

Félvezető-oxid nanorészecske, illetve örölt MWCNT-alapú vékonyrétegek és
szubsztrátjainak jellemzése

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

PAPP IBOLYA ZITA

TÉMAVEZETŐK:

PROF. DR. KUKOVECZ ÁKOS

PROF. DR. KÓNYA ZOLTÁN



KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR

ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK

SZEGED

2023

TARTALOMJEGYZÉK

Rövidítések jegyzéke	4
1. Bevezetés	5
2. Irodalmi áttekintés	8
2.1. Vezető vékonyrétegek	8
2.2. Flexibilis elektronikai eszközök, polimer szubsztrátok szerepe	9
2.3. A vékonyfilmek polimer hordozóinak vizsgálati módszereinek elméleti háttere	12
2.3.1. Termogravimetriás analízis (TGA)	12
2.3.2. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)	14
2.3.3. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)	25
2.3.4. Dielektromos relaxációs spektroszkópia (DRS).....	26
2.4. Gázérzékelők, fotodetektorok	31
2.4.1. Gázérzékelő típusok	32
2.4.2. Szilárdtest alapú gázérzékelők	32
2.4.3. Félvezető oxid alapú gázérzékelők.....	34
2.4.4. Indium-ón oxid rétegek	36
2.4.5. Cink-oxid nanorészecskék és felhasználásuk vezető vékonyrétegekben és szenzorokban	37
2.4.6. A gázérzékelés és fotodetektálás folyamata n-típusú félvezetők esetében....	37
2.4.7. Az érzékelő réteg érzékenyítése adalékolással	40
2.5. Szén nanocsövek	41
2.5.1. Szén nanocsövek típusai és szintézise	41
2.5.2. Örlés bolygó golyósmalomban, szén nanocsövek módosítása.....	42
2.5.3. Szén nanocsövek felhasználása vékonyrétegekben, etanol szenzorokban	44
2.6. Vezető polimerek	45
2.7. PET és ITO/PET sajátosságai, szerepük.....	45
2.8. Összetett hibrid vékonyrétegek, szenzorok.....	47
3. Célkitűzés	48
4. Kísérleti anyagok és módszerek	50
4.1. Felhasznált anyagok	50
4.2. Nanorészecskék szintézise	51
4.2.1. Többfalú szén nanocsövek szintézise	51
4.2.2. Méretkontrollált nanocsövek előállítása bolygó golyósmalomban.....	51
4.2.3. ZnO nanorészecskék szintézise.....	53
4.3. Vékonyrétegek/bevonatok előállítása a termomechanikai és dielektromos sajátosságok modellezéséhez.....	53
4.4. Vékonyrétegek előállítása szenorikai vizsgálatokhoz.....	54
4.5. Vizsgálati módszerek	55

4.5.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM).....	55
4.5.2. N ₂ adszorpció vizsgálata	55
4.5.3. Dinamikus fényszórásmérés (DLS)	57
4.5.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	58
4.5.5. Röntgen diffraktometria (XRD).....	58
4.5.6. UV-látható spektroszkópia (UV-Vis)	59
4.5.7. Termogravimetriás analízis (DTG).....	59
4.5.8. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC).....	59
4.5.9. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)	59
4.5.10. Dielektromos relaxációs spektroszkópia (DRS)	60
4.5.11. Szenzorikai mérések	60
5. Eredmények és értékelésük	62
5.1. Az őrléssel módosított szén nanocsövek, illetve a vékonyrétegekhez előállított nanorészecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeinek elemzése	62
5.1.1. Különböző energiával őrlött szén nanocsövek méretváltozásai	62
5.1.2. Félvezető oxidok és a vezető vékonyréteghez előállított MWCNT minták jellemzése	64
5.2. Többfalú szén nanocsövek N ₂ adszorpciós tulajdonságainak változása őrlés hatására.....	65
5.3. Üledékesi sajátságok, aggregációs hajlam	69
5.3. Az előállított nanorészecskék és különböző bevonatok morfológiai sajátságai .	71
5.5. Transzmittancia értékeinek változása különböző vékonyfilmek esetében.....	73
5.6. Vékonyfilmek röntgendiffrakciós tulajdonságai.....	75
5.7. Polimer szubsztrátok termikus degradációs tulajdonságainak változása ZnO nanorúd bevonat hatására	76
5.8. Kristályosság és üvegesedési átmenet.....	77
5.9. Termomechanikai és dielektromos relaxációs sajátságok változása különböző bevonatok hatására	80
5.10. I-V görbék, szenzoros tulajdonságok.....	86
6. Összefoglalás	95
7. Summary.....	97
8. Irodalomjegyzék	99
9. Köszönetnyilvánítás	116

Rövidítések jegyzéke

TFC film: Transparent Flexible Conductor, átlátszó rugalmas vékonyréteg

LED: Light Emission Diode, fénykibocsátó dióda

VOC: Volatile Organic compound, illékony szerves oldószer

ITO: Indium Tin Oxide, indium-ón oxid

TFT: Thin Film Transistor, vékonyréteg tranzisztor

AMLCD: Active-Matrix Liquid Crystal Display, aktív mátrixú folyadékkristályos kijelző

