

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar
Kísérleti Fizikai Tanszék

Fizikus

Diplomamunka

Szén nanocső alapú gázszenzorok vizsgálata

Haspel Henrik

Témavezetők:
Dr. Gingl Zoltán
Dr. Heszler Péter

2007

Tartalmi összefoglaló

A gáz-, és folyadékszenzoroknak fontos szerep jut az ipari alkalmazások területén éppúgy, mint a mindennapi életünk során. Az egyre érzékenyebb, és egyre kisebb kimutatási határú érzékelők kifejlesztése a legújabb tudományos eredmények felhasználását teszik szükségessé.

Az utóbbi másfél évtizedben a szén nanocsövek a kutatások középpontjába kerültek. A nanocsövek vezetési tulajdonságai erősen függenek a kémiai környezetüktől, ezért belőlük érzékelők készíthetők. Az érzékenység és szelektivitás módosítható, fokozható a nanocsövek funkcionálásával, így azonos „alapanyagból” különböző kémiai kezeléseket követően eltérő tulajdonságú szenzorok készíthetők.

Négyféle szén nanocső érzékelőrétegű gázszenzort vizsgáltam (MWCNT, MWCNT-COOH, MWCNT-NH₂, és SWCNT-COOH). A rétegek cseppentéssel (drop coating), illetve precíziós nyomtató alkalmazásával (inkjet printing) lettek kialakítva ipari partner által készített chipen.

Első lépésként kalibráltam a fűtés és hőmérsékletmérés céljaira a chipbe integrált titán/platina szálat, és kis hőmérséklettartományban lineáris összefüggést kaptam. Ezután megvizsgáltam a szenzorok ellenállásának változását a hőmérsékletváltozásra, illetve különböző gázok jelenlétére. Megállapítottam, hogy azok nem alkalmazhatók klasszikus szenzorként, és érzékenyek a hőmérsékleti instabilitásra. A továbbiakban azt tanulmányoztam, hogy FES (Fluctuation Enhanced Sensing) alkalmazásával nyerhető-e kvalitatív, és/vagy kvantitatív analitikai információ. A méréseket főkomponens-elemzéssel értékeltem ki úgy, hogy a zajspektrumok amplitúdóértékei szolgáltak bemenő adatként.

Meghatároztam a mérés, és az analízis optimális paramétereit, majd mind a négy szenzorral végeztem N₂O és CO méréseket, amelyek megmutatták, hogy a nanocsőrétegek kémiaiilag szelektívek. A továbbiakban már csak egy kiválasztott szenzorral dolgoztam, szintetikus levegővel hígított N₂O, CO, H₂S gázokat, és vízgőzt mértem. Megállapítottam, hogy a szenzor minden esetben szelektív, és érzékeny a különböző koncentrációkra is.

Megvizsgáltam a magas hőmérséklet hatását a mérésekre, és azt találtam, hogy a szenzorok szelektivitása romlik a hőmérséklet emelésével. Végül megvizsgáltam, hogy négy hónap intenzív használat hogyan befolyásolta az amin-funkcionalizált szenzor teljesítőképességét, és azt kaptam, hogy az továbbra is kémiaiilag szelektív maradt.

Kulcsszavak: Gázszenzor, szén nanocső, FES, főkomponens-elemzés.

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés	- 4 -
II. Elméleti összefoglaló	- 5 -
1. Szén nanocsövek	- 5 -
2. Szenzorok	- 7 -
3.1. Véletlen folyamatok időbeli tulajdonságainak leírása	- 9 -
3.2. Véletlen folyamatok frekvenciatartománybeli leírása	- 10 -
4. Zajok osztályozása	- 12 -
4.1. Eloszlás szerinti osztályozás	- 12 -
4.2. Osztályozás a zajok spektruma alapján	- 12 -
5. Főkomponens-elemzés /Principal Component Analysis (PCA)/	- 14 -
III. Kísérleti rész	- 18 -
1. Szén nanocsövek szintézise	- 18 -
2. Szén nanocsövek funkcionálizálása	- 19 -
3. Gázszenzor felépítése	- 20 -
4. Mérőrendszer felépítése	- 22 -
5. Gázrendszer felépítése	- 24 -
6. Elvégzett mérések	- 25 -
IV. Eredmények és értékelésük	- 26 -
1. Ti/Pt -szál kalibrációja	- 26 -
2. Szenzor ellenállásának hőmérsékletfüggése	- 26 -
3. Szenzor ellenállásának függése a kémiai környezettől	- 27 -
4. Az elektronika tesztelése, és a PCA optimalizálása	- 28 -
5. A teljesítménysűrűség-spektrumok jel/zaj viszonyának javítása	- 30 -
6. „Memóriaeffetus”	- 32 -
7. Szenzorikai mérések	- 33 -
8. Magas hőmérsékletű mérések	- 35 -
9. Hosszútávú stabilitás	- 36 -
V. Összefoglalás	- 38 -
VI. Irodalomjegyzék	- 40 -

I. Bevezetés

A gáz-, és folyadékszenzoroknak fontos szerep jut az ipari alkalmazások területén éppúgy, mint a mindennapi életünk során. A cél természetesen az, hogy minél érzékenyebb, és minél kisebb kimutatási határú érzékelőket fejlesszünk ki úgy, hogy azok az érzékelendő komponensre nézve minél nagyobb szelektivitással rendelkezzenek. Ezen célok elérése sokszor nagy ötletek és a legújabb tudományos eredmények felhasználását tesz szükségessé. Az elmúlt néhány évtizedben új tudományterület bontakozott ki és fejlődött rohamléptekkel: A nanotechnológia.

A természettudomány azon ága, amely az anyagot nanométeres tartományban vizsgálja, módosítja, és célzottan előállítja. Ezidáig a legkülönbözőbb elemi összetételű és morfológiájú nanostruktúrákat sikerült szintetizálni, így beszélhetünk 0-dimenziós nanorészecskékről, illetve azok félvezető tulajdonságú formáiról, a quantum dot-okról, 1-dimenziós nanocsövekről és nanoszálakról, illetve magasabb dimenziós szerkezetekről. Az ilyen szubmikrométeres struktúrák tulajdonságai jelentősen különböznek a tömbi fázisú anyagétól, ugyanis a méret csökkenésével számos fizikai tulajdonság - köztük az elektromos, és a termikus tulajdonságok - drasztikusan megváltozik.

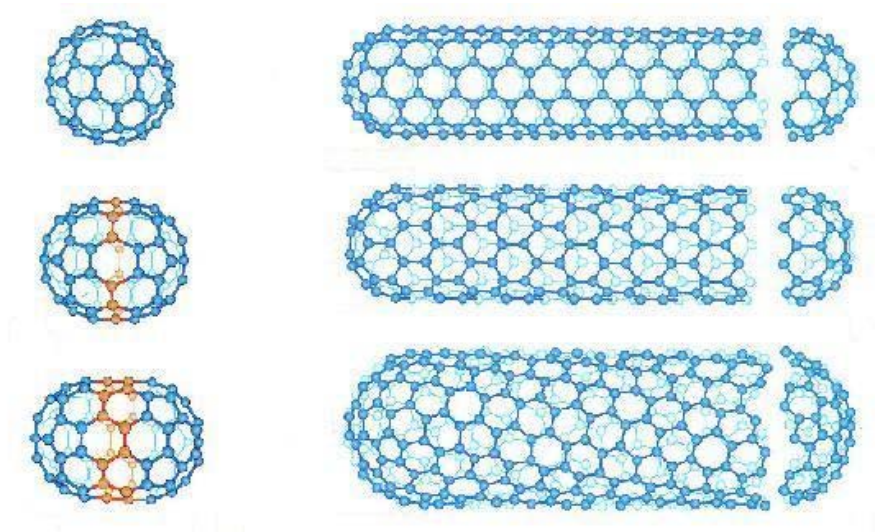
Az utóbbi másfél évtizedben a szén nanocsövek a kutatások középpontjába kerültek. Mivel a nanocsövek vezetőképessége - és így ellenállása - függ a környezet kémiai tulajdonságától, ezért megvan rá a lehetőség, hogy belőlük érzékelőket készítsünk. A korábban említett érzékenység és szelektivitás módosítható és fokozható a nanocsövek funkcionálásával, így azonos „alapanyagból” különböző kémiai kezelések során eltérő tulajdonságú szenzorok készíthetők.

Diplomamunkám célja szén nanocső, illetve funkcionizált szén nanocső alapú gázszenzorok előállítása, és gázszenzorokként való alkalmazhatóságuk vizsgálata.

II. Elméleti összefoglaló

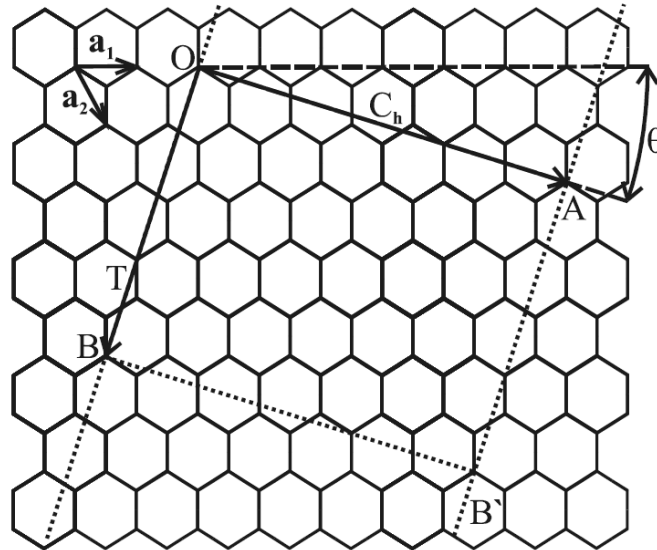
1. Szén nanocsövek

A múlt század utolsó évtizedeiben új szénmódosulatok vonták magukra a kutatók figyelmét. Először 1985-ben Kroto és együttműködő partnerei fedezték fel a gyémánt és a grafit társaként a „gömbszerű”, nanométeres átmérőjű fulleréneket [1]. 6 évvel később Iijima az általa egy „Krätschmer”-reaktorban előállított koromrészecskék elektronmikroszkópos vizsgálatakor szálszerű alakzatokat talált a részecskék között [2]. Ezek a szénből álló, néhány nanométer átmérőjű nagyon hosszú molekulák nem sokkal később szén nanocső néven váltak ismertté. A nanocsöveket a fentebb említett szénmódosulatoktól az különbözteti meg, hogy amíg a háromdimenziós gyémánt a szénatomokat tetraédes elrendezésben tartalmazza, az egydimenziós fullerénben pedig váltakoznak az ötös, illetve a hatos gyűrűk, addig a nanocsövek leginkább a szénatomokat hexagonális rendszerben tartalmazó grafittal állnak rokonságban. A csövek egy lehetséges származtatása ugyanis a fullerénszerű molekulákból kiindulva történik úgy, hogy egy fullerént középen kettévágunk, széthúzzunk és hatszögekből álló "övet" toldunk be. Így szén hexaéderekből álló hosszú csövet kapunk, amit a két végén egy-egy félfullerén zár le. A félbevágást többféleképpen megtehetjük, ennek megfelelően eltérő szimmetriájú nanocsövek nyerhetők, ahogy azt a II-1. ábra is mutatja.



II-1. ábra: Különböző fullerénmolekulák, és a belőlük származtatott szén nanocsövek.

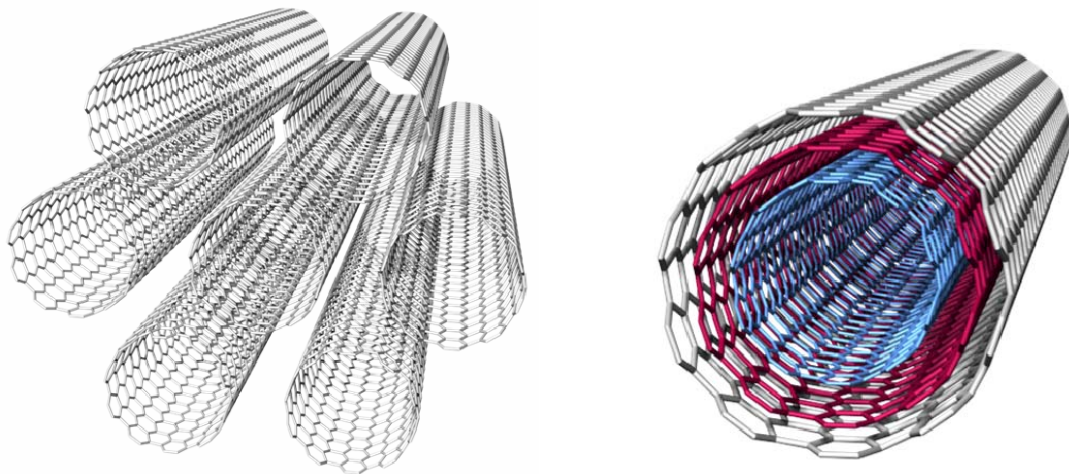
A szén nanocső más megközelítésben egy grafénsíkból is származtatható megfelelő felcsavarással. Grafénsíknak nevezzük az egyetlen atom vastagságú grafitréteget, melyben sp^2 -es szénatomok találhatók hexagonális elrendezésben. Ebben a modellben a különböző szimmetriát úgy értelmezhetjük, hogy a felcsavarás során a grafénsík más-más szénatomjai kerülnek fedésbe. A II-2. ábra a feltekérés egy lehetséges módját mutatja.



II-2. ábra: 2D grafénsík a nanocsővek jellemzésére használt vektorokkal [4].

A grafit síkot az OB , AB' párhuzamos egyenesek mentén elvágjuk, majd az O és A pontokat a feltekérés során egymásra illesztjük. A keletkező nanocső az O és A pontot összekötő $C_h = na_1 + ma_2$ királis vektorral jellemezhető, ahol a_1 és a_2 elemi rácsvektorok, n és m egész számok, T a translációs vektor, Θ a királis szög. A feltekérés módjától függően különböző tulajdonságú nanocsővek keletkezhetnek. Az elektronállapot eloszlása szerint két esetet különböztetünk meg: Fémcsőről beszélünk, ha a Fermi energia környezetében minden energián a nanocső állapotossűrűsége különbözik nullától, illetve félvezető szén nanocsőről beszélünk, ha a Fermi energia környezetében tiltott sáv található, amelyben az állapotossűrűség nulla. A véletlenszerűen előállított nanocsővek egyharmada fémcső, kétharmada félvezető sajátosságú. A tiltott sáv szélessége jó közelítéssel csak a nanocső átmérőjétől függ, azzal fordítva arányos. Az egyfalú szén nanocsővek átmérője 1-5 nm, míg a többfalúaké néhányszor tíz, tipikusan 20-50 nm.

Ha a nanocső nem egy, hanem több koncentrikusan feltekert grafitrétegből áll, akkor beszélünk többfalú nanocsőről. A II-3. ábrán az egy- és a többfalú nanocső modellszerű ábrázolását láthatjuk.



II-3. ábra: Az egy-, és a többfalú szén nanocső modellje.

Szelektív, és gazdaságos előállításuk kikísérletezése, tulajdonságaik tanulmányozása, és felhasználási lehetőségük kutatása a mai napig folyik [3]. Egyik fontos alkalmazásuk lehet eddigieknél érzékenyebb, és szelektívebb szenzorok előállítása [4].

2. Szenzorok

A szenzor olyan eszköz, mely adott fizikai tulajdonságot mér úgy, hogy a mérendő fizikai mennyiséggel arányos jelet szolgáltat. A jel alapja a szenzor egy fizikai tulajdonságának megváltozása, például egy hőmérőnél a folyadék térfogata, vagy egy termisztornál annak ellenállása. A számítástechnika és az automatizált mérőrendszerek elterjedésével azon szenzorok szerepe nőtt meg jelentősen, amelyek esetében a mérendővel arányos jel célelektronikával könnyen, gyorsan kondicionálható, digitalizálás után pedig számítógéppel gyűjthető. Ilyen fizikai paraméterek egy adott szenzor ellenállásának, kapacitásának, a rajta átfolyó áramnak vagy az általa kiadott feszültségnek a változása.

