

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Füüsika instituut

Marek Parts

**Grafeenil põhineva mikrokuumutiga gaasisensori
mõõterežiimi uurimine**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika

Juhendaja:

Raivo Jaaniso, PhD

Tartu 2019

Infoleht

Grafeenil põhineva mikrokuumutiga gaasisensori mõõterežiimi uurimine

Lühikokkuvõte: Töös prooviti leida grafeenil põhineva mikrokuumutiga gaasisensorile tingimused, millal sensor reageerib lämmastikdioksiidile (NO_2) võimalikult kiiresti. Lisaks prooviti leida seos sensori gaasikoste ajateguri ning kasutatava võimsuse vahel. Töö tulemusena selgus, et mõõtmistes kasutatud gaasisensoriga on võimalik saavutada 40 ppbv NO_2 gaasikosteid, mille ajategurid on väiksemad, kui 50 sekundit, ühtlasi kasutades selleks vähem, kui 1 mW võimsust.

Märksõnad: Grafeen, gaasisensor, mikrokuumuti, lämmastikdioksiid

CERCS: P260 Tahke aine, T121 Signaalitöötlus

Study on the measurement method of a graphene-based gas sensor with a microheater

Abstract: In this work, a graphene-based gas sensor with a microheater was studied to find conditions in which the gas response time for nitrogen dioxide (NO_2) was the fastest. In addition, an attempt was made to find a mathematical relation between the gas response time and power consumption. The results showed, that the studied gas sensor could achieve a reaction time constant of 50 seconds or less for 40 ppbv of NO_2 , while having a power consumption of less than 1 mW.

Keywords: Graphene, gas sensor, microheater, nitrogen dioxide

CERCS: P260 Condensed matter, T121 Signal processing

Sisukord

1. Sissejuhatus.....	3
2. Kirjanduse ülevaade.....	4
2.1 Grafeen ja sellel põhinevad materjalid.....	4
2.2 Grafeeni elektrilised omadused.....	5
2.3 Grafeeni kasvatamine.....	6
2.4 Grafeenil põhinevate gaasisensorite tööpõhimõte.....	7
2.5 Mikrokuumutitega gaasisensorid.....	8
3. Eksperimendi metoodika.....	9
3.1 Objektide valmistamine.....	9
3.2 Mõõteseadmed ja -metoodika.....	10
4. Tulemused ja analüüs.....	13
4.1 Gaasikostete kirjeldus.....	13
4.2 Gaasikostete keskväärtuste analüüs.....	14
4.3 Gaasikosted diferentsmeetodil.....	17
4.4 Küttetsükklisesed ajategurid.....	18
5. Kokkuvõte.....	22
6. Summary.....	23
7. Kirjandus.....	24
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	27

1. Sissejuhatus

Õhusaaste välis- ja toaõhus on peamine keskkonnast tulenev terviserisk tänapäeval, olles ühe enneaegse surma põhjuseks üheksast maailmas. Selleks, et vähendada õhukvaliteedist tingitud haigestumiste arvu, on õhus esinevate saasteainete monitoorimine ning nende kontrollimine äärmiselt oluline, seda eriti suurlinnade elanikele [1]. Õhus leidub palju aineid, kuid saastegaasidest peamised, mida mõõdetakse ja mis kuuluvad regulatsiooni alla, on süsinikmonooksiid (CO), lämmastikdioksiid (NO₂), osoon (O₃) ja vääveldioksiid (SO₂) [2,3]. Euroopa Liidu normatiivsed kontsentratsioonid eelnimetatud gaasidele on enamasti alla 200 ppbv¹, seda lühiajalise kokkupuute juhul (tabel 1) [3]. Kuna keskkonnaseires on vaja gaasikontsentratsioone mõõta pikemate perioodide vältel, siis on selle jaoks vaja sensoreid, mis on võimelised mõõtma ja eristama gaase, mille ruumalasisaldus on veelgi väiksem, 10 ppbv suurusjärgus või vähem.

Gaas	$\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$	ppbv
NO ₂	200 (1 tund)	106
O ₃	120 (8 tundi)	61
CO	10000 (8 tundi)	8000
SO ₂	350 (1 tund)	170

Tabel 1 Euroopa komisjoni poolt määratud gaasikontsentratsioonide normid

Tänapäeva kommertsiaalsed gaasisensorid võimaldavad küll mõõta ppbv tasemel, kuid nii neil kui ka teaduslaborites valmistatud sensoritel esineb mitmeid probleeme:

1. Sensorid ei ole piisavalt täpsed madalate kontsentratsioonide mõõtmisel või laborivälistes tingimustes [4–6].
2. Samasuguste seadmete mõõtmistulemused ei ole ühesugused [5].
3. Sensorite mõõtmed on liiga suured, kui soovida kaasaskantavust [5,7].
4. Sensorite liiga suur võimsustarve ei võimalda neid integreerida olemasolevasse elektroonikasse, nagu nutitelefonid, -kellad jms [7].

Seetõttu on vaja leida sobivaid gaasitundlikke materjale ja nendega kaasaskäivat tehnoloogiat, mis lubaksid lahendada kas kõik või paljud nendest probleemidest. Käesolevas bakalaureusetöös uuritakse grafeenil põhinevat mikrokuumutiga gaasisensorit. Eesmärk on leida tingimused, millal sensor reageerib gaasile võimalikult kiiresti ning leida seos sensori gaasikoste kiiruse ja kasutatava võimsuse vahel.

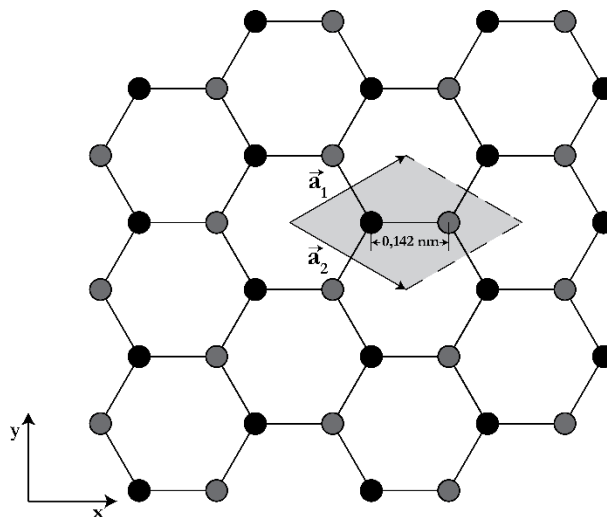
¹ ppbv – miljardik osa ruumala kohta (*parts per billion by volume*)

2. Kirjanduse ülevaade

2.1 Grafeen ja sellel põhinevad materjalid

Grafeenil põhinevate materjalide all mõistetakse kas puhast grafeeni (*pristine graphene*), grafeenoksiidi (*graphene oxide*), redutseeritud grafeenoksiidi (*reduced graphene oxide*) või funktsionaliseeritud grafeeni (*functionalised graphene*).

Puhta grafeeni moodustavad sp^2 hübridiseeritud süsiniku aatomid võrdkülgse kuusnurkses võres. Süsinikuaatomid moodustavad omavahel kolm ühesugust kovalentset sidet, kus kõik keemilised sidemed asetsevad samas tasandis ning on üksteise suhtes 120° -se nurga all. Kauguseks kahe süsinikumolekuli vahel on mõõdetud $a_0 = 0,142 \text{ nm}$. Sellest ka ühe kuusnurkse võrejupi pindala $0,052 \text{ nm}^2$. Grafeeni ühikrakk on rombikujuline ning sellesse kuulub kaks süsiniku aatomit (joonis 1). Ühikrakk kordub joonise 1 teljestiku järgi suundadesse $\vec{a}_1 = \frac{a_0}{2}(3, \sqrt{3})$ ja $\vec{a}_2 = \frac{a_0}{2}(3, -\sqrt{3})$ [8].



Joonis 1 Grafeeni kuusnurkne võre, varjutatud alaga on kujutatud grafeeni ühikrakk.

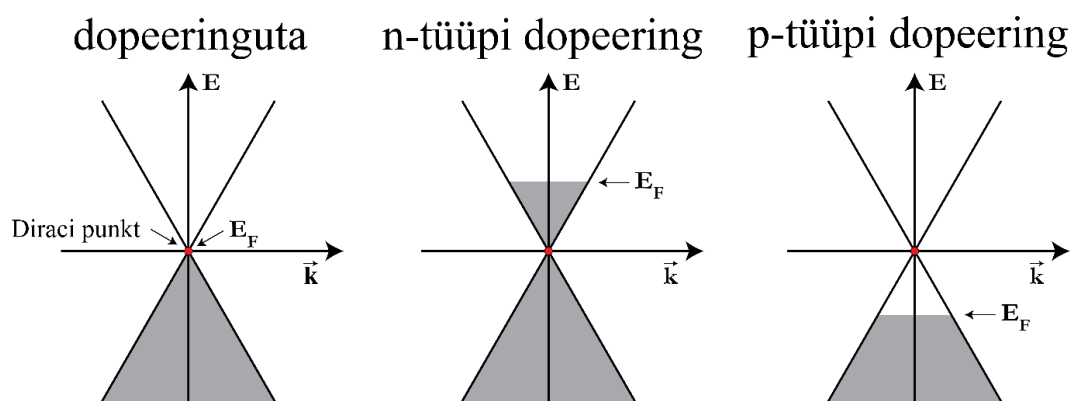
Grafeenoksiidil on puhta grafeeniga sarnane ehitus, kuid kuna see saadakse grafiidi tugeva oksüdeerimise käigus, siis lisaks puhtale grafeenile on sellega seotud veel lisanduvad hapnikurühmad. Grafeenoksiid erineb puhtast grafeenist veel selle poolest, et ta elektrijuhtivus on palju väiksem. Redutseeritud grafeenoksiid saadakse grafeenoksiidi hapnikurühmade eemaldamisel, mõnel keemilisel, termilisel või elektrokeemilisel meetodil. Redutseeritud grafeenoksiidil on küll paranenud elektrijuhtivus, kuid see pole sama, mis puhtal grafeenil, sest redutseeritud grafeenoksiidil esinevad tihti veel hapnikurühmade jäägid [9].

Grafeeni funktsionaliseerimine kujutab endast grafeeni modifitseerimist ainetega, mille eesmärk on tõsta grafeeni kasutusvõimalusi. Modifitseerimise mõningateks võimalusteks on asendada grafeeni kristallvõres aatomeid või sadestada grafeeni pinnale erinevaid materjale.

