

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

**KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ**

# **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

**Materiály pro tištěnou elektroniku**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martin JOZA**  
Osobní číslo: **E16B0109P**  
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**  
Téma práce: **Materiály pro tištěnou elektroniku**  
Zadávající katedra: **Katedra technologií a měření**

### Zásady pro vypracování

1. Provedte rešerši současných trendů a materiálů využívaných pro tištěnou elektroniku v oblasti sensoriky na bázi uhlíkových heterostruktur pro detekci vybraných enviromentálních parametrů
2. Provedte hlubší rešerši nalezených materiálů vykazující stabilní chování
3. Na základě nalezených informací zhodnoťte stav výzkumu v oblasti tištěných sensorických materiálů a jejich využitelnost

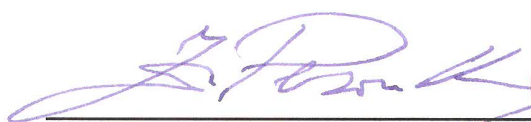
Rozsah bakalářské práce: **30 – 40 stran**  
Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

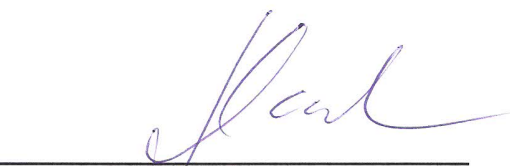
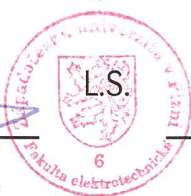
1. WEBSTER, John G. The measurement, instrumentation, and sensors handbook. CRC Press, 1999. ISBN 978-0849383472.
2. Internetové zdroje

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Karel Šíma**  
Katedra technologií a měření

Datum zadání bakalářské práce: **4. října 2019**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **11. června 2020**



**Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.**  
děkan



**Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.**  
vedoucí katedry

## **Abstrakt**

Tato bakalářská práce se věnuje popisu materiálů tištěné elektroniky se zaměřením na senzorové materiály. Pozornost je především věnována materiálům na bázi uhlíkových heterostruktur využívaných v oblasti chemických senzorů pro snímání toxických či jinak škodlivých plynů a látek. Práce je rozdělena do tří částí. První část obsahuje představení tištěné elektroniky, způsobů výroby a užívaných materiálů. V druhé části jsou popsány různé principy snímání a základní senzorové materiály. Třetí část je věnována senzorovým materiálům na bázi uhlíkových heterostruktur, konkrétně heterostrukturám tvořených kombinací uhlíkových materiálů (CNT, grafen, GO, rGO) a oxidů kovů (MOX). V závěru jsou shrnuty poznatky a zhodnocen stav výzkumu.

## **Klíčová slova**

Tištěná elektronika, materiály, plynové senzory, hybridní senzory, p-n heterojunkce, heterostrukтуры, uhlíkové nanotrubičky, grafen, nanokompozity.

**Abstract**

This bachelor thesis deals with the description of materials for printed electronics with a focus on sensor materials. Particular attention is paid to materials based on carbon heterostructures used in the field of chemical sensors for sensing toxic or otherwise harmful gases and substances. The work is divided into three parts. The first part contains an introduction to printed electronics, production methods and materials used. The second part describes various sensing principles and basic sensor materials. The third part is devoted to sensor materials based on carbon heterostructures, specifically heterostructures formed by a combination of carbon materials (CNT, graphene, GO, rGO) and metal oxides (MOX). In the end, the findings are summarized and the state of research is evaluated.

**Key words**

Printed electronics, materials, gas sensors, hybrid sensors, p-n heterojunction, heterostructures, carbon nanotubes, graphene, nanocomposites.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

.....  
podpis

V Plzni dne 18.6.2020

Martin Joza

# Obsah

<b>OBSAH</b> .....	<b>7</b>
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>8</b>
<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>1 TIŠTĚNÁ ELEKTRONIKA</b> .....	<b>10</b>
1.1 CHARAKTERIZACE.....	11
1.2 ZPŮSOBY VÝROBY.....	12
1.2.1 <i>Sítotisk</i> .....	13
1.2.2 <i>Ink Jet</i> .....	14
1.2.3 <i>Aerosol Jet printing</i> .....	15
1.3 MATERIÁLY TIŠTĚNÉ ELEKTRONIKY.....	17
1.3.1 <i>Organické materiály</i> .....	18
1.3.2 <i>Anorganické materiály</i> .....	22
<b>2 TIŠTĚNÉ CHEMICKÉ SENZORY</b> .....	<b>24</b>
2.1 DRUHY CHEMICKÝCH SENZORŮ.....	24
2.2 MATERIÁLY CHEMICKÝCH SENZORŮ.....	26
2.3 UHLÍKOVÉ MATERIÁLY V SENZORICE.....	27
2.3.1 <i>Uhlíkové nanotrubičky</i> .....	27
2.3.2 <i>Grafen a formy grafenu</i> .....	30
<b>3 UHLÍKOVÉ HETEROSTRUKTURY V SENZORICE</b> .....	<b>32</b>
3.1 PRINCIP SNÍMÁNÍ A VLIV HETEROJUNKCÍ.....	33
3.2 HETEROSTRUKTURY TVOŘENÉ GRAFENEM, GO, RGO S MOX.....	35
3.2.1 <i>Heterostruktury tvořené s SnO<sub>2</sub></i> .....	36
3.2.2 <i>Heterostruktury tvořené s ZnO</i> .....	37
3.2.3 <i>Heterostruktury tvořené s WO<sub>3</sub></i> .....	37
3.3 HETEROSTRUKTURY TVOŘENÉ CNT S MOX.....	39
3.3.1 <i>Heterostruktury tvořené s SnO<sub>2</sub></i> .....	40
3.3.2 <i>Heterostruktury tvořené s ZnO</i> .....	41
3.3.3 <i>Heterostruktury tvořené s WO<sub>3</sub></i> .....	41
<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>43</b>
<b>SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ</b> .....	<b>45</b>

## Seznam symbolů a zkratk

$a_1, a_2$ .....	Bázové vektory ve dvoudimenzionální hexagonální mřížce
AJP .....	Aerosol Jet printing
$C$ .....	Chirální vektor
CIJ .....	Kontinuální uvolňování kapek „Continuous inkjet“
CNT .....	Uhlíkové nanotrubicice „Carbon Nanotubes“
DoD .....	Pulzní dávkování kapek „Drop on Demand“
$G$ .....	Elektrická vodivost [S]
GO .....	Oxid grafenu
$m$ .....	Celočíselná proměnná
MWCNT.....	Vícestěnné uhlíkové nanotrubicice „Multi-Walled Carbon Nanotubes“
$n$ .....	Celočíselná proměnná
pH.....	Vodíkový exponent vyjadřující kyselost látek
ppb.....	Miliardtina z celku „Parts per billion“
ppm.....	Milíontina z celku „Parts per million“
rGO.....	Redukovaný oxid grafenu
SWCNT.....	Jednostěnné uhlíkové nanotrubicice „Single-Wall Carbon Nanotubes“
USD.....	Americký dolar



## Úvod

Tištěná elektronika se stala významnou součástí trhu s elektronikou. Její uplatnění spočívá především v levné a rychlé výrobě, ve výrobě spotřební elektroniky, flexibilních nositelných zařízení nebo velkoplošných zařízení. Avšak nemůže být očekáván srovnatelný výkon s konvenční mikroelektronikou. Rozvoj tištěné elektroniky je zapříčiněn vývojem technologií a především vývojem materiálů.

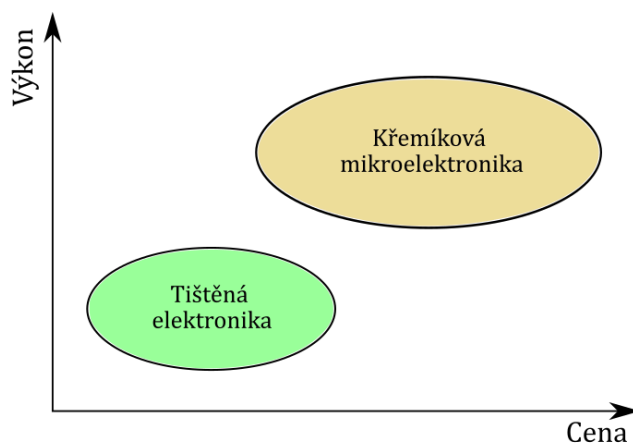
Senzory plynů mohou sloužit k detekci toxických, výbušných či jinak škodlivých látek. Hlavním využitím snímání plynů je ochrana bezpečnosti a lidského zdraví, ale slouží také například pro kontrolu a sledování různých stavů nejen v průmyslových oblastech. Principy detekce plynů těmito senzory jsou různé: elektrochemické, chemorezistivní, kapacitní atd. Konstrukce nejrozšířenějšího typu senzoru, chemorezistivního, je jednoduchá a bez problému lze tento typ senzoru realizovat i pomocí tisku, a tak využít výhod, které tisk přináší.

Materiály tvořící citlivé vrstvy těchto senzorů jsou především oxidy kovů ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), polymery (PANI, PPY) a uhlíkové materiály (CNT, grafen, oxid grafenu). Všechny tyto typy materiálů disponují sensorovými vlastnostmi, a umožňují tak detekování plynů, avšak také trpí nedostatky. Sledovanými parametry senzorů jsou citlivost, selektivita, doba odezvy a zotavení, provozní teplota nebo také stabilita vůči prostředí. Například senzory, jejichž citlivou vrstvu tvoří oxidy kovů, mají příliš vysokou provozní teplotu (stovky stupňů celsia), a senzory založené na polymerních vrstvách trpí špatnou stabilitou. Pro odstranění nedostatků a zlepšení snímacích vlastností se využívá hybridizačních forem. Tedy využití více materiálů v hybridní/kompozitní citlivé vrstvě, což díky synergickému efektu použitých materiálů vede ke zlepšení snímacího výkonu senzoru. Jednou z těchto forem je vytvoření heterojunkcí. Heterojunkce vznikají na rozhraní například mezi CNT a nanočásticemi oxidů kovů při jejich spojení, a tvoří tak heterostrukturu.

U těchto uhlíkových heterostruktur, tedy uhlíkových materiálů kombinovaných s nanočásticemi oxidy kovů, lze pozorovat výborné snímací vlastnosti. Ve všech nalezených výzkumných pracích vedlo spojení těchto materiálů a vytvoření heterostruktury ke zlepšení odezvy a snížení provozní teploty ve srovnání s holými protějšky. Právě těmito heterostrukturám je v práci věnována pozornost.

# 1 Tištěná elektronika

Tištěná elektronika označuje odvětví elektrotechniky, ve kterém elektronické součástky nejsou vyráběny konvenčními metodami, ale tiskovými technologiemi. Výrobní technologie tištěné elektroniky jsou téměř shodné s technologiemi současného grafického tisku, existují ale i další technologie, které byly přímo vyvinuty pro realizaci tištěné elektroniky. U technologií vycházejících z grafických tiskových technologií je hlavní rozdíl v použitých materiálech. Tyto materiály a jejich funkčnost se s postupem času rychle vyvíjí a posouvá vpřed. Tímto vývojem se rozvíjí i odvětví tištěné elektroniky. Trh s tištěnou elektronikou se v roce 2024 odhaduje na více jak 19,8 miliard USD. Je tedy očividné, že tento trh zažívá exponenciální růst [1-3]. V tištěné elektronice se využívají tzv. funkční inkousty, jedná se o inkousty na bázi anorganických a organických materiálů. Tyto inkousty mohou mít různé vlastnosti, existují inkousty s charakterem vodiče, polovodiče, izolantu a také inkousty pro sensorové vrstvy. Tloušťka nanášených vrstev se pohybuje v nanometrech [4]. Dnes je tímto postupem možné vytvořit celou řadu elektronických součástek a zařízení, mezi ně patří například rezistory, kondenzátory, tranzistory, baterie, fotovoltaické články, elektroluminiscenční struktury, senzory, antény, displeje i paměti. Funkční materiál, kterým jsou realizovány motivy a struktury, lze tisknout na širokou škálu substrátů, což přináší nové možnosti použití a integrace elektroniky. Realizace elektroniky na nové typy substrátů umožňuje vytvářet například pružnou a průhlednou elektroniku, lze také tisknout na textilie nebo i na lidskou kůži. Realizace podobné tištěné elektroniky rozšiřuje oblast využití i v oblasti zdravotnictví. Tištěná elektronika přináší mnoho výhod, avšak není konkurentem konvenční elektroniky. Tištěná elektronika má specifickou oblast využití a nemůže nahradit precizní elektroniku, její přesně kalibrované parametry, rychlé spínací časy, vysoké frekvenční oblasti, vysokou integrovatelnost a další [1,2,4,5].



Obr. 1 Pozice tištěné a konvenční mikroelektroniky na trhu [6].

## 1.1 Charakterizace

Tištěná elektronika poskytuje mnoho výhod a také nové možnosti. Umožňuje elektroniku využívat v oblastech, které by byly konvenční elektronikou založenou na deskách plošných spojů nedostupné, nebo dostupné obtížně. Hlavní výhodou je možnost realizovat motivy a komponenty na prakticky libovolný substrát a povrch. Motivry a komponenty se na substrátech vytváří nanesením vrstev funkčních materiálů, lze použít celá řada materiálů různých vlastností, dle použitých materiálů se pak mění i vlastnosti koncových výrobků [1,7]. Z oblasti pevných substrátů lze realizovat tištěnou elektroniku například na keramiku a sklo. Dále je možné realizovat tištěné motivy na textil, elastomery nebo plastové folie a papír, tyto substráty vynikají svou flexibilitou jak v oblasti roztažitelnosti/smrštitelnosti, tak v oblasti ohebnosti [8]. Jedním z perspektivních typů substrátů jsou polymery. Polymery mohou disponovat řadou užitečných vlastností, hojně využívanými jsou například polykarbonáty (PC), polyethylentereftalát (PET), polyethylnaftalát (PEN) [5]. Za další přední výhodu lze označit rychlost výroby, při které vzniká výrazně méně materiálního a chemického odpadu. Přenos tisku na současné grafické tiskové technologie umožňuje snadný soutisk více vrstev elektrického obvodu/motivu, jedná se například o tisk dvou vodivých vrstev na sebe oddělených natištěnou izolační vrstvou [4,8]. Největší výzvou je samozřejmě příprava tiskových materiálů, které jsou vhodné pro samotnou elektroniku a zároveň i pro tiskové technologie [1]. Výzkumníci a výrobci tiskových materiálů tento problém řeší mísením různých látek, které zajišťují správné mechanické vlastnosti pro tisk a zároveň požadovanou funkčnost. Výsledný tiskový materiál následně má jak požadované elektrické vlastnosti, tak mechanické i tiskové vlastnosti [8]. Výsledkem celého tiskového procesu tištěné elektroniky je nový typ elektroniky, která může být tenká, lehká, ohebná, flexibilní, průhledná, nízkonákladová, vhodná pro velké plochy i jako jednorázové produkty. Také je možné realizovat tuto elektroniku jako více „ekologickou“ a to především využitím biorozložitelných substrátů a využitím tiskových materiálů bez prvků a sloučenin zatěžující životní prostředí [1,2,7].

Tištěná elektronika	Konvenční elektronika
dlouhé spínací časy	krátké spínací časy
velké plochy	vysoký stupeň integrace
flexibilní substráty	rigidní substráty
jednoduchá výroba	sofistikovaná výroba
nízké výrobní náklady	vysoké výrobní náklady

Tab. 1 Srovnání tištěné a konvenční elektroniky [7].

## 1.2 Způsoby výroby

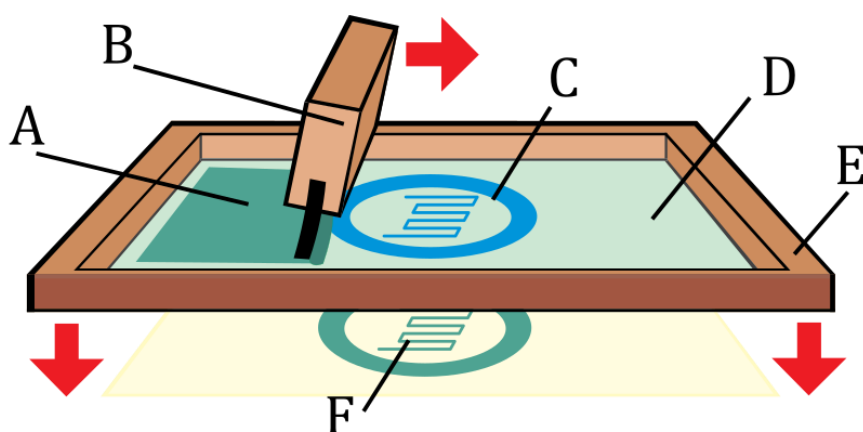
Jak již bylo zmíněno výše, k výrobě tištěné elektroniky lze využít standardní tiskové technologie využívané v průmyslovém grafickém tisku, které jsou případně dle potřeby jen mírně modifikované. Zjednodušené procesní kroky, snížení plýtvání materiálu, jednoduché techniky vytváření vzorů, možnost jednoduše nanášet jednotlivé funkční vrstvy na sebe a na substrát za nízkých teplot činí z tisku velmi atraktivní způsob výroby elektroniky [4,9]. Na rozdíl od grafického tisku se však vyžaduje vysoká přesnost, rovnoměrnost a především spojitost nanesených vrstev, neboť se od těchto parametrů odvíjí elektrické vlastnosti daného výrobku [7]. Neexistuje jedna ideální technika pro výrobu tištěné elektroniky, vždy záleží na konkrétní aplikaci, tiskovém materiálu a substrátu. Na základě všech parametrů a požadavků lze zvolit vhodná technologie [10].

Tiskové technologie lze rozdělit do dvou hlavních skupin, kontaktní a bezkontaktní. Při kontaktním tisku dochází pod kontrolovaným tlakem k fyzickému styku vzorových struktur s tiskovým materiálem a substrátu, vzor je na substrát natisknut. V bezkontaktním tisku je tiskový materiál ve formě roztoku, který je nanášen nejčastěji pomocí „trysky“, a vzor nanášených vrstev je určen pohybem trysky nebo substrátu. Pro velkonákladový tisk se využívá metody Roll-to-roll, tou lze tisknout ve velkých plochách, substráty jsou namotány na rolích, a tak se produktivita výroby mnohonásobně zvyšuje. Mezi techniky kontaktního tisku patří například hlubotisk, flexotisk nebo ofset, bezkontaktní technikou je například InkJet nebo Aerosol Jet Print (AJP) [4,7,9]. V následující části budou představeny tři běžně užívané tiskové techniky.

