

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

DIPLOMNÍ PRÁCE

Senzory plynů na bázi uhlíkových nanotrubic

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická

Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Arseniy KOTELNIKOV**
Osobní číslo: **E14N0016P**
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**
Název tématu: **Senzory plynů na bázi uhlíkových nanotrubic**
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Seznamte se s výrobou a vlastnostmi uhlíkových nanotrubic
2. Prostudujte možnosti využití nanotrubic pro senzory plynů
3. Navrhněte topologii sensorového elementu na bázi uhlíkových nanotrubic
4. Sensorový element prakticky zrealizujte a ověřte jeho vlastnosti pro vybrané plyny



Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah kvalifikační práce: 40 - 60 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. J.M.D. Tescón, Novel Carbon Adsorbents (2012)
2. J. Ado, Carbon nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Application (2008)
3. Michael J. O'Connell: Carbon Nanotubes: Properties and Applications, (2006)

Vedoucí diplomové práce:

Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D.

Katedra technologií a měření

Konzultant diplomové práce:

Ing. Jiří Štulík


Regionální inovační centrum elektrotechniky

Datum zadání diplomové práce: **15. října 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2016**


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2015

Abstrakt

Předmětem předkládané diplomové práce jsou senzory plynu na bázi nové technologie – uhlíkových nanotrubic. Tato nová technologie je s největší pravděpodobností schopna vyvolat revoluci ve světě nanotechnologií. Diplomová práce seznamuje čtenáře s výrobou a vlastnostmi uhlíkových nanotrubic. Zároveň probírá jejich možné využití v současné době. Hlavní část této práce je zaměřena na návrh sensorového elementu na bázi uvedených struktur, jeho realizace a následné ověření předpokládaných vlastností uhlíkových nanotrubic.

Klíčová slova

Uhlíkové nanotrubičky, senzory plynu, interakce s plyny, jednotěnné nanotrubičky, mnohostěnné nanotrubičky, adsorpce, desorpce, elektrody, aktivní vrstva

Abstract

The subject of this thesis are the gas sensors based on new technologies - carbon nanotubes. This new technique is able to make a revolution in the world of nanotechnology. Master's dissertation deals with the production and properties of carbon nanotubes. At the same time discusses its possible use at present. The main part of the thesis focused on the design of the sensor element based on these structures, its implementation and subsequent verification of putative properties of carbon nanotubes.

Key words

Carbon nanotubes, gas sensors, interaction with gases, single-wall nanotubes, multi-wall nanotubes, adsorption, desorption, electrodes, active layer

Prohlášení

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

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

.....

podpis

V Plzni dne 23.5.2016

Bc. Arseniy Kotelnikov

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Alešu Hamáčkoví, Ph.D. za cenné profesionální rady a připomínky. Kromě toho chtěl bych poděkovat Ing. Jiří Štulíkoví za metodické vedení práce a pomoc během experimentálního měření.

Obsah

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
ÚVOD	10
UHLÍKOVÉ NANOTRUBICE.....	11
1.1 VÝSKYT A VÝZNAM	11
1.2 KONSTRUKČNÍ PROVEDENÍ CNT	12
1.3 METODY SYNTÉZY UHLÍKOVÝCH NANOTRUBIC	13
1.3.1 Elektrický obloukový výboj	14
1.3.2 Lazerová alace	15
1.3.3 Katalitický rozklad uhlovodíků	15
1.3.4 Elektrolitická syntéza	16
1.3.5 Kondenzační metoda	17
1.4 VLASTNOSTÍ CNT	17
1.5 INTERAKCE CNTS S PLYNY	18
1.5.1 Detekce H ₂ a CH ₄ pomocí CNTs.....	19
1.5.2 Detekce SO ₂ a H ₂ S pomocí CNTs	20
1.5.3 Detekce O ₂ pomocí CNTs	21
1.5.4 Interakce CNTs s plyny NH ₃ a NO ₂	22
1.6 POSOUZENÍ VLASTNOSTÍ CNTS	24
2 SENZORY PLYNŮ NA BÁZI CNTS	25
2.1 CHEM FET	27
2.2 CHEMOREZISTORY	27
2.2.1 Topologie chemorezistorů	28
2.2.2 Důležité vlastnosti chemorezistorů	29
2.3 ZPŮSOBY ZAVEDENÍ CNTS NA POVRCH ELEKTROD	31
2.4 PŘÍČINY FUNKČIALIZACE SENZORU PLYNU NA BÁZI CNTS	32
2.5 SENZORY NA BÁZI SWNTS.....	33
2.6 SENZORY NA BÁZI MWNTS.....	34
3 NÁVRH SENZORU PLYNU	35
3.1 KONSTRUKČNÍ PROVEDENÍ	35
3.1.1 Elektrodový systém.....	35
3.1.2 Aktivní vrstva	37
4 VÝROBA SENZORU PLYNU	37
5 POROVNÁNÍ SENZORŮ PLYNŮ NA BÁZI CNTS.....	40
5.1 VLIV NO ₂ NA CITLIVOU VRSTVU	41
5.2 VLIV NH ₃ NA CITLIVOU VRSTVU	47
5.3 SJEDNOCENÍ NAMĚŘENÝCH VYSLEDKŮ.....	51
ZÁVĚR	53
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	55

Seznam symbolů a zkratk

CNTs	Uhlíkové nantrubičky
SWNTs.....	Jednotěnné nanotrubice
MWNTs	Vícestěnné nanotrubice
CVD.....	Chemické napařování
IDE.....	Interdigitální struktura elektrod
TLV	Tenkvrstvé technologie
TNV	Tlustovrstvé technologie

Úvod

Předmětem této diplomové práce je struktura, která byla odvozena od fullerenů a objevila se na konci minulého století. Říká se jí uhlíkové nanotrubičky z důvodu, že se skládá jenom z uhlíku a má tvar trubice. Kvůli rychlému rozvíjení nanotechnologie v současné době, to je velice perspektivní odvětví vědy.

S ohledem na vynikající fyzikální vlastnosti CNTs mohou nalézt mnoho uplatnění. Jedním z důležitých parametrů životního prostředí je koncentrace plynů ve vzduchu, které mohou poškodit zdraví člověka. Proto senzory plynu na bázi uhlíkových nanotrubiček mohou být dobrým příkladem využití unikátních vlastností dané struktury.

Cílem teoretického úvodu, který se skládá ze dvou částí, je popsat výskyt a význam CNTs, jejich konstrukční provedení a způsoby syntézy. Kromě toho za úkol je shrnout známé interakce CNTs s různými analyty. V druhé kapitole jsou uvedeny možnosti použití CNTs v senzorech plynu. Jsou tam prostudované varianty součástek které by mohly sloužit jako základ senzoru plynu s aktivní vrstvou z CNTs.

Nejdůležitější část je návrh topologie senzoru a praktické zrealizování sensorového elementu. Na dané zadání jsou zaměřené kapitoly tři a čtyři. Jsou tam popsány výhody a nevýhody možných struktur. Následně je popsán postup výroby senzoru, včetně způsobu nanášení aktivní vrstvy.

Pátá kapitola je věnována experimentální části práce. Jsou tam uvedeny naměřené charakteristiky, zdůvodnění daných výsledků. Pro tuto část byly použity 3 různé materiály jako citlivé vrstvy na senzorech. Nezbytnou částí je porovnání vlastností různých materiálů použitých pro aktivní vrstvy na bázi CNTs.

Uhlíkové nanotrubicice

1.1 Výskyt a význam

Uhlík je znám lidem jako chemický prvek až od druhé poloviny osmnáctého století. A to z důvodů, že v přírodě se vyskytuje docela často. V zemské kůře má jeho obsah vysoký rozptyl, okolo 200–800 ppm (mg/kg). Ve vesmíru lze najít uhlík na hvězdách, Slunci a v atmosféře planet. Ale na Zemi bylo možné najít v elementárním stavu jako minerál jenom dvě polymorfní modifikace uhlíku. Během posledních 30 let se objevila spousta dalších modifikací, buď v laboratořích nebo v přírodě. Nejvýznamější skupiny jsou diamanty a grafity, fullereny a uhlíkové nanotrubicice .[1]

V roce 1985, Robert Curl, Harold Kroto a Richard Smalley nečekaně objevili zcela nové uhlíkové sloučeniny - fullereny, jejichž jedinečné vlastnosti byly důvodem pro příval výzkumu. Základem fullerénové molekuly je uhlík jako element, znamenající možnosti spojení s většinou prvků, uhlík také je viníkem vzniku molekul různého složení a struktury. Již v roce 1991 japonský profesor Sumio Iijima objevil dlouhé uhlíkové válce, kterým se v dnešní době říká nanotrubicice. Nanotrubička - je molekula z více než milionu atomů uhlíku, která vypadá jako trubka s průměrem přibližně několik nanometrů a délkou několik desítek mikronů. Stěny trubice jsou tvořeny atomy uhlíku a umístěné ve vrcholech pravidelných šestiúhelníků.[2]

Jinak můžeme říct, že jsou to duté trubice, a právě to dává možnost zachycení velkých objemů plynů a iontů. Jeví sebou paletu aplikací nanotrubic, spojených s vývojem a implementací metod pro plnění nanotrubic různými materiály. Přičemž je lze používat jako nosič pro výplňový materiál. [3]

V dnešní době se kvůli svým mechanickým, elektrickým, optickým a dalším vlastnostem, uhlíkové nanotrubicice (CNTs – carbon nanotubes) používají hodně často, a uplatňují se v mnoha případech. Například by se mohly používat v separačních membránách a filtrech, displejích, senzorech, pro oblečení, v superkondenzátorech atd. Používají se v elektronice pro CNFET tranzistory, pro membrány reverzibilních osmóz. V medicíně by se mohly uplatnit jako nanojehly. Ve tvaru nanohrotů se CNTs mohou aplikovat v oblasti rastrovací mikroskopie atomárních sil. [4]

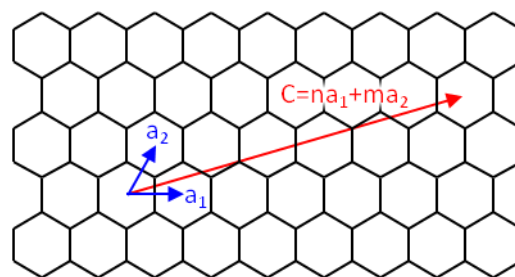
Do nejslibnějších směrů vědy o materiálech, nanotechnologiích, elektronice, aplikované chemie můžeme zařadit fullereny, nanotrubičky a další podobné struktury, které lze pojmenovat termínem „uhlíkové kostrové konstrukce“. Ale nás především zajímají uhlíkové nanotrubicice (CNTs) kvůli jejich vynikajícím vlastnostem. Uhlíkové nanotrubicice jsou

zatříděny do zvláštní skupiny, a to proto, že se jejich vlastnosti liší oproti jiným typům uhlíkových nanovláken a jsou podstatně lepší. To je způsobeno skutečností, že vrstva grafenu, tvořící stěny nanotrubičky po celé své délce, má vysokou pevnost v tahu a tepelnou vodivost. Na rozdíl od toho se uhlíková nanovláčka pohybuje spolu se stěnou, proto mohou vzniknout přechody mezi grafenovými vrstvami. Pravděpodobnost vzniku mezivrstevových kontaktů a velké strukturální vady nanovláčka výrazně zhoršují technické vlastnosti CNTs.[3]

1.2 Konstrukční provedení CNT

CNTs lze rozdělit podle vlastností, oblastí využití nebo způsobů výroby. Ale velice důležité rozdělení spočívá v konstrukčním provedení. Jsou dvě základní formy ve kterých je možné konstruovat CNTs. Mohou být jednovrstvé (single walled nanotube – SWNTs) nebo vícevrstvé (multiwalled nanotube – MWNTs). Je třeba si uvědomit, že nanotrubičky mají téměř v celém objemu stejnou tloušťku. [3]

Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky (SWNTs) se obvykle tvoří rolováním grafenu do bezešvých válců. Počet způsobů, které umožňují takový tvar rolování není nekonečný. Ty se liší směrem dvourozměrného vektoru, který spojuje dva odpovídající body grafenu. Tento vektor se nazývá chirální vektor (obr.1). Je důležitou proměnou, protože určuje mechanické, optické a další vlastnosti uhlíkových nanotrubiček. Chiralita nanotrubičky je dána celými čísly (n, m), tato čísla ukazují na souřadnice šestiúhelníku, který se jako výsledek rolování grafenové roviny musí shodovat s dalším šestiúhelníkem, který se nachází v horním rámu. Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky se liší podle průměru a chiralilty. Průměr jednotěnné nanotrubičky se liší v rozmezí několika nanometrů. [5]

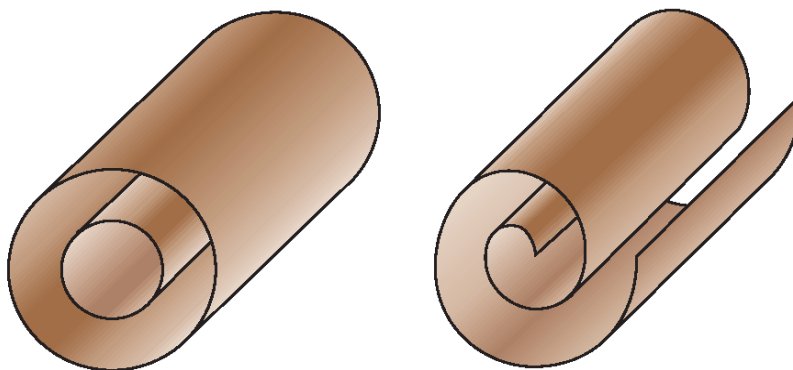


Obr.1: Chirální vektor je charakterizován chirálními indexy (n, m) a dán základními vektory grafenové mřížky [5]

Podle toho jakým směrem k ose CNTs jsou orientovány šestiúhelníky se rozeznávají tři druhy SWNTs. Každý z nich lze popsat pomocí parametrů (n, m). Proto první z achirálních typů se nazývá „zig-zag“. V tomto případě dvě strany každého šestiúhelníku jsou orientovány souběžně s osou CNTs a index ($n, 0$) charakterizuje uvedenou strukturu. Dalším druhem

achirální struktury je „armchair“. Index je (n, n) , dvě strany každého šestiúhelníku jsou orientovány kolmo k ose CNTs. Třetí struktura je nestandardní a říká se jí „chirální“ – (n, m) . Jak plyne z názvu, je spirálovitá. Má takový tvar, protože každá strana šestiúhelníku se liší od osy CNT o úhel až 30° . [3]

Oproti SWNTs vícevrstvé nanotrubičky jsou tvořené z několika vnořených do sebe jednovrstevných nanotrubiček. Kromě dvouvrstevných uhlíkových nanotrubiček (DWNTs), jak je zobrazeno na obr.2a, existuje možnost srolování nanotrubičky (obr.2b). [4]



Obr. 2a – DWNTs; Obr. 2b – srolované CNT [4]

U všech výše uvedených konstrukcí se průměrná vzdálenost mezi vrstvami, stejně jako v grafitu, rovná $0,34$ nm. Vnější průměr vícevrstevných nanotrubiček se velmi liší od několika nanometrů až do desítek nanometrů. Počet vrstev v MWNT obvykle nepřesahuje hodnotu 10, ale v některých případech činí až několik desítek. [6]

Se zvyšujícím se množstvím vrstev, se stále více projevují odchylky od ideálního válcového tvaru. V některých případech, na vnější vrstvě, která má ideální hexagonální tvar, vznikají defekty ve formě pětiúhelníků a sedmiúhelníků, což vede k porušení válcového tvaru. Přítomnost pětiúhelníku je konvexní, ale sedmiúhelník má konkávní zakřivení válcového povrchu. Uvedené vady vedou ke vzniku zakřivených a spirálových nanotrubiček, které během svého růstu mohou vytvořit smyčky a další složité struktury. [5]

1.3 Metody syntézy uhlíkových nanotrubiček

Existuje mnoho způsobů, jak lze vyrobit uhlíkové nanotrubičky s použitím několika metod. Každý z nich má své výhody a nevýhody, které vedou k různým výsledkům. Volba konkrétní metody definuje získané uhlíkové nanotrubičky s požadovanými vlastnostmi. Zpracování, jako je čištění, má vliv na dispergovatelnost uhlíkových nanotrubiček, proto je nutné je kontrolovat. Jinak lze říct, že zpracování může ovlivnit strukturální vlastnosti CNTs. Duque a jeho kolegové zjistili, že dispergovatelnost je klíčová pro makroskopické metody

zpracování CNTs, jako je vytvoření vláknitých materiálů, posílení a výrobu tenkých vrstev.[4]

Obvykle růst CNTs je popsán jako dvě možnosti. První z nich spočívá v tom, že kovové částice katalyzátoru jsou plovoucí nebo podporovány grafitem nebo jiným substrátem. Naznačuje to, že katalyzátorové částice mají kulovitý nebo hruškovitý tvar, v tomto případě dojde k nanášení pouze na jedné polovině plochy. Uhlík se šíří podél koncentračního gradientu a ukládá se na opačné poloviny, kolem a pod průměrem půlící čáry. Při využití některých metod nanotrubičky vyrůstají vodorovně nebo vertikálně z kovových částic na podkladu. Většina metod pro produkci uhlíkové nanotrubičky vyžaduje pomocné plyny a vakuum, ale existují způsoby přípravy s použitím atmosférického tlaku. Metody založené na odpařování mají vysoký výkon, a proto jsou vhodné pro výrobu kompozitních materiálů, které vyžadují velké množství uhlíkových nanotrubiček. [9]

Bez ohledu na způsob přípravy CNTs, během výroby vznikají některé nečistoty, jejich druh a množství závisí na použité metodě. Většina z těchto metod vyrábí prášek, který obsahuje pouze malé množství uhlíkových nanotrubiček. Prášek obsahuje nejen CNTs, ale další látky, jako je nanokrystalický grafit, amorfni uhlík, fullereny a jiné kovy (obvykle Fe, Co, Mo a Ni), které se používají jako katalyzátor při syntéze. [4]

1.3.1 Elektrický obloukový výboj

Nejrozšířenější způsob výroby nanotrubiček probíhá pomocí tepelného nanášení uhlíkových elektrod v plazmě obloukového náboje, hořící v atmosféře helia. Obloukový výboj mezi anodou a katodou pod napětím 20-25V, se stejnosměrným proudem 50-100A, vzdálenost mezi elektrodami je 0,5-2 mm a tlak helia činí 100-500 Torr, probíhá intenzivní postřik anodového materiálu. Část sprejových výrobků obsahující grafit, saze a fullereny zůstává na chlazených stěnách komory, části obsahující grafit a vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky (MWNTs), se ukládají na povrchu katody. Konečný tvar nanotrubiček závisí na mnoha faktorech.[6]