2.2 Grafeeni elektrilised omadused

Grafeeni elektrontsoonide kuju erineb pooljuhtidest selle poolest, et madalatel energiatel sõltub elektronide energia lineaarselt nende impulsist, ehk $E \propto p$, kus impulss on võrdeline lainearvuga k de Broglie valemi kaudu: $p = \hbar k$ (joonis 2). Tavalistele pooljuhtidele on iseloomulik energia sõltuvus impulsi ruudust $E \propto p^2$. Kuna grafeenis on elektronide energia impulsi lineaarne funktsioon, siis elektronide efektiivne mass peab olema null, sest $\frac{\partial^2 E}{\partial p^2} \propto m = 0$. Efektiivse massi puudumise tõttu on elektronide maksimaalne kiirus, ehk Fermi kiirus $v_f = 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} = \frac{1}{300} c$. Kuna grafeenis interakteeruvad elektronid nõrgalt foononite ja laetud defektidega, siis on neil suur liikuvus $\mu > 15000 \frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$, mida piiravad kõige rohkem grafeenis esinevad defektid. Elektrijuhtivust kirjeldab valem $\sigma = ne\mu$, kus σ on erijuhtivus, n laengukandjate kontsentratsioon, e elementaarlaeng ja μ laengukandjate liikuvus. Suure liikuvuse tõttu tingivad grafeenis ühikulised muutused laengukandjate kontsentratsioonis kordades suurema muutuse elektijuhtivuses, kui seda mõne teise pooljuhtmaterjaliga.

Puhta grafeeni Fermi nivoo asub samas kohas, kus tema Diraci punkt, ehk seal kus toimub grafeenis üleminek valentstsoonist juhtivustsooni. Seetõttu on puhtas grafeenis vähe laengukandjaid, sest selle valentstsoon on elektronidega täidetud, aga juhtivustsoon praktiliselt tühi. Kuid sarnaselt pooljuhtidele saab grafeenis muuta Fermi nivoo asukohta, seda ühel või teisel viisil dopeerides, seejuures selle elektrijuhtivust tõstes [10].



Joonis 2 Grafeeni dopeerimisest tingitud fermi nivoo muutused

P-juhtivaks, ehk aukjuhtivaks nimetatakse pooljuhti, mille enamus-laengukandjateks on augud. Auguks nimetatakse elektroni puudumist valentstsoonis. Sisuliselt käitub auk nagu positiivse laenguga osake, kuid positiivne laeng otseselt ei liigu, vaid valentselektronid liiguvad ühes

suunas, seejuures liigutades auku vastassuunas. P-juhtivus tekib, kui pooljuhti lisada aktseptorlisand, mis on pooljuhi põhjainest väiksema valentselektronide arvuga lisand [11].

N-juhtivaks, ehk elektronjuhtivaks nimetatakse pooljuhti, mille enamus-laengukandjateks on elektronid. N-juhtivus tekib, kui pooljuhti lisada doonorlisand, milleks on aatom, millel on valentselektrone rohkem, kui ülejäänud pooljuhtmaterjalil [11].

Toatemperatuuril tavatingimustes on grafeen tavaliselt p-tüüpi juhtivusega, sest õhus hapnik kinnitub grafeeni pinnale, oksüdeerides seda. See põhjustab negatiivse laengu kogunemise hapniku molekulidele, mida kompenseerib grafeeni aukude positiivne laengutihedus.

2.3 Grafeeni kasvatamine

Puhast grafeeni on võimalik teha mitmetel erinevatel viisidel, millest populaarseimad on mehaaniline kihtirdumine, keemiline aursadestus, süsiniknanotorude lahtiharutamine ja epitaksiaalne kasvatamine (*mechanical exfoliation, chemical vapour deposition – CVD, unzipping carbon nanotubes, epitaxial growth*) [9].

CVD, ehk keemiline aursadestus ühekihilise grafeeni saamiseks on üks lihtsamaid ja odavamaid meetodeid. CVD meetod kujutab endast madalal rõhul 800 °C - 1000 °C temperatuuriga keskkonnas süsinikku sisaldava gaasi lagundamist ning süsiniku sadenemist vask- või nikliplaadile. Ümbritsevaks gaasiks kasutatakse tavaliselt metaani CH_4 ja vesiniku H_2 segu. Enne gaasi sisselaskmist tuleb teha kindlaks, et vase pinnale pole tekkinud oksiidikihti. Vajadusel oksiidikiht eemaldatakse ammonium persulfaadi - $(NH_4)_2S_2O_8$ 5% - lise lahusega. Metaanis olev süsinik võib kinnituda vase pinnale, moodustades algselt kasvutsentreid. Kõik järgnevad süsinikuaatomid hoiavad korrapärast kuusnurkset struktuuri eelmiste suhtes. Selle meetodi peamiseks probleemiks on mitme esialgse süsiniku aatomi kinnitumine erinevates kohtades vase pinnal. Kõikide kasvutsentrite ümber kasvavad erineva orientatsiooniga kihid. Protsessi lõppedes on vase pind kaetud ühekihilise grafeeniga, kuid seal esineb erinevate “saarekeste” piirpindasid, mis ei moodusta omavahel täielikult ühtset struktuuri [12].

2.4 Grafeenil põhinevate gaasisensorite tööpõhimõte

Grafeeni saab kasutada gaasitundliku materjalina, sest gaasi adsorbeerumisel grafeeni pinnale võtab gaas sellelt elektrone, või annab elektrone grafeenile üle, seejuures grafeeni dopeerides [13,14]. Dopeerimine gaasi poolt väljendub selliselt, et näiteks NO_2 , O_3 või mõni muu oksüdeeriv molekul, kinnitub grafeeni pinnale, muudab elektronpilve kuju kinnitumiskohas. Elektronpilve kuju muutumine tekitab süsiniku ja vastava oksüdeeriva gaasi vahel elektrilise dipooli. Oksüdeerivate gaaside korral nagu NO_2 ja O_3 realiseerub olukord, kus negatiivne laeng koguneb gaasimolekuli poole ja seega sisuliselt vähendatakse grafeenis elektronide arvu või suurendatakse aukude arvu. Vastupidine dopeerimine toimuks mõne redutseeriva gaasiga, nagu NH_3 . Kuna grafeeni juhtivus on tundlik sellistele laengukandjate muutustele, siis on ta ka võimeline õigetes tingimustes mõõtma juhtivuse muutusi ka ühe gaasimolekuli kinnitumisel enda pinnale [14].

Tavaline lähenemine gaaside detekteerimiseks on sensormaterjali elektrijuhtivuse mõõtmine, sest see on kõige lihtsam ja praktiliselt kasutatav meetod gaaside detekteerimiseks [15,16]. Selleks, et grafeeniga oleks võimalik praktilises olukorras mõõta erinevate gaaside põhjustatud muutuseid juhtivuses, tuleb grafeeni tundlikkust tõsta. Tundlikkuse tõstmine praegusel juhul tähendab juhtivuse suhtelise muutuse suurendamist gaasi lisamisel. Grafeeni tundlikkust on õnnestunud tõsta näiteks kutsudes esile defekte pooride kujul [16] või funktsionaliseerides grafeen sadestades sellele erinevaid materjale, näiteks hõbedat, tsirkooniumoksiidi või vanaadium(V) oksidi [15,17]. Arvutuslikel meetoditel on leitud, et paremat signaali on võimalik saada eelnevalt dopeerides grafeeni pinda metallidega nagu mangaan [18]. Üldiselt tähendab see, et rakendusliku kaaluga olukordades on eelistatud juba eelnevalt dopeeritud ja töödeldud, mitte puhas grafeen. Tundlikkuse kindlaks tegemiseks arvutuslikes meetodites vaadatakse energiad ja nende muutuseid süsteemis. Näiteks võrreldakse omavahel süsteemi potentsiaalseid energiad puhta grafeeni ja mõne metalliga, nagu alumiiniumiga kaetud grafeeni vahel, kui arvutustesse on lisatud uurimise all olev gaas. Kui näiteks alumiiniumit sisaldavas arvutuses on potentsiaalsed energiad madalamad, siis võiks arvata, et see pind on gaasile tundlikum [19].

2.5 Mikrokuumutitega gaasisensorid

Gaasisensorite tundlikkus sõltub paljuti sellest, millisel temperatuuril mõõta huvipakkuvaid gaase. Uurimused on näidanud, et pooljuhttehnoloogial põhinevatel gaasisensoritel saab temperatuuri muutmisel muuta ka uuritava gaasi kostet, lootusega suurendada seejuures tundlikkust. Kuid kõrge töötemperatuur võib osutuda ka probleemiks, sõltumata sellest, kui tundlik sensor ise on, sest kõrge töötemperatuur tähendab ühtlasi kõrget võimsuskasutust ning kõrge võimsuskasutus võib piirata valmistatud gaasisensori kasutusala ulatust [10].

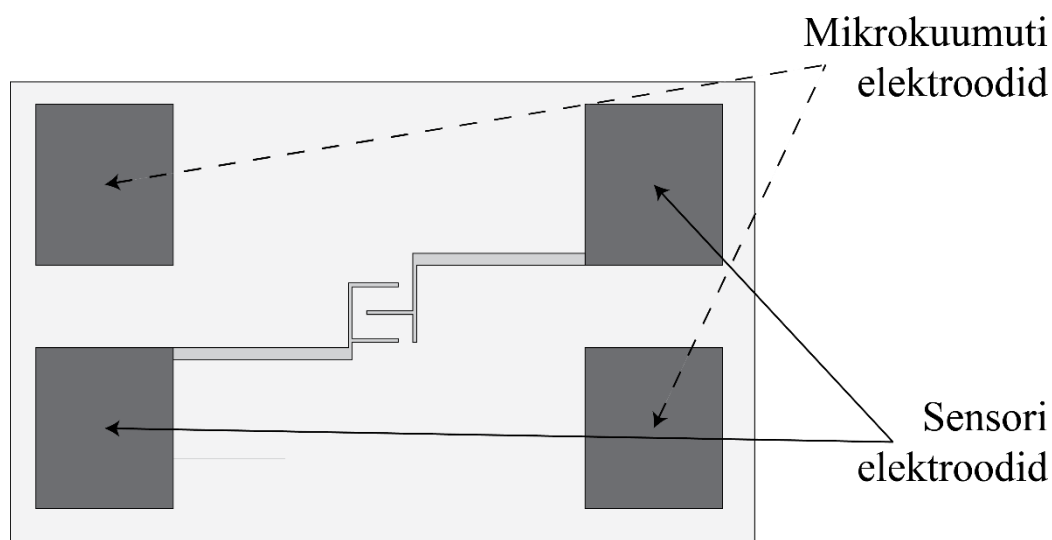
Mikrokuumutid, mida gaasisensorid sisaldavad, on üldiselt väikesed, õhukese membraaniga ja soojuslikult isoleeritud ülejäänud ümbritsevast materjalist. Membraani materjalina kasutatakse dielektrikuid nagu SiO_2 või Si_3N_4 . Membraani peal või sees on elektrit juhtiv materjal, ehk kuumuti ise. Kuumuti materjali valimisel on eelkõige eelistatud omadused kõrge erijuhtivus, madal soojuspaisumiskoeffitsient ja lihtne toodetavus. Tavaliselt kasutatakse küttekeha materjalina plaatina, kulda, või mõnda metallide sulamit [10].