Do způsobů výroby tištěné elektroniky lze zahrnout i depoziční technologie, které k vytvoření funkčních vrstev využívají materiály také ve formě roztoků – inkoustů [7]. Tyto technologie jsou označovány jako „coating techniques“ neboli potahovací techniky [11]. Od tiskových technologií se liší tím, jakým způsobem se inkoust na substrát nanáší. V případě potahovacích technik je inkoust nanášen například litím, sprejováním, natíráním, máčením – inkoust je na substrát potahován. Na rozdíl od tisku jsou tyto techniky neselektivní, tedy jsou vhodné především pro potahování celých povrchů, například citlivých vrstev senzorů, a složitější struktury/motivy není možné realizovat. Mezi potahovací techniky mimo jiné patří spin-coating, dip-coating, drop-casting a spray-coating [12]. Například spin-coating, tedy odstředivé nanášení, využívá k potahu substrátu odstředivé síly. Inkoust je nanesen na rotující substrát a odstředivou silou rozptýlen po povrchu, přebytečný materiál je odstředěn [13].

### 1.2.1 Síťotisk

Sítotisk není v elektroprůmyslu vůbec nový, již dlouhou dobu se využívá pro tisk vodivostních cest na deskách plošných spojů, proto je tato technika velmi rozšířená a osvojená mnohými firmami. Jedná se o nejoblíbenější metodu tisku a to z několika praktických důvodů. Kromě toho, jak již bylo zmíněno, že je v elektroprůmyslu zažitá, je ve srovnání s jinými tiskovými metodami všestrannější, dostupnější a zpracování je jednoduché [14]. Tento způsob umožňuje tisknout na celou škálu různých i neplanárních povrchů, avšak nedokáže tisknout na 3D povrchy a v porovnání s ostatními metodami tisku dosahuje relativně velkých tloušťek nanesených vrstev [2,7]. Proces výroby sítotiskem se skládá z několika opakovatelných kroků, které lze snadno optimalizovat pro požadovaný výsledek [4,9].



Obr. 2 Síťotisk - (A) tiskový materiál, (B) třerka, (C) maska s motivem, (D) síťovina, (E) síťotiskový rám (převzato a upraveno z [15]).

Proces sítotisku je založen na protlačování tiskového materiálu průchodnými místy obrazové šablony na substrát. Základními částmi jsou: tiskový stůl, rám s vypnutou síťovinou, na které se nachází maska s negativním motivem, a třerka. Uspořádání jednotlivých částí je vyobrazeno na obrázku Obr. 2. Na tiskový stůl je v prvním kroku upevněn substrát, na který je následně přiložen rám se síťovinou. Poté je tiskový materiál ve formě pasty pomocí třerky a tlaku protlačován skrz síť na substrát. Velikost nanesené vrstvy závisí na parametrech použitého síta, případně masky [2,7]. Tato metoda je spíše vhodná pro menší produkci nebo optimalizování postupů a materiálů pro dosažení požadovaných výsledků. Vedle této konvenční metody sítotisku existuje i metoda rotačního sítotisku, která je určena především pro vysokorychlostní sériovou výrobu. Využívá válce obsahujícího uvnitř pevně umístěnou třerku vzhledem k substrátu, tisknouce místa tvoří otvory ve válci, kterými třerka protlačuje

zevnitř tisknutý materiál na substrát. Při tisku dochází zároveň k otáčení válce a posunu substrátu [7]. Rotační sítotisk je oproti konvenčnímu sice mnohem „výkonnější“, avšak rotační zařízení je mnohem dražší a také náročnější na údržbu – například čištění [4,9].

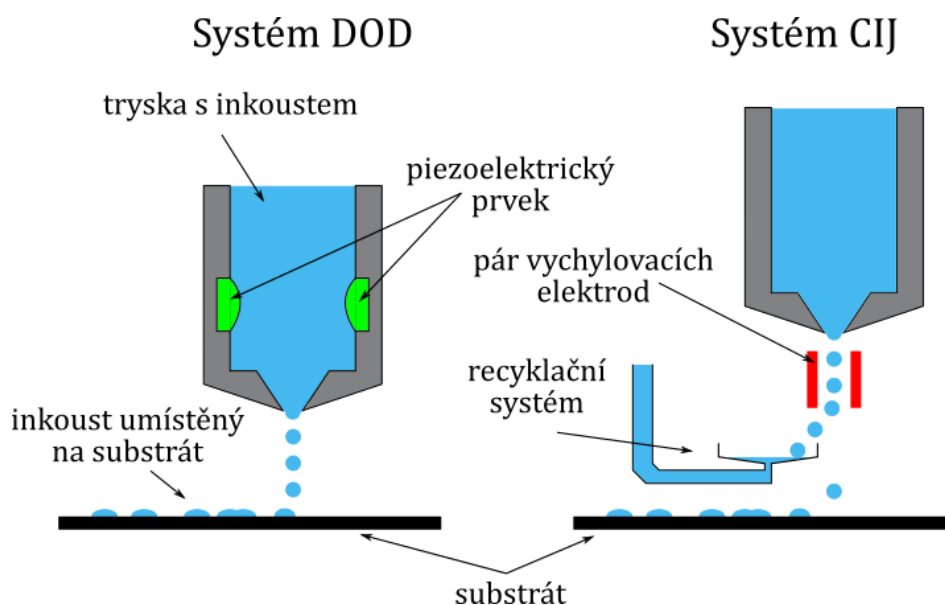
Kvalita tisku je ovlivněna parametry samotného procesu i použitých materiálů. U procesu výroby ovlivňuje výslednou kvalitu například rychlost tisku, síla přitlaku těrky a její tvrdost nebo úhel mezi tištěným motivem a sítím [7]. U použitých materiálů je potřeba sledovat hlavně viskozitu tiskového materiálu – pasty. Pro sítotiskové technologie je vhodná vyšší viskozita, aby tiskový materiál neprotékal samovolně sítím. Dalším sledovaným parametrem je povrchové napětí pasty i substrátu. Je totiž důležité, aby si realizovaný motiv zachovával požadovaný tvar i po sejmutí síta [4,9].

### 1.2.2 Ink Jet

Ink Jet neboli také inkoustový tisk je všestranný a jednou z rychle se rozvíjejících forem digitálního tisku. Tato tisková technologie je bezkontaktní metodou a její hlavní výhodou je, že není potřeba žádného fyzického motivu se vzorem. Vzor je v digitální podobě nahrán, nebo přenesen přímo do tiskárny, tímto je ulehčen celý proces výroby. Je velmi snadné tisknout nové vzory bez nutnosti jakkoliv rekonfigurovat tiskový stroj, tím dochází k úspoře nákladů i materiálů. Tato tisková technologie je ale náročnější na vlastnosti použitého tiskového materiálu – inkoustu, který musí mít výrazně nižší viskozitu nežli například u sítotisku [2,9,16,17]. Inkoust je v tomto případě roztok obsahující částice či nanočástice funkčního materiálu, rozpouštědlo/a a další aditiva pro dosažení správných vlastností. Inkoust je vypouštěn přes tryskové hlavy, které mají rozměry desítek mikrometrů [4], ve formě kapek o objemu 1 až 10 pl [8] přímo na substrát a synchronizovaným pohybem trysek nebo substrátu je dosahováno požadovaného tvaru. Výhodou je i možnost multitryskových tiskových hlav, které umožňují tisk více typů materiálů naráz [9].

Jsou dva různé způsoby nanášení tiskového materiálu, liší se způsobem uvolňování kapek inkoustu. Prvním způsobem je pulzní dávkování kapek, tzv. na vyžádání (DoD – Drop on demand), a druhý je kontinuální uvolňování (CIJ – continuous inkjet). Dávkování kapiček u systému DoD je řízeno piezoelektricky anebo termálně. Piezoelektrický prvek a termální zařízení jsou nainstalovány v inkoustové trysce a pomocí elektrického signálu je řízeno uvolňování kapiček inkoustu dle potřeby. V případě dávkování založeném na piezoelektrickém efektu je na piezoelektrický prvek přiveden elektrický signál, pod kterým prvek změní tvar a tlakem dále vytlačuje inkoust z trysky (viz Obr. 3). V případě termálního

řešení dávkování je termální zařízení spouštěno elektrickým signálem, termální zařízení způsobuje rychlé odpařování inkoustu, to vytváří bublinky, což má za následek zvýšení tlaku a následné vytlačení inkoustu z trysky. U kontinuálního uvolňování (CIJ) se využívá náboje kapiček inkoustu, kapičky inkoustu jsou pod stálým tlakem vytlačovány ven z trysky a pomocí elektrostatických deflekčních desek vychýleny na požadované místo na substrátu. Jelikož tímto způsobem je uvolňován inkoust nepřetržitě, musí se v případě, kdy je tisk nežádoucí, vychýlit směřování kapiček do přípravku pro recyklaci nepoužitého inkoustu, aby nedocházelo k plýtvání, jak je vyobrazeno na obrázku Obr. 3 [2,4,7,9,17].

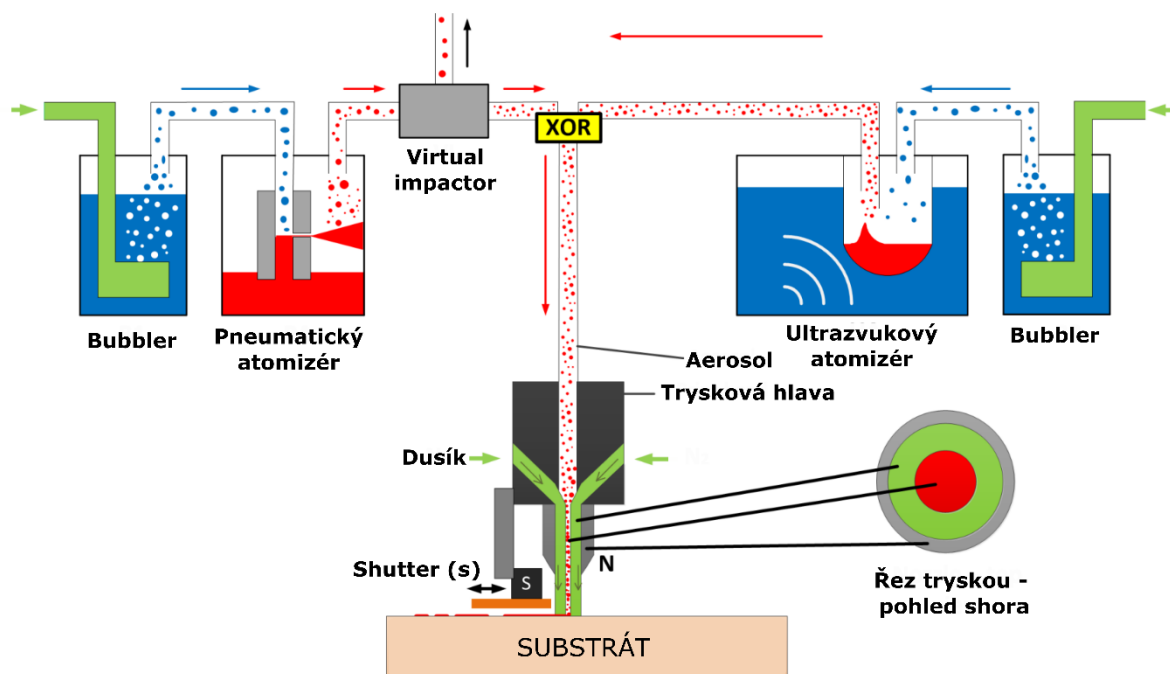


Obr. 3 Ink Jet - Systémy uvolňování DOD a CIJ [7].

### 1.2.3 Aerosol Jet printing

Aerosol Jet printing (AJP) je další digitální bezkontaktní tiskovou technologií pro nanášení funkčních vrstev [7]. Jedná se o precizní technologii podporující návrhové systémy CAD sloužící především pro maloobjemovou výrobu či rapid prototyping. Technologie AJP umožňuje tisk motivů na různé substráty s velmi vysokým rozlišením, s minimální šířkou motivu 8  $\mu\text{m}$  a minimální tloušťkou vrstvy 100 nm, a je tak ideální technikou pro realizaci jemných vodivých motivů [4,18-20]. Tento způsob nanášení umožňuje tisk materiálů i na nerovnoměrně hrubé substráty i 3D povrchy. Tisk na takto nerovné substráty je umožněn relativně velkou vzdáleností tryskové hlavy od substrátu, ta může být ve vzdálenosti od 2 mm až do 5 mm, aniž by byl proud aerosolu rozptýlen. Jedním z využití je například tisk antén na pouzdra mobilních telefonů, čímž se šetří prostor i materiál [19]. Přestože se jedná o digitální

bezkontaktní technologii, ve které je inkoust umístován na substrát pomocí tryskové hlavy, stejně jako u Ink-Jet technologie, princip fungování je odlišný. AJP využívá inkoustu převedeného do formy aerosolu, který je pomocí aerodynamického proudu nosného plynu soustředěn na přesně definované místo na substrátu [18].



Obr. 4 Schéma systému AJP (převzato a upraveno z [20]).

Hlavní části tvořící AJP zařízení, vyobrazené na Obr. 4, jsou: bubbler, pneumatický atomizér a virtual impactor, ultrazvukový atomizér, tryska a shutter [18]. Bubbler není nutně nezbytnou součástí systému, avšak užívá se pro zlepšení atomizace inkoustu v následném atomizéru. Bubbler je nádoba s rozpouštědlem, ve které je inkoust probubláván pomocí dusíku [20]. Z takto připraveného inkoustu je následně vytvořen aerosol obsahující kapičky inkoustu o velikosti 1 až 5  $\mu\text{m}$  pomocí pneumatického nebo ultrazvukového atomizéru. Oba způsoby tvorby aerosolu mají své využití a odlišné parametry [4]. Pneumatický atomizér vytváří aerosol pomocí stlačeného vzduchu/plynu, který se přivádí do uzavřené komory s inkoustem. Inkoust je takto pod tlakem stříkán proti stěně nádoby, čímž vznikají malé kapičky, které společně s plynem tvoří aerosol. Za pneumatickým atomizérem je umístěn ještě virtual impactor sloužící jako filtr. Ten odstraňuje velké kapky inkoustu a odtahuje přebytečný plyn, pomáhá tvořit hustší a homogennější aerosol. Pneumatický atomizér je vhodný pro široký rozsah viskozit od 1 až do 1000 mPa·s a vyžaduje minimálně 15 ml inkoustu. Obvykle se využívá k realizaci širších či tlustších funkčních vrstev. U druhého



způsobu, ultrazvukového, vznikají kapičky inkoustu tvořící aerosol působením tlakových vln ultrazvuku. Tento způsob je vhodný pouze pro inkousty o viskozitě od 1 do 5 mPa·s, avšak minimální množství inkoustu je násobně nižší, vyžaduje pouze 1 ml. Ultrazvukový atomizér je využíván pro realizaci úzkých či tenkých funkčních motivů [4,20].

Vytvořený aerosol je umisťován na substrát pomocí tryskové hlavy, ve které je zaostřován prstencovým proudem dusíku do velmi tenkého paprsku. Proudem zaostřovacího plynu lze jednoduše řídit šířku nanášených vrstev, zároveň tento plyn chrání trysku před usazováním materiálu – ucpáváním. Zaostřovací plyn obklopuje proud aerosolu již uvnitř tryskové hlavy, a tudíž nedochází ke kontaktu s vnitřní stěnou trysky (viz Obr. 4) [19,20]. Poslední hlavní částí je shutter, tzv. stavítko, ten je umístěn poblíž trysky a slouží k bezprostřednímu přerušení tisku zakrytím aerosolového paprsku. Toho je využíváno při tištění nespojitých motivů nebo měnění pozice trysky. Součástí zařízení je i laser, umístěn v blízkosti tiskové hlavy. Laser slouží k vytvrzování nanesených vrstev a může pracovat v kontinuálním režimu [18].

### 1.3 Materiály tištěné elektroniky

Tištěná elektronika jde ruku v ruce s vývojem materiálů. Právě vývoj materiálů zapříčinil, že tisk umožňuje výrobu elektroniky jednodušším, nákladově efektivnějším a rychlejším způsobem. Také přináší nové možnosti využití a zároveň je šetrnější k životnímu prostředí, kvůli méně náročným výrobním procesům a minimalizaci materiálového odpadu. Materiály používané v tištěné elektronice se dají rozdělit do dvou hlavních skupin podle jejich funkce, a to na substráty a tiskové materiály [17].

#### Substrát

Substrát je podklad, na který se nanáší vrstvy funkčního materiálu. Jsou to především polymery a papír, které propůjčují výrobkům výhodné vlastnosti, jako je například flexibilita a nízká váha [17]. Flexibilní polymerní substráty jsou základem pro levnou vysokorychlostní výrobu ve velkých plochách pomocí tiskových technologií a Roll-to-roll systémů. Aby splňovali požadovanou funkci substrátu, musí být nejen flexibilní, ale zároveň musí mít i dobré vlastnosti, co se týče rozměrové stability, nízké teplotní roztažnosti, odolnosti vůči rozpouštědlům či dobré bariérové vlastnosti proti vlhkosti a plynům [9].

