

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika instituut

Kristin Anett Remmelgas

**Grafeenil põhinevate gaasisensorite uuring kasutades
temperatuuri modulatsiooni ja sünkroonset faasilukuga
detekteerimist**

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteaduse õppekava, füüsika eriala

Juhendaja: Raivo Jaaniso, PhD

Tartu 2020

Grafeenil põhinevate gaasisensorite uuring kasutades temperatuuri modulatsiooni ja sünkroonset faasilukuga detekteerimist

Kokkuvõte: Antud töös uuriti kahe erineva metallioksiidiga (In_2O_3 , ZrO_2) funktsionaliseeritud grafeenisensori kostet lämmastikdioksiidile kasutades sensori mikrokuumuti temperatuuri harmoonilist moduleerimist. Võrreldi sensorite kostet kahel mõõtemetodil: standardne alalisvoolu juhtivuse mõõtmine ning faasilukkvõimendiga mõõtmine teisel harmoonikul. Võrreldi signaalide kiiruse ja suhtelise muutuse sõltuvust gaasi kontsentratsioonist, moduleerimissagedusest ning kuumutile rakendatud pinge amplituudist. Töö tulemusena leiti adsorptsiooni ja desorptsiooni aktivatsioonienergiad mõlema sensormaterjali jaoks. Lisaks leiti, et faasilukkvõimendi signaali suhteline muutus oli suurem ning katsekambrisse gaasi sisse laskmisel kineetika kiirem alalisvoolu omast, mis teeb sellest hea meetodi gaaside detekteerimiseks.

Märksõnad: grafeen, gaasisensor, temperatuuri modulatsioon, faasilukkvõimendi

CERCS kood: P260 Tahke aine, P352 Pinna – ja piirpindade keemia, T121 Signaalitöötlus

Investigation of graphene-based gas sensors using temperature modulation and synchronous phase-locked detection

Abstract: In this work, the response to nitrogen dioxide was investigated using two graphene gas sensors functionalized with different metal oxides (In_2O_3 , ZrO_2) and harmonic temperature modulation of the sensor microheater. The response of the sensors was compared by two measurement methods: a standard DC conductivity measurement and a measurement with a lock-in amplifier at the second harmonic. The rate and relative change of the signals was investigated in dependence on gas concentration, the modulation frequency, and the modulation voltage during both adsorption and desorption. As a result of the work, the adsorption and desorption activation energies were determined for both sensor materials. In addition, it was found that the relative change in the lock-in signal was larger and the kinetics of adsorption faster than that of direct current, which makes it a good method for detecting gases.

Keywords: graphene, gas sensor, temperature modulation, lock-in amplifier

CERCS code: P260 Condensed matter, P352 Surface and boundary layer chemistry, T121 Signal processing

Sisukord

Sisukord.....	3
Sissejuhatus	4
1. Kirjanduse ülevaade	5
1.1 Grafeen sensormaterjalina	5
1.2 Pinnaprotsessid	6
1.3 Grafeenipõhiste sensorite tööpõhimõte	8
1.4 Temperatuuri moduleerimine	8
1.5 Faasilukkvõimendi tööpõhimõte	9
3. Eksperimentaalne osa	12
3.1 Sensorite valmistamine ja ehitus	12
3.2 Katseseade ja meetod.....	13
4. Tulemused	17
4.1 Tüüpilised signaalid.....	17
4.2 Signaalide temperatuurisõltuvused ja aktivatsioonienergiate leidmine.....	20
4.3 Signaalide kontsentratsioonisõltuvused.....	23
4.4 Signaalide sagedussõltuvused.....	27
Kokkuvõte	29
Summary	30
Kasutatud kirjandus	31
Tänu sõnad	34
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	35

Sissejuhatus

Puhast õhku peetakse inimeste tervise ja heaolu põhinõudeks. Maailma Tervishoiuorganisatsiooni 2012. aasta andmetel on 6,5 miljonit enneaegsetest surmadest igaaastaselt põhjustatud linnakeskkonna välisõhu ning siseõhu saastest (põhjustatud tahkete kütuste põlemisest) [1]. Lämmastikdioksiid (NO_2), mida kasutatakse käesolevas töös, on üks olulisemaid saasteaineid nii sise- kui välisõhus, millega pidev kokkupuude võib põhjustada inimestele hingamisteede kahjustusi. Lisaks ebatervislikule mõjule neelab see nähtavat päikesekiirgus ja seega omab otsustavat rolli kliimamuutustes ning põhjustab ka atmosfäärilise nähtavuse halvenemist [2,3]. Seega on saastegaaside kiire ja täpne detekteerimine oluline nii inimeste tervise hoidmiseks kui ka ümbritseva keskkonna kaitsmiseks.

Alalisrežiimis töötavate gaasisensorite kosteaeg on üldiselt suhteliselt pikk 1-10 min. Õnnetuste ennetamiseks ja rakendusteks liikuvatel objektidel tuleks ohtlikke gaase tuvastada aga sellest kiiremini, sekundite jooksul. Temperatuuri modulatsiooni tehnika mõjutab teadaolevalt gaasisensorite reaktsiooniaega ja tundlikkust. Sensori ahju pinget ja seega ka temperatuuri kiire moduleerimine peaks võimaldama arvestada ainult sensori pinnal toimuvaid kiireid protsesse. Seega on teoreetiliselt võimalik luua kiirema reaktsiooniajaga ja väiksema triivimisega sensor kasutades sensori ahju temperatuuri moduleerimist [4].

Temperatuuri moduleerimiseks on kaks võimalust. Enamik seni tehtud töödest rakendavad impulssrežiimi, mille käigus tõstetakse sensori mikrokuumuti temperatuuri tsükliliselt lühikeste impulssidena [4]. Sellise meetodi kasutamisel on modulatsioon tavaliselt aeglane ning jälgitakse just sensori koste ajalisi käiku mitte ei mõõdetata faasilukkvõimendiga. Teiseks meetodiks on harmooniline moduleerimine, mida seni on kasutatud vaid sensorile rakendatud pinget moduleerimiseks (mitte kuumuti pinget) [5]. Töös kasutatav meetod, kus moduleeritakse sensori ahju temperatuuri harmooniliselt ning signaali mõõdetakse faasilukkvõimendiga teisel harmoonikul on esmakordne.

Töö eesmärk on rakendada uutset mõõtmismeetodit grafeenil põhinevate metalloksiididega (In_2O_3 , ZrO_2) funktsionaliseeritud gaasisensorite uurimisel, kusjuures testgaasiks on NO_2 . Võrreldi standardset alalisvoolu juhtivuse signaali ning faasilukkvõimendi signaali teisel harmoonikul. Uuriti signaalide muutuse amplituudi ja kiiruse sõltuvust gaasi kontsentratsioonist, moduleerimissagedusest ning moduleerimise pingest nii gaasi sisse laskmisel kui gaasi eemaldamisel katsekambrist.

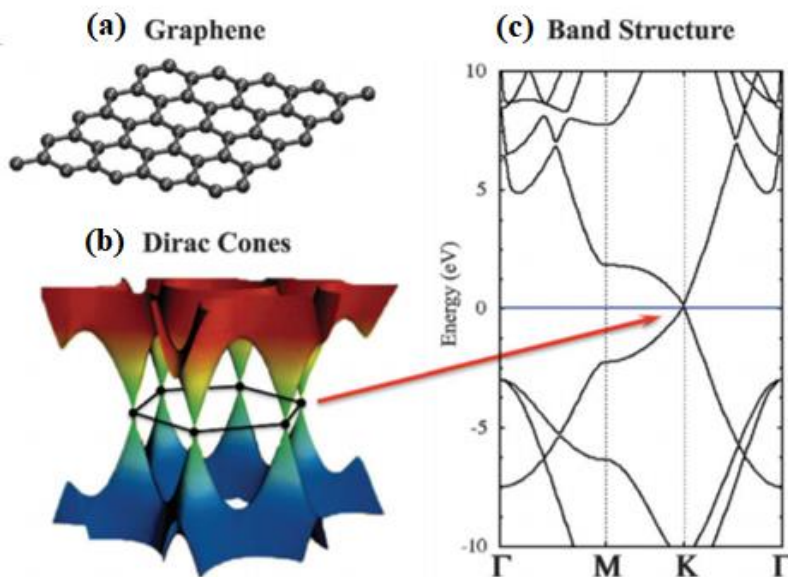
1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Grafeen sensormaterjalina

Grafeen on süsiniku allotroop, milles süsiniku aatomid paiknevad omavahel kovalentseid sidemeid moodustades ühetasandilises kärjekujulises struktuuris (joonis 1a) [6].

Iga süsinikuaatom asub 1,42 Å kaugusel oma kolmest naabrist, millega tal on σ -side. Süsinikuaatomi neljas side on π -side, mis on orienteeritud tasandi normaali suunaliselt. Kõigi süsinikuaatomite π -sidemed moodustavad hübridisatsioonil π -tsooni ja π^* -tsooni. Need tsoonid vastutavad grafeeni elektriliste omaduste eest [7].

Materjali elektrontsoonide kuju kirjeldatakse elektronide energia ja impulsi dispersioonisuhte abil (joonis 1b). Vertikaalne telg kujutab energiat ning horisontaalsed teljed on impulsid kahes dimensioonis. Joonisel toodud punkte kutsutakse Diraci punktideks. Need on kohad, kus juhtivustsoon ja valentstsoon kohtuvad Fermi tasemel (toodud sinisega joonisel 1c). Fermi nivool on olekutihedus null, kuid keelutsoon puudub seetõttu klassifitseeritakse grafeeni poolmetalliks või null-keelutsooniga pooljuhiks. Lisaks on Diraci punktides dispersiooniseos lineaarne, mis näitab, et laengukandjate efektiivne mass selles piirkonnas on null. Seega käituvad elektronid ja augud seal relativistlike osakestena põhjustades suurima teadaoleva laengukandjate liikuvuse lõplikul temperatuuril [8].



Joonis 1. Grafeeni energiatsoonide struktuur [8].

Eelpool kirjeldatud struktuuri tõttu on grafeenil väga hea elektronide liikuvus, suur eripind (pindala massiühiku kohta), hea elektrijuhtivus ning suur elastsusmoodul, mis teevad sellest sobiva materjali gaasisensorites rakendamiseks [9]. Grafeenil põhinevad sensorid on madala müra ja range kahedimensionaalsuse tõttu äärmiselt tundlikud tehes võimalikuks ka üksikute gaasimolekulide detekteerimise [10].

Puhta grafeeni elektronstruktuuri on võimalik mõjutada seda erinevate lisandaatomitega dopeerides muutes nii Fermi nivoo asukohta [11].

1.2 Pinnaprotsessid

Heterogeensed reaktsioonid on reaktsioonid, mis toimuvad kahe või enama faasi olemasolul süsteemis nende piirpinnal. Erilist huvi pakuvad tahkis-vedelik ja tahkis-gaas üleminekud, sest tahkise pinnale saab katalüütilisi aineid fikseerida. Pinnakeemia on unikaalne, sest pinnaatomid ei suuda rahuldada oma keemiliste sidemete moodustamise nõudeid nii nagu tahkise siseatomid ning on seetõttu reaktiivsemad [12]. Seega on tahkise pinnal toimuvad keemilised reaktsioonid madalama aktivatsioonienergia tõttu erinevad ülejäänud tahkisest [13].

Tavatingimustes pommitatakse gaasikeskkonnas tahket pinda konstantselt molekulidega ja see kattub kiiresti. Kattumise kiirust saab hinnata kasutades gaaside kineetilist mudelit ja Hertz-Knudseni võrrandit

$$Z = \frac{p}{\sqrt{(2\pi mk_B T)}}, \quad (1)$$

kus Z on kokkupõrgete arv ühikulise pindala ja aja kohta, p on gaasi osarõhk, m on gaasimolekuli mass ja T on absoluutne temperatuur.

