

**Fakulta elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave**  
**Ústav elektroniky a fotoniky**

Ing. Ivan Košč

*Autoreferát dizertačnej práce*

**Zložené vrstvy na báze TiO<sub>2</sub> a NiO na detekciu vodíka**

**Compound films based on TiO<sub>2</sub> and NiO for hydrogen detection**

na získanie vedecko-akademickej hodnosti: Philosphiae doctor (PhD.)

v odbore doktorandského štúdia:

5-2-13            **Elektronika**

v špecializácii **Mikroelektronika**

Bratislava, marec 2013

Dizertačná práca bola vypracovaná v dennej forme doktorandského štúdia na Katedre mikroelektroniky FEI STU Bratislava.

Predkladateľ: Ing. Ivan Košč  
Katedra mikroelektroniky FEI STU Bratislava  
Ilkovičova 3  
812 19 Bratislava

Školiteľ: prof. Ing. Ivan Hotový, PhD.  
Katedra mikroelektroniky FEI STU Bratislava  
Ilkovičova 3 812 19 Bratislava

Oponenti:  
Doc. RNDr. Miroslav Zahoran, CSc.  
FMFI UK Bratislava  
Mlynská dolina, 842 48 Bratislava

RNDr. Emil Pinčík, CSc.  
Fyzikálny ústav SAV  
Slovenská akadémia vied  
Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava

Autoreferát bol rozoslaný:.....2013.  
Obhajoba dizertačnej práce sa koná:..... o .....hod

Pred komisiou pre obhajobu dizertačnej práce v odbore doktorandského štúdia  
vymenovanou predsedom spoločnej komisie dňa .....

v odbore 5-2-13      **Elektronika**  
špecializácia      **Mikroelektronika**

na Dekanáte Fakulty elektrotechniky a informatiky STU, Ilkovičová 3, 812 19  
Bratislava.....

prof. RNDr. Gabriel Juhás, PhD.  
Dekan FEI STU

## Obsah

Obsah 1		
1	Úvod	2
2	Prehľad súčasného stavu	3
3	Ciele práce	5
4	Experimentálna príprava, metódy spracovania a vyšetovania vlastností zložených vrstiev	6
4.1	Príprava a spracovanie vrstiev	6
4.1.1	Príprava Au	6
4.1.2	Meracie elektródy	7
4.1.3	Žíhanie	7
4.2	Vyšetrovanie vlastností zložených vrstiev	7
4.2.1	Určovanie hrúbky	7
4.2.2	Skúmanie chemického zloženia	7
4.2.3	Vyšetrovanie štruktúrnych vlastností	8
4.2.4	Skúmanie optických vlastností	8
4.2.5	Vyšetrovanie povrchovej morfológie	8
4.2.6	Elektrické merania v statickom režime	8
4.2.7	Elektrické merania v dynamickom režime	8
5	Zhrnutie nových poznatkov a prínosov dizertačnej práce	9
6	Záver	15
	Resume	16
	Literatúra:	18



# 1 Úvod

Pohľadom do histórie môžeme vidieť, že technológia senzorov plynu začala troma druhmi priekopníckych projektov. Prvým bolo použitie polovodičových senzorov plynu pre uplatnenie v zabezpečovacích systémoch, druhým použitie pevných elektrolytických kyslíkových detektorov pre systémy emisných kontrol automobilov a tretím využitie keramických senzorov vlhkosti pre potreby nasadenia v automatických rúrach na pečenie.

V súčasnej dobe je možné detegovať rôzne typy plynov, či už redukčné alebo oxidačné, a to na základe tuhohlátkových senzorov využívajúcich polovodiče, elektrolyty, katalytické spaľovanie atď. Keďže trend smeruje k znižovaniu hraničných koncentrácií, k zvyšovaniu rýchlosti odozvy senzorov, k integrovateľnosti a spájaniu senzorov do polí je nutné neustále hľadať nové riešenia a uplatňovať ich v praxi. Sensory na báze polovodivých vrstiev spĺňajú všetky tieto požiadavky a predstavujú hlavný smer v oblasti detekcie plynov. Jedná sa o chemoodporové senzory, ktoré využívajú polovodivé oxidy kovov. Prvým, najznámejším a zároveň najviac komerčne používaným zástupcom polovodivých vrstiev oxidov kovov na detekciu plynov je  $\text{SnO}_2$  (Taguchiho Figaro senzor, Japonsko). Následne sa začali používať ďalšie oxidy kovov ako potenciálne materiály pre detekciu. Takými sú napríklad jednoduché oxidy  $\text{ZnO}$  [1],  $\text{TiO}_2$  [2-4],  $\text{NiO}$  [5],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  [6-9],  $\text{MoO}_3$  [10-12], ale taktiež viaczložkové zlúčeniny ako  $\text{BaTiO}_3$  [13],  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  [14],  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  [15].

Predpokladá sa, že vhodnou kombináciou dvoch alebo viacerých odlišných polovodivých materiálov možno dosiahnuť zlepšenie citlivosti selektivity, prípadne rozšírenie spektra ich detekcie. Takéto kombinácie môžu predstavovať zlúčeninu vyrobenú už počas depozície, alebo môžu byť pripravené vo forme viacvrstvových štruktúr (zložených vrstiev), ktorých vzájomné prelínanie (interdifúzia) sa dosiahne následným podepozičným procesom teplotného spracovania (žíhaním) [16]

Použitím rôznych techník prípravy, zmenou ich parametrov, dopovaním, a taktiež následným podepozičným spracovaním je možné meniť vlastnosti pripravovaných citlivých vrstiev. Jednou zo základných vlastností, ktorá rozhoduje o spôsobe odozvy senzora na plyn je vodivosť citlivej vrstvy. Používané polovodiče rozdelujeme podľa typu vodivosti do dvoch základných skupín: n-typ a p-typ

## 2 Prehľad súčasného stavu

Senzory plynov na báze polovodičov sa dlhú dobu vyvíjali len na základe empirických poznatkov, pričom súčasný výskum využíva základnú teóriu založenú na vzájomnej interakcii fyzikálnych vlastností polovodičov a chemických vlastností plynov. Táto teória pozostáva z troch hlavných faktorov, a to z rozpoznávacej funkcie, prevodovej funkcie a funkcie (faktoru) využitia.

- 1) Rozpoznávacia funkcia sa zaoberá odozvou každého jedného kryštálu (zrna) na prítomnosť podnecujúcej látky a vytvorením priestoru ochudobneného o voľné nosiče náboja na povrchu každého zrna (prípadne ochudobnená vrstva zasiahne celú šírku zrna).
- 2) Prevodová funkcia zaznamenáva prevod prítomnosti plynu do zmeny vodivosti citlivej vrstvy a pozostáva z predpokladu vytvorenia dvojitej Schottkyho bariéry na hranici dotýkajúcich sa zrn v dôsledku ochudobnenia o voľné nosiče náboja z oboch strán.
- 3) Faktor využitia berie do úvahy útlm odozvy na plyn smerom do vnútra citlivej vrstvy v dôsledku postupného znižovania efektívnej koncentrácie reakčného plynu s hĺbkou pórovitej citlivej vrstvy [17, 18].

Postupom času sa s technickým pokrokom rozvíjali a dopĺňali ako teoretické, tak aj praktické poznatky o senzorech plynu. Vzájomne sa porovnávali metódy prípravy materiálov a ich vplyv na detekčné vlastnosti. Zaznamenal sa veľký pokrok vo využívaní katalyzátorov (nanočastice, nanoelektrody), zmenšovanie veľkosti kryštálov (oblasť ochudobnenia pokrýva celý kryštál) a hrúbok citlivých vrstiev, ako aj rozvoj ďalších spôsobov ako zlepšiť či už jednotlivé alebo viaceré parametre a vlastnosti výsledných detektorov [19-23]. Týmto spôsobom sa postupne začali využívať aj možné spojenia viacerých vzájomne sa ovplyvňujúcich materiálov do spoločných zložených vrstiev. Vzhľadom na tieto trendy predstavuje vzájomná kombinácia materiálov rozličných typov vodivosti logický krok vo výskume a prehĺbení poznatkov nutných pre rozvoj moderných detektorov plynu.