Nejdůležitějším faktorem je tlak helia v reakční komoře. Z hlediska výroby CNTs je optimální tlak 500 Torr, nikoliv 100-150 Torr jako v případě fullerenů. Neméně důležitým faktorem je proud oblouku: maximální výkon CNTs byl pozorován při nejnižším možném proudu oblouku, který je potřebný pro jeho stabilní spalování. Účinné chlazení stěn komory a elektrod je také důležité. Dělá se to jako prevence praskání anody a její rovnoměrné odpařování, což má vliv na obsah CNTs z katodové strany. [7]

Použití automatických zařízení pro dodržování vzdálenosti mezi elektrodami na pevné úrovni zvyšuje stabilitu parametrů obloukového výboje.[6]

1.3.2 Lazerová ablace

Princip laserového stříkání je založen na syntéze CNTs metodou rozprašování elektrody grafitu pod vlivem pulzního laserového záření v inertní atmosféře (He nebo Ar) plynu. Grafit se nachází v křemenné trubce při teplotě 1200°C. Uvnitř trubice teče vyrovnávací plyn. Zaostrěním čočkového systému laserový paprsek skenuje povrch grafitu pro zajištění rovnoměrného odpařování materiálu elektrody.[6]

V důsledku laserové ablace vznikne pára, která vstoupí do toku inertního plynu, následně proběhne odstranění z vysoké teplotní oblasti na nízkou teplotní oblast. Tam se ukládá na měděném substrátu vychlazeném vodou.[8]

Saze obsahující CNTs se sbírá s měděného substrátu, na stěnách křemenné trubice a zadní straně terče. Stejně jako v metodě obloukového výboje vzniká výsledně několik typů konečného materiálu. V experimentech s využitím čistého grafitu, délka výsledných MWNTs byla až do 300 nm a MWNTs se skládaly z 4-24 grafenových válců. Struktura a koncentrace takových CNTs ve výchozím materiálu je závislá hlavně na teplotě. Při 1200 °C všechny pozorované CNTs neměly žádné vady a byly uzavřené na svorkách. Snížením teploty syntézy do 900 °C se začaly v CNTs objevovat vady, které se zvyšovaly v průběhu snížení teploty, na 200 °C tvorba CNTs nebyla pozorována.[7]

Ale v případě přidání malého množství přechodových kovů do laserového cíle, byly v kondenzačních produktech pozorovány SWNTs. Nicméně, v procesu odpařování se cíl obohatí kovem, a výtěžek SWNTs se sníží.[6]

Pro vyřešení tohoto problému se začaly používat současně dva cíle, které laser ozařuje současně, z nichž jeden cíl je čistý grafit, a druhý se skládá z kovové slitiny.[8]

Procentní výnos CNTs se výrazně mění v závislosti na katalyzátoru. Například vysoký výnos lze získat pomocí Ni katalyzátorů, Co, směsi Ni a CO ve směsi s jinými prvky. Výsledné SWNTs mají stejný průměr a byly spojeny do svazků o průměru 5-20 nm. Ni/Pt a Co/Pt směsi umožňují vysoký výnos CNTs, zatímco použití čisté platiny vede k nízkému výtěžku SWNTs. Směs Co/Cu poskytuje nízký výtěžek SWNTs, a použití mědi nevede ke vzniku SWNTs. Na koncích SWNTs bez katalyzátoru lze pozorovat kulové vrchlíky.[7]

1.3.3 Katalitický rozklad uhlovodíků

Rozšířený způsob výroby CNTs je založen na rozkladu acetyleny v přítomnosti katalyzátorů. Jako katalyzátory se používají kovové částice Ni, Co, Cu a Fe o velikosti několik nanometrů. Do křemenné trubice o délce 60 cm a s vnitřním průměrem 4 mm, se umístí keramická loď s 20-50 mg katalyzátoru. Směs acetyleny, C₂H₂ (2,5-10%) a dusíku se

čerpá přes trubici po dobu několika hodin při teplotě 500-1100 °C. Systém se pak ochladí na teplotu místnosti. V experimentu s kobaltovým katalyzátorem byly pozorovány čtyři typy struktur:

- 1) amorfni vrstvy uhlíku na částicích katalyzátoru;
- 2) zapouzdřené graphenovými vrstvami částice kovového katalyzátoru;
- 3) nitě, tvořené amorfním uhlíkem;
- 4) MWNTs.

Nejmenší hodnota vnitřního průměru MWNTs byla 10 nm. Vnější průměr volných od amorfniho uhlíku CNTs byl v rozmezí 25-30 nm, zatímco CNTs potažena amorfním uhlíkem - 130 nm. Délka CNTs závisí na časovém průběhu reakce a pohybuje se v rozmezí od 100nm do 10 μm . [6]

Výtěžek a struktura CNTs závisí na typu katalyzátoru - výměna Co za Fe poskytuje nižší koncentraci CNTs a jejich počet bez defektů klesá. Při použití niklového katalyzátoru měla většina nití amorfni strukturu, občas se vyskytovala grafitizovaná struktura NT bez defektu. Na měděném katalyzátoru se tvoří vlákno s nepravidelným tvarem a amorfni strukturou. Ve vzorku jsou zapouzdřeny do grafenových vrstev kovové částice. Výsledné NT a nitě mají různé formy - přímé; zakřivené, složené z přímých úseků; zig-zag; spirálovité. [8]

V současné době existuje potřeba získat pole orientovaných NT, která je dána použitím takových struktur v roli emitoru. Existují dva způsoby, jak získat pole orientovaných NT: orientace hotových NT a růst orientovaných NT za použití katalytických metod. [7]

Bylo navrženo použít jako substrát pro růst NT porézni křemík, póry jsou vyplněny nanočásticemi železa. Podklad se umístí do plynového prostředí a acetyleny, při teplotě 700°C, kde železo způsobí katalyzační proces tepelného rozkladu acetyleny. Výsledkem je, že v oblasti několika mm^2 , kolmé k podkladu, byly vytvořeny orientované vícevrstvé NT. [6]

1.3.4 Elektrolitická syntéza

Základní myšlenkou této metody je získat uhlíkové NT průchodem elektrického proudu mezi grafitovými elektrodami v roztavené iontové soli. Grafitová katoda se spotřebuje v průběhu reakce a slouží jako zdroj atomů uhlíku. Výsledkem je široká škála nanomateriálů. Anoda je tvořena z tak zvané lodi z vysoce čistého grafitu, plněné chloridem lithinným. Pak se anoda zahřeje na teplotu tavení chloridu lithinného (604°C) ve vzduchu nebo v atmosféře inertního plynu (argonu). Do roztaveného chloridu lithinného se umístí katoda a ponoří, během jedné minuty mezi elektrodami poteče proud 1-30 A. Ponořená část katody se rozpouští. Dále se vzniklý elektrolyt, obsahující částice uhlíku, ochladí na teplotu

místnosti.[9]

Za účelem oddělení uhlíkových částic v důsledku eroze katody, se výsledná sůl rozpustí ve vodě. Sraženina se izoluje, rozpustí se v toluenu a disperguje se v ultrazvukové lázni. Ukázalo se, že produkty elektrolytické syntézy se skládají ze zapouzdřených kovových částic a CNTs různých tvarů, včetně spirály a silně zakřivených. V závislosti na experimentálních podmínkách je průměr nanotrubek vytvořených válcovými graphevými vrstvami v rozmezí od 2 do 20 nm. Délka MWNTs je 5 μm .[7]

Optimální podmínky proudu - 3-5 A. Při vysoké hodnotě proudu (10 - 30 A) vznikají pouze zapouzdřené částice a amorfní uhlík. Oproti tomu při nízkem proudu (<1A) dostáváme pouze amorfní uhlík.[8]

1.3.5 Kondenzační metoda

V uvedené metodě se uhlíková pára vyrábí zahřátím grafitové pásky a kondenzuje se na podkladu vysoce uspořádaného pyrolytického grafitu, přičemž se teplota sníží do 30°C ve vakuu 10-8 Torr. TEM studie získaných pásek s tloušťkou 2-6 nm naznačují, že obsah CNTs s průměrem 1-7 nm, a délkou 200 nm, z nichž většina má na konci kulatý tvar. Obsah NT ve sraženinách je vyšší než 50%. Pro MWNTs je vzdálenost mezigrafenové vrstvy 0,34 nm. Trubky jsou uspořádány v podstatě vodorovně na podkladu.[8]

1.4 Vlastností CNT

Je zřejmé, že vlastností CNTs jsou závislé na druhu nanotrubky. Například jednostěnné nanotrubičky typu armchair mají vodivý charakter. Ale nanotrubičky typu zig-zag a chirální jsou vodivé, pokud je rozdíl n-m dělitelný třema. Jinak mají CNTs polovodivý charakter. U MWNTs se předpokládá, že alespoň jedna vrstva má vodivý charakter.[5]

V odborné literatuře se uvádí následující vlastnosti: CNTs vykazují velmi dobré mechanické vlastnosti. Youngův modul/modul pevnosti v tahu pro SWNTs i MWNTs je větší než 1 TPa/100 GPa, maximální vratná deformace dosahuje hodnoty 10-30 % a hustota 1,35g/cm³. Co se týká elektrických vlastností, CNTs vykazují elektrický odpor 10⁻⁴ Ohm/cm. Maximální proudová hustota dosahuje hodnoty až 10¹³ A/m². Tepelná vodivost SWNTs dosahuje hodnoty 1750-5800 W/mK a více než 3000 W/mK pro MWNTs. CNTs rovněž vykazují výborné autoemisní vlastnosti s nízkým prahovým napětím v řádu několika V/mm.[6]

- **Chemická reaktivita**

Chemická reaktivita CNTs je ve srovnání s grafenovým listem zvýšená v důsledku zakřivení povrchu CNTs. Jinak lze říct, že reaktivita uhlíkové nanotrubičky je v přímém vztahu k nesouladu pi-orbital, způsobeným zvyšujícím zakřivením. Proto je třeba rozlišovat boční stěny a koncovky jedné nanotrubičky. Ze stejného důvodu se zmenšením průměru zvyšuje reaktivita CNTs. Kovalentní chemické modifikace buď bočních stěn nebo koncových krytů ukázaly, že to je možné. Například rozpustnost CNTs v různých rozpouštědlech může být řízena tímto způsobem.[6]

- **Elektrická vodivost**

V závislosti na jejich chirálním vektoru, uhlíkové nanotrubičky s malým průměrem jsou buď polovodivé nebo kovové. Rozdíly mezi vodivými charakteristikami jsou způsobeny molekulární strukturou, která vede ke změně pásové struktury, a tedy i jinému odstupu pásma. Rozdíly ve vodivosti mohou být snadno odvozeny z vlastností grafenového listu. V přezkoumání Ajayan a Ebbesena bylo prokázáno, že charakter CNTs typu (n, m) je kovový, platí: $n = m$ nebo $(nm) = 3i$, kde i je celé číslo a n a m definují nanotrubičky. Odolnost vedení je určena kvantově-mechanickými aspekty a není závislá na délce nanotrubiček.[7]

- **Optická aktivita**

Teoretické studie ukázaly, že optická aktivita chirálních nanotrubiček zmizí v případě zvětšení rozměru nanotrubiček. I nehledě na tento faktor se očekává, že další fyzikální vlastnosti jsou ovlivněny těmito parametry příliš moc. Použití optické aktivity by mohlo mít za následek vytvoření optických zařízení, ve kterých CNTs hrají důležitou roli.[7]

- **Mechanická pevnost**

Uhlíkové nanotrubičky mají velmi velký modul pružnosti ve svém axiálním směru. CNT jako celek jsou velmi flexibilní, protože mají velké délky. Z tohoto důvodu jsou tyto sloučeniny potenciálně vhodné pro použití v kompozitních materiálech, které potřebují anizotropní vlastnosti.[6]

1.5 Interakce CNTs s plyny

CNTs se skládají výhradně z atomů na povrchu, což je ideální pro přímou elektrickou detekci stopových množství chemických výparů. Vysoká závislost elektronických vlastností na přítomnosti molekul adsorbovaných na povrchu, stejně jako velký měrný povrch, který

přispívá k sorpci, činí slibný základ pro vytvoření ultra-malých senzoru pro určení obsahu stopových plynů v atmosféře. Schopnost molekul z okolního prostředí dobře se vázat na atomy uhlíku má za následek výraznou změnu elektrické vodivosti CNTs. Těto vlastnosti se využívá při detekci plynů, jako je například CO, O₂, nebo biologických molekul toxických látek, výbušnin, atp. Obvykle se jedná o formu uhlíku který má nízký odpor, ale významně se zvyšující v přítomnosti určitých plynů. Ale může se i snižovat. Důležitým rysem je možnost soudit o koncentraci aktivního plynu v životním prostředí ze změny elektrického odporu.[10]

1.5.1 Detekce H₂ a CH₄ pomocí CNTs

Riziko výbuchu je hlavním důvodem pro přesné měření hladiny H₂ a CH₄. Koncentrace pod 4% ve vzduchu se může stát výbušnou. Typicky se H₂ určí pomocí MOS senzoru s integrovaným Pd kovem. CH₄ je plyn bez barvy, bez zápachu, který za určitých podmínek může vést k udušení nebo být výbušným. Kromě toho, CH₄ je mnohem silnější skleníkový plyn než CO₂. Obvykle se pro detekci CH₄ používají MOS snímače a SE senzory.[14]

Je známo, že holé CNTs nevykazují citlivost na H₂, proto skupina vědců Dai poprvé udělala experiment týkající se citlivosti SWNTs s vrstvou Pd na ppm úrovních plynu H₂. Zařízení SWNTs byla pokryta tenkou vrstvou Pd, což způsobilo vznik Pd-nanočástic na boční stěně CNTs. Pokud vystavené koncentraci byly 40 a 400 ppm H₂, vodivost SWNTs s Pd částicemi se snižovala, a doba odezvy se prodlužovala o několik sekund; úplné obnovení bylo pozorováno přibližně po 400 sekundách. Mechanismy pro snímání a interakce lze popsat takto: H₂ se odloučí do atomárního vodíku na povrchu Pd při pokojové teplotě; tím se sníží pracovní funkce Pd a dojde k příchodu elektronů do CNTs. Po odstranění H₂ plynu ze systému molekuly O₂ reagují s atomovým vodíkem a vzniká H₂O, systém a vodivost CNTs se vrátí do počátečního stavu. Kumar a Ramaprabhu později prokázali citlivost MWNTs na částice Pt až 4% H₂ při různých teplotách. Mubeen a spol. měli zprávu o vlivu parametrů elektro-chemické depozice na citlivost snímačů, založených na Pd-SWNTs ppm koncentrace H₂. Bylo zjištěno, že SWNTs elektrochemické, zdobené Pt, Pd a Rh vykazovaly silnou reakci na plyn H₂. Ding a spol. ukázal reverzibilní detekce při pokojové teplotě koncentrací ppm H₂ senzorem sestávající z vertikálně uspořádaných CNTs pěstovaných v Al šabloně s horní bránou Pd. Rinzler a spolupracovníci popsali zhotovení CNTs filmu na bázi senzoru H₂, který prokázal limit detekce při pokojové teplotě přibližně 10 ppm a spotřebované energie jenom 0,25 mW. Bylo zjištěno, že tenčí (7-25 nm) SWNTs fólie, zdobené Pd, ukázaly lepší reakci na H₂. Důvody pro lepší odezvu snímače H₂ s tenkovou vrstvou SWNTs zůstávají nejasné, ale

následkem může být poškození, způsobené rozprašovacím procesem. Kromě toho lze očekávat, že tenčí filmy budou reagovat lépe, protože mají lepší spojení mezi SWNTs a Pd. Dag a kolektiv provedl teoretický výzkum týkající se adsorpce H₂ na holých a Pt-zdobených SWNTs, a ukázal metodu zhotovení snímače na bázi optického vlákna pro detekci H₂ při kryogenních teplotách. Je důležité sledovat kryogenně chlazené H₂ v raketových motorech, ale senzory na bázi Pd nejsou schopny oddělit H₂ při velmi nízkých teplotách. Proto byla vyvinuta optická sonda, aby s větší pravděpodobností proběhla adsorpce H₂, což změní tloušťku SWNTs filmu, dielektrickou konstantu a odrazivost. Pomocí použití tohoto přístupu vědci mohli detekovat koncentrace H₂ o 1-4% při teplotě 113 K. [8]

Senzory pro detekce CH₄ na bázi CNTs mají menší popularitu než senzory pro detekci H₂, ale bylo provedeno několik studií. Například adsorpce CH₄ na SWNTs byla charakterizována podle výpočtů přechodem přibližně 0,025 elektronu na adsorbované molekuly, ale experimentální potvrzení tohoto závěru bylo obtížné. [14]

Lu a společnost popisují zhotovení čidla CH₄ na bázi Pd SWNTs, které prokázalo citlivost 6-100 ppm v pokojové teplotě vzduchu. Autoři naznačují, že po expozici plynu vzniká slabě vázaný Pd + (CH₄)_d komplex, čímž se zvyšuje vodivost sítě Pd-SWNT. Nedostatek senzorů založených na CNTs pro detekci CH₄, ukazuje, že další studium do základních interakcí mezi tímto plynem a funkcionalizovaných CNTs je potřeba. [15]

1.5.2 Detekce SO₂ a H₂S pomocí CNTs

Přesná detekce SO₂ a H₂S je důležitá pro životní prostředí a to z bezpečnostních důvodů. SO₂ je reaktivní plyn, který v první řadě pochází z lidské činnosti, jako je spalování uhlí a rafinace ropy. SO₂ je škodlivý pro životní prostředí, protože může způsobit tvorbu kyselých dešťů. Kromě toho může vyvolat dýchací potíže u lidí. H₂S je nebezpečný plyn, protože je hořlavý a toxický, má dolní meze výbušnosti ve výši 4%. Hromadění emisí H₂S je vážným problémem pro ropné rafinerie a koksovny. V současné době se používají MOS a SE senzory pro detekci těchto dvou plynů, obsahujících síru. Experimentálně bylo prokázáno, že SO₂ má schopnost adsorbovat na holé CNTs s podobným účinkem jako NO₂. Nicméně, zprávy o snímačích na bázi CNTs pro tento plyn jsou vzácné. Ale je třeba poznamenat, že Suehiro a spol. popisuje citlivost CNTs na SO₂, ale při interakci se zařízením se plyn SO₂ začal chovat jako doner elektronu. A konečně, existují teoretické studie, které ukazují schopnost senzoru na bázi SWNTs s Pd detekovat 50 ppm H₂S ve vzduchu. [14]

Přesné měření hladin CO v oblasti životního prostředí je důležité, protože CO je plyn produkovaný neúplným spalováním uhlovodíku a doprovází téměř všechny spalovací procesy.