CVD: Chemical Vapour Deposition, kémiai gőzleválasztás

OLED: Organic Light Emitting Diode, szerves fénykibocsátó dióda

LVE: Linear Viscoelastic, Lineáris Viszkoelasztikus Elmélet

QMB (QCM): Quartz Crystal Microbalance, Kvarc mikromérleg

DLS: Dynamic Light Scattering, dinamikus fényszórásmérés

TGA: Thermogravimetric Analysis, Termogravimetriás analízis

DMA: Dynamic Mechanical Analysis, Dinamikus Mechanikai Analízis

DSC: Differential Scanning Calorimetry, Differenciális Páztázó Kalorimetria

DRS: Dielectric Relaxation Spectroscopy, Dielektromos relaxációs spektroszkópia

HN: Havriliak-Negami

SLS: Standard Linear Solid, standard lineáris szilárd modell

SAW: Surface Acoustic Wave, felületi akusztikus hullám

PET: Polyethylene terephthalate, polietilén-tereftalát

PEDOT:PSS: poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate, poli(3,4-etilén-dioxi-tiofén)-polisztirol-szulfonát

SWCNT: Single Walled Carbon Nanotube, egyfalú szén nanocső

MWCNT: Multi Walled Carbon Nanotube, többfalú szén nanocső

CCD: Charge-Coupled Device, töltés-csatolt eszköz

ED: Electron Diffraction, elektrondiffrakció

1. Bevezetés

„Az elhanyagolt dimenziók világa”- így jellemezte Wolfgang Ostwald, a kolloidika egyik úttörője 1914-ben a nanoméretű anyagokkal foglalkozó tudományterületet. Több, mint száz év elteltével ez már meglehetősen tünhet, hiszen lassan mindennapos a kapcsolatunk a nano-tartománnyal, de az „elhanyagolt” szó használata nem tévedés: az említett mérettartományba eső anyagokat részletesebben csak a 20. században kezdték el vizsgálni. Magyar vonatkozásban mindenképp említendő Buzágh Aladár kolloidkémikus, illetve Zsigmondy Richárd, Nobel-díjas vegyész munkássága, aki a Zeiss gyár fizikusával, F. W. Siedentopf-fal együtt megalkotta a Tyndall-jelenségen alapuló ultramikroszkópot¹. A tudományterület szempontjából mérföldkönek tekinthető Richard P. Feynman Nobel-díjas fizikus 1959-ben, az 'American Physical Society' konferenciavacsorája után elhangzott, „There's Plenty of Room at the Bottom” című előadása, melyben elsőként vetette fel az atomi szintű építkezés lehetőségét, és akit azóta is gyakran idéznek minden nanotechnológiához kapcsolódó disszertáció felütésében². A nanotechnológia kifejezést Norio Taniguchi használta először 1974-ben. A nanotechnológia magába foglal minden olyan irányú kutatást, ami tartalmaz olyan anyagot, aminek legalább egy dimenziója az 1-100 nm-es mérettartományba tartozik. Ezek az anyagok kis méretüknek köszönhetően a tömbfázishoz képest új (fizikai, kémiai, biológiai) tulajdonságokkal rendelkeznek. Sajátos morfológiájuk miatti speciális termikus, mechanikai, elektromos és adszorpciós tulajdonságaik révén több területen is alkalmazhatóak.

Az 1980-as évektől ugrásszerűen fejlődésnek indult a nanoméretű anyagokkal foglalkozó tudományág: 1981-ben Gerd K. Binnig és Heinrich Rohrer feltalálták az alagútmikroszkópot, ugyanazon évben Erich Drexler már molekuláris nanotechnológiáról szóló cikket publikált³. 1985-ben felfedezték a fulleréneket, amiért a kutatók Nobel-díjban részesültek⁴. Négy évvel később Don Eigler és Erhard Schweizer először írtak le betűket atomokkal: az IBM kutatói 35 xenon atommal formázták meg a cég logóját 5x17 nm-es méretben. 1991-ben Sumio Iijima felfedezte a többfalú szén nanocsöveket⁵, ami után ugrásszerűen megnőtt a tudományterület iránti érdeklődés. A szén egy másik allotróp módosulatát, a grafént már korábban észlelték elektronmikroszkópos vizsgálatok során⁶, előállítására Andre Geim és K. S. Novoselov 2004-ben javasolt egy eljárást⁷, munkájukért 2010-ben Nobel díjat kaptak. A 2000-es évektől kezdődően a nanotechnológiát alkalmazó fogyasztói termékek, mint például a

könnyű, kompozit autó karosszéria elemek, antibakteriális nano-ezüstöt tartalmazó ruhadarabok, különféle kozmetikumok, sporteszközök, akkumulátorok, kijelzők is elkezdtek megjelenni a piacon. 2006-ban James Tour és munkatársai a Rice Egyetemen egy nanoméretű, arany felületen mozgatható autót építettek C₆₀ fullerén kerekkel. Pár évvel később Nadrian Seeman és munkatársai a New York-i Egyetemen DNS-szerű nanorobotokat, 3D struktúrákat készítettek ⁸. 2010-ben az IBM-nél egy mindössze néhány nanométer széles szilícium tüvel, nanolitográfias eljárással egy teljes 3D-s domborzati képet hoztak létre poli(ftálaldehid) fólián 1 nm függőleges és 40 nm laterális felbontással ⁹.