Polovodivé zložené oxidy môžu obsahovať materiály rovnakého typu vodivosti (všetky p-typ, alebo všetky n-typ [24, 25]) alebo mix materiálov oboch typov tvoriaci zmiešanú štruktúru (p-n typ [26]).

Materiály  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$  sú vhodné materiály pre detekciu plynov a ako samostatné materiály našli uplatnenie v mnohých ďalších aplikáciách, napríklad: solárne články, foto-katalizátory, bio-aktívne materiály atď. V našom prípade výber práve týchto materiálov nebol náhodný. V oblasti skúmania ich nasadenia v senzorocho plynu spadá  $\text{TiO}_2$  do skupiny reagujúcej na prítomnosť  $\text{H}_2$  n-typtom spôsobu odozvy, zatiaľ čo  $\text{NiO}$  reaguje ako p-tyt. Tieto materiály, ich vlastnosti (Tab. 2.1), parametre a modifikácie boli predmetom viacerých výskumov [27-34], avšak výskum kombinovaných typov p-n materiálov a ich vzájomných interakcií je zatiaľ len v počiatočných fázach.

Tab. 2.1: Základný prehľad vybraných vlastností materiálov  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$ .

Vlastnosti	$\text{TiO}_2$	$\text{NiO}$
mólová hmotnosť	79,866 g/mol	74,693 g/mol
hustota	anatás 3,84 gcm <sup>-3</sup> brookit 4,11 gcm <sup>-3</sup> rutil 4,26 gcm <sup>-3</sup>	6,67 gcm <sup>-3</sup>
teplota topenia	anatás 1560°C brookit 1825°C rutil 1855°C	1970°C
rozpusťnosť vo vode	nerozpusťný	zanedbateľná
index lomu	anatás 2,488 brookit 2,583 rutil 2,903	2,182
tvrdosť	anatás 5,5-6 brookit 5,5-6 rutil 6-6,5	5,5

### 3 Ciele práce

Po preskúmaní súčasného stavu problematiky boli vyhodnotené zložené vrstvy na báze tenkých vrstiev oxidov kovov  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$  ako perspektívne materiály na detekciu  $\text{H}_2$ . Potenciál zložených štruktúr na detekciu plynu predstavuje motiváciu pre uskutočnenie výskumu v tejto oblasti.

Hlavným cieľom tejto práce bolo skúmanie vlastností zložených vrstiev na báze  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$  pre použitie na detekciu  $\text{H}_2$ . Ciele je možné zhrnúť do nasledovných bodov:

- pripraviť zložené vrstvy rôzneho usporiadania,
- analyzovať vplyv žihania a usporiadania vrstiev na chemické zloženie pripravených zložených vrstiev,
- vyšetriť štruktúrne vlastnosti pripravených zložených vrstiev a zistiť zmeny týchto vlastností vplyvom rozličného usporiadania vrstiev a žihania pri rozličných teplotách,
- vyšetriť optické a povrchové morfológické vlastnosti pripravených zložených vrstiev a analyzovať zmeny týchto vlastností zapríčinené žihamím pri rozličných teplotách,
- zistiť zmeny elektrického odporu pripravených zložených vrstiev v čase vplyvom rozličných koncentrácií  $\text{H}_2$ , pričom parametrom sú rozličné teploty podepozičného spracovania vrstiev žihamím a zmeny v pracovnej teplote.



## 4 Experimentálna príprava, metódy spracovania a vyšetovania vlastností zložených vrstiev

### 4.1 Príprava a spracovanie vrstiev

Spomedzi metód prípravy tenkých vrstiev bola vybraná depozícia procesom reaktívneho magnetronového naprašovania. Možnosť využitia rozsiahlych poznatkov a skúseností z prípravy jednoduchých oxidov NiO a TiO<sub>2</sub>, ako aj existencia dostupného technického vybavenia prispeli k výberu tejto metódy.

Tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> a NiO boli vytvorené na Ústave elektroniky a fotoniky FEI STU (Bratislava) v aparátúre B 55.3 (Hochvakuum Dresden, Nemecko) podrobne popísanej v literatúre [35].

Postupne sme týmto spôsobom pripravovali a skúmali zložené vrstvy pozostávajúce z dvoch vrstiev (na porovnanie aj niektoré jednoduché vrstvy), pričom parametrom bol čas depozície (hrúbka vrstiev) a pozícia jednotlivých materiálov v zloženej „sendvičovej“ štruktúre (Tab. 4.1).

**TiO<sub>2</sub>:** Depozícia TiO<sub>2</sub> prebiehala procesom jednosmerného reaktívneho magnetronového naprašovania z terča Ti (priemer terča 101,2 mm, čistota 99,99%) pri výkone 600 W v atmosfére Ar a O<sub>2</sub>. Obsah O<sub>2</sub> v pracovnom plyne mal hodnotu 22,5% pri celkovom tlaku 0,8 Pa.

**NiO:** Depozícia NiO sa uskutočnila metódou jednosmerného reaktívneho magnetronového naprašovania z terča Ni (priemer terča 101,2 mm, čistota 99,95%) pri výkone 600 W v atmosfére Ar a O<sub>2</sub>. Obsah O<sub>2</sub> v pracovnom plyne mal hodnotu 30,0% pri celkovom tlaku 0,6 Pa.

Tab. 4.1: Prehľad skúmaných skupín vzoriek: ich materiálové zloženie, hrúbka a parametre žihania.

<b>Skupina</b>	<b>Materiál</b>	<b>Hrúbka tenkých vrstiev [nm]</b>	<b>Žihanie</b>
A	NiO/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	10/100 nm	RTA 10 s Ar + H <sub>2</sub> (5%)
B	TiO <sub>2</sub> /NiO/SiO <sub>2</sub> /Si	100/10 nm	RTA 10 s Ar
C	NiO/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	50/50 nm	1 h N <sub>2</sub>
D	TiO <sub>2</sub> /NiO/SiO <sub>2</sub> /Si	50/50 nm	1 h N <sub>2</sub>
E	NiO/SiO <sub>2</sub> /Si	20 nm	1 h N <sub>2</sub>

#### 4.1.1 Príprava Au

Požiadavky na zníženie povrchového odporu citlivých vrstiev viedli k využitiu metódy pulznej laserovej depozície na obohatenie povrchu o ostrovčeky katalyzátora Au. Experimentálna aparátúra určená na PLD depozíciu pozostávala z nerezovej

vákuovej komory a dvojice laserov ArF ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ,  $\tau_{FWHM} \sim 12 \text{ ns}$ ) a Nd:YAG s možnosťou depozície z dvoch terčov. Bližší popis experimentálnej aparatury je možné nájsť v literatúre [36-38].

#### 4.1.2 Meracie elektródy

Použité meracie elektródy mali interdigitálny (hrebeňový) tvar so šírkou jednotlivých elektród  $10 \mu\text{m}$ , ich vzájomnou vzdialenosťou  $10 \mu\text{m}$  a hrúbkou Pt vrstvy  $20 \text{ nm}$ . Kontaktovanie vzoriek prebiehalo pomocou Au drôťkov a striebornej pasty (stabilizácia pri  $200^\circ\text{C}$  po dobu  $30 \text{ min}$ ).