## Tiskový materiál

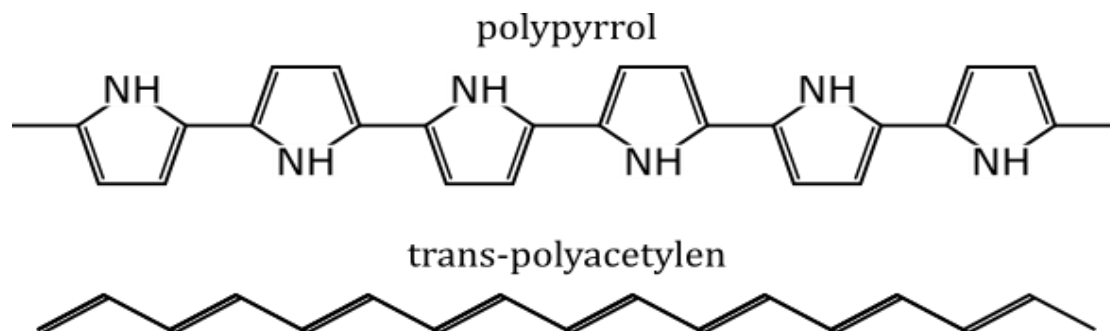
Tiskový materiál je materiál, který se pomocí tiskových technologií ve vrstvách nanáší na substrát a tvoří funkční část zařízení. Lze tisknout vrstvy vodivé, polovodivé nebo izolační, případně i vrstvy jiných vlastností, jako je například chemická nebo optická reaktivnost. Většina tiskových materiálů je ve formě past či roztoků neboli inkoustů se specifickými vlastnostmi, které umožňují tisk na různé substráty [9]. Tiskové materiály obsahují více různých složek, které můžeme rozdělit na funkční materiál, rozpouštědla a aditiva, dále mohou obsahovat pojiva a zahušňovadla, vyžaduje-li to tisková technika. Správná disperze částic/nanočástic funkčního materiálu v roztoku je nezbytná, aby nedocházelo ke shlukování nebo usazování částic. Důležité parametry, které jsou u tiskového materiálu sledovány, jsou například viskozita, povrchové napětí nebo úhel smáčení [8,9,17]. Byla vyvinuta široká škála funkčních materiálů, které se využívají v tištěné elektronice, jimiž jsou například vodivé polymery, uhlíkový prášek, uhlíkové nanotrubičky, grafen a oxid grafenu, kovové nanočástice, kovové nanodrátky, kovové komplexy a jejich soli [17].

Jelikož se v tištěné elektronice využívá jak organických, tak anorganických materiálů, lze utvořit dvě velké skupiny a to tištěnou organickou elektroniku a tištěnou hybridní elektroniku, která kombinuje organické i anorganické materiály. Organické materiály jsou vhodné pro použití v tištěné elektronice, neboť jsou jednodušší na zpracování do inkoustové formy oproti anorganickým materiálům a nevyžadují ošetření vysokými teplotami po nanesení. Na druhé straně vynikající elektrické vlastnosti anorganických materiálů a odolnost vůči okolním vlivům prostředí nejsou opomenutelné, a proto se využívá obou materiálů dle požadavků výrobku. Anorganické materiály se nejčastěji v tiskových materiálech vyskytují ve formě velmi malých částic či dokonce nanočástic [21].

### 1.3.1 Organické materiály

Organické materiály jsou sloučeniny obsahující ve své struktuře vazby uhlíku a již dlouhou dobu se využívají jako materiály izolační [6,21]. Dlouhý vývoj organických materiálů, který se v posledních desetiletích v podstatě nezastavil, a rozvoj průmyslu přinesl nové možnosti, jak tyto materiály využívat. Díky molekulárnímu inženýrství a syntetizování lze vytvářet organické materiály s elektrickými vlastnostmi, jako je elektrická vodivost nebo luminiscence [6]. V elektrotechnice se využívají dva typy organických materiálů, jsou to organické polymery a malé molekuly. Polovodivé malé molekuly jsou obtížnější na zpracování do formy roztoku a následného tisku, kvůli jejich nízké rozpustnosti, proto

bude dále věnována pozornost hlavně polymerům [21]. Polymery byly dlouho považovány za nevodivý materiál, jelikož jejich dlouhé organické řetězce zapříčiňovaly vysoký odpor. To bylo změněno objevením možnosti zvýšit vodivost polyacetylenového filmu pomocí dopování v roce 1977 a v roce 1978 syntézou konjugovaného vodivého polypyrrolu (PPY) [6,22].



Obr. 5 Struktura konjugovaných polymerů - polypyrrol a trans-polyacetylen.

Organické materiály nabízí mnohem širší spektrum sloučenin a molekulárních struktur, než je tomu u anorganických materiálů. Možnosti nových organických sloučenin a molekul jsou v podstatě neomezené a záleží jen na tom, zda se podaří najít ty správné elektrické vlastnosti pro dané použití a vlastnosti vhodné pro tisk. Tyto materiály mohou být zpracovány různými metodami, které jsou v porovnání s metodami zpracování u anorganických materiálů technologicky a energeticky méně náročné. V tištěné elektronice jde především o zpracování organických polymerů do formy roztoku pro následný tisk, což je díky dobré rozpustnosti poměrně snadné [6,23]. Další nesporná výhoda pro využití v tištěné elektronice je kompatibilita s pružnými substráty, které jsou také často tvořeny polymery, díky vynikající ohebnosti a nízkým teplotám slinování. Oproti tomu na rozdíl od anorganických materiálů polymery nemají redoxní centrum, a tak jsou jejich katalytické vlastnosti slabé, i vodivost za anorganickými materiály zaostává [22]. Jedním z hlavních negativ je nestabilita organických materiálů vůči okolním podmínkám prostředí, jako je například vlhkost. Nízká odolnost vůči vlivům prostředí zhoršuje postupem času elektrické vlastnosti a omezuje trvanlivost výrobku [21].

Organické polymery v elektrotechnice lze jednoduše rozdělit do základních skupin: izolující polymery, polovodičové polymery a vodivé polymery. Vodivé polymery lze dále rozdělit na základě toho, čím bylo docíleno jejich zlepšené vodivosti, která je srovnatelná

s kovy. Jsou to vodivé dopované polymery s konjugovanou vazbou (s vlastní vodivostí), které se připravují hlavně chemickou syntézou nebo elektrochemickými metodami. Druhým typem jsou vodivé kompozitní materiály, to jsou polymery obsahující nanočástice vodivých anorganických materiálů. Polovodičové polymery představují nedopované polymery s konjugovanými vazbami a izolující polymery tvoří polymery bez konjugované vazby [6,23].

### **Konjugované polymery**

Konjugované polymery jsou polymery obsahující ve svých hlavních řetězcích střídající se jednoduché a dvojné vazby mezi atomy uhlíku. Tři ze čtyř valenčních elektronů uhlíku v nich tvoří silné  $\sigma$  vazby, přičemž jsou pevně umístěny ve vzniklé  $sp^2$  hybridizaci (energetické sjednocení atomových orbitalů). Zbývající elektron atomu uhlíku zůstává v p-orbitalu, tyto p-orbitaly zbylých elektronů se vzájemně překrývají mezi sousedícími atomy a tvoří mezi sebou slabší  $\pi$  vazby. Systém těchto překrývajících se p-orbitalů umožňuje  $\pi$  elektronům se pohybovat a zapříčiňuje vodivost konjugovaných polymerů [24]. Ukázalo se, že čím je řetězec konjugovaného polymeru delší, tím je lepší i jeho elektrická vodivost, protože obsahuje více  $\pi$  elektronů a zároveň vyžaduje menší aktivační energii. Avšak pro použití jako vodivého materiálu je tato vodivost stále nedostatečná, vodivost konjugovaného polymeru se pohybuje okolo 1 S/cm, proto se využívá dopování těchto polymerů [6]. Těmito konjugovanými polymery, které mají vodivost srovnatelnou s polovodiči, jsou například polypyrrol (PPY) nebo polyanilin (PANI) [23].

### **Dopované konjugované polymery**

Jednou z metod pro dosažení vodivosti srovnatelné s kovy je dopování konjugovaných polymerů. Tyto vodivé polymery jsou pak nazývány jako vnitřně vodivé nebo také s vlastní vodivostí. Dopování je již dobře známo z prostředí anorganických materiálů, kde se vodivost polovodičů upravuje buď přidáním akceptorů pro vytvoření typu P, tedy materiálu s převahou pozitivního náboje, nebo donorů pro vytvoření typu N, tedy materiálu s převahou negativního náboje. Na rozdíl od anorganických materiálů může být koncentrace dopování u organických polymerů mnohonásobně vyšší, se zvyšující se koncentrací se zvyšuje vodivost a může vést až téměř na úroveň vodivosti kovů, lze dosáhnout vodivosti až kolem  $10^4$  S/cm [6]. Dopování se u vnitřně vodivých polymerů provádí odstraněním elektronu z valenčního pásu (p-dopování) nebo naopak přidáním elektronu do pásu vodivostního (n-dopování). Toho se dosahuje oxidací (p-doping) nebo redukcí (n-doping)  $\pi$  vazeb oxidačním nebo redukčním činidlem. Další metodou je elektrochemické dopování, kde se využívá katodické redukce (p) nebo anodické oxidace (n). Poslední hlavní metodou je foto-indukované dopování, při kterém

je polymer vystaven záření s vysokou energií [24]. V praxi se především osvědčilo p-dopování, kvůli lepším výsledkům a lepší stabilitě ve vnějším prostředí [9,25]. Polymery s vnitřní vodivostí jsou například dopované polypyrrol a trans-polyacetylen, nebo také oblíbený dopovaný poly (3,4-ethyldioxythiofen) polystyrenulfonát (PEDOT:PSS), který má nižší vodivost oproti dvou zmíněným, a to 300 S/cm [9,23].

### **Kompozitní materiály**

Druhou metodou je smíchání anorganických vodivých částic s polymery a vytvoření kompozitního materiálu. Pro zajištění vodivosti se běžně využívá plniv, jako jsou částice zlata, stříbra, mědi, uhlíkový prášek, grafit a jiné. Hojně využívané jsou také nanomateriály, jako jsou nanočástice kovů, grafen nebo uhlíkové nanotrubičky. Právě uhlíkové nanotrubičky jsou velmi atraktivními pro tištěnou flexibilní elektroniku díky skvělým mechanickým vlastnostem [6]. Kompozitní materiál je vytvářen disperzí vodivých částic v polymeru, správná disperze u nanočástic je velmi důležitá, aby nedocházelo k aglomeraci (shlukování do větších celků), která negativně ovlivňuje vlastnosti tiskového materiálu [9,23]. Samotné polymery v tomto případě vodivé nejsou a slouží jako matrice, vodivost je zajišťována částicemi plniv a je závislá na jejich perkolačním prahu [6,9]. Perkolační práh určuje kritický obsah funkčních částic, při kterém vzniká řetězec, kde jsou částice v přímém kontaktu, a daný materiál se začíná chovat jako vodič [26]. Jedny z mnoha běžně používaných polymerů v tomto typu kompozitu jsou například polyetylen, polypropylen nebo polystyren [6].

#### **1.3.1.1 Organické materiály v senzorce**

Organické polymerní materiály mohou disponovat jak optickými, elektrickými, tepelnými, mechanickými, chemickými, tak biologickými vlastnostmi, díky kterým jsou vhodné k snímání okolních veličin, a výrazně tak podporují oblast sensoriky v elektrotechnice. Konjugované polymery se využívají jako sensorové snímací vrstvy, kvůli citlivosti jejich chemických a fyzikálních vlastností na vnější prostředí, jako jsou například teplota, vlhkost, plyny, pH atd. Při vystavení těmto analytům dochází uvnitř polymerů k mnoha změnám. Dochází k solvataci polymerního řetězce, změnám páteřního uzpůsobení, k přitahování protiiontů dopování nebo přenosu elektronů. Tyto změny mají vliv na pohyblivost elektronů nebo tvar polymeru (die swell), na základě čehož mohou být převedeny na elektrický nebo mechanický signál. Konjugované polymery jako sensorové vrstvy vykazují poměrně vysokou citlivost a krátkou dobu odezvy na změny v prostředí. Také umožňují vytvářet nové materiály se specifickými chemickými a fyzikálními vlastnostmi pomocí

různých substituentů, které jsou vhodné pro snímání daných analytů. Senzory tvořené polymery můžeme rozdělit na základě toho, jaká vlastnost polymeru je využita ke snímání: senzory elektrické vodivosti, elektrochemického potenciálu, absorbující světlo nebo fluorescenční senzory. Nejvyužívanější polymery s vysokou citlivostí, které mohou být použity k detekci a snímání široké škály analytů, jsou především polyanilin (PANI), polypyrrol (PPY) a poly (3,4-ethylendioxythiofen) (PEDOT). Jako fotoluminiscenční materiály ve fluorescenčních senzorech se využívají například polyfenyl vinyl (PPV), polyparafenyl (PPP), PF a polyfenylen acetylen (PPE) [6,27].

Nevyužívá se jen čistě vodivých polymerů, ale také vodivých polymerů v kombinaci s jinými sensorovými materiály, těmi mohou být uhlíkové materiály, kovy, oxidy kovů, sulfidy kovů a další. Kombinací těchto materiálů se dosahuje vyššího snímacího výkonu synergickým efektem mezi materiály [6,27].

### 1.3.2 Anorganické materiály

Anorganické materiály jednoznačně převládají v elektronice a dominují oblasti mikroelektroniky v čele s křemíkem. Anorganické materiály jsou díky vynikajícím elektrickým vlastnostem a stabilitě vůči okolnímu prostředí nepostradatelnou součástí elektroniky, jak ji známe. Proto není udivující tendence využívat tyto materiály i v tištěné elektronice. I přestože jsou dlouho studované, máme široké znalosti o těchto materiálech a vznikla řada technologií, kterými je dokážeme zpracovávat, nejsou pro tisk ideální i přes své dobré elektrické vlastnosti. Anorganické materiály jsou ve srovnání s organickými materiály mnohem hůře zpracovatelné do tisknutelné formy, kvůli špatné rozpustnosti a problémům se správnou disperzí částic. Také vyžadují vysokoteplotní ošetření po nanesení vrstvy, aby bylo dosaženo spojení nebo posílení spojů mezi částicemi. Příliš vysoké teploty některých procesů zabraňují použití vybraných substrátových materiálů, jako jsou plasty nebo papíry, které jsou pro tištěnou elektroniku typické [6].

Základním typem anorganického tiskového materiálu jsou pasty obsahující částice kovu, které zajišťují vodivost, a nějakou matici (například pryskyřici nebo polymer) [2,8]. Navzdory celkem dlouhé historii těchto vodivých past je jejich vodivost malá a neumožňuje tisk tenkých vrstev. Pokrok ve výrobě nanočástic odstraňuje tyto nevýhody a výrazně posunul vpřed inkousty na bázi anorganických materiálů, především se jedná o nanočástice zlata, stříbra a mědi [2,6,17]. Nanočástice jsou smíchány s rozpouštědly (například voda, alkohol) a látkami proti agregaci. Protože nemusí být přítomna matrice, dochází oproti klasickým pastám

po sintrování, které probíhá za nižších teplot, k lepšímu spojení nanočástic, a tak lepší vodivosti, zároveň je možno tisknout tenčí vrstvy [6]. Tyto inkousty nemusí být pouze na bázi částic kovů, mohou být založeny i na jiných materiálech. Hojně využívanými jsou například struktury uhlíku, jako je grafen nebo uhlíkové nanotrubičky [2]. Tyto uhlíkové materiály jsou intenzivně studovány a mají v elektronice velký potenciál, neboť je lze využít jako vodiče i polovodiče a disponují skvělými mechanickými i elektrickými vlastnostmi [6]. Dále se k výrobě anorganických inkoustů používají kromě mikro- a nano- částic kovů a struktur uhlíku například oxidy kovů, které dokáží tvořit na základě dopování vodivé a polovodivé transparentní vrstvy, soli kovů nebo jejich další sloučeniny, například chalkogenidy [17,28]. Zjednodušeně se dá říci, že jakékoliv anorganické materiály stálé za vlivů okolního prostředí lze zpracovat do formy inkoustu, tisknout a následně „aktivovat“ vhodným například teplem ošetřením [6].

Příprava anorganického inkoustu se dá rozdělit na dva způsoby. Prvním je inkoust, ve kterém jsou dispergovány hotové částice/nanočástice funkčního materiálu, a druhým je „bezčásticový“ inkoust, který je tvořen roztokem sloučeniny, tzv. prekurzorem [28]. U inkoustu obsahujícího částice funkčního materiálu se musí dbát na vhodnou velikost a tvar použitých částic, na správnou disperzi těchto částic v rozpouštědle, použité rozpouštědlo a povrchově aktivní látky. Povrchově aktivní látky jsou obzvláště důležité v nanočásticových inkoustech, kde zabráňují agregaci nanočástic [6,17]. Stabilizace nanočástic, aby nedocházelo k jejich shlukování, je prováděna elektrostatickou nebo stericou metodou [8]. Inkousty přímo neobsahující částice funkčního materiálu („bezčásticové“) jsou významně závislé na chemii daného prekurzoru. Prekurzor je sloučenina, která je po následném chemickém nebo elektrochemickém zpracování rozložena na odpovídající kov. Oproti nanočásticovému inkoustu je zde kov v iontové formě, a tak nedochází k agregačním problémům, a i tepelné ošetření může probíhat za nižších teplot [6,17].

## 2 Tištěné chemické senzory

Senzory lze obecně rozdělit na dvě skupiny, a to senzory fyzikální a senzory chemické. Záleží na typu snímané veličiny, první skupina snímá fyzikální parametry prostředí, jako je tlak, ohyb, teplota nebo světlo, druhá skupina snímá chemické, těmi jsou například páry a plyny [29]. Snímání plynů a jejich koncentrací je zásadní pro sledování kvality okolního ovzduší jak v průmyslových, tak veřejných prostorech, uvnitř i venku. Plyny jsou sledovány z mnoha důvodů, především kvůli bezpečnosti a zdraví, ale také třeba kvůli pohodlí a ochraně životního prostředí [11,30]. Znečištěné ovzduší může mít negativní vliv na zdraví člověka, nejčastěji se projevuje onemocněním dýchací nebo oběhové soustavy a mohou mít i karcinogenní účinky [31]. Kvalita ovzduší je proto sledována a řízena mnoha nařízeními a směrnicemi států, ale i mezinárodními společenstvími. Mezi nejčastěji sledované plyny patří CO, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a další uhlovodíky [11,30].

