syntetizovaných metódami AD, CVD a LA
- navrhnuť a skonštruovať aparáturu na charakterizáciu plynových senzorov
- preskúmať odozvu plynového senzora na rôzne koncentrácie analyzovaného plynu
- porovnať detekčné limity senzorov založených na uhlíkových nanorúrkach syntetizovaných rôznymi metódami

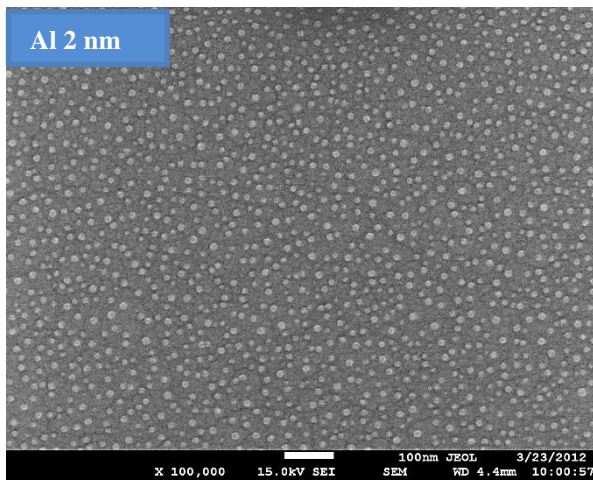
4. Zhrnutie dosiahnutých výsledkov

4.1 Vplyv zloženia katalyzátora a teploty pri žíhaní na tvorbu nanočastíc

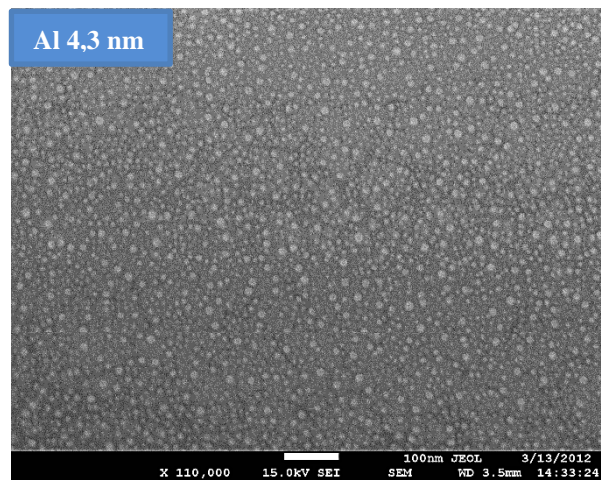
Veľkosť katalytickej nanočastice pri metóde CVD závisí na jej zložení a teplote pri žíhaní. Kovové nanočastice na povrchu SiO₂ majú tendenciu rásť vďaka prebytku povrchovej energie (sintering). Tento proces je jednou z hlavných príčin deaktivácie katalyzátora [12]. Na popisovanie tohto fenoménu boli vypracované dve teórie [13–15]: 1) „Oswald ripening“ - atómy kovu (samotné alebo vo forme oxidu) opúšťajú väčšie častice a difundujú po povrchu substrátu až pokiaľ sa nespoja s inou časticou (energia na jeden atóm je menšia pre väčšie nanočastice). 2) „Diffusion/coalescence“ - celé nanočastice difundujú po povrchu a spájajú sa za vzniku väčších častíc.

Experimentálne sme preskúmali vplyv zloženia katalyzátora a teploty pri žíhaní na tvorbu nanočastíc. V prvom prípade sme menili hrúbku Al v rozsahu 2 - 8,3 nm s konštantnou hrúbkou Ni 1 nm. V druhom prípade sme menili teplotu pri žíhaní v rozsahu 700 - 900 °C pre katalyzátor v zložení Al/Ni 4/0,9 nm. Vzorky boli žíhané v inertnej atmosfére v zložení Ar/H₂

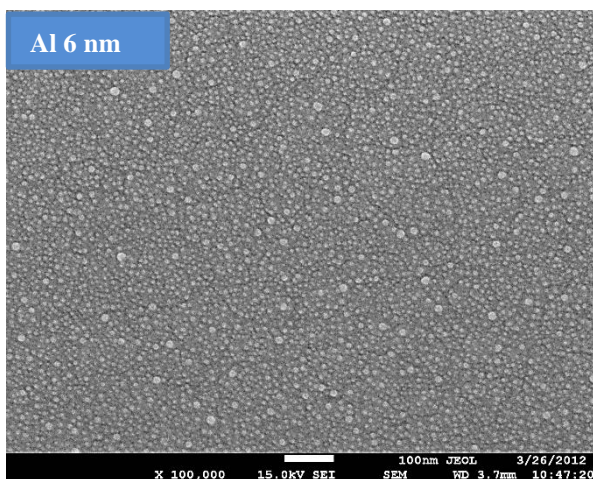
v HWCVD aparátúre. Vzorky boli analyzované rastrovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) a atómovou silovou mikroskopiou (AFM) (Obr. 4.1, Obr. 4.2).



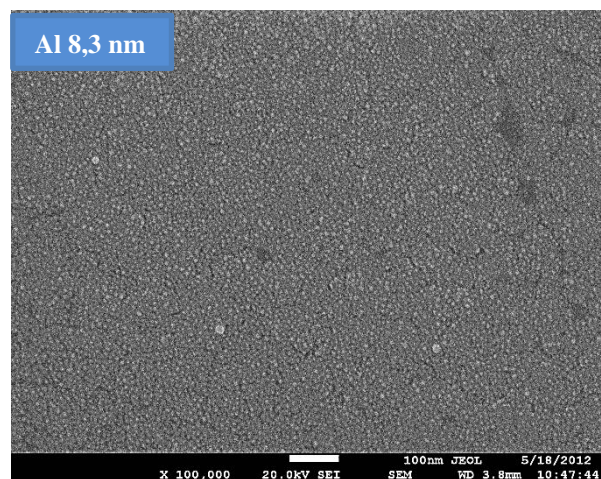
a)



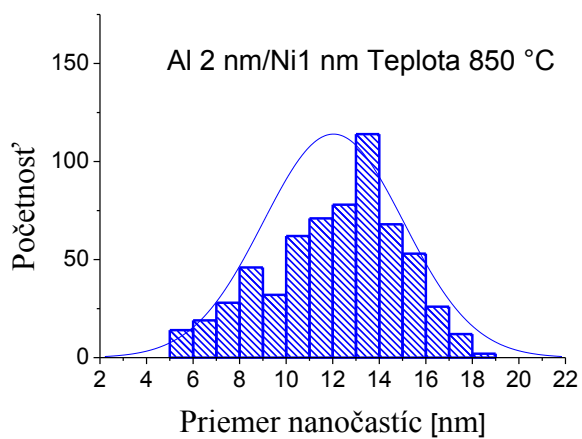
b)



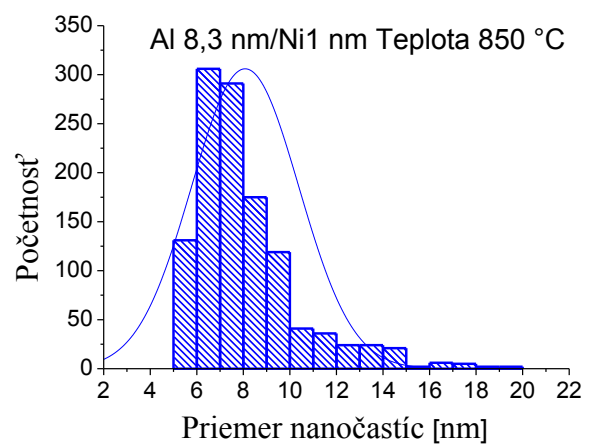
c)



d)

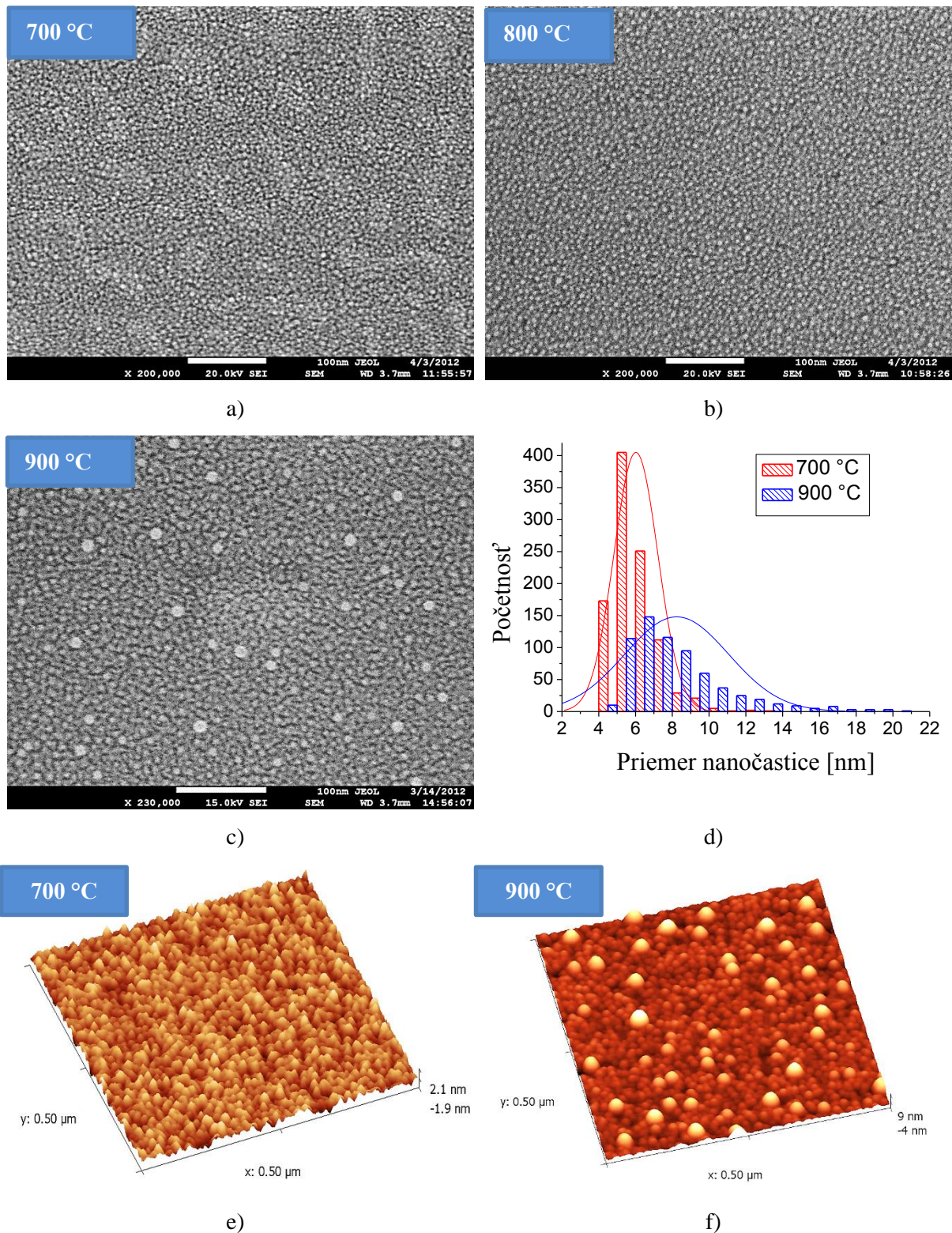


e)



f)

Obr. 4.1 a) - d) Tvorba nanočastíc ako funkcia hrúbky Al, e), f) Distribúcie priemerov nanočastíc pre hrúbku Al 2 a 8,3 nm aproximované Gausovým rozdelením.