Gázszenzorok esetében, amennyiben az érzékelőréteg félvezető sajátosságú anyag - pl.: félvezető nanorészecske -, szén nanocső, vagy szén nanocső tartalmú kompozit, kézenfekvő a gázexpozíció hatására bekövetkező ellenállásváltozást mérni. Az ilyen, ellenállásváltozáson alapuló gázszenzorokat klasszikus, vagy Taguchi-féle szenzoroknak nevezzük [5]. Ezek legnagyobb hátránya a kémiai szelektivitás hiánya. Ezt kiküszöbölendő számos eljárást fejlesztettek ki. Az egyik ilyen a szenzor hőmérsékletének változtatása, amellyel azt használjuk ki, hogy különböző gázokra különböző az optimális mérési hőmérséklet [6]. Egy másik lehetőség a szenzor ellenállásának hőmérsékletprogram szerinti változtatása. Az érzékelőrétegen eltérő kinetikával adszorbeálódó gázok ekkor

időben változó válaszjelet hoznak létre, melyek jellemzőek az adott érzékelendő gázra [7]. Természetesen az elérhető legjobb szelektivitáshoz az alkalmazott hőmérsékletprogramokat optimalizálni kell.

Az eddigiektől eltérő megközelítés is sikerre vezethet. Ha válaszjelként nem a szenzor ellenállásváltozása szolgál, hanem a szenzorellenállás fluktuációjának megváltozása, akkor egy szenzor szintén lehet kémiaiilag szelektív. Ezt az angol nyelvű szakirodalom Fluctuation Enhanced Sensing-nek (FES) nevezi. Ebben az esetben gyakorlatilag a zaj spektruma hordozza a kémiai információt [8, 9]. A módszer többféle gáz, illetve szaganyag érzékelésében bizonyított már [10]. Érzékenysége tovább növelhető, ha az ellenállás középértéke helyett a szenzor zaj teljesítménysűrűség spektrumának amplitúdóértékeit tekintjük szenzorjelnek. Alkalmazhatóságának feltétele, hogy az érzékelőréteg zaja elegendően nagy legyen, illetve, hogy az a mérendő gáz adszorpciójakor specifikusan változzon meg. Ez sok esetben így történik, ezért a módszer széleskörűen alkalmazható egészen különböző érzékelőrétegű szenzorokra.

A nagy fajlagos felület és a pórusos szerkezet miatt a nanorészecskék, illetve az ezekből kialakított filmek ígéretesek gáz érzékelőrétegek kialakítására. Ezen struktúrák ráadásul nagy ellenállás-fluktuációt mutatnak, így teljesítik a fenti feltételeket [11]. További előnyük, hogy a gázadszorpció-indukált vezetőképességi változások mechanizmusára már több modellt is kidolgoztak, az alapelvek mélyebb megértése pedig hatékonyabb tervezést tesz lehetővé [12, 13, 14].

A szenzorok aktív rétegének kialakítására egy további ígéretes anyag a szén nanocső [15]. A nanométeres tartományba eső átmérő, valamint az ebből adódó kvázi-egydimenziós elektronszerkezet folytán a falba épülő hibák, idegen atomok, kapcsolódó funkciós csoportok jelentősen módosíthatják az elektronszerkezetet és így a vezetési tulajdonságokat. A belőlük kialakított filmek fajlagos felülete, pórusossága szintén igen nagy, és több más széntípushoz hasonlóan igen jó adszorpciós tulajdonságokkal rendelkeznek. Elméleti számítások, illetve kísérleti tapasztalatok is azt mutatták, hogy a felületen adszorbeálódó gázok megváltoztatják a nanocsövek elektromos tulajdonságait [16]. Továbbá az is világossá vált, hogy kinyitott végű nanocsövek esetén mind a két (belső+külső) felület szerepet játszik az effektus kialakulásában [17].

Az évek során sokféle szén nanocső alapú gázszenzort sikerült kifejleszteni, amelyekkel kémiai anyagok széles spektrumát detektálták. Ilyenek például a különböző szerves mérgező gázok (NO_x $x=1,2,\dots$ stb., NH_3 , Cl_2 , HCN) [15,18,19, 20], vízgőz [21], valamint illékony szerves oldószerek (VOC) (aceton, metanol, benzol, toluol) [22].

3. A zajok leírásának matematikai alapjai

A véletlen jelenségek leírásához a véletlenszerűen ingadozó fizikai mennyiségeknek valószínűségi változókat feleltetünk meg, és így a matematikai tárgyaláshoz a valószínűségszámítás eszközeit használjuk [23, 24].

3.1. Véletlen folyamatok időbeli tulajdonságainak leírása

Előfordul, hogy a mért mennyiség nem csupán véletlenszerűen ingadozik, hanem e véletlenszerűség jellege is változik az idővel. Ebben az esetben a valószínűségi változók önmagukban nem nyújtanak kielégítő leírást a folyamatról, szükségessé válik az időfüggés bevezetése. Így jutunk a sztochasztikus, vagy véletlen folyamat fogalmához, amely definíciója szerint a valószínűségi eseménytér minden eleméhez egy-egy időfüggvényt rendel. A sztochasztikus folyamat felfogható időfüggvények olyan sokaságaként, melynek elemeit az eseménytér elemei generálják. A véletlen folyamatokat tehát $x(\omega, t)$ kétváltozós függvények reprezentálják, ahol ω az elemi esemény. Ezek rögzített időpillanatban valószínűségi változókként működnek:

$$x_{t_*} := x(\omega, t) \Big|_{t=t_*}, \quad (\text{II-1})$$

az elemi eseményeket rögzítve egyszerű időfüggvényekként:

$$x_{\omega_*} := x(\omega, t) \Big|_{\omega=\omega_*}. \quad (\text{II-2})$$

Az időfüggés bevezetése új mennyiségek definiálását teszi szükségessé. Képezhetjük az időbeli középértéket, amelyet egy $x(\omega, t)$ sztochasztikus folyamat esetében úgy kaphatunk meg, hogy valamely T időtartamra képezzük az $x(\omega, t)$ jel átlagértékét:

$$\langle x(\omega) \rangle_T := \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(\omega, t) dt. \quad (\text{II-3})$$

$T \rightarrow \infty$ határátmenetben kapjuk az $\langle x(\omega) \rangle$ időátlagot:

$$\langle x(\omega) \rangle := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(\omega, t) dt. \quad (\text{II-4})$$

Ha véletlen folyamatokra is kiterjesztjük a várható érték vagy a szórás fogalmát, láthatjuk, hogy azok skalárok helyett időfüggvények lesznek; ugyanígy az eloszlásfüggvényben és a sűrűségfüggvényben is megjelenik az időfüggés. Ez általános esetben igen bonyolulttá teszi a véletlen folyamatok kezelését. Fontos alosztályát képezik a sztochasztikus

folyamatoknak a stacionárius folyamatok. Ezekre a statisztikai paraméterek időfüggetlenek, illetve az ergodikus folyamatok, amelyekre teljesül, hogy az időátlag megegyezik a sokaság szerinti átlaggal, azaz a várható értékkel. A továbbiakban be kell vezetnünk néhány mennyiséget, amelyekkel leírhatjuk a sztochasztikus folyamatok időbeli tulajdonságait.

Elsőként az $x(t)$ véletlen folyamat autokorreláció-függvényét definiáljuk:

$$R_{xx}(t, t + \tau) := E(x(t) \cdot x(t + \tau)), \quad (\text{II-5})$$

ahol $E(x(t))$ -vel az $x(t)$ várható értékét jelöljük. Az autokorreláció-függvény azt jellemzi, hogy a jel τ idejű eltolás esetén mennyire „hasonlít” önmagára. Ha egy jel esetén a $t + \tau$ időhöz tartozó értékek függetlenek attól, hogy a jel milyen értéket vett fel a t időpillanatban, akkor a kérdéses folyamat korrelálatlan. Ekkor az autokorreláció-függvény minden $0 \neq \tau$ -ra nullával egyenlő, a $\tau = 0$ esetben pedig a jel négyzetének várható értékét adja.

Ergodikus jelekre az autokorreláció-függvényt a következő módon is megadhatjuk:

$$R_{xx}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t)x(t + \tau) dt. \quad (\text{II-6})$$

3.2. Véletlen folyamatok frekvenciatartománybeli leírása

Sokszor van szükség arra, hogy a sztochasztikus folyamatokat ne csak idő-, hanem frekvenciatartományban is jellemezni tudjuk (pl.: periodikus összetevőket is tartalmazó folyamatok esetén). A zajok egyik lehetséges osztályozása is a spektrális tulajdonságok alapján történik. Erre a célra az $S(f)$ -el jelölt teljesítménysűrűség-spektrumot használjuk, amely megadja, hogy egy jel $[f_1, f_2]$ frekvenciatartományba eső komponensei mekkora teljesítményt képviselnek:

$$P_{[f_1, f_2]} = \int_{f_1}^{f_2} S(f) df. \quad (\text{II-9})$$

A fenti összefüggésben szereplő $S(f)$ mennyiséget egyoldalas teljesítménysűrűség-spektrumnak is szokás nevezni, mivel csak a fizikai tartalommal bíró nemnegatív frekvenciákra értelmezett. Használatos a negatív frekvenciákra is kiterjesztett $S_{xx}(f)$ kétoldalas teljesítménysűrűség-spektrum is, amely a nemnegatív frekvenciatartományban az egyoldalas teljesítménysűrűség-spektrummal az alábbi egyszerű viszonyban áll:

$$S(f) = 2 \cdot S_{xx}(f), \quad (\text{II-10})$$

továbbá a negatív frekvenciákra

$$S_{xx}(-f) = S_{xx}(f). \quad (\text{II-11})$$

Mind az egyoldalas, mind a kétoldalas teljesítménysűrűség-spektrummal egyszerűen megadható a jel összteljesítménye:

$$P = \int_{0_1}^{\infty} S(f) df = \int_{-\infty}^{\infty} S_{xx}(f) df. \quad (\text{II-12})$$

Az úgynevezett Wiener-Hincsin-összefüggések értelmében ergodikus jelek esetén a kétoldalas teljesítménysűrűség-spektrum az autokorreláció-függvény Fourier-transzformáltjaként is előállítható:

$$S_{xx}(f) = \int_{-\infty}^{\infty} R_{xx}(\tau) e^{-i2\pi f\tau} d\tau, \quad (\text{II-13})$$

illetve inverz transzformációval:

$$R_{xx}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} S_{xx}(f) e^{i2\pi f\tau} df. \quad (\text{II-14})$$

A teljesítménysűrűség-spektrum kiszámítására szolgáló numerikus algoritmusok nem a autokorreláció-függvényből állítják elő a spektrumot, hanem közvetlenül a jel Fourier-transzformáltjából az alábbi közelítés segítségével:

$$\tilde{S}(f) := \frac{|X(f, T)|^2}{T}, \quad (\text{II-18})$$

ahol $X(f)$ az $x(t)$ jel Fourier-transzformáltja.

4. Zajok osztályozása

Zaj megnevezésén a továbbiakban sztochasztikus folyamatokat értek, azok természetétől függetlenül. A fizikai rendszerekben előforduló fluktuációkat, zajokat különböző tulajdonságaik alapján többféleképpen osztályozhatjuk; zajtípusokat különböztethetünk meg.

4.1. Eloszlás szerinti osztályozás

Egyenletes eloszlás

Egy zajt, mint valószínűségi változót egyenletes eloszlásúnak nevezünk az (a, b) intervallumon, ha sűrűségfüggvénye a következő alakú:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a}, & a < x < b \\ 0, & \text{különben} \end{cases}. \quad (\text{II-19})$$

Normális (Gauss-) eloszlás

Normális eloszlású egy zaj, ha sűrűségfüggvénye az alábbi alakot ölti:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (\text{II-20})$$

ahol a σ zaj szórását, μ pedig a várható értékét adja. A normáloszlás igen általános, a természetben széles körben előforduló eloszlás, ugyanis a centrális határeloszlás tétel értelmében nagy számú független valószínűségi változó összegének sűrűségfüggvénye a normáloszlás sűrűségfüggvényéhez tart.

4.2. Osztályozás a zajok spektruma alapján

Fehérzaj

A fehérzaj a látható színek mintájára értelmezhető, teljesítménysűrűség-spektruma független a frekvenciától:

$$S(f) \approx \text{konst.} \quad (\text{II-21})$$

Az így értelmezett fehérzaj matematikai absztrakció, a valóságban léteznie kell egy felső határfrekvenciának, amely feletti frekvenciákhoz 0 teljesítménysűrűség-spektrum tartozik. Ellenkező esetben a zaj összteljesítménye végtelen lenne. A fehérzaj autokorreláció-függvénye:

$$R_{xx}(\tau) = konst \cdot \delta(\tau), \quad (\text{II-22})$$

ahol $\delta(\tau)$ a Dirac-féle delta disztribúció.

Láthatjuk, hogy az autokorreláció-függvény csak 0 eltolásra különbözik 0-tól, tehát a fehérzaj korrelálatlan.

Színes zajok

A legtöbb zaj esetén a frekvenciatartománybeli eloszlás nem egyenletes. Ezeket a fehérzaj mintájára színes zajoknak, vagy annak korrelálatlanságával szemben korrelált zajoknak nevezzük.

Lorentzi zaj:

A színes zajok egyik fontos alosztálya, melyet az alábbi frekvencia-tartománybeli összefüggés definiál:

$$S(f) \propto \frac{1}{1 + \left(\frac{f}{f_0}\right)^2}, \quad (\text{II-23})$$

ahol f_0 az adott lorentzi zajra jellemző felső határfrekvencia. Az elméleti fehérzaj így tulajdonképpen lorentzi zaj az $f_0 \rightarrow \infty$ határátmenetben.

$1/f^\kappa$ típusú színes zajok:

A színes zajok másik fontos csoportja, spektrális viselkedése az alábbi függvénnyel jellemezhető:

$$S(f) \propto \frac{1}{f^\kappa}. \quad (\text{II-24})$$

A $\kappa = 0$ eset a fehérzajnak, a $\kappa = 1,5$ eset a diffúziós zajnak, a $\kappa = 2$ a Brown-mozgásnak felel meg. Kiemelt fontosságú a $\kappa \approx 1$ esethez tartozó $1/f$ -zaj. Ez egy igen széles körben előforduló, általános zajtípus: megtalálhatjuk ioncsatornák vezetőképességének fluktuációiban, lézerekben, folyók vízszintjének ingadozásaiban.

5. Főkomponens-elemzés /Principal Component Analysis (PCA)/

A főkomponens-elemzés (a továbbiakban PCA) egy mintázatfelismerő technika, melyet 1901-ben Karl Pearson alkotott meg [25]. Matematikai eszköz, alkalmazásával sokváltozós problémák dimenzióját csökkenthetjük, amelyek így átláthatóvá, könnyen kezelhetővé válnak. A módszer alapja és matematikája röviden a következő [26]:

Az általunk mért adatokat egy olyan mátrixba rendezhetjük, mely N objektumból (sorból) és M változóból (oszlopból) áll, ahogyan azt a (II-25) képlet mutatja.

$$\mathbf{X}_{N,M} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1M} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{N1} & x_{N2} & \cdots & x_{NM} \end{bmatrix} \quad (\text{II-25})$$

A változókat tulajdonságnak, illetve tulajdonságváltozónak is nevezik, az objektumok lehetnek minták, molekulák, stb.. Esetünkben a tulajdonságváltozók a számított teljesítménysűrűség-spektrumok frekvenciái, míg az objektumok az egyes frekvenciákhoz tartozó amplitúdók. A kiindulási X mátrix M darab korrelált változója közötti összefüggések vizsgálatának megkönnyítésére az eredeti változókat olyan transzformációnak vetjük alá, amely új, korrelálatlan változókat eredményez. Ezek az új változók a főkomponensek, amelyek az eredeti változók lineáris kombinációi, és úgy vannak sorba rendezve, hogy elől állnak azok, amelyek az eredeti változók együttes varianciájának legnagyobb részéért felelősek. A leírt transzformáció ortogonális, ezért a kapott főkomponensek korrelálatlanok.