### 2.1 Druhy chemických senzorů

Chemické senzory využívají ke snímání různých detekčních principů, a tedy se liší i svou konstrukcí. Mezi nejčastěji využívané patří senzory elektrochemické, chemorezistivní (vodivostní), kapacitní, mechanické (rezonanční, piezoelektrické) a optické.[11]

#### **Elektrochemické**

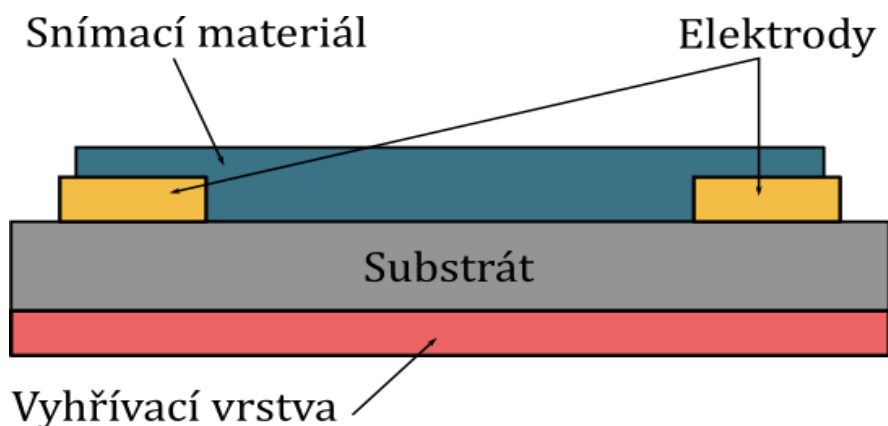
Elektrochemický senzor se skládá ze dvou až tří elektrod a elektrolytu, který může být tekutý nebo pevný, v případě tištěných senzorů je pevný. Princip detekce spočívá v oxidaci nebo redukci analytu na pracovní elektrodě, druhá elektroda je referenční a případná třetí slouží jako pomocná. Reakce na pracovní elektrodě způsobuje změnu potenciálu pracovní elektrody vůči referenční, což má za následek změnu protékajícího proudu. V závislosti na typu měření se tyto senzory ještě dělí na amperometrické a potenciometrické [32].

#### **Chemorezistivní**

Chemorezistivní nebo také vodivostní senzory jsou založené na principu změny impedance citlivé vrstvy, která se mění v závislosti na absorpci, adsorpci nebo chemisorpci analytu. Skládají se ze substrátu, páru elektrod a citlivé vrstvy, případně vyhřívací vrstvy [32]. Uspořádání jednotlivých vrstev chemorezistivního senzoru je ilustrováno na obrázku Obr. 6. V tomto typu senzoru se užívají pro detekci nejčastěji polovodivé oxidy kovů a je jedním z nejrozšířenějších typů. Oblíbenost těchto senzorů plyne z vynikajících snímacích vlastností



a dalších výhod, jako nízkých nákladů, jednoduchého systému měření a snadné výroby, je také vhodný pro výrobu tiskem [33].



Obr. 6 Uspořádání chemorezistivního senzoru [13].

### Mechanické

Mechanické senzory využívají závislost mechanické rezonanční frekvence pružného prvku na deformaci způsobené vnějšími vlivy. Jedním typem jsou křemenné mikrováhy, kde se změna frekvence mění v závislosti na hmotnosti absorbovaného plynu v citlivé vrstvě. Dalším typem je senzor založený na povrchové akustické vlně (SAW). Akustická vlna se šíří po povrchu piezoelektrického prvku obsahujícího citlivou vrstvu, citlivá vrstva způsobuje změnu frekvence vlny. Analyt zapříčiní změnu vysílaného signálu, a ta je poté detekována přijímačem [29,32].

### Kapacitní

Kapacitní senzory se skládají ze substrátu a plošných elektrod, mezi kterými je dielektrická sensorová vrstva, jejíž parametry se mění při vystavení analytu, a dává tak informace o jeho koncentraci [29].

### Optické

U optických senzorů se využívá změny absorpčního spektra citlivé vrstvy po vystavení cílovému plynu. Pro sledování změn těchto optických vlastností materiálu se používá například absorpční spektroskopie nebo fluorescenční spektroskopie [11].

## 2.2 Materiály chemických senzorů

Do skupiny materiálů, které se hojně využívají jako snímací vrstvy v takovýchto chemických senzorech a především u senzorů chemorezistivních, patří kovy a oxidy kovů, dále různé formy uhlíku, jako jsou CNT, grafen nebo oxid grafenu, a v neposlední řadě také polymery. Snímací vrstvy založené pouze na kovech se obvykle nevytváří, neboť kovy jsou velice stabilní a nevytváří požadovanou interakci svých vlastností s okolním prostředím. Jediným kovem, který se takto využívá, je Palladium (Pd). Palladium se využívá k detekci vodíku. Kovy ve formě nanočástic se především využívají k funkcionalizaci jiného snímacího materiálu, aby zlepšily jeho snímací vlastnosti, jako citlivost, selektivitu nebo dobu odezvy a zotavení. Nejčastěji využívanými kovy jsou v tomto ohledu zlato, stříbro, platina a palladium [11].

### Oxidy kovů

Vedle toho oxidy kovů jsou prvními materiály, které byly pro snímání plynu v 50. letech 20. století použity a jsou nejvíce studovanými a používanými materiály v sensorice [11,34]. Elektrické vlastnosti polovodivých oxidů kovů se při vystavení cílovým plynům mění, to je způsobeno chemisorbcí molekul plynu, které reagují s dříve adsorbovaným kyslíkem na povrchu oxidu. Tyto reakce poté mění vodivost polovodiče v závislosti na typu polovodiče a typu chemisorbovaných molekul, ty buď uvolňují elektrony, nebo elektrony přijímají. Oxidů kovů, které se využívají ke snímání plynů, je velké množství. Jedny z nejvíce využívaných jsou  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  nebo  $\text{WO}_3$ . Nevýhoda oxidů kovů je v jejich vysoké provozní teplotě, která se pohybuje ve stovkách stupňů. Vysoká teplota je důležitá pro adsorpci kyslíku a vytvoření  $\text{O}_2^-$ ,  $2\text{O}^-$  a  $2\text{O}^{2-}$  druhů, které poté reagují s cílovými plyny [35,36]. Z tohoto důvodu nejsou příliš vhodné pro senzory připravované tiskem, kde se často využívá polymerních nebo papírových substrátů, které nepodporují takovéto teploty. Navzdory tomu se však objevují i tyto aplikace. Snížený snímací výkon, který je způsoben nižší provozní teplotou, je možno kompenzovat zvýšením pórovitosti oxidové vrstvy, nebo použitím specifických nanostruktur oxidu, jako nanorod, nanoribb a nanoflower. Tím je dosaženo zvýšení kontaktní plochy mezi citlivým materiálem a analytem, což má za následek zlepšení snímacího výkonu [11].

### Polymery

S objevením vnitřně vodivých polymerů se začalo uvažovat o jejich využití i v oblasti sensoriky. Polymery mají vysoký potenciál jako snímací vrstvy ve flexibilních tištěných senzorech díky svým dobrým snímacím vlastnostem při pokojové teplotě, snadné syntéze,

modifikaci a kompatibilitě s pružnými substráty. Vodivost vnitřně vodivých polymerů je dána výší dopingu a je také ovlivňována okolním prostředím. Výše dopingu může být změněna při reakci s cílovým plynem, jehož molekuly jsou absorbovány na povrchu snímací vrstvy [6,11].

## Uhlíkové materiály

2D struktura grafenu je základem pro další uhlíkové materiály, umožňuje velkou kontaktní plochu se snímaným plynem a zároveň je náchylná ke změně vodivosti absorpcí molekul snímaného plynu. Absorpce molekul plynu mění koncentraci nosičů v grafenu, čímž mění i jeho vodivost, v závislosti na plynu působí buď jako donory, nebo akceptory [37]. Snímací vlastnosti uhlíkových materiálů budou podrobněji popsány v následující části.

## 2.3 Uhlíkové materiály v senzorce

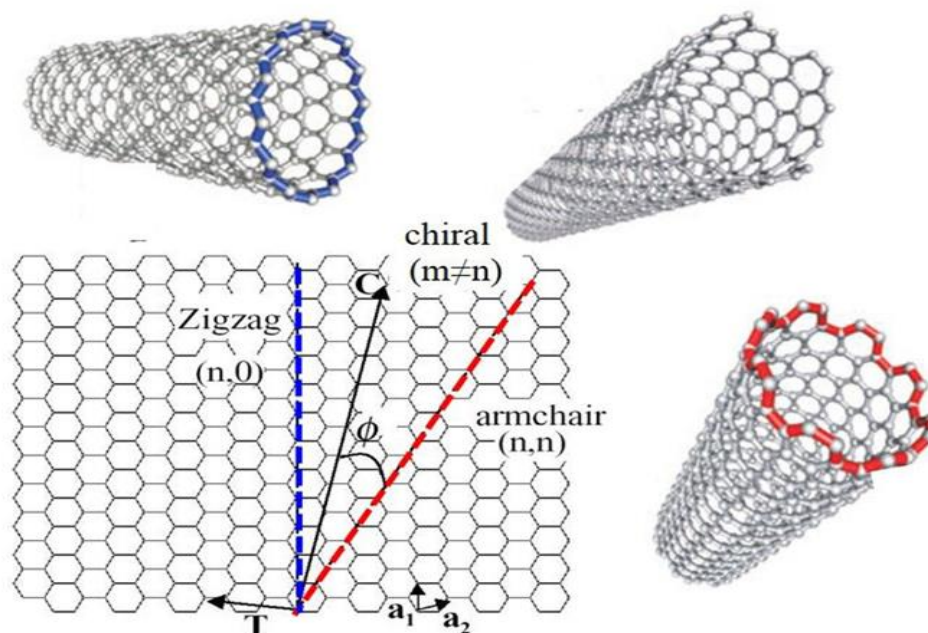
### 2.3.1 Uhlíkové nanotrubičky

Uhlíkové nanotrubičky (CNT) jsou duté válce vytvořené svinutím grafenového listu s průměry v jednotkách nanometrů [38]. Nanotrubičky tvořené z jedné vrstvy plátu grafenu jsou jednotěnné uhlíkové nanotrubičky (SWCNT), existují i vícevěnné uhlíkové nanotrubičky s označením MWCNT, to jsou CNT skládající se ze dvou či více válcovaných vrstev grafenu. Jelikož jsou CNT tvořeny grafenem, dědí většinu vynikajících vlastností a zároveň přináší i vlastnosti nové díky válcovité formě. CNT vynikají svými skvělými elektrickými, mechanickými a tepelnými vlastnostmi [28]. Kvůli jednorozměrnosti elektrické struktury se elektronický přenos u SWCNT i MWCNT vyskytuje bez rozptylu v dlouhých délkách, to umožňuje vést vysoké proudy s minimálním zahříváním. U SWNT lze dosáhnout proudové hustoty až  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> [38].

V závislosti na chirálním vektoru jsou CNT buď kovové, nebo polovodičové. Chirální vektor je vektor definující CNT, spojuje dva krystalograficky ekvivalentní body v grafenové rovině a vyjadřuje tak směr listu grafenu, ve kterém byl svinut do tvaru trubičky. Chirální vektor je zapsán vzorcem:

$$C = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

,kde  $a_1$  a  $a_2$  jsou bázové vektory mřížky grafenu [38,39].



Obr. 7 Struktura uhlíkových nanotrubic v závislosti na chiralitě (převzato a upraveno z [40]).

Chiralita nanotrubic vyplývá z indexů  $n$  a  $m$ , jestliže je  $n$  nebo  $m$  rovno 0, jedná se o takzvané „zigzag“ nanotrubicce, jestliže platí  $n = m$ , jedná se o nanotrubicce nazývané „armchair“, v ostatních případech jsou nazývány pouze jako chirální (viz Obr. 7). Různá morfologie nanotrubic může způsobovat rozdíly elektrických a mechanických vlastností. Dále se na základě hodnot  $n$  a  $m$  dá určit, zda se jedná o kovové, nebo polovodičové CNT. V případě, kdy  $n = m$ , je nanotrubicce kovová, pokud platí  $|n - m| = 3j$  (kde  $j$  je celé číslo), jedná se o polovodičovou nanotrubicci s velmi malou šířkou zakázaného pásu, v jiných případech jsou nanotrubicce polovodičivé [6,39].

Pro výrobu CNT vznikly různé metody, z nichž jsou nejčastěji používané metody selektivního růstu, jako je obloukový výboj, laserová ablace a chemická depozice par (CVD). Při výrobě obvykle nelze získat pouze čisté CNT, ale vzniká řada nečistot, kterými jsou například zbytky katalyzátoru, amorfni uhlík, směsi nanotrubic různých délek, průměrů a chiralit [6]. Proto je nedílnou součástí i čištění nanotrubic. Čištění nanotrubic může probíhat dvojím způsobem, a to chemickým, nebo mechanickým. Chemicky je odstraňování nečistot dosahováno selektivní oxidací, založené na rozdílné rychlosti oxidace nečistoty a CNT. Mechanická filtrace je založena na rozdílných fyzikálních vlastnostech nečistoty a CNT, jako je váha, velikost a další. Oproti chemické metodě je šetrnější k nanotrubicím, avšak je méně efektivní a komplikovaná. CNT mohou být také funkcionalizovány pro změnu nebo vylepšení

některých vlastností. Provádí se zavedením jiné molekuly do struktury CNT, které se pojí buď kovalentní nebo nekovalentní vazbou, nebo obalením či vyplněním polymerem [39].

### 2.3.1.1 CNT v senzorice

Vzhledem k všestrannosti a jedinečným elektrickým a mechanickým vlastnostem uhlíkových nanotrubic jsou zajímavým materiálem i pro oblast tištěné flexibilní sensoriky. CNT přináší nové možnosti v oblasti snímání a je možné dosáhnout relativně krátké reakční doby i vysoké citlivosti. Různé vnější vlivy, jako je vystavení chemickým látkám, mechanické namáhání nebo vliv magnetického pole, způsobují měřitelné změny v pásmové mezeře nebo odporu. Tyto změny způsobené vnějšími vlivy následně ovlivňují vodivost CNT, a umožňují tak jejich využití v senzorice. CNT vykazují dobré výsledky jako senzory plynů, chemické senzory i biosenzory [38] a to i při pokojové teplotě [41].

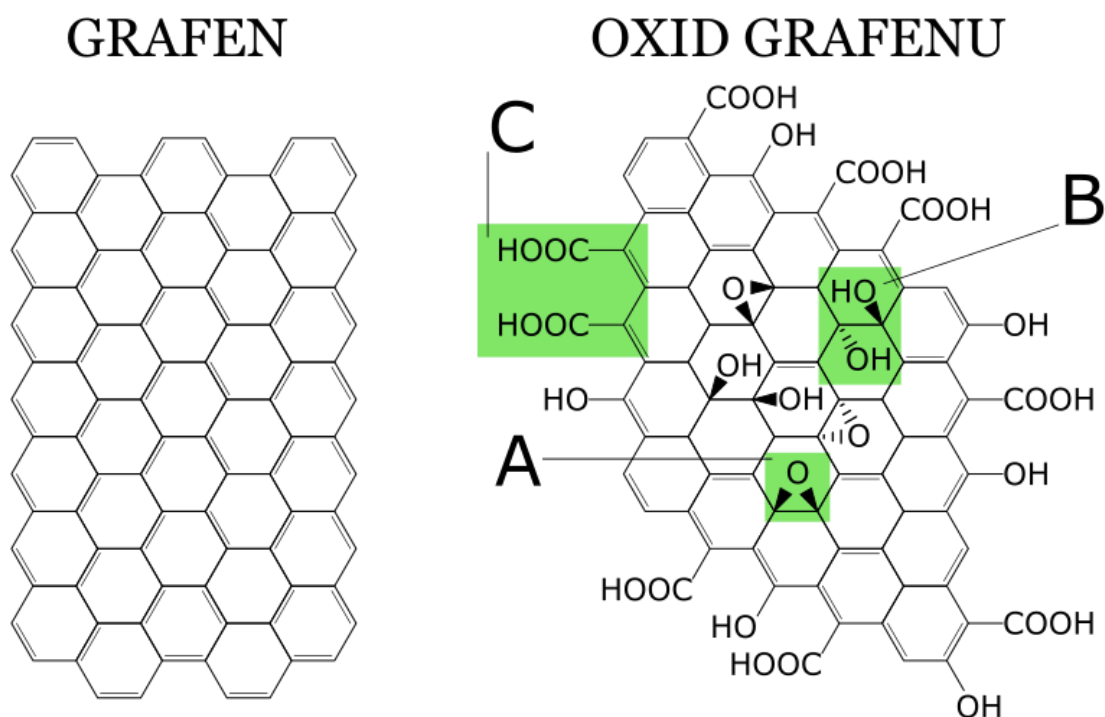
Vysoký poměr povrchu ku objemu nanotrubic výrazně zvyšuje kontaktní oblast citlivého povrchu s analytem a mechanické vlastnosti poskytují sensorům odolnost. CNT jsou také kompatibilní s mnoha druhy substrátu včetně flexibilních [42]. Reakce mezi CNT a cílovým plynem je zapříčiněna pomocí Van der Waalsových vazeb nebo interakcí donor-akceptor při adsorpci molekul plynu na povrchu CNT. Polovodivé CNT se chovají jako polovodiče typu p, jejichž vodivost se mění v závislosti na tom, zda jsou molekuly snímaného plynu dárci, nebo příjemci elektronu [11]. Vystavení CNT „donorovému plynu“  $\text{NH}_3$  má za následek zánik díry, posun valenčního pásu dále od Fermiho hladiny, a tudíž snížení vodivosti. V případě vystavení „akceptorovému plynu“, kterými jsou například  $\text{NO}_2$  nebo  $\text{O}_2$ , dochází k posunu valenčního pásu opačným směrem, k Fermiho hladině, zvyšuje se počet kladných nosičů a vodivost CNT stoupá [43].

Adsorpce molekul plynů na povrchu uhlíkových nanotrubic bývá obvykle zkoumána pomocí teorie funkcionálu hustoty (DFT – density functional theory), především se věnuje pozornost vazebné energii, přenosu náboje a vzdálenosti mezi molekulou daného plynu a nanotrubicí. Na SWNT různých chiralit bylo zjištěno, že mnohé plyny jako  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  a Ar se chovají jako dárci s malým přenosem náboje (0,01 až 0,035 e) a malou vazebnou energií ( $\leq 0,2$  eV), u těchto plynů se dá říci, že dochází k fyzisorpci. Vedle toho plyny  $\text{O}_2$  a  $\text{NO}_2$ , které se ukázaly být akceptory, vykazovali lepší výsledky v tomto ohledu, adsorpční energie byla 0,3–0,5 eV pro  $\text{O}_2$  a 0,4–0,8 eV pro  $\text{NO}_2$ , hodnoty přenosu náboje byly 0,1–0,14 e pro  $\text{O}_2$  a 0,06–0,09 e pro  $\text{NO}_2$ . Také nebyla prokázána jasná závislost adsorpce plynu na chiralitě nebo velikosti nanotrubic [44]. Snímací vlastnosti, jako citlivost a

selektivita, mohou být výrazně vylepšeny pomocí funkcionalizace CNT vhodnými látkami. CNT lze také využít ke zlepšení vlastností elektrických, mechanických, tepelných vlastností jiných materiálů, například polymerů [38].