Molekuli adhesioon pinnale saab toimuda läbi keemilise adsorptsiooni või füüsikalise adsorptsiooni. Keemilise adsorptsiooni käigus moodustub pinna ja adsorbeeruva aine vahele keemiline (tavaliselt kovalentne) side. Adsorbeeruv aine (näiteks hapnik) võib ka reageerida pinnaga moodustades uue ühendi. Füüsikalise adsorptsiooni puhul elektronide ülekannet ei toimu, pinna ja adsorbeeruva aine vahel mõjub Van der Waalsi jõud, mis on suure mõjuulatusega, kuid nõrk. Seega on keemilise adsorptsiooni entalpia suurem ($\geq 1\text{eV}$) füüsikalise adsorptsiooni omast ($\leq 0,3\text{ eV}$) [12].

Järgnevalt toodud mõttekäik adsorptsioonikineetika kirjeldamiseks on toodud T.Wolkensteini õpikus [14]. Adsorptsioonikiirus on adsorbeerunud molekulide pindtiheduse muutus ajas.

Arvestades, et n on adsorbeerunud molekulide pindtihedus ja ξ kinnitumiskoeffitsent saame adsorptsioonikiiruseks

$$\frac{dn}{dt} = Z \cdot \xi. \quad (2)$$

Eeldades, et adsorptsioonitsentrite arv on lõplik ning nende pindtihedus on n_M ning kinnitumiskoeffitsent on proportsionaalne vabade tsentrite arvuga saame

$$\xi = \gamma(n_M - n), \quad (3)$$

kus γ on konstant. Desorptsiooni kiirus on proportsionaalne adsorbeerunud molekulide pindtihedusega ning kiiruskonstandiga k_d

$$\frac{dn}{dt} = k_d \cdot n. \quad (4)$$

Kui korruga leiavad aset nii adsorptsioon kui desorptsioon näiteks gaasi sisse laskmisel mõõtekambrisse, siis kirjeldab olukorda võrrand

$$\frac{dn}{dt} = k_a(n_M - n) - k_d \cdot n, \quad (5)$$

kus $k_a = p \frac{\gamma}{\sqrt{(2\pi mk_B T)}}$. Selle võrrandi lahendamise annab katteteguri $\theta = \frac{n}{n_M}$ jaoks

$$\theta(t) = \theta(0) \cdot \exp(-k \cdot t) + \theta_{TK} \cdot [1 - \exp(-k \cdot t)], \quad (6)$$

kus kiiruskonstant

$$k = k_a + k_d. \quad (7)$$

Kattetegur alghetkel on $\theta(0)$ ja tasakaaluline kattetegur

$$\theta_{TK} = \frac{k_a}{k_a + k_d}. \quad (8)$$

Valitud temperatuuril pinna katvuse θ_{TK} muutumist rõhu muutumisel nimetatakse adsorptsiooni isotermiks. Võrrandi (6) puhul on tegemist Langmuir' isotermiga, mis põhineb kolmel eeldusel:

- adsorptsioon toimub ühekihiliselt: adsorbaadi molekulid ei adsorbeeru varem adsorbeerunud molekulidele
- kõik adsorptsioonitsentrid on võrdsed ja pind on ühtlane (mikroskoopilisel skaalal täielikult lame)

- molekuli võimalikkus adsorbeeruda ei sõltu ümbritsevate adsorptsioonitsentrite täituvusest [13]

Ekspérimentaalsed tulemused aga tihti erinevad sellest klassikalisest mudelist. Selle kaheks peamiseks põhjuseks on pindade mittehomogeensus (pinnad sisaldavad defekte ning seega erinevat tüüpi adsorptsioonitsentreid) ning adsorbeerunud molekulide omavaheline interakteerumine. Lisaks võib adsorbeerumise mehhanism muutuda protsessi käigus [14].

1.3 Grafeenipõhiste sensorite tööpõhimõte

Enamik grafeenipõhiseid gaasisensoreid (ka töös kasutatavad) töötavad takistusrežiimis, kus gaasi interakteerumisel sensoriga toimub muutus viimase elektritakistuses, mille põhjal analüüsitakse gaasikontsentratsiooni [9]. Grafeenil põhinevaid keemilisi takistusrežiimis töötavaid sensoreid on erinevaid ning need on levinud oma lihtsuse ja odavuse tõttu. Mõnede sensorite puhul muudab adsorptsiooniprotsess sensormaterjali käitumist, modifitseerides materjali ja elektroodi kontaktkohas Schottky potentsiaalibarjääri kõrgust. Lisaks võib grafeenihelvestel põhineva sensori korral grafeeniosakeste vahel toimuv adsorptsioon põhjustada grafeeniterade teineteisest eemaldumist, mis omakorda suurendab materjali takistust [15].

Käesolevas töös on aga kasutatud grafeenihelveste asemel ühekihilist keemilise aursadestuse meetodil (ingl *chemical vapor deposition*, CVD) kasvatatud grafeeni. Toatingimustes on grafeen p-tüüpi pooljuht. Kui adsorbeerunud gaasimolekuli kõrgeim täidetud molekulaarorbitaal on kõrgem kui grafeeni Fermi nivoo, siis gaasi molekulid käituvad elektronide doonoritena (näiteks NH_3). Elektronide lisandumisel aukjuhtiva grafeeni valentstsooni väheneb seal aukude kontsentratsioon ning seega väheneb materjali juhtivus. Vastupidisel juhul käituvad gaasimolekulid aktseptoritena (näiteks NO_2) ning toimub elektronide vähenemine grafeeni valentstsoonis ning seega juhtivuse suurenemine [15].

1.4 Temperatuuri moduleerimine

On teada, et temperatuuri modulatsiooni tehnika mõjutab gaasisensorite suutlikkust (selektiivsust, tundlikkust, triivimist, reaktsiooniaega, energia tarbimist) [4]. Esimesed, kes selle teemaga tegelesid olid 1989. aastal Sears *et al*, kes toovad oma artiklis [16] välja pooljuht sensorite näitel mitmed eelised, mis võivad kaasneda ahju küttepinge tsüklilise varjeerimisega. Esiteks annab tsükliline kuumutamine gaaside erinevate reaktsioonikiiruste tõttu erinevatel temperatuuridel igale gaasikostele unikaalse ajalise profiili. Teiseks ahju kasutamine vaid

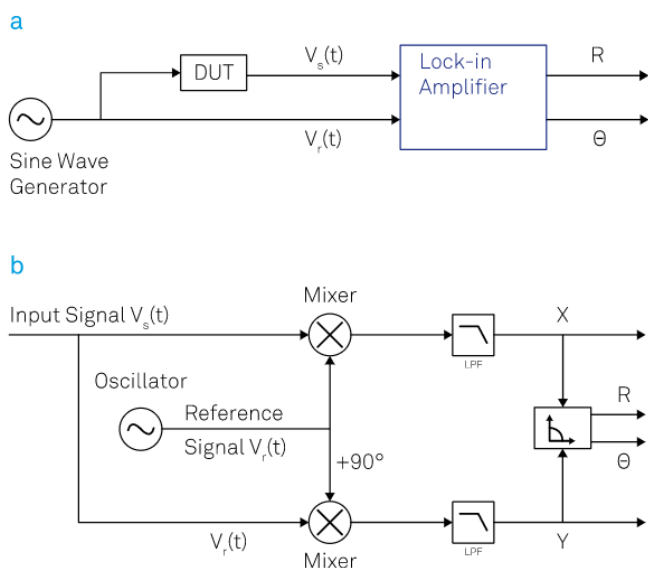
madalal temperatuuril võib põhjustada mitte täielikult oksüdeerunud saasteainete kuhjumise sensori pinnale ja tsükliline temperatuuri tõstmine aitab seda pinda puhastada. Termiline moduleerimine võib lisaks parandada ka tundlikkust, sest igal gaasil on tsükli jooksul kindel temperatuur, mis vastab maksimumile juhtivus-temperatuur profiilil [16].

Temperatuuri moduleerimiseks on kaks peamist võimalust. Üheks on impulssrežiimis mikrokuumuti temperatuuri tsükliline tõstmine lühikeste impulssidena. Sellisel juhul on enamasti modulatsioon suhtelisel aeglane ning jälgitakse signaali ajalist käiku (ei mõõdetata faasilukkvõimendiga). Selle režiimi eeliseks on madal võimsustarve, sest pinget rakendatakse lühiaegselt [4]. Teiseks variandiks, mida kasutatakse ka käesolevas töös, on mikrokuumuti pinge ja seeläbi temperatuuri harmooniline moduleerimine. Harmoonilist moduleerimist ja faasilukkvõimendiga mõõtmist on varasemates töödes rakendatud vaid sensori enda pinge moduleerimise puhul, mitte mikrokuumutile rakendatava pinge korral, seega on töös kasutatav meetod esmakordne [5].

1.5 Faasilukkvõimendi tööpõhimõte

Faasilukkvõimendit kasutatakse, et detekteerida ja mõõta väikseid vahelduvvoolu signaale, mis võivad ulatuda mõne nanovoldini. Seadme eeliseks on, et see võimaldab saada täpseid tulemusi ka siis kui mõõdetav signaal ise on kuni miljon korda väiksem müra allikatest [17]. Faasilukkvõimendid on väga mitmekülgsed, mille tõttu on nad lisaks rakendustele sensorites [18] kasutusel paljudes valdkondades näiteks impedantsimõõtmisel rakkudes [19], Raman spektroskoopias [20] ja aatomijõumikroskoopias (ingl *atomic force microscopy*, AFM) [21].

Faasilukkvõimendi kasutab talle ostsillaatori või signaaligeneraatori abil sisse antud referentssagedust ning mõõdab eksperimendist saadud sisendsignaali seda komponenti, mis asub kitsas sagedustevahemikus selle sageduse ümber, seega müra, mis esineb referentssagedusest erinevatel sagedustel ei mõjuta mõõtmistulemusi [22]. Tüüpilise faasilukk mõõtmise skeem on toodud joonisel 2a.



Joonis 2. a) Tüüpilise faasilukk mõõtmise skeem, kus testitav seade (ingl *device under test*) on kujutatud lühendiga DUT b) Kahefaasilise faasilukkvoimendi skeem [17].