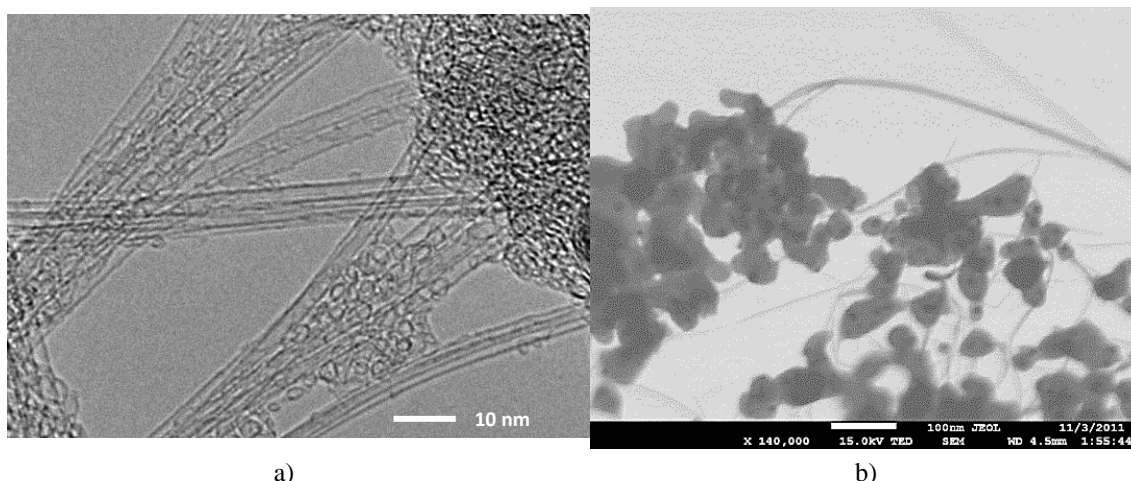
Obr. 4.2 a) - c) Obrázky zo SEM mikroskopu (mierka je 100 nm) pre vzorky s rôznou teplotou žihania, d) distribúcia priemerov nanočastíc pre hraničné teploty aproximovaná Gausovým rozdelením a e), f) obrázky z AFM mikroskopu pre vzorky žihané pri hraničných teplotách.

Vrstva hliníka a katalyzátora je po napařovaní vystavená atmosfére a zoxidovaná. Pri žíhaní v redukčnej atmosfére je vrstva čiastočne zredukovaná. Vrstva hliníka s dostatočnou hrúbkou zabráňuje difúzii katalyzátora po povrchu vzorky. Katalyzátor naopak čiastočne difunduje do vrstvy a vytvára nanočastice malých priemerov schopné účinne katalyzovať rast uhlíkových nanorúrok (Obr. 4.1).

Na obrázkoch zo SEM a AFM mikroskopu vidíme, že s nárastom teploty rastú aj priemery nanočastíc (Obr. 4.2). Podľa teórie častice difundujú po povrchu substrátu, spájajú sa a vytvárajú väčšie nanočastice. Hliník tento proces spomalí, no s dostatkom energie (väčšia teplota) tento proces pokračuje. Na distribúcii priemerov nanočastíc môžeme so zvyšovaním teploty pozorovať posun strednej hodnoty priemeru smerom k väčším hodnotám a nárast nanočastíc s priermi nad 10 nm (Obr. 4.2d). Naopak hustota vhodných nanočastíc pre katalýzu rastu uhlíkový nanorúrok klesá. Uvedené závery potvrdila aj analýza vzoriek AFM mikroskopom.

4.2 Optimalizácia zloženia katalyzátora rastu CNTs metódou AD

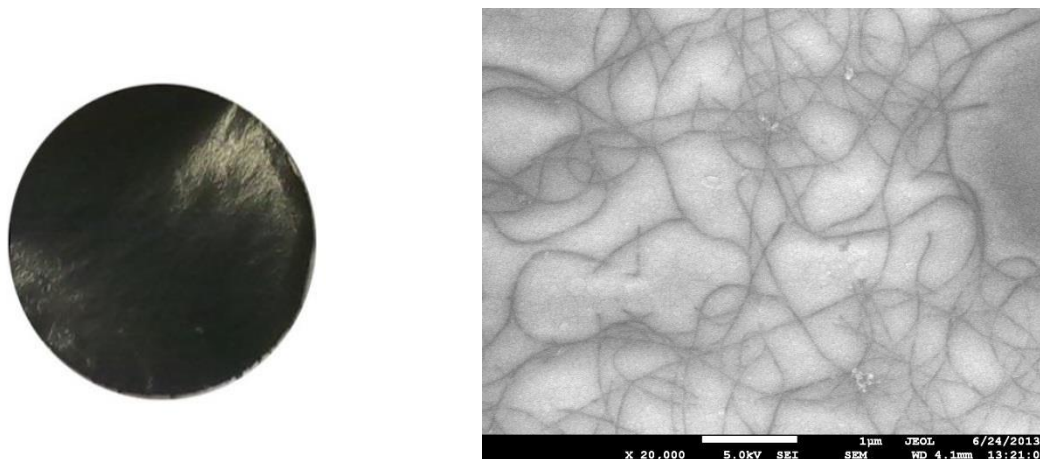
Ako anódu používame pri experimentoch grafitovú elektródu s priemerom 6,15 mm a dĺžkou 152 mm. Do elektródy je vyvrtaný otvor s priemerom 3,2 mm a dĺžkou 90 mm. Anóda je naplnená zmesou katalyzátora a grafitu. Ako katalyzátor sa najčastejšie používa Ni/Y (4 at.%/1 at.%) v práškovej podobe s veľkosťou zŕn do 44 μm . V poslednom období sa vyskytli problémy s dostupnosťou yttria s potrebným rozmerom zrna. Preto bolo potrebné nájsť nový katalyzátor. Ako katalyzátory sa používajú viaceré tranzitné kovy a ich kombinácie [16]. Ako katalyzátory sme pri experimentoch použili čisté kovy: Ni, Co a Fe a ich zmes (Fe/Co, Fe/Ni). Experimenty prebiehali v hélíu s pracovným tlakom 200 mbar.



Obr. 4.3 SWCNTs syntetizované v AD reaktore zobrazené TEM a SEM mikroskopom.

Pri experimentoch sme ako hlavný parameter úspešnosti experimentu zisťovali množstvo „webu“ v hmotnostných % voči hmotnosti zhorenej anódy pri experimente. Web je produkt syntézy uhlíkových nanorúrok, ktorý obsahuje najväčšie množstvo čistých

jednostenných uhlíkových nanorúrok. Zo všetkých odskúšaných katalyzátorov sme pozorovali rast uhlíkových nanorúrok len pri katalyzátore v zložení Fe/Ni. Preto sme v ďalších experimentoch pracovali len s týmto katalyzátorom. Z výsledkov experimentov vyplýva, že optimálne množstvo niklu v železe je v rozsahu 45 - 50 hm.%. V ďalších experimentoch sme preto používali kovy v pomere 1:1 a menili sme hmotnosť kovov voči grafitu v atómových %. Z experimentov sme zistili, že optimálne zloženie anódy je v rozsahu 1,7 až 1,9 at.% Fe a Ni. Výsledný produkt je tvorený uhlíkovými nanorúrkami s rôznymi priermi ktoré majú tendenciu sa spájať a vytvárať zväzky nanorúrok. Produkt obsahuje množstvo nečistôt, ktoré sú tvorené hlavne amorfným uhlíkom, grafitickými časticami a katalytickými kovmi. Pred aplikáciou uhlíkových nanorúrok je potrebné produkt vyčistiť. Uhlíkové nanorúrky čistíme fyzikálnymi metódami. Čistiaci proces sa skladá z viacerých po sebe idúcich procedúr: príprava roztoku CNTs a surfaktantu (NMP, SDS), sonifikácia, centrifugácia, filtrácia. Vyčistené uhlíkové nanorúrky používame na výrobu „buckypaperu“ [17], kompozitných materiálov [18] a na depozíciu tenkých sietí uhlíkových nanorúrok na povrchu substrátu. Takto vytvorená vodivá sieť slúži napr. ako základ plynového senzora [19], alebo ako podporná vrstva pri ohmických kontaktoch na p typ GaN štruktúry [20], [21].