A PCA alap gondolata az, hogy az eredeti X mátrixot két mátrix szorzatával adjuk meg, mely felbontás az ortogonalitás és normálás megkötésekkel - a forgatástól eltekintve - egyértelmű. Ezek a főkomponens-együttható (loading, P) mátrix és a főkomponens (score, T) mátrix:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T, \quad (\text{II-26})$$

ahol X az eredeti adatmátrix, T a főkomponens. Mindig létezik megoldás, gyakran a felbontás célja M-nél kevesebb főkomponens meghatározása. Más szavakkal, az X mátrix vektorainak leképezése (vetítése) egy kisebb, a dimenziós altérbe, a P^T vetítési mátrix (loading) segítségével, megadja az objektumok koordinátáit ebben a T hipersíkban (score). A T-ben lévő oszlopok a főkomponens vektorok, és a P-ben lévő sorok a faktoregyüttható vektorok. Mindkét vektor ortonormált, azaz $\mathbf{p}_i^T \mathbf{p}_j = 0$ és $\mathbf{t}_i^T \mathbf{t}_j = 0$, ha $i \neq j$ és egységnyi, ha $i = j$.

Az adatokat úgy adjuk vissza kevesebb dimenzióban, hogy új, nem korrelált változók keletkeznek. Az adatok kevesebb dimenzióba történő leképezése alapvető fontosságú, hiszen $N > 3$ dimenziós adatkészlet az ember mintázatfelismerő képessége számára felfoghatatlan, míg 1,2 vagy 3 dimenzióban az emberi agy mintázatfelismerő képessége nagyon jó, kapcsolatokat, hasonlóságokat könnyen észrevesz.

A főkomponenseket a maximum variancia kritérium alapján határozzuk meg úgy, hogy a hozzájuk tartozó sajátérték nagysága alapján sorba rakjuk őket. Minden rákövetkező főkomponens annak a varianciának a legnagyobb részét írja le, amelyet nem magyaráznak meg az előző főkomponensek. Tehát az adatokban lévő variancia legnagyobb részét az első főkomponens hordozza, a további főkomponensekben pedig egyre kevesebb információ van. Annyi főkomponenst számítunk ki, amennyi szükséges, hogy a teljes variancia előre meghatározott százalékát megmagyarázza.

A főkomponenseket úgy tekinthetjük, mint egy új derékszögű koordinátarendszer tengelyeit, értékeiket pedig az eredeti X adatmátrixban lévő oszlopvektor elemeinek vetítéseit ezekre a tengelyekre. Ehhez az eredeti mátrixot a főkomponensek értékeivé kell transzformálni:

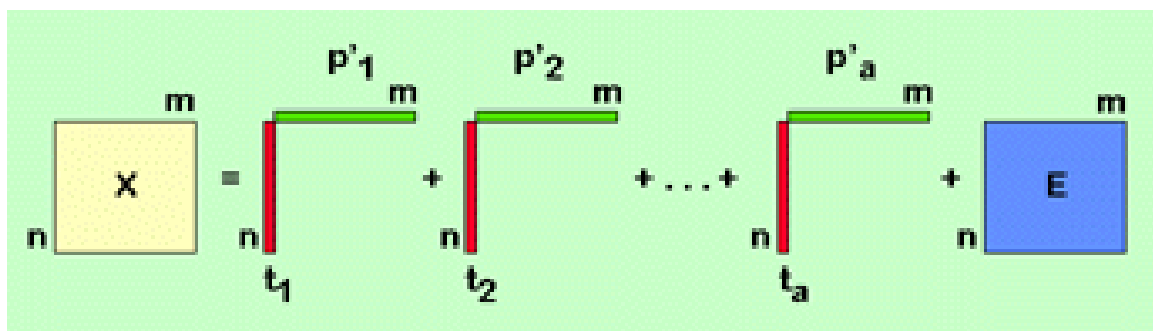
$$T = XP. \quad (\text{II-27})$$

Az új koordináták az eredeti változók lineáris kombinációi, pl az első főkomponens elemei:

$$\begin{aligned} t_{11} &= x_{11}p_{11} + x_{12}p_{21} + \dots + x_{1M}p_{M1} \\ t_{21} &= x_{21}p_{11} + x_{22}p_{21} + \dots + x_{2M}p_{M1} \\ &\vdots \\ t_{N1} &= x_{N1}p_{11} + x_{N2}p_{21} + \dots + x_{NM}p_{M1} \end{aligned} \quad (\text{II-28})$$

Mivel a variancia nagy része rendszerint leírható 1,2 vagy 3 főkomponens segítségével, az adatokat láthatóvá, érzékelhetővé tehetjük azáltal, hogy a főkomponenseket egymás függvényében ábrázoljuk.

A II-4. ábrán a főkomponens-elemzés sémáját láthatjuk, ahol X a kiindulási adatmátrix, E a reziduummátrix, mindkettő $N \times M$ -es, \mathbf{p}_i ($i=1,2,\dots,a$), $a < M$ a főkomponens-együttható; $\mathbf{t}_i=(1,2,\dots,a)$ $a < N$ a főkomponens. Ha $N = M$, akkor E nullmátrix.

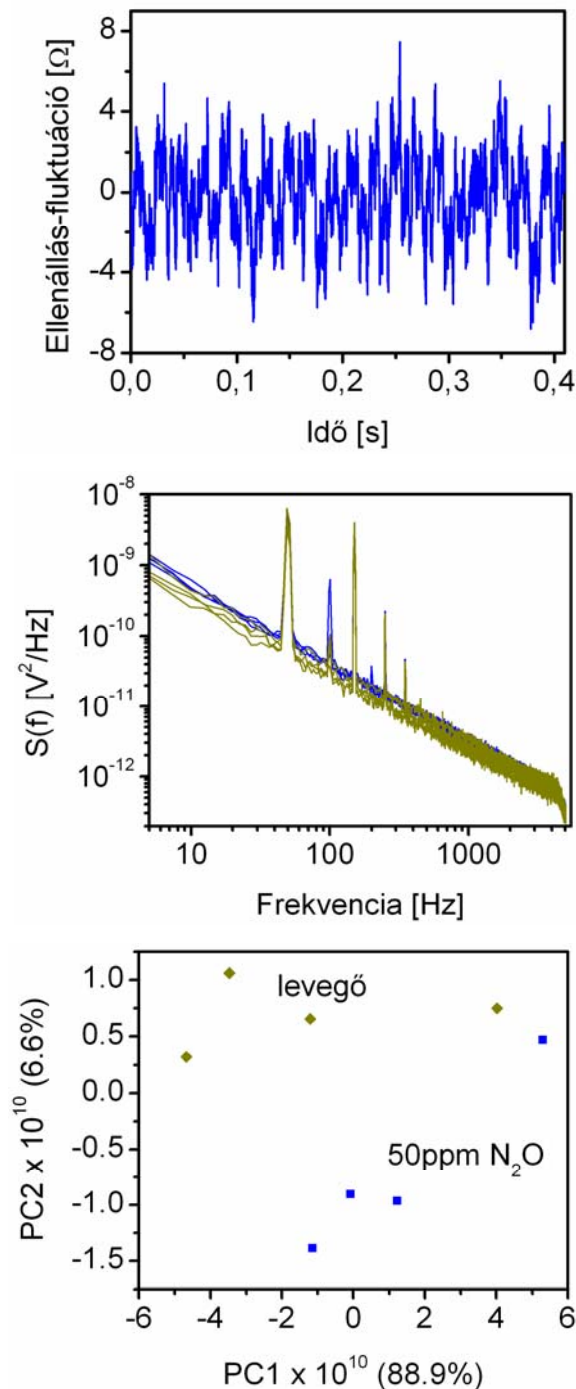


II-4.ábra. A főkomponens-elemzés sémaszerű ábrázolása. (p^T : főkomponens-tényező, t : főkomponens, X : adatmátrix, E : hibamátrix).

A főkomponens-elemzés eredményeinek láthatóvá tételét rendszerint a főkomponens-együttható (loading) és a főkomponens (score) ábrákkal oldhatjuk meg. Néha az adatok már egyetlen főkomponens segítségével magyarázhatók. A főkomponens-együttható ábrából az eredeti tulajdonságváltozók és a főkomponensek közötti, korrelációra lehet következtetni. A nem korrelált tulajdonságok egymással ortogonálisak. Ha a változók nagyon korreláltak, akkor elegendő az egyiket használni. A főkomponens-együttható abszolút értékben vett nagysága adja meg az adott tulajdonság fontosságát a kiindulási adatok főkomponensekkel való reprodukálása során. A koordináta-rendszer origója közelében lévő főkomponens-együtthatók nem fontos tulajdonságokat reprezentálnak.

Az II-5. ábrán látható folyamatábra a munkám során alkalmazott mérési/adatfeldolgozási procedúra lépéseit mutatja be, egy-egy sorozat szintetikus levegő/50ppm N_2O mérésre. A korábban említetteknek megfelelően: A szenzorok zaját mértem, majd a zaj AC komponensének teljesítménysűrűség-spektrumát számítottam ki. A spektrumok amplitúdóértékei szolgálták a PCA bemenő adataiként.

A jelen esetben bemutatott főkomponens ábrából is már több fontos következtetést levonhatunk, ám ennek diszkutálását - a szintén eredményül kapott főkomponens-együttható ábrával együtt - a további mért eredményekkel egyetemben az eredmények és értékelésük fejezetben teszem meg. Előljáróban csak annyit, hogy már a bemutatott score plot is egyértelműen mutatja az adott szenzor kémiai szelektivitását e két gázra.



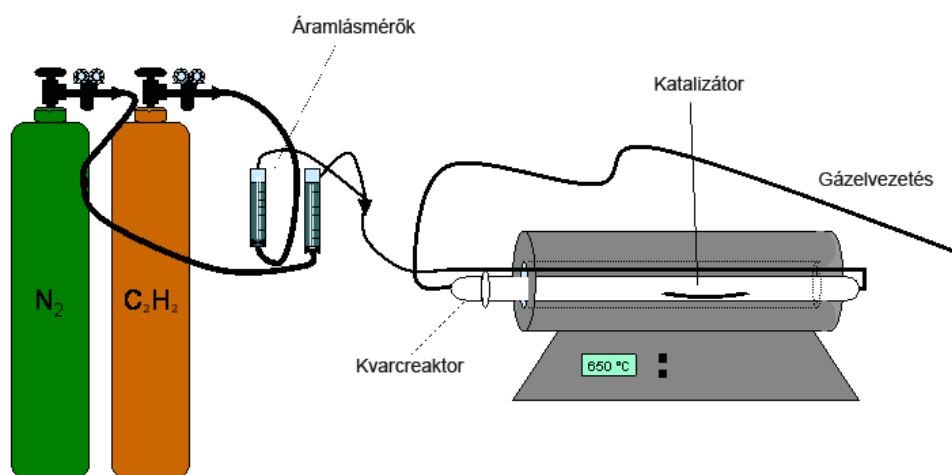
II-5.ábra: A szenzorikai mérések kiértékelésének folyamata. (A PSD-ban az 50 Hz, 100 Hz, 150 Hz, stb. -nél megjelenő csúcsok a hálózati frekvencia, és annak felharmonikusai.)

A PCA-t - érthetően - a szenzorikában is kiterjedten alkalmazzák, beleértve a szén nanocső alapú érzékelőket is tartalmazó szenzoregyüttesek vizsgálatát [27, 20]. Ekkor több, különböző aktív komponensű szenzor párhuzamosan mér, melyek eltérően reagálnak a különböző gázokra. A válaszjelekből így kialakuló mintázatok olyanok, mint az adott gáz ujjlenyomata. A mintázatok matematikai vizsgálata nagyban növeli a kémia szelektivitást.

III. Kísérleti rész

1. Szén nanocsövek szintézise

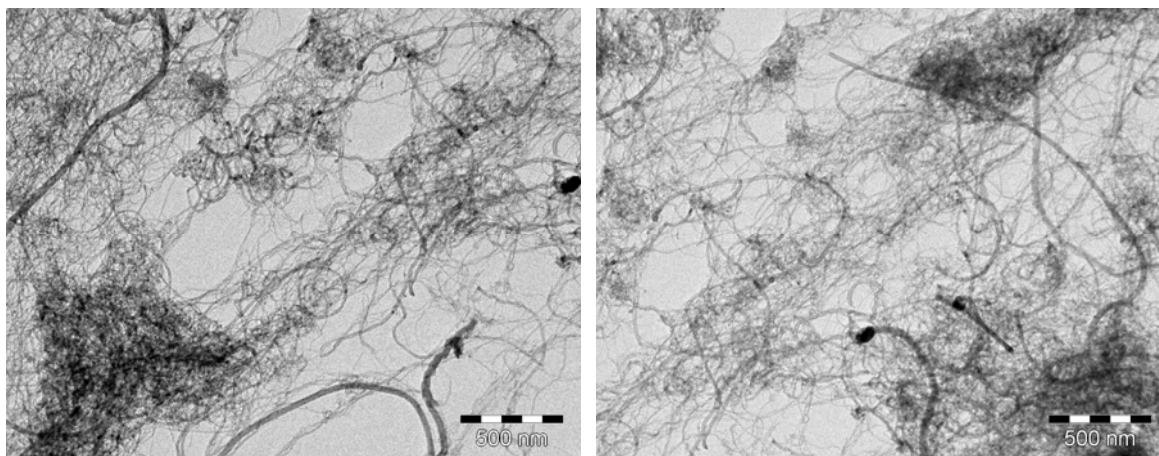
A szén nanocsövek a Szegedi Tudományegyetem Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén készültek katalitikus kémiai lebontás / CCVD / módszerével [28, 29]. Ennek során valamilyen szénforrás áramlik N_2 vivőgáz mellett egy csőreaktoron keresztül, magas hőmérsékleten. A reaktorban az adott gázhalmazállapotú szénforrásból, megfelelően kiválasztott hordozós átmeneti fém katalizátor hatására - melyet kvarccsónakban helyeznek a csőreaktorba - többfalú szén nanocsövek keletkeznek. A szintézis kísérleti elrendezését az III-1. ábra mutatja.



III-1. ábra: Szén nanocsövek CCVD szintézisének sematikus ábrája.

A szenzorhoz felhasznált szén nanocsövek esetén acetilén volt a kiindulási szénhidrogén, a lebontás Co-Fe/MgO többfémű katalizátoron történt 650°C hőmérsékleten. Egy CCVD szintézis eredményeként kapott széndepozitum többfalú szén nanocsöveken kívül fém katalizátor részecskéket, a hordozó anyagát, valamint amorfszenet is tartalmaz. Ezeket természetesen el kell távolítani, ezért a terméket többlépcsős kémiai tisztítási folyamatnak vetik alá. A katalizátort tömény sósavas mosással, az amorfszenet erélyes oxidációval ($KMnO_4$), a hordozót SiO_2 esetén HF-dal lehet elreagáltatni. Az oxidációs lépések a szén nanocsöveket is megtámadják, ezért a tisztítást - ahogy a szintézis-körülményeket is - korábban a tanszéken optimalizálták, elvégzésével a többfalú szén nanocsőminta tisztasága várhatóan 95% feletti [30]. A szintézis, és a tisztítás eredményességét transzmissziós

elektronmikroszkópos (TEM) felvételek bizonyítják. Ezekből két jellemző képet a III-2. ábrán láthatunk.



III-2. ábra: A szenzorokhoz, illetve a funkcionálizáláshoz felhasznált szén nanocsövekről készült TEM-felvételek.