Faasilukkvoimendi tööpõhimõtte demonstreerimiseks ütleme, et meil on referentsignaali, mis avaldub kujul

$$V_R(t) = V_{ref} \cdot \sin(\omega_r t + \varphi_{ref}), \quad (9)$$

kus V_{ref} on referentsignaali amplituud ja ω_r on sagedus. Lisaks võtame sisendsignaali kujul

$$V_S(t) = V_{sig} \cdot \sin(\omega_s t + \varphi_{sig}), \quad (10)$$

kus V_{sig} on signaali amplituud, ω_s on sagedus ning φ_{sig} on faasinihe. Faasilukkvoimendi saab neid kahte signaali korrutades ja keskmistades üle aja väljundsignaali, milleks on

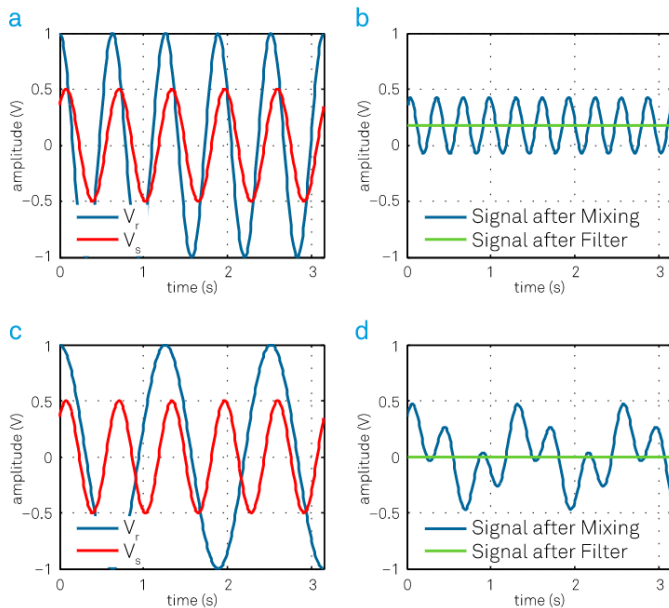
$$\begin{aligned} V_{out} &= V_{sig} V_R \cdot \sin(\omega_r t + \varphi_{ref}) \sin(\omega_s t + \varphi_{sig}) = \\ &= \frac{1}{2} V_{sig} V_R \cos([\omega_s - \omega_r]t + \varphi_{sig} - \varphi_{ref}) - \frac{1}{2} V_{sig} V_R \cos([\omega_s + \omega_r]t + \varphi_{sig} + \varphi_{ref}). \end{aligned} \quad (11)$$

Näeme, et väljund koosneb kahest vahelduvvoolu signaalist, üks neist on sagedusel $\omega_s - \omega_r$ ja teine sagedusel $\omega_s + \omega_r$ (joonis 3c). Kui saata see väljundsignaal läbi madalpääsfiltri, siis need kaks signaali eemaldataks ja alles ei jääks midagi (joonis 3d), kuid juhul kui $\omega_s = \omega_r$ (joonis 3a), siis alles jääb vahe sisaldav komponent ja filtreeritud väljund on alalissignaali (joonis 3b)

$$V_{out} = \frac{1}{2} V_{sig} V_R \cos(\varphi_{sig} - \varphi_{ref}). \quad (12)$$

Tegemist on alalissignaali, mis on proportsionaalne signaali amplituudiga. Paljudes rakendustes on vajalik vaid signaali amplituudi leidmine referentsagedustel, sellise ühefaasilise faasilukkvõimendi juhul pannakse faasivahe referentsignaali faasi muutes manuaalselt nulliks. Eelnev mõttekäik on toodud allikas [17].

Digitaalses faasilukkvõimendis viiakse kogu see korrutamise ja filtreerimisprotsess läbi matemaatiliselt kasutades digitaalset signaalitöötlust [23].



Joonis 3.a) Sama sagedusega referentsignaali (punane) ja sisendsignaali (sinine) b) eelnevate signaalide korrutis (sinine) ja korrutis peale filtreerimist (roheline) c) Erinevate sagedusega referentsignaali (punane) ja sisendsignaali (sinine) d) eelnevate signaalide korrutis (sinine) ja korrutis peale filtreerimist (roheline) [17].

Keerulisema kahefaasilise faasilukkvõimendi puhul tehakse sisendsignaali kaheks ning korrutatakse eraldi referentsignaali ja selle koopiaga, millel on 90-kraadine faasinihe (joonis 2b)). Tulemused saadetakse läbi erinevate madalpääsfiltriite ning saadakse kaks väljundsignaali X, mis on proportsionaalne koosinusega ja Y, mis on proportsionaalne siinusega faasivahest. Need kaks suurust esitavad signaali kui vektorit võimendi referentsignaali suhtes. Arvutades signaalivektori amplituudi kaob faasisõltuvus signaali ja referentsignaali vahel

$$A = \sqrt{X^2 + Y^2}. \quad (13)$$

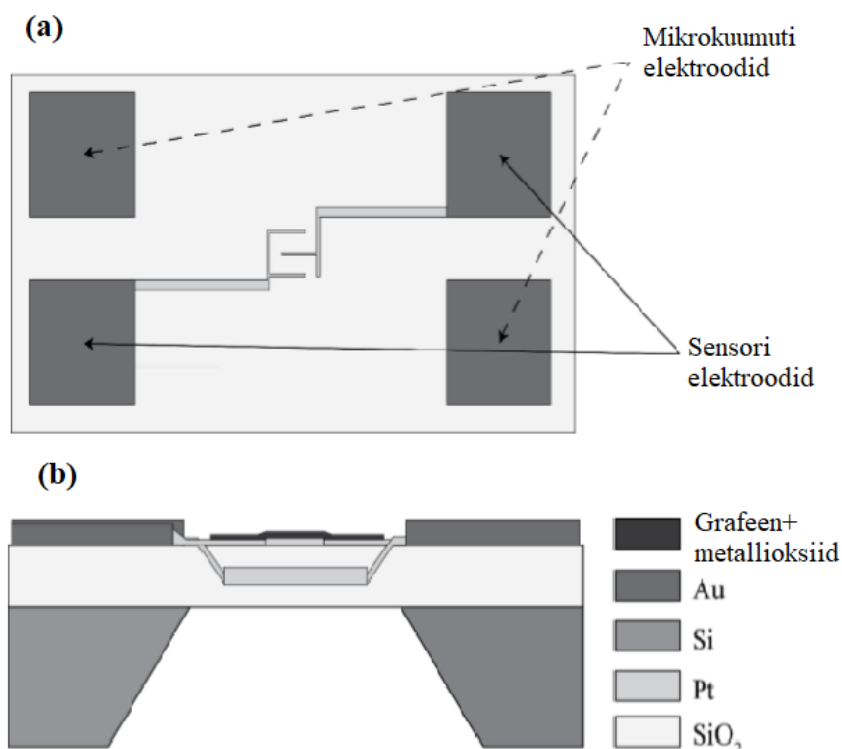
Faasivahe signaali ja referentsignaali vahel saab arvutada valemiga

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Y}{X}\right). \quad (14)$$

3. Eksperimentaalne osa

3.1 Sensorite valmistamine ja ehitus

Töös mõõdetud sensorite valmistamisel kasutati firma Robert Bosch GmbH sensoraluseid, mille põhimõtteline skeem on toodud joonisel 4. Kasutati ühekihilist grafeeni, mis oli kasvatatud keemilise aursadestuse meetodil (ingl *chemical vapor deposition*, CVD) vaskalusele. Grafeenikiht oli viidud üle ränialusele kasutades tugimaterjalina polümetüülmetakrülaati (PMMA). Järgnevalt oli grafeenile tundlikkuse suurendamiseks sadestatud üliõhuke metallioksiidi kiht kasutades impulsslasersadestust (ingl *pulsed laser deposition*, PLD). Töös uuriti sensorite gaasikosteid kahe erineva metallioksiidiga funktsionaliseeritud grafeeni korral: In_2O_3 ja ZrO_2 . Mõlemad oksiidid sadestati 0,05 mbar hapniku keskkonnas. Indiumoksiidi puhul oli laserimpulsside arv 160 ja tsirkooniumoksiidi puhul 200 impulssi. Kuna grafeenikiht kattis kõik ränivahvlil paiknevad sensorid, siis kasutati sensorite üksteisest eemaldamiseks laserlõikust. Samuti kasutati laserlõikust igal sensoril, et galvaaniliselt lahti ühendada sensori ning sensori ahju elektroodid. Sensorite valmistamise protsessi on täpsemalt kirjeldatud Kodu et al. artiklis [24].



Joonis 4. a) Sensorplaadi pealtvaade b) sensorplaadi külglõige (mõõtmed erinevad tegelikust) [25].

Kui sensori mikrokuumutile rakendada harmoonilist pinget $U_H = U_0 \cos(2\pi ft)$ sagedusega f , siis võimsus P moduleerub järgnevalt:

$$P = \frac{U_H^2}{R_H} = \frac{U_0^2}{R_H} \cos^2(2\pi ft) = \frac{U_0^2}{2R_H} [1 + \cos(4\pi ft)], \quad (15)$$

kus U_0 on pinge amplituud ning R_H on mikrokuumuti takistus. Temperatuuri ajalist sõltuvust $T(t)$ kirjeldab hästi funktsioon

$$T(t) = T_{av} + \Delta T \cdot \cos(4\pi ft), \quad (16)$$

kus T_{av} on keskmine temperatuur, ΔT on temperatuuri moduleerumise amplituud.

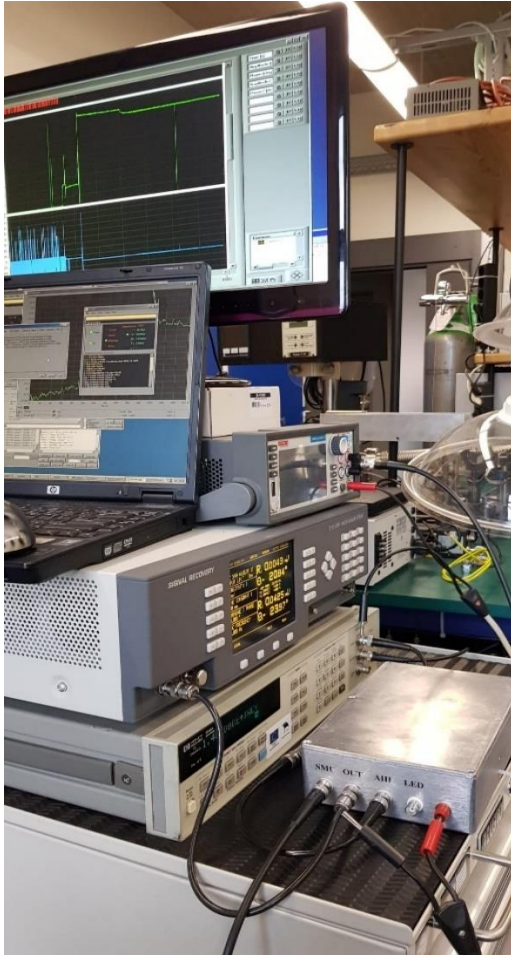
Töös kasutatavad keskmised temperatuurid T_{av} on leitud lähtudes sensoraluste tootja Bosch GmbH antud parameetritest. Tulemused on toodud järgnevas tabelis 1.

Tabel 1. Keskmise temperatuuri ja temperatuuri amplituudi sõltuvus moduleerimise pingest ja sagedusest.

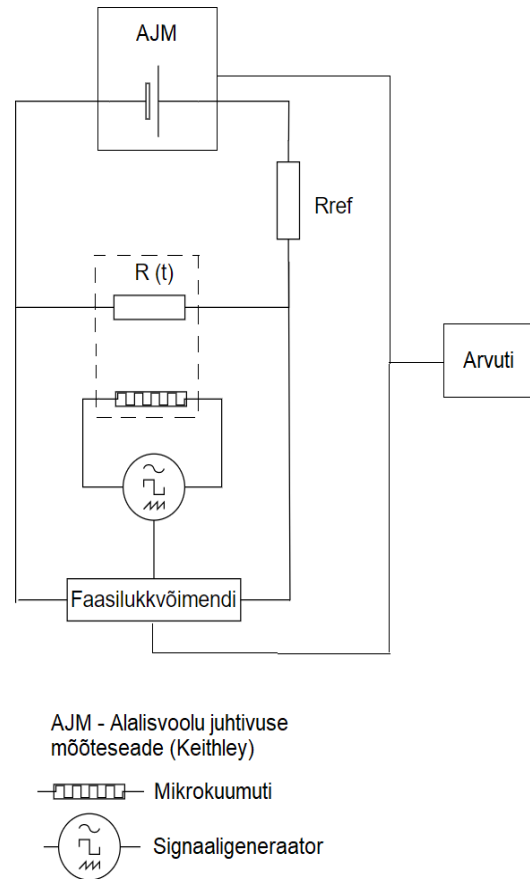
Toitepinge U_0 Modulatsiooni sagedus f	1,1 V 20 Hz	1,4 V 20 Hz	1,4 V 10 Hz	1,4 V 40 Hz	1,8 V 20 Hz
Keskmine temperatuur T_{av} (°C)	110	156	155	156	224
Amplituud ΔT (°C)	35,0	52,7	98,1	26,9	79,0

3.2 Katseseade ja meetod

Katsesüsteem on toodud joonisel 5. Sensor asetati $\sim 7 \text{ cm}^3$ suurusesse mõõtekambrisse, mis omakorda asetati metallist mõõtakarpi. Sensori mikrokuumuti pinge harmooniliseks moduleerimiseks ühendati sensori kuumuti elektroodid signaaligeneraatoriga (Hewlett Packard, mudel 3245A). Lisaks ühendati signaaligeneraator ka faasilukkvõimendiga (Signal Recovery, mudel 7280 DSP). Sensori elektroodidele rakendati $U = 1 \text{ V}$ suurune alalispinge. Sensori väljundsignaali mõõdeti kahel viisil: faasilukkvõimendiga teisel harmoonikul (sagedusel $2f$) ning alalisvoolu juhtivuse mõõteseadega (Keithley sourcemeter, mudel 2450), mis integreeris signaali 0,1 s jooksul.