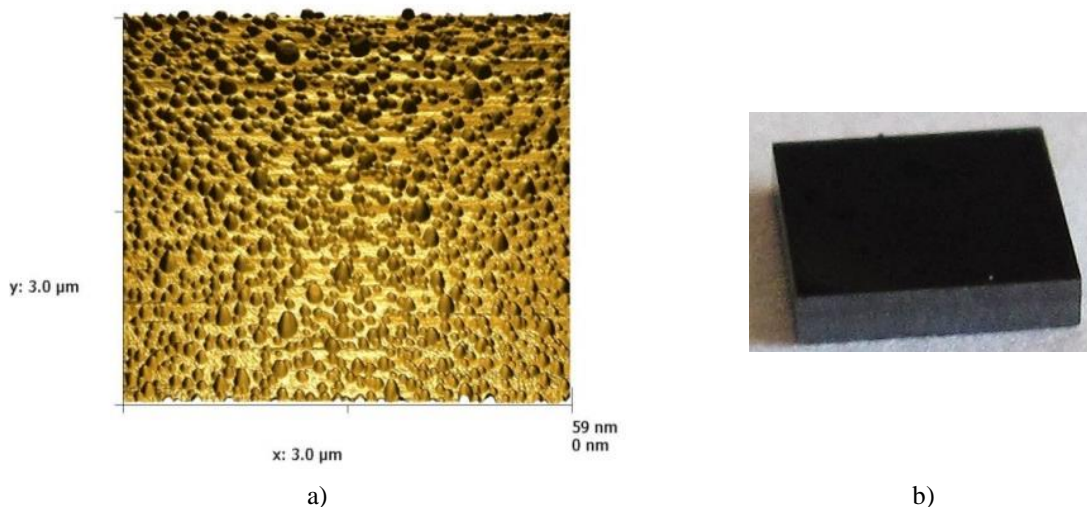


Obr. 4.4 Vrstva uhlíkových nanorúrok po filtrácii („buckypaper“) a tenká vrstva uhlíkových nanorúrok deponovaná na povrch substrátu ako základ plynového senzora.

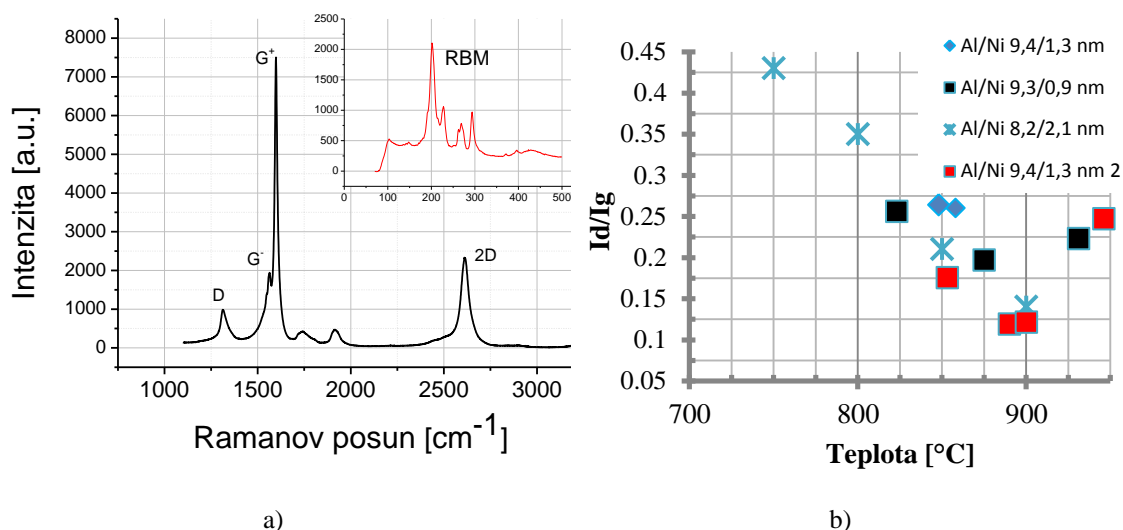
4.3 Syntéza CNTs metódou CVD

Vo svojej práci som skúmal vplyv zloženia katalyzátora a podmienok pri experimente na rast rôznych typov uhlíkových nanorúrok. Experimenty boli vykonané metódou chemickej depozície z pár v dvoch CVD reaktoroch. Reaktory sa líšia spôsobom ohrevu substrátu. Substrát je počas experimentu vložený v peci - HWCVD, alebo je umiestnený na výhrevnom elemente - CWCVD. Pri experimentoch som používal čisté kovy Fe, Ni a viaczložkový katalyzátor vo forme tenkej vrstvy Al/Fe, Al/Ni, Fe/Ni, Al/Fe/Ni s rôznou hrúbkou jednotlivých vrstiev. Experiment sa skladá z dvoch hlavných častí: 1) žihanie naparených katalyzátorov a 2) rast uhlíkových nanorúrok. Pri žihaní sa z tenkých naparených vrstiev kovov vytvoria nanočastice z ktorých v ďalšej časti experimentu rastú uhlíkové nanorúrky.

Veľkosť nanočastíc ako bolo popísané v predchádzajúcej časti závisí od teploty pri žíhaní a zložení katalyzátora. Ako zdroj uhlíka pri našich experimentoch používame metán (CH_4).



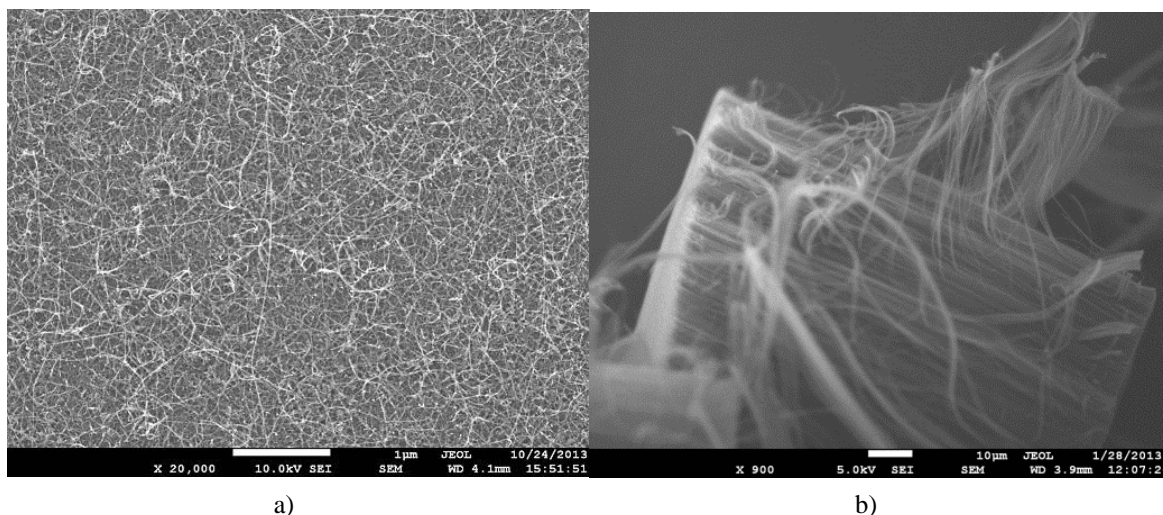
Obr. 4.5 a) Fe katalyzátor vytvorí po vyžíhaní na povrchu substrátu nanočastice. b) Vrstva mnohostenných uhlíkových nanorúrok.



Obr. 4.6 a) Ramanove spektrum SWCNTs sa vyznačuje RBM módom v dolnej časti spektra ktorý je charakteristický len pre jednostenné nanorúrky, D módom, ktorého intenzita závisí od defektov a G módom. b) Teplotná závislosť pomeru medzi D a G módom indikuje rast najkvalitnejších uhlíkových nanorúrok pri teplote 900 °C.

Katalyzátor pripravujeme vákuovým naparovaním tenkých vrstiev kovu na povrch SiO_2 substrátu z volfrámovej alebo molybdénovej lodičky pri tlaku $\sim 10^{-3}$ Pa. Pri dvojzložkových katalyzátoroch naparujeme ako prvý hliník. Po naparení hliníka vystavíme naparenú vrstvu atmosfére. Pri vystavení hliníka kyslíku sa vytvorí vrstva prirodzeného oxidu v hrúbke niekoľko nanometrov. Na povrch hliníka následne naparujeme katalyzátor - železo alebo nikel. Po vystavení kyslíku je aj vrstva katalyzátora zoxidovaná. Katalyzátory sú pri žíhaní v redukčnej atmosfére následne zredukované. Je známe, že rôzne katalyzátory vytvoria nanočastice s rôznym priemerom a hustotou na povrchu substrátu čo ovplyvňuje spôsob rastu

uhlíkových nanorúrok. Pri použití katalyzátora Al/Fe rastú mnohostenné uhlíkové nanorúrky vo forme „lesov“ (vertikálne zarovnané a tesne vedľa seba narastené uhlíkové nanorúrky) a pri použití Al/Ni [22], ako katalyzátora na substráte rastú „siete“ jednostenných uhlíkových nanorúrok (horizontálne zarovnané uhlíkové nanorúrky). Pre katalyzátor v zložení Al/Fe/Ni sme zistili rast oboch popísaných štruktúr v závislosti od zloženia katalyzátora (hrúbky jednotlivých vrstiev) a podmienok pri experimente (Obr. 4.7).

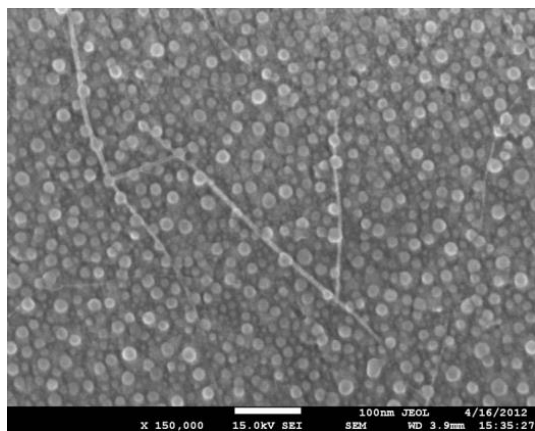


Obr. 4.7 a) Hustá „siet“ SWCNTs narastená na povrchu substrátu metódou CVD **b)** „les“ uhlíkových nanorúrok narastených vertikálne k povrchu substrátu s hrúbkou 100 μm . Danú dĺžku nanorúrok sme dosiahli počas 10 min. experimentu.