Selleks, et muudetava temperatuuriga mikrokuumutiga gaasisensori mõõtmistest võimalikult palju informatsiooni saada, on üheks võimaluseks sensorite temperatuuri süstemaatiliselt muuta. Temperatuuri moduleerimine muudab sensormaterjali pinnal olevaid tasakaalusid ja sellest võib esineda muutuseid, mis on omased kindlale gaasile [20]. Lisaks sellele tähendab temperatuuri perioodiline muutmine seda, et kütmisskeemi optimeerimisel on võimalik vähendada sensori poolt kasutatavat võimsust, hoides näiteks temperatuuri mingi ajavahemiku jooksul toatemperatuuril.

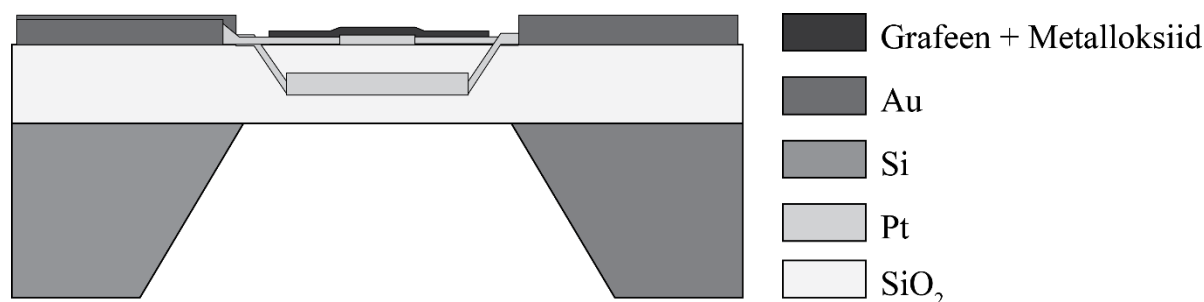
3. Eksperimendi metoodika

3.1 Objektide valmistamine

Mõõtmisteks kasutati *Graphene Flagship* projekti raames firmalt Robert Bosch GmbH saadud mikrokuumutitega sensoraluseid [21,22], mille põhimõtteline skeem on kujutatud joonistel 3 ja 4. Nendele kanti standardsel meetodil [23] üle ühekihiline CVD grafeen. Seejärel lisati grafeenile impulss-lasersadestusega (*pulsed laser deposition* - PLD) umbes aatomkihi paksune oksiidikiht, eesmärgiga muuta sensorit tundlikumaks erinevatele gaasidele. Kuna grafeen katab ränivahvlil paiknevad sensorikiibid ühtlaselt, siis kasutati nende omavaheliseks kui ka iga kiibi ahju ja sensori kontaktelektroodide galvaaniliseks eraldamiseks laserlõikamist. Laserlõikuseks kasutati Nd:YAG laserit, mille lainepikkus oli 532 nm, töösagedus 10 kHz ja impulsi energia 4,8 μ J. Viimasena kontakteeriti lõigatud sensorid trükkplaadi külge, et neid mõõteseadmega ühendada.



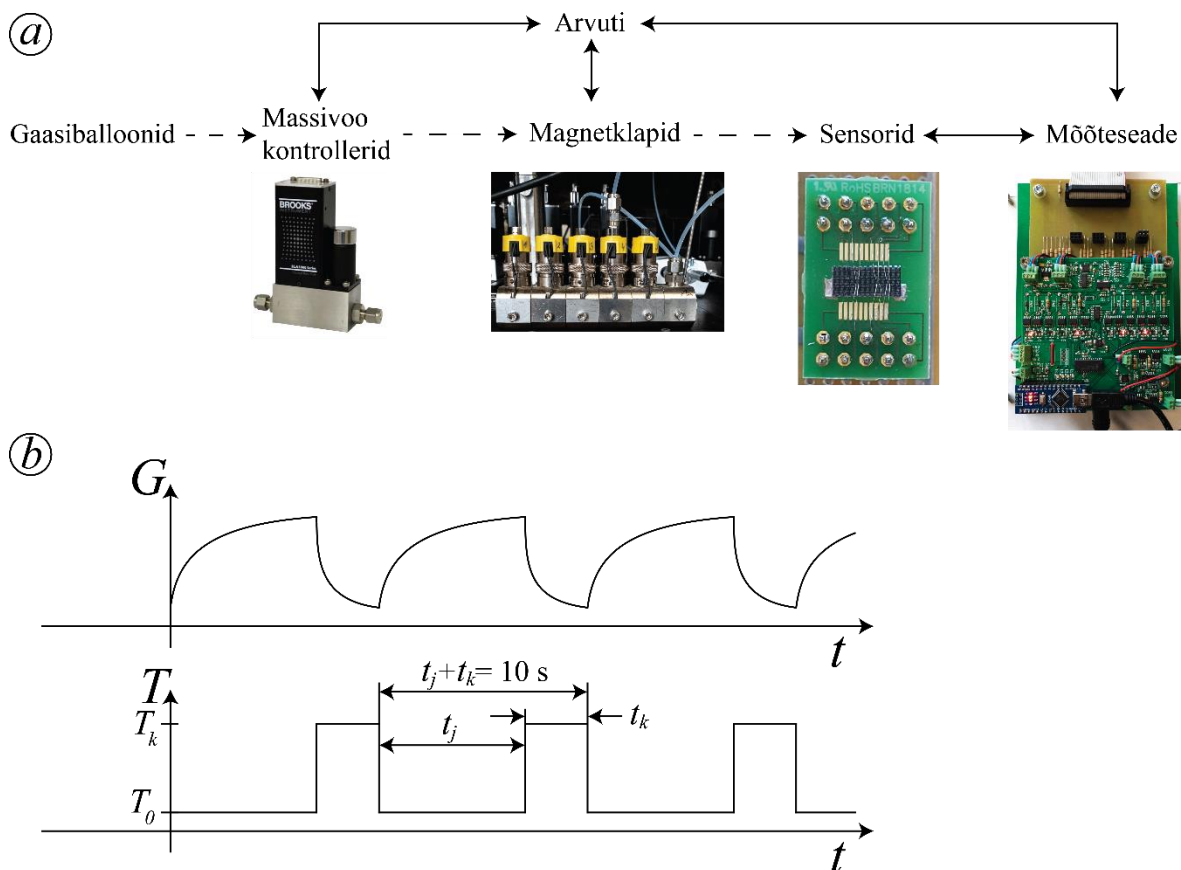
Joonis 3 Mikrokuumutiga sensoraluse pealtvaade (suhtelised mõõtmed on erinevad tegelikust kiibist)



Joonis 4 Mikrokuumutiga sensoraluse külglõige (suhtelised mõõtmed on erinevad tegelikust kiibist)

3.2 Mõõteseadmed ja -metoodika

Eksperimendiskeem jaguneb kaheks paralleelselt toimuvaks osaks – esimeses osas reguleeritakse gaasivoolu ja teises osas sensori parameetreid, millest mõlemad toimuvad arvuti vahendusel. Gaas, mis sensoritele lastakse, tuleb gaasiballoonidest. Gaasi voolukiirust kontrollib massivookontroller (*massflow controller*). Kui voolava gaasi kogused on fikseeritud arvutis, saab neid lasta läbi magnetklappidega ventiilide kas ümbritsevasse õhku või suunata edasi sensoritele (vt joonis 5a). Sensorite parameetrite muutmiseks ja juhtivuse mõõtmiseks kasutati seadet, mis võimaldab mõõta sensorite juhtivust, reguleerida kuumutus temperatuuri T_k , kuumutusaega t_k ning jahtumisaega t_j (vt joonis 5b).



Joonis 5 Mõõteseadmete konfiguratsioon (a) ja mõõtmiste ajadiagramm (b).

Mõõtmiste teostamiseks kasutati mikrokuumuti jaoks kuumustemperatuure 140, 180, 220 ja 260 °C. Temperatuurid olid mõõteseadmel varasemalt kalibreeritud. Baastemperatuur T_0 , millele mikrokuumuti läks peale selle pingestamise lõppu on toatemperatuur. Peale temperatuuri valimist muudeti iga temperatuuri juures lisaks ka kuumusaega. Kuumusaegadeks on 50, 200, 800 ja 3200 ms. Kogu periood, mis koosneb kuumisajast ja jahtumisajast ($t_j + t_k$) oli kõigi mõõtmiste korral 10 sekundit. Enne eksperimendi alustamist oodati 2 tundi, et sensor

stabiliseeruks sünteetilise õhu käes (gaasisaldus on 79% N_2 , 21% O_2 , 50% RH). Seejärel lisato sünteetilisele õhule juurde 40 ppbv NO_2 -te. 40 ppbv valik on tingitud sellest, et see on ühtlasi välisõhus üsna tavapärane kontsentratsioon ning ka vähim kogus, mis massivookontrolleritest tulla saab. Peale seda oodatakse 10 minutit ja NO_2 eemaldadakse mõõtekambrist. Kahe mõõtterežiimi vahel oodati 30 minutit ning seejärel korrati gaasi sisse- ja väljalaskmist. Mõõteseade registreerib juhtivust iga 10 ms järel.

Mõõtmistulemuste analüüsimisel kasutatakse mudelfunktsioonide lähendamiseks Levenberg-Marquardt'i algoritmi, mis on üks sumbumisega vähimruutude meetoditest (*damped least-squares method*). Meetod võimaldab lahendada mittelineaarseid võrrandisüsteeme, mis tekivad mudelfunktsiooni parameetrite leidmisel, iteratsioonimeetodiga.

Mõõdetud andmete hulka $(t_i, y(t_i))$, $i = 0, 1, \dots, m$ lähendatakse funktsioonile $f(t_i; \mathbf{p})$, kus \mathbf{p} tähistab mudelfunktsiooni parameetreid, mida võib olla n tükki. Alghinnang parameetritele \mathbf{p} , kui pole ise täpsustatud, on tavaliselt $\mathbf{p}^T = (1, 1, \dots, 1)$ Optimaalsete parameetrite leidmiseks leitakse minimaalne väärtus võrrandile:

$$\chi^2(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^m [y(t_i) - f(t_i; \mathbf{p})]^2,$$

mis sisuliselt näitab vea suurust lähendusfunktsiooni ja andmete vahel.