Joonis 5. Katseseade.



Joonis 6. Mõõteskeem.

Mõõteskeemilt (joonis 6) jäeldub, et sensorit läbiva voolu tugevuse $i(t)$ ja sellel oleva pinge $u(t)$ hetkväärtused avalduvad kujul:

$$i(t) = \frac{U}{R_{ref} + R(t)} = \frac{U \cdot G(t)}{1 + R_{ref}G(t)}, \quad (17)$$

$$u(t) = \frac{U \cdot R(t)}{R_{ref} + R(t)} = \frac{U}{1 + R_{ref}G(t)}, \quad (18)$$

kus U on pingejagurile rakendatud alalispinge, $R(t)$ on sensori takistus ja $G(t)=1/R(t)$ juhtivus. Alalisvoolu juhtivuse mõõteseade oli seadistatud nii, et voolu integreeriti üle ühe perioodi $\tau=1/2f$ (või selle kordse):

$$I = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} i(t) dt. \quad (19)$$

Katses mõõdetud faasilukkvõimendi amplituudi signaali kaks komponenti avalduvad aga järgnevalt:

$$u_x = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} u(t) \cos(4\pi ft) dt, \quad (20)$$

$$u_y = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} u(t) \sin(4\pi ft) dt. \quad (21)$$

Gaasi sisse ja välja laskmist mõõtekambrist reguleeriti massivookontrolleriga (Brooks, mudel SLA5820). Katsetes kasutatav gaas oli lämmastikdioksiid (NO_2), mida segati vähesel määral sünteetilisse õhku kolmes erinevas kontsentratsioonis: 40 ppb, 100 ppb ja 300 ppb (ppb – *parts per billion* ehk miljardik osa ruumala kohta). Kuumuti pinge moduleerimise sagedusteks f võeti 10 Hz, 20 Hz ja 40 Hz seega mikrokuumuti temperatuur moduleerus sagedustega 20 Hz, 40 Hz ja 80 Hz. Kuumuti pinge moduleerimise amplituudideks võeti: 1,1 V, 1,4 V ja 1,8 V.

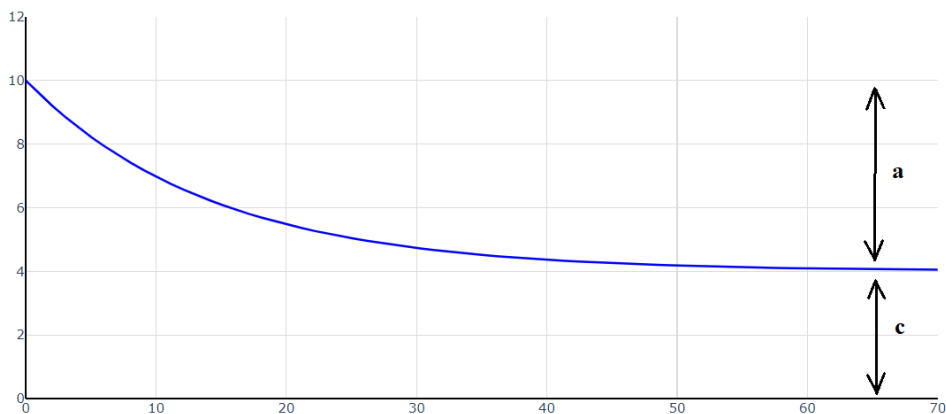
Katsed viidi läbi kuivas sünteetilis õhus toatemperatuuril ja -rõhul. Enne igat katset oodati esmalt, et signaal stabiliseeruks ja triiv oleks minimaalne. Igas tehtud katses lasti gaasi sisse 10 minuti jooksul ning seejärel puhast sünteetilist õhku 10 minuti jooksul. Mõlema sensoriga tehti kokku kaheksa katset. Esmalt mõõdeti kontsentratsiooniderida 20 Hz ja 1,4 V moduleerimispinge puhul. Edasised katsed tehti kõik 300 ppb gaasikontsentratsiooni juures. Kolm mõõtmist tehti konstantse moduleerimispinge 1,4 V korral varieerides sagedust järjekorras: 10 Hz, 40 Hz ja 20 Hz. Seejärel mõõdeti konstantsel sagedusel 20 Hz muutes pinget järjekorras: 1,8 V ja 1,1 V.

Andmetöötlus viidi läbi Jupyter Notebook keskkonnas kasutades Pythoni teeki Plotly, Numpy ja Scipy. Igal katsel eraldati gaasi sisse laskmise ja gaasi eemaldamise osa ning lähendati neid eraldi kasutades vähimruutude meetodit ning Levenberg-Marquardt'i algoritmi. Lähendamisel kasutati moodulist `scipy.optimize` meetodit `curve_fit`, mille jaoks tuli esmalt defineerida lähendusfunktsioon ning, mis tagastab varieeritavate parameetrite optimaalsed väärtused ning statistilised veahinnangud [26]. Nii alalisvoolu juhtivuse kui faasilukkvõimendi andmeid lähendati vastavalt vajadusele ühest või kahest eksponendist koosneva funktsiooniga (tabel 2).

Tabel 2. Kasutatud lähendusfunktsioonid.

	Ühe eksponendiga lähendusfunktsioon	Kahe eksponendiga lähendusfunktsioon
Tõusev	$a \cdot (1 - e^{-kt}) + c$	$a_1 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) + a_2 \cdot (1 - e^{-k_2 t}) + c$
Langev	$a \cdot e^{-kt} + c$	$a_1 \cdot e^{-k_1 t} + a_2 \cdot e^{-k_2 t} + c$

Uuriti alalisvoolu juhtivuse ja faasilukkvõimendi amplituudi signaalide erinevusi mõlema sensormaterjali korral, kusjuures eraldi uuriti: temperatuuri-, sagedus- ja kontsentratsioonisõltuvusi. Erinevatel modulatsioonipingetel tehtud katsete andmetest leiti nii adsorptsiooni ja desorptsiooni aktivatsiooniennergiaid. Lisaks võrreldi erinevalt funktsionaliseeritud grafeenisensorite tulemusi omavahel. Analüüsiti ka signaali suhtelise muutuse sõltuvust kontsentratsioonist ning modulatsiooni sagedusest. Signaali suhteliseks muutuseks võeti signaali muutuse ja baasnivoo suhe ehk lähendusfunktsioonides kasutatud tähistes ühe eksponendi korral $\frac{a}{c}$ (joonis 7) ja kahe eksponendi juhul $\frac{a_1+a_2}{c}$.

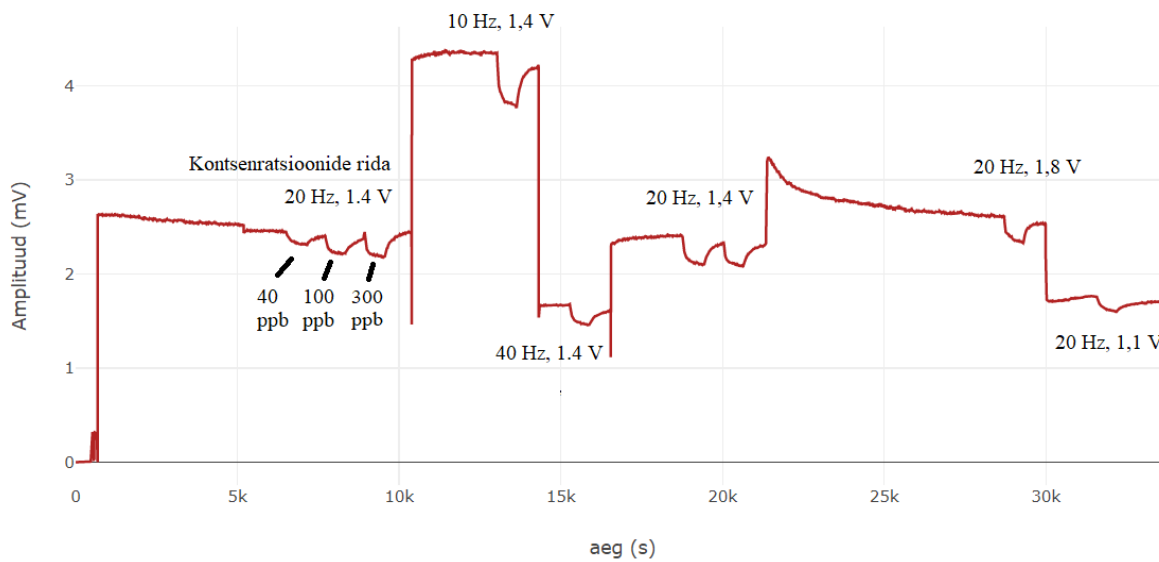


Joonis 7. Suhtelise muutuse illustratsioon.

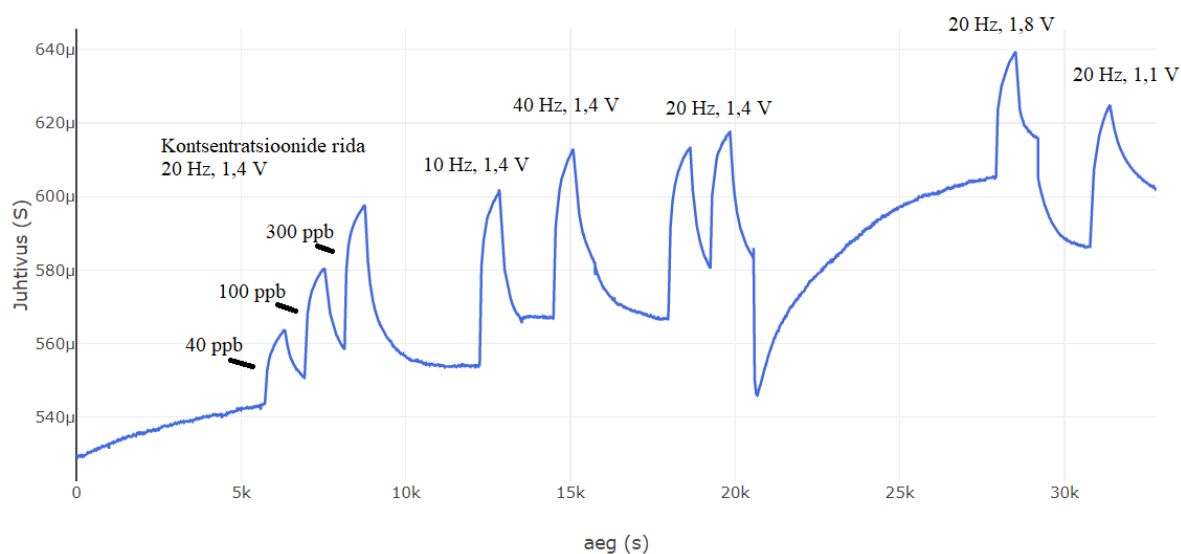
4. Tulemused

4.1 Tüüpilised signaalid

Joonistel 8 ja 9 on toodud tüüpilise mõõtmispäeva jooksul faasilukkvõimendi amplituudi ja alalisvoolu juhtivuse signaali muutused grafeen/ZrO₂ sensori puhul, et anda ülevaade mõõtmiste järjekorrast ning algandmetest, millest töötlemist alustati.