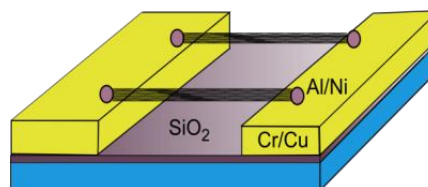
4.4 Rast CNTs medzi kovovými elektródami

Vďaka unikátnej štruktúre a vlastnostiam nám uhlíkové nanorúrky ponúkajú mnohé zaujímavé aplikácie v nanoelektronike ako napr. FET tranzistory, pamäťové elementy alebo chemické senzory. Vo všetkých uvedených aplikáciách hrá elektrický kontakt medzi uhlíkovou nanorúrkou a kovovou elektródou významnú úlohu. Existuje niekoľko metód na vytvorenie kontaktu medzi uhlíkovou nanorúrkou a kovovou elektródou. Dané metódy sa líšia hlavne tým, či je depozícia alebo rast uhlíkových nanorúrok prvý alebo posledný krok v technologických operáciách. Najčastejšie sú uhlíkové nanorúrky deponované na povrch substrátu ako prvé. Uhlíkové nanorúrky môžu byť vopred pripravené laserovou abláciou, metódou oblúkového výboja, alebo narastené metódou CVD. V prípade, keď sú kovové elektródy pripravené ako prvé, uhlíkové nanorúrky sa môžu nanášať taktiež depozíciou z kvapky roztoku alebo sprejovaním. Po vyparení rozpúšťadla ležia uhlíkové nanorúrky na povrchu elektród. Nevýhodou je vysoký kontaktný odpor medzi uhlíkovou nanorúrkou a kovovou elektródou. Treťou používanou metódou je rast uhlíkových nanorúrok medzi vopred pripravenými elektródami [23–25]. Uhlíkové nanorúrky sú pri tejto metóde syntetizované priamo na povrchu elektród z kovových katalyzátorov metódou CVD. Táto metóda je založená na fakte, že uhlíkové nanorúrky rastú medzi kovovými nanočasticami a vodivo ich prepoja. Uhlíková nanorúrka rastie medzi elektródami, premostí ich a spojí sa s katalytickou nanočasticou na druhej elektróde. Tým dôjde k vytvoreniu vodivého spojenia

medzi elektródami (Obr. 4.8) [26]. Výhodou tejto metódy je jednoduchosť, spoľahlivosť a nízke riziko kontaminácie uhlíkových nanorúrok. Nízka kontaminácia uhlíkových nanorúrok je potrebná hlavne pri ich využití ako plynových senzorov.



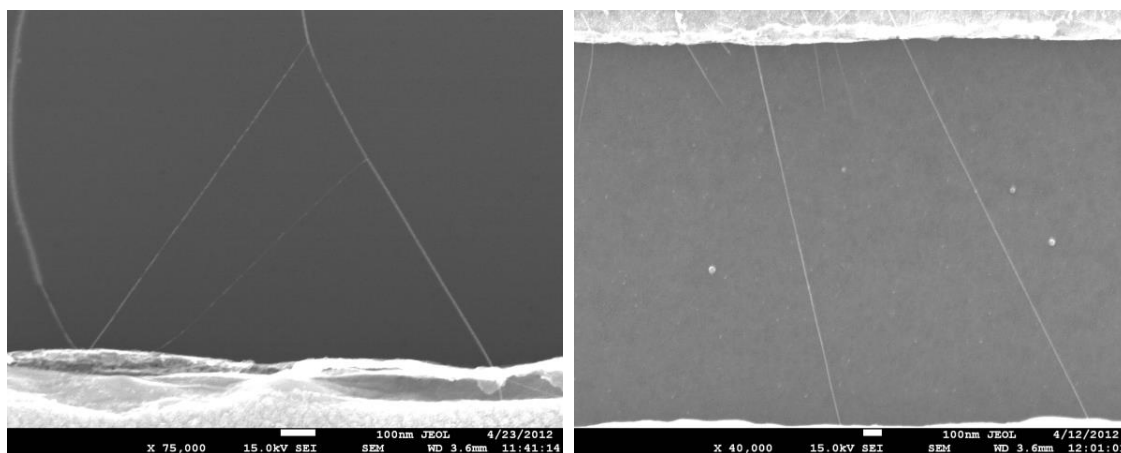
a)



b)

Obr. 4.8 a) Uhlíkové nanorúrky majú tendenciu rásť medzi kovovými nanočasticami. b) Na základe tohto faktu sme navrhli interdigitálne elektródy s katalyzátorom na ich povrchu tak, aby uhlíkové nanorúrky pri svojom raste vodivo prepojili elektródy [26]. Uvedenú štruktúru sme použili ako plynový senzor.

Uhlíkové nanorúrky sú vo forme voľne zavesených štruktúr medzi elektródami s pomerne veľkými rozstupmi medzi nanorúrkami (v jednotkách μm). Pri uhlíkových nanorúrkach zavesených medzi elektródami taktiež pozorujeme silnú tendenciu uhlíkových nanorúrok vytvárať zväzky uhlíkových nanorúrok (Obr. 4.9). Jednostenné uhlíkové nanorúrky sú medzi sebou viazané slabými van der Waalsovými silami a väčšinou sú na vzorkách prítomné vo forme zväzkov nanorúrok a nie individuálnych nanorúrok. Vodivosť interdigitálnych štruktúr premostených uhlíkovými nanorúrkami sa pohybuje v ráde 10^{-2} S. Pripravené nanoštruktúry sme použili ako odporové plynové senzory.

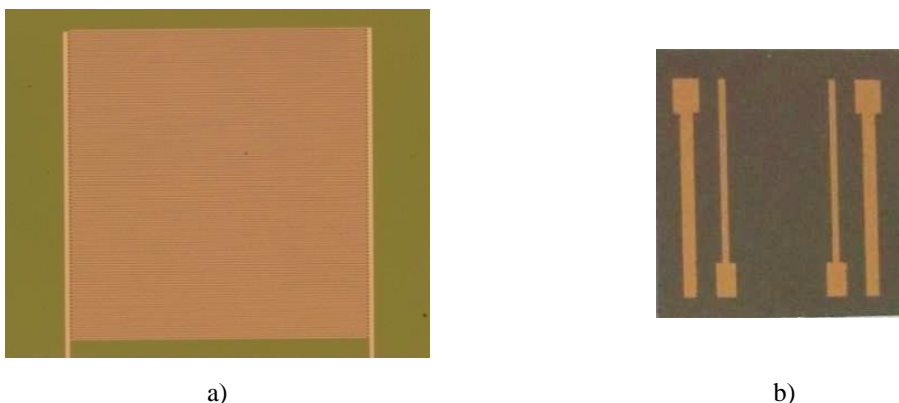


Obr. 4.9 Uhlíkové nanorúrky narastené medzi interdigitálnymi elektródami vzdialenými 2 μm vytvoria vodivú štruktúru, ktorá bola použitá ako plynový senzor.

4.5 Plynové senzory

So senzormi sa v rôznych podobách stretávame všade vo svojom okolí. Sme nimi vybavení i my sami. Disponujeme senzormi zraku, sluchu, chute, hmatu a čuchu. Senzory látok sa najčastejšie používajú napr. na detekciu toxických plynov, znečisťujúcich látok, výbušnín, baktérií, vírusov a iných. Moderné senzory majú nezastupiteľnú úlohu pri ochrane životného prostredia, ochrane zdravia na pracovisku a pri monitorovaní bezpečnostných hrozieb. Základné kritériá na dobrý detekčný systém sú: vysoká citlivosť a selektivita, rýchla odozva a doba zotavenia senzora, malá spotreba analyzovanej látky a stabilita parametrov senzora v širokom rozmedzí teplôt [27]. Uhlíkové nanorúrky použité ako chemické senzory majú potenciál splňať všetky uvedené náročné kritériá.

Z hľadiska mnohých obmedzení, ktoré vyplývajú z morfológie uhlíkových nanorúrok (náročná manipulácia s individuálnymi nanorúrkami) sú sensorové štruktúry na nich založené vo fáze laboratórneho výskumu. Uhlíkové nanorúrky sa v súčasnosti využívajú vo forme sietí jednotenných uhlíkových nanorúrok (uhlíkové nanorúrky sú plošne usporiadané na povrchu substrátu) a vertikálne orientovaných lesov mnohostenných uhlíkových nanorúrok.



Obr. 4.10 Dva typy plynových senzorov použité v experimentoch.
a) Interdigitálna štruktúra (3x3 mm²), **b)** 4W štruktúra (10x10 mm²).

Nanosenzory (senzory založené na nanoštruktúrovaných materiáloch) považujeme za veľmi citlivé k okolitému prostrediu. Senzory založené na uhlíkových nanorúrkach sú jedny z najslubnejších v danej oblasti a to najmä vďaka vysokému pomeru povrchu k objemu a unikátnej pásmovej štruktúre [28]. Na základe detekčného princípu sa najčastejšie používajú plynové senzory založené na meraní zmeny vodivosti senzora. Elektrická vodivosť polovodivých uhlíkových nanorúrok sa výrazne zmení po ich vystavení plynným molekulám ako oxid dusičitý NO₂, amoniak NH₃ alebo kyslík O₂. Uhlíkové nanorúrky sú na vzduchu polovodič typu p a oxidujúce alebo redukujúce plyny sa chovajú ako akceptor alebo donor elektrónov, čo spôsobí zmenu vodivosti senzora. Napr. ak polovodivá uhlíková nanorúrka s vodivosťou typu p adsorbuje oxidačnú molekulu, elektrická vodivosť sa zvýši [29].