Napjainkban a nanotechnológia környezetvédelemben betöltött szerepe sem elhanyagolható: elterjedten alkalmazzuk napelemekben energia előállításra, hidrogén-üzemanyagcellák és hidrogéntároló rendszerek új generációjának felépítésére, illetve VOC-k (illékony szerves vegyületek) monitorozására. Az elmúlt években a nanomedicina és nanoinformatika területei is nagyléptékben fejlődtek: a ma már elérhető hatékony gépi tanulási algoritmusok és prediktív elemzések, adatbányászat, és a hálózatelemzés megkönnyítik a hatékonyabb nanoszerkezetek tervezését. A nanoméretű anyagok néhány évtized alatt alapvető fontosságúvá váltak úttörő ipari alkalmazások, a környezetvédelem, orvosi eszközök, szenzorok, képalkotó szondák, és a legkülönbözőbb hétköznapi fogyasztási cikkek szempontjából is ¹⁰.

Az említett felfedezések és felmerülő új kihívások mind hozzájárultak ahhoz, hogy napjainkra a nanotechnológia, mint tudományterület a kémia, fizika, anyagtudomány és biológia húzóágazatává, egyben határterületévé váljon. A sokszínű felhasználhatóság miatt lehetséges, hogy a globális nanotechnológiai piac mértéke 2021-2022 között, csupán egy év alatt 183,59 milliárd dollárról 203,16 milliárd dollárra nőtt, ami éves szinten közel 11%-os növekedést jelent. Bár a jelen világpiacon a COVID-járvány és az orosz-ukrán háború következményei miatt, a gazdasági jelentések még így is a nanotechnológiai iparág erőteljes növekedését prognosztizálják (291,05 milliárd dollár 2027-re) ¹¹.

A terület egyik leggyorsabban fejlődő része a nanoszenzor iparág, ami további szegmensekre osztható szenzor típusok, felhasználás (egészségügy, autóipar, fogyasztási cikkek, űrkutatás, energetika), illetve geográfiai tényezők alapján. A nanotechnológiára épülő szenzorokat egyre több területen használjuk a hétköznapi élet során is, ezt mutatja,

hogy a 2020-ban még 441,91 millió dolláros szegmens 2026-ra a több, mint 8000 millió dolláros határt is átlépheti, ami a teljes nanotechnológiai piac méreteit figyelembe véve jelentős növekedés ¹².

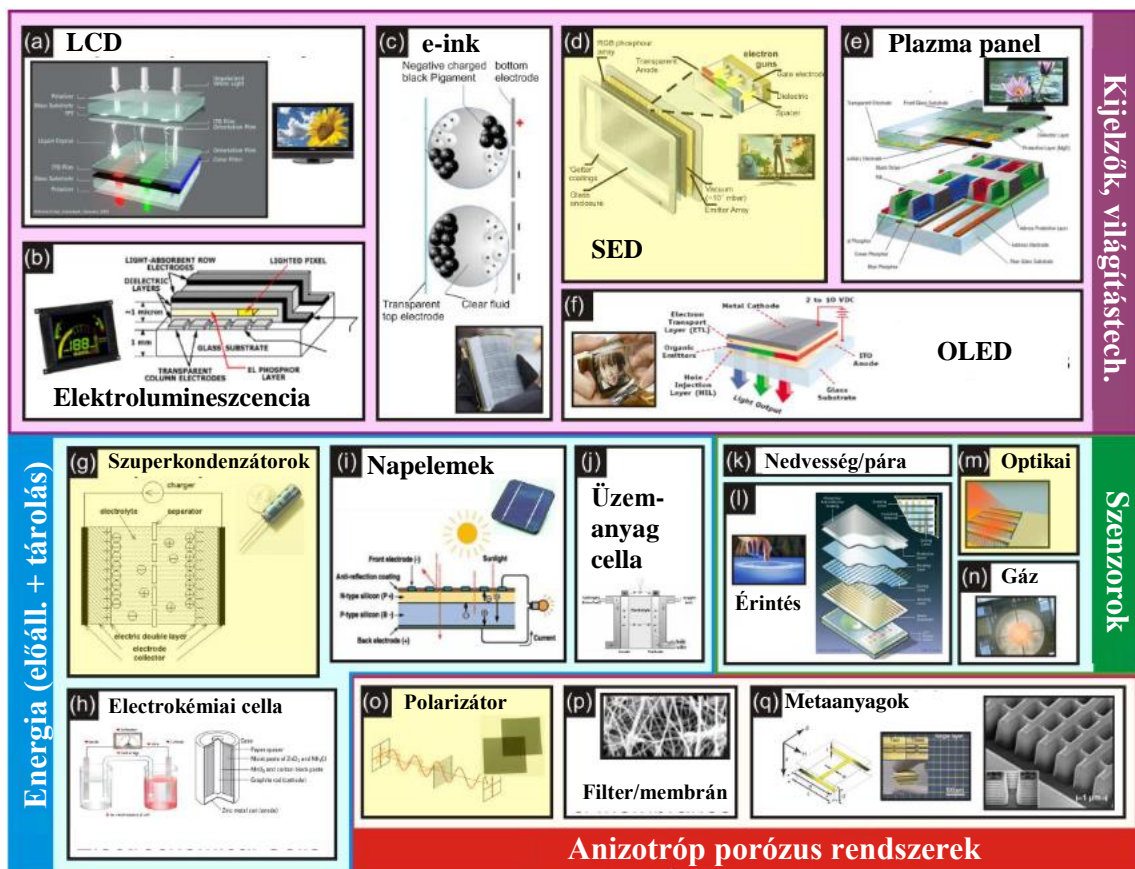
A fenti gazdasági mutatók és a környezetvédelmi-energetikai megfontolások is azt mutatják, hogy a nanotechnológia már nem az „elhanyagolt dimenziók világa”, hanem fontos piaci terület, így mindenképpen érdemes a nanoszenzorokkal és az eszközöket felépítő anyagokkal foglalkozni.