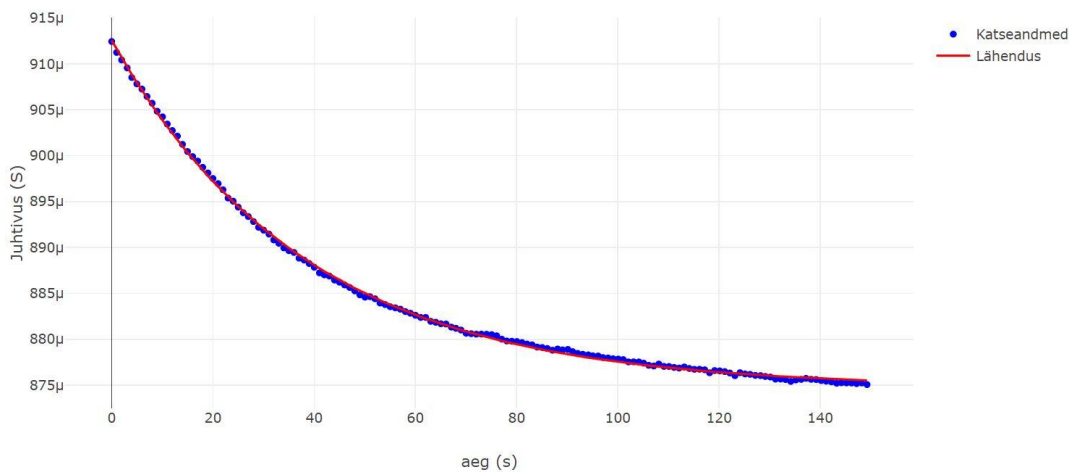


Joonis 8. Grafeen/ZrO₂ sensori faasilukkvõimendi amplituudi muutumine mõõtmispäeva jooksul.

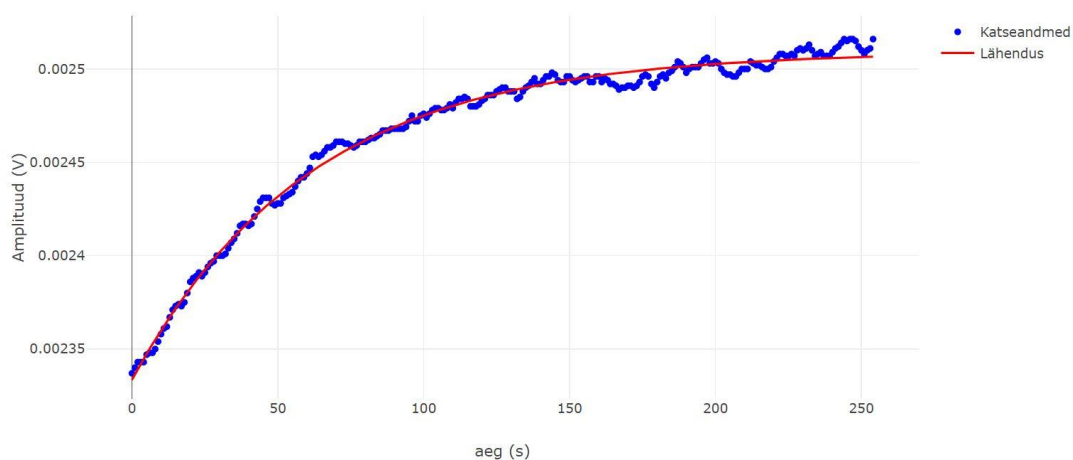


Joonis 9. Grafeen/ZrO₂ sensori alalisvoolu juhtivuse koste muutumine mõõtmispäeva jooksul.

Järgnevatel joonistel 10-13 on toodud näiteid signaalide tüüpilisest lähendamisest nii ühe kui kahe eksponendiga. Grafeen/ZrO₂ sensori puhul on gaasi sisse laskmine lähendatud kahe ja gaasi eemaldamine katsekambrist ühe eksponendiga. Grafeen/In₂O₃ sensori puhul on gaasi eemaldamine lähendatud ka ühe eksponendiga, kuid samuti osad sisse laskmised. Kahe eksponentfunktsiooni olemasolu viitab kahe erineva aktivatsioonienergiaga adsorptsioonitsentri olemasolule, mis mõlemad mõjutavad teineteisest sõltumatult juhtivust. Sellisel juhul peaksid kaks eksponenti avalduma ka desorptsiooni korral, kuid katseandmetes ei avaldunud. Põhjuseks võib olla ühe tsentri niivõrd aeglane desorptsiooniprotsess, et seda mõõtmistes näha ei ole. Teiseks põhjenduseks kahe eksponendi olemasolule gaasi sisse laskmisel katsekambris võib olla õhuhapnik, millega katses kasutatav gaas adsorbeerumisel konkureerima peab. Põhjuse täpsemaks välja selgitamiseks oleks siiski vaja teha lisakatseid, kus varieerida näiteks hapniku kontsentratsiooni.

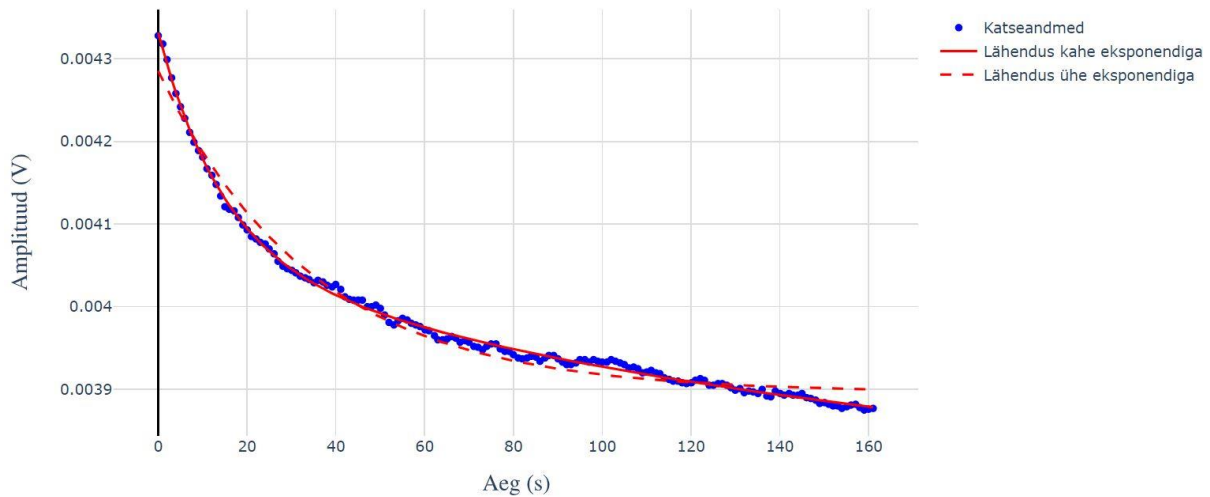


Joonis 10. Ühe eksponendiga langeva lähenduse näide: grafeen/In₂O₃ sensori alalisvoolu juhtivuse muutumine ajas gaasi eemaldamisel (20 Hz, 1,8 V, 300 ppb).

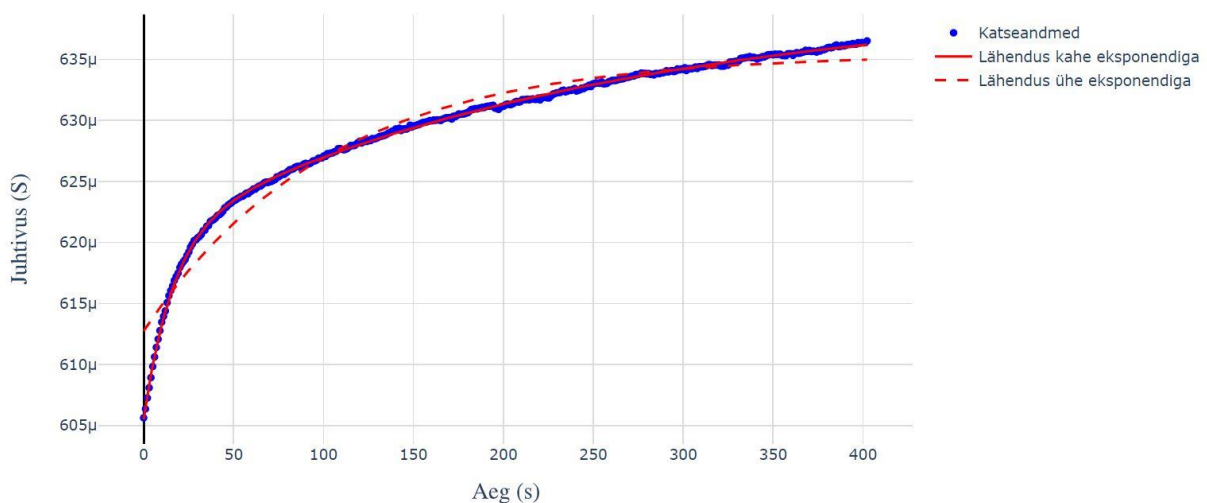


Joonis 11. Ühe eksponendiga tõusva lähenduse näide: grafeen/ZrO₂ sensori faasilukkvõimendi amplituudi muutumine ajas gaasi eemaldamisel (20 Hz, 1,8 V, 300 ppb).

Järgnevatel joonistel 12 ja 13 on lisaks kahe eksponendiga lähendamisele (punane pidevjoon) toodud punase punktiirjoonega ka ühe eksponendiga variant ning on näha, et see hästi ei lähendu seega tegu on keerulisema protsessiga.



Joonis 12. Kahe eksponendiga langeva lähenduse näide: grafeen/ ZrO_2 sensori faasilukkvõimendi amplituudi muutumine ajas gaasi sisse laskmisel (10 Hz, 1,4 V, 300 ppb).



Joonis 13. Kahe eksponendiga tõusva lähenduse näide: grafeen/ ZrO_2 sensori alalisvoolu juhtivus muutumine ajas gaasi sisse laskmisel (20 Hz, 1,8 V, 300 ppb).

Suurim erinevus kahe sensori signaali vahel oli see, et alalisvoolu juhtivuse signaalid muutusid samas suunas (kasvasid NO_2 lisandumisel), mis on kooskõlas materjalide p-tüüpi juhtivusega. Faasilukkvõimendi amplituudi signaalid aga muutusid materjalidel erinevates suundades: NO_2 lisandumisel signaal suurenes grafeen/ In_2O_3 sensori korral kuid vähenes grafeen/ ZrO_2 sensori korral.

4.2 Signaalide temperatuurisõltuvused ja aktivatsioonienergiate leidmine

Tabelis 3 on toodud grafeen/In₂O₃ sensori katsetulemuste lähendamise tulemused erinevate modulatsioonipingete ehk modulatsioonitemperatuuride korral. Tabelist on näha, et kõikidel juhtudel suurenevad kiiruskonstantide väärtused pinge suurenedes. Lisaks saab välja tuua, et desorptsiooni kiirused on mõlema mõõtemetodi puhul ligikaudu samad, kuid faasilukkvõimendiga mõõdetud signaalide puhul on adsorptsiooni kiiruskonstandid ligi 2 korda suuremad.

Tabel 3. Grafeen/In₂O₃ sensori kiiruskonstandid erinevatel moduleerimispingetel.

Moduleerimispinged	k_a väärtus (kiire) $\left(\frac{1}{s}\right)$		k_d väärtus $\left(\frac{1}{s}\right)$	
	faasilukk	alalisvool	faasilukk	alalisvool
1,1 V	0,0642	0,0358	0,0031	0,0026
1,4 V	0,0739	0,0566	0,0064	0,0061
1,8 V	0,2595	0,1003	0,0303	0,0261

Tabelist 4 ilmneb, et grafeen/ZrO₂ sensori puhul samuti suurenevad mõlema mõõtemetodi puhul k_d ja k_a väärtused pinge suurenedes ühe erandiga 1,8 V juures. Samuti on näha, et nii adsorptsiooni kui desorptsiooni kiiruskonstantide väärtused on faasilukkvõimendi signaali korral mõnevõrra suuremad. Nende andmete põhjal leiti adsorptsiooni ning desorptsiooni aktivatsioonienergiad.