### 2.3.2 Grafen a formy grafenu

Grafen je 2D materiál tvořen mřížkou o šířce jednoho atomu skládající se z atomů uhlíků spojených  $sp^2$  vazbami, které tvoří hexagonální síť. Disponuje vynikajícími elektrickými i mechanickými vlastnostmi a velkou plochou povrchu [11]. Grafen je nejvodivějším materiálem při pokojové teplotě, jeho vodivost je  $10^6$  S/m, vysoká vodivost je způsobena extrémně vysokou pohyblivostí elektronů, která je  $2 \cdot 10^5$   $\text{cm}^2/\text{V}$ . Krystalická struktura grafenu je nejpevnější známá a propůjčuje mu skvělé mechanické vlastnosti, jako vynikající pevnost v tahu nebo modul pružnosti. Tepelná vodivost grafenu  $5 \cdot 10^3$  W/mK je desetkrát větší v porovnání s mědí. Neposlední vlastnost, která charakterizuje tento materiál, je plocha povrchu. Plocha povrchu grafenu dosahuje  $2630$   $\text{m}^2/\text{g}$ , tento extrémně vysoký poměr povrchu ku objemu je pro snímání velmi užitečný [45].



Obr. 8 Struktura Grafenu a Oxidu grafenu (GO). (A) epoxidová funkční skupina. (B) hydroxylová funkční skupina (C) karboxylová funkční skupina [46].

Grafen je základem pro další odvozené uhlíkové materiály. Oxid grafenu (GO) je tvořen vrstvou grafenu doplněnou funkčními skupinami karboxylů, hydroxylů nebo epoxidů (viz Obr. 8). Struktura GO není jasně daná a vzniklo mnoho modelů. Struktura GO závisí na oxidační technice, oxidačním činidle a době oxidace. Oxid grafenu má sám o sobě velmi nízkou vodivost, která je způsobena  $sp^3$  vazbami mezi atomy uhlíku a kyslíku. Vodivost GO může být zvýšena jeho redukcí, čímž se sníží počet  $sp^3$  vazeb a dosáhne se polovodičové vodivosti. K vytvoření redukované oxidu grafenu (rGO) může být GO chemicky redukován pomocí redukčních činidel, tepelně, elektrochemicky nebo laserovým zářením [11].

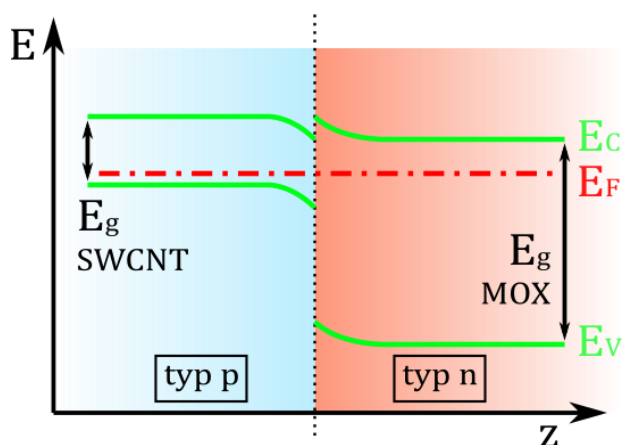
### 2.3.2.1 Grafen, GO a rGO v senzorce

2D struktura grafenu způsobuje, že tok elektronů touto strukturou je velmi citlivý na adsorpci molekul plynu na jeho povrchu. Díky specifickým vlastnostem a citlivosti na absorbované molekuly je skvělým materiálem pro zkoumání v oblasti sensoriky. Adsorbované molekuly mění koncentraci nosičů v místě adsorpce, chovají se jako donory nebo akceptory elektronů, a tím mění vodivost této vrstvy. Deriváty grafenu (GO a rGO) se liší elektrickou vodivostí i funkčními skupinami na povrchu, tyto funkční skupiny hrají důležitou roli v mechanismu snímání plynů. Čistý grafen vykazuje celkem slabé interakce s plyny kvůli absenci defektů na povrchu a silným  $sp^2$  vazbám, což má za následek nízkou adsorpční energii s plyny. Přenos náboje a adsorpční energie mezi plynem a čistým grafenem byla například pro  $NH_3$  0,027 eV a 0,013 eV, pro  $NO_2$  -0,099 eV a 0,067 eV. Vedle toho oxid grafenu, obsahující aktivní povrchové defekty, jako jsou karboxylové, epoxidové a hydroxylové skupiny, reaguje na plyny výrazněji lépe [47]. Funkční skupiny se vážou na molekuly plynu vyšší vazebnou energií a způsobují lepší adsorpci na povrchu GO. Oxid grafenu se v podstatě chová jako polovodič typu p. Při vystavení cílovému plynu se molekuly plynu vážou s funkčními skupinami, čímž dodávají nebo přijímají elektron podle toho, jde-li o akceptorové nebo donorové molekuly, a mění tak vodivost vrstvy [11].

### 3 Uhlíkové heterostruktury v senzorce

Citlivé vrstvy chemorezistivních senzorů, které jsou tvořeny vrstvou jednoho materiálu, často trpí zásadními nedostatky. Objevují se dva hlavní typy problémů, které lze jen obtížně řešit, jsme-li omezeni na použití jednoho materiálu. Jedním je nedostatečná dlouhodobá stabilita a citlivost, to je slabina především organických senzorů založených na polymerní vrstvě. Druhým je vysoká provozní teplota, často vysoko nad 200 °C, to se týká především senzorů založených na citlivých vrstvách z oxidů kovů. Tyto problémy lze vyřešit nebo výrazně omezit využitím možnosti kombinovat více materiálů reagujících na plyn, a vytvářet tak hybridní/kompozitní sensorové vrstvy. Hybridní vrstvy přinášejí celkové zlepšení snímacích vlastností díky synergickému efektu vzniklým spojením materiálů. Existují různé hybridizační formy podle toho, na čem je synergický efekt založen. Tyto hybridizační formy mohou být povrchově závislé, strukturálně závislé nebo závislé na rozhraní. Jednou z těchto forem je vytvoření heterojunkcí, tedy hybridizační forma závislá na rozhraní [48].

*Heterojunkce je definována jako rozhraní mezi dvěma odlišnými polovodiči, ve kterém jsou vyrovnány odlišné Fermiho hladiny a ohýbány energetické hladiny těchto materiálů. Struktura skládající se z více materiálů, mezi nimiž jsou tvořeny tyto heterojunkce, je nazývána heterostrukturou [48].*



Obr. 9 Rozhraní mezi dvěma odlišnými polovodiči – p-n heterojunkce [49].

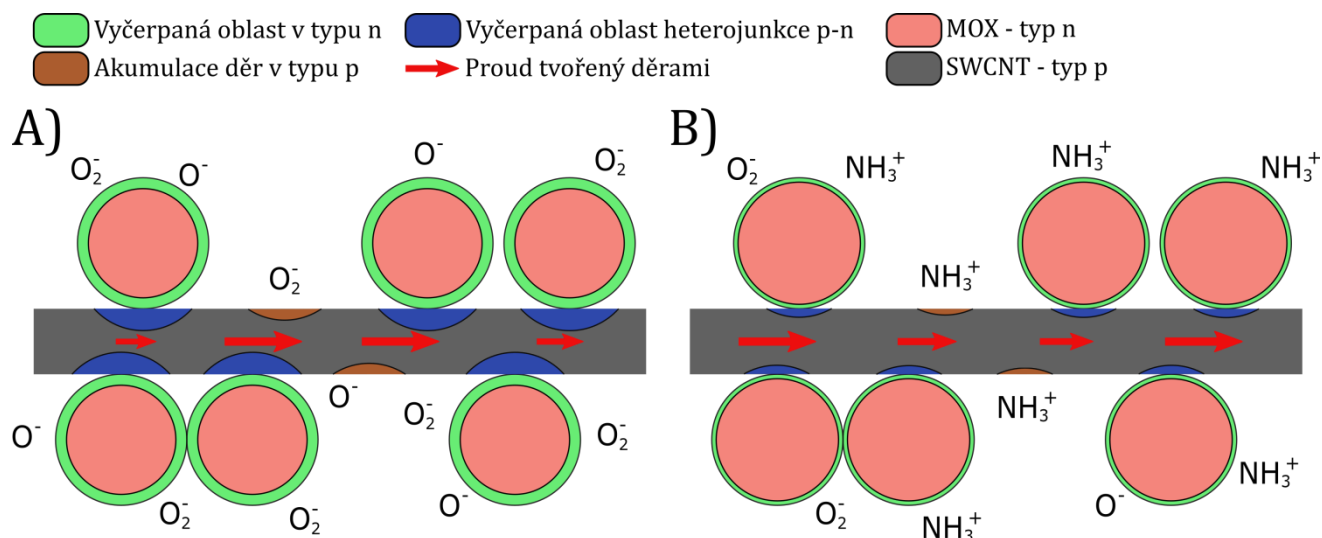
Nejzkoumanější heterostruktury na bázi uhlíku pro detekci plynů jsou tvořeny ve spojení s oxidy kovů (MOX). Oba tyto materiály disponují vhodnými vlastnostmi pro snímání plynů, avšak samostatně nemohou dosáhnout požadavků, které očekáváme od ideálního plynového senzoru. Ideální senzor by měl vykazovat vysokou citlivost a selektivitu za nízké provozní teploty, krátkou reakční dobu i dobu zotavení, být energeticky nenáročný a v neposlední řadě levný a snadný na výrobu. Díky synergickému efektu, plynoucího z heterostruktury těchto materiálů, se tomuto ideálnímu senzoru přibližujeme více, neboť výrazně zlepšuje snímací vlastnosti senzorů.



Při vytváření nanokompozitní/hybridní vrstvy bývá základem jeden materiál, který je doplněný materiálem druhým. V případě uhlíkových heterostruktur může MOX sloužit jako matrice, nebo jako dekorace, od toho se odvíjí velikost nanočástic a poměr použitých materiálů. Doplnění MOX sensorové vrstvy o uhlíkové materiály vede ke snížení provozní teploty, zvýšení citlivosti a selektivity. To je způsobeno zesilovacími účinky p-n heterojunkcí při reakcích s plyny, vzniklými nanokanálkami pro lepší šíření molekul plynu, zvětšením plochy povrchu a zvýšením nosičů náboje [13].

### 3.1 Princip snímání a vliv heterojunkcí

Mnoho oxidů kovů (MOX), jako například  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  a  $\text{TiO}_2$ , jsou polovodiče typu n. Ve spojení s polovodičovými uhlíkovými nanotrubicemi nebo redukováným oxidem grafenu typu p vzniká hybridní materiál, který se může chovat jako polovodič typu n i p. Výsledné chování závisí na poměru množství těchto dvou složek a také provozní teplotě [11,13,50]. Šířka zakázaného pásma u polovodičových SWNT je mnohem menší oproti MOX, jeho šířka se pohybuje od 0.05 eV (pro kovové SWNT) do 0.5 eV (pro polovodičové SWNT), zatímco například u  $\text{SnO}_2$  je šířka zakázaného pásma 3,62 eV. Běžně užívané MOX mají obvykle vysoké provozní teploty, kdežto uhlíkové formy s polovodivostí p vykazují snímací vlastnosti a vysokou vodivost i za pokojových teplot [49,51]. Synergický efekt uhlíkových heterostruktur s MOX je vysvětlován modelem vyčerpaných oblastí na rozhraní p-n heterojunkcí, které vznikají mezi těmito dvěma materiály. Vznik více vyčerpaných oblastí znamená více aktivních míst při interakci s plyny, a tak násobení reakce. První vyčerpané oblasti se tvoří na povrchu MOX (rozhraní kyslík a polovodič typu n) a druhé vyčerpané oblasti jsou právě ve vzniklých p-n heterojunkcích (viz Obr. 10) [13,52].

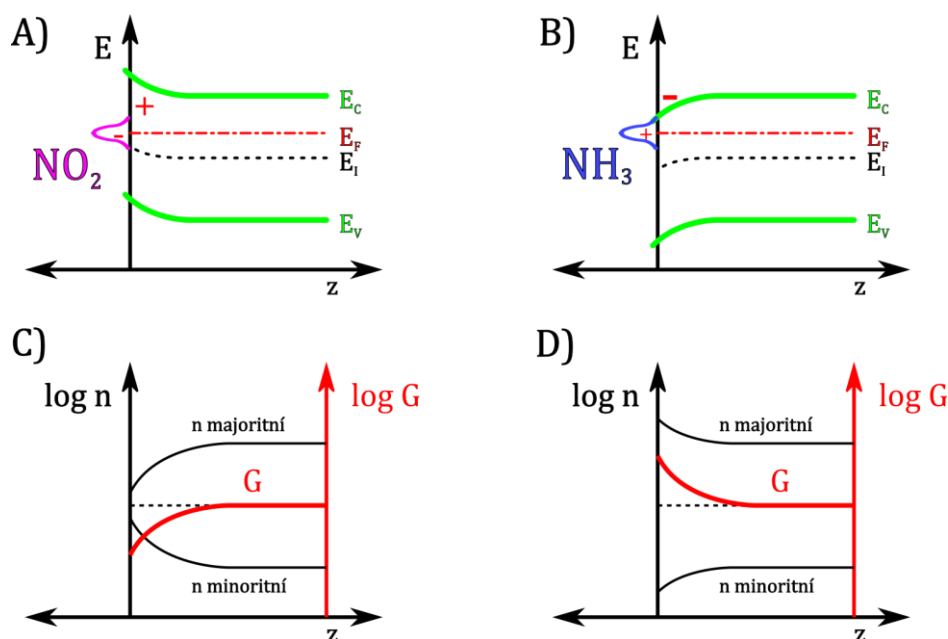


Obr. 10 Zobrazení vyčerpaných a akumulčních oblastí. (A) tvořené adsorbovaným kyslíkem na vzduchu. (B) při vystavení redukčnímu plynu  $NH_3$  [49].

Reakce mezi adsorbovaným plynem a heterostrukturou může být modelována ohýbáním energetických hladin způsobeného prostorovým nábojem na povrchu této struktury. To vede k vyčerpání oblasti, nebo zvýšení počtu nosičů, záleží na typu polovodiče a typu adsorbovaných molekul. V případě vystavení se akceptorové molekule (plyny  $NO_2$ ,  $O_2$ ) dochází u polovodiče typu n k akumulaci záporného povrchového náboje, který způsobuje kladný prostorový náboj (to je dáno podmínkou neutrality náboje  $Q_{ss} = -Q_{sc}$ ), to vede k ohýbání energetických hladin směrem nahoru a vyčerpání oblasti, což má za následek snížení vodivosti (viz Obr. 11). U polovodiče typu p vede ohýbání energetických hladin směrem nahoru akceptorovou molekulou k hromadění děr a zvýšení vodivosti. Oproti tomu adsorpce plynů  $NH_3$  nebo  $H_2O$ , jejichž molekuly se chovají jako donory, vede k akumulaci kladného povrchového náboje, který vyvolává záporný prostorový náboj, tedy jsou energetické hladiny ohýbány směrem dolů. U polovodiče typu n dochází v tomto případě k akumulaci elektronů u povrchu a následkem toho zvýšení vodivosti (viz Obr. 11), u polovodiče typu p vzniká v tomto případě vyčerpaná oblast zánikem děrových nosičů a vodivost se snižuje [49,53].

Na heterostrukturách SWCNT/ITO bylo zjištěno, že v případě příliš vysokých koncentrací plynů a tedy příliš vysokých hustot donorů či akceptorů, dochází k inverzi vodivosti. To je vysvětleno překřížením se Fermiho hladiny  $E_F$  s vnitřní energetickou hladinou  $E_I$  v důsledku přílišného ohnutí hladin, které je způsobeno vysokým počtem donorů či akceptorů. Je-li Fermiho hladina nad vnitřní energetickou hladinou, jedná se o polovodič

typu n, v opačném případě jde o polovodič typu p. Překřížení těchto hladin může u povrchu způsobit změnu majoritních nosičů z děr na elektrony a opačně, a tak inverzi vodivosti [49].



Obr. 11 Ohýbání energetických hladin polovodiče typu n a změna jeho vodivosti. (A) adsorpce akceptorové molekuly - vyčerpání majoritních nosičů. (B) adsorpce donorové molekuly - akumulace majoritních nosičů. (C) snížení vodivosti  $G$  ztrátou majoritních nosičů (D) zvýšení vodivosti  $G$  akumulací majoritních nosičů [49].

### 3.2 Heterostrukтуры tvořené Grafenem, GO, rGO s MOX

Bylo publikováno poměrně velké množství prací zkoumající hybridní senzory pro snímání plynů založených na grafenu, oxidu grafenu a redukovaném oxidu grafenu v kombinaci s oxidy kovů [53]. Čistý grafen se v plynových senzorech využívá jen zřídka kvůli absenci funkčních skupin a zakázaného pásma (není polovodičem). Navázání funkčních skupin do struktury grafenu, a vytvoření tak oxidu nebo redukovaného oxidu grafenu, je důležité pro vyladění šířky zakázaného pásma a poskytnutí aktivních míst pro molekuly cílového plynu [54]. Mezi zkoumané oxidy v těchto heterostrukturách patří například  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebo  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [53]. Neboť morfologie materiálu a jeho povrch hraje velmi významnou roli při snímání plynů a ovlivňuje výsledné vlastnosti, jsou zkoumány a tvořeny různé druhy částic těchto oxidů. Na základě tvaru a velikosti můžeme oxidy kovů rozdělit na bezrozměrné (0D), jednorozměrné (1D), dvourozměrné (2D) a trojrozměrné (3D). Bezrozměrnými jsou nanočástice nebo kvantové tečky, jednorozměrné jsou nanorods, nanotrubičky nebo

nanovlákná, mezi dvourozměrné patří například nanolisty a trojrozměrné struktury zahrnují nanoflower a nanosféry. Nejčastěji využívanou a nejvíce zkoumanou nanostrukturou oxidů oproti ostatním v těchto hybridech jsou nanočástice (0D) a dvourozměrné materiály jako nanorods, ty jsou na druhém místě [55]. Mezi nejčastěji snímané látky těchto senzorů patří plyny  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  [53], ale také mohou být citlivé na těkavé organické látky (VOC), jako methanol, ethanol, formaldehyd nebo aceton [56], anebo glukózu.[53] Vůbec nejčastějším cílovým plynem těchto hybridních senzorů je právě  $\text{NO}_2$  [55].