Disszertációm elkészítése során ezen interdiszciplináris terület egy kis szegletével foglalkoztam, ami magába foglalta meghatározott méretű szén nanocsövek, illetve félvezető oxid nanorészecskék előállítását és vizsgálatát, továbbá bevonatok és hibrid vékonyrétegek képzését az említett anyagok és vezető polimerek segítségével. Behatóan vizsgáltam a szintetizált nanorészecskéket, az előállított vékony rétegeket/bevonatokat, illetve a felhasznált polimer alapú szubsztrátokat is. Céлом volt egy olyan vékony filmet létrehozni átlátszó, rugalmas polimer szubsztrátra, ami szenzor réteggént is funkcionálhat. A vékonyréteg előállítása során ZnO félvezető nanorészecskéket, örléssel előállított megfelelő méretű szén nanocsöveket és vezető polimert is alkalmaztunk. A filmösszetevők és a szubsztrátok külön-külön történő vizsgálata után a különböző hordozókon előállított kompozit vékonyrétegeket elemeztük. Megfelelő mintaelőkészítéssel szerettem volna a lehető legvékonyabb, így minél nagyobb átlátszósággal bíró, de UV- és etanolszenzorként is működő vékonyréteget előállítani, ami szobahőmérsékleten, a tesztkamra felfűtése nélkül is detektálható jelet ad. Céлом volt egy olyan vékonyréteg előállítása, ami könnyen felvihető, költséghatékony, működéséhez nem igényel jelentősebb energiabefektetést (felfűtés).

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Vezető vékonyrétegek

Az elmúlt évtizedben a vezető vékonyrétegekkel kapcsolatos kutatások száma megnövekedett, köszönhetően kedvező elektromos vezetőképességüknek, megfelelő kompozit réteg esetén rugalmasságuknak és átlátszóságuknak. Alkalmazási lehetőségeik széleskörűek, felhasználhatóak többek között napelemekben ¹³, LED-ekben (LED: light emitting diode) ¹⁴, fotodetektorokban ¹⁵, érintőkijelzőkben és különböző szenzorokban ¹⁶ (1. ábra).



1. ábra Átlátszó rugalmas vékonyrétegek széleskörű alkalmazhatósági lehetőségei, M. T. Cole és munkatársai által csoportosítva ¹⁷

A gáz/gőz szenzorok rendkívül fontosak a különböző szennyező anyagok detektálásában ¹⁸. Az etanol koncentrációja több területen is fontos paraméter, például fermentációs folyamatok kontrollálása bioüzemanyag gyártása során ¹⁹, vagy ételcsomagoló anyagok tesztelésében ²⁰. A kilélegzett levegő elemzése fontos az alkoholos befolyás alatt történő vezetés ellenőrzésekor ²¹, vagy olyan VOC-k monitorozásakor, melyek akár a tüdőrák biomarkerei is lehetnek ²².

Etanol érzékelésére számos szenzort fejlesztettek az elmúlt években, melyek alkalmasak ppm vagy akár ppb koncentrációtartományban való érzékelésre ²³. Több különböző detektálási módszert alkalmaznak: optikai szál alapú ²⁴, felületi akusztikus hullám szenzor ²⁵ és a leggyakrabban használt elektromos gáz szenzorok ²⁶. A szenzor eszközök esetében a megfizethető előállítási költség, az alacsony energiafelhasználás és a hordozhatóság minden esetben fontos követelmények ²⁷. A különböző gázérezékelők irodalmi hátterét bővebben a 2.4. fejezetben taglalom.

A félvezető nanorészecske alapú vékonyrétegek a korábban említett gáz szenzorokon felül fotodetektorokban is kiválóan alkalmazhatóak ²⁸. Az UV fotodetektorok potenciális alkalmazási lehetőségei széleskörűek: felhasználhatóak különböző kutatási területeken felül fogyasztói és katonai eszközökben is ^{29,30}. Az ilyen rugalmas vezető vékonyrétegek például az UV-sugárzás monitorozására is alkalmazhatóak, amire az emberi szervezet is igen érzékeny, mivel a túlzott irradiáció miatt bekövetkező DNS károsodás megnövelheti különböző betegségek kockázatát, mint a szürkehályog, vagy bőrrák ³¹.

2.2. Flexibilis elektronikai eszközök, polimer szubsztrátok szerepe

A flexibilis elektronikai eszközökkel és építőelemeivel már az 1900-as évek elején elkezdtek foglalkozni ³² és a hagyományos, merev hordozón előállított elektronikák is gyors fejlődésen mentek keresztül a tranzisztorok első, 1947-es megjelenése óta ³³. A különböző elektronikai eszközök hamar nélkülözhetetlenné, majd az integrált áramkörök komplexitásának Moore-törvénynek (az integrált áramkörökben lévő tranzisztorok száma másfél évente megduplázódik) megfelelő exponenciális növekedésével pedig miniatürizálhatóvá váltak ³⁴, mellyel nőtt az integrált áramkörök sebessége. A rugalmatlan elektronikai eszközök félvezető anyagból készült sík lapkán történő gyártása a hordozó merevsége, ridegsége miatt nagyban korlátozta az alkalmazási lehetőségeket ³⁵, különösen a görbe felülettel rendelkező eszközök előállítását ³⁶. Emiatt idővel a rugalmas szubsztrátra gyártott áramkörökkel kapcsolatos fejlesztésekre is igény merült fel. Ennek lendületet adtak az úrkutatással kapcsolatos területek kutatásai, ahol egyre fontosabbá váltak a kisebb veszteséggel működő és helytakarékos, hajlékony, napenergiát hasznosító berendezések. A napelemek esetében is igény mutatkozott a teljesítmény növelésére, nem csak sík felületeket lefedő panelekre ³⁷. Az első rugalmas szubsztrátú vékonyréteg tranzisztorokat (TFT, thin film transistor) a magyar származású T. P. Brody

és munkatársai állították elő ³⁸, melyek tág határok között ellenálltak a hajlító igénybevételnek, számottevőbb funkcióvesztés nélkül ³⁹.