2. Szén nanocsövek funkcionálizálása

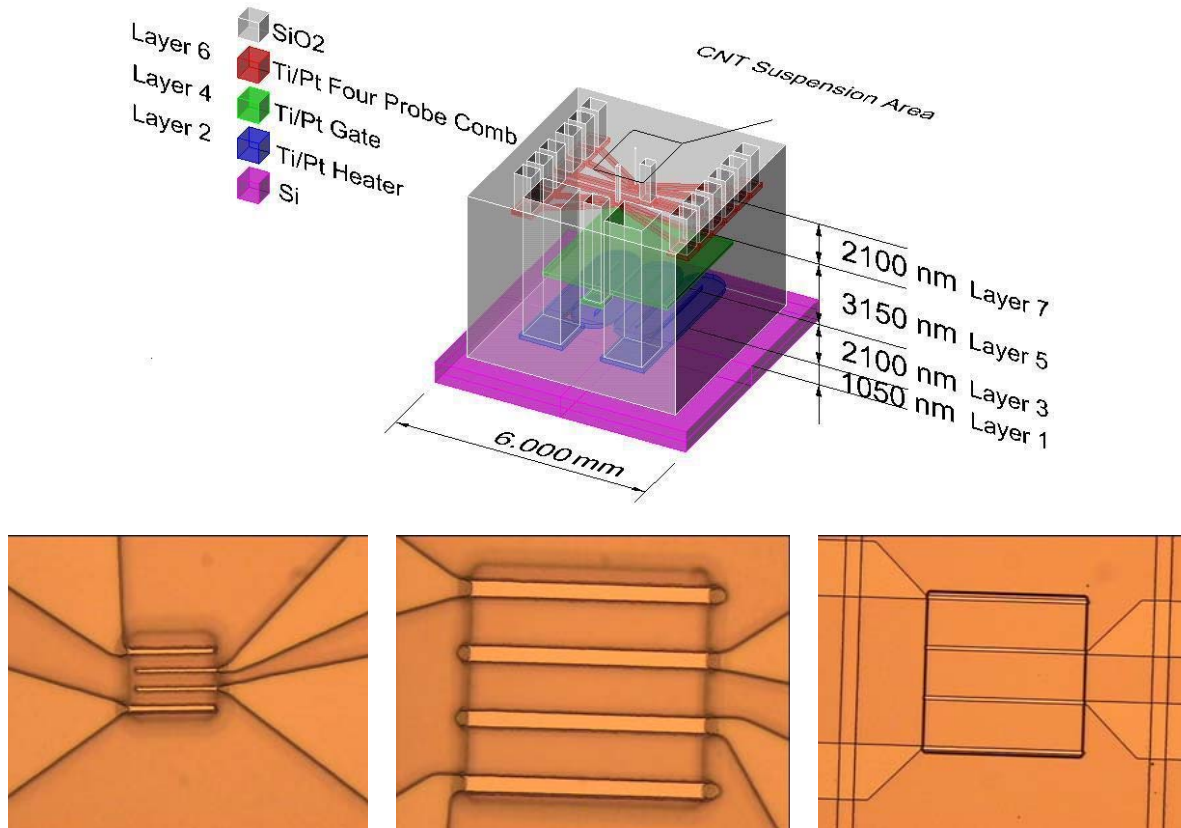
Az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék munkatársai az előállított nanocsöveket funkcionalizálták, azokon karboxilcsoportokat, majd azokból amincsoportokat alakítottak ki az alábbiak szerint [31]:

Az első, oxidációs lépésben a tisztított nanocsöveket c.c. HNO_3 -ban refluxáltatták 24 órán keresztül, majd az így kapott savas oldatot leszűrték, és ioncserélt vízzel mosták $\text{pH} \approx 7$ -ig, végül 120°C -on szárították. A második lépésben, a kialakított karboxilcsoportokat tionilkloriddal (SOCl_2) való reakció során karbonilklorid-csoportokká alakították. A reakcióelegyet ezután szűrték, mosták 2-propanollal, és szárították 120°C -on. A harmadik lépésben 1,8-diaminooktán 2-propanolos oldatában kevertették 24 órán keresztül, majd szűrték és mosták 10%-os ecetsavval, ioncserélt vízzel és acetonnal, majd szárítószekrényben szárították. Ennek során a nagy reakcióképességű karbonsavklorid a diaminnal amidot képez, a láncvégi amincsoport azonban szabad marad, és így végeredményben amin-funkcionalizált többfalú szén nanocsövet kapunk. A karboxil-, és az amincsoportok, valamint az O, és N elemek jelenlétét a mintában FT-IR, és XPS mérésekkel igazolták.

A karboxil-funkcionalizált egyfalú szén nanocső a Sigma-Aldrich-től származott. A néveleges CNT tartalom 90%, a karboxilcsoportok mennyisége 3-6 at%, míg a nanocsövek dimenziói 4-5 nm x 0.5-1.5 μm voltak.

3. Gázszenzor felépítése

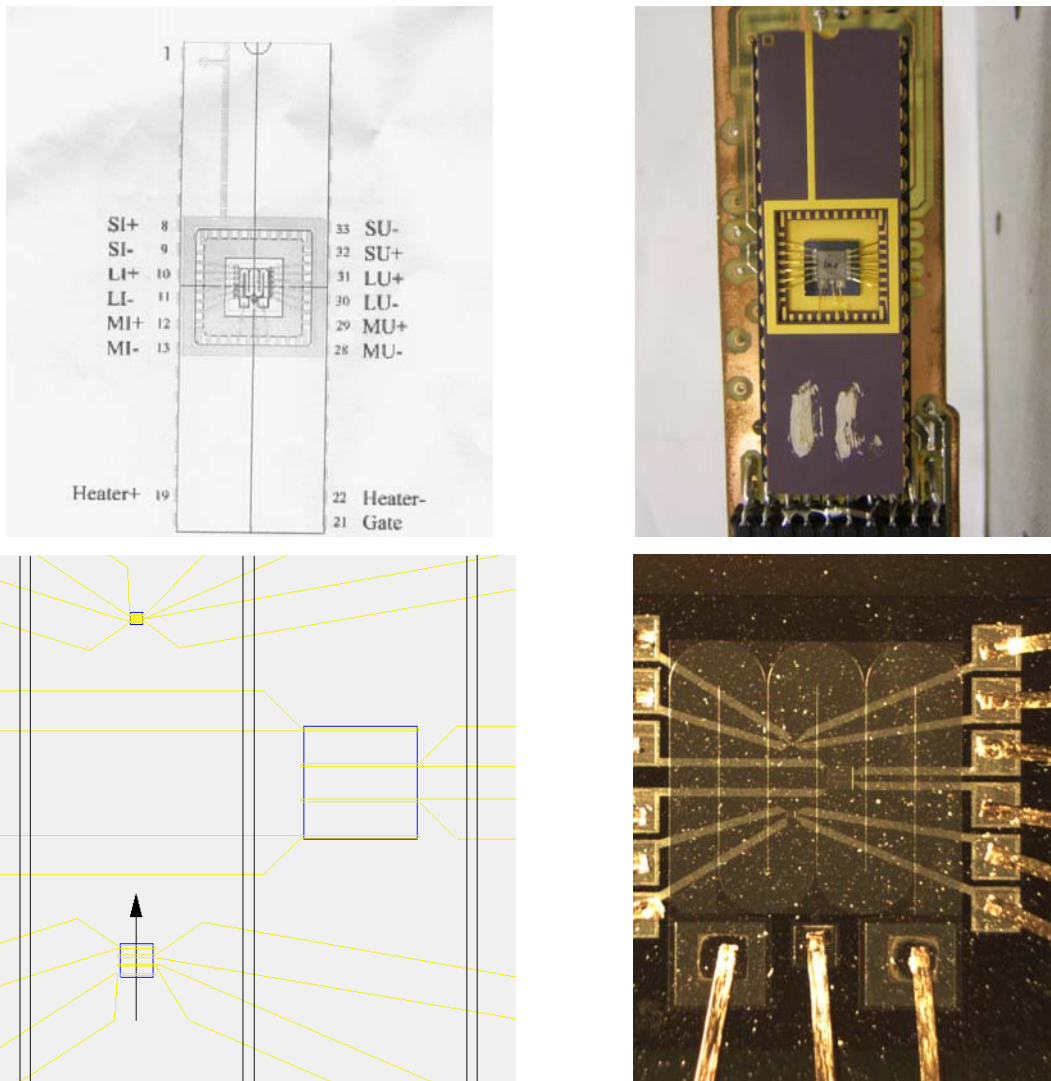
A funkcionalizált szén nanocsövekből ellenállásszenzort építettünk, azaz a kialakított nanocsőréteg ellenállásának, valamint az ellenállás zajának változását mértük az érzékelendő gáz jelenlétében. A szenzor lelke egy réteges szerkezetű chip, mely Finnországban készült az Oulu-i Laserprobe LP Ltd.-nél [32]. Felépítésének sémáját a III-6. ábrán láthatjuk.



III-6. ábra: A szenzor „lelkét” képező chip felépítése, és az elektródaablakok mikroszkópos képei. (Balról jobbra: $27 \times 27 \mu\text{m}^2$, $75 \times 75 \mu\text{m}^2$, $255 \times 255 \mu\text{m}^2$)

A legalsó rétegre egy titán/platina-szálat párologtattak, mely egyszerre teszi lehetővé az érzékelőréteg fűtését, és hőmérsékletének mérését. Ezt elektromosan szigetelő oxidréteg (SiO_2) választja el a három darab különböző méretű, négyponos ellenállásmérésre szolgáló elektródaelrendezéstől. Ezek három, körülbelül $2,1 \mu\text{m}$ magas SiO_2 rétegbe mart négyzet keresztmetszetű mélyedésben / $27 \mu\text{m} \times 27 \mu\text{m}$, $75 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$, $255 \mu\text{m} \times 255 \mu\text{m}$ / lettek kialakítva, titán/platina elektródák rápárologtatásával. A chip egy szabványos 40 lábú foglalatban kapott helyet. A tokozás sematikus rajzát, a láb kiosztásokat, az elektródákat tartalmazó mélyedések részletes elrendezését, és a kontaktusokat a III-7. ábra

bal oldalán, a chipről készült fényképeket pedig annak jobb oldalán láthatjuk. Itt a szenzor a mérőelektronikához kapcsolt alaplaphoz rögzítve látható.

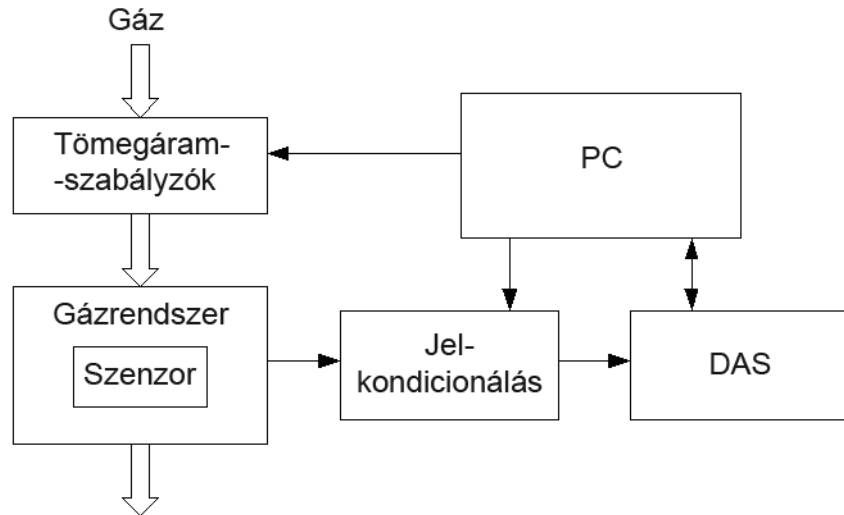


III-7. ábra: A szenzor tokozásának lábkiosztása, a chip sematikus rajza, valamint az arról készített fényképek a rajzoknak megfelelően.

A jelölésekben S a kicsi (small), M a közepes (medium), és L (large) ablakokra utal. Így SI_{\pm} , LI_{\pm} , MI_{\pm} az árambevezetés csatlakozásai polaritáshelyesen, SU_{\pm} , LU_{\pm} , MU_{\pm} a feszültségmérés, míg a $Heater_{\pm}$ a fűtőszál csatlakozásai szintén a polaritásnak megfelelően. A nanocső-rétegeket egyszerű cseppentéssel, illetve Dimatix DMP-2831 precíziós nyomtatóval hoztuk létre. Utóbbiban 10 pl névleges cseppméretet produkáló patron volt. Az első módszer - természetesen - sokkal egyszerűbb, költségkímélőbb, ugyanakkor nagy hátránya, hogy az így keletkező cseppek nagyok, és nem tudjuk kontrollálni az egyes ablakokba jutó nanocső mennyiségét. Továbbá nem lehet megoldani azt sem, hogy a különböző ablakokba különböző nanocsőminták jussanak.

4. Mérőrendszer felépítése

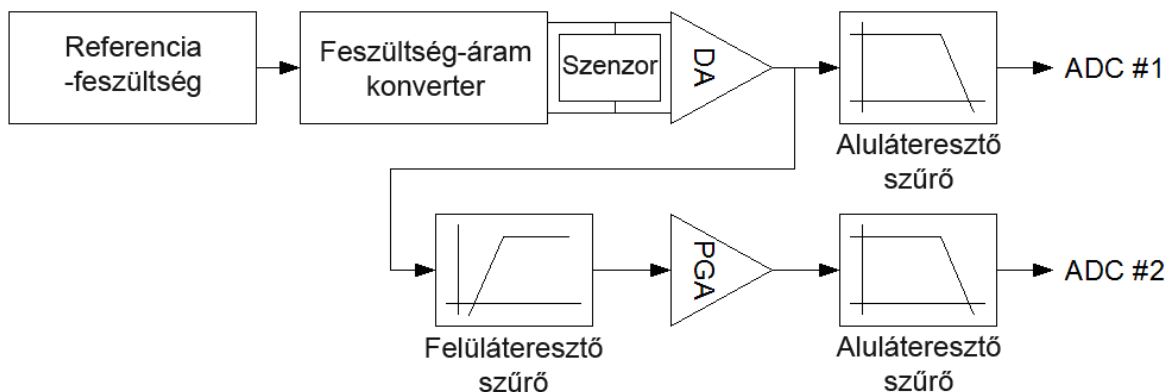
Ahhoz, hogy az elkészített szenzorokon a kívánt méréseket végre tudjuk hajtani, megfelelő mérőrendszert kellett építeni. Ennek általános sémáját mutatja a III-8.ábra.



III-8. ábra: A mérőrendszer általános sémája.

A gázkeverékek szabályozott árama egy kamrán áramlott keresztül, ebben helyeztük el a szenzort. A mért jeleket jelkondicionálás után egy DAS rendszer digitalizálta. Az adatokat ezután PC-n gyűjtöttük LabVIEW-ban, és C-ben írt programok segítségével.

Méréseim során nemcsak a nanocsőrétég ellenállására, és annak változására voltunk kíváncsiak, hanem a szenzor zajára, és annak változására az eltérő kémiai környezet hatására. A mérés, és jelkondicionálás elvi folyamatát a III-9. ábrán láthatjuk.



III-9. ábra: A mérés és jelkondicionálás elvi folyamatábrája.

Első lépésként a hálózati 230V feszültségből megfelelő áramkör alkalmazásával (AD780) stabil referenciafeszültséget állítottunk elő, ami egy alacsony zajú

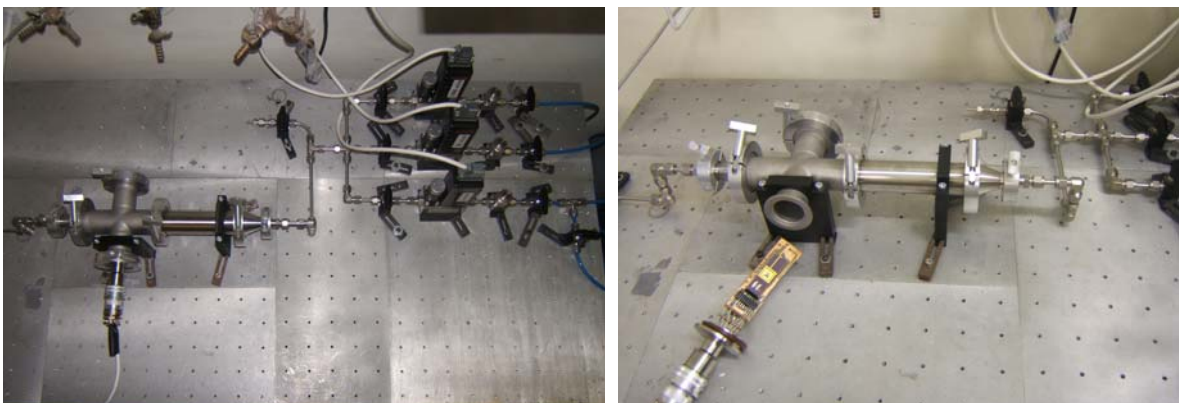
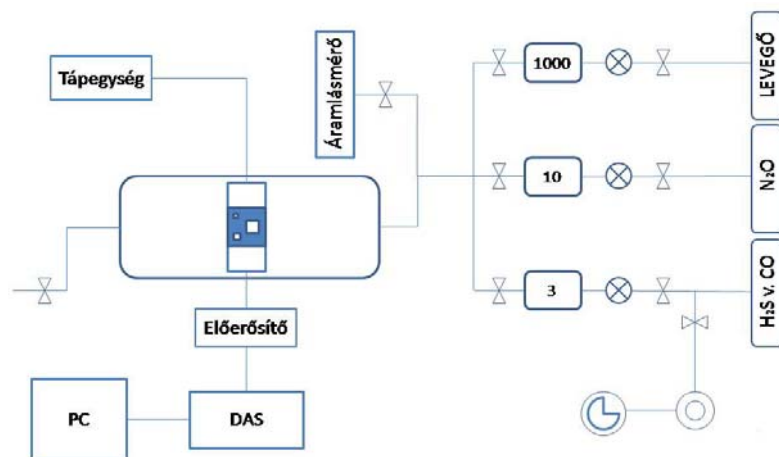
feszültség-áram konvertert hajtott meg. A szenzor aktuálisan használt ablakának külső elektródáira 100mA -t vezettünk, és a szenzorréteg belső elektródák közötti szakaszán eső feszültséget mértük. Ezt megfelelő erősítés (DA: Differential Amplifier) és aluláteresztő (anti-aliasing) szűrő alkalmazása után digitalizáltuk (ADC #1). A szenzorréteg ellenállását ebből a feszültségesésből számítottuk ki. Az ellenállás-fluktuáció méréséhez az erősített feszültségből feluláteresztő szűrő segítségével eltávolítottuk a DC komponenst, majd újabb erősítés (PGA: Programmable Gain Amplifier) és aluláteresztő szűrő alkalmazását követően a jelet digitalizáltuk (ADC #2). Az analóg-digitális konverziót két, független 16 bites SIGMA-DELTA A/D konverter (AD7723) segítségével végeztük 10kHz mintavételi frekvencia mellett. Ezek egy DAS1614SD DSP műszerben kaptak helyet. A feladathoz szükséges nagyon érzékeny és precíz elektronikát Mingesz Róbert tervezte és építette meg.