Iteratsioonimeetodiga lokaalse miinimumi leidmiseks muudetakse parameetrite \mathbf{p} väärtused uueks parameetrite hinnanguks $\mathbf{p} + \mathbf{h}$. Uue sammu asukohas on funktsiooni f väärtus hinnatav Taylori rea esimeste liikmetega: $f(t_i; \mathbf{p} + \mathbf{h}) = f(t_i; \mathbf{p}) + \mathbf{J}_i \mathbf{h}$, kus $\mathbf{J}_i = \frac{\partial f(t_i; \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}$ on maatriks mõõtmetega $(1, n)$ ja \mathbf{h} mõõtmetega $(n, 1)$. Funktsioon χ^2 on nüüd esimest järku lähendust arvestades: $\chi^2(\mathbf{p} + \mathbf{h}) \approx \sum_{i=1}^m [y(t_i) - f(t_i; \mathbf{p}) - \mathbf{J}_i \mathbf{h}]^2$, mis on maatrikskujul kirjutatav kui:

$$\begin{aligned} \chi^2(\mathbf{p} + \mathbf{h}) &\approx \|\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{p}) - \mathbf{J}\mathbf{h}\|^2 = [\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{p}) - \mathbf{J}\mathbf{h}]^T [\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{p}) - \mathbf{J}\mathbf{h}] = \\ &= [\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{p})]^T [\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{p})] - 2[\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{p})]^T \mathbf{J}\mathbf{h} + \mathbf{h}^T \mathbf{J}^T \mathbf{J}\mathbf{h} \end{aligned}$$

Võttes sellest tuletise \mathbf{h} järgi ja võrdsustades tulemuse nulliga saab võrranditesüsteemi:

$$(\mathbf{J}^T \mathbf{J}) \mathbf{h} = \mathbf{J}^T [\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{p})],$$

mis lahendatakse \mathbf{h} saamiseks. Viimane võrdus on Gauss-Newtoni meetodi iteratsioonisamm, kuid Levenberg-Marquardt'i iteratsioonisamm erineb sellest nii, et sammu leidmisel

kasutatakse lisaks sumbumistegurit (*damping factor*) λ , mille lisamisel võtab võrrandisüsteem kuju:

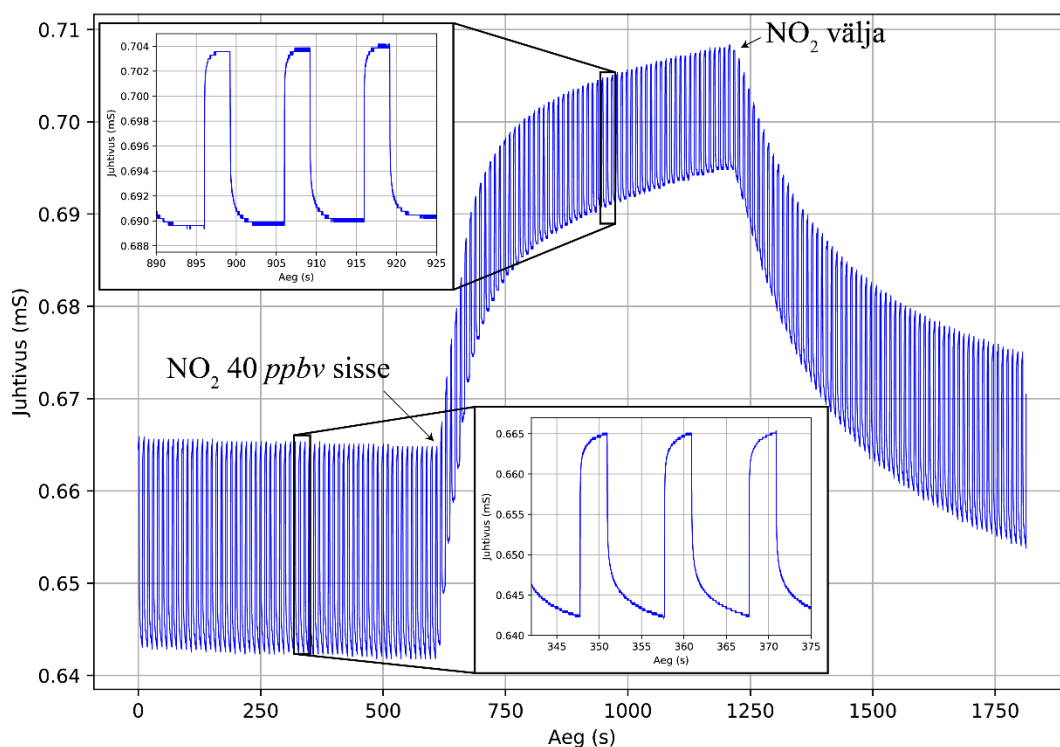
$$(\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \lambda \text{diag}(\mathbf{J}^T \mathbf{J})) \mathbf{h} = \mathbf{J}^T [\mathbf{y} - \mathbf{f}(\mathbf{p})]$$

λ valitakse selle järgi, kui hea on lähenduse ennustatud parameetrite muutuse, ehk Taylori valemi põhjal saadud χ^2 funktsiooni ja päriselt toimunud muutuse suhe. Kui lähendusega tehtud samm peaks suurendama χ^2 väärtust, siis λ väärtust suurendatakse ning samm ei võeta vastu, mille mõjul järgmine samm on tehtud teistsuguses suunas ja lühem. Kui lähendus peaks hästi kirjeldama χ^2 funktsiooni, siis λ väärtust vähendatakse, mille tõttu sammu pikkus suureneb [24]. Antud töös kasutati *Pythoni* programmeerimiskeele andmetöötluspakette *SciPy* ja *NumPy*, et viia läbi algoritm mudelfunktsioonide parameetrite \mathbf{p} leidmiseks.

4. Tulemused ja analüüs

4.1 Gaasikostete kirjeldus

Vastavalt meetodikas kirjeldatule, tehti erinevatel temperatuuridel ja kütteaegadel NO_2 tundlikkuse mõõtmisi sensoril, mille PLD katteks on metalloksiid. Tüüpilist mõõtetulemust on näha joonisel 6. Sensori mõõterežiimiks joonisel on hoida kütteelementi temperatuuril $180^\circ C$ 3200 ms, mille järel lülitatakse kütteelemendi pinge välja ning sensor jahtub toatemperatuurile. Kuna kõik eksperimendiosad on tehtud järjest, esineb ka enne NO_2 sisselaskmist ajavahemikus 0 kuni 600 ka triiv, mille põhjustab kombinatsioon uuest mõõterežiimist ja eelmise eksperimendiosa NO_2 pinnalt eemaldumine.



Joonis 6 Kütteeimpulssidega mõõdetud sensori koste 40 ppbv NO_2 -le $180^\circ C$ -se küttemperatuuri ja 3200 ms kütteaaja juures.

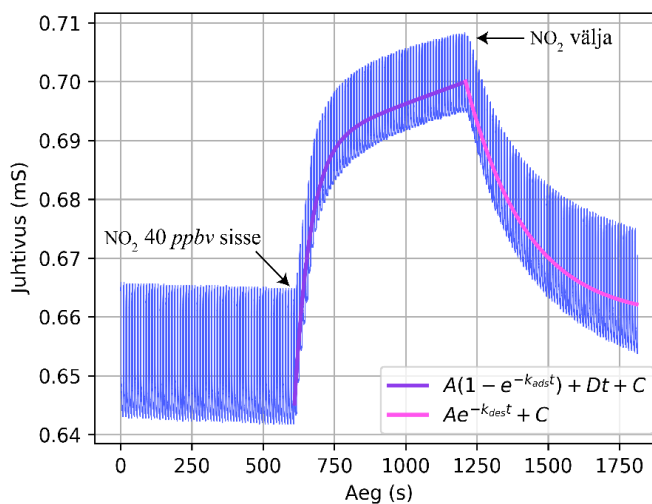
Juhtivuse muutus vahemikus 600 kuni 1200 sekundit kaasneb NO_2 lisamisega. Juhtivus kasvab seetõttu, et grafeen on toatingimustes tavaliselt p-tüüpi juhtiv ning NO_2 oksüdeeriv gaas. Teisisõnu grafeen ja PLD materjal efektiivselt kaotavad osa oma negatiivsest laengust gaasile ja sensor muutub rohkem p-tüüpi juhtivaks, sest positiivsete laengukandjate kontsentratsioon grafeenis suureneb ja sellest suureneb ka juhtivus. Ajast 1200 sekundit ja edasi eemaldatakse NO_2 mõõtekambrist ning algab vastupidine protsess, kus gaas eemalduv pinnalt ning juhtivus kahaneb.

Joonisel 6 on näha suurendatult ühe eksperimendiosa kütteimpulsside tekitatud profiile. Suure osa juhtivuse muutusest põhjustab temperatuuri tõstmine ja langetamine, kusjuures takistus kahaneb temperatuuri tõusmisega. Sellest jäeldub, et grafeen ja PLD materjal teevad kokku pooljuhilaadse materjali. Temperatuuri muutumist, mis toimub suurusjärgus 20 ms jooksul vahetult peale kütmise lõppu, on näha kahe-kolme punktiga. Sellest järgmisena põhjustab juhtivuse muutuseid vee aurustamine ja kondenseerumine, NO_2 adsorbeerumine ja desorbeerumine ning mingil hulgal ka hapniku ja lämmastiku adsorbeerumine ja desorbeerumine.

4.2 Gaasikostete keskväärtuste analüüs

Gaaside koste sensoritel on tavaliselt kirjeldatav eksponentidega, kuna sõltuvalt sellest, kas gaas on äsja lisatud keskkonda või sealt ära võetud, hakkab pinnale gaasimolekule kogunema või sealt eemalduma. Interaktsiooniks võimelise pinna suurus, või gaasi jaoks niiöelda “vabade kohtade” arv pinnal on piiratud, mistõttu peab juhtivus lähema mingile piirile. Kui eeldada, et pinnale ajaühikus adsorbeeruvate ja desorbeeruvate molekulide arv on võrdeline vaba pinnaga, siis pinnale adsorbeerunud molekulide arvu kirjeldamiseks sobib näiteks piirväärtusele lähenev eksponentfunktsioon nagu $A(1 - e^{-k_{ads}t}) + C$.

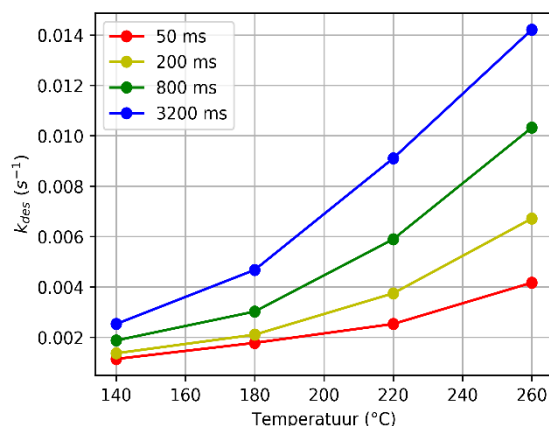
Joonisel 7 NO_2 sisselaskmisel esineb üks lisanduv väga aeglane protsess, mille tõttu esialgne mudel ei kirjelda sinist kõverat hästi ning mille arvestamiseks peaks lisama veel ühe väikese kiiruskonstandiga eksponentfunktsiooni, kuid üsna hea lähenduse praegusel ajaskaalal annab lineaarliige Dt , mistõttu gaasi



Joonis 7 Eksponentfunktsioonide mudelite näide.