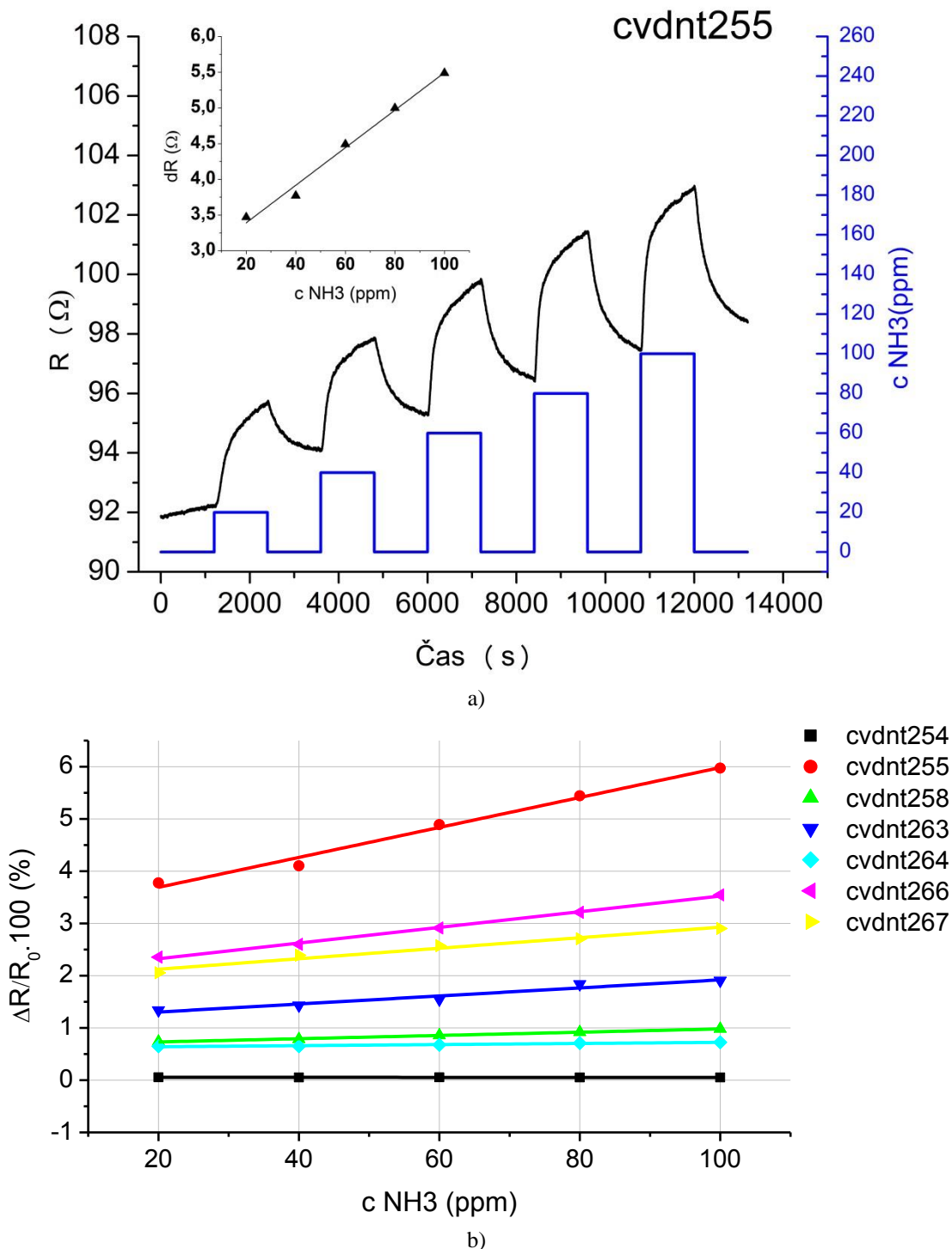
Výhodou plynových sensorov založených na uhlíkových nanorúrkach je, že pracujú už pri izbovej teplote a poskytujú krátku dobu odozvy a vysokú citlivosť [30]. Medzi nevýhody patrí nízka selektivita medzi plynmi a paradoxne vysoká citlivosť, ktorú ovplyvňuje kontaminácia nanorúrky pri procese výroby alebo z okolitého prostredia (kyslík, vodné pary). Selektivita uhlíkových nanorúrok sa dá zvýšiť povrchovou funkcionalizáciou nanorúrok (funkčné skupiny, oxidy kovov, polovodiče, polyméry, DNA a iné) a povrchová kontaminácia uhlíkových nanorúrok sa dá znížiť desorpciou nežiaducich molekúl pred meraním napr. vyššou teplotou, vákuom, UV osvetlením [28] atď. Okrem odporových existujú senzory založené na inom detekčnom princípe - ionizačné senzory [31], [32], nanomechanické oscilátory [33]–[35], senzory založené na povrchovej akustickej vlne (SAW) [36], rezonančné senzory [37], kapacitné senzory [38] a iné.

Väčšina plynových sensorov založených na rezistívnych sieťach používa pri konštrukcii interdigitálne elektródy pripravené litograficky so vzdialenosťou elektród desiatky mikrometrov a s najmenšou možnou šírkou elektródy. Tento postup je daný snahou zlepšiť kontakt medzi uhlíkovými nanorúrkami a kovovou elektródou. Ale elektródy znižujú aktívnu plochu senzora. Ďalšou nevýhodou je kontaminácia uhlíkových nanorúrok pri litografii.

V našej práci sme použili uhlíkové nanorúrky z predchádzajúcich experimentov na otestovanie ich senzorických vlastností ako plynový senzor. Mali sme k dispozícii dva typy vzoriek - uhlíkové nanorúrky deponované na povrchu substrátu rôznymi metódami a uhlíkové nanorúrky, ktoré pri raste vodivo premostili litograficky pripravené kovové elektródy.

Senzory založené na interdigitálnych elektródach: Ako senzory sme použili interdigitálne elektródy vodivo premostené CNTs pripravené v predchádzajúcich experimentoch (Obr. 4.10a). Vzdialenosť medzi elektródami je 2 μm a prepájajúce uhlíkové nanorúrky vytvárajú paralelnú sieť zväzkov nanorúrok. Všetky uhlíkové nanorúrky ktoré premostia elektródy sú v dobrom kontakte s kovovou elektródou pretože rastú z nanočastice kovového katalyzátora deponovaného na elektróde. Uhlíkové nanorúrky rastú na povrchu v predchádzajúcich krokoch pripravených elektród a nedochádza k ich kontaminácii pri litografii.

Senzory založené na sieťach uhlíkových nanorúrok: Ako sme popísali v predchádzajúcej časti práce, siete uhlíkových nanorúrok vieme syntetizovať rôznymi spôsobmi. Pri uhlíkových nanorúrkach narastených metódami LA a AD sme siete uhlíkových nanorúrok pripravili sprejovaním. Uhlíkové nanorúrky syntetizované metódami HWCVD a CWCVD rastú priamo na povrchu SiO_2 substrátu. Uhlíkové nanorúrky v závislosti od použitej metódy dosahujú dĺžku od stoviek nanometrov (AD, CVD) až po desiatky mikrometrov (LA). Z hľadiska technologickej jednoduchosti konštrukcie (absencia litografie) senzora, sme sa rozhodli vyrobiť senzory s elektródami pripravenými vákuovým napaňovaním cez mechanickú masku (Obr. 4.10b). Vzdialenosť medzi vnútornými elektródami je 4 mm a ich dĺžka je 8 mm. Ako materiál elektród sme použili dvojvrstvu Cr/Au (10/100 nm). Naším cieľom bolo zistiť, či aj takáto jednoduchá štruktúra dokáže pracovať ako plynový senzor [19].



Obr. 4.11 a) Odozva plynového senzora (ako senzor bola použitá interdigitálna štruktúra prerastená SWCNTs) na rôzne koncentrácie amoniaku. **b)** Citlivosť plynových senzorov založených na interdigitálnych elektródach ako funkcia koncentrácie amoniaku.

Plynové senzory odzrkadľujú výsledky dosiahnuté pri raste uhlíkových nanorúrok. Použili sme uhlíkové nanorúrky narastené tromi hlavnými technológiami ich rastu - AD, LA a CVD. Každá z uvedených metód má svoje výhody a nevýhody a produkuje uhlíkové nanorúrky s rôznou kvalitou kryštalickej mriežky a dĺžkou jednotlivých nanorúrok. Naše senzory založené na CVD nanorúrkach poskytujú za rovnakých podmienok merania

(rezistívne siete, nefunkcionalizované, pri izbovej teplote, bez UV osvetlenia, NH₃) detekčný limit na úrovni jednotiek ppm, čo je porovnateľný výsledok so senzormi uvedenými v literatúre (Tab. 4.1) a to aj napriek konštrukčnej jednoduchosti druhého typu senzora. Najlepšie výsledky dosahujú senzory založené na LA a AD sieťach nanorúrok. Detekčný limit týchto sensorov sa pohyboval v ráde desiatok až stoviek ppb. Podľa smernice rady EÚ sú stanovené limity expozície nebezpečným chemikáliám ILV (indicative limit values) pre amoniak pri 8 h expozícii 20 ppm a pri 15 min. 50 ppm. Aby senzory merané v kontrolovaných podmienkach spĺňali uvedené limity, mali by mať detekčný limit o jeden až dva rády nižší. Senzory založené na CVD rezistívnych sieťach a interdigitálnych elektródach mali detekčný limit v jednotkách ppm a sú na hranici detekčných schopností pre amoniak v reálnych podmienkach. Medzi naše najlepšie senzory založené na sieťach CNTs patrili senzory s deponovanými AD alebo LA nanorúrkami. Detekčný limit daných sensorov sa pohyboval v desiatkach až stovkách ppb, čo spĺňa uvedené požiadavky.