#### 4.1.3 Žihanie

Po depozícii boli vybrané vzorky zo všetkých pripravených skupín spracované procesom žihania ( $300$  až  $700^\circ\text{C}$ ):

- rýchle tepelné žihanie RTA pomocou zariadenia Jet First, Joint Industrial Processors for Electronics, dĺžka trvania:  $10 \text{ s}$ , atmosféra: Ar, prípadne Ar v zmesi s  $\text{H}_2$ ,
- žihanie v trubicovej peci z kremenného skla: Nabertherm, Eurotherm, Model R70/300/13/s, 1995, Nr 102882,  $400 \text{ V}$ ,  $50\text{Hz}$ ,  $8 \text{ A}$ ,  $3,3 \text{ kW}$ , dĺžka trvania:  $60 \text{ min}$ , atmosféra  $\text{N}_2$ .

### 4.2 Vyšetrovanie vlastností zložených vrstiev

#### 4.2.1 Určovanie hrúbky

Hrúbka deponovaných vrstiev bola meraná za pomoci TALYSTEPU 112/1037-236 (Rank Taylor Hobson Ltd). Merania sa uskutočnili na štruktúrach v tvare vystúpených obdĺžnikov s takmer kolmými hranami (lift-off).

Overenie hrúbky vrstiev prebiehalo prostredníctvom pozorovaní prierezov štruktúr na SEM mikroskope. Za týmto účelom bolo použité zariadenie SEM Hitachi S4800 Hi resolution.

#### 4.2.2 Skúmanie chemického zloženia

Analýza chemického zloženia pripravených zložených vrstiev prebiehala pomocou metódy tlecovýbojovej optickej spektrometrie (GDOES – dostupná metóda). Hĺbkové profily boli skúmané pomocou GDOES zariadenia GDA 750 Spectruma GmbH ( $2,5 \text{ mm}$  zdroj).

#### **4.2.3 Vyšetrovanie štruktúrnych vlastností**

Kryštalická štruktúra bola identifikovaná pomocou zariadenia BRUKER ASX D5000. Za optimálne pre naše tenké citlivé vrstvy bolo vyhodnotené nastavenie so šikmou orientáciou Goebelovho zrkadla (grazing incidence) pod uhlom  $3^\circ$ . Výsledky meraní boli následne spracované pomocou špecializovaného softvérového vybavenia (EVA) a databázy známych materiálov (JCPDS).

#### **4.2.4 Skúmanie optických vlastností**

V rámci zisťovania optických vlastností tenkých vrstiev sme sa zaoberali skúmaním ich transmittančných spektier. Merania boli uskutočnené na optickom zariadení AVANTES obsahujúcom AvaLight-DH-S deutérium-halogénový zdroj žiarenia a spektrometer AvaSpec-2048.

#### **4.2.5 Vyšetrovanie povrchovej morfológie**

Povrchová morfológia citlivých tenkých vrstiev bola získaná prostredníctvom zariadenia AFM NT-MDT Solver P-47 a softvérovo spracovaná pomocou špecializovaného programu XE Image Processing Program (XEI).

#### **4.2.6 Elektrické merania v statickom režime**

Použitý bol princíp merania v statickom režime. Tento spôsob merania umožňoval merať citlivosť a časovú odozvu zložených vrstiev na rozličné koncentrácie  $H_2$  v rozsahu 1000 až 10000 ppm. Po ustálení pracovných podmienok (pracovnej teploty) sa testovacia komora vyčerpala a následne sa vpustilo limitované množstvo syntetického vzduchu s požadovanou koncentráciou plynu  $H_2$  (v oddelených krokoch za sebou) [39].

#### **4.2.7 Elektrické merania v dynamickom režime**

Odozvy citlivých vrstiev na  $H_2$  sa v tomto prípade získavali pomocou počítačom riadeného experimentálneho pracoviska určeného na meranie odporu [40].

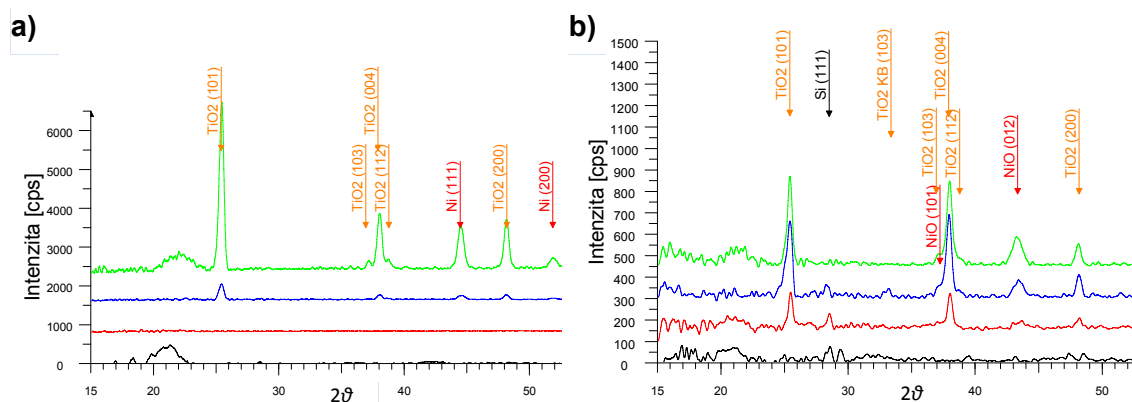
Využíval sa princíp merania v dynamickom režime. Základnú úlohu pri meraní zohrávali programovo riadené prietokomery slúžiace na ovládanie jednotlivých plynných zložiek tvoriacich výslednú plynnú zmes (testovaciu atmosféru s požadovanou koncentráciou  $H_2$ ). Meracie pracovisko v tejto konfigurácii umožňuje merať odozvu citlivých vrstiev na požadované koncentrácie  $H_2$  od 300 do 10000 ppm (s celkovým prietokom plynu nastaveným na úrovni  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ).

## 5 Zhrnutie nových poznatkov a prínosov dizertačnej práce

Pre skúmané zložené vrstvy na báze  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$  bol hneď po depozícii typický amorfný charakter (nežíhané vrstvy). S rastom žihacej teploty bol zaznamenaný postupný prechod vrstiev z amorfnej fázy do polykrystalickej (Obr. 5.1). Nájdené XRD píky patria:

- anatásu  $\text{TiO}_2$  (tetragonálny JCPDS č. 21-1272),
- romboédrickému  $\text{NiO}$  (JCPDS č. 44-1159),
- kubickému  $\text{Ni}$  (JCPDS č. 4-0850).

Pozícia jednotlivých píkov sa so zmenou teploty žihania nemenila. To naznačilo, že nedochádza ku zmenám vo vnútornom pnutí ani k zmene mriežkového parametra vplyvom žihania. Bližší pohľad na výskyt ako hlavných, tak aj ďalších XRD píkov pri rozličných teplotách žihania poukázal na odlišnosti v kryštalizácii jednotlivých materiálov vzhľadom na veľkosť (v našom prípade hrúbku), polohu a počet vrstiev oxidov kovov v zložených vrstvách. Pre použité žihacie teploty od 300 do 700°C nebol zaznamenaný vznik rutilu ani zmiešaného  $\text{Ti}_x\text{Ni}_y\text{O}$  oxidu.



Obr. 5.1: XRD difraktogramy nežíhaných (čierna) a žíhaných vzoriek skupiny a) A ( $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ ) a b) B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) pri 500 (červená), 600 (modrá) a 700°C (zelená).

Z výpočtu veľkosti kryštálov vyplynul trend postupného nárastu veľkosti kryštálov so zvyšujúcou sa teplotou žihania. Pre vzorky B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) žíhané pri 700°C dosahovali kryštály veľkosť približne 21,7 nm –  $\text{TiO}_2$  a 11,6 nm –  $\text{NiO}$  (Obr. 5.2a). Použitie viacerých vrstiev rozličných oxidov kovov ( $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$ )

spôsobilo, že jedna vrstva oxidu ovplyvňuje proces kryštalizácie druhej oxidovej vrstvy.