CO je mimořádně nebezpečný, protože nemá ani zápach, ani barvu. Stává se výbušný v koncentracích vyšších než 12%. Teoretické a experimentální zprávy naznačují, že CO nevykonává přenos náboje s holými SWNTs, nicméně Matranga a Bockrath navrhli, že CO adsorbuje vodíkovou vazbu s hydroxylovými skupinami na CNTs, které vznikají v důsledku purifikačních kroků. Další teoretické studie naznačují, že by senzory CO na bázi CNTs mohly být konstruovány s použitím radiálně deformovaných CNTs a CNT dopované atomy bóru, dusíku nebo hliníku. [16]

I přes to, že plyn CO nevykonává přenos náboje s holými CNTs, existují metody, které jsou založeny na jiných detekčních mechanismech. Například, Varghese a spol. ukázali zařízení na bázi CNTs, které by mohlo odhalit přítomnost CO pomocí kapacitní změny [17]. I když toto zařízení funguje obousměrně, autoři uvádějí pouze reakci v přítomnosti 100% CO. Chopra a kolektiv hlásí možnost detekce plynu CO prostřednictvím změny rezonanční frekvence CNTs filmů. Rezonančně-frekvenční senzory fungují na principu, že adsorpce plynu bude měnit dielektrickou konstantu substrátu a teoreticky by mohly prokázat detekční limity CO ve ppb režimu. SWNTs zdobené Pt a Rh vykazují silnou odezvu na koncentraci 2500 ppm CO plynu. [18]

1.5.3 Detekce O₂ pomocí CNTs

Snímače pro detekci kyslíku ukazují vynikající životnost při vysokých provozních teplotách. Nicméně jsou také citlivé na jiné oxidační plyny. Velkým problémem je, že senzory, založené na CNTs nejsou schopné fungovat jako senzory kyslíku. Zettl a jeho spolupracovníci prokazali, že kyslík výrazně ovlivňuje fyzikální vlastnosti CNTs. Například Avouris a spolupracovníci uvádějí, že reakce zařízení na O₂ lze sledovat kvůli reakci SWNT- kov v kontaktním rozhraní, což vede k modifikaci zařízení. [8]

Některé experimentální evidence naznačují, že O₂ adsorpce má vliv na elektronickou strukturu CNTs a teoretické ošetření systému předpovídá vznik adsorpční energie a přenos náboje. Přes diskusi nad tím, jak adsorpce O₂ ovlivňuje elektronickou strukturu CNTs, experimentální důkaz ukazuje, že O₂ desorpce při pokojové teplotě, a to i za vysokého vakua, probíhá pomalu, což nestačí pro sensorové aplikace. Zatímco některé snahy zlepšily desorpci O₂ při pokojové teplotě do několika set sekund, ale tato metoda stále potřebuje vakuový systém, a proto není vhodná pro realistické provedení snímače. Za použití zařízení s povrchovou akustickou vlnou (SAW) na základě tenkého filmu CNTs, Chopra a spol. mohou odhalit přítomnost O₂ na základě rezonančně-frekvenčních posunů. Tento přístup ukázal dobu odezvy (čas od zavedení vzorku až do stabilizace signálu) přibližně 10 minut, ale nebyl

chemicky selektivní. [19]

1.5.4 Interakce CNTs s plyny NH₃ a NO₂

Experimentálně bylo zjištěno, že tranzistor řízený polem na bázi chirálně polovodivé nanotrubičky může fungovat jako citlivý detektor různých plynů. Tranzistor se umístí do 500ml komůrky se s napájecími svorkami a dvěma ventily pro vstup a výstup plynu. Průtok plynu obsahujícího 2 až 200 ppm NO₂, rychlostí 700 ml/min po dobu 10 minut vedl k trojnásobnému zvýšení vodivosti nanotrubičky. Tento efekt je způsoben tím, že při vázání NO₂ a CNTs náboji se přenaší z nanotrubičky do skupiny NO₂, což vede ke zvýšení koncentrace dír v nanotrubičce a jejíž vodivosti.[6]

Na bázi CNTs lze vytvořit senzory pro další druhy plynů. Například schopnost přesně sledovat koncentrace NH₃ a NO₂ v ovzduší, je důležitá, protože obě chemické látky způsobí škodlivé účinky na zdraví lidí a životní prostředí. Čpavek je především problémem v oblastech s vysokou zemědělskou činností, protože to je přirozený odpadní produkt hospodářských zvířat, ale průmyslové zdroje patří výroba základních chemikálií, kovů, textilu a výrobků z papíru. Vysoké hladiny NH₃ mohou vést k podráždění očí a dýchacího traktu člověka. NO₂ je také potenciálně toxický plyn, který může vyvolat respirační problémy u lidí a škodlivý vliv na růst zemědělství. Proto v dnešní době často se provádí experimenty na měření citlivosti CNTs na uvedené látky.[9]

V roce 2004 skupina vědců v čele s Xue Fenga a Stephana Irle provedla experiment týkající schopnosti se absorbovat NH₃ na povrchu jednotěnné uhlíkové nanotrubičky. Adsorpce amoniaku sledovali pomocí infračervené spektroskopie při kryogenní teplotě (94K) a normálně prostorové teplotě (300K). Při 94K, vakuově žíhané SWNTs nevykazovaly žádné detekovatelné vychytávání amoniaku. Nicméně, bylo zjištěno, že adsorpce amoniaku závisí na hustotě vad na povrchu nanotrubiček. NH₃ adsorpce byla detekována na nanotrubičkách ošetřených HNO₃. Vyznačovalo se to významnými funkcemi a závadami, než před vakuovým žíháním. NH₃ desorbovalo se z těchto nanotrubiček nad teplotou 140 K, což naznačuje slabou interakci adsorbátu-nanotrubičky (30 kJ/mol). Kromě toho pomocí výpočetních studií bylo zjištěno, že amoniak interaguje silněji s oxidovanými nanotrubičkami, než se starými nebo vadnými nanotrubičkami, v souladu s experimentálním pozorováním. [7]

Získané výsledky ukazují, že vzorky uhlíkových nanotrubiček byly citlivé na amoniak. Při vystavení amoniaku, odpor uhlíkových nanotrubiček se výrazně zvýšil. Během interakce CNTs a NH₃ elektrony se přenaší z plynu na uhlíkové nanotrubičky. Elektrony přechází z NH₃ do valenčního pásma nanotrubičky, čímž se zmenší počet děr, čímž se zvyšuje odstup mezi

pásmem vodivosti a valenčním pásmem CNTs. Toto tvoří nábojovou oblast prostoru na povrchu polovodivé uhlíkové nanotrubičky, čímž se zvyšuje elektrický odpor. Zvýšení odporu ukazuje, že uhlíkové nanotrubičky jsou polovodiče typu P. [8]

Pro posouzení vlastností mnohostěnných nanotrubic skupina vědců z Malajsie vyrobila senzory plynu pro detekci čpavku na bázi MWNTs pomocí mikrovlnného chemického napařování se zvýšením plazmy [11]. Uhlíkové nanotrubičky připojené na elektrody byly vyrobeny za použití elektronové litografie. Vědci zjistili, že senzor je citlivý na NH₃ plyn, jakož i vodivost MWNTs se snižuje, když se nechá reagovat v prostředí plynu NH₃, při pokojové teplotě 26 °C. To naznačuje, že MWNTs by mohl být dobrým materiálem pro detekci NH₃ při teplotě místnosti. Výzkumníci zjistili, že NH₃ se absorbuje do uhlíkových nanotrubiček nahrazením předem adsorbovaného kyslíku v atomy uhlíku [10]. Kyslík, jako oxidační plyn, zvyšuje vodivost uhlíkových nanotrubiček p-typu, protože se zvyšuje koncentrace děr; proto výměna kyslíku amoniakem by měla snížit vodivost. Adsorpce plynu amoniaku na uhlíkové nanotrubičky vedla k přírůstku v odporu uhlíkových nanotrubic. [8]

Nicméně citlivost CNTs závisí nejen na okolní teplotě, plynu a optických vlastnostech. Existuje několik experimentálních a teoretických studií, které naznačují, že citlivost CNTs senzorů lze zlepšit dotováním na CNTs, nebo zavedením defektních míst podél boční stěny CNTs během (oxidace) čistícího procesu. Valentini vymyslel tenkovrstvé senzory založené na vadných a bezporuchových nanotrubičkách. Přejít od bezdefektového stavu k struktuře CNTs z defektů může být indukován prostřednictvím vysoké teploty působené na reaktivní plazmat. Chemiresistorů vyrobené s vadnými CNTs vykazovaly větší citlivost vůči NO₂ ve srovnání se senzory bez defektu. Toto pozorování naznačuje, že defektní místa na CNTs způsobí silné chemisorpce NO₂ a velkou interakci přenosu náboje, zatímco bezvadné CNTs měli velmi slabou interakci a zanedbatelný přenos náboje.[9]

Reakce MWNTs ve směsi s kyselinou také může ukázat zajímavé vlastnosti CNTs (3: 1 H₂SO₄/HNO₃ směsi)[11]. Zvýšení odolnosti pro oba typy snímačů lze pozorovat, když je vystavena vodní pára, přičemž senzory upravené působením kyseliny MWNTs vykazovaly vyšší citlivost (relativní zvýšení rezistence o 5% po 100 sekund expozice ve vlhkém vzduchu), ve srovnání s neošetřenými MWNTs (relativní odpor se zvýšil o 3% po době 100 sekund ve vlhkém vzduchu). Tento efekt je důsledkem tvorby vodíkových vazeb z polárních molekul vody a místami vad obsahujících kyslík na MWNTs. Kvůli tomu se snížila síla přitahující elektrony v oksylovaných skupinách vad, což vede ke zvýšení hustoty děr MWNTs, a tím se zvýší elektrický odpor. Podobný efekt zvýšení byl pozorován při kontrole

citlivosti senzoru na CO. Senzor založený na SWNTs bez defektů nebyl citlivý na CO vzhledem k nízké afinitě mezi CO a SWNTs.[12]

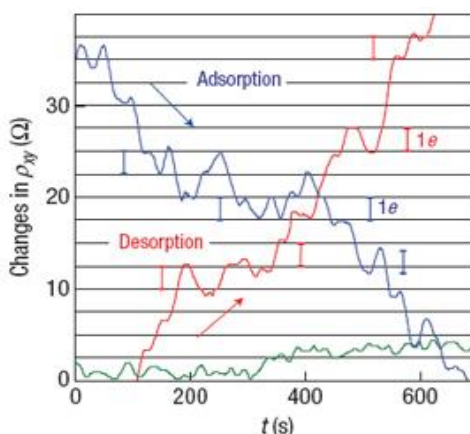
1.6 Posouzení vlastností CNTs

CNTs jsou ideální nanomateriály pro zabudování do technologie výroby senzorů napevno, protože mají jedinečné vlastnosti. Díky svému malému průměru (několik nanometrů) a poměrně velké délce o několik mikro-metrů, umožňuje efektivní integraci do elektronických struktur. Jejich vysoký podíl povrchových atomů umožňuje CNTs fungovat jako vysoce citlivé detekční vrstvy. Sensory na bázi CNT prokázaly citlivost vůči velkému počtu plynů, v plynné fázi analytů, které jsou důležité v průmyslu, v oblasti životního prostředí, a osobní bezpečnosti. Jak plyne z výše uvedených článků, vlastnosti CNTs záleží nejen na způsobu výroby, ale zároveň na teplotě a tlaku prostředí, přítomnosti defektů na povrchu CNTs a schopnosti přenášet náboje. Kvůli širokému spektru citlivostí by CNTs mohly sloužit jako technologická platforma pro vývoj senzorů pro mnoho různých prostředí. Vzhledem k tomu, že CNTs lze snadno začlenit do mikrosvětla elektronických zařízení, bude možné vytvořit pole s velkým počtem malých snímacích prvků.

Nízká provozní teplota sníží tepelně indukované stárnutí senzorů, požadavek na nízký výkon nakonec povede k delší životnosti sensorové baterie. To jsou dvě důležité výhody oproti současným technologiím pevných senzorů. Kromě toho začlenění bezdrátové technologie umožňuje produkci velkých bezdrátových sensorových sítí pro přesné chemické mapování struktur a velkých ploch ("chytré struktury" nebo "chytrý prach") [8].

2 Senzory plynů na bázi CNTs

Konečným cílem jakéhokoliv detektoru je dosáhnout "detekční limit", tj. rozpoznat jednotlivé nejmenší částice (náboj, záření, atd. - v závislosti na účelu detektoru). Pro chemické senzory takovou jednotkou je jediná molekula. Citlivost moderních detektorů je omezená kolísáním, které je způsobeno tepelným pohybem náboje a vad, proto je signálová úroveň o několik řádů vyšší, než je signál z jedné molekuly. Vědcům z Ruska (Institute of Technology, mikroelektroniky Chernogolovka), Velké Británie (University of Manchester) a Nizozemska (University of Nijmegen) se přesto podařilo dosáhnout maximální úrovně citlivosti. Za tímto účelem používali grafen. Princip grafenového snímače závisí na změně elektrické vodivosti během molekulární adsorpce (v důsledku změn v koncentraci nosičů náboje). Důležitá vlastnost grafenu je schopnost sledovat změnu vodivosti, i když množství elektronu v látce se změní alespoň o jeden elektron (viz. Obr. 3).



Obr.3: Změna odporu grafenu v magnetickém poli při adsorpci (modrá křivka) a desorpci (červená křivka) molekul NO_2 . Vodorovné čáry odpovídají změně množství elektronů na jednotku. Zelená linka je kontrolní experiment v čistém heliu.[13]

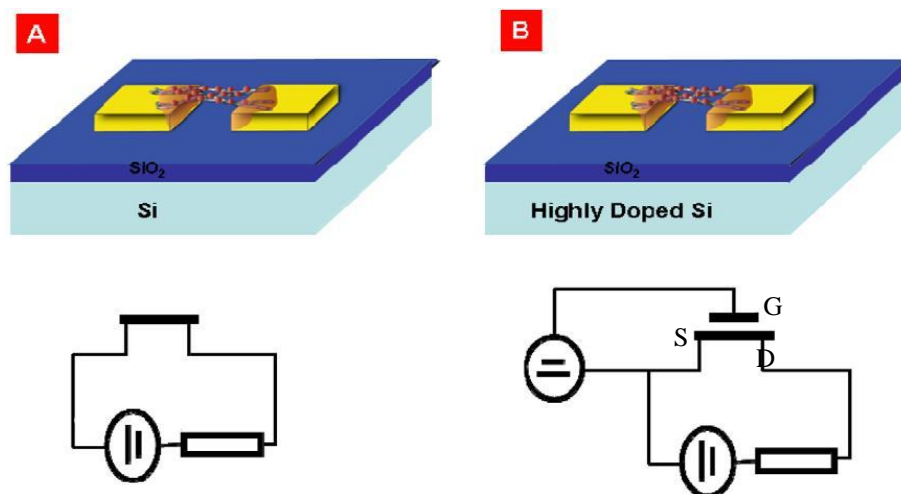
Velká citlivost grafenu ovlivněná několika faktory:

- 1) nemá žádné "vnitřní" atomy, na kterých adsorpce není možná, "funkční" je celý vzorek;
- 2) vysoká kovová vodivost

Je třeba poznamenat, že grafenové senzory nejsou schopné detekovat jakoukoliv molekulu, ale pouze ty, které se adsorbují na grafenu.[13]

V posledních letech existují dvě nejpoužívanější konfigurace: jsou to chemiresistory a chemický tranzistor řízený polem (ChemFET). Uvedené snímače se používají pro detekci

zemního plynu pomocí CNTs. Senzory umožňují transdukcii koncentrace analytu přímo v elektrický signál (obr. 4).



Obr. 4: Schéma chemiresistoru (A) a Chem FETu (B) s konfigurací funkcionalizovaných CNT propojujících dvě elektrody, vysoce dotovaným křemíkem zadní brány (G) a s odporem zátěže pro FET. S: source; D: drain; [12]

V konfiguraci chemiresistorů může být jedna CNTs nebo pletivo z CNTs, které slouží jako přemostění kladné a záporné elektrod, kterými teče proud (viz obr.4a). Vazba analytů na povrchu CNTs vede k přenosu náboje mezi adsorbátem a povrchem CNTs, a následně změně elektrického odporu. Konfigurace Chem FETu je podobná chemiresistoru kromě toho, že vodivost CNTs mezi sourcem a drainem je modulována třetí (gate) elektrodou kapacitně vázanou přes tenkou dielektrickou vrstvu, obvykle přes SiO₂ vrstvu (viz obr.4b).[20] Polovodičové nanotrubičky propojené sourcem a drainem kovové elektrody tvoří systém kov/polovodičové nanotrubičky/kov, který vykazuje vlastnosti tranzistoru p-typu. Obecně platí, že Chem FET mají tendenci být citlivější než chemiresistory, kvůli schopnosti nastavení vodivosti CNTs řízením hradlového napětí. To dělá Chem FET ideálním kandidátem pro elektrickou bázi snímačů, ačkoli Chem FET vyžadují o něco složitější pomocné elektroniky než přímé chemiresistory.[12]

Jak už bylo zmíněno v kapitole 1., rozlišujeme dva druhy CNTs. A to jsou jednovrstvé uhlíkové nanotrubičky (SWNTs) a vícevrstvé uhlíkové nanotrubičky (MWNTs). Každý druh se používá v různých oblastech a pro detekci různých chemických látek. Ale Penza a jeho kolegové vyrobili SAW (*surface acoustic wave*) senzory, které byly potaženy SWNTs a MWNTs pro detekci těkavých organických sloučenin jako je ethanol, ethylacetát a toluen

[21]. Pozorovali, že SAW snímače potažené CNTs mají vyšší citlivost, než SAW senzory potažené organickou vrstvou při pokojové teplotě. Stejná skupina rovněž ukázala senzory QCM (*quartz crystal microbalance*) a SOF (*standard silica optical fiber*), povlečené SWNTs, pro detekci alkoholu. Mechanismus snímání je založen na změně hmotností a indexu lomu kvůli adsorpci plynu.[12]

2.1 Chem FET

Princip činnosti Chem FETu je založen na vzniku potenciálu mezi hradlem a substrátem v důsledku adsorpcce některých plynů na řídicí elektrodě. Obvykle dvě základní elektrody - source a drain jsou propojeny polovodičovým kanálem z křemíku. Při využití CNT ve struktuře se ten kanál ale realizuje pomocí polovodičových nanotrubic. Řídicí elektroda „gate“ je oddělena od kanálu tenkou izoláčnící fólií a může být umístěna na nanotrubičce. Hradlo tvoří kovová řídicí elektroda, která se vyrábí z Pd. Jako základ senzorů se používá polovodičový materiál s vodivostí P (např. Si). Elektrody source a drain se vyrábí z polovodičů s typem vodivosti N. Potom plyn, který je třeba detekovat má přístup na hradlo. V případě, že plyn obsahuje H₂, tak se rozkládá na povrchu hradla, tím vzniknou disociované atomy, které budou adsorbovat a následně difundovat na rozhraní hradla – izolant. Vznikem dipolové vrstvy se původní potenciál přechodu a vodivost Chem FETu změní. Je třeba říci, že kov Pd může působit jako katalyzátor, proto podle změny vodivosti lze poznat i oxidační plyny (O₂, Cl₂). Při vyšší teplotě je možné detekovat i redukční plyny jako CO ve směsích H₂. [20]