A mért zaj teljesítménysűrűség-spektrumának kiszámítása LabVIEW 7.1-ben írt programmal történt úgy, hogy a 10kHz-el mintavételezett jelből 4096 pontot tartalmazó szakaszokat vettünk ki, ezeket egy adathalmaznak tekintettük és ezeknek számoltuk ki a spektrumát. Egy-egy ilyen mintából számolt spektrum a főkomponens-elemzés elvégzése után egy-egy pontnak felelt meg a főkomponens ábrán. A főkomponens elemzéseket a MATLAB segítségével végeztük.

5. Gázrendszer felépítése

A gázszenzorikai mérések végrehajtására szükségünk volt egy gázkeverő-rendszerre, melyet szakmai gyakorlata során Szélpál Szilveszter épített ki, és állított be mérésre kész állapotba.

Egy ilyen rendszernek több fontos követelménynek kell megfelelnie. Egyfelől lehetővé kell tennie a mérendő gázok tömegáramainak - lehetőségekhez képesti legpontosabb - szabályzását, másfelől megfelelő(en kicsi) koncentrációjú keverékgázok előállítását. Ezt a feladatot 3 tömegáram-szabályzó látta el, melyek legnagyobb névleges tömegárama egyenként 1000sccm, 10sccm, és 3sccm volt. Ezenkívül fontos kritérium, hogy a mért jel csak a mérendő gáz(keveréktől) származhat, azaz a rendszernek hermetikusan kell zárnia. A mérőkamra és a vezetékek anyagának lehetővé kell tenni a kis nyomású, valamint a magas hőmérsékletű méréseket, akár agresszív gázkeverékekkel is. A III-10. ábrán a gázrendszer felépítése látható.



III-10. ábra: A gázrendszer sematikus rajza és a róla készült fényképek.

A 3sccm-es ágba csatlakozott olajcsapdán keresztül egy rotációs vákuumszivattyú. Ezzel a mérhető gázok maradékát távolíthattuk el a csövekből.

6. Elvégzett mérések

Munkám során többféle módon funkcionalizált egyfalú, és többfalú szén nanocsőből készült szenzort vizsgáltam. Arra keresem a választ, hogy a különböző típusú szenzorok miként reagálnak a kémiaailag különböző gázokra, hogyan változik elektromos ellenállásuk, valamint annak zaja. A méréseket négy, kémiaailag különböző érzékelőréteggel kialakított szenzoron végeztem, ahogy az III-1. táblázatban is látható. Ezek közül három MWCNT, egy pedig karboxil csoporttal funkcionalizált SWCNT mintából készült.

Minta \ Koncentráció [ppm]	N ₂ O	H ₂ S	CO	H ₂ O
tiszta MWCNT	50	-	50	-
MWCNT-COOH	50	-	50	-
	10			
MWCNT-NH ₂	50	50	50	50
	100		100	100
SWCNT-COOH	50	-	50	-

III-1. táblázat: Az elvégzett mérések összefoglalása.

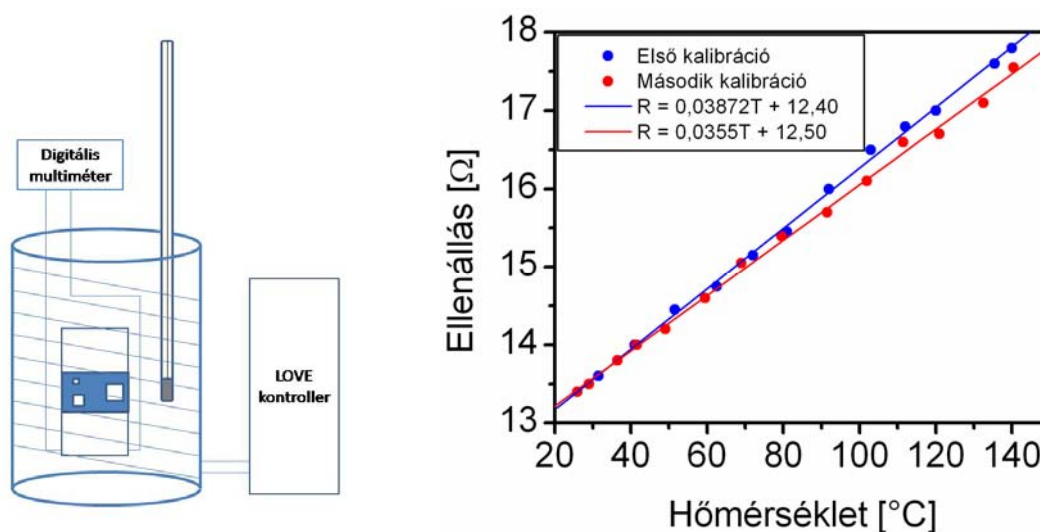
Az általam detektált gázok/gőz a N₂O, CO, H₂S és a vízgőz voltak. A kívánt koncentrációkat a három tesztgázból illetve a vízgőzből kalibrált tömegáram-szabályzók segítségével állítottam elő. Hígító-, és öblítógázként száraz szintetikus levegő használtam. Mindegyik szenzoron méréseket végeztem 50ppm N₂O, és CO detektálásával. Így kívántam feltérképezni a kémiaailag eltérő rétegek, valamint a különböző funkciós csoportok alkalmazhatóságát, és az érzékelésben megmutatkozó eltéréseket. Ezek után az 1,8-diaminooktánnal funkcionalizált szenzorral megmértem a többi tesztgázt, lehetőség szerint több koncentrációban. Mivel az érzékelés hatásfokának hőmérsékletfüggésére is választ kerestem, 25°C, illetve 150°C-on történtek mérések.

Az amin-funkcionalizált szenzor kezdeti ellenállása ~2,8 kΩ, míg a többi szenzoré ~100-150 kΩ volt. Egy chipen egyszerre csak egy elektródaelrendezést használtam, ugyanis az egyes detektorablakok között több esetben átvezetést tapasztaltam. Az elektronika ugyanakkor úgy lett megtervezve, hogy három független áramgenerátor hajtja a különböző ablakokat. Ez a módosítás az adatok megbízhatóságát nem rontotta, a párhuzamos mérésekről azonban átmenetileg - az új chippek elkészültéig, és a saját Dimatix nyomtató megérkezéséig - le kellett mondanom.

IV. Eredmények és értékelésük

1. Ti/Pt -szál kalibrációja

A hőmérséklet szabályozásához és annak méréséhez tudnunk kell az adott hőmérsékletre tartozó ellenállást, azaz a titán/platina-szálat kalibrálnunk kell. Ehhez építettem egy kisméretű, szabályozható hőmérsékletű kályhát, és megmértem a beállított hőmérsékletekhez tartozó ellenállást. A kalibráláshoz használt kísérleti elrendezés sematikus rajzát, és a kapott eredményeket a IV-1. ábra mutatja.



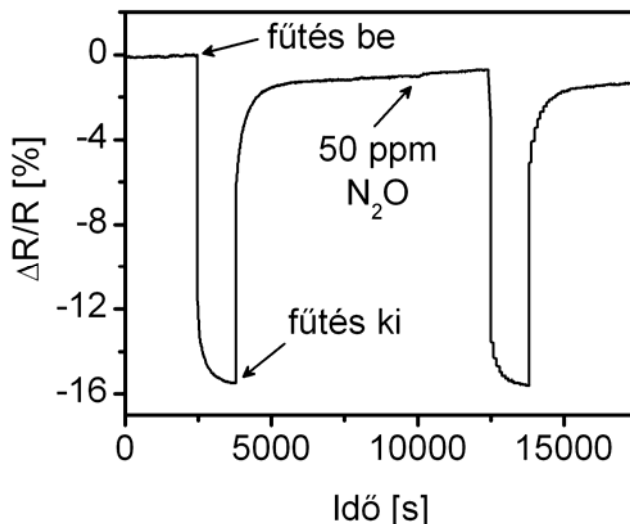
IV-1. ábra: A Ti/Pt-szál kalibrációjához használt kísérleti elrendezés sematikus rajza, és a két kalibráció eredménye.

A platina ellenállásának hőmérsékletfüggése nem lineáris, azonban kis hőmérséklet tartományban közelíthetjük lineáris összefüggéssel - mindkét esetben $R^2 > 0,99$ -, ami magyarázza az illesztések jóságát. A mért érzékenységek átlaga $0,037 \Omega/^\circ\text{C}$. A továbbiakban a mérések és kifűtések hőmérsékletét ezen kalibráció alapján állítottam be.

2. Szenzor ellenállásának hőmérsékletfüggése

Egy szenzor esetében fontos tulajdonság a stabilitás. A méréseket különböző hőmérsékleteken végeztem, és bár állandó körülmények között, a szenzor hőmérsékletében mutatkoztak ingadozások. Ezért ismernem kellett az szenzorellenállás hőmérsékletfüggését, amit az alábbi kísérlettel - kivitelezésében Molnár Dániel volt segítségemre - vizsgáltunk meg. Az 1,8-diaminooctán funkcionális szenzort szintetikus

levegőáramban kifűtöttük, hagytuk szobahőmérsékletre hűlni, majd 50ppm N₂O-t engedtünk a rendszerbe. A legkisebb (small) ablakban lévő elektródaelrendezést használtuk, mert itt tudunk négy pontosan ellenállást mérni, és ennek az ellenállása volt a legnagyobb. Az eredményt a IV-2. ábra mutatja.

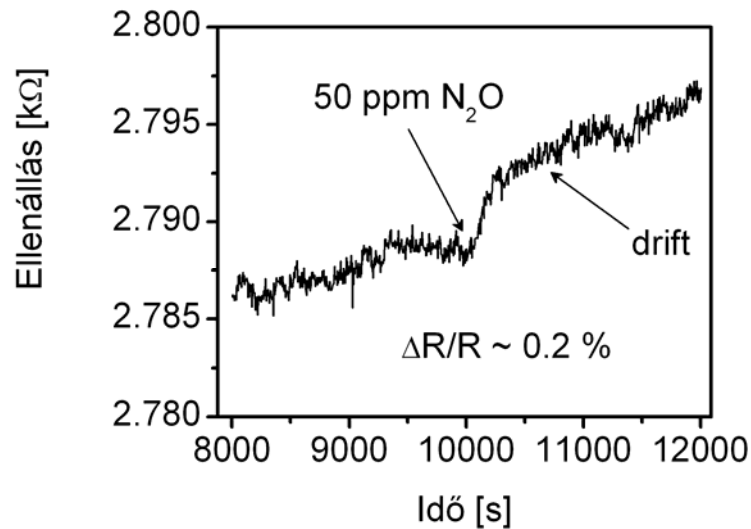


IV-2. ábra: Az amin-funkcionalizált szenzor ellenállásának hőmérsékletfüggése.

Megállapíthatjuk, hogy a szenzor ellenállása nagymértékben függ a hőmérséklettől, és az 50ppm N₂O rendszerbe történő bevezetése által okozott változás ennél jelentősen kisebb (lásd: következő alfejezet). Emiatt nagyon fontos a szenzor hőmérsékletének minél pontosabb ismerete, és annak stabilitása a mérések idején.. Ugyanis a hőmérséklet kismértékű megváltozása okozta ellenállás-változás könnyedén felülmúlhatja a kémiai környezet megváltozására adott választ.

3. Szenzor ellenállásának függése a kémiai környezettől

Megvizsgáltam a szenzorok alkalmazhatóságát klasszikus - Taguchi-féle, vagyis ellenállás - szenzorokként is. A IV-3. ábrán egy tipikus ellenállásválaszt láthatunk 50 ppm N₂O hatására (~0,2 %), amit az 1,8-diaminooktán-funkcionalizált szenzorra kaptunk. Kijelenthetjük, hogy a szenzor nem alkalmazható klasszikus szenzorokként, ugyanis csak igen nagy koncentrációk mellett elég nagy a jel/zaj arány. Ehhez hozzájárul még az előző alfejezetben tárgyalt nagymértékű hőmérsékletfüggés, továbbá az a tény, hogy az érzékenység - megfelelő körülmények közötti - emelkedése esetén is a szelektivitás szinte teljes hiánya a jellemző.



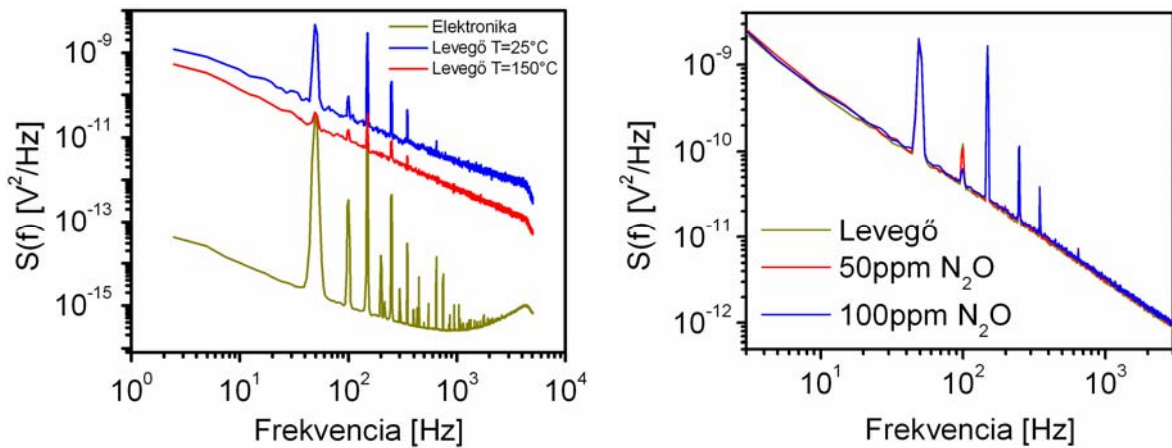
IV-3. ábra: Amin-funkcionalizált szenzor ellenállásának változása 50ppm N₂O hatására.

Ugyanakkor a különböző gázok/gőzök által kiváltott ellenállásváltozás várhatóan sokkal nagyobb, ha olyan szenzorréteget alakítunk ki, amelyik túlnyomó többségében félvezető tulajdonságú egyfalú szén nanocsöveket tartalmaz. Mivel egy individuális nanocső ellenállása fémes cső esetében $\sim 30 \text{ k}\Omega$, félvezető cső esetén $\sim 50 \text{ G}\Omega$ [33], ez azt jelenti, hogy a réteg ellenállása is sokkal nagyobb lesz.