Analýza hĺbkových koncentračných profilov a ich vzájomné porovnanie poskytlo pohľad na rozširovanie a posuny jednotlivých vrstiev vplyvom procesu tepelného spracovania žíhaním. Dobre viditeľné je to napríklad pri vzorkách A (NiO/TiO<sub>2</sub>) zložených z NiO (10 nm) a TiO<sub>2</sub> (100 nm), kde sa spodná vrstva TiO<sub>2</sub> postupne dostala na povrch vplyvom procesu žíhania. Už pri teplote žíhania 500°C bol na povrchu týchto vzoriek pozorovaný TiO<sub>2</sub>, pričom jeho množstvo sa s rastom teploty žíhania ďalej zvyšovalo. Atómová koncentrácia Ti indikujúca materiál TiO<sub>2</sub> sa zvýšila vplyvom žíhania z 0,0% pre nežíhané vzorky na 15,4% pre vzorky žíhané pri 700°C.

S rastom žihacej teploty bola badateľná čoraz výraznejšia interdifúzia jednotlivých vrstiev. So zvyšujúcou sa teplotou žíhania sa zväčšovala oblasť vzájomného prieniku materiálov TiO<sub>2</sub> a NiO. Ďalej bol so zvyšovaním teploty žíhania dosiahnutý postupný prienik Si hlboko do deponovanej štruktúry – tento jav sa prejavil pri dlhšie trvajúcim žíhaní po dobu 1 hodiny. Zároveň boli odhalené rozdiely v interdifúzii Si do jednotlivých materiálov: TiO<sub>2</sub> a NiO. Vplyvom zvýšenej žihacej teploty prebiehala interdifúzia Si do materiálu NiO menej intenzívne v porovnaní s TiO<sub>2</sub>.

Žíhanie okrem vplyvu na proces interdifúzie aktivovalo proces ochudobnenia povrchových vrstiev o kyslík. Pri vzájomnom porovnaní koncentračných profilov kyslíka pre nežíhané a žíhané vzorky je viditeľný jeho výraznejší pokles s rastom teploty žíhania. Pre použité spôsoby žíhania boli zistené určité odlišnosti.

- Rýchle tepelné žíhanie RTA po dobu 10 s spôsobilo čiastočné ochudobnenie povrchových vrstiev o kyslík.
- Dlhšie trvajúce žíhanie po dobu 1 hodiny prinieslo výraznejšie ochudobnenie o kyslík.
- Žíhanie v atmosfére obsahujúcej redukčný plyn (H<sub>2</sub>) prinieslo úplné ochudobnenie povrchovej vrstvy o kyslík. Tenká povrchová vrstva NiO bola redukovaná vplyvom žíhania v takejto atmosfére na čistý Ni.

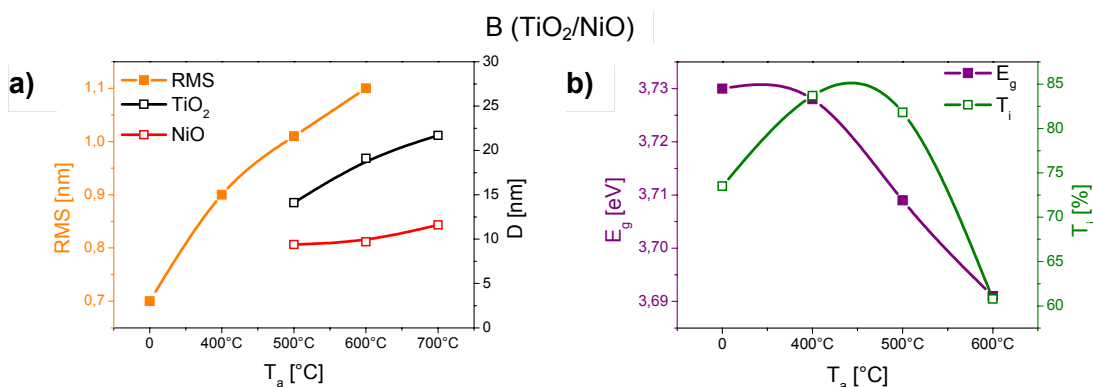
Výsledná šírka  $E_g$  všetkých skúmaných zložených vrstiev spadala do rozmedzia daného čistým TiO<sub>2</sub> a čistým NiO materiálom. Z meraní vyplynul trend

klesania šírky  $E_g$  s rastúcou teplotou žihania. Pre vzorky B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) bol pozorovaný pokles  $E_g$  z 3,73 na 3,69 eV s rastom teploty žihania na  $600^\circ\text{C}$  (Obr. 5.2b).

Zo skúmania optických vlastností štruktúr s rozličným zastúpením (pomerom)  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$  vyplynulo, že transmitancia zložených vrstiev klesala s rastom obsahu  $\text{NiO}$  v štruktúre. Skúmané vzorky B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) obsahujúce 100 nm  $\text{TiO}_2$  a 10 nm  $\text{NiO}$  dosiahli vrchol v integrálnej transmitancii (v rozsahu vlnových dĺžok 400 až 800 nm) na úrovni približne  $T_i = 83,7\%$  pre žihacie teploty medzi  $400$  a  $500^\circ\text{C}$  (Obr. 5.2b). Pre vzorky C ( $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ ) a D ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) obsahujúce 50 nm  $\text{TiO}_2$  a 50 nm  $\text{NiO}$  bolo maximum integrálnej transmitancie opäť zaznamenané pre teploty žihania medzi  $400$  a  $500^\circ\text{C}$  a malo hodnotu približne  $79,8\%$  pre skupinu C ( $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ ), respektíve  $78,9\%$  pre skupinu D ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ).

Povrch všetkých skúmaných vzoriek vykázal veľmi nízku drsnosť na úrovni jednotiek nm. Vzájomné porovnanie nežiháných a jednotlivých žiháných vzoriek vykázalo trend nárastu povrchovej drsnosti vzoriek s rastúcou teplotou žihania, čo je v súlade s trendom nárastu veľkosti kryštálov. Drsnosť povrchu vzoriek B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) žiháných pri  $700^\circ\text{C}$  dosiahla len 1,1 nm (Obr. 5.2a). Na druhej strane vzorky A ( $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ ) boli za tých istých podmienok žihania ( $T_a = 700^\circ\text{C}$ ) ochudobnené o kyslík na povrchu (redukcia  $\text{NiO}$  na  $\text{Ni}$ ), čo predpokladáme, že malo za následok mierne zvýšenie povrchovej drsnosti na úroveň okolo 6,3 nm.

Základné zmeny vo vybraných parametroch zložených vrstiev B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) spôsobené žiňaním sú pre názornosť zhrnuté v nasledujúcich grafoch (Obr. 5.2).



Obr. 5.2: Grafické závislosti zmeny: a) drsnosti  $RMS$  a veľkosti kryštálov  $D$ , b) šírky zakázaného pásma  $E_g$  a integrálnej transmitancie  $T_i$  s teplotou žihania pre vzorky skupiny B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ).

Z nameraných závislostí zmien elektrického odporu vrstiev v čase vplyvom prítomnosti H<sub>2</sub> bol zjavný trend zvyšovania amplitúdy odozvy so zvyšujúcou sa koncentráciou redukčného plynu H<sub>2</sub>. Najvyššia pozorovaná odozva bola vždy pri najvyššej skúmanej koncentrácii: 10000 ppm H<sub>2</sub>. Prítomnosť optimálneho množstva Au zlepšila výsledné parametre senzorických vrstiev – zabezpečila zníženie odporu a následne merateľnosť vzoriek na pracovisku využívajúcom statický režim testovania.

Zistili sme, že s rastom pracovnej teploty sa nameraný odpor medzi interdigitálnymi elektródami znižoval, zatiaľ čo tepelné spracovanie vzoriek vyššími teplotami žihania prinieslo zvyšovanie odporu vrstiev.