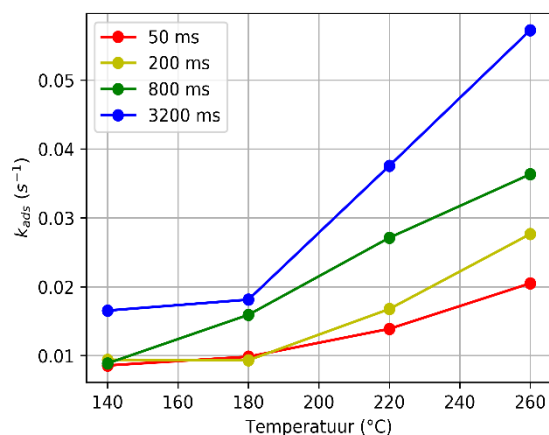
sisselaskmise kirjeldamiseks on kasutatud mudelfunktsiooni $A(1 - e^{-k_{ads}t}) + Dt + C$. Gaasi eemaldamisel toimub eksponentsiaalne kahanemine, millel ei ole vajadust arvestada lineaarliikmega ning selle kirjeldamiseks kasutatakse mudelit $Ae^{-k_{des}t} + C$.

Peale kõikide eksperimendis tehtud mõõtmiste lähendamist eelnevalt kirjeldatud funktsioonidele, saab mudelite parameetrid igale temperatuuri ja kütteaaja kombinatsioonile. Kirjeldatud mudelites ilmselt kõige tähtsamad rakenduse mõttes on eksponendi tegurid k_{ads} ja k_{des} , sest sellest sõltub, kui kiiresti sensor reageerib gaasile ja hiljem taastub sellest. Kõikide eksperimendiosade kiiruskonstantide väärtused on antud joonistel 8 ja 9.



Joonis 8 NO_2 väljalaskmisel kiiruskonstandi muutus sõltuvalt mikrokuumuti kütetemperatuurist.

Nagu näha, siis nii kiirus, millega gaasi tekitatud juhtivuse muutus läheneb oma maksimaalsele väärtusele on seda kiirem, mida suurem on temperatuur või kütteaeg. Ajategurid gaasi sisselaskmisel ja väljalaskmisel erinevad omavahel mitmeid kordi, kus NO_2 sisselaskmise ajategurid $\frac{1}{k_{ads}}$ asuvad 20 - 120 sekundi vahemikus ja taastumise ajategurid $\frac{1}{k_{des}}$ 100 - 900 sekundi vahemikus.



Joonis 9 NO_2 sisselaskmisel kiiruskonstandi muutused sõltuvalt mikrokuumuti kütetemperatuurist.

Termiliselt aktiveeritud protsesside korral, mida kirjeldavad ilmselt ka selle töö NO_2 mõõtmised, avalduvad kiiruskonstandid tavaliselt temperatuurist sõltuva

funktsioonina $k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$, kus k on kiiruskonstant, E_a on aktivatsioonienergia, k_B Boltzmanni konstant ja T on absoluutne temperatuur. Selle mudeli kohaselt on funktsioon

$$\ln(k(T)) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \text{ lineaarne,}$$

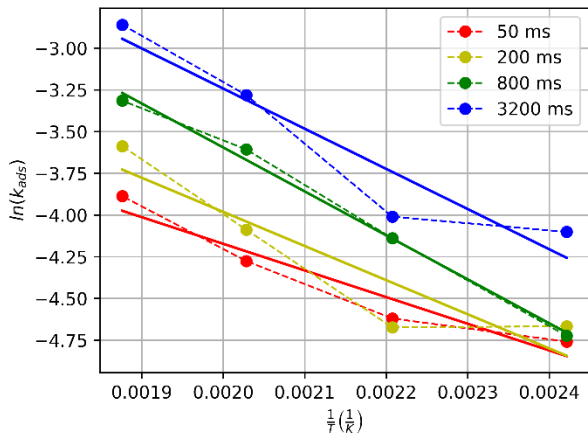
tõusuga $-\frac{E_a}{k_B}$, kui muutujaks on temperatuuri pöördväärtus. Joonistel 10 ja 11 on näha

Kütteaeg (ms)	NO_2 sisselaskmisel E_a (eV)	NO_2 väljalaskmisel E_a (eV)
50	0,138	0,200
200	0,176	0,257
800	0,227	0,272
3200	0,207	0,277

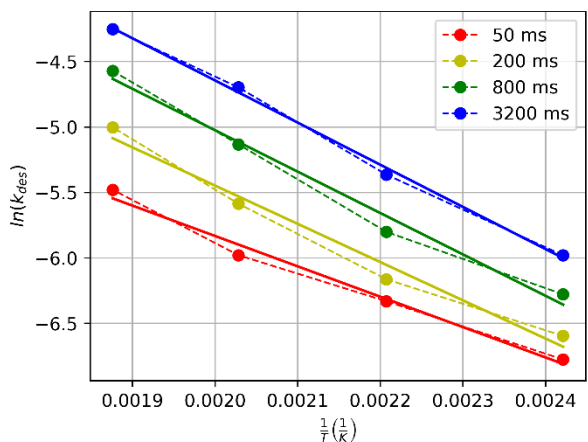
Tabel 2 Gaasi sisse- ja väljalaskmisel NO_2 aktivatsioonienergia erinevatel kütteaegadel.

ühesuguse küttejaga punkte lähendatud sirgele nii NO_2 sisse-, kui ka väljalaskmisel. Sirgete tõusudest avaldatud aktivatsioonienergiad on antud tabelis 2. NO_2 aktivatsioonienergia suuruseks võib desorbeerumisel hinnata $\approx 0,25$ eV, millele on vastukaaluks arvutuslikel meetoditel saadud tulemused, kus leitakse adsorptsioonienergiateks puhtale grafeenile 0,13 eV ja metalliga dopeeritud grafeenile 2 eV [25].

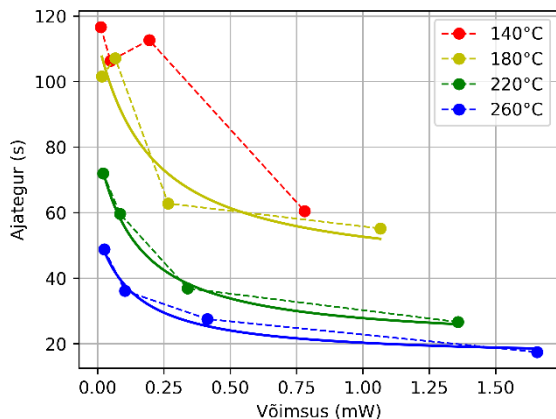
Arvestades, et igal mõõtmisrežiimil on omaette energiatarve, mis sõltub samuti temperatuurist ja küttejast, saab vaadata tulemusi selliselt, kus ajategur sõltub võimsusest. Võimsuse arvutamiseks kasutatakse sensori kuumutiga jadamisi olevat takistit, millelt mõõdetakse pinget ning sellelt saadakse teada süsteemi kogu vool. Ühtlasi on teada kogu pinge, ning sellest saab arvutada pinget kuumutil ja seega võimsuse. Joonistel 12 ja 13 on näha mõõtmiste ajategureid, ning neile vastavaid võimsusi, samuti lähenduskõverat, mis kirjeldab kindlal temperatuuril ajateguri ja võimsuse vahelist seost. Funktsioon, millele punkte võimsuse ja ajateguri lähendamisel kasutatakse on kujul $\frac{1}{k} =$



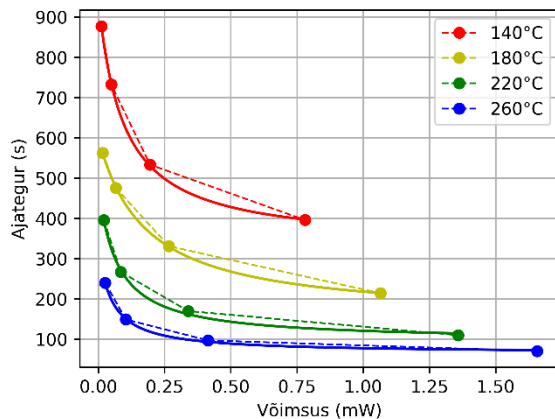
Joonis 10 Kiiruskonstandi logaritmi sõltuvus absoluutse temperatuuri pöördväärtusest NO_2 sisselaskmisel.



Joonis 11 Kiiruskonstandi logaritmi sõltuvus absoluutse temperatuuri pöördväärtusest NO_2 väljalaskmisel.



Joonis 12 Sensori gaasikoste ajateguri sõltuvus mikrokuumuti kasutatud võimsusest.

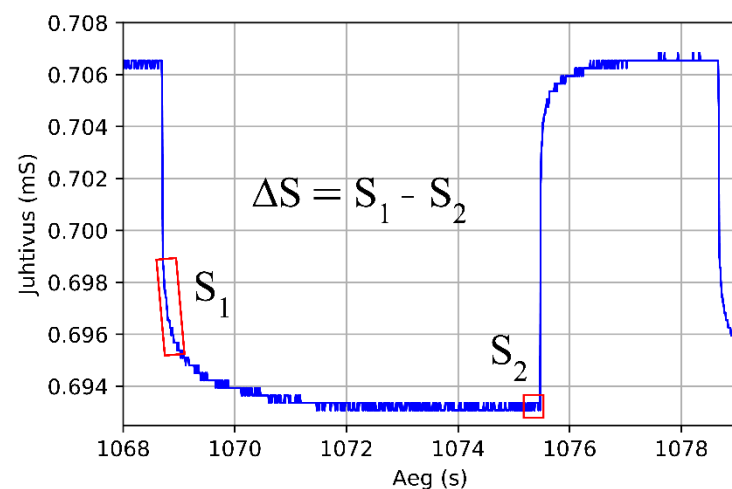


Joonis 13 Sensori taastumise ajateguri sõltuvus mikrokuumuti kasutatud võimsusest.

$\tau(P) = \frac{A}{P-P_0} + C$. Kuna NO_2 sisselaskmisel 140 °C juures (punaselt joonisel 10) ei käitu ajategur vastavalt mudelile siis ei õnnestunud vähimruutude meetodil ka koondada 140 °C-le vastavaid punkte funktsioonile $\tau(P)$ mõistliku arvu iteratsioonisammude jooksul. Graafikutelt on näha, et kiirema koste saamise seisukohalt on parem pigem tõsta temperatuuri, kui kütteaega, sest temperatuuri muutmine mõjutab ajategurit rohkem uuritud temperatuuride ulatuses ja teeb seda väiksema võimsuse kasvuga. Ühtlasi on näha, kuidas kõrgematel temperatuuridel kütteaeg mõjutab järjest vähem gaasikoste ajategurit.