Vysoká stabilita a vodivost jednotlivých uhlíkových nanotrubiček má za následek vynikající vlastnosti tranzistoru. Kromě toho délka kanálu tvořeného CNT může být kratší o 5 nm, což znamená, že lze dosáhnout velmi vysoké hustoty zařízení. Dobrá citlivost dané součástky je značnou výhodou, ale složitá konstrukce a, jako následek, vysoká cena, nejsou vítané.[19]

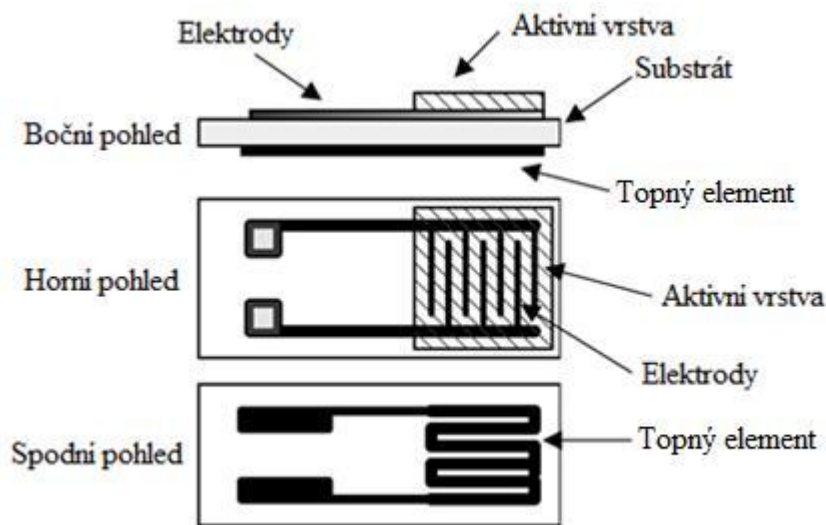
2.2 Chemorezistory

Princip činnosti chemorezistoru je založen na změně elektrické vodivosti chemicky citlivé odporové vrstvy vlivem působení chemické veličiny. V případě, když se chemorezistory používají jako senzor plynu, dochází k chemoabsorpci. Následně mezi aktivní vrstvou senzoru a okolním plynem dochází k přenosu elektronů z aktivní vrstvy do plynu nebo opačně. Na základě tohoto jevu se mění vodivost aktivní vrstvy. Je zřejmé, že pokles nebo přírůstek odporu závisí na koncentraci plynu v okolí a na druhu detekovaného plynu. Vodivost roste, nebo klesá podle toho, zda detekovaný plyn dodává nebo odčerpává elektrony. Po navrácení koncentrace na původní hodnotu se vrací i vodivost. Plyne z toho, že

děj změny vodivosti je vratný. Takže koncentraci plynu se lze dozvědět měřením vodivosti resp. elektrického odporu polovodiče. Kromě toho citlivost senzoru pro různé plyny lze měnit volbou pracovní teploty. Běžně se používají teploty v rozmezí od 150 do 600 °C. Z důvodu své jednoduché konstrukce a vhodných měřicích vlastností se v dnešní době chemorezistory docela často používají v praxi.[22]

2.2.1 Topologie chemorezisterů

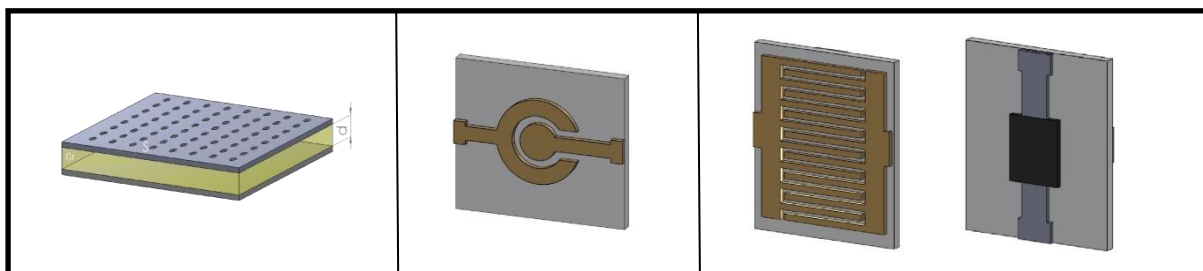
Konstrukce chemorezistorů se může různě lišit, ale princip jejich činnosti zůstává stejný. Obvykle jsou chemorezistory tvořené z aktivní vrstvy, která se nanáší na elektrody. Elektrody jsou uspořádané na substrátu, tj. na podkladovém materiálu pro vytvoření senzoru, s vysokou chemickou a tepelnou odolností, což je velmi důležité, protože polovodičové senzory obvykle pracují při teplotách přesahujících 300 °C. Dále je důležitou součástí těchto senzorů topný meandr (např. Pt). Ten je umístěn na opačné straně senzoru. Aktivní vrstva se musí zahřát na určitou teplotu, aby atomy detekovaného plynu překonali aktivační energii, kterou vyžaduje chemoabsorpce. Proto je topný element důležitá součást. Příklad skrutry chemorezistoru je uveden na obr.5.



Obr.5: Struktura chemorezistoru [24]

Z důvodu, že uvedená součástka se používá při vyšších teplotách plyne, že všechny součásti chemorezistoru by měli být tepelně odolné. Proto se jako substrát běžně využívá křemíkový wafer pokrytý oxidem (SiO_2) nebo korundová keramika (Al_2O_3) – dalším plusem těchto substrátů je vysoká chemická odolnost. Požadavky pro kontaktní elektrodovou strukturu jsou stejné, proto se elektrody nejčastěji vyrábí buď ze zlata nebo platiny. Tyto dva

materiály jsou natolik odolné, že při velké teplotě chemické namáhání nezpůsobí jejich difuzi do substrátu. Druh materiálu pak záleží na provozní teplotě senzoru. Zlato je doporučeno pro teploty nižší než 300°C, platina pro teploty větší než 500°C. Úkolem elektrodové struktury je měření odporu aktivní vrstvy, ale tvar této struktury může být odlišný. Nejvýznamější druhy elektrod pro chemorezistory jsou uvedené na obr.6. Hodně často se používají hřebínkové elektrody. Posouzení jejich vlastností bude popsáno v kapitole 3.



Obr.6.: Druhy elektrod využívanych v chemorezistorech[25]

S ohledem na to jaký plyn je třeba detekovat, se liší látky pro aktivní vrstvu. Nejčastěji se používají oxidy kovů, jako je ZnO, MoO₃, WO₃, SnO₂, G₂O₃, TiO₂. Kromě toho existuje možnost použití buď jednovrstvých nebo vícevrstvých uhlíkových nanotrubic. Způsoby nanášení aktivní vrstev se pak také liší.[21]

Pro nanášení elektrod na povrch substrátu existují tenkovrstvé technologie (TNV), do nichž lze zařadit vakuové napařování a katodové napařování. A existují tlustovrstvé technologie (TLV), do ní patří sítotisk, šablonový tisk, dispersing, jetting, atd.[19]

2.2.2 Důležité vlastnosti chemorezistorů

U chemorezistorů je nutné sledovat celou řadu vlastností. Teplota je velice důležitý parametr kvůli tomu, že má vliv nejen na citlivost senzoru, na teplotě také silně závisí rychlost odezvy (např. při vyšších teplotách je kratší). Kromě toho teplota má vliv na vodivost senzoru, což znamená, že měření musí trvat poměrně dlouhou dobu, aby se vodivost aktivní vrstvy ustálila a okolní teplota by měla být stabilní. Chemorezistory se používají při zvýšených teplotách a při pokojové teplotě, takže rozsah pracovních teplot chemorezistorů je docela velký. Obvykle je v rozmezí 150 až 600°C, ale existují typy umožňující měření v rozsahu 25 – 900 °C . Je třeba říct, že převodní charakteristika chemorezistorů má nelineární průběh. Dále můžeme získat kalibrační křivku, která ukazuje závislost citlivosti senzoru na plyn, na koncentraci daného plynu. Ale není potřeba měřit kalibrační křivku na všech teplotách pro různé senzory a plyny, kvůli tomu, že hodnotu pracovní teploty lze odvodit

ze selektivity a citlivosti senzoru. Jak už bylo řečeno v předchozím odstavci, vodivost je hlavním měřeným parametrem, resp. odpor. Ale vzhledem k tomu, že vodivost je ovlivněna mnoha faktory, což znamená, že nebude mít konstantní hodnotu, je zbytečné určovat absolutní parametry vodivosti. Důležitým faktorem schopným ovlivňovat vodivost a citlivost aktivní vrstvy je vlhkost vzduchu. Proto se v praxi obvykle na to dává pozor. Výchozí vodivost chemorezistoru je vodivost měřená v čistém a suchém vzduchu, nebo v čistém vzduchu s definovaným množstvím vodních par (záleží na cíli experimentu). Dalším významným parametrem je životnost chemorezistoru. Tento parametr má také vliv na odpor senzoru a jeho schopnost detekovat plyny. S ohledem na změny výchozí vodivosti lze říci jak často musíme provádět kalibrace senzoru nebo kdy je nutno ho vyměnit. Neexistuje žádná metoda pro definování životnosti součástky. Většinou se v rané fázi výroby senzor nachává nepřerušovaně fungovat ve směsi plynu a vzduchu. [24]

Uvedené vlastnosti jsou velice důležité, ale existují další parametry, které je třeba popsat podrobněji.

- **Citlivost chemorezistoru**

Citlivost senzoru je způsobená změnou chemických a fyzikálních vlastností aktivní vrstvy při interakci s plynem. Reakce na povrchu této vrstvy také mají vliv na citlivost. Plyne z toho, že velikost zrn, katalytické filtry a příměsi také mají určitý účinek. Citlivost senzoru na měřený plyn pak lze určit jako $(R_g - R_a)/R_a$. Kde R_g je odpor v plynu a R_a je odpor ve vzduchu. Pomocí měření citlivosti lze charakterizovat senzor a dozvedět se jeho optimální pracovní teplotu. [24]

Je samozřejmostí, že uvedený parametr je potřeba nějak ovlivňovat a zlepšovat. Jedním ze způsobů zvýšit citlivost senzoru spočívá v působení teplotou, tj. měření se musí provádět při takové teplotě aktivní vrstvy, pro kterou dochází k vyšší chemické reakci. Další možností je úprava aktivní vrstvy, což bylo podrobně popsáno v kapitole 1.5. Na povrchu aktivní vrstvy se vytváří strukturální defekty, kvůli opakovatelným chemickým reakcím (adsorpce/desorpce). Abychom zabránili vzniku vad ve struktuře CNT, na aktivní vrstvu lze přidat ochrannou vrstvu kov/oxid. Její tloušťka a druh pak záleží na plynu, který je třeba detekovat.[13]

- **Rychlost odezvy chemorezistoru**

Další důležitá vlastnost chemorezistoru je zotavení vodivostního senzoru plynů resp. rychlost odezvy. Je definována jako doba potřebná pro ustálení změny signálu reagující na změnu koncentrace měřeného plynu. Jinak lze říct, že to je čas potřebný k dosažení 90 %

změny z celkové změny rezistivity senzoru. Potřebná hodnota změny činí 90%, protože na začátku reakce je odezva rychlá, ale doba ustálení trvá poměrně dlouho. Tento parametr je obtížný pro měření, ale je vhodný pro určení použitelnosti senzoru. Kromě toho rychlost odezvy je spojena s časem potřebným k ustálení vodivosti, poté co je senzor zahřát na pracovní teplotu. Ztenčení aktivní vrstvy a zvýšení její porézności může zkrátit dobu zotavení. Použitím vhodného katalyzátoru pro zvýšení rychlosti reakce, nebo zvýšením pracovní teploty aktivní vrstvy, lze také dosáhnout zkrácení doby odezvy. [23], [24]

- **Selektivita chemorezistoru**

Selektivita, jak plyne z názvu, je schopnost senzoru provádět selekce mezi látkami a identifikovat konkrétní plyn. Je jasné, že selektivita je důležitým parametrem a zároveň je největší překážkou. Proto existuje hodně způsobů působení na tento parametr. Zvýšení selektivity je závislé na technologii uložení aktivní vrstvy, na typu používaných katalyzátorů nebo příměsí. Kromě toho se používají selektivní membrány, které fungují jako molekulová síť. Nastavení pracovní teploty senzoru tak, aby byla optimální pro detekci požadovaného plynu, také zlepšuje selektivitu senzoru [25]. Dalším způsobem může být použití nanostruktur jako CNT, které umožní lepší řízení povrchové struktury senzoru (viz. Kapitola 1.5)

- **Stabilita chemorezistoru**

Dalším důležitým parametrem je stabilita chemorezistoru. Tato vlastnost udává reprodukovatelnost výsledků detekce plynu s uvažováním doby použití senzoru. Po dlouhou dobu použití chemorezistoru ve struktuře aktivní vrstvy mohou vzniknout nežádoucí změny. Uhlíkové nanotrubičky se pokryjí tenkou vrstvou kov/oxid, která zvýší stálost povrchu aktivní vrstvy a její termodynamickou stabilitu. Vyvolá to ale pokles citlivosti, rychlosti odezvy a zvýšení šumu, což není dobře pro mez detekce. Šum může vyvolat elektromagnetické rušení, a to určitě není žádoucí jev. Proto je šum třeba potlačit. Lze to udělat nízkoteplotním režimem a nízkým elektrickým odporem vrstvy. [24]

Změny v objemu materiálu nebo v blízkosti povrchu jsou nevyhnutelné. Tyto změny způsobené teplotou nebo okolním prostředím jsou označovány jako drift.[25]

2.3 Způsoby zavedení CNTs na povrch elektrod

V současné době jsou dva způsoby integrovat CNTs na povrch elektrod. Jedním z nich je přímý růst CNTs na sensorové plošině prostřednictvím řízeného nanášení chemickým napařováním (CVD). Růst CNTs na platformě senzoru s použitím metody CVD se týká

vytápění katalytických kovových nanočástic na vysokou teplotu (500 - 1.000°C) v peci, a přivádění uhlovodíkového plynu (např ethylen, acetylen nebo metan) během určité doby. Jako katalyzátory nejčastěji se používá nanočástice železa, kobaltu nebo niklu. Obvykle jsou vzorované na nosné plošině, jako je například křemíkový substrát s oxidem křemičitým, ten se používá jako izolační vrstva, nebo na porézním oxidu hlinitého substrátu. Pro růst MWNTs, teplotní rozsah činí obvykle 550 až 750°C, zatímco potřebná teplota k vytvoření SWNTs je v rozsahu 850-1000 °C. Pro vytvoření elektrodových kontaktu s CNTs, elektrody mohou být vyrobeny buď rozprašováním, odpařením nebo fotolitografickým ozdobením kovových kontaktu, například zlaté destičky přes celou CNTs nebo přes síť CNTs. CNTs mohou být vytvořeny pomocí CVD přes sběrné elektrody. V obou případech, způsoby zhotovení jsou složité a výtěžky jsou nízké.[22]

Na druhé straně existuje možnost přidat na elektrody suspenze CNTs nebo roztok ve vodě nebo v organickém rozpouštědle. Pak následuje zarovnání nebo obrabení CNTs. Nedávné pokroky v chemii uhlíkových nanotrubic umožňují rozpouštění a rozptýlení CNTs v různých rozpouštědlech. Typoskytují nové alternativní cesty pro zhotovení CNTs dávkovaním/potiskem rozpuštěných/dispergovaných částic na substrátech. Snímač elektrického odporu, který je závislý na hustotě CNTs přes kontakty elektrod, může být jednoduše přeladěn úpravou koncentraci CNTs během disperzi nebo nastavením dávkovaného objemu. Občas pro přidání suspenze CNTs s využitím mikrostříkaček, sítotisku a inkoustového tisku se používá dielektroforéza (DEP) pro vyrovnání CNTs přes elektrody. V porovnání se senzorem SWNTs vytvořeným na základě CVD, uvedené metody jsou reprodukovatelné, nákladově efektivnější a mají vyšší výkon.[12]

Uvedené metody lze používat pro výrobu ChemFET a chemrezistiru. Samozřejmě pomocné elektronické zařízení se budou lišit. Například pro konfiguraci chemirezistoru elektronika bude mnohem jednodušší a levnější.

2.4 Příčiny funkcionalizace senzoru plynu na bázi CNTs

Některé z možných nevýhod při použití v senzorech plynu CNTs bez defektů je nedostatek specifčnosti, z hlediska citlivosti na různé plynné analyty a nízká citlivost analytů, které nemají žádnou afinitu s CNTs. Tyto nedostatky mohou být, alespoň částečně, uvolněny pomocí funkcionalizací CNTs na specifické analyty. Funkcionalizace má také někdy vliv na dynamiku senzorů. Existují dva hlavní přístupy pro povrchovou funkcionalizaci CNTs: kovalentní funkcionalizace a nekovalentní funkcionalizace, v závislosti na typu vazby funkčních entit na povrchu nanotrubic. V současné době je většina

kovalentně funkcionalizovaných CNTs založena na esterifikaci nebo amidaci karboxylové skupiny, která se zavádí na defektních místech CNT v průběhu zpracování kyselinou [12].

Nekovalentní funkcionalizace je založena především na supramolekulárním komplexu s použitím různých adsorpčních sil, jako je například van der Waalova síla π -interakce, bez zničení fyzických vlastností CNT.[14].

Dong et al používali thiolovaný heme (prostetická skupina obsahující atom železa) v SWNTs síti pro zlepšení snímání CO při pokojové teplotě s detekovaným limitem 4,9 ppm. Pozorovali větší citlivost k CO při použití Cr jako elektronické kontaktní podložky, místo Au. Proto můžeme předpokládat, že v tomto případě zlepšení snímacích schopností vztažených k CO bylo způsobeno především vazbou Cr a SWNT.[23]

Pokud jde o snímání plynu pomocí funkcionalizovaných CNTs, mnoho z nedávných výzkumů je zaměřeno na nanostruktury buď s organickými polymery nebo katalytickými kovovými nanočásticemi.