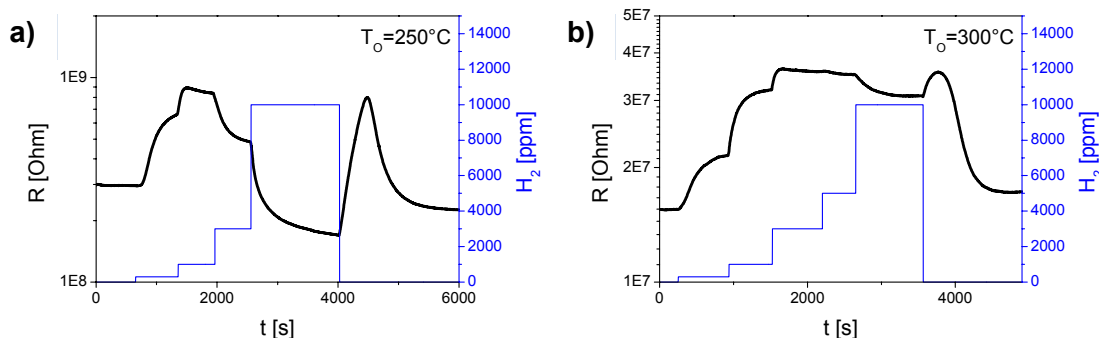
Žihanie malo veľký vplyv na citlivosť zložených vrstiev na plyn H<sub>2</sub>. Citlivosť vzoriek skupiny A (NiO/TiO<sub>2</sub>) sa podľa použitej pracovnej teploty s rastom žihacej teploty z 0 na 600°C zvýšila viac ako desaťkrát. Amorfne zložené vrstvy neupravené procesom žihania vykázali vo všetkých smeroch slabšie, menej stabilné a pomalšie odozvy ako s nimi totožné žihané vrstvy. Z toho vyplýva, že polykrystalický charakter citlivých vrstiev kladne ovplyvňuje výsledné odozvy na H<sub>2</sub> (citlivosť aj dynamiku odozvy). Potvrdila sa nutnosť teplotnej stabilizácie citlivých vrstiev pri vyššej teplote ako je pracovná teplota. Optimálna pracovná teplota pre tento typ zložených vrstiev bola okolo 200°C. Najvyššie dosiahnuté citlivosti vzoriek A (NiO/TiO<sub>2</sub>) a B (TiO<sub>2</sub>/NiO) boli:

$$\text{a) } S_{A(\text{NiO/TiO}_2)} = 27,4 \text{ pri } T_a = 600^\circ\text{C}, T_o = 200^\circ\text{C bez Au,}$$

$$\text{b) } S_{B(\text{TiO}_2/\text{NiO})} = 34,9 \text{ pri } T_a = 400^\circ\text{C}, T_o = 200^\circ\text{C modifikované pomocou Au.}$$

Citlivé elementy na báze zložených vrstiev TiO<sub>2</sub> a NiO splnili predpoklady pre posun k čoraz nižším pracovným teplotám, a tým pádom k nižšej spotrebe kompletného sensorového prvku.

Bol spozorovaný doposiaľ nepreskúmaný jav vyznačujúci sa inverziou typu vodivosti odozvy skúmaných zložených citlivých vrstiev v závislosti od veľkosti koncentrácie plynu H<sub>2</sub> v testovacej atmosfére – vzorky B (TiO<sub>2</sub>/NiO) (Obr. 5.3).

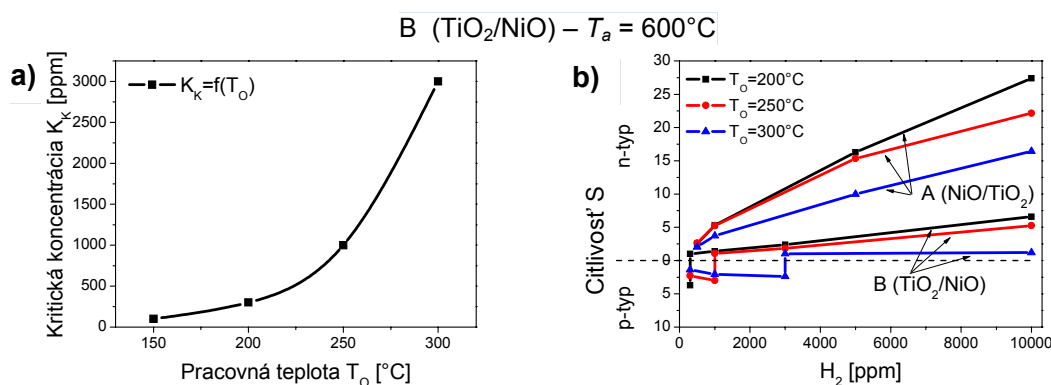


Obr. 5.3: Závislosť zmeny odporu žíhaných ( $T_a = 600^\circ\text{C}$ ) vzoriek skupiny B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) v čase vplyvom prítomnosti rozličných koncentrácií  $\text{H}_2$ . Pracovná teplota sa udržiavala na a)  $250^\circ\text{C}$  a b)  $300^\circ\text{C}$ . Zobrazenie inverzie typu vodivosti odozvy vplyvom rastúcej koncentrácie  $\text{H}_2$ .

Tento jav sa prejavil pri spojení dvoch materiálov so vzájomne opačným spôsobom odozvy na redukčný plyn (n-typ  $\text{TiO}_2$ , p-typ  $\text{NiO}$ ). Tieto materiály sa následne za určitých podmienok (zložená vrstva 100 nm  $\text{TiO}_2$  a 10 nm  $\text{NiO}$ , teplota žihania  $600^\circ\text{C}$ , overený rozsah pracovných teplôt  $200 - 300^\circ\text{C}$ ) podieľali na ustálení vlastného rovnovážneho stavu. Pre použité pracovné teploty 200, 250 a  $300^\circ\text{C}$  bola nájdená kritická koncentrácia  $\text{H}_2$  300, 1000, respektíve 3000 ppm, ktorej prekročenie zapríčinilo inverziu vodivosti odozvy z p-typu na n-typ. Zistilo sa, že kritická koncentrácia predstavujúca limit pre inverziu typu vodivosti odozvy je funkciou pracovnej teploty a s jej zvyšovaním rastie (Obr. 5.4a). Zároveň bola zistená zmena typu odozvy vzoriek B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) v závislosti od veľkosti teploty žihania. Vzorky nežíhané a žíhané pri  $400^\circ\text{C}$  vykázali p-typ odozvy. Vzorky žíhané pri  $600^\circ\text{C}$  mali komplexný charakter odozvy a zaznamenávali inverziu z p-typu odozvy na n-typ podľa koncentrácie prítomného  $\text{H}_2$ . A vzorky žíhané pri  $700^\circ\text{C}$  vykázali opačný spôsob odozvy: n-typ.

Obr. 5.4b zobrazuje porovnanie citlivosti zložených vrstiev A ( $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ ) a B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) (žíhaných pri  $600^\circ\text{C}$ ) meraných v dynamickom režime pri pracovných teplotách 200, 250 a  $300^\circ\text{C}$  v závislosti od rozličnej koncentrácie  $\text{H}_2$  v testovacej atmosfére. Z výsledkov je jasne viditeľný n-typ odozvy vzoriek skupiny A ( $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ ) – max.  $S_{A(\text{NiO}/\text{TiO}_2)} = 27,4$ . Na druhej strane pre vzorky B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) je charakteristická inverzia vodivosti odozvy z p-typu na n-typ naznačená prechodom cez nulovú hladinu na osi y. Maximálna dosiahnutá citlivosť vzoriek B ( $\text{TiO}_2/\text{NiO}$ ) žíhaných pri  $600^\circ\text{C}$  ( $T_o = 200^\circ\text{C}$ ) na koncentráciu 10000 ppm  $\text{H}_2$  je v absolútnej hodnote rovná približne  $S = 11,1$  (p:n odozva  $S = 4,4:6,7$ ).