4.3 Gaasikosted diferentsmeetodil

Joonisel 14 on näidatud suurendatult temperatuuri moduleerimisest tingitud juhtivuse muutumist ühes küttsükli ($t_j + t_k$). Juhtivuse muutuse ulatus sõltub sellest, milline gaas sensorit parajasti ümbritseb. Selleks, et eksperimenditulemustest näha,

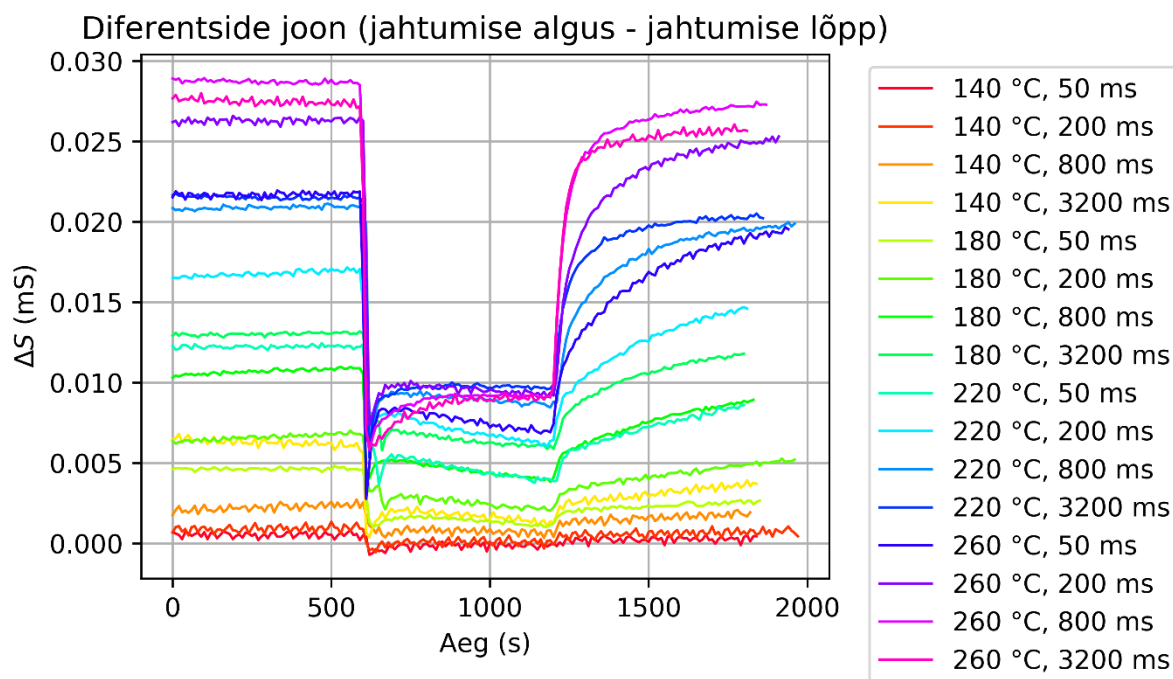


Joonis 14 Küttsükli diferentsi arvutamine. Punasega on märgitud punktide grupid, mille keskvärtused üksteisest lahutatakse.

milline on juhtivuse muutuse ulatus ühe küttsükli piires, leitakse igas küttsükli kümne punkti keskvärtus nii 10 ms peale temperatuuri langetamist (S_1), kui ka vahetult enne temperatuuri tõstmist (S_2) ning need lahutatakse üksteisest: $\Delta S = S_1 - S_2$.

Jooniselt 15 on näha, kuidas temperatuuri tõstmine ja kütteaaja pikendamine mõlemad muudavad ΔS -i suuremaks. 600. sekundil lastakse mõõtekambrisse NO_2 ja 1200. sekundil eemaldatakse see. NO_2 põhjustatud ΔS -i kahanemine seisneb selles, et gaasi pinnale kinnitumine tähendab toatemperatuuril juhtivuse kasvumist. Kui eeldada, et temperatuuri tõstmisel tuleb suur osa NO_2 -st pinnalt ära, siis vastav NO_2 põhjustatud juhtivuse kasv on kõrgel temperatuuril väiksem. Seetõttu väheneb kõrge temperatuuri ja toatemperatuuri juhtivuste nivoode vahe ja ΔS kahaneb. Sellise arvutusalgoritmi kasutamisest selgub, et kui NO_2 objektile lasta, siis ΔS reageerib kiiresti, mis praegusel juhul toimub 10 sekundi jooksul. Lisaks sellele eemaldab selline lahutamistehe mõõtmistes oleva triivi lineaarse osa. Reaktsiooniaja täpsuse piirab praeguses eksperimendi ülesehituses ära ühe küttsükli pikkus.

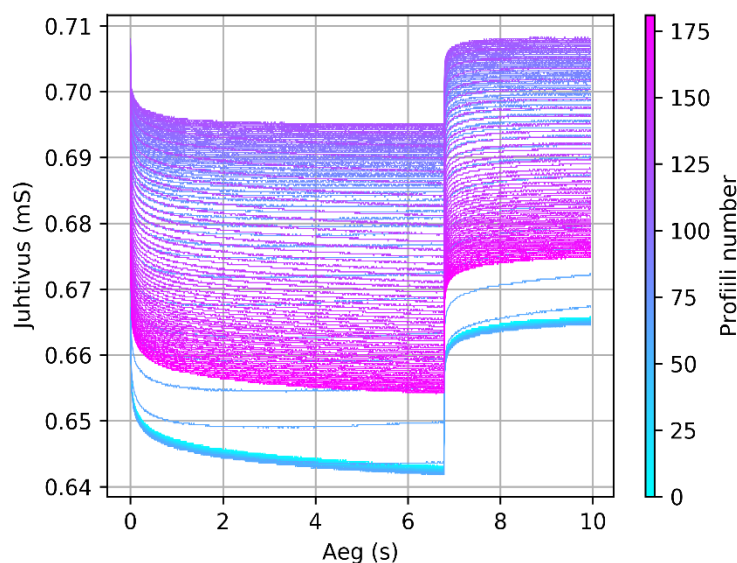
Kiiruse täpsemaks uurimiseks oleks tarvis vähendada kogu küttetsükli perioodi $t_j + t_k$. Taastumine toimub samuti võrdlemisi kiiresti kõrgetel temperatuuridel, aga sarnaselt p. 4.2 analüüsile, on ka siin samuti taastumine aeglasem kui esialgne kiire gaasile reageerimine.



Joonis 15 ΔS sõltuvus ajast erinevatel küttetemperatuuridel.

4.4 Küttetsüklisised ajategurid

Kõverad, mis on joonisel 16, kujutavad endast küttetsükli 10-sekundilisi lõike, mida on näha ka joonise 6 suurendatud osas. Profiilid on nummerdatud ajalises järjestuses, ehk sealt kus eelmine profiil lõpeb, sealt järgmine algab. Eksperimendi esimesele 60-le profiilile vastab 600 sekundit joonisel 6. Profiilidele 60 - 120 vastab NO_2 sisselaskmine ning ühtlasi 600 - 1200 sekundi vahemik joonisel 6 ja profiilidele 120 - 180 NO_2 väljalaskmine ning joonisel 6 vastavalt 1200 - 1800 sekundi ajavahemik. Üksik kõver joonisel 16 algab sellest hetkest, kui kuumuti pinge viidi nulli. Joonisel olevas töörežiimis

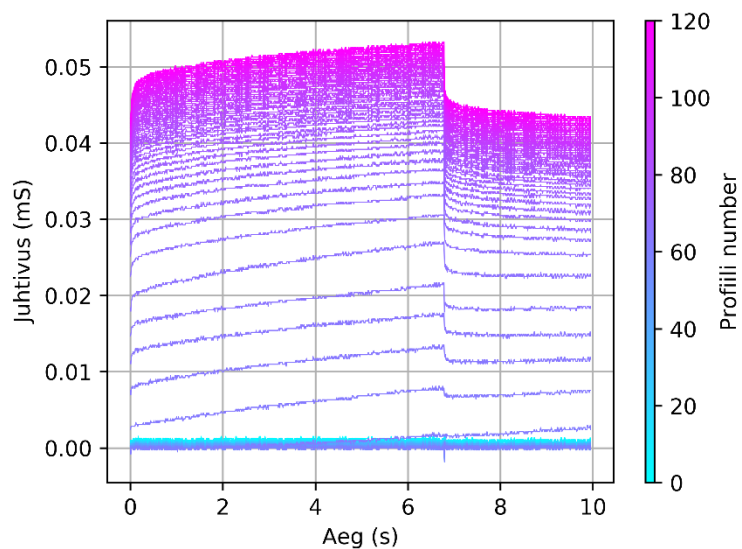


Joonis 16 Mõõtmise profiilid.

pingestatakse mikrokuumuti 6,8 sekundil uuesti. Joonisel 16 profiilidest 0 kuni 60 on näha, kuidas enne gaasi sisselaskmist on kõverad kogunenud enam-vähem ühte kohta, mis viitab sellele, et sensor on üsna stabiilne, mõningase väikese triiviga madalama juhtivuse poole. Profiili numbri kasvamisest on märgata, kuidas NO_2 tõttu juhtivus tõuseb ja langeb gaasi sisse- ja väljalaskmisel. Viimastest profiilidest, ehk eksperimendiosa lõpust on näha, et sensor ei ole taastunud tagasi algseesse positsiooni, ega ei ole võtnud tagasi täielikult sama kuju, mis alguses.

Kuna profiilide täpseks kirjeldamiseks on vaja mitut eksponentfunktsiooni, esineb olukord, kus on raske arvestada kõigega, mis sensori pinnal toimub. Üldiselt on isegi raske hinnata, kui mitut eksponentsiaalset muutust temperatuuri moduleerimine põhjustab, sest gaase õhus enne NO_2 sisselaskmist on vähemalt kolm ja seejärel on vaja arvestada ka temperatuuri põhjustatud takistuse muutusega, mis tegelikult ei ole ka lõpmatult kiire. Vähimruutude meetod leiab küll suurele hulgale eksponentidele optimaalsed parameetrid varieeruva stabiilsusega, kuid selliselt leitud parameetrid ei pruugi enam midagi tähendada, sest sellisel juhul ei saa kindlaks teha, milline eksponent kirjeldab millist gaasi ja on oht üleparametriseerida. Probleemi lihtsustamiseks lahutatakse kõikidest 10-sekundilistest profiilidest maha see, mis oli enne NO_2 sisselaskmist. Selliselt saab ilmselt kätte kõik muutused, mida põhjustab ainult lisatud gaas, mis on põhiline vaatluse all olev muutus juhtivuses. See lähendus eeldab muidugi, et NO_2 põhjustatud muutused ei muuda seda interaktsiooni, mis on õhu ülejäänud komponentide ja sensori vahel.