4. Az elektronika tesztelése, és a PCA optimalizálása

FES mérések esetén, mivel a szenzor zaj hordozza az információt, alapvető fontosságú annak vizsgálata, hogy a zaj milyen mértékben, és mennyire specifikusan változik meg az érzékelendő gázok hatására. A mérések a II-5. ábrának megfelelően történtek, ezért első lépésben a szenzor zaj teljesítménysűrűség spektrumának változását kellett megvizsgálni. Azonban nem csak a szenzornak van rá jellemző spektruma, hanem az alkalmazott elektronikának is. Ahhoz, hogy a szenzor zajának spektrumát minél pontosabban meghatározhassuk szükséges, hogy az elektronika zaja több nagyságrenddel kisebb legyen annál.

A IV-4. ábra bal oldalán az elektronika zaját láthatjuk, összehasonlítva szoba-, illetve magas hőmérsékletű levegőmérésekkel. Jobb oldalon az 1,8-diaminooktán-funkcionalizált szenzor zajspektrumait láthatjuk 50ppm N₂O, 100ppm N₂O, és tiszta szintetikus levegő hatására. Az elektronika zajának jellemző összetevője - ahogy az a IV-4. ábrán is látszik - a korábban már említett 50 Hz -es frekvenciakomponens és annak felharmonikusai. Ezek a csúcsok megjelennek a szenzor zajának spektrumában is.

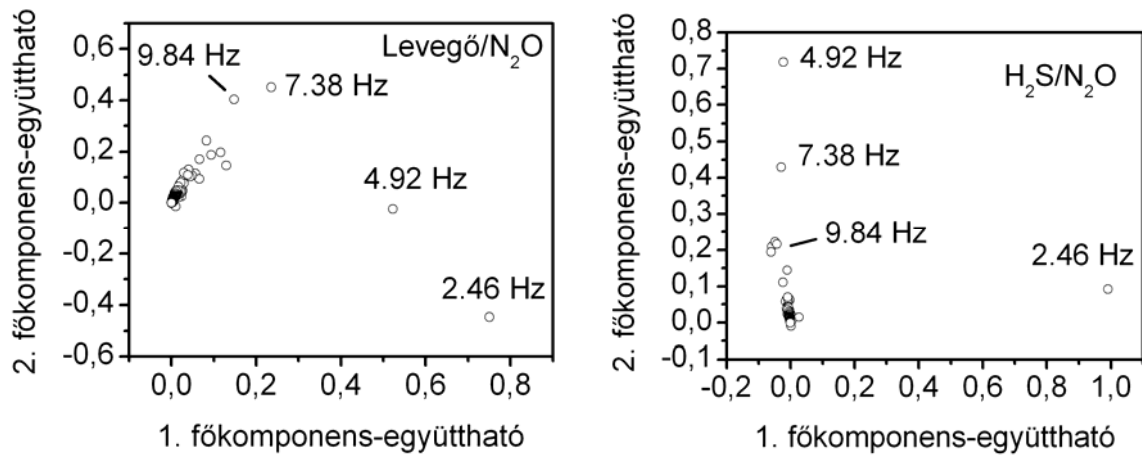


IV-4. ábra: Az elektronika, illetve az 1,8-diaminoóktán funkcionlizált szenzor zajának teljesítménysűrűség-spektruma levegő, illetve 50ppm, és 100ppm N₂O mérése során.

Más szenzorok esetében a nanocsőréteg ellenállása nagyobb, a szenzor zaja egyenesen arányos az ellenállással, így azokban az esetekben a zajspektrum amplitúdója is nagyságrendekkel nagyobb. Az 50 Hz és felharmonikusai ezekben a nagy amplitúdójú teljesítménysűrűség-spektrumokban alig észrevehetően vannak jelen, ahogy az a IV-9.ábrán is látszik. A IV-4.ábra jobb oldalán található spektrumok jól mutatják, hogy az adott szenzor zajspektruma a kémiai környezettel csak kevésbé, szemmel alig észrevehetően, változik. Ez egyértelműen mutatja a megfelelő matematikai analízis alkalmazásának fontosságát. Itt jegyezném meg, hogy a főkomponens-elemzéshez a hálózati frekvenciakomponenst és felharmonikusait kivágtuk a spektrumokból. Összességében tehát azt mondhatjuk, hogy az előzetes mérések alapján az elektronika alkalmas szenzorikai mérésekre.

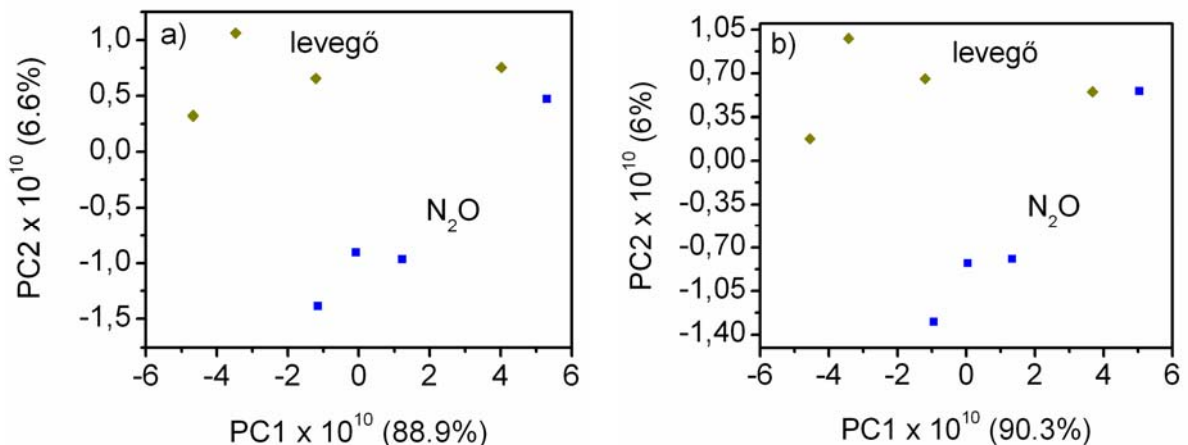
A következő lépés a főkomponens-elemzés, és annak optimalizálása. A PCA bemenő adataként a teljesítménysűrűség-spektrumok amplitúdói szolgálnak. Az adott szenzorra jellemző, hogy mely amplitúdóértékek a legfontosabbak egy PCA során. Ennek eldöntésére a főkomponens-együttható ábrák szolgálnak. A IV-5.ábra bal oldali panelja levegő/50ppm N₂O, míg a jobb oldali panelja 50ppmN₂O/50ppmH₂S mérések esetére mutat két jellemző példát. A II.fejezet 5. alfejezetében kifejtettek szerint a nullához közel lévő értékek kevésbé fontosak az analízis szempontjából. Világosan látszik, hogy a mi esetünkben a kis frekvenciákhoz tartozó amplitúdók hordozzák a legtöbb információt. Ez azt jelenti, hogy ha az elemzést csak a kis frekvenciás amplitúdók figyelembevételével végezzük el, nem veszünk el lényegi információt. Ez gyakorlatilag az összes mérés esetére igaz. Felmerült, hogy a kis frekvenciájú komponensek fontosságát csak a szenzoroknál

tapasztalt enyhe ellenállásdrift eredményezi. Szimulációk azonban azt mutatták, hogy a mindössze $2\text{-}5 \times 10^{-3} \Omega/\text{s}$ -os driftnek nincs hatása a főkomponens-elemzésekre [34].



IV-5.ábra: Főkomponens-együttható ábrák két különböző rendszerre. (Az eredmények jellemzőek az általam végzett összes mérésre.)

A főkomponens-együttható ábrából levont következtetések igazolására levegő/50ppm N₂O esetre elvégeztem két főkomponens analízist úgy, hogy először az összes, másodsor csak a kis frekvenciákhoz tartozó amplitúdóértékeket vettem figyelembe ($f < 50\text{Hz}$). Amennyiben a következtetések helytállóak, egymáshoz hasonló főkomponens ábrákat kell kapunk, ahogy az a IV-6.ábrán látható is.



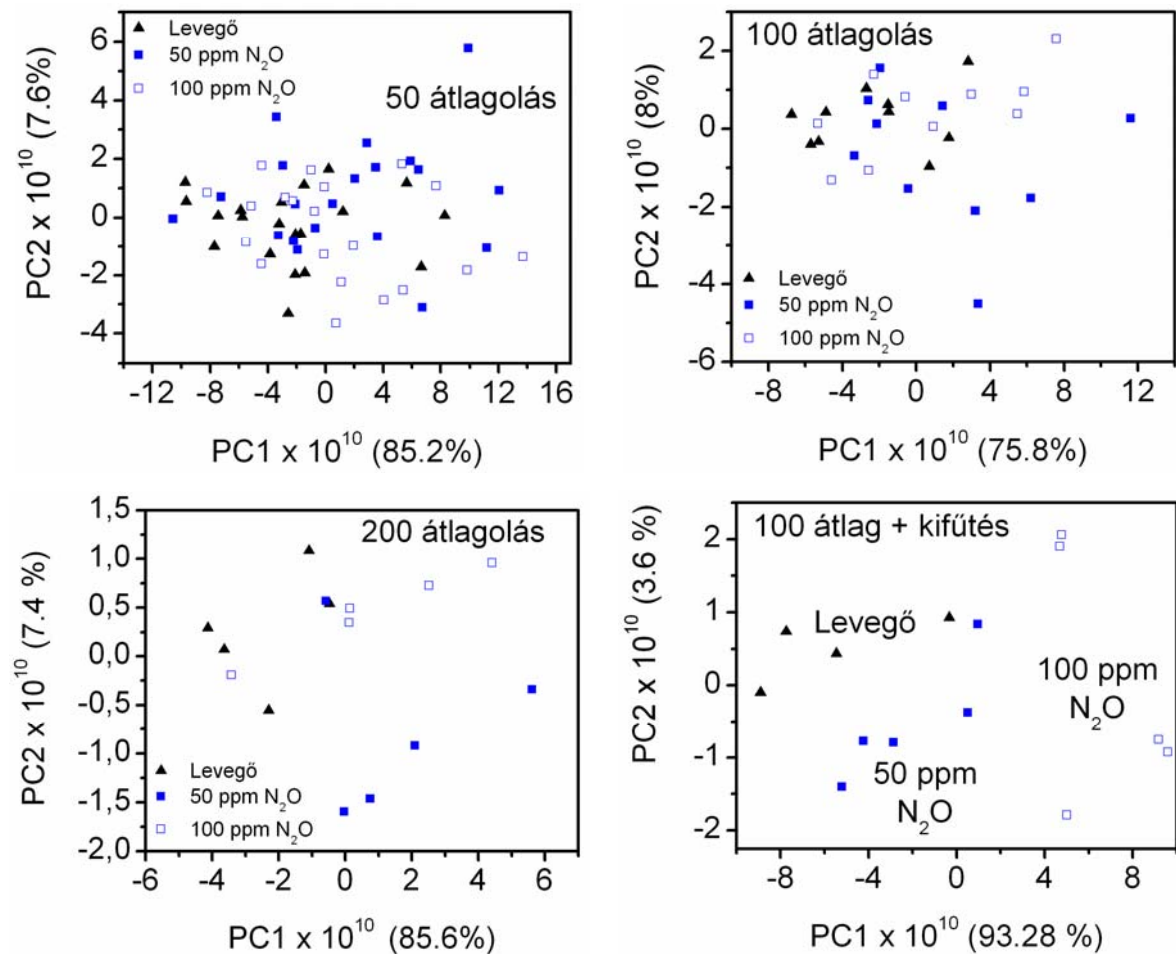
IV-6.ábra: Főkomponens ábrák levegő/50ppm N₂O rendszerre. a) az összes amplitúdó; b) csak az $f < 50 \text{ Hz}$ amplitúdók lettek figyelembe véve.

5. A teljesítménysűrűség-spektrumok jel/zaj viszonyának javítása

A spektrumok meghatározásához nem elég a szenzor zaját egyszer megmérni, ami érthető is, a zaj statisztikus jellegét figyelembe véve. Továbbá egy adott szenzor-gáz

rendszerre jellemző PSD-k sokszor igen kevésé különböznek egymástól, így számításukhoz sok elemi spektrumot kell átlagolni. Az átlagolások számát azonban több hatás figyelembevételével kell kiválasztani. Egyfelől a spektrumot az átlagolások számának növekedtével egyre pontosabban kapjuk meg, ekkor a zaj spektruma egyre inkább jellemző lesz az adott szenzor + gázatmoszféra rendszerre. Másfelől a sok átlagolás miatt megnövekszik a mérési idő, és ha a szenzor hosszú távon kevésbé stabil, az eredményül kapott spektrum jelentősebb mérési hibával lesz terhelve. Ráadásul a hosszú mérési idő az esetleges gyakorlati alkalmazásoknak is akadálya lehet. Esetünkben az elemi spektrumok a III. fejezet 4. alfejezetében tárgyalt 4096 elemből álló adathalmazokból számolt spektrumok voltak.

Ezért meghatároztam egy olyan, közel optimális, átlagolásszámot, amely mellett a szenzor még szelektív, a mérési idő azonban a lehető legrövidebb. A IV-7. ábrán 50, 100, illetve 200 átlagolással nyert eredményeket láthatunk levegő/50ppm N₂O/100ppm N₂O rendszerekre.

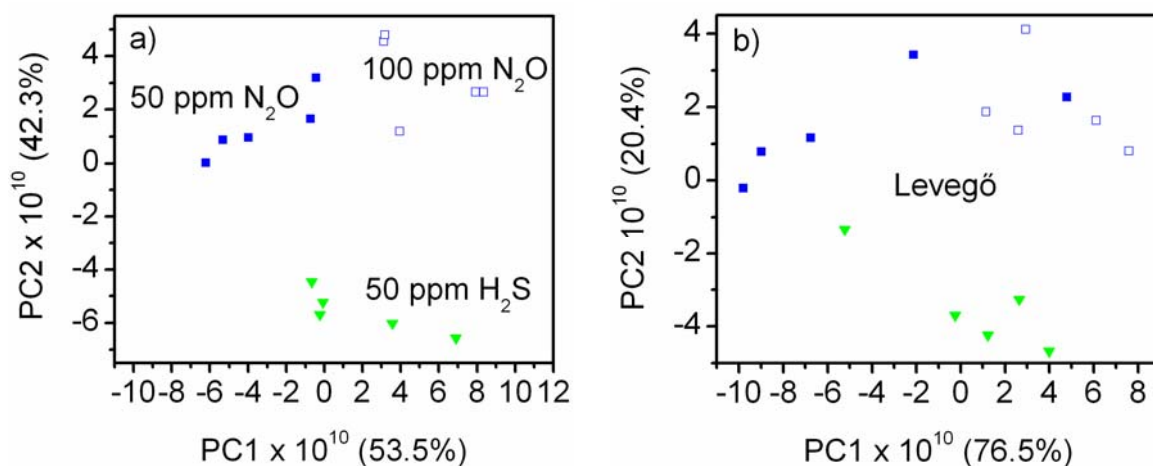


IV-7. ábra: 50, 100, és 200 elemi spektrum átlagolásával kapott eredmények az amin-funkcionalizált szenzor esetében.

Az első három diagram olyan méréseket mutat, amelyek estében nem alkalmaztam kifűtést az egyes gázok mérései között. A mérési szekvencia ekkor tehát úgy alakult, hogy levegő - 50ppm N₂O - 100ppm N₂O. Ekkor legalább 200 elemi spektrumot kellett összeátlagolni, hogy különbséget tudjunk tenni a gázok között. Ezek után a mérések között kifűtést alkalmaztam, ekkor a szenzor hőmérsékletét ~150°C-ra emeltem, és a rendszert tiszta szintetikus levegővel öblítettem. Ilyen mérések eredményét láthatjuk a negyedik diagramon. Látható, hogy már 100 átlag is elég a szelektív gázérzékeléshez. A későbbiekben a mérések között mindig kifűtési szakaszokat alkalmaztam, a kiértékelések során pedig 100 spektrum összeátlagolásával számoltam a teljesítménysűrűség-spektrumokat.

6. „Memóriaeffetus”

A IV-8. ábra bal oldali főkomponens ábrája öt-öt 50ppm N₂O, 100ppm N₂O és 50ppm H₂S mérést ábrázol, melyet 1,8-diaminooktán-funkcionalizált szenzorral mértem. Látható, hogy a szenzor különbséget tud tenni ezen gázok között, és a különböző koncentrációkra is érzékeny. Azonban a jobb oldali főkomponens ábra 3x5 tiszta levegőmérést mutat, melyeket az egyes N₂O és H₂S mérések után végeztem rövid öblítési-kifűtési szakaszt követően.