Az 1973-as olajárrobbanás után kialakult energiaválság a vékonyfilm-alapú napelemek kutatásának felgyorsulását okozta. Ekkor megjelentek az első fémes, illetve flexibilis polimer hordozón létrehozott fotovoltaiikus cellák, illetve Schottky-diódák ⁴⁰. Az 1980-as években az aktív mátrixú folyadékkristályos kijelzők (active-matrix liquid crystal display, AMLCD) iparága nagy lendületet adott a szilícium alapú vékonyréteg-áramkörökkel kapcsolatos fejlesztéseknek ⁴¹. Ezt a módosított, amorf szilícium alapú TFT-áramkörök gyártása követte rugalmas hordozókon. Az 1980-as évek elejétől vizsgálták az erősen adalékolt n-típusú platina/amorf hidrogénezett szilícium Schottky-gátakat, valamint a platina/amorf hidrogénezett szilícium/indium-ón-oxid (ITO)-alapú fotovoltaiikus cellák hajlíthatóságát, mechanikai feszültségtűrését. Ezek után a kutatás széleskörűen kiterjedt a merev, szilárdtest- alapú elektronikákat helyettesíteni képes rugalmas eszközök fejlesztésével kapcsolatban ⁴².

A megfelelően hajlékony polimer szubsztrátok, például poli(etilén-tereftalát) (PET) ^{43, 44} cellulóz-papír kompozitok ⁴⁵, polidimetil-sziloxán (PDMS) ⁴⁶ és poli(4-vinil-fenol) megjelenésével a hagyományos merev hordozós elektronikák korábban említett korlátai leküzdhetővé váltak. Ugyanakkor napjainkban is problémát okoz, hogy a rugalmas hordozóra felvitt filmek hajlamosak leválásra, repedésre hajlító deformáció esetén. Ezek a mechanikai korlátok abból adódnak, hogy míg a film egyik oldalán nyúlás, addig a másikon összenyomódás jön létre, az eszköz közepén elhelyezkedő semleges tengelyre pedig nem esik feszültség. Emellett a felvitt vékonyréteg és a szubsztrát két különböző anyag, különböző hőtágulási együtthatóval rendelkeznek, valamint eltérően reagálnak mechanikai hatásra, ami rontja az anyag felhasználhatóságát és termomechanikai tulajdonságait ⁴⁷. A bimetál szalagok klasszikus elmélete felhasználható a vékonyréteg-felépülés megértése során is ⁴⁸. A hajlítási művelet során a minimálisan megengedett görbületi sugár értéke lineáris összefüggést mutat a kumulatív film-hordozó vastagsággal, míg a legkisebb hajlítási sugár egy adott film-szubsztrát rendszer esetében a meghibásodásig tartó maximális igénybevétel alapján határozható meg. A gyakorlatban alkalmazott filmek jellemzésekor két különböző erő is definiálható: a repedés kialakulásához és a repedés állandósult továbbterjedéséhez szükséges értékek ⁴⁹. Ezen tényezők miatt az ilyen szubsztrátok felületén létrehozott kompozit szerkezetek mechanikai tulajdonságainak vizsgálata fontossá válik.

A flexibilis vékonyfilmek, szenzorok a robotika fejlődésével is egyre nagyobb szerepet töltenek be⁵⁰. Felhasználásuk széleskörű: előállíthatóak Hall-effektuson alapuló mágneses szenzorok, induktív, kapacitív, rezisztív, illetve optikai szenzorok⁵¹ is. Rugalmas hordozóra ma már többféle eljárással állíthatunk elő megfelelő filmet, bevonatot: felszórással, nyomtatással⁵², elektrospinning bevonással⁵³, lézeres leválasztással⁵⁴, kémiai gőzleválasztással (CVD, chemical vapour deposition)⁵⁵, illetve szol-gél szintézissel⁵⁶. Ezen filmképzési módszerekkel a vékonyrétegek tulajdonságai fejlesztethetők és finomhangolhatóak: az átlátszóság⁵⁷, nyújthatóság⁵⁸, és a hordható eszközben való felhasználhatóság⁵⁹. A fenti eljárásokkal elkészített flexibilis polimer szubsztráton előállított vékonyfilmek számos területen alkalmazhatóak: TFT-k⁶⁰, napelem cellák⁶¹, szenzorok⁶², elektródok⁶³, optikai- és⁶⁴ energiatároló eszközök⁶⁵ esetében is. Wang és munkatársai 2007-ben bemutattak egy ITO-PET hibrid kompozit-alapú tranzistoros eszközt, amit spin coating technikával állítottak elő, kihasználva mind a rugalmas polimer, mind az ITO kedvező tulajdonságait: ez a TFT már kiemelkedő, 4 cm-es hajlítási sugarat és 80%-os optikai átlátszóságot mutatott⁶⁶. 2010-ben Liu és munkatársai rugalmas szuperkondenzátorokat állítottak elő polivinil-alkohol (PVA) fólia polianilin-szén nanocső vizes keverékével való bevonásával, és réteges felépítésével, amelyek elegendő energiát szolgáltatnak 3 LED működtetéséhez⁶⁷.