2.5 Senzory na bázi SWNTs

Princip senzorů s využitím SWNTs je založen na změně V-A charakteristik nanotrubičky v důsledku adsorpce molekul plynu určitého druhu na jejím povrchu. Avšak výroba takových zařízení v komerčním měřítku naráží na obtíže spojené se zajišťováním dobrého kontaktu mezi nanotrubičkou a měřicím zařízením, jakož i s velkým rozptylem elektrických parametrů jednotlivých CNTs. V tomto pohledu je atraktivnější z praktického hlediska zařízení, obsahující velké množství nanotrubiček. Taková zařízení jsou při zachování malé velikosti podstatně jednodušší na výrobu a mají více stabilní výkon. Proto z praktického hlediska jejich vlastnosti nelze ignorovat.[9]

Snow a kolektiv ukázali možnost použití SWNT jako chemikondenzátorů pro snímání polárních a nepolárních molekul plynu při pokojové teplotě. Tyto chemikondenzátory na bázi SWNT byly vytvořeny pomocí CVD. Kapacita byla měřena při frekvenci 30 kHz a 0,1V při střídavém proudu mezi SWNT a těžce dotovaným křemíkovým substrátem. Tloušťka SiO₂ byla 250 nm. Pod aplikovaným předpětím z povrchu SWNT silné elektrické pole vyzařuje směrem ven a polarizace adsorbátu může být detekována jako zvýšení kapacity. Tato změna kapacity trvala přibližně 4s, jinak lze říct, že byla rychlá, citlivá, plně reverzibilní, a s nízkým elektrickým šumem. Tento přístup umožňuje detekci širokého spektra analytů, včetně méně polárních výparů chemikálií, jako například dimethylformamid (DMF). V následných pracích stejné skupiny bylo zjištěno, že kapacita a vodivost SWNT sítě mají rychlou odezvu (20s) při vysokých koncentracích (> 20 000 ppm) různých

chemických výparů, například acetonu.[12]

Výsledky mohou být vysvětleny dvěma fyzikálně-chemickými vlastnostmi adsorbátu: polarizovatelnost a schopnost převádět náboj. Během uvedeného experimentu byla zjištěná důležitá věc. Poměr změny kapacity ke změně vodivosti nebyl závislý na koncentraci a byl dán vnitřními vlastnostmi daného analytu. To má potenciální aplikaci pro identifikaci neznámých látek.

2.6 Senzory na bázi MWNTs

Ionizační plynové senzory na bázi MWNTs byly vyvinuty Modi a spol. Snímače byly vytvořeny s vertikálně pěstovanými MWNTs na anodě v substrátu SiO₂ pomocí technologie CVD s využitím hliníku jako katody. Elektrody byly odděleny přibližně 180 μm tlustým skleněným izolátorem. Průměr MWNTs byl přibližně 25 až 30 nm, s délkou 30 μm a vzdáleností mezi nanotrubicemi činila 50 nm. Přiložením vysokého napětí mezi elektrodami se plyny ionizují na špičkách MWNTs. To je způsobeno nelinearitou elektrických polí vytvářených v blízkosti špiček. Průrazné napětí a vybíjecí proud měli specifický charakter, což bylo ovlivněno povahou analytu plynu a jeho koncentrací. Představený snímač nebyl citlivý k různým podmínkám prostředí (teplota, vlhkost a průtok plynu).[12]

Mikrovlnný rezonanční snímač na bázi CNTs byl vyvinut Choprem a spol.. Princip byl založen na tom, že uvedený snímač zaznamená změnu rezonanční frekvence po vystavení různých plynných analytů. Rezonanční senzory s CNTs byly vyrobeny z kruhového kotouče elektromagnetického rezonančního obvodu potaženého SWNT nebo MWNT. Při působení NH₃ byl pokles rezonanční frekvence měřen pomocí radiofrekvenčního přijímače. Výsledky ukázaly, že senzory s povlakem SWNTs a MWNTs měly dobu odezvy přibližně 10 minut, a měli podobnou citlivost na NH₃ v koncentracích v rozmezí od 100 do 400 ppm. Senzory potažené SWNTs měli větší dynamický rozsah než MWNT, což odpovídá jejich lepší schopnosti adsorbovat amoniak.[18]

Ong a kolektiv vyvinuli bezdrátový, pasivní senzor plynu na bázi kompozitu MWNT-SiO₂ pro detekci CO₂, O₂ a NH₃ [45]. Princip byl založen na snímání změn relativní permitivity a vodivosti kompozitu MWNT-SiO₂ umístěné v interdigitálním prostoru plošného kondenzátoru rezonančního obvodu (LC) v důsledku působení různých plynů. Senzor rezonanční frekvence byl vzdáleně monitorován pomocí smyčkové antény. Experimenty s čistým dusíkem, kyslíkem a CO₂ měli za následek rychlé a vratné reakce. Interakce s čistým NH₃ měla za následek částečně nevratné reakce, kvůli nevratné

chemisorpci NH₃ na MWNT.[12]

3 Návrh senzoru plynu

Ideálním kandidátem pro experimentální část této práce jsou chemorezistory. Oproti ostatním druhům sensorů jsou energeticky náročné a z hlediska ceny nejsou drahé. Další výhodou spočívá v jejich miniaturních rozměrech a schopnosti dosahovat přesných výsledků. Princip činnosti je založen na změně fyzikálních a chemických vlastností aktivní vrstvy, ale chemorezistory jsou jednoduché v provozu a ovládaní. Je důležité, že je možné vytvořit složité systémy, jako například sensorová pole.

3.1 Konstrukční provedení

Podkladový materiál pro vytvoření senzoru je tvořen z korundové keramiky (Al₂O₃), kvůli její chemické a tepelné odolnosti. Dalšími důvody pro volbu Al₂O₃ je dobrá dostupnost substrátů a možnost opakovaného použití. Rozměry substrátu činí 8 x 6,5 mm. Elektrodová struktura je umístěna na substrátu a vyrobena ze zlata. Podkladový materiál (elektrody) pro nanášení aktivní vrstvy má interdigitální strukturu. Aby se aktivní vrstva zahřála na požadovanou teplotu, musí být na opačné straně substrátu umístěn topný element, ale z důvodu, že měření proběhne při pokojové teplotě není možné použít substrát bez integrovaného topného meandera. S ohledem na zaměření dané diplomové práce na uhlíkové nanotrubic, se jako aktivní vrstva používá CNTs. Pro posouzení jejího vlivu na citlivost senzoru, rychlost odezvy, schopnost detekovat nižší koncentrace plynu a další důležité vlastnosti senzoru, jsou aktivní vrstvy tvořeny z víceštěnných (MWNTs) a jednoštěnných uhlíkových nanotubic (SWNTs).

3.1.1 Elektrodový systém

Elektrody chemorezistoru mají hřebinkovou interdigitální strukturu, ale tato struktura se liší podle účelu použití chemorezistoru. U polovodičových sensorů se obvykle používají dva typy elektrodové struktury. Mohou být umístěny buď paralelně nebo mají rovinné uspořádání.

- **Paralelní uspořádání**

Paralelní uspořádání elektrod se většinou používá pro posouzení koncentrace polárních molekul (např. kapacitní senzory vodních par). Z názvu plyne, že elektrody jsou v takovém případě umístěny rovnoběžně. Mezi spodní hliníkovou elektrodou a horní, která je tvořena

z vrstvy zlata, je umístěna citlivá vrstva dielektrika. Tato vrstva dielektrika musí mít porovitý povrch a stabilní parametry. Je třeba si uvědomit, že horní elektroda nepokrývá celý prostor dielektrika, ale pouze jeho část, aby se detekovaná látka dostala do citlivé vrstvy. Princip činnosti uvedené struktury je skoro stejný jako u plošného uspořádání. Průchodem skrz horní perforovanou elektrodu do aktivní vrstvy plyn mění její fyzikální parametry, což umožňuje detekci analyzované látky. Z důvodu mechanické odolnosti se jako podkladový materiál používá keramický nebo skleněný substrát.[25]

Princip takových senzorů není složitý, to je samozřejmě výhodou. Kromě toho nejsou citlivé na tlak. Ale jejich nízká citlivost, doba odezvy a závislost na teplotě patří mezi nevýhody.

- **Rovinné uspořádání**

Přívodní elektrody mají při rovinném uspořádání tvar kruhový, spirálový, nebo, tak zvané prstový. V případě rovinného uspořádání se elektrody nachází v jedné rovině. V tomto případě je aktivní vrstva velmi tenká a je vytvořena přímo na elektrodách. Oproti kapacitním senzorům, u odporových senzorů se změna relativní permitivity moc výrazně neprojevuje, proto není třeba ji sledovat. Ale posouzením velikosti změny elektrického odporu lze určit koncentrace požadovaného plynu v daném prostoru.[25]

Z hlediska výroby má rovinné uspořádání spoustu výhod. Jedna z nich spočívá v rovnoměrnosti povrchu senzoru, proto je výroba substrátu jednodušší, než pro kapacitní senzory. Při využití CNTs jako citlivé vrstvy bude její tloušťka poměrně malá, ale v porovnání s paralelním uspořádáním bude jejich plocha větší. Kromě toho senzory s takovým uspořádáním mají dobrou dobu odezvy.[24]

S ohledem na výše uvedené podmínky bych navrhl interdigitální elektrodotový systém (IDEs). Obvykle mají tvar dvou hřebenů zasazených vzájemně do sebe, s mezerou mezi elektrodami 50 až 200 μm . Uvedená struktura má lepší parametry oproti ostatním.

Samotné elektrodoty budou vytvořené pomocí vrstevové technologie. Rozlišují se tlustovrstvé a tenkovrstvé technologie. Hlavní rozdíl spočívá ve způsobu nanášení a výsledné tloušťce elektrod. Znamé techniky jako sítotisk, šablonový tisk, dispersing, patří do tlustovrstvých technologií. Tloušťka výsledné vrstvy nanášené pomocí této technologie je více než 1 μm . Obvykle je v rozmezí desítek mikrometrů. Problémem je poréznost vrstev, nanášených pomocí uvedené technologie. Taková struktura může zvětšit aktivní plochu elektrod, a kromě toho kvůli pórovité struktuře není možné vytvořit dvě identické elektrodoty. Ale v případě IDEs to vůbec nevádí, důležitým rysem je vzdálenost mezi elektrodami. Oproti

tomu při použití tenkovrstvých technologií (napařování a naprašování) se struktura elektrod moc neliší. S ohledem na nízkou adhezi zlata k substrátu je třeba vytvořit tenkou mezivrstvu na základním substrátu (Al_2O_3), například z titanu. Tloušťka výsledné vrstvy je menší než $1\mu\text{m}$. [24]

3.1.2 Aktivní vrstva

Je zřejmé, že aktivní vrstva senzoru je nejdůležitější část, proto je třeba dávat pozor na její vlastnosti. Pochopitelně aktivní vrstva musí mít citlivost v širokém rozsahu koncentrací, nezávislost na teplotě okolí a nízkou dobu odezvy. Kromě toho do důležitých parametrů patří mechanická odolnost, dlouhá doba životnosti a jednoduchá konstrukce. Předmětem této diplomové práce jsou senzory plynu na bázi CNTs, proto v roli aktivní vrstvy je CNTs. Jako materiál pro porovnání vlastností bude směs vícestěnných a jednostěnných nanotrubiček, dále materiály ze samotných SWNTs a MWNTs. Způsoby nanášení materiálu aktivní vrstvy by mohly být air-brush a spin counting. Pak je potřeba dávat pozor na čistotu nosné podložky a její smáčivost.

4 Výroba senzoru plynu

Výroba senzoru plynu spočívala v nanášení aktivní vrstvy na zhotovený substrát. Nosná podložka byla vytvořena z korundové keramiky, na ní byly nanášené elektrody ze zlata pomocí tenkovrstvé technologie. Elektrody měly interdigitální tvar. Odůvodnění takové volby již bylo popsáno v předchozí kapitole. Mezera mezi elektrodami činila 50, 100 a $200\mu\text{m}$.

S ohledem na potřebu popsat a experimentálně zdůvodnit výhody a nevýhody CNT, jsem zvolil tři materiály. První byl od firmy Brower Science, 75% koncentrace SWNT + MWNT byla rozpouštěna ve vodě. Druhý materiál byl dispergován přímo na katedře technologií a měření FEL ZČU. V poměru 1mg na 1ml byl složen z SWNT a SO_3H . Třetí materiál poskytla firma Graphenia. Ten se skládal z 95% MWNT se skupinou COOH .

Důležitým rysem je nanášení aktivní vrstvy na sensorový element. Jako optimální metody se jeví metoda spin countingu a metoda air brush. Princip metody spin countingu záleží na rotaci substrátu s nanášeným materiálem. Nosná podložka byla umístěna na rotační disk a roztočena. Tím se rovnoměrně umístí materiál mezi hřebínky elektrod a odstraní se přebytečný materiál. Abychom dosáhli různé tloušťky aktivních vrstev, a tím odlišné impedance, používala se různá rychlost otáčení.

Metoda air brush je poměrně jednoduchá. Její princip spočívá v nanášení citlivé vrstvy na

senzor pomocí stříkací pistole. Substrát byl před nanášením zahřát na bod varu rozpouštědla, ve kterém jsou CNTs dispergovány.

Je třeba poznamenat, že čistota povrchu substrátu s interdigitální strukturou je velice důležitá. Je samozřejmé, že nečistoty na jeho povrchu mohou ovlivnit výsledky měření. Kromě toho mohou mít vliv z ohledu smáčivosti, což je důležitý parametr při využití metody spin counting. Vzhledem k potřebě homogenního uspořádání na ploše substrátu tenké aktivní vrstvy CNTs, je nutno substrát vyčistit. Očištění bylo provedeno roztokem izopropylalkoholu (IPA) s demineralizovanou vodou. Následně byly čisté substráty v roztoku umístěné do ultrazvukové čističky na dobu 10 minut, pro finální uvolnění nečistot z povrchu. Dále jsem zahřátím substrátu upravil povrchovou energii látky. Bylo to uděláno proto, aby při nanášení kapky materiálu tvořící aktivní vrstvu, byl úhel smáčivosti co nejmenší. Jinak lze říci, že potřebujeme, aby se tato kapka rozšířila na celém povrchu nosné podložky, opálením substrátu vyhoří všechny organické látky na jeho povrchu, čímž došlo ke zvýšení povrchové energie. V závislosti na používané metodě nanášení tloušťka aktivní vrstvy pak záleží na množství nástřiku pistolí nebo na množství otaček za minutu.

Po provedení výše popsaných procedur a po nanášení aktivní vrstvy bylo potřeba změřit odpor vyrobených senzorů plynu, aby bylo vidět, že aktivní vrstva je funkční. 4-bodová metoda měření byla prováděna pomocí střídavého můstku Motech MT 4090 LCR Meter při amplitudě střídavého signálu 250 mV a frekvenci 1 kHz. Je třeba zmínit, že před nanášením měli citlivé vrstvy nosné podložky parametry: 200 μm – 75 M Ω ; 100 μm – 30 M Ω ; 50 μm – 15 M Ω . Každý z nich měl kapacitní charakter.

Díky zničení některých substrátů během nanášení aktivní vrstvy, je počet senzorů pro každý materiál odlišný. V následujícím měření byl každému vzorku přiřazen odpovídající kanál pro záznam dat.

- **75% koncentrace SWNT + MWNT, rozp. H₂O**

Byly vytvořeny dva senzory pomocí spin countingu:

1. kanál – odpor senzoru po nanášení vrstvy CNTs byl 51 k Ω při 3000 ot/min, mezera mezi eldy činila 100 μm ;
6. kanál – odpor senzoru po nanášení vrstvy CNTs byl 8,9 k Ω při 1500 ot/min, mezera mezi eldy činila 200 μm ;

- ***SWNT a SO₃H, 1 mg na 1 ml***

Uvedený materiál se podařilo udělat oběma způsoby. Spin countingem jsem vytvořil 1 senzor, ale pomocí stříkací pistole 4 senzory.

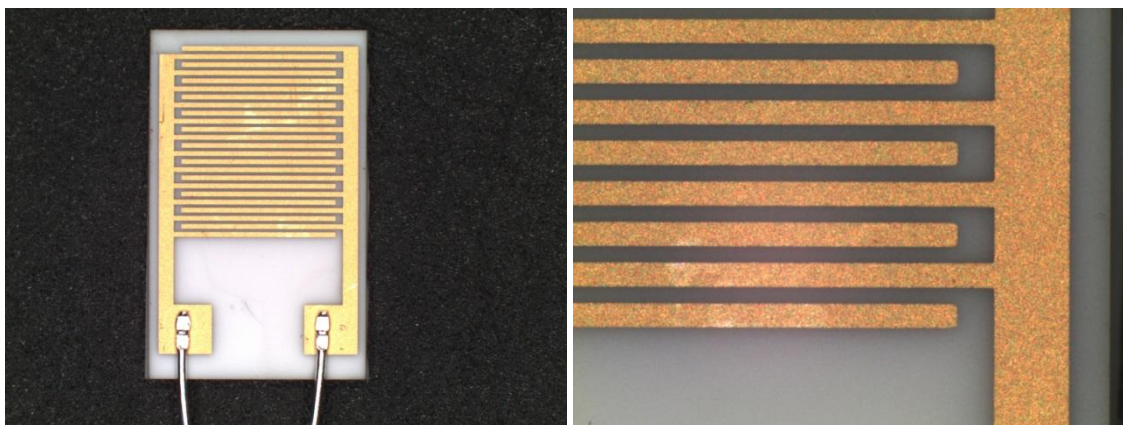
2. kanál – odpor senzoru po nanášení vrstvy SWNTs byl 1 k Ω , mezera mezi eldy činila 50 μm ;
3. kanál – odpor senzoru po nanášení vrstvy SWNTs byl 280 k Ω při 2000 ot/min, mezera mezi eldy činila 50 μm ;
4. kanál – odpor senzoru po nanášení vrstvy SWNTs byl 15 k Ω , mezera mezi eldy činila 100 μm ;
5. kanál – odpor senzoru po nanášení vrstvy SWNTs byl 6 k Ω , mezera mezi eldy činila 100 μm ;
7. kanál – odpor senzoru po nanášení vrstvy SWNTs byl 1 k Ω , mezera mezi eldy činila 100 μm ;

- ***95% MWNT se skupinou COOH***

Díky vysoké koncentraci MWNTs se v daném materiálu nepodařilo nanést aktivní vrstvu pomocí rotačního lití. Byla použita metoda air brush.

8. kanál – odpor senzoru po nanášení vrstvy MWNTs byl 243 k Ω , mezera mezi eldy činila 100 μm , ale při ověření hodnoty odporu před měřením vznikla hodnota 8 M Ω . Plyne z toho, že v průběhu instalace senzoru byla aktivní vrstva poškozena, proto při posouzení vlastností není potřeba brát tento kanál v úvahu;
9. kanál – odpor senzoru po nanášení vrstvy MWNTs byl 45 k Ω , mezera mezi eldy činila 100 μm ;
10. kanál – odpor senzoru po nanášení vrstvy MWNTs byl 60 k Ω , mezera mezi eldy činila 100 μm ;

Na obr.7 je znázorněn příklad zhotoveného senzoru plynu s nanášenou aktivní vrstvou ze 75% koncentrací SWNT + MWNT, rozp. H₂O. Vzdálenost elektrod uvedené součástky je 100 μm .