Obr. 5.4: a) Priebeh závislosti kritickej koncentrácie H<sub>2</sub> spôsobujúcej zmenu vodivosti odozvy z p-typu na n-typ od pracovnej teploty a b) porovnanie citlivosti vzoriek A (NiO/TiO<sub>2</sub>) a B (TiO<sub>2</sub>/NiO) pri rozličných koncentráciách H<sub>2</sub> pre pracovné teploty 200, 250 a 300°C. Čiarkovanou čiarou je vyznačený prechod z p-typu na n-typ odozvy

### Hlavné prínosy dizertačnej práce

Hlavné prínosy a nové poznatky predkladanej dizertačnej práce možno zhrnúť do nasledovných bodov:

- Bolo zistené, že zložené vrstvy na báze TiO<sub>2</sub> a NiO sú vhodné na detekciu plynu. Pracovná teplota bola optimalizovaná na 200°C. Žihané vzorky vykazujú lepšiu citlivosť a rýchlejšiu odozvu na H<sub>2</sub> ako nežihané.
- Zistili sme, že žihanie má zásadný vplyv na vlastnosti zložených vrstiev. Vplyvom žihania nastáva:
  - zmena charakteru z amorfneho na polykryštalický,
  - nárast veľkosti kryštálov,
  - ochudobnenie zložených vrstiev o kyslík (výraznejšie pre dlhšie žihanie po dobu 1 hodiny), interdifúzia materiálu,
  - zmena šírky zakázaného pásma a veľkosti integrálnej transmitancie,
  - nárast drsnosti povrchu.
- Bol spozorovaný jav vyznačujúci sa inverziou typu vodivosti odozvy skúmaných zložených vrstiev (skupina B: TiO<sub>2</sub> 100 nm a pod ním NiO 10 nm, T<sub>a</sub> = 600°C) v závislosti od veľkosti koncentrácie H<sub>2</sub> v testovacej atmosfére – kritická koncentrácia H<sub>2</sub>.
- Odhalili sme, že kritická koncentrácia H<sub>2</sub> so zvyšovaním pracovnej teploty rastie.
- Zistili sme, že zmena typu odozvy na H<sub>2</sub> (skupina B) nastáva aj v závislosti od teploty žihania.

## 6 Záver

Dizertačná práca bola zameraná na výskum vybraných vlastností zložených vrstiev polovodivých oxidov kovov na báze  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$  určených na detekciu  $\text{H}_2$ . Analýza týchto vlastností a ich vzájomné korelácie prispeli ku komplexnému pohľadu na problematiku zložených vrstiev pozostávajúcich zo vzájomne sa ovplyvňujúcich vrstiev rôzneho typu vodivosti a s tým súvisiacej rozličnej odozvy na redukčný plyn  $\text{H}_2$ .

Magnetronovým naprašovaním boli pripravené zložené vrstvy rôzneho usporiadania.

Postupne boli analyzované vplyvy žihania a usporiadania vrstiev na chemické zloženie pripravených zložených vrstiev. Vplyvom zvyšovania teploty žihania boli pozorované javy: ochudobnenie povrchových vrstiev o kyslík, interdifúzia  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$ , prenikanie Si do zložených vrstiev. Prenikanie Si bolo závislé od teploty žihania aj od usporiadania zložených vrstiev, pričom výraznejšie prenikanie Si bolo pozorované do  $\text{TiO}_2$  v porovnaní s  $\text{NiO}$ .

Vyšetrovanie štruktúrnych vlastností pripravených zložených vrstiev odhalilo zmeny v charaktere vrstiev spôsobené procesom žihania. Pre nežíhané vrstvy bol typický amorfný charakter. Na druhej strane vplyvom žihania bola pozorovaná zmena materiálov  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$  zložených vrstiev na polykryštalické. Usporiadanie vrstiev malo vplyv na proces kryštalizácie, kedy jednotlivé fázy materiálov vykryštalizovali pri rozličných teplotách práve v závislosti od odlišného usporiadania zložených vrstiev.

Vplyv žihania sa prejavil aj pri optických a povrchových morfológických pozorovaniach pripravených zložených vrstiev. Teplota žihania ovplyvňovala šírku zakázaného pásma  $E_g$ , ako aj hodnotu integrálnej transmitancie  $T_i$  zložených vrstiev. Navyše pozorovania povrchu odhalili trend nárastu drsnosti v závislosti od rastúcej teploty žihania.

Zisťovanie zmien elektrického odporu pripravených zložených vrstiev v čase vplyvom rozličných koncentrácií  $\text{H}_2$  preukázalo, že zložené vrstvy na báze  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$  sú vhodné na detekciu  $\text{H}_2$  pri nízkych teplotách okolo  $200^\circ\text{C}$ . Poskytujú nekonvenčné možnosti využitia, a to vďaka zmene v spôsobe odozvy vplyvom rozličných koncentrácií  $\text{H}_2$  a zároveň aj vplyvom veľkosti použitej teploty žihania. Za najlepšie boli vyhodnotené polykryštalické zložené vrstvy na báze  $\text{TiO}_2$  100 nm a pod

ním NiO 10 nm čiastočne ochudobnené o kyslík, RTA  $T_a = 600^\circ\text{C}$ ,  $E_g = 3,69\text{ eV}$ ,  $D_{\text{TiO}_2} = 19,1\text{ nm}$ ,  $D_{\text{NiO}} = 9,7\text{ nm}$ ,  $RMS = 1,1\text{ nm}$ ,  $T_i = 60,8\%$ .

Spojením materiálov  $\text{TiO}_2$  a NiO vznikajú progresívne citlivé vrstvy, ktoré je možné aplikovať do senzorov plynu. Takéto zložené vrstvy predstavujú atraktívny smer pre ďalšie skúmanie a optimalizáciu vedúcu k čoraz lepším výsledným parametrom a špecifickým formám odoziev na plyn (napríklad  $\text{H}_2$ ).

### Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied číslo 1/1106/12, Slovenskou agentúrou pre vedu a výskum pod číslom APVV-0199-10, PPP programom DAAD 50755098, Kompetenčným centrom pre SMART technológie elektronických a infromatických systémov a služieb, ITMS 26240220072, financovanému Operačným programom Výskum a vývoj z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a Slovenskou akademickou informačnou agentúrou SAIA, n. o.: programom pre mobilitu učiteľov a študentov PhD.

### Resume

This work deals with the relation between technology and properties of compound films based on  $\text{TiO}_2$  and NiO for hydrogen detection.

The main contribution of the dissertation can be summarized as follows:

- It was discovered that compound films based on  $\text{TiO}_2$  and NiO are suitable for hydrogen detection. The operation temperature was optimized at  $200^\circ\text{C}$ . The annealed samples show better sensitivity and faster reaction to  $\text{H}_2$  in comparison with not-annealed samples
- We found that annealing has a significant influence on the properties of composite layers. Due to annealing occurs:
  - structure change from amorphous to polycrystalline
  - increase of the crystal size,
  - depletion of the oxygen (more intensive for longer annealing time – 1 hour), interdiffusion of material,

- change of the width of the band gap and the size of the integral transmittance,
  - increase of the surface roughness.
- 
- Unconventional H<sub>2</sub> detection behaviour of gas sensitive material based on TiO<sub>2</sub> films with NiO additives was identified (sample group B: TiO<sub>2</sub> 100 nm and NiO 10 nm,  $T_a = 600^\circ\text{C}$ ). Inversion of conductivity response type due to different gas concentrations was observed.
  - The critical H<sub>2</sub> concentration limit causing change of behaviour from p-type to n-type was uncovered to be function of operating temperature.
  - Additionally different types of response were recorded for the same set of samples annealed at different temperatures: p-type like response for lower (up to 400°C) annealing temperatures and n-type like response for higher (700°C) annealing temperatures.