Tabel 4. Grafeen/ZrO₂ sensori kiiruskonstandid erinevatel moduleerimispingetel.

Moduleerimispinged	k_a väärtus (kiire) $\left(\frac{1}{s}\right)$		k_d väärtus $\left(\frac{1}{s}\right)$	
	faasilukk	alalisvool	faasilukk	alalisvool
1,1 V	0,0378	0,0138	0,0042	0,0030
1,4 V	0,0434	0,0559	0,0057	0,0048
1,8 V	0,0655	0,0438	0,0164	0,0123

Kineetilise teooria kohaselt avaldub desorptsioonil kiiruskonstant k_d :

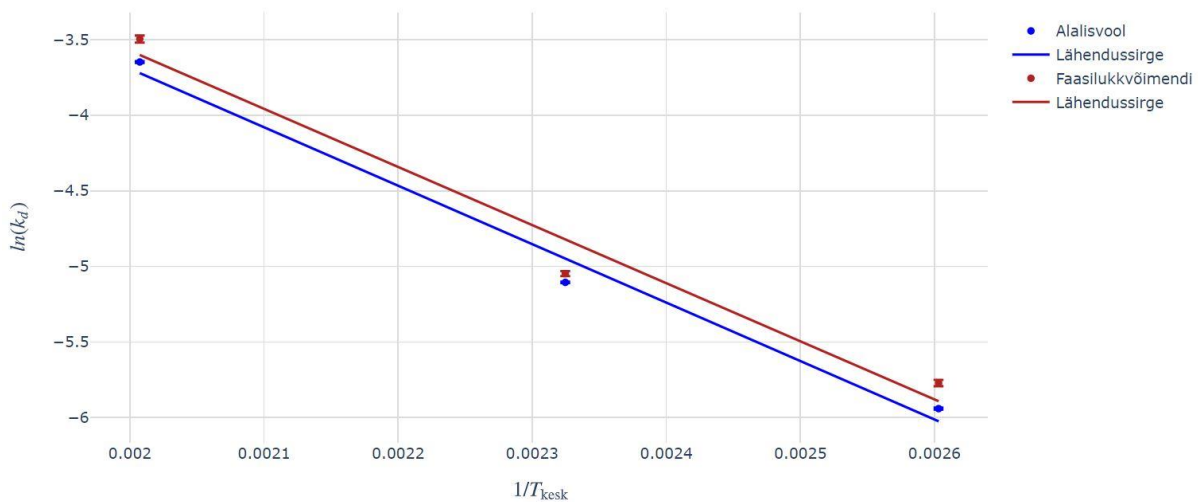
$$k_d = k_{d0} \cdot e^{-\frac{E_d}{k_b T}}, \quad (22)$$

kus E_d on desorptsiooni aktivatsioonenergia, k_b Boltzmanni konstant. T on modulaatsiooni keskmine temperatuur. Potenseerides valemite (22) saame:

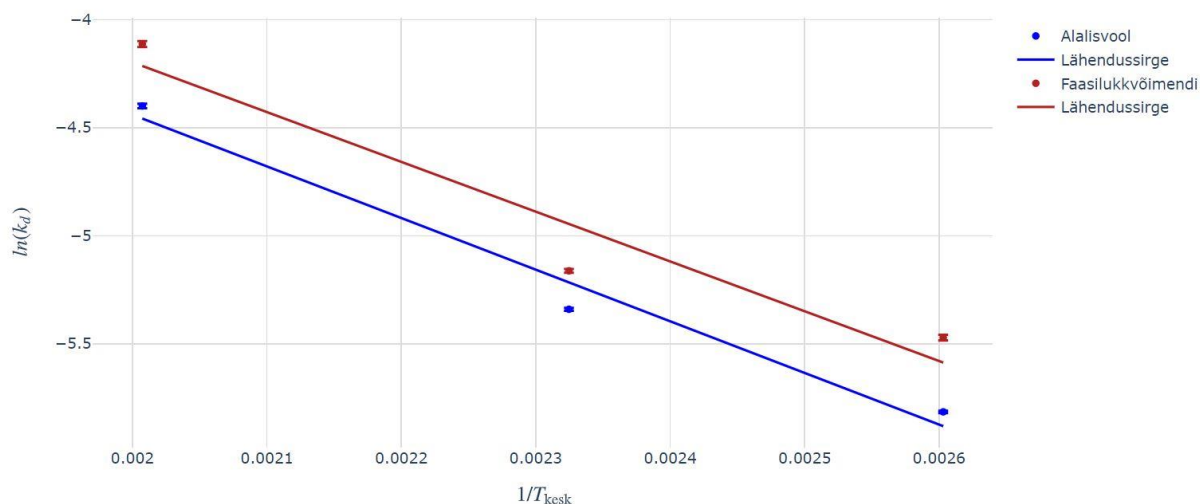
$$\ln(k_d) = \ln(k_{d0}) - \frac{E_d}{k_b T}. \quad (23)$$

Seega desorptsiooni aktivatsioonenergia leidmiseks tehti graafik, mille x-teljel on keskmine temperatuuri pöördväärtus ning y-teljel naturaallõgaritm desorptsiooni kiiruskonstandist (joonised 14 ja 15). Selle graafiku tõus on võrdne väärtusega $-\frac{E_d}{k_b}$, kust E_d on lihtsasti leitav.

Gaasi sisse laskmisel mõõtekambris kulgevad adsorptsioon ja desorptsioon üheaegselt seega tuleb vastavalt eelpool toodud valemile (7) adsorptsiooni kiiruskonstandi k_a leidmiseks gaasi sisse laskmisel leitud k väärtusest maha lahutada k_d väärtus. Kahe eksponendiga lähenduse korral tehti eeldus, et adsorptsiooni kiiremale osale vastab desorptsiooni kiirem osa seega kiirema eksponendi k väärtusest lahutati desorptsiooni kiiruskonstandi k_d väärtus. Järgnevatelt joonistelt on näha ka seda, et faasilukkvõimendiga (edaspidi joonistel punane) mõõdetud kiiruskonstandid on desorptsioonil konstantselt suuremad.



Joonis 14. Desorptsiooni aktivatsioonenergia leidmine grafeen/ In_2O_3 sensorile.



Joonis 15. Desorptsiooni aktivatsioonienergiate leidmine grafeen/ZrO₂ sensorile.

Sellisel meetodil leitud aktivatsioonienergiad on toodud tabelis 5. Andmetest on näha, et alalisvoolu juhtivuse signalist ning faasilukkvõimendi amplituudi signalist leitud aktivatsioonienergiad on praktiliselt võrdsed ehk mõlema meetodiga mõõdetakse sama desorptsiooniprotsessi. Tulemusi võrreldes on aga näha, et kuigi desorptsiooni aktivatsioonienergia tuleb mõlema mõõtemetodi korral ligikaudu sama siis adsorptsiooni oma mitte. Selle asjaolu selgitamiseks oleks vaja signaale täpsemalt mudeldada. Tõenäoliselt on punktis 1.2 toodud Langmuire' mudel (mis ennustab eksponentset ajalist käiku katteteguri kiiruskonstantide jaoks) liiga lihtne. Lisaks ei mõõdetata otseselt kattetegurit vaid valemitega (19-21) kirjeldatud signaale, mis on selgelt erinevad alalisvoolu ja faasilukk võimendi korral, kuid mille edasiarendamiseks on vaja teada seost sensori juhtivuse ja adsorbeerunud gaasi katteteguri vahel.

Tabel 5. Aktivatsioonienergiad (eV).

		Faasilukkvõimendi	Alalisvool
Grafeen + In₂O₃	<i>E_a</i>	0,205	0,149
	<i>E_d</i>	0,331	0,333
Grafeen + ZrO₂	<i>E_a</i>	0,080	0,162
	<i>E_d</i>	0,198	0,206

4.3 Signaalide kontsentratsioonisõltuvused

Lähendustel kasutati sama meetodikat, mis eelnevalt kirjeldatud, kusjuures kõikides eksperimentides olid modulatsioonitingimused samad, varieeriti vaid gaasi kontsentratsiooni. Grafeen/ In_2O_3 sensori puhul on nii gaasi sisse laskmise staadium kui eemaldamise staadium lähendatud ühe eksponendiga, kuid grafeen/ ZrO_2 sensori puhul on sisse laskmine katsekambrisse lähendatud kahe eksponendiga ning gaasi eemaldamine ühega. Tulemused on toodud vastavalt tabelites 6 ja 7.

Tabel 6. Grafeen/ In_2O_3 sensori kiiruskonstandid erinevatel gaasi kontsentratsioonidel (20 Hz, 1,4 V).

Kontsentratsioonid	k_a väärtus $\left(\frac{1}{s}\right)$		k_d väärtus $\left(\frac{1}{s}\right)$	
	faasilukk	alalisvool	faasilukk	alalisvool
40 ppb	0,0318	0,0159	0,00846	0,0105
100 ppb	0,0485	0,0245	0,00780	0,0084
300 ppb	0,0730	0,0392	0,00966	0,0080

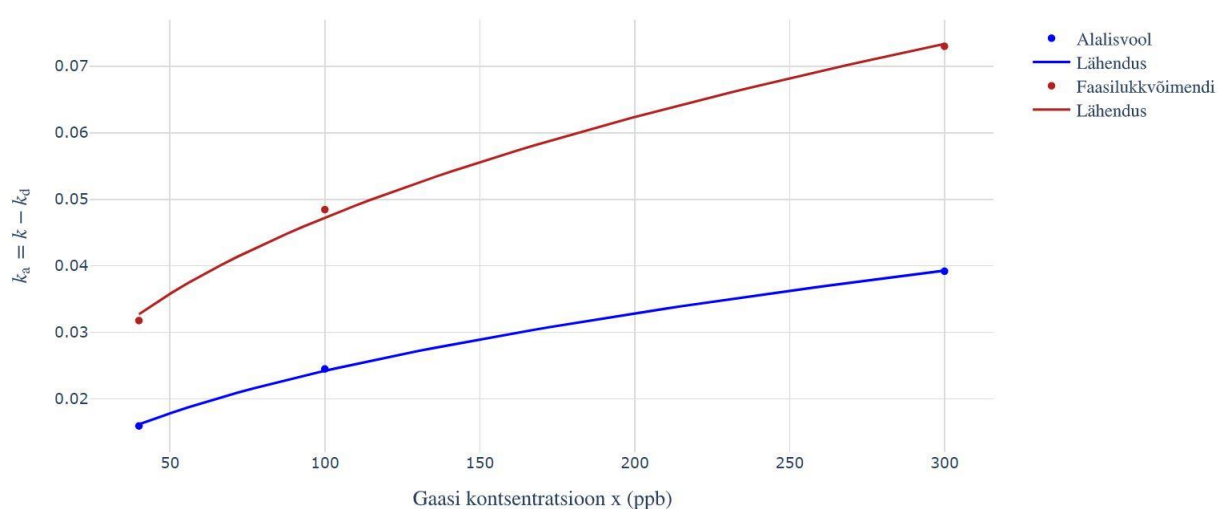
Tabel 7. Grafeen/ ZrO_2 sensori kiiruskonstandid erinevatel gaasi kontsentratsioonidel (20 Hz, 1,4 V).