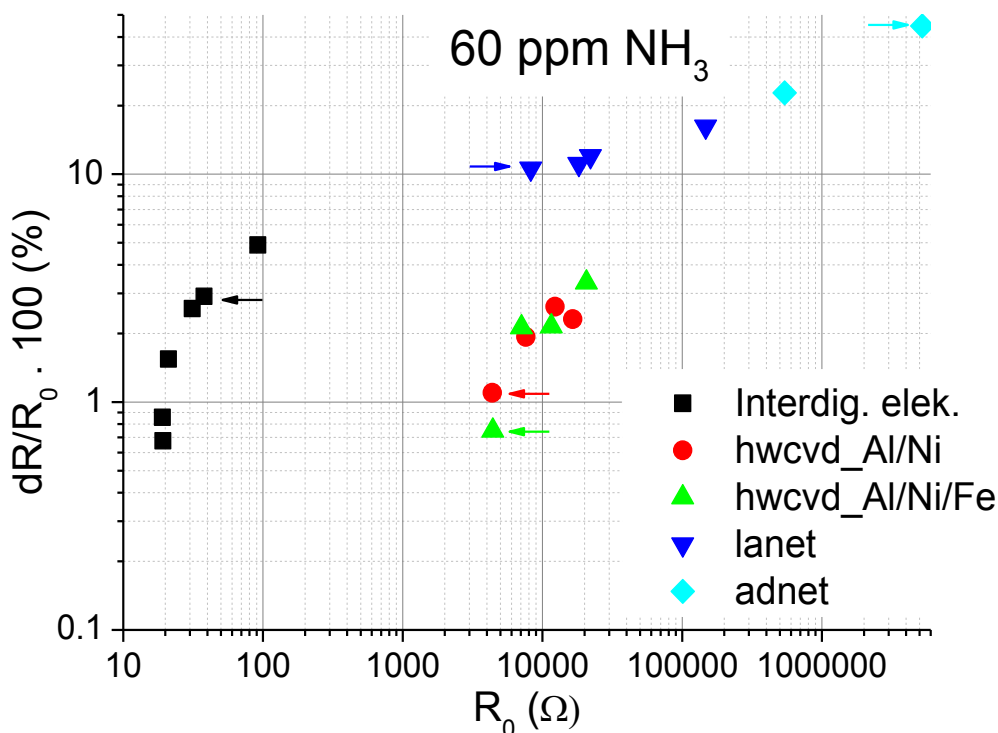
Tab. 4.1 Porovnanie plynových sensorov uvedených v dostupnej literatúre s najlepšimi senzormi použitými v tejto práci.				
Typ CNTs	Konfigurácia senzora	Elektródy/Vzdialen.	Detekčný limit NH ₃	Referencia
CVD - sSWCNT	FET transistor	~ μm	1000 ppm	[39]
CVD - SWCNTs	Rezistívna Sieť	2W/2 mm	5,67 ppm	[40]
CVD - SWCNTs	MEMS 2 - 40 μm	Interdig./2 - 40 μm	125 ppb	[41]
CVD - MWCNTs	Ionizačný	150 μm	10000 ppm	[31]
CVD - MWCNTs	Ionizačný	30 μm	160 ppb	[42]
N/A - SWCNTs	Rezistívna Sieť	Interdig./150 μm	5 ppm	[43]
CVD - SWCNTs	Rezistívna Sieť	Interdig./2 μm	1,38 ppm	Táto práca
CVD - SWCNTs	Rezistívna Sieť	2W/4 mm	2,06 ppm	Táto práca
LA - SWCNTs	Rezistívna Sieť	2W/4 mm	59,9 ppb	Táto práca

Pre každý typ senzora pozorujeme nárast citlivosti senzora s rastom odporu citlivej vrstvy (menšia hustota a celkový počet uhlíkových nanorúrok) (Obr. 4.12). Inak povedané dosahujeme väčšiu citlivosť senzora, ak obsahuje menší počet CNTs. Domnievame sa, že uvedené pozorovanie má nasledujúce vysvetlenie:

- 1) Z celkového počtu typov uhlíkových nanorúrok je jedna tretina kovových a zvyšok polovodivých. Podobné štatistické rozdelenie CNTs na základe vodivosti platí aj pre naše senzory. Z meraní individuálnych CNTs vyplýva, že vodivosť kovových CNTs sa po vystavení analyzovanému plynu (NO₂, NH₃) zmení o 30 % zatiaľ čo pre polovodivé sa vodivosť zmení 100 - 1000 krát [39].
- 2) Na vedení prúdu sa prednostne podieľajú kovové uhlíkové nanorúrky. S klesajúcim celkovým počtom uhlíkových nanorúrok pri nízkych hustotách siete rastie vplyv

polovodivých uhlíkových nanorúrok. Vodivosť siete uhlíkových nanorúrok klesá pri malých hustotách nelineárne [44].

Z uvedených faktov vyplýva vyššia citlivosť senzorov pri malej hustote siete CNTs.



Obr. 4.12 Vypočítaná citlivosť senzora ako funkcia odporu senzora na začiatku merania - R_0 . Citlivosť senzora narastá s rastom odporu. Šípkou sú označené senzory s najlepším DL.

5. Hlavné prínosy dizertačnej práce

- Na základe nášho výskumu bol vyvinutý nový katalyzátor pre syntézu uhlíkových nanorúrok metódou oblúkového výboja. Nový katalyzátor bol použitý pri syntéze uhlíkových nanorúrok touto metódou.
- Bol preskúmaný vplyv hliníka a teploty na tvorbu nanočastíc katalyzátora rastu CNTs. Optimálne zloženie katalyzátora nám umožní rast uhlíkových nanorúrok s vysokou hustotou. V práci bol preukázaný silný vplyv teploty na tvorbu nanočastíc, čo obmedzuje vhodný teplotný interval pre rast kvalitných CNTs. Vplyv teploty sa dá znížiť vhodným, zložením katalyzátora.
- Bol preskúmaný vplyv zloženia katalyzátora a podmienok pri experimente (nárast teploty, teplota, prietoky a zloženie plynov) na rast CNTs s rôznou morfológiou.
- S využitím predchádzajúcich poznatkov bol navrhnutý, skonštruovaný a odskúšaný reaktor rastu CNTs metódou CVD. Nový reaktor umožňuje lepšiu kontrolu parametrov experimentu.
- Na základe faktu, že uhlíkové nanorúčky rastú medzi nanočasticami katalyzátora, ak sú častice v ich dosahu, boli navrhnuté interdigitálne štruktúry, ktoré boli následne vodivo

premostené uhlíkovými nanorúrkami. Výhodou je, že CNTs nie sú kontaminované litografiou, nanorúrky sú voľne zavesené medzi elektródami a je možné ďalšie zmenšovanie rozmerov štruktúry až na hranicu jednej nanorúrky medzi elektródami.

- Bola navrhnutá a skonštruovaná aparátúra na meranie plynových senzorov.
- Boli navrhnuté inovatívne plynové senzory založené na CNTs. Okrem interdigitálnych štruktúr boli navrhnuté plynové senzory založené na vodivých sieťach CNTs deponovaných na povrchu substrátu a elektródach naparených cez mechanickú masku. Výhodou senzoru je konštrukčná jednoduchosť, rýchlosť prípravy a nízka cena.

6. Záver

V predloženej práci bol skúmaný rast uhlíkových nanorúrok metódami oblúkového výboja a chemickej depozície z pár. Bolo nájdené nové zloženie katalyzátora rastu uhlíkových nanorúrok metódou oblúkového výboja. Pri metóde chemickej depozície z pár bol preskúmaný vplyv hrúbky podpornej vrstvy Al a teploty pri žíhaní na tvorbu nanočastíc. Rast uhlíkových nanorúrok s nízkym počtom defektov kryštalickej štruktúry si vyžaduje teplotu 900 °C. To je v protiklade s pôsobením teploty na katalytické nanočastice. Rast uhlíkových nanorúrok je kompromisom medzi týmito dvomi požiadavkami. Bolo zistené, že vysoká teplota spôsobuje nárast priemerov nanočastíc čo spôsobuje deaktiváciu katalyzátora. Ďalej bol študovaný rast uhlíkových nanorúrok medzi kovovými elektródami. Kovové elektródy vodivo spojené uhlíkovými nanorúrkami ponúkajú široké spektrum možných aplikácií najmä pre senzorické aplikácie. Syntetizované uhlíkové nanorúrky boli použité ako citlivá vrstva v dvoch konštrukčných variantoch plynového senzora. Činnosť plynových senzorov bola odskúšaná ako ich odozva na rôzne koncentrácie amoniaku.

7. Resume

The growth of different types of carbon nanotubes was studied. Carbon nanotubes were synthesized by two basic methods – arc discharge and chemical vapor deposition. A new catalyst composition for successful growth of carbon nanotubes in arc discharge reactor was developed. For growth of high quality carbon nanotubes by CVD technology the catalyst composition and annealing temperature play crucial roles. The best growing temperature for single walled carbon nanotubes was found to be 900 °C. But high growth temperature causes catalyst particle deactivation through Oswald ripening phenomena. Successful growth of carbon nanotubes is a compromise between these two requirements. Good electric contact between carbon nanotube and metal electrode is important for many possible applications. The growth of CNTs between metal electrodes was studied. Carbon nanotubes are capable conductively connect metal electrodes directly during their growth and prepared structure can be used in many applications. Finally synthesized carbon nanotubes were used as a sensitive layer of gas sensors. Performance of sensors was evaluated as response to different ammonia doses.

8. Použitá literatúra

- [1] P. Manager, “The Wondrous World of Carbon Nanotubes,” no. February, 2003.
- [2] B. Hornbostel, M. Haluška, J. Čech, U. Dettlaff, and S. Roth, “Arc Discharge And Laser Ablation Synthesis Of Single Walled Carbon Nanotubes,” *NATO Sci. Ser.*, vol. 222, pp. 1–18, 2006.
- [3] M. E. Itkis, D. E. Perea, S. Niyogi, J. Love, J. Tang, a. Yu, C. Kang, R. Jung, and R. C. Haddon, “Optimization of the Ni–Y Catalyst Composition in Bulk Electric Arc Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Use of Near-Infrared Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 34, pp. 12770–12775, Aug. 2004.
- [4] M. Kotlár, “Reaktor oblúkového výboja pre rast uhlíkových nanorúrok,” STU, 2010.
- [5] K. Kajiwara, S. Suzuki, Y. Matsui, H. Sato, and K. Hata, “Characterization of quasicrystalline Al–Cu–Fe nanoclusters as catalysts for the synthesis of carbon nanotubes,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 226, p. 012008, Apr. 2010.
- [6] M. Kumar and Y. Ando, “Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 6, pp. 3739–3758, Jun. 2010.
- [7] A. Ansaldo, M. Haluska, J. Cech, J. Meyer, D. Ricci, F. Gatti, E. Dizitti, S. Cincotti, and S. Roth, “A study of the effect of different catalysts for the efficient CVD growth of carbon nanotubes on silicon substrates,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 37, no. 1–2, pp. 6–10, Mar. 2007.
- [8] B. Singh, S. Cho, K. Bartwal, N. Hoa, and H. Ryu, “Synthesis of MWNTs using Fe–Mo bimetallic catalyst by CVD method for field emission application,” *Solid State Commun.*, vol. 144, no. 10–11, pp. 498–502, Dec. 2007.
- [9] C. Chiu, C. Chen, N. Tai, and C. Tsai, “Growth of high-quality single-walled carbon nanotubes through the thermal chemical vapor deposition using co-sputtering Fe–Mo films as catalysts,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 10, pp. 3199–3202, Feb-2006.
- [10] B. H. Choi, H. Yoo, Y. B. Kim, and J. H. Lee, “Effects of Al buffer layer on growth of highly vertically aligned carbon nanotube forests for in situ yarning,” *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 5–8, pp. 1500–1505, May 2010.
- [11] M. Kotlár, M. Marton, M. Vojs, Marian, Veselý, J. Liday, and R. Redhammer, “Rast uhlíkových nanorúrok metódou CWCVD.pdf,” in *16. Škola vákuovej techniky. Progresívne materiály a vákuum*, 2013, pp. 104–107.
- [12] V. P. Zhdanov, E. M. Larsson, and C. Langhammer, “Novel aspects of Ostwald ripening of supported metal nanoparticles,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 533, pp. 65–69, Apr. 2012.
- [13] S. Parker and C. Campbell, “Kinetic model for sintering of supported metal particles with improved size-dependent energetics and applications to Au on TiO₂(110),” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 3, Jan. 2007.
- [14] F. Behafarid and B. Roldan Cuenya, “Coarsening phenomena of metal nanoparticles and the influence of the support pre-treatment: Pt/TiO₂(110),” *Surf. Sci.*, vol. 606, no. 11–12, pp. 908–918, Jun. 2012.