V reálných aplikacích je třeba brát v potaz to, že snímací výkon těchto senzorů je výrazně ovlivněn vlhkostí prostředí, ve kterém se nachází [51]. Jak se ukázalo například u senzoru plynu  $\text{NH}_3$ , odpor senzoru na vzduchu při zvyšující se vlhkosti (až 90%) rostl, poté při vystavení molekulám  $\text{NH}_3$  již vykazoval násobně nižší citlivost. To bylo vysvětleno adsorpční schopností molekul vody, velké množství adsorbovaných molekul vody zabránilo další adsorpci molekul  $\text{NH}_3$ , což vedlo ke slabé odezvě [57]. Sensory kombinující grafen nebo jeho deriváty s oxidy kovů vykazují vysokou citlivost a selektivitu, oproti polovodičovým senzorům založených na čisté vrstvě MOX fungují i při nízkých teplotách, čímž je výrazně snížena spotřeba energie a umožňuje aplikace v nebezpečných prostředích [53].

### 3.2.1 Heterostruktury tvořené s $\text{SnO}_2$

Oxid cíničitý je jedním z nejvýznamnějších anorganických snímacích materiálů na poli polovodičových plynových senzorů. Má šířku zakázaného pásma 3,62 eV, stejně jako většina oxidů kovů v sensorice je polovodičem typu n a dobře reaguje na různé typy toxických plynů a organických par [51]. Ze všech oxidů je  $\text{SnO}_2$  v uhlíkových heterostrukturách využíván nejčastěji a převážně ve formě nanočástic (0D) [55]. Heterostruktury s  $\text{SnO}_2$  jsou využitelné pro detekci různých plynů, mezi které mimo jiné patří  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , methan nebo aceton.

Při zkoumání vlastností senzoru založeném na rGO listech doplněných nanokrystaly  $\text{SnO}_2$  bylo zjištěno, že původní reakce čistého rGO na cílové plyny při pokojové teplotě byly s doplněním nanokrystalů  $\text{SnO}_2$  zlepšeny pro snímání plynu  $\text{NO}_2$ , ale zeslabeny pro  $\text{NH}_3$ . Odezva hybridního senzoru zůstala podobná jako u čistého rGO, avšak citlivost na  $\text{NO}_2$  se zvýšila z 2,16 na 2,87 a naopak výrazně snížila pro  $\text{NH}_3$  a to z 1,46 na 1,12. Takto se dosáhlo zvýšení odezvy a lepší selektivity [58]. Ukázalo se, že u senzoru, založeném na nanokompozitu  $\text{SnO}_2/\text{rGO}$ , který vykazoval dobré snímací vlastnosti vůči  $\text{NO}_2$ , je odezva závislá na poměru  $\text{SnO}_2$  a rGO. Dále také, že větší obsah  $\text{SnO}_2$  zvyšuje odezvu vůči  $\text{NO}_2$ .

Zakomponování SnO<sub>2</sub> nanočástic do rGO vrstev vede ke zlepšení snímání plynu NO<sub>2</sub> a také ke snížení provozní teploty [51]. Využitím nanočástic dvou rozdílných oxidů kovů v hybridních vrstvách s grafenem, jak bylo ukázáno u senzoru založeném na SnO<sub>2</sub>+CuO a rGO, lze dosáhnout ještě lepších výsledků. U tohoto senzoru se citlivost senzoru vůči NO<sub>2</sub> zvýšila až 15 krát v porovnání se snímací vrstvou SnO<sub>2</sub>/rGO a 8 krát v porovnání s CuO/rGO. Využití binární MOX a grafen struktury má velký potenciál v této oblasti [59].

### 3.2.2 Heterostrukтуры tvořené s ZnO

Oxid zinečnatý je polovodičem typu n s velkou šířkou zakázaného pásma (3,37 eV) a vysokou excitační vazebnou energií (60 meV). Je také široce studován ve snímacích aplikacích díky dobré reakci na redukující a oxidující plyny [51], nanostrukturované částice ZnO dokonce vykazují výrazné reakce na páry amoniaku i při pokojových teplotách [60]. V hybridních vrstvách s grafenem bývá často využíván ve formě jednorozměrných částic, tedy jako nanorods, nanotrubice nebo nanovlákná [55]. Senzory tvořené heterostrukturou grafenu a ZnO mohou sloužit pro detekci například plynů NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO nebo NH<sub>3</sub>.

Senzory založené na vrstvách ZnO/rGO také vykazují dobrou selektivitu vůči plynům jako CO a NH<sub>3</sub>, které jsou donory elektronů [51]. Výroba a testování senzoru pro detekci NH<sub>3</sub>, který byl založen na porézní struktuře ZnO a rGO, potvrdili skvělé snímací vlastnosti vůči plynu NH<sub>3</sub>. Také bylo představeno, že morfologie nanočástic oxidů kovů využívaných pro snímání hraje důležitou roli. Hybridní senzor vykazoval lepší výsledky jak v porovnání se senzory založenými na samostatné porézní struktuře ZnO, tak na samotném rGO [61]. Jiná práce ukázala, že zavedení nanočástic ZnO do rGO matrice může vést i k celkovému zlepšení snímacích vlastností i při detekci „akceptorového“ plynu NO<sub>2</sub>. Takto upravená snímací vrstva vedla ke zvýšené citlivosti a snížení doby odezvy i zotavení [51].

### 3.2.3 Heterostrukтуры tvořené s WO<sub>3</sub>

Oxid wolframový je dalším polovodičem typu n, díky jeho stabilním fyzikální a chemickým vlastnostem a velké šířce zakázaného pásma (2,585 eV) je také považován za vhodný materiál pro senzory plynů.[51] I tento populární sensorový materiál bývá často v jednorozměrné formě (1D) při kombinování s grafenem [55]. Mezi plyny, které jsou detekovatelné touto heterostrukturou, patří například H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S a NH<sub>3</sub>.

Při výrobě senzoru založeném na hybridní vrstvě grafenu a WO<sub>3</sub> bylo dosaženo téměř 2,5 krát vyšší odezvy při detekování NO<sub>2</sub> v porovnání s čistým WO<sub>3</sub>. Bylo potvrzeno, že

zakomponování WO<sub>3</sub> nanorods do grafenu vedlo k výraznému zvýšení snímacího výkonu oproti čistým WO<sub>3</sub> nanorods [51]. Senzor plynu H<sub>2</sub> tvořený kompozitní vrstvou z částečně redukováného oxidu grafenu (PRGO) a WO<sub>3</sub> dopovaného palladiem pro lepší citlivost vůči vodíku vykazoval dobrou citlivost a rychlý čas odezvy i zotavení při pokojové teplotě. Ukazuje, že vícenásobná kombinace materiálů může dále optimalizovat výkon senzoru [62]. Další zajímavý senzor založen na hybridní vrstvě WO<sub>3</sub> a rGO je ultracitlivý senzor H<sub>2</sub>S. Tento senzor vykazoval výbornou citlivost 32,7 a čas odezvy a zotavení byl 340 s a 180 s v koncentraci 500 ppb při pokojové teplotě. Selektivita vůči H<sub>2</sub>S byla velmi vysoká, odezva senzoru na ostatní plyny i při vyšších koncentracích (100 ppm) byla mnohonásobně nižší oproti H<sub>2</sub>S. Při sledování vlivu obsahu rGO na citlivost a dobu regenerace se ukázalo, že je důležité najít správný poměr pro dosažení dobrých výsledků. Při zvyšování obsahu rGO se reakce senzoru na plyn zlepšovala až do určité úrovně obsahu (5 wt%), poté se zhoršovala [63]. V nedávné době byl představen další senzor WO<sub>3</sub>/rGO s obsahem rGO 5 %, avšak pro detekci NH<sub>3</sub>, a s ultrarychlou dobou odezvy i zotavení, pouze 18 s a 24 s. Kromě skvělé rychlosti odezvy vykazoval také 1,5 krát zlepšení citlivosti oproti senzoru založeném na čistém WO<sub>3</sub>. Vzorek s obsahem 5 % rGO vykazoval lepší výsledky než vzorky obsahující 1 % a 10 % rGO. Lze vidět, že pro dosažení maximálního snímacího výkonu, se musí brát ohled na obsah a poměr citlivých materiálů v hybridních vrstvách [64].

Materiál		Cílový plyn	Provozní teplota (°C)	Koncentrace (ppm)	Odezva	Doba odezvy/zotavení (s)	Zdroj	Rok
Forma uhlíku	Oxid kovu							
rGO	SnO <sub>2</sub> nanočástice	NO <sub>2</sub>	PT	5	$(I_{air} - I_{gas})/I_{air} \times 100 = 65,5 \%$	12/17	65	2018
rGO	SnO <sub>2</sub> +CuO nanočástice	NO <sub>2</sub>	PT	50	$(R_{air} - R_{gas})/R_{gas} \times 100 = 250 \%$	90/255	59	2020
rGO	SnO <sub>2</sub> nanokrystaly	NO <sub>2</sub>	PT	100	$I_{gas}/I_{air} = 2,87$	-	58	2012
rGO	ZnO	NH <sub>3</sub>	PT	30	$R_{air}/R_{gas} = 6,46$	50/25	61	2020
rGO	ZnO nanodrátky	NH <sub>3</sub>	PT	50	$(I_{gas} - I_{air})/I_{air} = 56,5$	2/162	60	2018
rGO	ZnO nanorods	NO <sub>2</sub>	PT	1	$(R_{gas} - R_{air})/R_{air} \times 100 = 50 \%$	120/320	66	2017
rGO	WO <sub>3</sub> nanosféry	NH <sub>3</sub>	PT	100	$(R_{gas} - R_{air})/R_{air} = 15,83$	18/24	64	2019
rGO	WO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	PT	0.5	$R_{air}/R_{gas} = 32,7$	340/180	63	2020
rGO	Pd - WO <sub>3</sub> nanovlákná	H <sub>2</sub>	PT	100	$(G_{gas} - G_{air})/G_{air} = 38$	52/155	62	2014

Tab. 2 Tabulka hybridních senzorů založených na vrstvách rGO/MOX.  
\*PT - pokojová teplota

### 3.3 Heterostruktury tvořené CNT s MOX

Bylo zkoumáno široké spektrum hybridních vrstev spojující CNT a oxidy kovů. Mezi oxidy použité v těchto vrstvách patří například  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  nebo  $\text{NiO}$ . Chemické senzory založené na vrstvách CNT/MOX se užívají pro detekci široké škály plynů, jako  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , ale i organických těkavých látek, jako je ethanol, methanol, anebo pro detekci glukózy v biosenzorech [67].

CNT bývají před zakomponováním do citlivých vrstev funkcionalizovány funkčními skupinami, to slouží ke zlepšení snímacích vlastností. Funkcionalizace se provádí chemicky například kyselinami a rozpouštědly, nebo plazmovou funkcionalizací, která méně zatěžuje životní prostředí, nepoužívají se rozpouštědla a je časově méně náročná [68]. Hybridní senzory CNT/MOX i senzory založené na samostatných CNT dokáží snímat při pokojových teplotách, avšak velikost odezvy hybridu je mnohem vyšší. Testované hybridní senzory  $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$  a  $\text{WO}_3/\text{MWCNT}$  pro snímání  $\text{NO}_2$  vykazovaly při nízkých teplotách mnohem lepší výsledky oproti samostatným CNT, z nichž nejlepší výsledky měl právě  $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ . CNT lze použít pro upravení citlivosti vrstev oxidů kovů. Přidání malého množství CNT do sensorových vrstev oxidů kovů může výrazně zlepšit snímací vlastnosti při nízkých provozních teplotách [69]. Ve všech případech vytvoření hybridních vrstev CNT/MOX vedlo ke zlepšení snímacích vlastností pro detekci oxidačních (například  $\text{NO}_2$ ) i redukčních plynů (například  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ) díky synergickému efektu mezi těmito polovodiči [67].

Při zkoumání vlivu vlhkosti se dle očekávání citlivost i doba odezvy senzoru s vyšší vlhkostí snížila. Odezva testovaného senzoru se v relativní vlhkosti 70 % snížila zhruba o 45 % v porovnání s odezvou při relativní vlhkosti 35 %. S rostoucí vlhkostí se snižuje snímací výkon senzoru, to je způsobeno množstvím adsorbovaných molekul vody na povrchu senzoru, které brání adsorpci molekul cílového plynu. To vede k nižší modulaci vyčerpaných oblastí a nižší odezvě senzoru [70].

U senzoru založeného na  $\text{ZnO}/\text{SWNT}$  bylo zkoumáno a prokázáno, že řízením výroby nanočástic, laděním rozměrů a krystalinity lze ovlivnit výsledné snímací vlastnosti. Morfologie nanočástic užitých pro tvorbu heterostruktur citlivých vrstev má významný vliv na snímací výkon senzoru [71]. Také byl testován vliv průměru CNT na snímací výkon hybridních senzorů. U senzoru založeném na  $\text{SWCNT}/\text{SnO}_2$  se ukázalo, že i tento parametr

ovlivňuje odezvu senzoru. Vzorky s průměrem nanotrubic 0,8 nm a 1 nm měly malou odezvu na snímané plyny  $O_3$  a  $NH_3$  v porovnání se středním průměrem 0,9 nm. Střední průměr 0,9 nm vykazoval nejlepší výsledky [72]. Vlivu průměru CNT se věnují i další práce, u senzoru plynu  $NH_3$  založeném na vrstvě MWCNT/ $SnO_2$  byly testovány řádově větší průměry, a to 10 nm a mix 60-100 nm. V tomto případě vykazovaly lepší výsledky CNT s většími průměry oproti 10 nm. Tento výsledek byl vysvětlen tvorbou nanokanálek v citlivé vrstvě těmito „širokými“ CNT, což vedlo k lepší difúzi molekul plynu, a tak k většímu počtu adsorbovaných molekul. Parametrů, které ovlivňují snímací vlastnosti senzorů, je velké množství a patří mezi ně například i tloušťka citlivé vrstvy [73].

### 3.3.1 Heterostruktury tvořené s $SnO_2$

Senzory založené na čistém  $SnO_2$  jsou téměř bez reakce při vystavení cílovým plynům při nízkých provozních teplotách [69], jejich provozní teplota se pohybuje v rozmezí 200 až 500 °C [74]. Senzory na bázi CNT/ $SnO_2$  dosáhly zlepšení snímacích vlastností téměř ve všech ohledech, dosáhly rychlejší odezvy, vyšší citlivosti, nižší provozní teploty a rozšířily škálu detekovatelných plynů [75]. Senzory založené na CNT/ $SnO_2$  byly zkoumány pro detekci mnoha různých plynů, jako je  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$  nebo  $O_3$ , ale také pro detekci organických těkavých látek (VOC), jako ethanolu a dalších [67].

Jedna z prvních zpráv o vývoji plynového senzoru založeném na kombinaci SWCNT a  $SnO_2$  prokázala zvýšenou citlivost hybridního senzoru, avšak s celkem dlouhou dobou odezvy, ta byla v řádu minut [76]. Novější senzor tvořený hybridní vrstvou MWCNT a nanočásticemi  $SnO_2$  již disponoval násobně nižší dobou odezvy i zotavení (pod 1 minutu). Tento senzor byl citlivý vůči ethanolu, methanolu a  $H_2S$ . Vytvořená hybridní vrstva dosáhla při pokojové teplotě i vyšší citlivosti ve srovnání se samostatnými vrstvami MWCNT a  $SnO_2$ . Zavedením nanočástic  $SnO_2$  do sítě MWCNT se citlivost senzoru pro methanol zvýšila 1,8 krát a pro ethanol 2,4 krát [76,77]. V nedávné době byl navrhnout a vytvořen senzor s n-p-n strukturou tvořenou  $SnO_2$  nanodrátky a CNT pro detekci  $NO_2$  při nízké provozní teplotě. Snímací vlastnosti senzoru byly porovnány s nekompozitními vrstvami těchto dvou materiálů a také byl testován rozdíl při použití SWCNT a MWCNT. Výsledky ukázaly, že vytvořená heterostruktura byla mnohem citlivější vůči  $NO_2$  oproti nekompozitním vrstvám. Avšak při testování citlivosti na redukční plyn  $H_2S$  se citlivost příliš nezměnila. Kombinace hybridní vrstvy obsahující MWCNT vykazovala vyšší odezvu než vrstva s SWCNT, odezva MWCNT byla při koncentraci 250 ppb o 35 % vyšší. V práci byla věnována pozornost také provozní



teplotě, ze tří testovaných teplot (100 °C, 150 °C, 250 °C) vykazovala nejlepší výsledky teplota nejnižší. To potvrzuje, že hybridním uhlíkovým vrstvám svědčí především nízké provozní teploty [78].

### 3.3.2 Heterostruktury tvořené s ZnO

Senzory s hybridní vrstvou CNT/ZnO byly testovány pro detekci plynů jako NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> i některých dalších chemikálií, jako je močovina. Citlivé vrstvy CNT/ZnO se využívají i v biosenzorech pro detekci glukózy [67].

Práce, která porovnávala snímací vlastnosti senzorů ethanolu založených na vrstvách ZnO, ZnO/PSS a ZnO/MWCNT, ukázala, že hybridní vrstvy disponují lepšími snímacími vlastnostmi oproti vrstvě tvořené jen nanočásticemi ZnO. Avšak v případě uhlíkové heterostruktury ZnO/MWCNT bylo zvýšení odezvy senzoru několikanásobně vyšší oproti hybridu ZnO/PSS. Velká plocha povrchu MWCNT, funkcionalizace karboxylovými skupinami a tvorba p-n heterojunkcí mezi MWCNT a nanočásticemi ZnO vedli k dosažení nejlepší snímacího výkonu ze tří zkoumaných typů senzorů [77]. V další nedávné práci byl testován vliv velikosti obsahu MWCNT v matrici ZnO pro tři různé hodnoty, a to 2 %, 4 % a 6 % MWCNT. Zvyšování obsahu MWCNT mělo za následek lineární nárůst v reakci senzoru při detekování CO, tedy 6% obsah MWCNT vykazoval nejlepší snímací vlastnosti [79]. U jiného senzoru pro detekci NH<sub>3</sub> při pokojové teplotě založeném na nanodrátkách ZnO a CNT se došlo k podobnému závěru. Odezva senzoru se zlepšovala se zvyšováním obsahu CNT (z 0 % přes 0,4 % na 2 %), 2% obsah CNT vykazoval nejlepší výsledky. Při 2% obsahu CNT se odezva senzoru zvýšila více než 20 krát (z 20 na 430) a časy odezvy a zotavení byly 2 krát nižší (z 53 s a 34 s na 25 s a 18 s). V případě dalšího zvýšení obsahu CNT na 4 % však došlo ke změně. Polovodivé chování citlivé vrstvy se změnilo z typu n na typ p, a došlo ke zhoršení odezvy. To bylo vysvětleno vytvořením perkolační sítě CNT jejich vysokým množstvím, CNT tak přebrali dominující roli při snímání. Také byl zkoumán vliv průměru nanodrátků ZnO na odezvu senzoru. S průměry nanodrátků se měnila i odezva senzorů. Jak se očekávalo, nejmenší průměr nanodrátků (100 nm) dosáhl nejlepších výsledků při snímání. To opět potvrzuje vliv morfologie nanomateriálů na snímací vlastnosti senzorů [70].