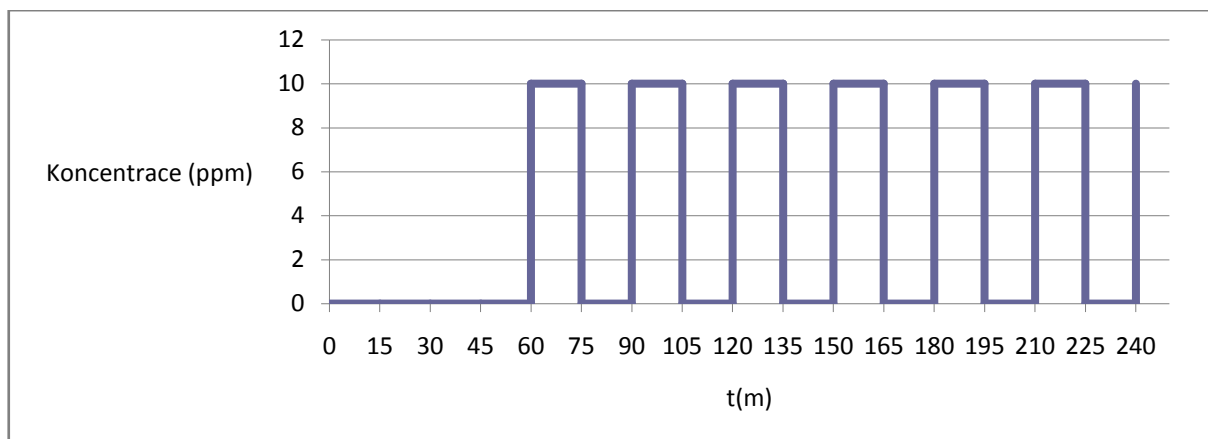


Obr. 7.: a) Senzor plynu na bázi SWNT + MWNT; b) Hřebinkové elektrody s aktivní vrstvou

Materiál aktivní vrstvy na uvedený sensorový element byl nanášen pomocí spin countingu. Je vidět, že mezi elektrodami nejsou žádné defekty nebo kapky. Lze s určitou jistotou říct, že tento senzor by měl fungovat správně. Uvedené součástce byl při experimentálním měření přiřazen 1. kanál.

5 Porovnání senzorů plynů na bázi CNTs

Tato kapitola je zaměřena na experimentální ověření a posouzení citlivostních charakteristik vytvořených součástek pro detekci plynů. Kromě toho jsou tady porovnány materiály, které byly použity na roli aktivní vrstvy. Měření se provádělo pomocí střídavého můstku KEYSIGHT E4980A Precision LCR METER s připojeným multiplexerem, který umožňuje měřit několik kanálů. Celkově bylo deset kanálů, do kterých byly zapojeny senzory s aktivními vrstvami z různých materiálů. Chemorezistory byly umístěny do testovací komůrky se dvěma ventily pro vstup a výstup plynu. Jako testovací analyty byly použity NO₂ a NH₃. Takže měření bylo provedeno dvakrát při stejných okolních podmínkách. Vlhkost byla 40%, pokojová teplota 20 °C. Rychlost průtoku plynu do komůrky byla 1 litr za minutu. Testovací cyklus trval 4 hodiny, ze kterých první hodinu do prostředí senzorů tekla obyčejný vzduch. Potom následovalo pouštění plynu po dobu 15 minut ve směsi se vzduchem, a dále na 15 minut znovu se pouštěl pouze čistý vzduch. Proces je znázorněn graficky na obr.8.



Obr. 8.: Cyklus měření pro zjištění vlivu analytů

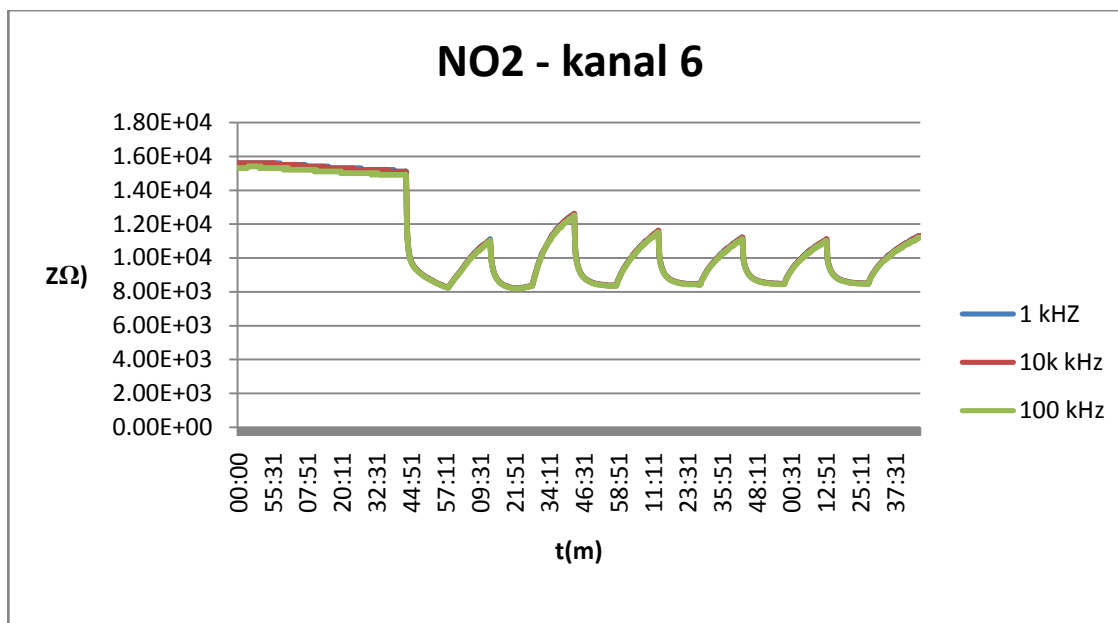
Měření bylo prováděno při napětí 1 V, ale pro různé frekvence. Čili pro hodnoty 1 kHz, 10 kHz a 100 kHz. Frekvence se lišily, aby bylo možné říci, má-li senzor kapacitní nebo odporový charakter.

5.1 Vliv NO₂ na citlivou vrstvu

Uvedený analyt působil na senzorové elementy po dobu 15 minut s čtvrt hodinovou přestávkou, a pak znovu. Opakovalo se to 6 krát. Koncentrace NO₂ byla 10 ppm. Je samozřejmé, že pro chemorezistory s různými vzdálenostmi mezi elektrodami, byla hodnota naměřené impedance odlišná, ale byla potřeba sledovat závislost vodivosti aktivní vrstvy v čase při různých frekvencích. Je třeba zmínit, že senzorový element se chová jako paralelní zapojení kapacity interdigitální struktury a odporu aktivní vrstvy. Výsledné grafy pro různé aktivní vrstvy byly také odlišné.

- **Senzory na bázi 75% koncentrace SWNT + MWNT, rozp. H₂O**

Daný materiál se používal na dvou senzorech, které byly umístěny na kanálech 1 a 6. S ohledem na skoro stejný průběh pro oba senzory je tady uveden graf závislosti impedance pouze pro 6. kanál. Rozdíl mezi grafy spočívá jenom v počáteční hodnotě impedance, nikoli v době reakce na pouštěný analyt.

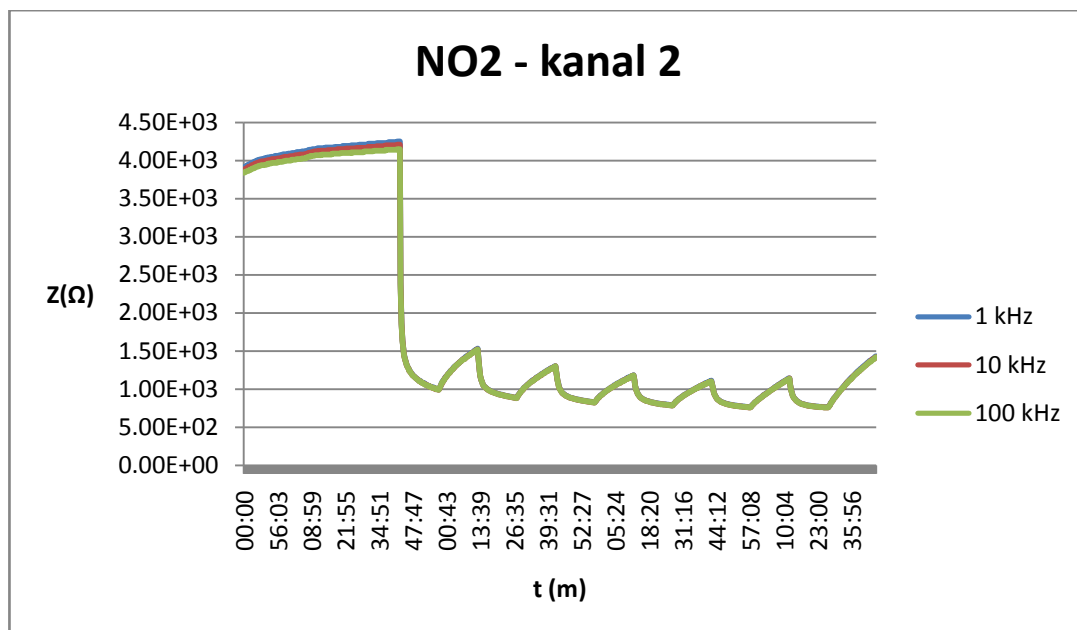


Obr.9: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z SWNT + MWNT

Z grafu na obrázku 9 je vidět impedance závislost na koncentraci plynu v prostředí. Čili senzory měnili své elektrické parametry během experimentu. V dobu pouštění NO₂ do komůrky impedance strmě klesla a po 15 minutách, při vypnutí průtoku plynu, se znovu začala zvyšovat. Lze to vysvětlit tím, že při interakci CNTs s daným plynem nosiče náboje začaly přecházet z nanotrubiček do plynu, tím se zvětšila koncentrace děr v aktivní vrstvě, následně začala klesat hodnota odporu. Kromě toho z grafu plyne, že průběh impedance pro daný materiál není frekvenčně závislý. Z čehož lze říci že daný senzor měl odporový charakter daný aktivní vrstvou.

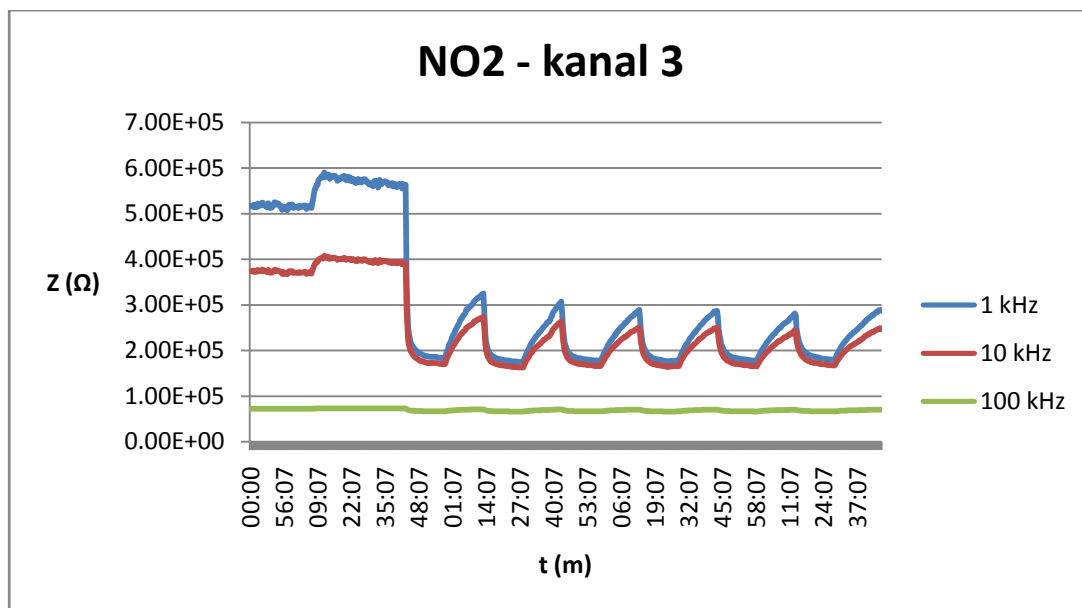
- **Senzory na bázi SWNT a SO₃H, 1 mg na 1 ml**

Tento materiál byl nanášen na 5. substrátu. Vyrobené senzory byly umístěny na kanálech 2, 3, 4, 5 a 7. Průběhy na kanálech 2, 4, 5 a 7 vypadají stejně. Rozdíl je v počáteční hodnotě impedance, ale strmost poklesu, doba odezvy a celkový průběh jsou totožné.



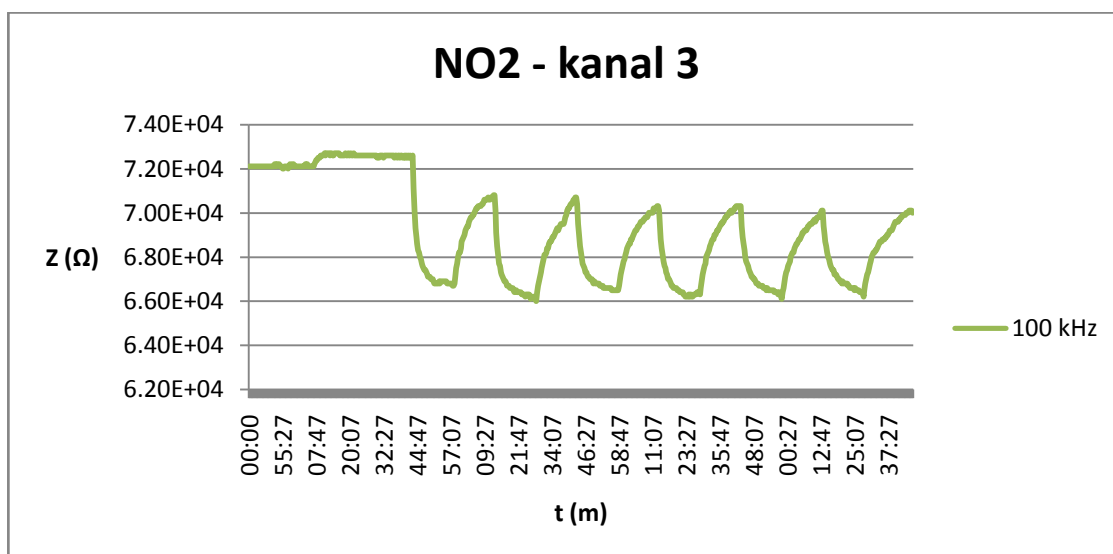
Obr.10: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z SWNT

Z výše uvedeného grafu (obr.10) je vidět průběh impedance sensorového elementu pro různé hodnoty frekvencí během 4 hodin. Jistě lze říci, že impedance senzoru není závislá na frekvenci. Pro 1 kHz, 10 kHz a 100 kHz je průběh stejný. Charakteristickým rysem pro tento materiál je veličina poklesu odporu, tj. vodivost senzoru se trojnásobně zvýšila. Pokles impedance senzoru byl očekávan dle teoretických předpokladů, ale jeho strmost je způsobena materiálem. Materiál pro aktivní vrstvu se skládá z SWNTs funkcionalizovaných postranními SO_3H skupinami, z čehož plyne, že taková strmost poklesu je charakteristická pro daný materiál. Ale je třeba si uvědomit, že způsob nanášení je také důležitá část výroby senzoru. Oproti sensorům, které měli uvedený průběh, odporový charakter a aktivní vrstvu nanášenou air brushem, sensor umístěný na kanálu 3 měl velice zajímavý průběh impedance. Za prvé musím říci, že citlivá vrstva daného senzoru byla nanášena metodou rotačního lití (spin coating). Z pohledu výroby sensorového elementu to je jediný rozdíl v porovnání s ostatními senzory s daným materiálem. Průběh senzoru je zobrazen na obr. 11 a z něho je jasně vidět, že uvedená součástka je frekvenčně závislá. Takový průběh lze vysvětlit vlivem frekvence na imaginární složku impedance senzoru, která má kapacitní charakter. Ze vzorce $X = \frac{1}{j\omega C}$ plyne, že změna frekvence způsobí zvýšení nebo snížení dané složky. Čili z uvedeného průběhu je vidět, že pomocí daného senzoru lze detekovat NO_2 .



Obr.11: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z SWNT

Při pohledu do grafu se zdá, že tento senzor není citlivý při frekvenci 100 kHz, ale je to tak jenom v porovnání s nižšími frekvencemi. Z grafu na obr. 12 je vidět, že senzor je funkční i při frekvenci 100 kHz, což znamená, že by ho šlo používat pro detekce daného analytu.