Az utóbbi 10-15 évben az elektronika fokozatos fejlődése a rugalmas elektronikai eszközök kereskedelmi forgalomba hozatalát is lehetővé tette az olyan termékek gyártásával, mint a „fluid” okostelefon, a flexibilis AMOLED televízió⁶⁸, illetve egyéb gyártók hajlítható, összecukható termékei⁶⁹. A valóban rugalmas eszközök megvalósításához fontos feltétel, hogy képesek legyünk a vékonyréteget felépítő, sokszor kompozit anyagból kellően vékony filmet előállítani, mivel a vastagság csökkentése elősegíti a hajlító erőhatásra fellépő mechanikai feszültségek minimalizálását⁷⁰.

Az új, rugalmas elektronikai eszközök fejlődése nagymértékben függ az alkalmazott anyagok és feldolgozási technológiák innovatív fejlesztéseitől, alapvetési területeitől. Ilyen vizsgálatok keretein belül foglalkozunk szerves nanoméretű anyagokkal, szerves félvezetőkkel vagy akár ezek kompozitjaival is, illetve a különböző vékonyrétegek előállításával. A töltésvezetés tulajdonsága az egyik kulcsfontosságú követelmény a vezető vékonyrétegek működéséhez, emiatt fontos, hogy mechanikai hatásra ne terjedjen repedés az előállított rétegben, mert ez a vezetés megszűnését eredményezheti. De és munkatársai szén nanocső és poli(3,4-etilén-dioxitiofén)/

poli(szterénszulfonát) felhasználásával vezető, rugalmas vékony filmeket állítottak elő, amelyek 105 S/cm-nél nagyobb egyenáramú vezetőképességet mutattak ⁷¹. Az ilyen, töltésszállítási jelleget mutató polimer kompozitok alkalmazhatók megjelenítő eszközökben ⁷², napelemekben ⁷³, szuperkondenzátorokban ⁷⁴, szerves fénykibocsátó diódában (OLED, organic light emitting diode) ⁷⁵, tranzistorokban ⁷⁶ és érintőpanelekben ⁷⁷.

Az eszközök hatékonysága és élettartama nagymértékben függ optikai, töltéstranszport, illetve termomechanikai tulajdonságaiktól. Ezeknek összhangban kell lenniük a rugalmas elektronikai rendszer megvalósításának előfeltételeivel, mint például a kiváló elektromos vezetés, az integrált áramkör mechanikai stabilitása, optikai átlátszóság, a film-szubsztrát tapadás, megfelelő felületi morfológia, kémiai stabilitás és meghatározott termikus stabilitás. Az összes fent tárgyalt követelmény finomhangolható a vékonyfilmek kémiai összetételének és a szubsztrát anyagának körültekintő megválasztásával ⁷⁸. Bár a rugalmas elektronika több területen is helyettesítheti a hagyományos, rideg szubsztrátra épített elektronikai eszközöket, akad még pár korlátozó tényező: a panel mérete, és a szubsztrát esetleges torzulása, élettartama ⁷⁹.

2.3. A vékonyfilmek polimer hordozóinak vizsgálati módszereinek elméleti háttere

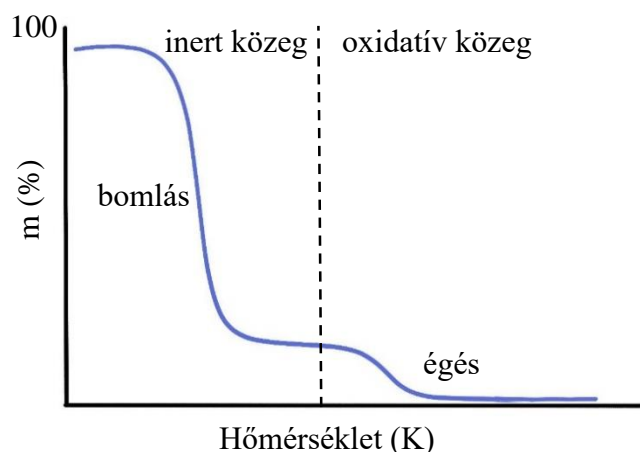
2.3.1. Termogravimetriás analízis (TGA)

A polimerek, így a polimer alapú szubsztrátok esetében is elengedhetetlen a termikus stabilitás vizsgálata, hiszen ez nagyban befolyásolja a feldolgozhatóságot, illetve az alkalmazási hőmérsékletet. Egy anyag termikus stabilitását vizsgálva információt kaphatunk a különböző termikus degradációs folyamatokról, melyeknek három fő folyamatát különböztethetjük meg. Ezek a lánc-töredezés (ekkor a polimer lánc kötése véletlenszerűen felhasadnak, ami a polimerizációs fok csökkenését okozza), a depolimerizáció (hő hatására a láncról hidrogén szakad le, szabad gyök alakul ki, a polimer láncmolekulák statisztikusan töredeznek, vagy a végük rövidül), és a depolimerizációs hőmérsékletnél alacsonyabb hőmérsékleten végbemenő eliminációs folyamat (kisebb molekulatömegű polimer képződik, csoportok válnak le a polimer láncról).