## Literatúra:

- [1] M. Stamataki, I. Fasaki, G. Tsonos, D. Tsamakis, M. Kompitsas, Annealing effects on the structural, electrical and H<sub>2</sub> sensing properties of transparent ZnO thin films, grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1326–1331.
- [2] A. Z. Sadek, J. G. Partridge, D. G. McCulloch, Y. X. Li, X. F. Yu, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, Nanoporous TiO<sub>2</sub> thin film based conductometric H<sub>2</sub> sensor, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1294–1298.
- [3] Ch. Lu, Z. Chen, High-temperature resistive hydrogen sensor based on thin nanoporous rutile TiO<sub>2</sub> film on anodic aluminum oxide, *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 109–115.
- [4] O. Landau, A. Rothschild, Microstructure evolution of TiO<sub>2</sub> gas sensors produced by electrospinning, *Sensors and Actuators B* 171–172 (2012) 118–126.
- [5] I. Fasaki, A. Giannoudakos, M. Stamataki, M. Kompitsas, E. Gyorgy, I. N. Mihailescu, Nickel oxide thin films synthesized by reactive pulsed laser deposition: characterization and application to hydrogen sensing, *Appl. Phys. A* 91, (2008) 487–492.
- [6] T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Serra, D. Manno, E. Filippo, WO<sub>3</sub> gas sensors prepared by thermal oxidization of tungsten, *Sensors and Actuators B* 133 (2008) 321–326.
- [7] J. Leng, X.-J. Xu, N. Lv, H.-T. Fan, T. Zhang, Synthesis and gas-sensing characteristics of WO<sub>3</sub> nanofibers via electrospinning, *Journal of Colloid and Interface Science* 356 (2011) 54–57.
- [8] T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, Selectivity towards H<sub>2</sub> gas by flame-made Pt-loaded WO<sub>3</sub> sensing films, *Sensors and Actuators B* 157 (2011) 290–297.
- [9] J. Zeng, M. Hu, W. Wang, H. Chen, Y. Qin, NO<sub>2</sub>-sensing properties of porous WO<sub>3</sub> gas sensor based on anodized sputtered tungsten thin film, *Sensors and Actuators B* 161 (2012) 447–452.
- [10] H. M. Martínez, J. Torres, M. E. Rodríguez-García, L. D. López Carreno, Gas sensing properties of nanostructured MoO<sub>3</sub> thin films prepared by spray pyrolysis, *Physica B* 407 (2012) 3199–3202.
- [11] X. Chu, S. Liang, W. Sun, W. Zhang, T. Chen, Q. Zhang, Trimethylamine sensing properties of sensors based on MoO<sub>3</sub> microrods, *Sensors and Actuators B* 148 (2010) 399–403.
- [12] M. B. Rahmani, S. H. Keshmiri, J. Yu, A. Z. Sadek, L. Al-Mashat, A. Moafi, K. Latham, Y. X. Li, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, Gas sensing properties of thermally evaporated lamellar MoO<sub>3</sub>, *Sensors and Actuators B* 145 (2010) 13–19.
- [13] J. Yuk, T. Troczynski, Sol-gel BaTiO<sub>3</sub> thin film for humidity sensors, *Sensors and Actuators B* 94 (2003) 290–293.
- [14] R. Sundaram, Edwin S. Raj, K.S. Nagaraja, Microwave assisted synthesis, characterization and humidity dependent electrical conductivity studies of perovskite oxides, Sm<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.1), *Sensors and Actuators B* 99 (2004) 350–354.
- [15] S. H. Xiao, H. J. Xu, J. Hu, W. F. Jiang, X. J. Li, Structure and humidity sensing properties of barium strontium titanate/silicon nanoporous pillar array composite films, *Thin Solid Films* 517 (2008) 929–932.
- [16] I. Kosci, R. Grieseler, M. Wilke, M. Predanoc, T. Kups, I. Hotovy V. Rehacek, L. Spiess, Effect of annealing temperature on properties of TiO<sub>2</sub>/NiO based thin films, 12th Conference of Doctoral Students ELITECH '10, May 26, (2010) ISBN 978-80-227-3303-8.
- [17] N. Yamazoe, K. Shimano, C. Sawada, Contribution of electron tunneling transport in semiconductor gas sensor, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8302–8309.
- [18] N. Yamazoe, Kengo Shimano, Theory of power laws for semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B* 128 (2008) 566–573.
- [19] J. Lee, D. H. Kim, S.-H. Hong, J. Y. Jho, A hydrogen gas sensor employing vertically aligned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by template-assisted method, *Sensors and Actuators B* 160 (2011) 1494–1498.
- [20] M.-H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J.-S. Huh, N. Yamazoe, K. Shimano, Microstructure control of TiO<sub>2</sub> nanotubular films for improved VOC sensing, *Sens. Actuators B: Chem.* (2010), doi:10.1016/j.snb.2010.01.069.
- [21] M. Sanchez, M.E. Rincon, Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes-TiO<sub>2</sub> composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques, *Sensors and Actuators B* 140 (2009) 17–23.
- [22] M. K. Kumar, A. L. Reddy, S. Ramaprabhu, Exfoliated single-walled carbon nanotube-based hydrogen sensor, *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 653–660.
- [23] E.H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J.-J. Pireaux, X. Correig, E. Llobet, Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing, *Sensors and Actuators B* 127 (2007) 137–142.
- [24] W. Yude, W. Xinghui, L. Yanfeng, Z. Zhenlai, The n + n combined gas sensor based on burnable gases, *Solid-State Electronics* 45 (2001) 1809–1813.
- [25] Y.-D. Wang, X.-H. Wu, Z.-L. Zhou, A new type of semiconductor gas sensor based on the n + n combined structure, *Sensors and Actuators B* 73 (2001) 216–220.
- [26] Y.-D. Wang, X.-H. Wu, Z.-L. Zhou, Novel high sensitivity and selectivity semiconductor gas sensor based on the p+n combined structure, *Solid-State Electronics* 44 (2000) 1603–1607.
- [27] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, Thickness dependence of electrical and optical properties of sputtered nickel oxide films, *Thin Solid Films* 498 (2006) 266–270.
- [28] D. Wang, F. Zhou, Y. Liu, W. Liu, Synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes with uniform diameter from titanium powder, *Materials Letters* 62 (2008) 1819–1822.

- [29] M.-H. Seo, M. Yuasa, T. Kida, J.-S. Huh, K. Shimanoe, N. Yamazoe, Gas sensing characteristics and porosity control of nanostructured films composed of TiO<sub>2</sub> nanotubes, *Sensors and Actuators B* 137 (2009) 513–520.
- [30] D. S. Jang, H. Y. Lee, J. J. Lee, The effect of the H<sub>2</sub> flow rate on the structure and optical properties of TiO<sub>2</sub> films deposited by inductively coupled plasma assisted chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* (2009), doi:10.1016/j.tsf.2009.01.125.
- [31] Mineralogy Database, Anatase Mineral Data, [cit: 2013.-1-10], dostupné z <<http://webmineral.com/data/Anatase.shtml>>.
- [32] Mineralogy Database, Brookite Mineral Data, [cit: 2013.-1-10], dostupné z <<http://webmineral.com/data/Brookite.shtml>>.
- [33] Mineralogy Database, Rutile Mineral Data, [cit: 2013.-1-10], dostupné z <<http://webmineral.com/data/Rutile.shtml>>.
- [34] Mineralogy Database, Bunsenite Mineral Data, [cit: 2013.-1-10], dostupné z <<http://www.webmineral.com/data/Bunsenite.shtml>>.
- [35] I. Hotovy, J. Brcka, Processes on target, discharge and NbN film behaviour in reactive dc magnetron deposition, *Vacuum* Vol. 46, No. 12, (1995) 1407-1412.
- [36] N. Brilis, P. Romesis, D. Tsamakis, M. Kompitsas, Influence of pulsed laser deposition (PLD) parameters on the H<sub>2</sub> sensing properties of zinc oxide thin films, *Superlattices and Microstructures*, (2005), doi:10.1016/j.spmi.2005.08.003.
- [37] Ch. Pandis, N. Brilis, E. Bourithis, D. Tsamakis, H. Ali, Soumya Krishnamoorthy, Agis A. Iliadis, M. Kompitsas. Low-Temperature Hydrogen Sensors Based on Au Nanoclusters and Schottky Contacts on ZnO Films Deposited by Pulsed Laser Deposition on Si and SiO<sub>2</sub> Substrates, *IEEE Sensor Journal*, Vol. 7, No. 3, (2007) 448-454.
- [38] I. Fasaki, M. Kandyla, M.G. Tsoutsouva, M. Kompitsas, Optimized hydrogen sensing properties of nanocomposite NiO:Au thin films grown by dual pulsed laser deposition, *Sensors and Actuators B* 176 (2013) 103– 109.
- [39] I. Fasaki, I. Hotovy, A. Rehakova, J. Hotovy, V. Rehacek, M. Kompitsas, F. Kalantzopoulou, Effects of post-deposition surface treatment on the optical, structural and hydrogen sensing properties of TiO<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1103–1108.
- [40] A. A. Haidry, J. Puskelova, T. Plecenik, P. Durina, J. Gregus, M. Truchly, T. Roch, M. Zahoran, M. Vargova, P. Kus, A. Plecenik, G. Plesch,. Characterization and hydrogen gas sensing properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method, *Applied Surface Science* 259 (2012) 270-275.