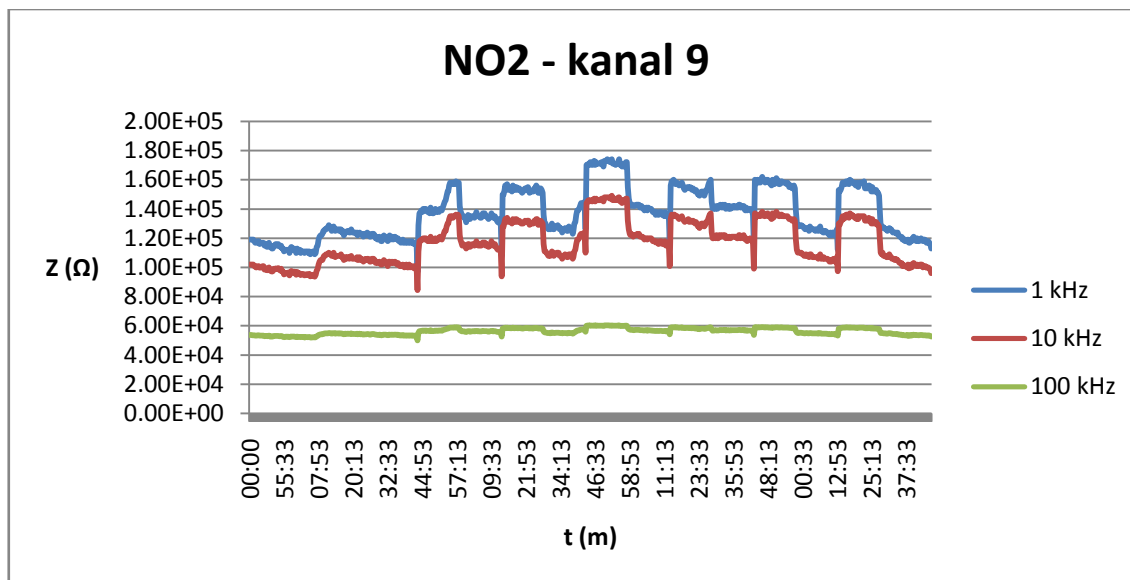


Obr.12: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z SWNT při 100 kHz

- **Senzory na bázi 95% MWNT se skupinou COOH**

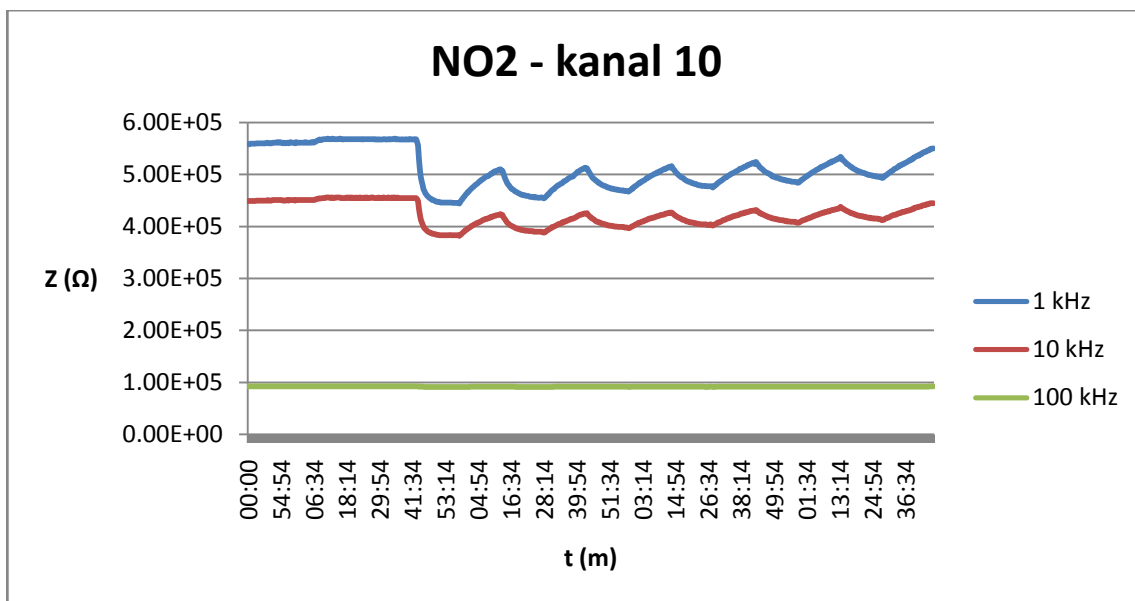
Citlivá vrstva z MWNTs byla nanášena pouze jedním způsobem, a to je air brush. Bylo to takto uděláno kvůli tomu, že vodivost senzorů deponovaných metodou spin counting byla nedostatečná. Koncentrace nanotrubic v daném materiálu je docela velká, a proto bylo nutno použít technologii air brush. Taková koncentrace mohla ovlivnit kvalitu nanášení aktivní

vrstvy na materiál. Průběhy pro senzory umístěné na kanálech 8 a 9 mají přibližně stejný tvar. Jen hodnota impedance se na začátku měření pro různé kanály liší. Ale oba senzory jsou frekvenčně závislé a nemají průběh podobný předchozím sensorům.



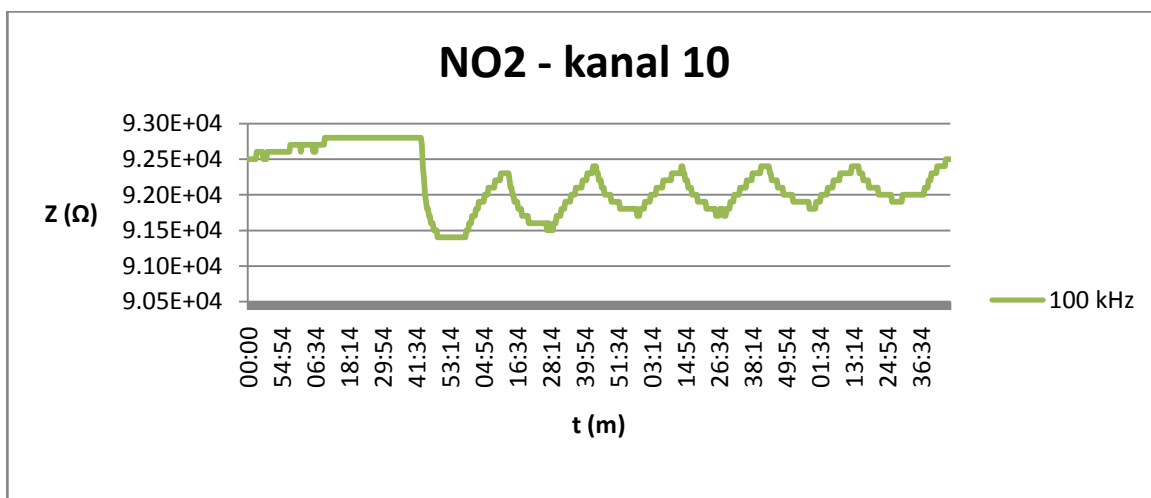
Obr.13: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z MWNTs

Z výše uvedeného grafu je jasně vidět, že závislost impedance neodpovídá teoretickému předpokladu, tj. vodivost v průběhu měření a působení analytu na aktivní vrstvu klesla. Takový nárůst odporu v interakci s NO₂ lze zdůvodnit strukturou citlivé vrstvy senzoru. Aktivní vrstva pro oba kanály byla vytvořena na elektrodách se vzdáleností 50 μm, a vzhledem k koncentraci CNTs v materiálu je možné, že dochází k interakci molekul analytu mezi molekulami aktivní vrstvy. Tím se odpor vrstvy MWNTs zvýší. Kromě toho z průběhu impedance je patrné, že v první dobu pouštění analytu do testovací komůrky začíná odpor klesat, ale po ustálení koncentrace NO₂ v prostředí senzoru dochází k nárůstu impedance. Stejně jako u kanálu 10, u kterého byla aktivní vrstva tvořena stejným materiálem, uvedené senzory jsou kapacitního charakteru. Ale je třeba si uvědomit, že graf impedanční závislosti pro sensor kanálu 10 odpovídá teoretickému studiu. Přenosem náboje z MWNTs do NO₂ se zvýší koncentrace děr a tím vzroste vodivost aktivní vrstvy. Ale oproti ostatním materiálům je vidět, že dlouhodobým působením analytu na aktivní vrstvu se mění její citlivost. Hodnota odporu při každém dalším namáhání plynem vzrůstá. Nejnižší hodnota impedance prvních 15 minut působení plynu při frekvenci 1 kHz je 44,6 kΩ, ale během posledních 15 minut už činí 49,8 kΩ.



Obr.14: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z MWNTs

Při podrobném zkoumání charakteristiky senzoru na kanálu 10 při 100 kHz je vidět, že senzor vykazuje citlivost i při vyšších frekvencích (obr.15).



Obr.15: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z MWNTs

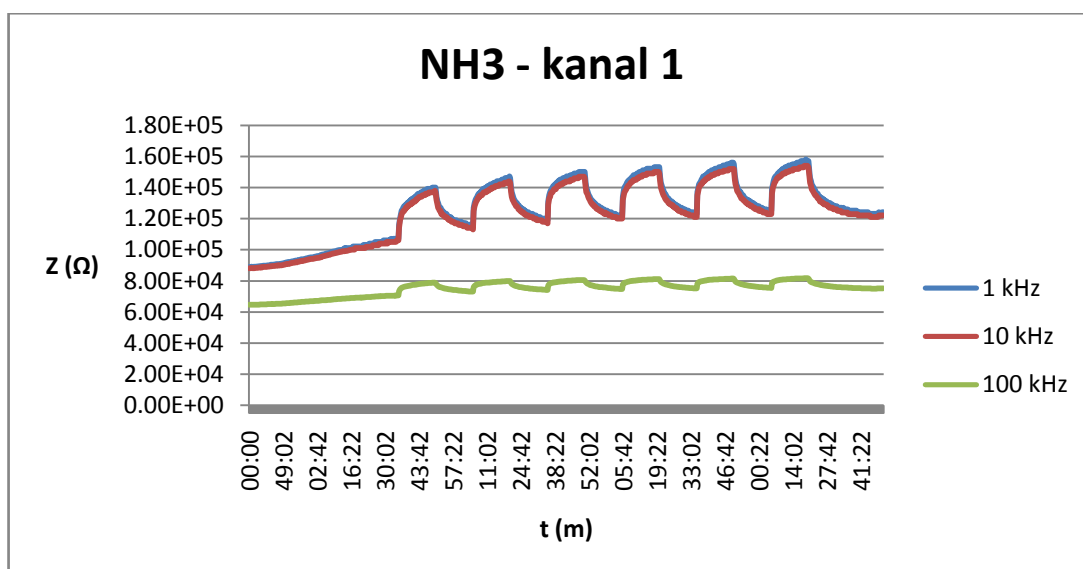
Navzdory specifickému průběhu senzorů plynů s daným materiálem aktivní vrstvy, by se mohly tyto senzory používat v praxi, protože změna vodivosti je značná, což je základním požadavkem pro detekci analytu. Ale je samozřejmé, že pro praktické využití daných elementů je třeba zhodnotit spoustu dalších parametrů, jako je např. vliv vlhkosti apod.

5.2 Vliv NH₃ na citlivou vrstvu

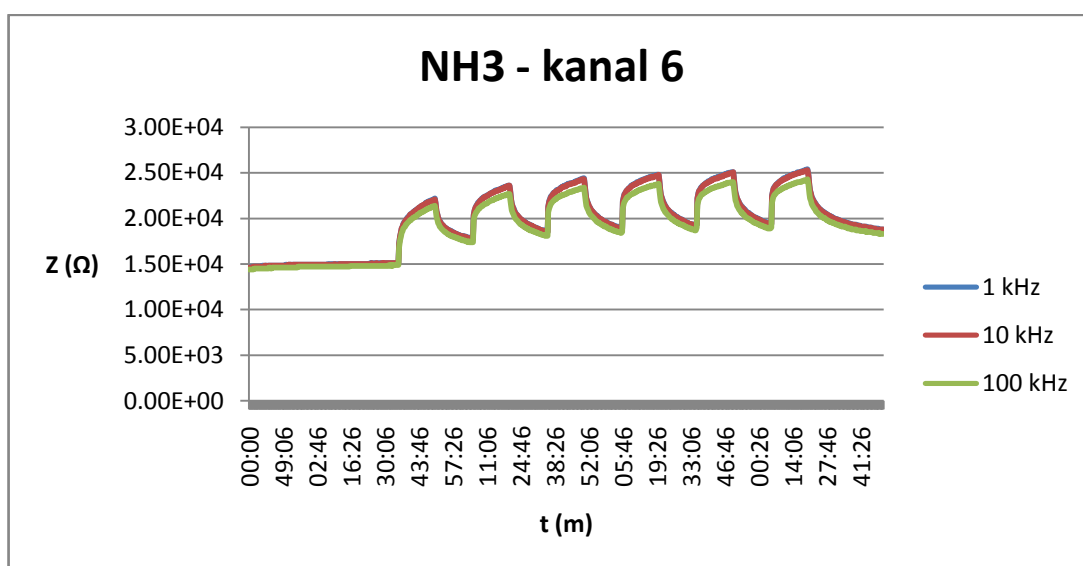
Experimentální měření s čpavkem bylo provedeno za stejných podmínek. Jediný rozdíl byl v koncentraci plynu, která byla 50 ppm. Podle teoretického předpokladu by se měl odpor senzoru výrazně zvýšit při detekci analytu. Jinak lze říci, že CNTs se při interakci s amoniakem chovají jako polovodiče typu P.

- **Senzory na bázi 75% koncentrace SWNT + MWNT, rozp. H₂O**

Jak již bylo řečeno, tento materiál byl nanášen na dva senzory pomocí metody rotačního lití. S největší pravděpodobností se počáteční hodnoty impedance pro dva senzory liší kvůli různým vzdalenostem mezi elektrodami daných senzorů plynu.



Obr.16: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z SWNT + MWNTs



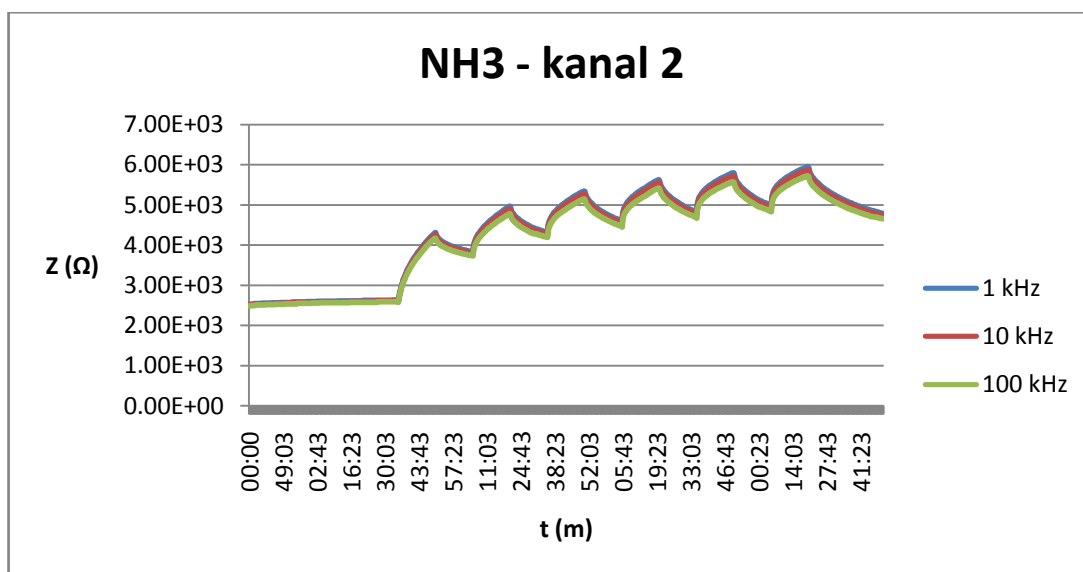
Obr.17: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z SWNT + MWNTs

Z porovnání výsledných tvarů grafu na obrázcích 16 a 17 plyne, že průběhy impedance odpovídají předpokladům. Ke značné změně impedance dochází jenom při působení amoniaku. Jde to vysvětlit tím, že vyplněním komůrky plynem NH₃ dochází k přenosu elektronů z daného analytu do valenčního pásma nanotubic, čímž se zmenší počet děr, a následně se zvýší odstup mezi vodivostním a valenčním pásmem CNTs. Popsaný jev vyvolává vznik nábojové oblasti prostoru a tím se zvýší i odpor aktivní vrstvy. Kromě toho z grafu je dobře vidět rozdíl ve frekvenční závislosti mezi senzory. Pro senzor připojený na kanál 1 se průběh impedance výrazně liší při frekvenci 100 kHz oproti nižším frekvencím. Plyne z toho, že má kapacitní charakter. Ale i pro frekvence 100 kHz jistě lze pozorovat impedance závislost na koncentraci plynu v prostředí. Je třeba říct, že senzor umístěný na kanálu 6 má také kapacitní charakter, ale hodnota impedance pro vyšší frekvence se liší jenom o 100 Ω.

Takový rozdíl mezi frekvenčními závislostmi pro uvedené senzory může být způsoben tloušťkou aktivní vrstvy, která závisí na počtu otáček za minutu během nanášení, a vzdáleností mezi elektrodami. Jinak je vidět, že oba dva senzory jsou citlivé na daný analyt a daný materiál aktivní vrstvy by se mohl používat v praxi.

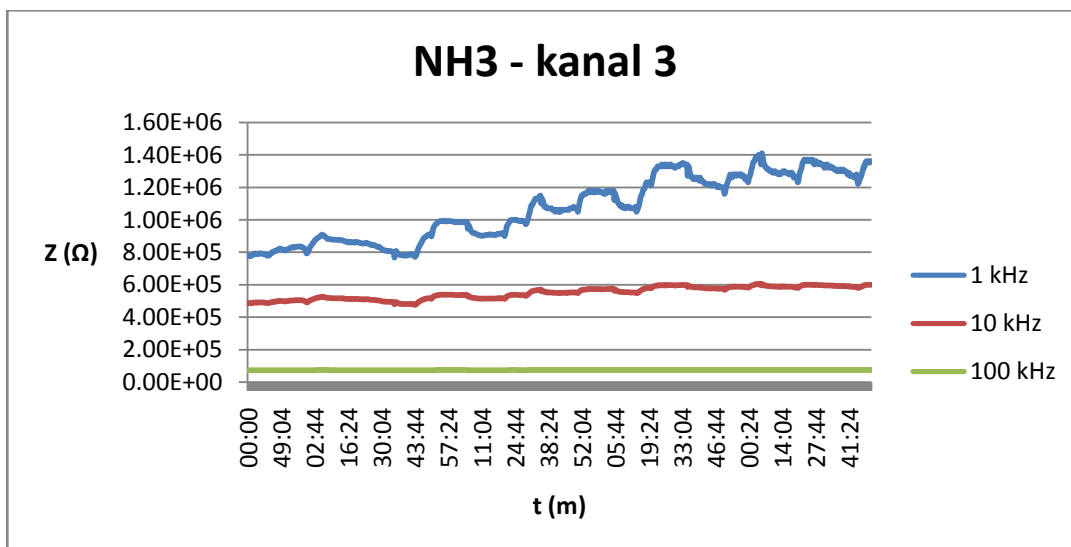
- ***Senzory na bázi SWNT a SO₃H, 1 mg na 1 ml***

Stejně jako při detekci NO₂, se senzory s citlivou vrstvou z SWNTs většinou chovaly dobře. Čili senzory na kanálech 2, 4, 5 a 7 měly skoro stejný průběh, dle teoretických předpokladů. Impedance se s nárůstem koncentrace plynu v baňce zvyšovala a po odstranění plynu NH₃ měla pokles.



Obr.18: Graf časové závislosti impedance na frekvencích aktivní vrstvou z SWNTs

Z obrázku 18 je zřejmě vidět impedanční závislost sensorového elementu. Kromě toho dané senzory měly odporový charakter a nevykázaly významnou frekvenční závislost. V porovnání se senzorem na kanálu 3 ostatní senzory na bázi SWNTs prokázali významnou citlivost a s ohledem na to, že interakce s NH₃ byla provedena po experimentálním měření s NO₂, ukázali dobrou reprodukovatelnost a funkčnost aktivní vrstvy.