Kontsentratsioonid	k_a väärtus (kiire) $\left(\frac{1}{s}\right)$		k_d väärtus $\left(\frac{1}{s}\right)$	
	faasilukk	alalisvool	faasilukk	alalisvool
40 ppb	0,0119	0,0185	0,0033	0,0046
100 ppb	0,0458	0,0310	0,0028	0,0044
300 ppb	0,1247	0,0463	0,0048	0,0059

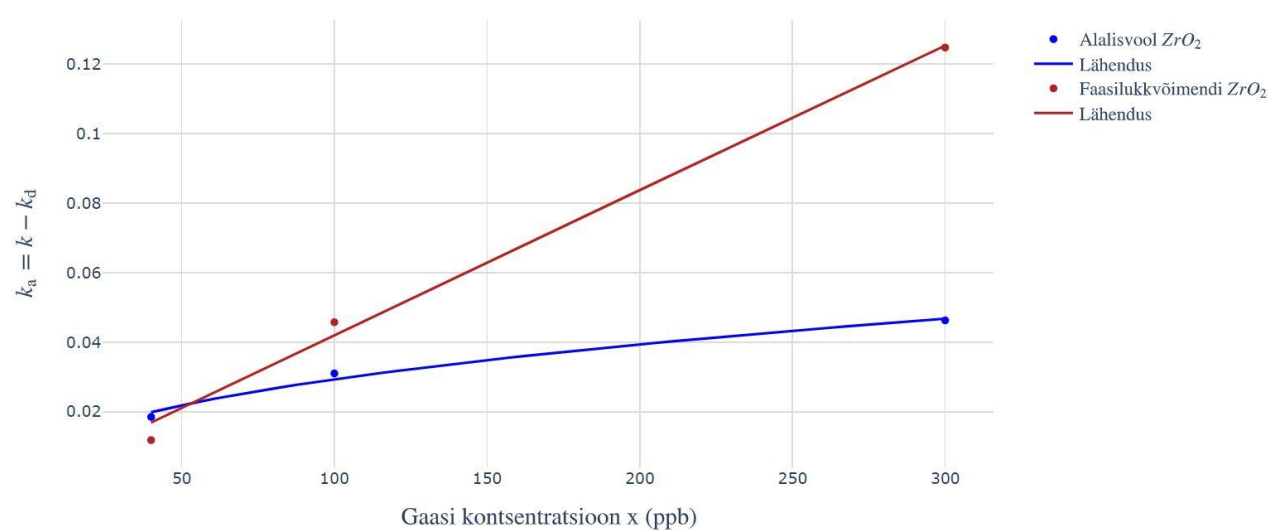
Tulemustest selgus, et mõlema sensori ning mõõtemetodi puhul ei sõltu k_d väärtused süstemaatiliselt ega olulisel määral gaasi kontsentratsioonist ja seega anti hinnang nende keskväärtustele. Grafeen/ In_2O_3 sensori puhul leiti, et alalisvoolu juhtivuse signaali korral $k_d(\text{kesk}) = 0.00894 \pm 0.0012 \left(\frac{1}{s}\right)$ ja faasilukkvoimendi amplituudi signaali puhul $k_d(\text{kesk}) = 0.00864 \pm 0.0008 \left(\frac{1}{s}\right)$. Grafeen/ ZrO_2 sisaldava sensori alalisvoolu juhtivuse signaali korral

saadi väärtuseks $k_d(kesk) = 0.00498 \pm 0.0008 \left(\frac{1}{s}\right)$ ja faasilukkvõimendi amplituudi signaali puhul $k_d(kesk) = 0.00363 \pm 0.001 \left(\frac{1}{s}\right)$. On näha, et mõlema sensori puhul erinevate mõõtemetodite tulemused ühtivad määramatuse piires, seega võib öelda, et desorptsiooni kiiruskonstant ei sõltu mõõtemetodist.

Tabelitest 6 ja 7 on näha, et k_a väärtus suureneb kontsentratsiooni suurenedes. Selle sõltuvuse lähemaks uurimiseks koostati joonised, kus x-teljel on kontsentratsioon ning y-teljel k_a väärtused (joonised 16 ja 17). Grafeen/ In_2O_3 sensori puhul näha, et sõltuvus on sublineaarne ning seda lähendati funktsiooniga $A \cdot x^n$, kusjuures keskmiseks n väärtuseks saadi 0,42.



Joonis 16. Grafeen/ In_2O_3 sensori adsorptsiooni kiiruskonstandi sõltuvus gaasi kontsentratsioonist.



Joonis 17. Grafeen/ ZrO_2 sensori adsorptsiooni kiiruskonstandi sõltuvus gaasi kontsentratsioonist.

Selline tulemus näitab, et pinna katteteguri muudu ning juhtivuse suhtelise muudu vaheline seos pole ilmselt lineaarne vaid pigem astmefunktsioon. Seda tuleks arvestada signaale kirjeldava mudeli püstitamisel. Samas grafeen/ZrO₂ sensori andmete puhul (joonis 17) on näha, et alalisvoolu signaal on sublineaarne (n = 0,42), kuid faasilukkvõimendi signaali puhul on seos peaaegu lineaarne. Lisaks selgus, et faasilukkvõimendi amplituudi signaalist leitud adsorptsiooni kiiruskonstantide väärtused on umbes 2 korda suuremad alalisvoolu juhtivuse signaali omadest (ühe erandiga – grafeen/ZrO₂ puhul 40 ppb juures, mil faasilukkvõimendiga mõõdetud ka on anomaalselt väike).

Lisaks kiiruskonstantidele uuriti ka signaali muutuse amplituudi sõltuvust kontsentratsioonist (tabelid 8 ja 9). Leiti, et faasilukkvõimendi signaali suhtelised muutused on grafeen/In₂O₃ sensori puhul vahemikus 3,2-5,1 korda ning grafeen/ZrO₂ puhul 1,4-1,9 korda suuremad alalisvoolu juhtivuse signaali suhtelistest muutustest.

Tabel 8. Grafeen/In₂O₃ sensori signaali suhtelised muutused erinevatel gaasi kontsentratsioonidel.

Kontsentratsioonid	Signaali suhteline muutus gaasi sisse laskmisel		Signaali suhteline muutus gaasi eemaldamisel	
	faasilukk	alalisvool	faasilukk	alalisvool
40 ppb	0,2164	0,0426	0,1823	0,0377
100 ppb	0,2327	0,0616	0,2421	0,0640
300 ppb	0,2866	0,0703	0,2680	0,0837

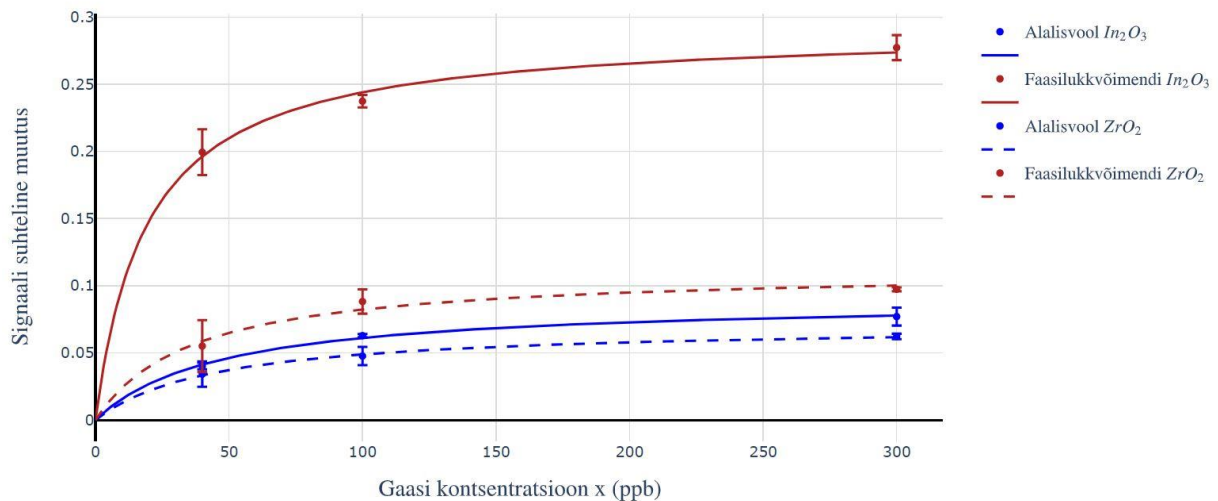
Tabel 9. Grafeen/ZrO₂ sensori signaali suhtelised muutused erinevatel gaasi kontsentratsioonidel.

Kontsentratsioonid	Signaali suhteline muutus gaasi sisse laskmisel		Signaali suhteline muutus gaasi eemaldamisel	
	faasilukk	alalisvool	faasilukk	alalisvool
40 ppb	0,0744	0,0436	0,0357	0,0247
100 ppb	0,0973	0,0544	0,0792	0,0408
300 ppb	0,0959	0,0642	0,0988	0,0602

Lisaks on tabelitust näha ka seda, et samadel kontsentratsioonidel on grafeen/ In_2O_3 sensori puhul faasilukkvõimendi signaali suhtelised muutused 2,4 – 5,1 korda suuremad võrreldes teise sensoriga, mis näitab In_2O_3 funktsionaliseeritud sensori suuremat tundlikkust. Kõigil juhtudel suureneb signaali suhteline muutus kontsentratsiooni kasvades. Gaasi eemaldamisel on signaali suhteliste muutuste väärtused grafeen/ ZrO_2 sensori korral üldiselt väiksemad kui gaasi sisse laskmisel, mis võib viidata protsessi osalisele pöördumatusele. Grafeen/ In_2O_3 sensori puhul nii kontreetset seost ei avaldu. Lisaks võeti gaasi sisse laskmisel ja eemaldamisel saadud suhteliste signaali muutuste väärtustest keskmine ning kuvati graafikul selle sõltuvust kontsentratsioonist (joonis 18) proovides lähendada seda Langmuir' isotermiga funktsiooniga:

$$\frac{K_1 \cdot x}{(K_2 \cdot x) + 1} \quad (24)$$

Eraldi gaasi sisse laskmisel ja eemaldamisel saadud väärtused on võetud vea piirideks. Lähendamisel määratud konstant K_2 on afiinsuskonstant ehk sellise kontsentratsiooni pöördväärtus, kus signaali muutus on pool maksimumist. Konstantide suhe $\frac{K_1}{K_2}$ isloomustab maksimaalset signaali muutust juhul kui katvus $\theta = 1$.



Joonis 18. Signaali suhtelise muutuse keskvärtuse sõltuvus kontsentratsioonist. Pideva joonega on näidatud grafeen/ In_2O_3 ja punktiirjoonega grafeen/ ZrO_2 sensori andmed.

Jooniselt on näha, et signaalid langevad üldjoontes suhteliselt hästi kokku lähendatud funktsiooniga ning lähendamisel saadud konstantide väärtused on toodud järgnevas tabelis 10.

Tabel 10. Afiinsuskonstant K_2 ning maksimaalne signaali muut $\frac{K_1}{K_2}$ erinevatel signaalidel.

		Faasilukkvõimendi	Alalisvool
Grafeen + In₂O₃	$K_2 \left(\frac{1}{ppb}\right)$	0,0516	0,0212
	$\frac{K_1}{K_2}$	0,2913	0,0900
Grafeen + ZrO₂	$K_2 \left(\frac{1}{ppb}\right)$	0,0273	0,0221
	$\frac{K_1}{K_2}$	0,1123	0,0710

Grafeen/In₂O₃ sensori puhul on faasilukkvõimendi signaali afiinsuskonstant kuni 2 korda suurem ZrO₂ faasilukkvõimendi signaali omast (tabel 10), mis näitab sellel mõõtemetodil sensori suuremat tundlikkust väiksematel kontsentratsioonidel. Suurematel kontsentratsioonidel võib aga tekkida küllastumus. Lisaks on sellel signaalil 3 korda suurem ka maksimaalne signaali muut.