Sensori profiilidest maha lahutades esimese 60 profiili keskväärtuse, ehk enne NO_2 sisselaskmist olevad kõverad, saab joonisest 16 joonis 17. Joonisel 17 on näha esimese 120 profiili kuju, ehk neid mis olid enne NO_2 väljalaskmist. Nüüd on näha sarnast protsessi sellele, mis toimub suuremal ajaskaalal, kuid kiiremini ja muutused on oma absoluutväärtuselt väiksemad. Peale selle on näha, kuidas NO_2 põhjustatud

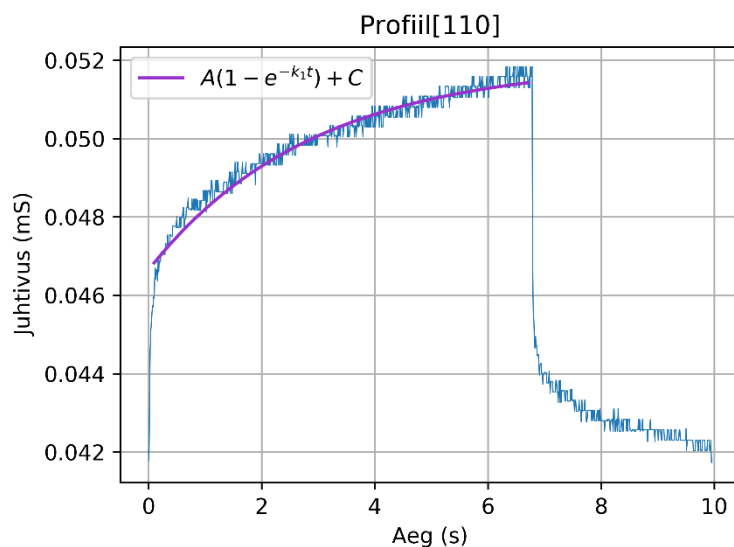


Joonis 17 Mõõtmise esimesed 120 profiili peale algprofiilide keskmise lahutamist.

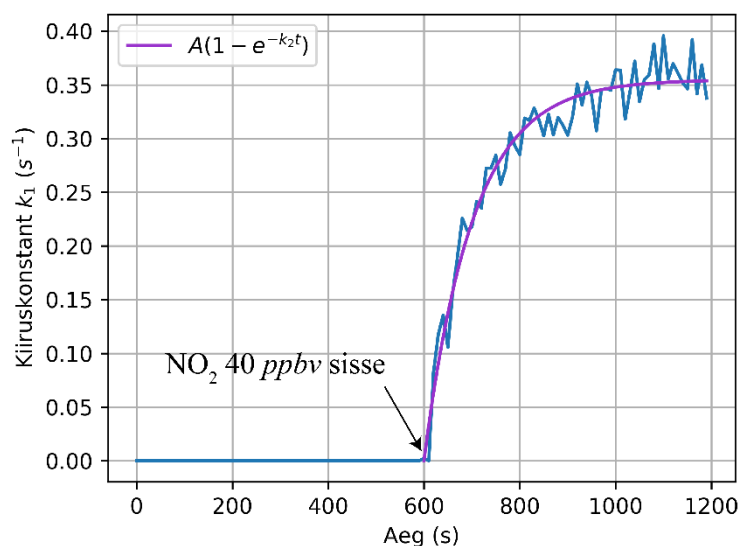
muutused on vastupidised sellele, milline esialgne kõver joonisel 16 oli. Eksperimendi alguses olevate profiilide lahutamise tulemusena on esimesed 60 kõverat, ehk vahemikus 0 kuni 600 sekundit konstantsed funktsioonid, mille väärtus muutub sellepärast, et on olemas triiv erinevate eksperimendiosade vahel. NO_2 lisamisest tekkinud protsessid on kirjeldatavad kahe eksponendi summana, millest üks on kordades kiirem kui teine. Joonise 17 kõverate analüüsimisel kasutatakse aeglasemat protsessi, sellepärast, et selle koonduvus on parem, kui seda on kahe eksponendi summal – viimase korral hakkavad eksponentide kordajad üksteisest sõltuma. Analüüsimiseks kasutatakse ühe profiili punkte, kus kiire protsess on juba suures osas lõppenud ja aeglane protsess jätkub. Joonisel 18 on näha joonisel 17 oleva 110. profiili ja selle lähendust.

Joonisel 18 ja kõigis ülejäänud profiilides on kasutatud lähendamiseks punkte alates kümnendast kuni temperatuuri tõstmiseni. Küttsükli profiilidele iseloomulike kiiruskonstandide ajalised sõltuvused on toodud joonisel 19.

Parameetri k_1 väärtuseid esimese 600 sekundi jooksul ei arvestata, sest lähendades helesiniseid sirgeid joonisel 17 eksponendiga hakkavad parameetrid üksteisest sõltuma ning lähendusfunktsiooni parameetrites tekib müra. Gaasi mõõtekambrisse laskmisel on näha, kuidas parameeter k_1 algab madalalt ja läheneb mingile väärtusele 0,3 ja 0,4 pöördsekundi vahel ning seda veel omakorda mingi kiirusega.

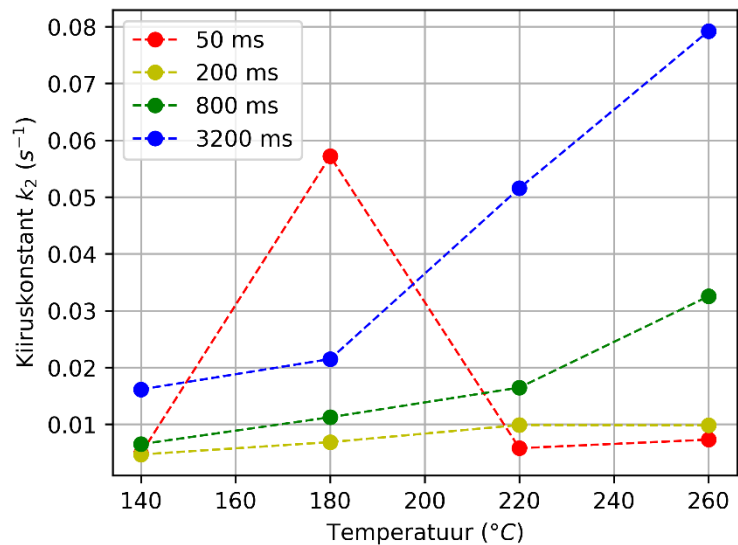


Joonis 18 Näidisprofiil ning selle lähendusfunktsioon.



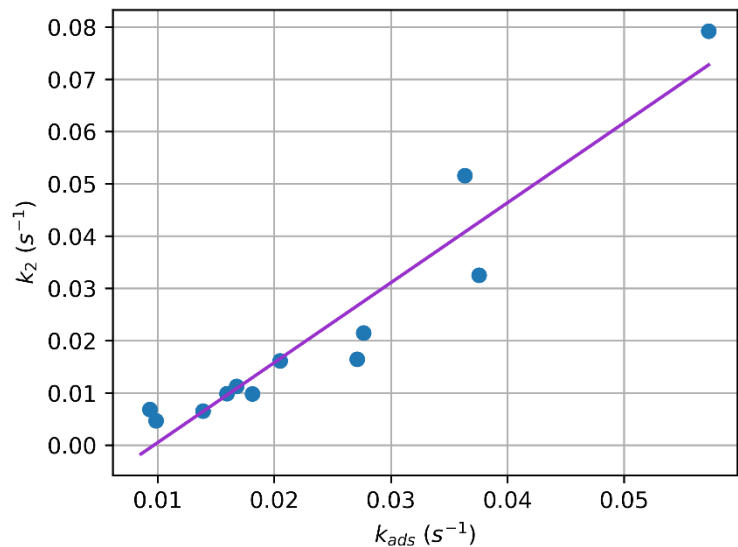
Joonis 19 Profiilide parameetri k_1 käik ajas mõõtmisele, kus küttematuuriks on $180^{\circ}C$ ja küttejaks 3200 ms.

Joonisel 20 on kujutatud joonisel 19 asuva lähendusfunktsiooni $A(1 - e^{-k_2 t})$ parameetrit k_2 kõikide eksperimentide korral. Selle parameetri interpretatsioon on selline, et ta näitab, kui kiiresti võtavad küttesükli sisesed profiilid oma lõpliku kuju peale NO_2 lisamist. Graafikult on näha, et ka selliselt leitud funktsiooni kiiruskonstant k_2 sõltub temperatuurist ja küttejast, kusjuures vastav ajategur kuulub suurusjärku 20 – 200 sekundit, mis on sarnane gaasikoste keskvaartuse ajategurile. Temperatuuri moduleerimisel toatemperatuuri ja $140^\circ C$ vahel on muutused liiga väikesed, et parameetrit k_2 saaks määrata stabiilselt ning tulemustes esineb sellel temperatuuril kiiruskonstandis hüpe.



Joonis 20 Kiiruskonstandi kiiruskonstandi sõltuvus küttejast. Mõõtmiste punktid on ühendatud üle sama temperatuuri.

Kontrollimaks, kas eksisteerib seos punktis 4.2 leitud parameetri k_{ads} ning profiilide kiiruskonstandi k_2 vahel, leiti nende vahel lineaarne korrelatsioonikordaja r , mille väärtus on minimaalselt -1, kui on negatiivne korrelatsioon, 0 kui lineaarne korrelatsioon puudub ja maksimaalselt 1, kui on positiivne korrelatsioon andmete



Joonis 21 Kiiruskonstantide k_{ads} ja k_2 vaheline lineaarne seos temperatuuril $180^\circ C$ ja kõrgemal.

vahel. Selgus, et kiiruskonstantidevaheline korrelatsioonikordaja $r_0 = 0,74$, mida vähendab $140^\circ C$ juures mõõdetud kõverate viga. Kui välja jätta arvutustest $140^\circ C$ -ga seotud kiiruskonstandid, on andmete vaheliseks korrelatsioonikordajaks $r_1 = 0,95$. Seega võib öelda, et kiirused k_{ads} ja k_2 on omavahel linearselt seotud kõrgematel temperatuuridel.

5. Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti grafeenil põhineva, reguleeritava temperatuuriga mikrokuumutiga gaasisensori kostet 40 ppbv NO_2 gaasile. Tegemist on selle saastegaasi tüüpilise kontsentratsiooniga linnakeskkonna välisõhus. Eksperiment viidi läbi toatemperatuuril, sünteetilisest õhus. Gaasikostet mõõdeti samaaegselt sensori temperatuuri moduleerimisega. Sensori temperatuuri moduleerimine toimus küttetsükliga, mis kestis 10 sekundit ja millest kütmiseaeg moodustas 50 – 3200 ms. Lisaks muudeti küttetemperatuuri eksperimendi erinevates osades vahemikus 140 – 260 °C.