- [15] Z. Luo, L. A. Somers, Y. Dan, T. Ly, N. J. Kybert, E. J. Mele, and A. T. C. Johnson, “Size-selective nanoparticle growth on few-layer graphene films.,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 3, pp. 777–81, Mar. 2010.
- [16] Y. Saito, T. Koyama, and K. Kawabata, “Growth of single-layer carbon tubes assisted with iron-group metal catalysts in carbon arc,” *Zeitschrift fur Phys. D Atoms, Mol. Clust.*, vol. 40, no. 1–4, pp. 421–424, May 1997.
- [17] M. Kotlár, V. Vretenár, M. Veselý, R. Redhammer, and P. Schaaf, “Carbon nanotubes-properties and applications.pdf,” in *Materials for Energy and Power Engineering*, 2012, pp. 55–59.
- [18] M. Varga, M. Kotlar, V. Vretenar, T. Izak, M. Ledinsky, M. Michalka, V. Skakalova, A. Kromka, and M. Vesely, “HFCVD growth of various carbon nanostructures on SWCNT paper controlled by surface treatment,” *Phys. status solidi*, vol. 249, no. 12, pp. 2399–2403, Dec. 2012.
- [19] M. Kotlár, M. Marton, M. Vojs, M. Veselý, M. Kadlečíková, J. Liday, and R. Redhammer, “Development of Simple SWCNTs Gas Sensor.pdf,” in *1st International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies*, 2013, pp. 16–19.
- [20] J. Liday, P. Vogrinčič, V. Vretenár, M. Kotlár, M. Marton, and V. Reháček, “Ohmic Contacts to P–GaN Based on the Single–Walled Carbon Nanotubes,” *J. Electr. Eng.*, vol. 64, no. 5, Jan. 2013.
- [21] J. Liday, P. Vogrinčič, V. Vretenár, I. Hotový, M. Kotlár, M. Marton, and V. Řeháček, “Improving the Ohmic Properties of Au/Ni–Mg/P–GaN Contacts by Adding Swcnt Metallization Interlayer Between Metal and P–GaN Layers,” *J. Electr. Eng.*, vol. 64, no. 6, Jan. 2013.
- [22] M. Kotlár, M. Marton, M. Vojs, M. Veselý, and V. Vretenár, “Rast jednostenných uhlíkových nanorúrok s použitím AlOx/Ni ako katalyzátora.pdf,” in *15. Škola vákuovej techniky. Progresívne materiály a vákuum*, 2012, pp. 19–22.
- [23] M. Muoth, T. Helbling, L. Durrer, S.-W. Lee, C. Roman, and C. Hierold, “Hysteresis-free operation of suspended carbon nanotube transistors.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 8, pp. 589–92, Aug. 2010.
- [24] W. Xiong, Y. S. Zhou, M. Mahjouri-Samani, W. Q. Yang, K. J. Yi, X. N. He, and Y. F. Lu, “Controlled-growth of single-walled carbon nanotubes using optical near-field effects,” *Proc. SPIE*, vol. 7202, no. 402, pp. 720209–720209–8, 2009.
- [25] J. Shi, Y. F. Lu, K. J. Yi, Y. S. Lin, S. H. Liou, J. B. Hou, and X. W. Wang, “Direct synthesis of single-walled carbon nanotubes bridging metal electrodes by laser-assisted chemical vapor deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 8, p. 083105, 2006.
- [26] M. Kotlár, V. Marián, M. Marián, V. Marián, and R. Robert, “Synthesys of carbon nanotubes bridging metal electrodes.pdf,” in *APCOM 2012. Applied Physics of Condensed Matter*, 2012, pp. 211–214.
- [27] Y. Wang and J. T. W. Yeow, “A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors,” *Journal of Sensors*, vol. 2009, pp. 1–24, 2009.
- [28] G. Chen, T. M. Paronyan, E. M. Pigos, and A. R. Harutyunyan, “Enhanced gas sensing in pristine carbon nanotubes under continuous ultraviolet light illumination.,” *Sci. Rep.*, vol. 2, p. 343, Jan. 2012.

- [29] T. Ueda, S. Katsuki, K. Takahashi, H. a. Narges, T. Ikegami, and F. Mitsugi, “Fabrication and characterization of carbon nanotube based high sensitive gas sensors operable at room temperature,” *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no. 7–10. pp. 1586–1589, Jul-2008.
- [30] J. Kong, “Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors,” *Science (80-.)*, vol. 287, no. 5453, pp. 622–625, Jan. 2000.
- [31] A. Modi, N. Koratkar, E. Lass, B. Wei, and P. M. Ajayan, “Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes.,” *Nature*, vol. 424, no. 6945. pp. 171–4, Jul-2003.
- [32] A. Nikfarjam, A. I. Zad, F. Razi, and S. Z. Mortazavi, “Fabrication of gas ionization sensor using carbon nanotube arrays grown on porous silicon substrate,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 162, no. 1. pp. 24–28, Jul-2010.
- [33] J. Chaste, A. Eichler, J. Moser, G. Ceballos, R. Rurali, and A. Bachtold, “A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution.,” *Nat. Nanotechnol.*, Apr. 2012.
- [34] B. Lassagne, D. Garcia-Sanchez, A. Aguasca, and A. Bachtold, “Ultrasensitive mass sensing with a nanotube electromechanical resonator.,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 3735–8, Nov. 2008.
- [35] V. Sazonova, Y. Yaish, H. Ustünel, D. Roundy, T. A. Arias, and P. L. McEuen, “A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator.,” *Nature*, vol. 431, no. 7006, pp. 284–7, Sep. 2004.
- [36] M. Penza, P. Aversa, G. Cassano, W. Wlodarski, and K. Kalantarzadeh, “Layered SAW gas sensor with single-walled carbon nanotube-based nanocomposite coating,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 127, no. 1. pp. 168–178, Oct-2007.
- [37] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, a. M. Rao, and a. Pham, “Selective gas detection using a carbon nanotube sensor,” *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 11. p. 2280, 2003.
- [38] E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, and T. L. Reinecke, “Chemical detection with a single-walled carbon nanotube capacitor.,” *Science*, vol. 307, no. 5717, pp. 1942–5, Mar. 2005.
- [39] J. Kong, “Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors,” *Science (80-.)*, vol. 287, no. 5453, pp. 622–625, Jan. 2000.
- [40] G. Chen, T. M. Paronyan, E. M. Pigos, and A. R. Harutyunyan, “Enhanced gas sensing in pristine carbon nanotubes under continuous ultraviolet light illumination.,” *Sci. Rep.*, vol. 2, p. 343, Jan. 2012.
- [41] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, L. Delzeit, and M. Meyyappan, “A Gas Sensor Array Using Carbon Nanotubes and Microfabrication Technology,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, no. 11, p. H100, 2005.
- [42] J. Huang, J. Wang, C. Gu, K. Yu, F. Meng, and J. Liu, “A novel highly sensitive gas ionization sensor for ammonia detection,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 150, no. 2, pp. 218–223, Mar. 2009.
- [43] P. Teerapanich, M. T. Z. Myint, C. M. Joseph, G. L. Hornyak, and J. Dutta, “Development and Improvement of Carbon Nanotube-Based Ammonia Gas Sensors Using Ink-Jet Printed Interdigitated Electrodes,” *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 2, pp. 255–262, Mar. 2013.

- [44] P. S. Kang and G. T. Kim, "Effects of junctions on carbon nanotube network-based devices," *Phys. Status Solidi*, vol. 248, no. 11, pp. 2644–2648, Nov. 2011.