Amennyiben oxidatív (levegő vagy oxigén) atmoszférában hőkezeljük a polimer mintát, a termooxidatív bomlás lesz a domináns folyamat. A termooxidáció során

oxigéntartalmú átmeneti termékek (peroxidok) képződhetnek. Ezek további bomlása különböző reaktív termékek (szabad gyökök) képződéséhez vezet, amik pedig autooxidációs láncreakciót válthatnak ki, így a környezetvédelem és az egészség szempontjából is kiemelten fontos a polimer szubsztrátok vizsgálata. A termooxidatív bomlás eredményeképp a lánc kisebb egységekre hasad illékony bomlástermékek képződése közben; bizonyos esetekben térhálósodás is bekövetkezhet.

Talán a legszéleskörűbben vizsgált termikus folyamat a bomlás, amit vákuumban vagy inert atmoszférában figyelhetünk meg, megfelelően magas hőmérsékleten. Vizsgálata információt szolgáltat a termikus stabilitás és kémiai szerkezettől közöti összefüggésről: az adott polimer szubsztrát kémiai kötési energiáinak ismeretében az anyag viselkedése magas hőmérsékleten megjósolható. Például, ha összehasonlítjuk a polietilént és a PVC-t, a polietilén esetében a C-C kötés energiája 330 kJ/mol, míg a C-H kötés energiája pedig 370 kJ/mol, viszont a PVC-nél, bár C-C kötések energiája közeli, de a C-Cl kötés jóval gyengébb, mindössze 260 kJ/mol. Emiatt a polietilénben (illetve polipropilénben, poli(tetrafluor-etilénben)) a fő lánc kötése könnyebben hasadnak fel, míg a poli(vinil-klorid) esetében a halogén-szén kötés fog felbomlani. Ilyen esetekben eliminációs folyamatok mehetnek végbe: PVC láncról például egy HCl molekula hasadhat le. Az ilyen folyamatok nagymértékben befolyásolják egy polimer felhasználhatósági hőmérséklet-tartományát. Ha a C-C kötések tartósságát is vizsgáljuk, elmondhatjuk például, hogy a polietilén stabilabb, mint a polipropilén vagy a poliizobutilén. Mivel a polimerek bomlási folyamatait általában jelentős tömegvesztés kíséri, a termogravimetria egy kiváló módszer a polimerek és polimer kompozitok termikus stabilitásának, illetve degradációjának vizsgálatára. A termooxidatív bomlás kezdeti lépésében az oxidáció miatti tömegnövekedéstől eltekintve jelentős tömegvesztéseket detektálhatunk (2. ábra). A termogravimetriás készülék lelke egy pontosan termosztálható, érzékeny termomérleg, ami körül változtatható az inert és az oxidatív (levegő vagy oxigén) közeg. A módszer kiválóan alkalmas az elsődleges bomlási folyamatok, adalékolás vagy bevonat hatásának vizsgálatára.

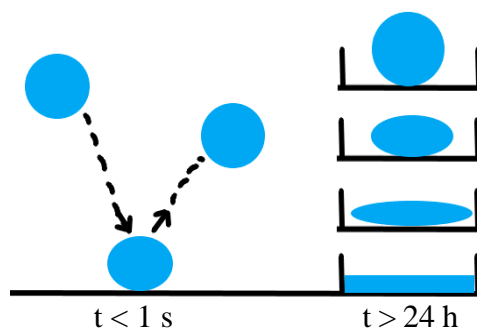


2. ábra Termogravimetriai mérés: a mért tömegvesztés a hőmérséklet függvényében –
sématis ábra

2.3.2. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A polimer szubsztrátok anyagának vizsgálatokor kézenfekvő eszköz a dinamikus mechanikai analízis (DMA). A polimer anyagok esetében a környezeti hőmérséklet, nedvességtartalom, illetve a mechanikai hatásra adott válasz rendkívül fontos, hiszen ezen anyagok érzékenyen reagálnak a különböző mechanikai/termikus hatásokra.

A kismolekulás anyagok esetében általában két ideális állapotot leíró modell alapján tárgyalhatjuk a termomechanikai tulajdonságokat. A szilárd anyagok mechanikai tulajdonságait vizsgálva elmondható, hogy a Hooke-törvény értelmében a feszültség mindig egyenesen arányos a deformációval, annak sebességétől függetlenül. Ezzel szemben Newton viszkozitási törvénye értelmében, a viszkózus folyadékokban a feszültség egyenesen arányos a deformáció sebességével, de annak mértékétől nem függ. Az ideális rugalmas, illetve ideális viszkózus állapot közel lefedi a kisebb molekulákból felépülő rendszerek viselkedését megfelelően kicsi deformáció esetén, de egy makromolekulás rendszer már ettől eltérően viselkedik. Mégis fontos megismerni a két említett állapotot ahhoz, hogy az ettől eltérő rendszerek viselkedését is megérthessük. Az ideális rugalmas test alapvetően egy meghatározott alakkal rendelkezik. Amennyiben külső erő hat rá, új egyensúlyi alakot vesz fel, viszont a rá ható erő megszűnése után újra felveszi eredeti alakját (ehhez az eltárolt energiát használja). Az ideális viszkózus anyag pedig nem rendelkezik saját alakkal, hanem a tárolóedény alakját veszi fel. Amennyiben külső erőhatás éri, irreverzibilis deformációt szenved, folyni fog.