### 3.3.3 Heterostruktury tvořené s WO<sub>3</sub>

Senzorové vrstvy WO<sub>3</sub> vykazovaly citlivost vůči NO<sub>2</sub>, CO a NH<sub>3</sub> i při nízkých provozních teplotách [69], avšak běžně jsou provozovány stejně jako ostatní senzory MOX

při vysokých teplotách, obvykle nad 250 °C [33]. Hybridní vrstvy tvořené CNT a WO<sub>3</sub> prokázali citlivost vůči plynům NO<sub>2</sub>, CO a H<sub>2</sub> [67].

Bylo dokázáno, že vhodné množství CNT přidané do vrstvy WO<sub>3</sub> může snížit provozní teplotu senzoru. Odezva těchto hybridních senzorů výrazně vrostla vůči snímanému NO<sub>2</sub> jen s přidáním malého množství MWCNT a bylo možné detekovat plyny NO<sub>2</sub> a CO v poměrně nízkých koncentracích (500 ppb a 10 ppm) i při pokojové teplotě. Těchto výsledků bylo dosaženo použitím poměru 1/100 hmotnosti CNT ku WO<sub>3</sub>, při kterém se senzory chovali jako polovodiče typu p, neboť nanotrubičky přebrali dominantní roli. Vyšší poměr 1/1000 zachoval senzoru polovodivou reakci typu n a při zvýšení teploty na 150 °C byl výrazně citlivější pro snímání plynu NH<sub>3</sub>. Obecně lze říci, že hybridní vrstvy jsou vhodné pro snímání v nízkých až pokojových teplotách, i když to nemusí platit vždy [50]. Srovnání senzorů NO<sub>2</sub> pracujících při pokojové teplotě založených na vrstvě WO<sub>3</sub> a hybridní vrstvě WO<sub>3</sub>/MWCNT ukázalo, že zakomponování MWCNT do WO<sub>3</sub> matrice dramaticky zvýšilo odezvu senzoru. Byly testovány tři různé koncentrace MWCNT (0,01%, 1,0% a 1,7%), senzor s nejvyšší koncentrací MWCNT vykazoval nejlepší odezvu. Senzor vykazoval i výbornou selektivitu vůči NO<sub>2</sub>. Při vystavení jiným plynům, jako NH<sub>3</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> a ethanolu, i ve vyšších koncentracích nebyla reakce senzoru významná. Testování snímacích vlastností senzoru WO<sub>3</sub>/MWCNT při zvýšené relativní vlhkosti nad 40 % vedlo mimo zhoršení citlivosti senzoru i ke snížení selektivity [80].

Materiál		Cílový plyn	Provozní teplota (°C)	Koncentrace (ppm)	Odezva	Doba odezvy/zotavení (s)	Zdroj	Rok
Forma uhlíku	Oxid kovu							
CNT	SnO <sub>2</sub> nanočástice	H <sub>2</sub> S / methnaol / ethanol	PT	50-200	$\Delta R/\Delta C = 0,13 / 0,16 / 0,015$	<60/<60	76	2014
MWCNT	SnO <sub>2</sub> nanodrátky	NO <sub>2</sub>	100	0,25	$R_{gas}/R_{air} = 17,9$	125/65	78	2017
MWCNT	SnO <sub>2</sub> nanočástice	ethanol	300	50	$R_{air}/R_{gas} = 24,5$	1/10	81	2004
CNT	ZnO nanodrátky	NH <sub>3</sub>	PT	50	$R_{air}/R_{gas} = 430$	25/18	70	2017
MWCNT	ZnO nanolisty	CO	100	5	$R_{air}/R_{gas} = 2,5$	~7,6/~7,15	79	2017
MWCNT	ZnO + Pt nanočástice	H <sub>2</sub>	PT	500	$(R_a/R_g \text{ or } R_g/R_a) = 3,3$	-/78	82	2014
MWCNT	WO <sub>3</sub> nanoprášek	NO <sub>2</sub>	PT	0,5	$ R_{air}-R_{gas} /R_{air} \times 100 = 2,2 \%$	-	50	2006
MWCNT	WO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	PT	0,1	$(R_{gas} - R_{air})/R_{air} = 0,25$	630/1200	80	2011
MWCNT	WO <sub>3</sub> nanočástice	NO <sub>2</sub>	PT	5	$(R_{air} - R_{gas})/R_{air} \times 100 = 14 \%$	600/1620	83	2015

Tab. 3 Tabulka hybridních senzorů založených na vrstvách CNT/MOX.  
\*PT - pokojová teplota

## Závěr

Bylo prokázáno, že hybridní/nanokompozitní sensorové vrstvy tvořené uhlíkovými materiály (CM) a oxidy kovů (MOX) disponují zlepšenými snímacími vlastnostmi. Ve všech nalezených výzkumech vedlo spojení těchto materiálů ke zlepšení snímacích vlastností v porovnání se samostatnými materiály. Dosáhlo se zlepšené citlivosti, rychlejších časů odezvy a zotavení pro akceptorové i donorové plyny. Jelikož nejvyužívanější plynové senzory jsou založené na oxidech kovů a mají samostatně vysoké provozní teploty (200 °C až 800 °C), jedním z hlavních cílů je také snížení těchto provozních teplot a ideálně dosáhnout teplot pokojových. Zakomponování uhlíkových materiálů do snímacích vrstev nanočásticových oxidů kovů a vytvoření p-n heterojunkcí se ukázalo jako výborné řešení tohoto problému. Takto vytvořené heterostrukтуры významně snížily provozní teploty a umožnily kvalitní snímání plynů i za pokojových teplot. Možnost dobrého snímání plynů za pokojových teplot je zásadní ze dvou důvodů. Umožňuje snímání i v nebezpečných prostorech, kde by jinak mohlo hrozit nebezpečí výbuchu či vznícení hořlavých plynů. A v řadě druhé, provoz při pokojové teplotě nevyžaduje dodatečné vyhřívání u chemorezistivních senzorů, čímž se stávají energeticky méně náročné, z čehož plynou další výhody.

Plynové senzory založené na uhlíkových heterostrukturách využívají ke snímání chemorezistivního principu. Tedy vytvořené citlivé vrstvy reagují na cílové molekuly plynů změnou vodivosti, potažmo rezistence. Zlepšený snímací výkon senzorů založených na hybridních sensorových vrstvách z uhlíkových heterostruktur a oxidů kovů je důsledkem synergického efektu těchto dvou snímacích materiálů. Synergický efekt zahrnuje vzniklé p-n heterojunkce, zvětšení plochy povrchu, zvýšení nosičů náboje a vznik nanokanálek pro lepší šíření molekul plynu. Tiskové materiály tvořící citlivé vrstvy těchto senzorů jsou na bázi inkoustů a ve většině případů jsou nanášeny na substrát depozičními technikami spin-coating a drop-casting. Dalšími méně využívanými jsou například dip-coating, sítotisk a e-beam. Některé postupy výroby zahrnovali in-situ růst nanočástic oxidů kovů přímo na cílovém místě.

Nejčastěji užívané uhlíkové materiály v těchto heterostrukturách byly vícestěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT) a redukovaný oxid grafenu (rGO). Z množství nalezených prací lze také vyvodit, že vůbec nejoblíbenější uhlíkový materiál pro tvorbu sensorických uhlíkových heterostruktur je právě rGO. Větší plocha povrchu a 2D struktura, která nabízí více prostoru k vytvoření hybridizačních forem, jsou výhody grafenu při využití v sensorice.

Navíc rGO disponuje kromě dobré vodivosti i množstvím aktivních míst pro interakci s plyny, a proto je skvělým sensorovým materiálem. Z oxidů kovů je jednoznačně nejoblíbenější a nejvíce zkoumaným  $\text{SnO}_2$ , disponuje skvělými sensorovými vlastnostmi a je využívaný pro detekci široké škály cílových plynů.

Výsledný snímací výkon senzorů je ovlivňován řadou výrobních parametrů i okolními vlivy, jedním z nich je například teplota, při které je senzor provozován. Hybridní/nanokompozitní sensorové vrstvy CM/MOX vykazují dobré snímací vlastnosti při nízkých až pokojových teplotách, i když zvyšováním teploty je možné jejich odezvu optimalizovat. Avšak při příliš vysoké teplotě, zhruba nad  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , docházelo naopak ke zhoršení snímacích vlastností. Optimální provozní teplota může být ovlivněna poměrem použitých materiálů (CM/MOX). Tento poměr hraje klíčovou roli v tom, zda se bude senzor chovat jako polovodič typu p či n, a také ovlivňuje výsledné snímací vlastnosti senzoru. Další parametry, které ovlivňují výkon senzoru, jsou morfologie použitých nanočástic (tvar, velikost, průměr, atd.), tloušťka nanosené citlivé vrstvy nebo vlhkost prostředí. Zvýšení vlhkosti ovlivňovalo klidový odpor senzorů a vedlo ke snížení jejich odezvy i selektivity. U výrobních parametrů nelze jednoznačně určit, které jsou těmi nejideálnějšími, neboť i jednotlivé senzory jsou vyráběny a testovány v rozdílných podmínkách.

Kromě funkcionalizace materiálů funkčními skupinami může být heterostruktura doplněna i dalšími nanostrukturovanými materiály. To bylo ukázáno například u senzoru založeném na heterostruktuře  $\text{WO}_3/\text{PRGO}$  doplněné o nanočástice Palladia [62] anebo u senzoru tvořeného vrstvou  $\text{SnO}_2+\text{CuO}/\text{rGO}$ , který kombinoval ve své struktuře dva rozdílné oxidy kovů [59]. Tyto práce ukazují, že vícenásobná kombinace materiálů může dál vést ke zlepšení snímacích vlastností, například k získání lepší selektivity či zlepšení odezvy senzoru celkově. Kombinování více materiálů je určitě jednou z dalších možností, jak dosáhnout lepších snímacích vlastností senzorů plynů.

## Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] GREGOR-SVETEC, Diana. Intelligent Packaging. *Nanomaterials for Food Packaging* [online]. Elsevier, 2018, 203-247 [cit. 2019-09-12]. DOI: 10.1016/B978-0-323-51271-8.00008-5. ISBN 9780323512718. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323512718000085>
- [2] LAHTI, Lauri, Ranran LIN, Marina ZAVODCHIKOVA a Eric COATANÉA. Printed Electronics, Now and Future. NEUVO, Yrjö a Sami YLÖNEN. *Bit Bang: Rays to the Future*. Helsinki University Print, 2009, s. 63-102. ISBN (pbk) 978-952-248-078-1.
- [3] Printed Electronics Market: Size, Share, system and Industry Analysis and Market Forecast to 2024. *Markets and Markets* [online]. [cit. 2019-09-12]. Dostupné z: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/printed-electronics-market-197.html>
- [4] KHAN, Saleem, Shawkat ALI a Amine BERMAK. Smart Manufacturing Technologies for Printed Electronics. *Hybrid Nanomaterials - Flexible Electronics Materials* [online]. IntechOpen, 2020, 2020-6-10 [cit. 2019-09-12]. DOI: 10.5772/intechopen.89377. ISBN 978-1-83880-337-7. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/hybrid-nanomaterials-flexible-electronics-materials/smart-manufacturing-technologies-for-printed-electronics>
- [5] IZDEBSKA, Joanna. Applications of Printed Materials. *Printing on Polymers* [online]. Elsevier, 2016, 371-388 [cit. 2019-09-12]. DOI: 10.1016/B978-0-323-37468-2.00023-3. ISBN 9780323374682. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323374682000233>
- [6] ZHENG, Cui. *Printed Electronics: Materials, Technologies and Applications*. Wiley, 2016. ISBN 9781118920923.
- [7] ŘEBOUN, Jan; *Tištěná a flexibilní elektronika – tiskové technologie, Z prezentace k předmětu KET/ITE1*. Plzeň: Západočeská univerzita. 2017.
- [8] ŘEBOUN, Jan; *Tištěná a flexibilní elektronika – tiskové materiály a substráty, Z prezentace k předmětu KET/ITE1*. Plzeň: Západočeská univerzita. 2017.
- [9] KHAN, Saleem, Leandro LORENZELLI a Ravinder S. DAHIYA. Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2015, **15**(6), 3164-3185 [cit. 2019-09-14]. DOI: 10.1109/JSEN.2014.2375203. ISSN 1530-437X. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6974982/>
- [10] Printed Electronics. *Organic and Printed Electronics Association: VDMA* [online]. [cit. 2019-09-14]. Dostupné z: <https://www.oe-a.org/en/viewer/-/v2article/render/26654143#4>
- [11] ALRAMMOUZ, Rouba, Jean PODLECKI, Pascale ABBOUD, Brice SORLI a Roland HABCHI. A review on flexible gas sensors: From materials to devices. *Sensors and Actuators A: Physical* [online]. 2018, **284**, 209-231 [cit. 2019-10-03]. DOI: 10.1016/j.sna.2018.10.036. ISSN 09244247. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424718308100>
- [12] KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2009, **93**(4), 394-412 [cit. 2019-10-03]. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004. ISSN 09270248. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024808003486>

- [13] KERDCHAROEN, T. a C. WONGCHOOSUK. Carbon nanotube and metal oxide hybrid materials for gas sensing. *Semiconductor Gas Sensors* [online]. Elsevier, 2013, 386-407 [cit. 2019-10-15]. DOI: 10.1533/9780857098665.3.386. ISBN 9780857092366. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857092366500113>
- [14] KLÍMA, Filip. *Tištěné součástky pro elektroniku* [online]. Plzeň, 2018 [cit. 2019-10-20]. Dostupné z: <https://dspace5.zcu.cz/handle/11025/32369>. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [15] WAD, Harry. Screenprinting. In: *Wikipedia: Screen printing* [online]. 1 January 2007 [cit. 2019-11-06]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Screen\\_printing](https://en.wikipedia.org/wiki/Screen_printing)
- [16] PARK, Es. Application of Inkjet-Printing Technology to Micro-Electro-Mechanical Systems [online]. 2014. Dostupné z: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Application+of+Inkjet-Printing+Technology+to+Micro-+Electro-Mechanical+Systems#0>
- [17] YANG, Wendong, Emil J. W. LIST-KRATOCHVIL a Changhai WANG. Metal particle-free inks for printed flexible electronics. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2019, 7(48), 15098-15117 [cit. 2019-10-16]. DOI: 10.1039/C9TC05463D. ISSN 2050-7526. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9TC05463D>
- [18] ROBENEK, Jan. Aerosol Jet Printing aneb když tranzistor prochází tryskou. *HW.cz* [online]. 3. března 2015 [cit. 2019-11-17]. Dostupné z: <https://vyvoj.hw.cz/trendy/aerosol-jet-printing-aneb-kdyz-tranzistor-prochazi-tryskou.html>
- [19] Aerosol Jet Technology. *Optomec* [online]. [cit. 2019-11-17]. Dostupné z: <https://optomec.com/printed-electronics/aerosol-jet-technology/>
- [20] SOUKUP, Radek a Jiří NAVRÁTIL; *Aerosol Jet® technologie, Z prezentace k předmětu KET/ITE1*. Plzeň: Západočeská univerzita. 2017.
- [21] TORRES SEVILLA, Galo A. a Muhammad M. HUSSAIN. Printed Organic and Inorganic Electronics: Devices To Systems. *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems* [online]. 2017, 7(1), 147-160 [cit. 2020-02-28]. DOI: 10.1109/JETCAS.2016.2619979. ISSN 2156-3357. Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7742413/>
- [22] CHU, Zhenyu, Jingmeng PENG a Wanqin JIN. Advanced nanomaterial inks for screen-printed chemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2017, 243, 919-926 [cit. 2020-02-28]. DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.022. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516319876>
- [23] ŘEBOUN, Jan; *Organická elektronika, Z prezentace k předmětu KET/ITE1*. Plzeň: Západočeská univerzita. 2017.
- [24] Conducting polymers. *Crow: Polymer Properties Database* [online]. 24 June 2017 [cit. 2020-01-12]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Conductivity.html>
- [25] LEENEN, Mark A. M., Volker ARNING, Heiko THIEM, Jürgen STEIGER a Ralf ANSELMANN. Printable electronics: flexibility for the future. *Physica status solidi (a)* [online]. 2009, 206(4), 588-597 [cit. 2020-02-05]. DOI: 10.1002/pssa.200824428. ISSN 18626300. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssa.200824428>
- [26] WINKLER, Martin. *Elektrický perkolační práh a dielektrické vlastnosti elastomerních nanokompozitů* [online]. Zlín, 2008 [cit. 2020-02-05]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/drhgqk/>. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.