IV-8. ábra: A szenzor „memóriaeffektusa”.

A levegő mérések pontjai pontosan úgy klaszteresednek a főkomponens ábrán, mint az előzőleg mért gázok, jelezve, hogy bár már szintetikus levegő áramlik a szenzor felett, gyakorlatilag még mindig az előző gázt mérjük. Fontos megjegyezni, hogy a IV-8. ábra

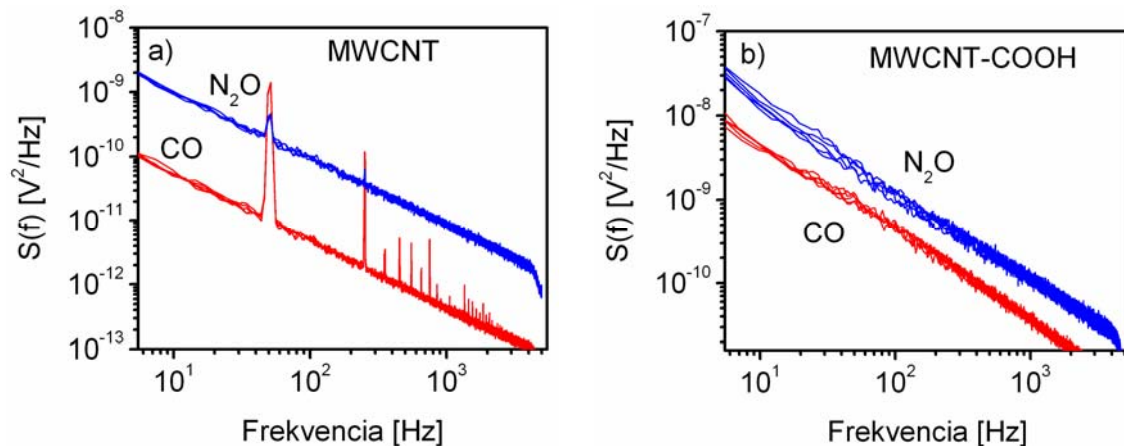
a) főkomponens ábráján az 50ppm N₂O, és 100ppm N₂O -hoz tartozó pontok egymástól elkülönülnek, azaz a szenzor az adott gáz koncentrációváltozására is érzékeny.

Az eredményekből látszik a kifűtés hőmérséklete és időtartama megválasztásának fontossága. Ez érthető is, hiszen az érzékelésnek az az alapja, hogy a szenzor az érzékelendő gázkeverékekkel közvetlenül érintkezik, a gázok pedig adszorbeálódnak az érzékelőréteg felszínén. Így megváltoznak a vezetési tulajdonságok, és a zaj. Két mérés között azonban ezt az adszorbeálódott réteget el kell távolítanunk. Hasonló mérések esetén a lehajtáshoz alkalmazott hőmérséklet ~250-350°C, a szenzor jelenlegi tokozása ugyanakkor csak ~150-200°C-ot enged meg nekünk. Ez a magyarázata a viszonylag alacsony kifűtési hőmérsékletnek. Ellenállóbb tokozás esetén is szembe találhatjuk magunkat az előbb említett problémával, ha érzékelőréteggént hőmérséklet-érzékeny funkciócsoportokat is tartalmazó nanocsöveket használunk. Az alkalmazott - viszonylag alacsony - hőmérséklet mellett a deszorpció igen lassú, így hosszú kifűtési szakasz szükségeltetik. Ez vákuum alkalmazásával jelentősen lerövidíthető.

7. Szenzorikai mérések

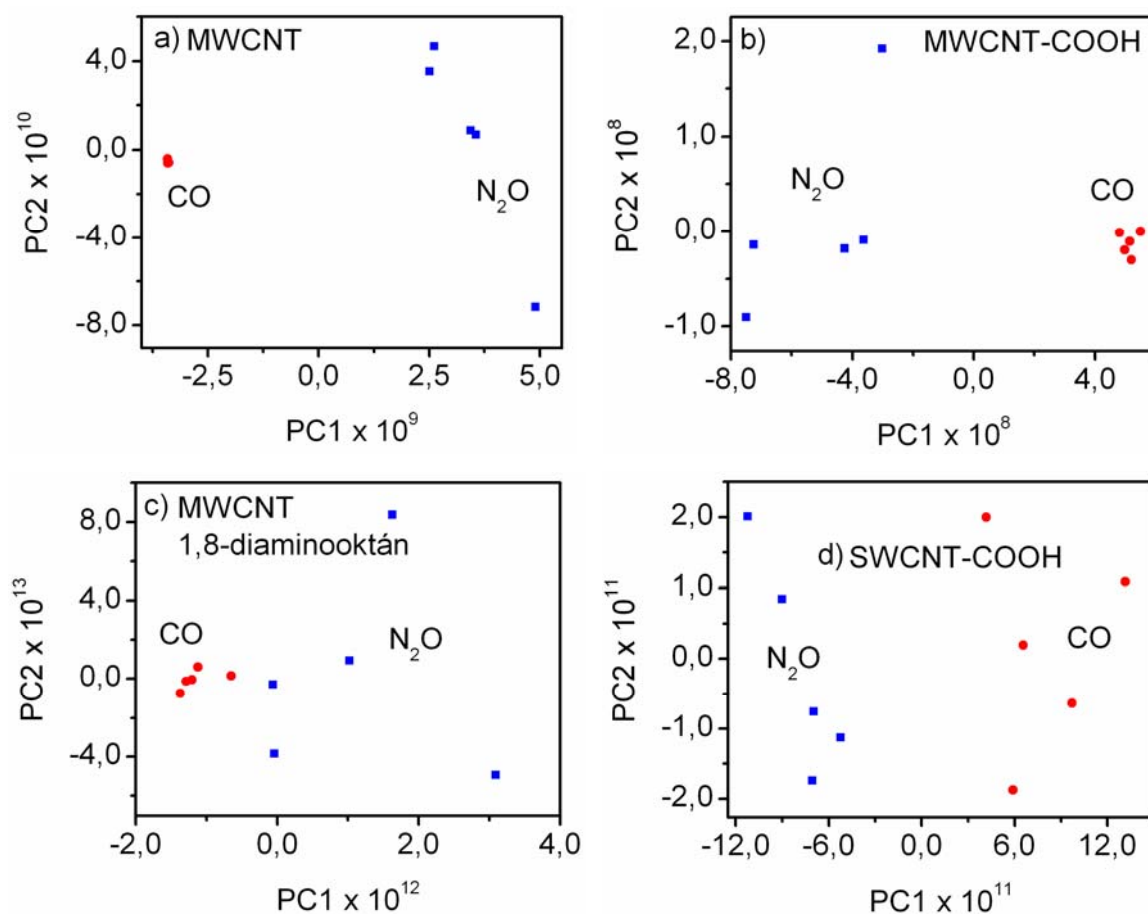
Négyféle érzékelőréteggel készítettem gázszenzort. Ezek, a korábbiaknak megfelelően, tiszta MWCNT, karboxil-funkcionalizált MWCNT, 1,8-diaminooktánnal funkcionális MWCNT, és karboxil-funkcionalizált SWCNT voltak. Mind a négy típusal végeztem 50ppm N₂O, és 50ppm CO méréseket.

A IV-9. ábrán a tiszta MWCNT, illetve a karboxil-funkcionalizált MWCNT réteggel készített szenzorok zajspektrumai láthatók 50ppm N₂O, és 50ppm CO hatására.



IV-9. ábra: Tiszta MWCNT, és karboxil-funkcionalizált MWCNT-réteggel készített szenzorok teljesítménysűrűség-spektrumai (50ppm N₂O, és 50ppm CO).

Elmondható, hogy az amplitúdók jelentősen különböznek a két gázra, ugyanazon gáz párhuzamos méréseire azonban csak kis sávot alkotnak. Az amplitúdók N_2O -re mindkét esetben nagyobbak, a spektrumok alakja -meredekségük- ugyanakkor nem sokban tér el egymástól. Fontos megemlíteni, hogy a karboxil-funkcionalizált szenzor ellenállása, és zaja sokkal nagyobb volt, mint a tiszta nanocsövesé. Ez jól látható az amplitúdók nagyságán, ami megmagyarázza, hogy a tiszta nanocsöves szenzor esetében miért jelennek meg az 50Hz-es hálózati frekvenciakomponens és felharmonikusai, a karboxil-csoporttal funkcionizálnál pedig miért nem. A mérések eredményét, azaz a főkomponens ábrákat a IV-10.ábra mutatja.

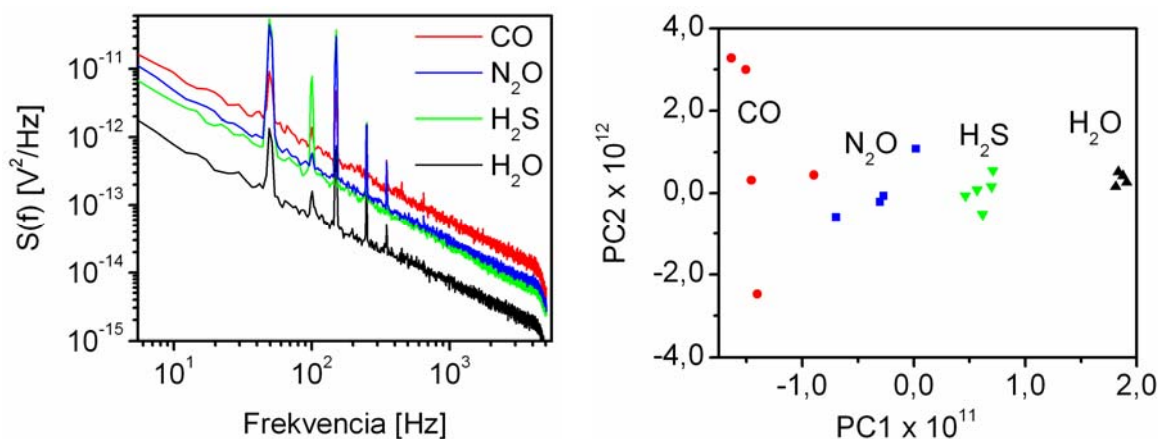


IV-10.ábra: A négyféle érzékelőréteggel kialakított szenzorokon végzett mérések 50ppm N_2O , és 50ppm CO esetén.

Megállapíthatjuk, hogy mind a négy szenzor alkalmas ebben a koncentrációtartományban a két gáz megkülönböztetésére, azaz kémiaiilag szelektívnek mutatkoznak. Érdekes, hogy a IV-10.ábra a) és c) diagramján a CO-hoz tartozó pontok esnek a negatív PC1 tartományba, míg a b), d) diagram esetén pont fordítva, a N_2O pontok található az origó bal oldalán. Ennek az a magyarázata, hogy főkomponens analízis során a főkomponenseket mindig az

adott adatmátrixra számoljuk ki. Más szenzor másképpen reagál a gázokra, másképpen változik meg a zaja, és így más főkomponensek hordozzák a variancia legnagyobb részét. Ez egyébként geometriailag csak annyit jelent, hogy az adatokat egy eltérő módon fekvő tengelyre projektáljuk, aminek eredményeként a pontok az ábrán egymással látszólag felcserélődnek.

A következő lépésben egy kiválasztott, nevezetesen az 1,8-diaminooktánal funkcionizált szenzorral megmértem 50ppm CO-t, 50ppm N₂O-t, 50ppm H₂S-t, és 50ppm vízgőzt. A méréseket szintetikus levegő hígítógázzal, és öblítő-kifűtő szakaszok közbeiktatásával végeztem, a korábban elmondottak szerint. Az eredmények a IV-11.ábrán láthatók. A amplitúdói ez esetben is különbözőek a különböző gázokra, míg a spektrumok meredeksége csak alig láthatóan változik.



IV-11.ábra: Az 1,8-diaminooktán-funkcionizált szenzorral végzett mérések eredménye.

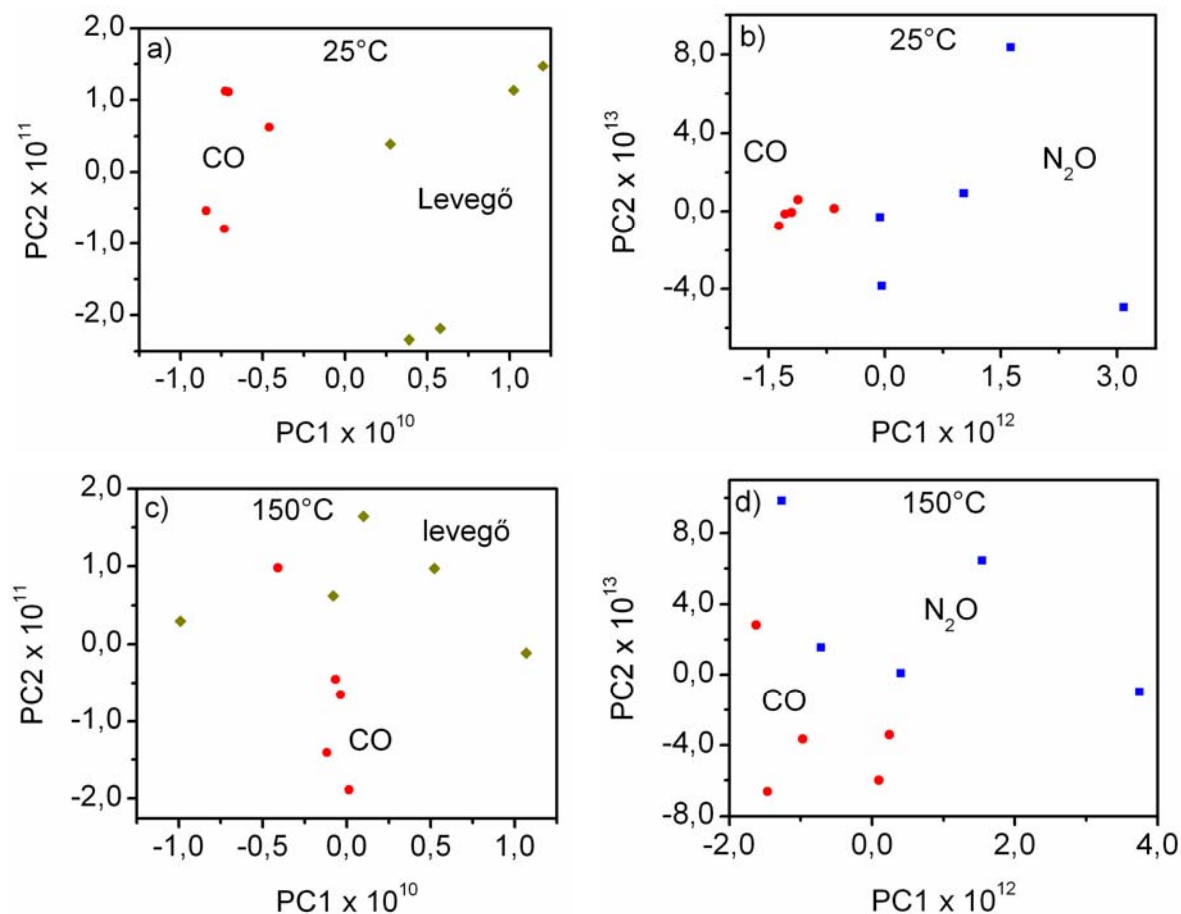
A teljesítménysűrűség-spektrumok, és a kapott főkomponens ábra.

A főkomponens ábrából egyértelműen kiolvasható a szenzor kémiai szelektivitása., az eltérő gázokhoz tartozó pontok más-más területen koncentrálnak. Továbbá megfigyelhető, hogy a gázok már az első főkomponens mentén elkülönülnek, így azok ezzel a szenzorral már a PC1 segítségével is detektálhatók [35].

8. Magas hőmérsékletű mérések

Az érzékelésre - feltételezett mechanizmusából adódóan - a hőmérséklet is hatással van, ezért a méréseket 25°C, illetve 150°C-on is elvégeztem. Azt vártam, hogy mivel a zaj a hőmérséklet emelésével növekszik, a szenzor szelektivitása is egyre kifejezettebb lesz. A IV-12.ábrán amin-funkcionizált szenzorral nyert eredményeket láthatunk levegő/50ppm CO (a), c), és 50ppm N₂O/50ppm CO (b), d)) rendszerekre. Megállapíthatjuk, hogy a

hőmérséklet valóban befolyással van a szenzor kémiai szelektivitására, ám a várakozásokkal ellentétben azt nem növeli, hanem csökkenti. A részletes mechanizmus ismeretének hiányában csak annyit jelenthetünk ki, hogy a vizsgált szenzorok esetén a hőmérséklet növelésével a szenzor zaja egyre kevésbé lesz specifikus az adszorbeálódott gázokra.