Eksperimendist selgus, et gaasikoste kiiruskonstant on tugevalt seotud nii sensori temperatuuriga, kui ka küttejaga. Koste ajateguriks on üldiselt paarkümmend sekundit kuni mõnisada sekundit, kusjuures ajategurit saab vähendada võimsustarvet tõstes. Gaasikoste temperatuurisõltuvustest leiti NO_2 desorptsiooniga seotud protsesside aktivatsioonienergia, milleks oli ligikaudu 0,25 eV.

Mikrokuumuti temperatuuri perioodilisest muutmisest tekkinud iseloomulikest kõveratest selgus, et kõige kiirema reaktsiooniaja NO_2 gaasile saab küttetsükli jahtumise ajal toimunud juhtivuse muutusest. Arvutades juhtivuse muutuse jahtumisperioodi jooksul, sai lisaks kiirele gaasikostele ka vähenenud triivi.

Sensori jahtumisel tekkivate muutuste kirjeldamiseks kasutati eksponentsiaalseid funktsioone, mille parameetritest selgus, et nende kuju muutub sõltuvalt NO_2 olemasolust. Profiile kirjeldavate eksponentfunktsioonide parameetrid võtavad oma lõpliku kuju kiirusega, mis sõltub temperatuurist ja küttejast. Leiti, et eksisteerib lineaarne seos profiilide kuju muutumise kiiruse ja gaasikoste kiiruse vahel NO_2 lisamisel temperatuurist 180 °C kõrgemal.

Töös kasutatud sensoriga on võimalik mõõta täpseid kosteid 40 ppbv NO_2 -le ja ilmselt ka väiksematele kontsentratsioonidele, kasutades selleks 1 mW-st väiksemat võimsust. Sellisest võimsusest kõrgemal on võimalik tõsta gaasikoste kiiruskonstanti veel, kuid selleks on vaja võimsust mitmekordistada. Osa töö tulemustest on kantud ette konverentsil E-RMS Spring Meeting 2019 [26].

6. Summary

In the current work, a 40 ppbv NO_2 gas response test for a graphene-based gas sensor with a microheater, which had an adjustable temperature, was made. The experiment was carried out in room conditions, in synthetic air. The gas response was measured simultaneously with the modulation of the microheater's temperature. The temperature modulation was done in cycles, which last for a total of 10 seconds and include a heating phase and a cooling phase. The heating phase lasted for 50 – 3200 ms. Furthermore, the heating temperature was altered in between experiments in a range of 140 – 260 °C.

The experiments showed that the gas response speed is strongly related to both the temperature and heating length. The time constant for the gas response is generally between tens of seconds to a couple hundred seconds. Within the parameters of this work, the time constant could be decreased about five times, while increasing power consumption. From the temperature dependence of the gas response speed, an activation energy characteristic to the desorption processes of NO_2 was found, which was approximately 0,25 eV.

From the characteristic curves in conductance caused by modulating the microheater's temperature, the fastest response time to NO_2 was found by subtracting the conductance at the beginning of the cooling phase from the end of the cooling phase. The time taken to reach the maximum change caused by nitrogen dioxide in this way was about 10 seconds. This sort of subtraction also reduced the linear drift of the signal.

Exponential functions that were used to describe data in the cooling part of the temperature cycle showed, that the curves created within the heating cycle also take their final form after a certain amount of time, which was dependent on the temperature and heating length. In addition, a linear correlation between exponential parameters of the average gas response speed and heating cycle response speed was found at temperatures above 180 °C.

Generally it can be concluded that the gas sensor used in this work is able to measure precise gas responses to 40 ppbv of NO_2 , while using electrical power less than 1 mW. A faster response time is possible, however this would require increasing power consumption multiple times. A part of this work has been presented at the E-RMS Spring Meeting 2019 [26].

7. Kirjandus

1. World Health Organization. *Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease*. (2016).
2. M. Bentayeb, V. Wagner, M. Stempfelet, M. Zins, M. Goldberg, M. Pascal, S. Larrieu, P. Beaudeau, S. Cassadou, D. Eilstein, L. Filleul, A. Le Tertre, S. Medina, L. Pascal, H. Prouvost, P. Quénel, A. Zeghnoun, A. Lefranc. "Association between long-term exposure to air pollution and mortality in France: A 25-year follow-up study". *Environment International* 85, pp. 5–14 (2015).
3. European Commission. "DIRECTIVE 2008/50/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe". *Official Journal of the European Union* 51, pp. 1–44 (2008).
4. C. Borrego, A. M. Costa, J. Ginja, M. Amorim, M. Coutinho, K. Karatzas, T. Sioumis, N. Katsifarakis, K. Konstantinidis, S. De Vito, E. Esposito, P. Smith, N. André, P. Gérard, L. A. Francis, N. Castell, P. Schneider, M. Viana, M. C. Minguillón, W. Reimringer, R. P. Otjes, O. von Sicard, R. Pohle, B. Elen, D. Suriano, V. Pfister, M. Prato, S. Dipinto, M. Penza. "Assessment of air quality microsensors versus reference methods: The EuNetAir joint exercise". *Atmospheric Environment* 147, pp. 246–263 (2016).
5. P. Schneider, N. Castell, M. Vogt, F. R. Dauge, W. A. Lahoz, A. Bartonova. "Mapping urban air quality in near real-time using observations from low-cost sensors and model information". *Environment International* 106, pp. 234–247 (2017).
6. N. Castell, F. R. Dauge, P. Schneider, M. Vogt, U. Lerner, B. Fishbain, D. Broday, A. Bartonova. "Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates?". *Environment International* 99, pp. 293–302 (2017).
7. T. Cao, J. E. Thompson. "Personal monitoring of ozone exposure: A fully portable device for under \$150 USD cost". *Sensors and Actuators, B: Chemical* 224, pp. 936–943 (2016).
8. A. H. C. Neto. "The electronic properties of graphene". *REVIEWS OF MODERN PHYSICS* 81, pp. 109–162 (2009).
9. S. S. Varghese, S. Lonkar, K. K. Singh, S. Swaminathan, A. Abdala. "Recent advances in graphene based gas sensors". *Sensors and Actuators, B: Chemical* 218, pp. 160–183 (2015).

10. S. Roy, C. Kumar Sarkar. *MEMS and nanotechnology for gas sensors*. (CRC Press, 2017). doi:10.1201/b18928
11. "Põhivara ainetes EM (LOFY.01.007) ja AEO (LOFY.02.039)". pp. 1–26
12. X. Chen, L. Zhang, S. Chen. "Large area CVD growth of graphene". *Synthetic Metals* 210, pp. 95–108 (2015).
13. C. Mackin, V. Schroeder, A. Zurutuza, C. Su, J. Kong, T. M. Swager, T. Palacios. "Chemiresistive Graphene Sensors for Ammonia Detection". *ACS Applied Materials and Interfaces* 10, pp. 16169–16176 (2018).
14. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov. "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene". *Nature Materials* 6, pp. 652–655 (2007).
15. M. Kodu, A. Berholts, T. Kahro, M. Kook, P. Ritslaid, H. Seemen, T. Avarmaa, H. Alles, R. Jaaniso. "Graphene functionalised by laser ablated V2O5 as highly sensitive NH3 sensor". *Physical Chemistry Chemical Physics* 19, pp. 24689–24695 (2017).
16. J. Wu, S. Feng, Z. Li, K. Tao, J. Chu, J. Miao, L. K. Norford. "Boosted sensitivity of graphene gas sensor via nanoporous thin film structures". *Sensors and Actuators, B: Chemical* 255, pp. 1805–1813 (2018).
17. M. Kodu, A. Berholts, T. Kahro, T. Avarmaa, A. Kasikov, A. Niilisk, H. Alles, R. Jaaniso. "Highly sensitive NO2 sensors by pulsed laser deposition on graphene". *Applied Physics Letters* 109, pp. 1–12 (2016).
18. D. Zhao, X. Fan, Z. Luo, Y. An, Y. Hu. "Enhanced gas-sensing performance of graphene by doping transition metal atoms: A first-principles study". *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics* 382, pp. 2965–2973 (2018).
19. D. Singh, A. Kumar, D. Kumar. "Adsorption of small gas molecules on pure and Al-doped graphene sheet: A quantum mechanical study". *Bulletin of Materials Science* 40, pp. 1263–1271 (2017).
20. O. Monereo, O. Casals, J. D. Prades, A. Cirera. "Self-heating in pulsed mode for signal quality improvement: Application to carbon nanostructures-based sensors". *Sensors and Actuators, B: Chemical* 226, pp. 254–265 (2016).
21. E. Preiss, a Krauss, H. Seidel, M. Technologies, R. B. Gmbh. "COMPARATIVE STUDY OF LARGE AREA PULSED LASER DEPOSITED METAL OXIDES FOR GAS SENSORS APPLICATIONS Laboratory of Micromechanics , Microfluidics / Microactuators , Saarland University , Saarbrucken , Deposition of Metal Oxide Thin Films DISCUSSION RESULTS Fa". pp. 1499–1502 (2015).

22. J. Stehle, A. K. Samarao, U. Krishnamoorthy, O. Ambacher. "ATOMIC LAYER DEPOSITED P-TYPE NICKEL OXIDE AND COBALT OXIDE FOR ETHANOL GAS SENSING University of Freiburg , Freiburg , GERMANY Robert Bosch LLC - Research and Technology Center , Palo Alto , USA and Delphi Labs @ Silicon Valley , Mountain View , USA". pp. 1504–1507 (2017).
23. J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, R. S. Ruoff. "Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates". ACS Nano 5, pp. 6916–6924 (2011).
24. H. P. Gavin. "The Levenberg-Marquardt Algorithm For Nonlinear Least Squares Curve-Fitting Problems". pp. 1–19 (2019).
25. D. Cortés-arriagada, N. Villegas-escobar. "Applied Surface Science A DFT analysis of the adsorption of nitrogen oxides on Fe-doped graphene , and the electric field induced desorption". Applied Surface Science 420, pp. 446–455 (2017).
26. R. Jaaniso, H. Alles, T. Avarmaa, A. Berholts, T. Kahro, V. Kiisk, M. Kodu, M. Parts, R. Raabe, I. Renge. "Air pollution sensors based on PLD-sensitized CVD-graphene, E-RMS Spring Meeting", presented at the E-RMS Spring Meeting 2019, Symposium U, o-3.3, Nice, Prantsusmaa, 27-31 mai 2019.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Marek Parts,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose
„Grafeenil põhineva mikrokuumutiga gaasisensori mõõtetrežiimi uurimine“,
mille juhendaja on Raivo Jaaniso,
reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates 31.05.2022 kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Marek Parts
31.05.2019