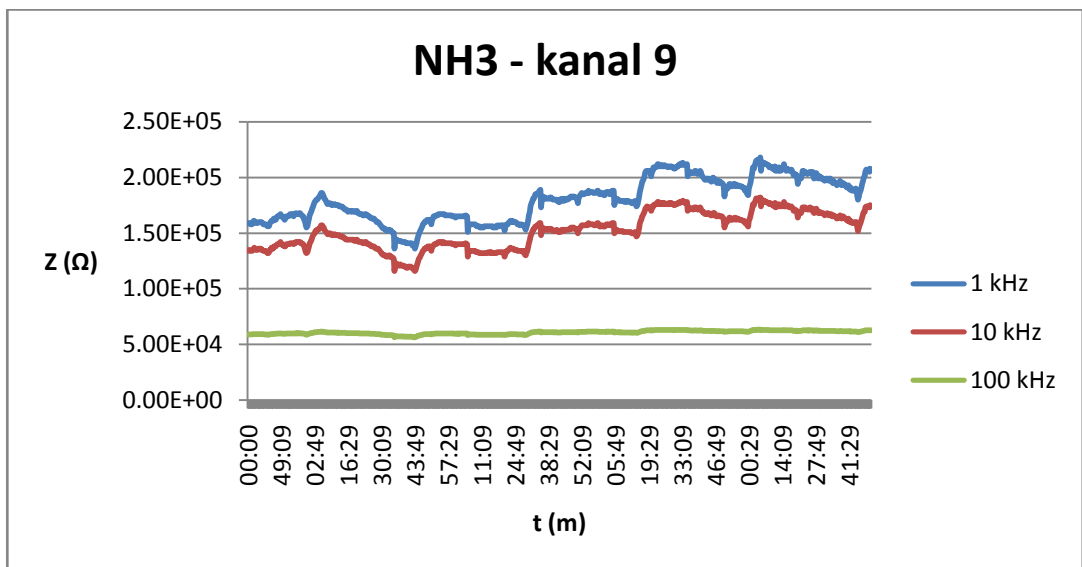
Obr.19: Graf časové závislosti impedance na frekvencích aktivní vrstvou z SWNTs

Senzor s nanášenou citlivou vrstvou pomocí spin countingu neprokázal citlivost dle předpokladu. Z grafu (obr.19) je patrné, že impedance se mění a má kapacitní charakter, ale není možné poznat, kdy na tento senzor působí analyt a kdy ne. I přesto, že při frekvenci 1kHz se průběh impedance liší docela viditelně, se zvýšením frekvence závislost impedance na koncentraci NH₃ v prostředí není pozorovatelná. Příčinou takového jevu je zřejmě špatná stabilita aktivní vrstvy, tj. tato vrstva je příliš tenká a nemá dostatečnou citlivost.

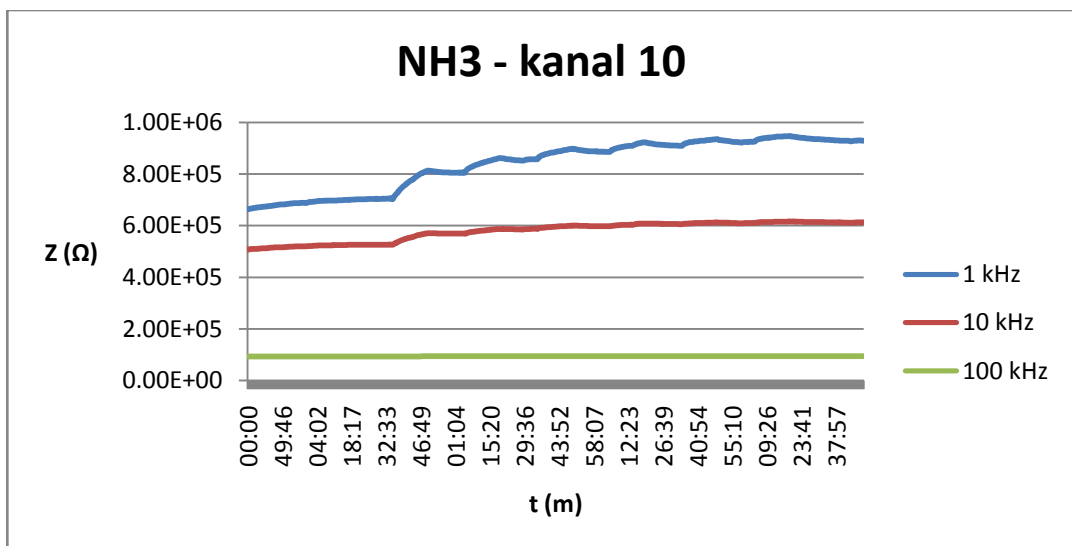
- **Senzory na bázi 95% MWNT se skupinou COOH**

Měření citlivosti aktivní vrstvy z daného materiálu neproběhlo moc dobře. Dle teoretických předpokladů by impedance měla narůstat, a ten růst by měl být cyklický s ohledem na cyklus měření. Jak je vidět z obrázku 18, senzor, umístěný na kanálu 9, ukázal impedanční citlivost vůči analytu, ale je vidět vysokou uroveň šumu. Lze jistě říct, že tento senzor má kapacitní charakter, ale poznat z toho jaký plyn detekoval daný senzor není možné. Je třeba upozornit, že průběhy pro analyty NH₃ a NO₂ vypadají docela podobně. Rozdíl spočívá jenom ve strmosti nárůstu impedance a jejím postupném zvyšování. Z grafu je patrné, že po jedné hodině, při pouštění do komůrky NH₃, začala impedance narůstat po dobu cca 5minut. A po zastavení průtoku analytu se vodivost ustálila. Takový přírůstek impedance lze

vysvětlit přenosem náboje z plynu do aktivní vrstvy, ale pozorovatelný neznačný pokles impedance ukazuje, že citlivost aktivní vrstvy je snižena. Doba odezvy a úroveň šumu ukazují, že tento senzor nesplňuje požadavky pro vhodnou práci a detekci potřebného analytu. Průběh impedance senzoru na kanálu 8 vypadá přibližně stejně, s jediným rozdílem, že ten už neprokazuje žádnou citlivost při frekvenci vyšší než 1 kHz.



Obr.20: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z MWNTs



Obr.21: Graf časové závislosti impedance na frekvenci s aktivní vrstvou z MWNTs

Na obrázku 21 je znázorněno, jak vypadá impedanční charakteristika sensorového elementu, který už není funkční. Jak je zřejmě vidět z daného grafu, je tady možné pouze poznat, že má kapacitní charakter. Ale tento výsledek neudává vliv koncentrace plynu v prostředí, ani jeho přítomnost. Citlivá vrstva z daného materiálu na uvedeném senzoru nemá

reprodukovatelné vlastnosti. Při provedení detekce NO₂, která byla provedená jako první, vykazovala poměrně očekávané citlivostní charakteristiky, ale při interakci s NH₃ má impedanční průběh lineární podobu. Není možné odvodit z takového průběhu je-li přítomen nějaký analyt v prostředí.

5.3 Sjednocení naměřených výsledků

Experimentálně byly ověřeny vlastnosti sensorových elementů a jejich aktivních vrstev. Z průběhu impedance pro každý materiál plyne, že citlivá vrstva vyrobená z CNTs má dobré citlivé charakteristiky. Je zřejmé, že citlivost senzoru záleží na použitém materiálu v roli aktivní vrstvy. Nicméně každý senzor vykázal alespoň minimální schopnost detekovat přítomnost plynu.

Během interakce aktivních vrstev s NO₂ nejlepší detekovatelné schopnosti, splňující požadavky na sensorový element, prokázali první dva materiály, tj. aktivní vrstva vyrobená na bázi SWNT + MWNTs a aktivní vrstva z SWNTs. Musím poznamenat, že způsob nanášení také ovlivňuje charakteristiky senzoru. Druhý materiál vykázal významně citlivé vlastnosti, když byl nanášen pomocí air brushu. Impedance se v uvedeném případě výrazně zmenšila, což by v praxi bylo hodně dobře vidět. Sensorový element s aktivní vrstvou nanášenou pomocí spin coatingu také vykazoval dobré citlivé vlastnosti, ale byl frekvenčně závislý a měl kapacitní charakter. Oproti tomu materiál od firmy Brower Science prokázal stejně dobré vlastnosti pro oba senzory. V porovnání s prvními dvěma materiály detekční schopnosti aktivní vrstvy z MWNTs se výrazně liší. Z naměřených průběhů impedance bylo vidět, že sensorový element vykazuje citlivost na daný analyt. Pro jeden z kanálů platí, že pracoval dle teoretických předpokladů, ale zbylé dva senzory s uvedeným materiálem ukázali poměrně vysokou úroveň šumu. Nicméně daný materiál by šlo používat v praxi, ale s ohledem na jeho strukturu je třeba dávat pozor na způsob nanášení substratu na jeho povrch.

Při sledování interakce CNTs s plynem NH₃ bylo možné sledovat reprodukovatelné schopnosti aktivních vrstev a jejich selektivitu. Docela zajímavé průběhy měly senzory na bázi MWNTs. Součástky připojené na kanály 9 a 8 ukázali citlivost na přítomnost analytu, ale v porovnání s průběhem impedance při interakci aktivní vrstvy s NO₂ významný rozdíl není vidět. Kromě toho z průběhu senzoru na 10 kanálu bylo vidět, že aktivní vrstva nevykazuje skoro žádné detekční vlastnosti. Proto bych nedoporučoval tento materiál s uvedeným způsobem nanášení aktivní vrstvy používat pro dlouhodobé účely. Větší vzdálenost mezi elektrodami by také mohla zlepšit detekční charakteristiky senzoru na bázi uvedeného materiálu. Senzor na bázi SWNTs kanálu 3 taky neukázal vhodné výsledky. Z přírůstků

impedance lze říct, že v prostředí senzoru je přítomen analyt, ale kvůli dlouhé době odezvy není možné říci, kdy začal působit. Závislost impedance na koncentraci se zvýšením frekvence snižovala a pro vyšší frekvence už není pozorovatelná. Důležitým rysem jsou velice dobré detekční schopnosti ostatních senzorů plynu s aktivní vrstvou na bázi SWNTs. Jejich vlastnosti se po interakci s NO₂ nezměnily. Při detekci amoniaku citlivá vrstva prokázala očekávaný přírůstek impedance. Přejít náboje z plynu do vrstvy CNTs způsobil zmenšení koncentrace děr, tím se zvýšil i odpor sensorového elementu. Stejně jako senzory na bázi SWNTs+MWNTs, senzory s uvedeným materiálem prokázali dobrou stabilitu aktivní vrstvy. Navzdory frekvenční závislosti senzoru na kanálu 1 (SWNTs+MWNTs), lze první materiál používat pro detekce analytu při vyšších frekvencích. Aktivní vrstva z materiálu SWNTs + MWNTs byla nanášena pouze metodou rotačního lití, ale oba senzory vykázali výborné vlastnosti, odpovídající teoretickým studiím.

Z výše uvedených důvodů vyplývá, že jistě lze používat SWNTs jako aktivní vrstvu pro senzory plynů, ale doporučený způsob nanášení je air brush. Materiál od firmy Brower Science lze také používat pro detekce plynů s určitou mírou jistoty, nanést tento materiál je možné pomocí spin countingu. Při zvětšení vzdálenosti mezi elektrodami by šlo používat v praxi materiál od firmy Graphenea, ale bylo by potřebné zjištění vhodného způsobu jeho nanášení na substrát.

Závěr

Uhlíkové nanotrubicce patří mezi velice perspektivní odvětví současného technologického vývoje. S ohledem na jejich vynikající fyzikální vlastnosti, tj. optické, mechanické, tepelné a elektronické, existuje velká pravděpodobnost jejich uplatnění ve světě nanotechnologie. Proto jsou předmětem této diplomové práce senzory plynu na bázi uhlíkových nanotrubic. Byla potřeba se zaměřit na CNTs, popsat jejich výrobu a vlastnosti, a posoudit je-li možné používat tento materiál jako aktivní vrstvu pro senzory plynu.

Senzory plynu byly vyrobeny ze substrátu složeného z korundové keramiky a zlatých elektrod hřebínkového tvaru. Na tyto substráty byly různými způsoby nanášeny různé materiály na bázi CNTs. Následně se provádělo měření citlivostních charakteristik sensorových elementů. Podrobný popis podmínek a způsobu měření je popsán ve 4. kapitole. Je ale třeba zmínit, že senzory byly zkoušeny při působení dvou plynů, a to NO₂ a NH₃.

V teoretické části dané práce jsou popsány předpoklady výsledné reakce aktivní vrstvy složené z CNTs. Průběhy impedance většiny sensorových elementů odpovídaly teoretickým studiím, ale z výsledku také plyne, že citlivost senzoru je ovlivněna nejen strukturou materiálu, ale i způsobem jeho nanášení a mezerou mezi jednotlivými elektrodami.

Z výsledku měření je patrné, že pro materiál skládaný z SWNTs byla nejlepší varianta nanášení air brush. Čili všechny senzory, jejichž aktivní vrstva byla nanášena danou technikou, ukázaly velice dobrou závislost na koncentraci analytu v ovzduší. Přičemž senzor s mezerou mezi elektrodami 50 μm a nanášenou aktivní vrstvou pomocí spin countingu také prokázal citlivost, nikoliv však reprodukovatelnost. Měření na detekci amoniaku ukázalo, že daný sensorový element nemá požadovanou úroveň citlivosti analytu.

Materiál který byl složen ze 75% koncentrace SWNTs + MWNTs taktéž ukázal požadované detekční schopnosti. Frekvenční závislost aktivní vrstvy neměla vliv na důležité parametry senzoru. Během působení NO₂ měla impedance, dle očekávání, pokles, při interakci s NH₃ – nárůst.

Zajímavé výsledky prokázal materiál na bázi MWNTs od firmy Graphenia. Reakce senzoru s daným materiálem byla zřejmě viditelná při vyplnění testovací komůrky plynem NO₂. Navzdory specifickému průběhu lze říct, jaký analyt je přítomen v prostředí, ale při větší mezeře mezi elektrodami byl průběh průhlednější, tzn. že při kapacitním charakteru daného senzoru bylo vidět zvýšení vodivosti, charakteristické pro analyt. Nicméně při působení plynu NH₃ senzory s daným materiálem nevykázali schopnost detekovat daný analyt. Bylo vidět, že na povrchu aktivní vrstvy jsou adsorbované molekuly, ale bylo těžko

řít s určitou jistotou, že analytem byl amoniak.

Je zřejmé, že při použití většího počtu materiálu a analytu, posouzení vlastnosti CNTs na roli aktivní vrstvy by bylo o něco bohatší, ale s ohledem na časovou omezenost a široké spektrum možných variant bylo zkoušení provýděno pouze pro 3 materiály. Nicméně z uvedených výsledků je patrné, že uhlíkové nanotrubičky mají velice optimistické prognózy v odvětví senzorů plynu.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A. *Chemie prvků*. Informatorium Praha, 1993.
- [2] ELEKTSY, A.V. *Úspěchy fyzikálních věd, recenze aktuálních otázek, uhlíkové nanotrubic*. Moskva: MFTI. 2001.
- [3] OSOKIN, A.N. *Fullereny a uhlíkové nanotribicé. Vlastnosti a použití* - <http://labs.vt.tpu.ru/nano/nanotubes.htm>. Moskva: MFTI – katedra vypočtové techniky. 2003.
- [4] PRAŠEK, Jan. *Uhlíkové nanočástice: grafen, nanotrubic, fullereny*. Brno. 2011
- [5] RAKOV, E.G. *Metody výroby uhlíkových nanotrubic- Úspěchy chemie*. Moskva. 2000.
- [6] RAKOV, E.G. *Chemie a použití uhlíkových nanotrubic*. Moskva. 2001.
- [7] FENG, Xue, IRLE, Stephan a kolektiv. *Sensitivity of Ammonia Interaction with Single-Walled Carbon Nanotube Bundles to the Presence of Defect Sites and Functionalities*. Philadelphia: Contribution from the Chemistry Department, Temple University. 2004.
- [8] DOUGLAS, R. KAUFFMAN a STAR, Alexander. *Gas sensor application of carbon nanotubes*. Malaysia: Dept. of Chemical and Environmental Engineering, Universiti Putra. 2007.
- [9] DAENEN, M., HAMERS, B., JANSSEN, P.G.A. *The Wondrous World of Carbon Nanotubes*. Eindhoven University of Technology. Pennsylvania. 2003.
- [10] VARGHESE, O.K., KICHAMBRE, P.D., GONG, D., ONG, K.G. *Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001.
- [11] WATTS P.C.P., MUREAU N., TANG Z.N., MIYAJIMA Y. *Nanotechnology*. Philadelphia. 2007
- [12] ZHANG, Ting, MUBEEN, Syed, VYUNG Nosang a DESHUSSES, Marc, A.. *Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors*. Malaysia. 2006.
- [13] RUDNEV, Igor. *Přednáška č.16 – Použití nanostruktur*. Moskevský státní institut fyziky, 2007.
- [14] STAR A., JOSHI V., SKARUPO S., THOMAS D., *Phys. Chem. B* 2006, 110, 21014 – 21020.
- [15] LU Y., LI J., HAN J., BINDER C., PARTRIDGE C., MEYYAPPAN M., *Chem. Phys. Lett.*, 391, 344 – 348, 2004.
- [16] MATRANGA C., BOCKRATH B., *Phys. Chem. B*, 109, 4853 – 4864, 2005.
- [17] VARGHENSE O. K., KICHAMBARE P. D., GONG D., *Sens. Actuators B*, 81, 32 – 41, 2001.
- [18] CHOPRA S., McGUIRE K., GOTHARD N., RAO A. M., PHAM A., *Appl. Phys. Lett.*, 83, 2280 – 2282, 2003.
- [19] MARTEL R, SCHMIDT T, SHEA H. R., HERTEL T. and AVORIUS P., *Appl. Phys. Lett.* 73 2447–9 , 1998.
- [20] PENZA M., CASSANO G., AVERSA P., CUSANO A., CUTOLO A., GIORDANO M. and NICOLAIS L., *Nanotechnology*, 16 2536–47, 2005.
- [21] DAI H. J., *Carbon Nanotubes*, (Springer: Berlin), 2001.
- [22] DONG X., FU D., AHMED M. O., SHI Y., MHAISALKAR S. G., ZHANG S., *Chem. Mater.*, 19 6059–61, 2007.
- [23] IVANOV, P., T., *Design, Fabrication and Characterization od Thick-Film Gas Sensors*. Spain,. 251 s. Dizertační práce. Universitat Rovira i Virgili. Vedoucí práce Xavier Correig Blanchar, 2004.
- [24] PYTLÍČEK, Z., *Senzory plynů, jejich konstrukce a testování*, Brno: VUT, 67 s, Diplomová práce. Vedoucí diplomové práce Jan Prášek, 2010.

- [25] DŽUGAN Tomáš, *Senzory par a plynů na bázi ftalocyaninů*, Disertační práce. ZČU. Vedoucí práce Doc. Ing. Aleš Hamáček, Ph.D. 2012.