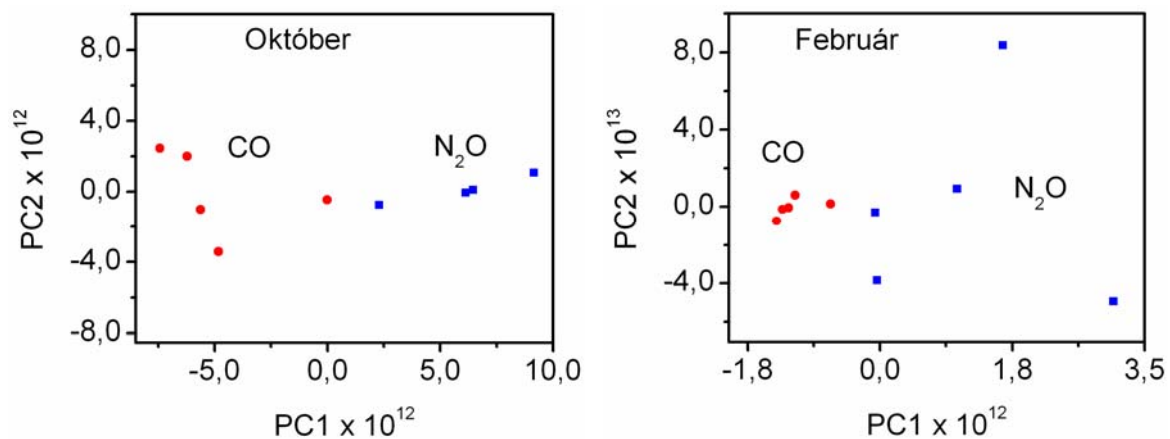
IV-12. ábra: Hőmérséklet hatása amin-funkcionalizált szenzor esetén. a),c) levegő/50ppm CO, és b),d) 50ppm N₂O/50ppm CO rendszerekre.

Az okok felderítése, és magyarázatot szolgáltató mechanizmus felállítása azonban későbbi mérések feladata lesz.

9. Hosszútávú stabilitás

Mivel a szenzorréteg közvetlenül érintkezik az érzékelendő gázokkal, amelyek lehetnek oxidatívak, vagy korrozívak is, különös figyelmet kell fordítani az érzékelők megbízhatóságára, élettartamára. Ezért megvizsgáltam az amin-funkcionalizált szenzor esetén, hogy hosszabb idő folyamatos használat után hogyan módosul az érzékelésben

mutatkozó teljesítménye, azaz továbbra is különbséget tud-e tenni a gázok között. A kérdés tisztázására megmértünk újból 50ppm CO-ot, és 50ppm N₂O-ot. Elvégeztem a főkomponens-elemzést, majd a kapott eredményt összehasonlítottam októberi mérések eredményével. Az eredmények a IV-13.ábrán láthatók.



IV-13.ábra: Az 1,8-diaminooctán-funkcionalizált szenzor hosszútávú stabilitása 50ppm CO/50ppm N₂O gázokkal igazolva.

Az eltelt négy hónap alatt az összes előző pontban ismertetett méréseken kívül más, itt nem közölt mérések és több száz órányi magas hőmérsékletű használat volt. Megállapíthatjuk, hogy bár ezek során a szenzor ellenállása folyamatosan csökkent a kezdeti ~2,8kΩ-ról ~2kΩ-ra, a szenzor még mindig szelektív a vizsgált gázokra. Ezt a bemutatott főkomponens ábrák egyértelműen bizonyítják. A szelektivitás mellett ez a fajta robusztusság teszi érdekessé ezeket a szenzorokat az alkalmazások szempontjából.

V. Összefoglalás

Munkám során négyféle szén nanocső érzékelőrétegű gázszenzort vizsgáltam. Ezek tiszta többfalú szén nanocső, karboxil-funkcionalizált többfalú szén nanocső, 1,8-diaminooktán-funkcionalizált többfalú szén nanocső, és karboxil funkcionalizált egyfalú szén nanocső voltak. A rétegek cseppentéssel (drop coating), illetve precíziós nyomtató alkalmazásával (inkjet printing) készültek.

Első lépésként kalibráltam a fűtés és hőmérsékletmérés céljaira - a szenzort magába foglaló - chipbe integrált titán/platina szálát. Az eredmények azt mutatták, hogy az általunk használt kis hőmérsékleti tartományban (25-150°C) a szál ellenállása jó közelítéssel lineárisan változik a hőmérséklettel. Az érzékenység 0,037 $\Omega/^\circ\text{C}$ -nak adódott.

A következő lépésben a szenzorok elektromos ellenállásának - az érzékelendő gázok és a hőmérséklet által okozott - változását mértem meg. A szenzorok ellenállása a hőmérsékletváltozás hatására nagymértékben változott, ugyanakkor az ellenállásprofil a kémiaiilag különböző gázokra hasonlóan adódott. Az előzetes várakozásoknak megfelelően tehát az ellenállásváltozás nem specifikus, ráadásul relatíve kicsi (~0,2%). Ezért kijelenthetjük, hogy ezen szenzorok klasszikus (Taguchi-féle) szenzorként kevésbé használhatók.

A továbbiakban azt tanulmányoztam, hogy a FES módszer alkalmazásával a szenzor zajának változásából nyerhető-e kvalitatív és/vagy kvantitatív analitikai információ. Ehhez mértem a szenzorok zaját, kiszámítottam a teljesítménysűrűség-spektrumokat, a további analízishez pedig főkomponens-elemzést használtam. Ennek során a zajspektrumok amplitúdói szolgáltak alapul. Az előmérések során megállapítottam, hogy az elektronika zaja jelen elrendezésben több nagyságrenddel kisebb, mint a szenzoré, így a rendszer alkalmas a szenzorikai mérések végrehajtására. A főkomponens-együtthatók vizsgálata megmutatta, hogy a mi esetünkben a kis frekvenciákhoz tartozó amplitúdók hordozzák a legtöbb információt, ezért az elemzést elég csak a kis frekvenciás amplitúdók figyelembe vételével elvégezni.

Megállapítottam, hogy eltérő kémiai környezetben a mért zajok teljesítménysűrűség-spektrumai csak kissé különböznek egymástól, így fontos azok minél pontosabb meghatározása. Ezt sok elemi spektrum átlagolásával tehetjük meg, ami viszont szükségszerűen megnöveli a mérésidőt. Mivel a szenzoroknál egy enyhe drift megjelenését tapasztaltuk (2-5 x 10⁻³ Ω/s), kívánatos volt a mérési időt a lehető legrövidebb értéken tartani. Ezért méréseket végeztem, meghatározandó azt az optimális átlagolásszámot,

melynek használata esetén a szenzor még kémiaiilag szelektív, a mérés idő azonban relatíve rövid. Azt találtam, hogy ha az egyes mérések között kifűtést alkalmazok, akkor 100, ennek hiánya esetén legalább 200 elemi spektrum átlagolása szükséges.

A kifűtési ciklusok fontosságára enged következtetni a tapasztalt „memóriaeffektus”. Az egyes gázok közötti tiszta levegőméréseket elemezve, az eredmények a közvetlenül azelőtt mért gázokat mutatták ki. Ez az elégtelen deszorpció eredménye, melyet a továbbiakban hosszabb szintetikus levegővel való öblítési/kifűtési szakaszok közbeiktatásával előztem meg.

A négyféle szenzorral 50ppm N₂O és 50ppm CO méréseket végeztem, amelyek megmutatták, hogy bár klasszikus szenzorokként nem alkalmazhatók, a nanocsőrétegek kémiaiilag szelektívek. Az eredmények nemcsak a szén nanocsővek szenzorikai alkalmazhatóságát, de az alkalmazott matematikai módszer teljesítőképességét is tükrözik. A továbbiakban már csak egy kiválasztott -1,8-diamino-funkcionalizált- szenzorral dolgoztam. Ezzel további méréseket folytattam szintetikus levegővel hígított N₂O, CO, H₂S gázokkal, és vízgőzzel. Megállapítottam, hogy a szenzor minden esetben szelektív, mindegyik kémiai minőséget meg tudja különböztetni egymástól. Az N₂O esetében az eltérő koncentrációkkal végzett mérésekhez tartozó pontok a főkomponens ábra eltérő részein csoportosultak, így a módszer koncentrációfüggő is. Az elmondottak alapján a szén nanocső alapú gázszenzorok a főkomponens-elemzéssel egyetemben alkalmasak gázkeverékek elsősorban kvalitatív, de kvantitatív analízisére is.

Méréseket végeztem magas hőmérsékleten (150°C) is. A várakozásokkal ellentétben a kémiai szelektivitás nemcsak, hogy nem javult, de jelentősen romlott. A korábban könnyen megkülönböztethető gázok nem váltak szét az analízis során.

Végül megvizsgáltam, hogy négy hónap intenzív használat hogyan befolyásolta a szenzor teljesítőképességét. Azt kaptam, hogy bár a szenzorellenállás csökkent, az továbbra is kémiaiilag szelektív maradt. Az ilyen fajta robusztusság érdekessé teheti ezeket a szenzorokat az alkalmazások szempontjából is.

VI. Irodalomjegyzék

-
- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., „C60: Buckminsterfullerene”, *Nature* **318**, 162-163 (1985).
- [2] S. Iijima, „Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* **354**, 56-58 (1991).
- [3] Kónya Z., Bíró L. P., Hernádi K., Nagy J. B., Kiricsi I., „Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei”, *A Kémia Újabb Eredményei* **90**, Akadémiai Kiadó, Budapest, (2001).
- [4] Koós A. A., „Szén nanocsöveken alapuló szelektív gázérzékelők”, *Fizikai Szemle* **7**, 226-229 (2006).
- [5] N. Taguchi, US Patent No. 3 644 795 (1972).
- [6] J. W. Gardner and P. N. Bartlett, *Electronic Noses: Principles and Applications*, Oxford University Press, Oxford, (1999).
- [7] R. E. Cavicchi, J. E. Suehle, K. G. Kreider, M. Gaitan, and P. Chaparala, „Optimized temperature-pulse sequences for the enhancement of chemically specific response patterns from micro-hotplate gas sensors”, *Sensors and Actuators B* **33**, 142-146 (1996).
- [8] P. Bruschi, F. Cacialli, A. Nannini, and B. Neri, „Gas and vapour effects on the resistance fluctuation spectra of conducting polymer thin-film resistors”, *Sensors and Actuators B* **19**, 421-425 (1994).
- [9] L. B. Kish, R. Vajtai, and C. G. Granqvist, „Extracting information from noise spectra of chemical sensors: single sensor electronic noses and tongues”, *Sensors and Actuators B* **71**, 55-59 (2000).
- [10] J. L. Solis, L. B. Kish, R. Vajtai, C. G. Granqvist, J. Olsson, J. Schnürer, and V. Lantto, „Identifying natural and artificial odours through noise analysis with a sampling-and-hold electronic nose”, *Sensors and Actuators B* **77**, 312-315 (2001).
- [11] A. Hoel, L. K. Vandamme, L. B. Kish, and E. Olsson, *Journal of Applied Physics* **91**, 5221-5226 (2002).
- [12] S. Gomri, J. Seguin, K. Aguir, „Modeling on oxygen chemisorption-induced noise in metallic oxide gas sensors”, *Sensors and Actuators B* **107**, 722-729 (2005).
- [13] M. Ulrich, A. Bunde, C. Kohl, „Percolation and gas sensitivity in nanocrystalline metal oxide films”, *Applied Physics Letter* **85**, 242-244 (2004).
- [14] N. Barsan, U. Weimar, „Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors”, *J. Electroceramics* **7**, 143-167 (2001).

-
- [15] J.Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, „Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors”, *Science* **287**, 622-625 (2000).
- [16] J. Zhao, A. Buldum, J. Ha, and J. P. Lu, *Nanotechnology* **13**, 195-200 (2002).
- [17] O. K. Varghese, P.D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, „Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes”, *Sensors and Actuators B* **81**, 32-41 (2001).
- [18] M. Lucci, A. Reale, A. Di Carlo, S. Orlanducci, E. Tamburri, M. L. Terranova, I. Davoli, C. Di Natale, A. D’Amico, and R. Paolesse, „Optimization of a NO_x gas sensor based on single walled carbon nanotubes”, *Sensors and Actuators B* **118**, 226-231 (2006).
- [19] J. Mäklin, T. Mustonen, K. Kordás, S. Saukko, G. Tóth, and J. Vähäkangas, „Nitric oxide gas sensors with functionalized carbon nanotubes”, *Physica Status Solidi (b)* **244**, No. 11, 4298-4302 (2007).
- [20] Y. Lu, C. Partridge, M. Meyyappan, J. Li, „A carbon nanotube sensor array for sensitive gas discrimination using principal component analysis”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **593**, 105-110 (2006).
- [21] A. Zahab, L. Spina, and P. Poncharal, „Water-vapor effect on the electrical conductivity of a single-walled carbon nanotube mat”, *Physical Review B* **62**, 10000-10003 (2000).
- [22] K. Parikh, K. Cattanach, R. Rao, D.-S- Suh, A. Wu, S. K. Manohar, „Flexible vapour sensors using single walled carbon nanotubes”, *Sensors and Actuators B* **113**, 55-63 (2005).
- [23] Gingl Z., „1/f zaj generálása a Brown-mozgás skálázása alapján”, Doktori értekezés, JATE, Szeged, (1992).
- [24] Makra P., „Fluktuációk a sztochasztikus rezonanciában és az emberi keringésben”, Doktori értekezés, SZTE, Szeged, (2006).
- [25] K. Pearson, "On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space". *Philosophical Magazine* **2**, 559–572 (1901).
- [26] Borosy A. P., Héberger K., Horvai Gy., Kolossváry I., Lengyel A., Paksy L., Rajkó R., Szepesváry P., Sokváltozós adatelemzés (kemometria), Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, (2001).
- [27] M. Penza, G. Cassano, „Application of principal component analysis and artificial neural networks to recognize the individual VOCs of methanol/2-propanol in a binary mixture by SAW multi-sensor array”, *Sensors and Actuators B* **89**, 269-284 (2003).

-
- [28] Z.Kónya, I. Vesselenyi, K. Niesz, Á. Kukovecz, A. Demortier, A. Fonseca, J. Delhalle, Z. Mekhalif, J. B. Nagy, A. Á. Koos, Z. Osvath, Á. Kocsonya, L.P. Biro, I. Kiricsi, „Large scale production of short functionalized carbon nanotubes”, *Chemical Physics Letters* **360**, 429-435 (2002).
- [29] Niesz K., „Kémia a szén nanocsövekkel”, Doktori értekezés, SZTE, Szeged, (2003).
- [30] H. Kathyayini, I. Willems, A. Fonseca, J. B. Nagy, and N. Nagaraju, *Catalysis Communications* **7**, 140-147 (2006).
- [31] M. Mohl, Z. Kónya, Á. Kukovecz, I. Kiricsi, „Functionalization of Multi-walled carbon nanotubes”, *Proceedings of NATO Advanced Research Workshop* (2007).
- [32] Á. Kukovecz, „Periodic activity report on the 1st year of the SANES project” (2007).
- [33] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, T. Thio, „Electrical conductivity of individual carbon nanotubes”, *Nature* **382**, 54-56 (1996).
- [34] P. Heszler, Z. Gingl, R. Mingesz, A. Csengeri, H. Haspel, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, R. Ionescu, J. Mäklin, T. Mustonen, G. Tóth, N. Halonen, K. Kordás, J. Vähäkangas, and H. Moilanen, „Drift effect on fluctuation enhanced gas sensing”, *Physica Status Solidi (b)*, közlésre benyújtva.
- [35] H. Haspel, R. Ionescu, P. Heszler, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Z. Gingl, J. Mäklin, T. Mustonen, K. Kordás, R. Vajtai, P. M. Ajayan, „Fluctuation enhanced gas sensing on functionalized carbon nanotube thin films”, *Physica Status Solidi (b)*, közlésre benyújtva.