4.4 Signaalide sagedussõltuvused

Kiiruskonstantide väärtused erinevate moduleerimissageduste puhul on toodud tabelites 11 ja 12. Tulemustest leiti, et modulatsioonisageduse suurendamisel k_d väärtus kõigil juhtudel väheneb, mis on tõenäoliselt seotud temperatuuri modulatsiooniamplituudi vähenemisega sageduse kasvades. Enamustel juhtudel on faasilukkvõimendi signaali kiiruskonstant natuke suurem alalisvoolu juhtivuse signaali omast.

Tabel 11. Grafeen/In₂O₃ kiiruskonstandid erinevatel moduleerimissagedustel pingel 1,4 V juures.

Pinge moduleerimissagedused	k_a väärtus $\left(\frac{1}{s}\right)$		k_d väärtus $\left(\frac{1}{s}\right)$	
	faasilukk	alalisvool	faasilukk	alalisvool
10 Hz	0,0493	0,0287	0,0109	0,0074
20 Hz	0,0739	0,0566	0,0064	0,0061
40 Hz	0,0392	0,0238	0,0039	0,0037

Tabel 12. Grafeen/ZrO₂ sensori kiiruskonstandid erinevatel moduleerimissagedustel pinge 1,4 V juures.

Pinge moduleerimissagedused	k_a väärtus ($\frac{1}{s}$)		k_d väärtus ($\frac{1}{s}$)	
	faasilukk	alalisvool	faasilukk	alalisvool
10 Hz	0,0626	0,0630	0,0067	0,0062
20 Hz	0,0434	0,0559	0,0057	0,0048
40 Hz	0,0991	0,0442	0,0052	0,0043

Uuriti ka signaali suhtelise muutuse sõltuvust moduleerimissagedusest ning avastati, et signaali muutus ning baasnivoo muutus olid võrdelises seoses, seega muutes moduleerimissagedust jäi nende jagatis ehk suhteline muutus samaks ning mõõtmiseks optimaalset sageduse väärtust ei tuvastatud. Kuigi signaali suhteline muutus nii faasilukkvõimendi kui alalisvoolu juhtivuse puhul ei sõltu sagedusest, siis signaali baasnivoo ehk materjali enda juhtivus sõltub faasilukk signaali korral tugevalt moduleerimissagedusest.

Kokkuvõte

Käesolevas bakalaureusetöös uuriti kahe erineva metalloksiidiga funktsionaliseeritud grafeenisensori kostet NO_2 gaasile harmooniliselt moduleeritud temperatuuri korral kahel mõõtemetodil. Üheks meetodiks oli standardne alalisvoolu juhtivuse koste mõõtmine ning teiseks faasilukkvõimendiga amplituudi signaali mõõtmine teisel harmoonikul.

Uuriti signaalide koste sõltuvust moduleerimissagedusest, ahjule rakendatud pinge amplituudist ja gaasi kontsentratsioonist. Samuti võrreldi erinevaid sensormaterjale ning kahte erinevat mõõtemetodit omavahel. Mõõdetud signaalide ajaline käik lähendati vastavalt selle iseloomule, kas ühest või kahest eksponendist koosneva funktsiooniga ning määrati kiiruskonstandid. Selgus, et gaasi sisse laskmise staadium on üldiselt lähendatav kahe eksponendi summaga ning eemaldamise staadium ühe eksponendiga. Kahe eksponendi olemasolu võib viidata kahele adsorptsioonitsentrile, kuid selle kinnitamiseks oleks vaja teha pikema mõõteajaga lisakatseid.

Kahte sensorit võrreldes leiti, et väiksemate kontsentratsioonide korral on In_2O_3 funktsionaliseeritud sensor kiirem ning tundlikum, kuid suurematel kontsentratsioonidel võib esineda küllastumist. Tulemustest selgus veel, et mõlema sensori puhul olid alalisvoolu juhtivuse signaali koston samasuunalised ning kooskõlas materjalide p-tüüpi juhtivusega, kuid faasilukkvõimendi amplituudi signaalid muutusid sensoritel erisuunaliselt, mis potentsiaalselt annab täiendava võimaluse tulevikus gaaside eristamiseks.

Kiiruskonstantide temperatuurisõltuvustest arvatati adsorptsiooni ja desorptsiooni aktivatsioonienergiad. Desorptsiooni aktivatsioonienergiad tulid erinevate mõõtemetodite puhul samad, kuid adsorptsiooni omad erinesid. Uurides adsorptsiooni kiiruskonstandi sõltuvust kontsentratsioonist selgus, et seos on üldiselt sublineaarne. Seega eeldus, et kattetegur ja juhtivus on lineaarses seoses ei kehti ning seda tuleks mudeldamisel edaspidi arvestada.

Kokkuvõtteks leiti, et faasilukkvõimendi signaali suhteline muutus oli suurem ning gaasi sisse laskmisel kineetika kiirem alalisvoolu omast, mis teeb sellest hea meetodi gaaside detekteerimiseks. Toimivate protsesside täielikuks mõistmiseks ning adekvaatse matemaatilise mudeli koostamiseks tuleks aga läbi viia täiendavaid katseid.

Summary

In this bachelor's thesis, the NO_2 gas response of graphene sensors functionalized with two different metal oxides was investigated using harmonically modulated microheater temperature and two readout methods. One method was to measure the averaged DC conductivity response and the other was to measure the amplitude signal of a lock-in amplifier at the second harmonic.

The dependence of the signal response on the modulation frequency, the amplitude of the voltage applied to the microheater and the gas concentration were studied. Different sensor materials and two different measurement methods were also compared. The measured time-dependent signals were approximated, as appropriate, by a function of one or two exponents, and rate constants were determined. It was found that the adsorption stage is generally approximated by the sum of two exponents and the desorption stage by one exponent. The presence of two exponents may indicate two adsorption centers, but additional longer-term testing would be required to confirm this.

Comparing the two sensors, it was found that at lower concentrations the In_2O_3 functionalized sensor is faster and more sensitive, but at higher concentrations saturation may occur. The results also showed that for both sensors, the DC conductivity signal responses were in the same direction and consistent with p-type conductivity of the materials, but the lock-in amplifier amplitude signals changes had different signs on two sensors, potentially providing an additional opportunity to differentiate gases in the future.

The adsorption and desorption activation energies were calculated from the temperature dependences of the rate constants. The desorption activation energies were the same for the different measurement methods, but the adsorption energies were different. Examining the concentration dependence of the adsorption rate constant, it was found that the relationship is sublinear, so the assumption that the coverage factor and conductivity are in a linear relationship is not valid and should be taken into account in the development of models.

In conclusion, it was found that the relative change in the signal of lock-in amplifier was larger and the kinetics of adsorption faster than that of direct current, which makes it a good method for detecting gases. However, further experiments should be performed to fully understand the processes involved and to develop an adequate mathematical model.

Kasutatud kirjandus

1. "WHO releases country estimates on air pollution exposure and health impact," <https://www.who.int/news-room/detail/27-09-2016-who-releases-country-estimates-on-air-pollution-exposure-and-health-impact>.
2. *WHO Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide. Global Update 2005* (World Health Organization, 2006).
3. J. Heinrich, "Influence of indoor factors in dwellings on the development of childhood asthma," *Int. J. Hyg. Environ. Health* **214**, 1–25 (2011).
4. A. D. Luca, S. Santra, R. Ghosh, S. Z. Ali, J. W. Gardner, P. K. Guha, and F. Udrea, "Temperature-modulated graphene oxide resistive humidity sensor for indoor air quality monitoring," *Nanoscale* **8**, 4565–4572 (2016).
5. A. De Marcellis, G. Ferri, A. D'Amico, C. Di Natale, and E. Martinelli, "A Fully-Analog Lock-In Amplifier With Automatic Phase Alignment for Accurate Measurements of ppb Gas Concentrations," *IEEE Sens. J.* **12**, 1377–1383 (2012).
6. H.-S. P. Wong and D. Akinwande, *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics* (Cambridge University Press, 2011).
7. D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, and V. Yu, "Experimental Review of Graphene," *ISRN Condens. Matter Phys.* 1–56 (2012).
8. P. Miró, M. Audiffred, and T. Heine, "An atlas of two-dimensional materials," *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6537–6554 (2014).
9. W. Tian, X. Liu, and W. Yu, "Research Progress of Gas Sensor Based on Graphene and Its Derivatives: A Review," *Appl. Sci.* **8**, 1118 (2018).
10. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nat. Mater.* **6**, 652–655 (2007).
11. P.-H. Shih, T.-N. Do, G. Gumbs, and M.-F. Lin, "Electronic and optical properties of doped graphene," *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **118**, 113894 (2020).
12. K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience Second Edition*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, 2008).

13. P. Atkins and J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 8th ed. (Oxford University Press, 2006), pp. 917-920.
14. T. Wolkenstein, *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption*, 1st ed. (Springer US, 1991), pp. 36-40.
15. Z. Meng, R. M. Stolz, L. Mendecki, and K. A. Mirica, "Electrically-Transduced Chemical Sensors Based on Two-Dimensional Nanomaterials," *Chem. Rev.* **119**, 478–598 (2019).
16. W. M. Sears, K. Colbow, and F. Consadori, "General characteristics of thermally cycled tin oxide gas sensors," *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 351–359 (1989).
17. "Principles of Lock-in Detection | Zurich Instruments," <https://www.zhinst.com/europe/resources/principles-lock-detection>.
18. R. S. da Fonseca, M. J. C. Bonfim, R. D. Gonçalves, R. da Silva Ferraz, and E. P. Ribeiro, "Water pollution assessment by microcontroller-based lock-in amplifier," in *2019 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT)* (2019), pp. 1–5.
19. A. E. Moe, S. R. Marx, I. Bhinderwala, and D. M. Wilson, "A miniaturized lock-in amplifier design suitable for impedance measurements in cells [biological cells]," in *2004 IEEE SENSORS* (2004), pp. 215–218 vol.1.
20. A. Ragni, G. Sciortino, M. Sampietro, G. Ferrari, F. Crisafi, V. Kumar, and D. Polli, "Lock-In Based Differential Front-End For Raman Spectroscopy Applications," in *2018 14th Conference on Ph.D. Research in Microelectronics and Electronics (PRIME)* (2018), pp. 221–224.
21. M. Ayat, M. Karami, S. Mirzakuchaki, and S. A. A. Beheshti, "Design of Multiple Modulated Frequency Lock-In Amplifier for Tapping-Mode Atomic Force Microscopy Systems," *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **65**, 1–9 (2016).
22. "Stanford Research Systems - About lock-in amplifiers," <https://www.thinksrs.com/support/app.html>.
23. P. K. Dixon and L. Wu, "Broadband digital lock-in amplifier techniques," *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 3329–3336 (1989).

24. M. Kodu, A. Berholts, T. Kahro, M. Kook, P. Ritslaid, H. Seemen, T. Avarmaa, H. Alles, and R. Jaaniso, "Graphene functionalised by laser-ablated V₂O₅ for a highly sensitive NH₃ sensor," *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 571–578 (2017).
25. M. Parts, "Grafeenil põhineva mikrokuumutiga gaasisensori mõõterežiimi uurimine," *Bakalaureusetöö*, Tartu Ülikool (2019).
26. V. Kiisk, "Vähimruutude meetod, regressioonanalüüs ja funktsioonide sobitamine," (2019).

Tänuõnad

Olen tänulik oma juhendajale, Raivo Jaanisole, asjatundliku ning kannatliku juhendamise eest. Samuti soovin avaldada tänu Koit Muringule tabelis 1 toodud temperatuuride ning temperatuuriamplituudide arvutamise eest. Lisaks soovin veel tänada Artjom Berholtzi abi ja seltskonna eest katsete läbi viimisel.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristin Anett Remmelgas,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Grafeenil põhinevate gaasisensorite uuring kasutades temperatuuri modulatsiooni ja sünkroonset faasilukuga detekteerimist“, 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 Commonsi 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 **01.06.2023** 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.

Kristin Anett Remmelgas
29.05.2020