9. Zoznam publikácií autora

Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

ADC1 Marton, Marián - Vojs, Marian - Zdravecká, Eva - Himmerlich, Marcel - Haensel, Thomas - Krischok, Stefan - Kotlár, Mário - Michniak, Pavol - Veselý, Marián - Redhammer, Robert: Raman Spectroscopy of Amorphous Carbon Prepared by Pulsed Arc Discharge in Various Gas Mixtures. In: *Journal of Spectroscopy*. - ISSN 2314-4920. - Vol. 2013 (2013), Art. No. 67079

ADC2 Varga, Marián - Kotlár, Mário - Vretenár, Viliam - Ižák, Tibor - Ledinský, M. - Michalka, Miroslav - Skákalová, Viera - Kromka, Alexander - Veselý, Marián: HFCVD Growth of Various Carbon Nanostructures on AWCNT Paper Controlled by Surface Treatment. In: *Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics*. - ISSN 0370-1972. - Vol. 249, No. 12 (2012), s. 2399-2403

ADC3 Zdravecká, Eva - Tiainen, Veli-Matti - Soininen, Antti - Kontinen, Yrjo T. - Franta, Lukáš - Vojs, Marian - Marton, Marián - Veselý, Marián - Kotlár, Mário - Kelemen, Michal - Ondáč, Miroslav: Investigation of Morphology Changes on Carbon Thin Films under Reciprocating Sliding Tests. In: *Chemické listy*. - ISSN 0009-2770. - Vol. 106 (S)3 : Local Mechanical Properties 2011 (2012), p. s569-s571

Vedecké práce v domácich nekarentovaných časopisoch. Indexované v databázach Thomson-Reuters SCIE, Scopus

ADF1 Liday, Jozef - Vogrinčič, Peter – Vretenár, Viliam – Kotlár, Mário.- Marton, Marián – Řeháček, Vlastimil: Ohmic contacts to p-GaN on the base of single-walled carbonnanotubes. In: *Journal of ELECTRICAL ENGINEERING*. – ISSN 1335-3632. - Vol. 64, no. 5, 2013, 265–271

ADF2 Liday, Jozef - Vogrinčič, Peter – Vretenár, Viliam – Hotový, Ivan - Kotlár, Mário.- Marton, Marián – Řeháček, Vlastimil: Improving the Ohmic Properties of Au/Ni-Mg/p-GaN Contacts by Adding SWCNT Metallization Interlayer between Metal and p-GaN Layers. In: *Journal of ELECTRICAL ENGINEERING*. - ISSN 1335-3632. - Vol. 64, no. 6, 2013, 390–392

Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

AFC1 Kotlár, Mário - Vretenár, Viliam - Veselý, Marián - Redhammer, Robert - Schaaf, Peter: Carbon Nanotubes - Properties and Applications. In: *Materials for Energy and Power Engineering* : Ilmenau, Germany, 4-7 September 2012. - Ilmenau : Technische Universität, 2012. - ISBN 978-3-86360-035-8. - S. 55-59

AFC2 Kotlár, Mário - Vretenár, Viliam - Veselý, Marián - Redhammer, Robert: Growth of Different Carbon Nanotubes Formations by CVD. In: *Proceedings of the 2nd Winter Education Seminar* : Rokytnice nad Jizerou, Czech Republic, February 16 - 18, 2011. - Prague : FZÚ AV ČR, 2011. - ISBN 978-80-260-0911-5. - S. 17-23

AFB3 Varga, Marián - Kotlár, Mário - Vretenár, Viliam - Ižák, Tibor - Šoltýs, Ján - Kromka, Alexander - Veselý, Marián: Influence of Nucleation and Methane Concentration on Buckypapers Exposed to Hot Filament Chemical Vapor Deposition Process. In: Proceedings of the 2nd Winter Education Seminar : Rokytnice nad Jizerou, Czech Republic, February 16 - 18, 2011. - Prague : FZÚ AV ČR, 2011. - ISBN 978-80-260-0911-5. - S. 57-62

Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

AFD1 Kotlár, Mário - Marton, Marián - Vojs, Marian - Veselý, Marián - Kadlečíková, Magdaléna - Liday, Jozef - Redhammer, Robert: Development of Simple SWCNTs Gas Sensor. In: ADEPT 2013 : 1st International Conference on Advances in Electronic and Photonic Technologies. Nový Smokovec, High Tatras, Slovakia, June 2-5, 2013. - Žilina : University of Žilina, 2013. - ISBN 978-80-554-0689-3. - S. 16-19

AFD2 Kotlár, Mário - Vretenár, Viliam - Veselý, Marián - Redhammer, Robert: Growth of Single Walled Carbon Nanotubes Networks Using Al-Ni as Catalyst. In: APCOM 2011. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 17th International Conference. Nový Smokovec, Slovak Republic, June 22-24, 2011. - Žilina : Žilinská univerzita, 2011. - ISBN 978-80-554-0386-1. - S. 52-55

AFD3 Kotlár, Mário - Vretenár, Viliam - Veselý, Marián - Redhammer, Robert: Chemical Sensors Using Carbon Nanotubes. In: ELITECH'11 : 13th Conference of Doctoral Students Faculty of Electrical Engineering and Information Technology. Bratislava, Slovak Republic, 17 May, 2011. - Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2011. - ISBN 978-80-227-3500-1. - S. 1-4

AFD4 Kotlár, Mário - Marton, Marián - Vretenár, Viliam [vedúci práce]: Návrh automatizovaného posunu anódy v reaktore pre výrobu uhlíkových nanorúrok metódou obkúkového výboja. In: ŠVOČ 2010 : Zborník vybraných prác. Bratislava, Slovak Republic, 21.4.2010. - Bratislava : STU v Bratislave FEI, 2010. - ISBN 978-80-227-3286-4. - CD-Rom

AFD5 Kotlár, Mário - Marton, Marián - Vojs, Marian - Veselý, Marián - Redhammer, Robert - Vretenár, Viliam: Rast jednostenných uhlíkových nanorúrok s použitím AlOx/Ni ako katalyzátora. In: 15. Škola vákuovej techniky. Progresívne materiály a vákuum : Štrbské Pleso, Slovak Republic, 8-11 November 2012. - Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2012. - ISBN 978-80-971179-0-0. - S. 19-22

AFD6 Kotlár, Mário - Vojs, Marian - Marton, Marián - Michniak, Pavol - Veselý, Marián - Redhammer, Robert - Donoval, Daniel: Syntéza uhlíkových nanorúrok. In: Fotonika 2012 : 7.výročný vedecký seminár Medzinárodného laserového centra. Bratislava, 9. 2. 2012. - Bratislava : STU v Bratislave, 2012. - ISBN 978-80-970493-3-1. - S. 65-67

AFD7 Kotlár, Mário - Vojs, Marian - Marton, Marián - Veselý, Marián - Redhammer, Robert: Synthesis of Carbon Nanotubes Bridging Metal Electrodes. In: APCOM 2012. Applied Physics of Condensed Matter : Proceedings of the 18th International Conference. Štrbské Pleso, Slovak Republic, June 20-22, 2012. - Bratislava : STU v Bratislave, 2012. - ISBN 978-80-227-3720-3. - S. 211-214

AFD8 Kotlár, Mário - Marton, Marián - Vojs, Marian - Veselý, Marián - Liday, Jozef - Redhammer, Robert: Rast Uhlíkových Nanorúrok Metódou CWCVD. In: 16. Škola vákuovej techniky. Progresívne materiály a vákuum : Štrbské Pleso, Slovak Republic, 10-13 Oktober 2013. - Bratislava : Slovenská vákuová spoločnosť, 2013. - ISBN 978-80-971179-2-4. - S. 104-107

Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií

AFG1 Kotlár, Mário - Marton, Marián - Veselý, Marián - Redhammer, Robert: The Influence of Experiment Condition on Catalyst Nanoparticle Formation for Growth of Carbon Nanotubes. In: 14th Joint Vacuum Conference. 12th European Vacuum Conference. 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society. 19th Croatian - Slovenian Vacuum Meeting. JVC 14, EVC 12, AMDVG 11, CROSLOVM 19 : Dubrovnik, Croatia, June 4-8, 2012. - Zagreb : Croatian Vacuum Society, 2012. - ISBN 978-953-98154-1-5. - S. 149

AFG2 Varga, Marián - Kotlár, Mário - Vretenár, Viliam - Ledinský, M. - Michalka, Miroslav - Kromka, Alexander - Veselý, Marián: Nanocomposite Materials: CVD Growth of Diamond Film on Buckypaper Substrate. In: IWEPNM 2012 : 26th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials Molecular Structures. - Berlin : TU, 2012. - S. 157

Abstrakty príspevkov z domácich konferencií

AFH1 Vretenár, Viliam - Kotlár, Mário - Marton, Marián - Vojs, Marian - vargová, A. - Križanová, Zuzana - Michalka, Miroslav - Hulman, M. - Skákalová, Viera - Bederka, Štefan - Veselý, Marián - Redhammer, Robert: Synthesis of Single- and Multi-Walled Carbon Nanotubes by Arc Discharge Method. In: Nanoved & Nanotech & Techtransfer 2010 : 5th International Conference on Nanosciences, Nanotechnologies, Nanomaterials, Nanomedicine and Technology Transfer. Program and Abstracts. Bratislava, Slovakia, 16.-19.5.2010. - Brno : Tribun EU, 2010. - ISBN 978-80-7399-949-0. - P - 030

AFH2 Liday, Jozef - Vogrinčič, Peter – Vretenár, Viliam –Kotlár, Mário.- Marton, Marián – Hotový, Ivan - Řeháček, Vlastimil – Breza, Juraj: The layers of carbon nanomaterials as the base of Ohmic contacts to p-GaN. In: 8th Solid State Surfaces and Interfaces : Smolenice, Slovakia, November 25-28, 2013. –Bratislava : Comenius Unimersity, 2013. – ISBN 978-80-223-3501-0. – S93

Postery zo zahraničných konferencií

AFK1 Varga, Marián - Kotlár, Mário - Vretenár, Viliam - Ižák, Tibor - Skákalová, Viera - Kromka, Alexander - Veselý, Marián: SWNT Paper Overgrown or Ingrown with Diamond in Various Plasma Systems. In: E-MRS 2012 Fall Meeting : Warsaw, Poland, September 17-21, 2012. - Warsaw : University of Technology, 2012

AFK2 Kotlár, Mário - Marton, Marián - Veselý, Marián - Redhammer, Robert: The Influence of Experiment Condition on Catalyst Nanoparticle Formation for Growth of Carbon Nanotubes. In: 14th Joint Vacuum Conference. 12th European Vacuum Conference. 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society. 19th Croatian - Slovenian Vacuum Meeting. JVC 14, EVC 12, AMDVG 11, CROSLOVM 19 : Dubrovnik, Croatia, June 4-8, 2012

Postery z domácich konferencií

AFL1 Liday, Jozef - Vogrinčič, Peter – Vretenár, Viliam –Kotlár, Mário.- Marton, Marián – Hotový, Ivan - Řeháček, Vlastimil – Breza, Juraj: The layers of carbon nanomaterials as the base of Ohmic contacts to p-GaN. In: 8th Solid State Surfaces and Interfaces : Smolenice, Slovakia, November 25-28, 2013