**Publikačná činnosť autora: Ivan Košč**

**ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch**

**Počet záznamov: 1**

- ADC1 I. Kosc, I. Hotovy, V. Rehacek, R. Griesseler, M. Predanocy, M. Wilke, L. Spiess, Sputtered TiO<sub>2</sub> thin films with NiO additives for hydrogen detection, Applied Surface Science 269 (2013) 110–115

**ADE Vedecké práce v zahraničných nekarentovaných časopisoch**

**Počet záznamov: 1**

- ADE1 Cehlár, Michal - Haxhiu, Lorik - Kelemen, Miroslav - Košč, Ivan - Hrehová, Daniela: Economy Analysis Methodology of Investments for Opening of New Lignite Mining Field. In: Journal on Law, Economy & Management. - ISSN 2048-4186. - Vol. 1, Iss. 1 (2011), s. 3-15

**AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách**

**Počet záznamov: 3**

- AFC1 Hotový, Ivan - Tengeri, David - Řeháček, Vlastimil - Haščík, Ján - Pullmannová, Andrea - Košč, Ivan - Kups, Thomas - Spiess, Lothar: Gas Sensing Micromachined Structure Based on Gallium Arsenide. In: 54. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium : Information Technology and Electrical Engineering - Devices and Systems, Materials and Technologies for the Future. Ilmenau, Germany, 7.-10.9.2009. - Ilmenau : Technische Universität Ilmenau, 2009. - ISBN 978-3-938843-44-4. - CD-Rom
- AFC2 Košč, Ivan - Hotový, Ivan - Kompitstas, M. - Grieseler, R. - Wilke, M. - Řeháček, Vlastimil - Predanocy, Martin - Kups, Thomas - Spiess, Lothar: The Compound Oxides Based on TiO<sub>2</sub> and NiO Thin Films for Low Temperature Gas Detection. In: ASDAM 2010. The Eighth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice, 25 - 27 October 2010. - Piscataway : Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2010. - ISBN 978-1-4244-8572-7
- AFC3 Predanocy, Martin - Fasaki, I. - Wilke, M. - Hotový, Ivan - Košč, Ivan - Spiess, Lothar: Study of optical and electrical properties of sputtered indium oxide films. In: ASDAM 2010. The Eighth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems. Smolenice, 25 - 27 October 2010. - Piscataway : Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2010. - ISBN 978-1-4244-8572-7

**AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách**

**Počet záznamov: 7**

- AFD1 Hotový, Ivan - Burian, Eduard - Řeháček, Vlastimil - Predanocy, Martin - Búc, Dalibor - Košč, Ivan: Inteligentný modul na detekciu plynov. In: ELOSYS. Elektrotechnika, informatika a telekomunikácie 2012 [elektronický zdroj] : Trenčín, 9.-12.10.2012. - Bratislava : FEI STU, 2012. - ISSN 1335-2547. - CD-ROM, s. 85-89
- AFD2 Košč, Ivan - Grieseler, R. - Wilke, M. - Predanocy, Martin - Kups, Thomas - Hotový, Ivan - Řeháček, Vlastimil - Spiess, Lothar: Effect of Annealing Temperature on Properties of TiO<sub>2</sub>/NiO Based Thin Films. In: ELITECH'10 : 12th Conference of Doctoral Students. Bratislava, Slovak Republic, 26.5.2010. - Bratislava : STU v Bratislave, 2010. - ISBN 978-80-227-3303-8. - CD-Rom
- AFD3 Košč, Ivan - Hotový, Ivan - Flickyngerová, Soňa - Kádár, Ondrej - Kováč, Jaroslav - Predanocy, Martin: Preparation and Optical Properties of Compound NiO/TiO<sub>2</sub> Based Thin Films. 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. 1-5

- AFD4 Košč, Ivan - Hotový, Ivan - Grieseler, R. - Řeháček, Vlastimil - Wilke, M. - Spiess, Lothar: Thin Compound Oxide Films Based on NiO and TiO<sub>2</sub> for Gas Detection. 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. 268-271
- AFD5 Predanocy, Martin - Hotový, Ivan - Košč, Ivan: Characterization and Thermal Distribution of Platinum Microheaters for Gas Sensors on Different Substrates. 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. 272-275
- AFD6 Predanocy, Martin - Hotový, Ivan - Čaplovičová, Mária - Řeháček, Vlastimil - Košč, Ivan - Spiess, Lothar: Sputtered NiO Thin Films for Organic Vapours Testing. In: ASDAM 2012 : The Ninth International Conference on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems, Smolenice, 11-15 November 2012. - : IEEE, 2012. - ISBN 978-1-4673-1195-3. - S. 291-294
- AFD7 Predanocy, Martin - Fasaki, I. - Wilke, M. - Hotový, Ivan - Košč, Ivan - Spiess, Lothar: Study of Properties of Sputtered Indium Oxide Thin Films. In: ELITECH'10 : 12th Conference of Doctoral Students. Bratislava, Slovak Republic, 26.5.2010. - Bratislava : STU v Bratislave, 2010. - ISBN 978-80-227-3303-8. - CD-Rom

**AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných konferencií**

**Počet záznamov: 1**

- AFG1 Košč, Ivan - Hotový, Ivan - Řeháček, Vlastimil - Grieseler, R. - Kováč, Jaroslav - Predanocy, Martin - Brath, Tomáš - Wilke, M. - Spiess, Lothar: Sputtered TiO<sub>2</sub> Thin Films with NiO Additives for Hydrogen Detections. In: SURFINT - SREN III : Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2012. Florence, Italy, May 14-18, 2012. - Bratislava : Comenius University, 2012. - ISBN 978-80-223-3212-5. - S. 135-136

**BEF Odborné práce v domácich nerecenzovaných zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných)**

**Počet záznamov: 2**

- BEF1 Košč, Ivan - Flickyngerová, Soňa - Kováč, Jaroslav - Florovič, Martin - Kempný, Milan - Vavrinský, Erik - Hotový, Ivan - Tvarožek, Vladimír - Donoval, Daniel: Inteligentné elektronické zabezpečovacie systémy. 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. 80-81
- BEF2 Košč, Ivan - Hotový, Ivan - Řeháček, Vlastimil: Zložené vrstvy na báze Ti a Ni oxidov. 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. 82-84



Meno autora: Ing. Ivan Košč

Názov práce: Zložené vrstvy na báze  $\text{TiO}_2$  a  $\text{NiO}$  na detekciu vodíka

Náklad: 35 ks

Dizertačná práca spolu s autoreferátom je uložená na Fakulte elektrotechniky a informatiky STU v Bratislave

Termín vytlačenia: Marec 2013