- [27] WANG, Yanmin, Aiping LIU, Yongqin HAN a Tingxi LI. Sensors based on conductive polymers and their composites: a review. *Polymer International* [online]. 2019, **69**(1), 7-17 [cit. 2020-02-06]. DOI: 10.1002/pi.5907. ISSN 0959-8103. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.5907>
- [28] GARLAPATI, Suresh Kumar, Mitta DIVYA, Ben BREITUNG, Robert KRUK, Horst HAHN a Subho DASGUPTA. Printed Electronics Based on Inorganic Semiconductors: From Processes and Materials to Devices. *Advanced Materials* [online]. 2018, **30**(40) [cit. 2020-02-05]. DOI: 10.1002/adma.201707600. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201707600>
- [29] ŘEBOUN, Jan; *Planární a tištěné senzory, Z prezentace k předmětu KET/ITE1*. Plzeň: Západočeská univerzita. 2017.
- [30] LAKKIS, Sari, Rafic YOUNES, Yasser ALAYLI a Mohamad SAWAN. Review of recent trends in gas sensing technologies and their miniaturization potential. *Sensor Review* [online]. 2014, **34**(1), 24-35 [cit. 2020-02-05]. DOI: 10.1108/SR-11-2012-724. ISSN 0260-2288. Dostupné z: <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/SR-11-2012-724/full/html>
- [31] Kvalita ovzduší: Dopady znečištění ovzduší. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. [cit. 2020-01-12]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/cz/kvalita\\_ovzdusi](https://www.mzp.cz/cz/kvalita_ovzdusi)
- [32] ŠTULÍK, Jiří. *Senzory amoniaku a oxidu dusičitého na bázi modifikovaných uhlíkových nanotrubic* [online]. Plzeň, 2016 [cit. 2020-01-12]. Dostupné z: <https://dspace5.zcu.cz/handle/11025/27038>. Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta elektrotechnická.
- [33] DONG, Chengjun, Rongjun ZHAO, Lijia YAO, Yan RAN, Xu ZHANG a Yude WANG. A review on WO<sub>3</sub> based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2020, **820** [cit. 2020-01-12]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153194. ISSN 09258388. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838819344408>
- [34] WALKER, Janine M., Sheikh A. AKBAR a Patricia A. MORRIS. Synergistic effects in gas sensing semiconducting oxide nano-heterostructures: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2019, **286**, 624-640 [cit. 2020-01-12]. DOI: 10.1016/j.snb.2019.01.049. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400519300681>
- [35] MILLER, Derek R., Sheikh A. AKBAR a Patricia A. MORRIS. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2014, **204**, 250-272 [cit. 2020-02-06]. DOI: 10.1016/j.snb.2014.07.074. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400514009149>
- [36] GUO, Lanlan, Xueying KOU, Mengdi DING, et al. Reduced graphene oxide/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanofibers for application in gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2017, **244**, 233-242 [cit. 2020-02-06]. DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.137. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516321086>
- [37] VARGHESE, Seba S., Sunil LONKAR, K.K. SINGH, Sundaram SWAMINATHAN a Ahmed ABDALA. Recent advances in graphene based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **218**, 160-183 [cit. 2020-03-15]. DOI: 10.1016/j.snb.2015.04.062. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400515005146>

- [38] KANOUN, Olfa a Zied FAHEM. Potential of carbon nanotubes for sensor applications. *2008 5th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices* [online]. IEEE, 2008, 1-6 [cit. 2020-02-30]. DOI: 10.1109/SSD.2008.4632885. ISBN 978-1-4244-2205-0. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/4632885/>
- [39] ADAMUS, Petr. *Funkcionalizace uhlíkových nanotrubeč kyslíkovými skupinami pro detekci amoniaku* [online]. 2015 [cit. 2020-03-15]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/th/xq284/>. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
- [40] TÎLMACIU, Carmen-Mihaela a May C. MORRIS. Carbon nanotube biosensors. *Frontiers in Chemistry* [online]. 2015, **3** [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.3389/fchem.2015.00059. ISSN 2296-2646. Dostupné z: <http://journal.frontiersin.org/Article/10.3389/fchem.2015.00059/abstract>
- [41] ABDELGHANI, A, P BAHOUNINA, H HALLIL, et al. Capacitive microwave resonator printed on a paper substrate for CNT based gas sensor. *2017 IEEE MTT-S International Microwave Symposium (IMS)* [online]. IEEE, 2017, 513-516 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1109/MWSYM.2017.8058611. ISBN 978-1-5090-6360-4. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/8058611/>
- [42] JELBULDINA, Madina, Hammad YOUNES, Irfan SAADAT, Lina TIZANI, Samuel SOFELA a Amal Al GHAFERI. Fabrication and design of CNTs inkjet-printed based micro FET sensor for sodium chloride scale detection in oil field. *Sensors and Actuators A: Physical* [online]. 2017, **263**, 349-356 [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1016/j.sna.2017.06.035. ISSN 09244247. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424717303618>
- [43] LLOBET, Eduard. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2013, **179**, 32-45 [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1016/j.snb.2012.11.014. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400512011938>
- [44] WANG, Yun a John T. W. YEOW. A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors. *Journal of Sensors* [online]. 2009, 1-24 [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1155/2009/493904. ISSN 1687-725X. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/js/2009/493904/>
- [45] ZHEN, Zhen a Hongwei ZHU. Structure and Properties of Graphene. *Graphene* [online]. Elsevier, 2018, 1-12 [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X. ISBN 9780128126516. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012812651600001X>
- [46] Structure proposed in 1998 with functional groups. In: *Wikipedia: Graphite oxide* [online]. 14 March 2012 [cit. 2020-03-06]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Graphite\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_oxide)
- [47] VARGHESE, Seba S., Sunil LONKAR, K.K. SINGH, Sundaram SWAMINATHAN a Ahmed ABDALA. Recent advances in graphene based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **218**, 160-183 [cit. 2020-03-11]. DOI: 10.1016/j.snb.2015.04.062. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400515005146>
- [48] JIAN, Yingying, Wenwen HU, Zhenhuan ZHAO, Pengfei CHENG, Hossam HAICK, Mingshui YAO a Weiwei WU. Gas Sensors Based on Chemi-Resistive Hybrid Functional Nanomaterials. *Nano-Micro Letters* [online]. 2020, **12**(1) [cit. 2020-03-11]. DOI: 10.1007/s40820-020-0407-5. ISSN 2311-6706. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40820-020-0407-5>



- [49] RIGONI, F, G DRERA, S PAGLIARA, E PERGHEM, C PINTOSSI, A GOLDONI a L SANGALETTI. Gas sensing at the nanoscale: engineering SWCNT-ITO nano-heterojunctions for the selective detection of NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> target molecules. *Nanotechnology* [online]. 2017, **28**(3) [cit. 2020-04-03]. DOI: 10.1088/1361-6528/28/3/035502. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6528/28/3/035502>
- [50] BITTENCOURT, C., A. FELTEN, E.H. ESPINOSA, R. IONESCU, E. LLOBET, X. CORREIG a J.-J. PIREAUX. WO<sub>3</sub> films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2006, **115**(1), 33-41 [cit. 2020-04-03]. DOI: 10.1016/j.snb.2005.07.067. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540050500763X>
- [51] GUPTA CHATTERJEE, Shyamasree, Somenath CHATTERJEE, Ajoy K. RAY a Amit K. CHAKRABORTY. Graphene-metal oxide nanohybrids for toxic gas sensor: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **221**, 1170-1181 [cit. 2020-04-05]. DOI: 10.1016/j.snb.2015.07.070. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400515301271>
- [52] XIAO, Yan, Qiuyue YANG, Zhenyu WANG, Rui ZHANG, Yuan GAO, Peng SUN, Yanfeng SUN a Geyu LU. Improvement of NO<sub>2</sub> gas sensing performance based on discoid tin oxide modified by reduced graphene oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2016, **227**, 419-426 [cit. 2020-02-30]. DOI: 10.1016/j.snb.2015.11.051. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540051530633X>
- [53] GOLDONI, Andrea, Vajihah ALIJANI, Luigi SANGALETTI a Lorenzo D'ARSIÈ. Advanced promising routes of carbon/metal oxides hybrids in sensors: A review. *Electrochimica Acta* [online]. 2018, **266**, 139-150 [cit. 2020-02-30]. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.01.170. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468618302172>
- [54] BHATI, Vijendra Singh, Mirabbos HOJAMBERDIEV a Mahesh KUMAR. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. *Energy Reports* [online]. 2020, **6**, 46-62 [cit. 2020-02-30]. DOI: 10.1016/j.egy.2019.08.070. ISSN 23524847. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352484719304160>
- [55] HAZRA, Arnab, Nagesh SAMANE a Sukumar BASU. A Review on Metal Oxide-Graphene Derivative Nano-Composite Thin Film Gas Sensors. *Multilayer Thin Films - Versatile Applications for Materials Engineering* [online]. IntechOpen, 2020, 2020-1-15 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.5772/intechopen.90622. ISBN 978-1-78985-437-4. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/multilayer-thin-films-versatile-applications-for-materials-engineering/a-review-on-metal-oxide-graphene-derivative-nano-composite-thin-film-gas-sensors>
- [56] AROUTIOUNIAN, V. M. Gas sensors based on functionalized carbon nanotubes. *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)* [online]. 2015, **50**(4), 333-354 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.3103/S1068337215040064. ISSN 1068-3372. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.3103/S1068337215040064>

- [57] LI, Xiaogan, Yangyang ZHAO, Xueyan WANG, Jing WANG, Alexander M. GASKOV a S.A. AKBAR. Reduced graphene oxide (rGO) decorated TiO<sub>2</sub> microspheres for selective room-temperature gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2016, **230**, 330-336 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.1016/j.snb.2016.02.069. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400516302180>
- [58] MAO, Shun, Shumao CUI, Ganhua LU, Kehan YU, Zhenhai WEN a Junhong CHEN. Tuning gas-sensing properties of reduced graphene oxide using tin oxide nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2012, **22**(22) [cit. 2020-02-17]. DOI: 10.1039/c2jm30378g. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2jm30378g>
- [59] BO, Zheng, Xiu WEI, Xinzheng GUO, Huachao YANG, Shun MAO, Jianhua YAN a Kefa CEN. SnO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated CuO nanopetals on graphene for high-performance room-temperature NO<sub>2</sub> sensor. *Chemical Physics Letters* [online]. 2020, **750** [cit. 2020-02-17]. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137485. ISSN 00092614. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261420304000>
- [60] A., Nancy Anna Anasthasiya, Roopa Kishore KAMPARA, Rai P.K. a Jeyaprakash B.G. Highly sensitive graphene oxide functionalized ZnO nanowires for ammonia vapour detection at ambient temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2018, **255**, 1064-1071 [cit. 2020-02-28]. DOI: 10.1016/j.snb.2017.08.148. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400517315770>
- [61] WANG, Dongyue, Minghe CHI, Dongzhi ZHANG a Di WU. Ammonia sensing properties of metal-organic frameworks-derived zinc oxide/reduced graphene oxide nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2020, **31**(6), 4463-4472 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1007/s10854-019-02778-9. ISSN 0957-4522. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-019-02778-9>
- [62] ESFANDIAR, Ali, Azam IRAJIZAD, Omid AKHAVAN, Shahnaz GHASEMI a Mohammad Reza GHOLAMI. Pd-WO<sub>3</sub>/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2014, **39**(15), 8169-8179 [cit. 2020-02-29]. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.117. ISSN 03603199. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031991400809X>
- [63] PENG, Fang, Shaojie WANG, Weiwei YU, et al. Ultrasensitive ppb-level H<sub>2</sub>S gas sensor at room temperature based on WO<sub>3</sub>/rGO hybrids. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2020, **31**(6), 5008-5016 [cit. 2020-04-06]. DOI: 10.1007/s10854-020-03067-6. ISSN 0957-4522. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10854-020-03067-6>
- [64] JEEVITHA, G., R. ABHINAYAA, D. MANGALARAJ, N. PONPANDIAN, P. MEENA, Veena MOUNASAMY a Sridharan MADANAGURUSAMY. Porous reduced graphene oxide (rGO)/WO<sub>3</sub> nanocomposites for the enhanced detection of NH<sub>3</sub> at room temperature. *Nanoscale Advances* [online]. 2019, **1**(5), 1799-1811 [cit. 2020-04-06]. DOI: 10.1039/C9NA00048H. ISSN 2516-0230. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C9NA00048H>
- [65] WANG, Ziyang, Tianyi HAN, Teng FEI, Sen LIU a Tong ZHANG. Investigation of Microstructure Effect on NO<sub>2</sub> Sensors Based on SnO<sub>2</sub> Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Hybrids [online]. 2018, **10**(48), 41773-41783 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1021/acsami.8b15284. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.8b15284>

- [66] MINH TRIET, Nguyen, Le THAI DUY, Byeong-Ung HWANG, Adeela HANIF, Saqib SIDDIQUI, Kyung-Ho PARK, Chu-Young CHO a Nae-Eung LEE. *High-Performance Schottky Diode Gas Sensor Based on the Heterojunction of Three-Dimensional Nanohybrids of Reduced Graphene Oxide–Vertical ZnO Nanorods on an AlGaIn/GaN Layer* [online]. 2017, **9**(36), 30722-30732 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1021/acsami.7b06461. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.7b06461>
- [67] GOLDONI, Andrea, Vajihah ALIJANI, Luigi SANGALETTI a Lorenzo D'ARSIÈ. Advanced promising routes of carbon/metal oxides hybrids in sensors: A review. *Electrochimica Acta* [online]. 2018, **266**, 139-150 [cit. 2020-04-16]. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.01.170. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468618302172>
- [68] TULLIANI, Jean-Marc, Alessio CAVALIERI, Simone MUSSO, Eloisa SARDELLA a Francesco GEOBALDO. Room temperature ammonia sensors based on zinc oxide and functionalized graphite and multi-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2011, **152**(2), 144-154 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1016/j.snb.2010.11.057. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400510009263>
- [69] ESPINOSA, E, R IONESCU, B CHAMBON, et al. Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2007, **127**(1), 137-142 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.108. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400507004777>
- [70] LUPAN, Oleg, Fabian SCHÜTT, Vasile POSTICA, Daria SMAZNA, Yogendra Kumar MISHRA a Rainer ADELUNG. Sensing performances of pure and hybridized carbon nanotubes-ZnO nanowire networks: A detailed study. *Scientific Reports* [online]. 2017, **7**(1) [cit. 2020-04-18]. DOI: 10.1038/s41598-017-14544-0. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-017-14544-0>
- [71] HERNÁNDEZ, Sandra C., James KAKOULLIS, Jae Hong LIM, Syed MUBEEN, Carlos M. HANGARTER, Ashok MULCHANDANI a Nosang V. MYUNG. Hybrid ZnO/SWNT Nanostructures Based Gas Sensor. *Electroanalysis* [online]. 2012, **24**(7), 1613-1620 [cit. 2020-04-04]. DOI: 10.1002/elan.201200135. ISSN 10400397. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.201200135>
- [72] GHADDAB, B., F. BERGER, J.B. SANCHEZ a C. MAVON. Detection of O<sub>3</sub> and NH<sub>3</sub> using tin dioxide/carbon nanotubes based sensors: Influence of carbon nanotubes properties onto sensor s sensitivity. *Procedia Engineering* [online]. 2010, **5**, 115-118 [cit. 2020-04-19]. DOI: 10.1016/j.proeng.2010.09.061. ISSN 18777058. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705810006089>
- [73] VAN HIEU, Nguyen, Luong Thi Bich THUY a Nguyen Duc CHIEN. Highly sensitive thin film NH<sub>3</sub> gas sensor operating at room temperature based on SnO<sub>2</sub>/MWCNTs composite. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2008, **129**(2), 888-895 [cit. 2020-04-19]. DOI: 10.1016/j.snb.2007.09.088. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540050700809X>
- [74] LEGHRIB, R., A. FELTEN, J.J. PIREAUX a E. LLOBET. Gas sensors based on doped-CNT/SnO<sub>2</sub> composites for NO<sub>2</sub> detection at room temperature. *Thin Solid Films* [online]. 2011, **520**(3), 966-970 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.04.186. ISSN 00406090. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609011010273>

- [75] CHENG, J.P., Jiao WANG, Q.Q. LI, H.G. LIU a Y. LI. A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2016, **44**, 1-22 [cit. 2020-04-21]. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.08.008. ISSN 1226086X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X16302726>
- [76] MENDOZA, Frank, Dionne M. HERNÁNDEZ, Vladimir MAKAROV, Emmanuel FEBUS, Brad R. WEINER a Gerardo MORELL. Room temperature gas sensor based on tin dioxide-carbon nanotubes composite films. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2014, **190**, 227-233 [cit. 2020-04-24]. DOI: 10.1016/j.snb.2013.08.050. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400513009866>
- [77] XIAO, Zhuohao, Ling Bing KONG, Shuangchen RUAN, et al. Recent development in nanocarbon materials for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2018, **274**, 235-267 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1016/j.snb.2018.07.040. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400518312772>
- [78] MINH NGUYET, Quan Thi, Nguyen VAN DUY, Nguyen Thi PHUONG, Nguyen Ngoc TRUNG, Chu Manh HUNG, Nguyen Duc HOA a Nguyen VAN HIEU. Superior enhancement of NO<sub>2</sub> gas response using n-p-n transition of carbon nanotubes/SnO<sub>2</sub> nanowires heterojunctions. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2017, **238**, 1120-1127 [cit. 2020-04-28]. DOI: 10.1016/j.snb.2016.07.143. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540051631187X>
- [79] HOJATI, Tina, Mahboobe EBRAHIMI a Reza AFZALZADEH. Highly sensitive CO sensor based on ZnO/MWCNT nano sheet network grown via hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2018, **207**, 50-57 [cit. 2020-04-28]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.12.043. ISSN 02540584. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058417309926>
- [80] SU, Pi-Guey a Te-Tsun PAN. Fabrication of a room-temperature NO<sub>2</sub> gas sensor based on WO<sub>3</sub> films and WO<sub>3</sub>/MWCNT nanocomposite films by combining polyol process with metal organic decomposition method. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2011, **125**(3), 351-357 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.001. ISSN 02540584. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058410008916>
- [81] CHEN, Yujin, Chunling ZHU a Taihong WANG. The enhanced ethanol sensing properties of multi-walled carbon nanotubes / SnO<sub>2</sub> core/shell nanostructures. *Nanotechnology* [online]. 2006, **17**(12), 3012-3017 [cit. 2020-04-29]. DOI: 10.1088/0957-4484/17/12/033. ISSN 0957-4484. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/17/12/033>
- [82] DHALL, Shivani, Kapil SOOD a Neena JAGGI. A hydrogen gas sensor using a Pt-sputtered MWCNTs/ZnO nanostructure. *Measurement Science and Technology* [online]. 2014, **25**(8) [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1088/0957-0233/25/8/085103. ISSN 0957-0233. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/25/8/085103>
- [83] YAQOOB, Usman, Duy-Thach PHAN, A.S.M. Iftekhar UDDIN a Gwi-y-Sang CHUNG. Highly flexible room temperature NO<sub>2</sub> sensor based on MWCNTs-WO<sub>3</sub> nanoparticles hybrid on a PET substrate. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, **221**, 760-768 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1016/j.snb.2015.06.137. ISSN 09254005. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400515300320>