3. ábra A viszkoelasztikus anyag deformációja rövid, illetve hosszú ideig tartó erőhatásra

A polimerek nem ideális rendszerek, hanem makromolekulákból felépülő viszkoelasztikus anyagok. Mechanikai tulajdonságaik bármilyen értéket mutathatnak a rugalmas szilárd és a teljesen viszkózus folyadék közötti tartományban. Viselkedésüket a hőmérséklet, az őket érő mechanikai hatás és a kezelés ideje határozza meg. Viszkoelasztikus rendszerre nagyon szemléletes példa a játékboltokban is kapható „silly putty” nevű gyermekjáték, pattanó gyurma (3. ábra). Ez egy szilikon polimerből készített, könnyen alakítható, gyurmaszerű anyag, amit ha golyóvá formázunk és egy felületre dobunk, onnan rugalmasan vissza fog pattanni, mint egy labda, viszont lassú mozdulatokkal könnyen összenyomható, gyúrható, hosszabb idő alatt pedig szinte elfolyik, felveszi a tárolóedénye alakját.

Amikor egy minta mechanikai tulajdonságait vizsgáljuk, a mérés közben a mintára külső erők hatnak, és a minta méreteinek megváltozásából határozhatjuk meg a deformációt. A \mathbf{v} sebességvektor az erőhöz kapcsolható Newton második törvényének értelmében, kifejezhető a sebességvektor idő szerinti deriváltjaként (**a**, 1).

$$\mathbf{a} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} \quad (1)$$

Euler-i leírás szerint, figyelembe véve, hogy az idő szerinti derivált egy adott pillanatban nem azonos az eredeti gyorsulással, új differenciáloperátort bevezetve (2) írható le:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \quad (2)$$

Egy ilyen vizsgálat során nem csak a feszültség-deformáció összefüggést kell figyelembe venni, de a tömegmegmaradást leíró (3, 4) folytonossági-, illetve az impulzus egyenleteket is (mozgásmennyiség megmaradása) (5) ^{80, 81}.

$$\frac{d\rho}{dt} + (\nabla\mathbf{v})\rho = 0 \quad (3)$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\nabla(\rho\mathbf{v}) \quad (4)$$

$$\rho \left(\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t} + \nabla\mathbf{v}\mathbf{v} \right) = \nabla\sigma + \nabla p + \rho\mathbf{g} \quad (5)$$

ahol \mathbf{v} a sebességvektor, t az idő, σ a mechanikai feszültség, p a nyomás, ρ az anyag sűrűsége, \mathbf{g} a nehézségi gyorsulás, ∇ pedig a nabla-operátor. A mechanikai vizsgálatok során valamilyen módon gerjesztjük a mintát, ezt mechanikai feszültségnek (σ) nevezzük. Egyszerű geometriai elrendezés és megfelelő mérési paraméterek mellett az impulzusegyenlet (4, 5) gravitációs ($\rho\mathbf{g}$) és inercia ($\rho\nabla\mathbf{v}\mathbf{v}$) tagjai elhanyagolhatóak.

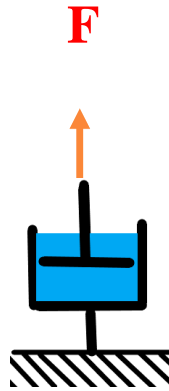
Mechanikai vizsgálatkor a gerjesztés történhet egységes léptékben változtatva, valamilyen sebességgel változtatva, vagy periodikusan. A mintára ható mechanikai feszültség (σ) miatt fellépő deformációt (ε) mérhetjük, válaszjelként analizálhatjuk. A másik lehetőség, hogy beállítunk egy bizonyos deformációt és az elérésekor ébredő mechanikai feszültséget mérjük. A legalapvetőbb mechanikai vizsgálat a szakítógörbék felvétele, ekkor a bemenőjel általában deformáció-gerjesztés. A polimerek dinamikus viselkedését leggyakrabban szinuszos gerjesztéssel, oszcillációs módban vizsgáljuk. Ahhoz, hogy a viszkoelasztikus rendszereket jellemezzük, előbb a korábban említett ideális állapotokat leíró modelleket kell megismerni. Az ideálisan rugalmas test egy rugó mechanikai viselkedését követi (4. ábra), ami a Hooke-törvénnyel írható le (6).



4. ábra A viszkoelasztikus anyag deformációja rövid, illetve hosszú ideig tartó erőhatásra

$$\sigma_r = E\varepsilon \quad (6)$$

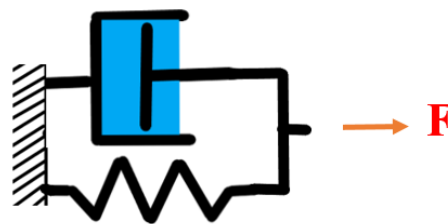
Az egyenletben E a rugalmassági modulus, σ feszültség hatására a rugó végei között ε relatív megnyúlás (deformáció) mérhető. Az ideális folyadék/viszkózus anyag viselkedése a dugattyús hengerrel jellemezhető (5. ábra), viselkedését a Newton-törvény írja le (7).



5. ábra Ideális viszkózus modell

$$\sigma_v = \eta \dot{\varepsilon} = \eta \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right) \quad (7)$$

σ feszültség a $\dot{\varepsilon}$ deformáció sebességével egyenesen arányos, η pedig a folyadék dinamikus viszkozitási tényezője. Ideális anyagok esetében ezek a törvények lineárisak, a mechanikai feszültség és az emiatt jelentkező megnyúlás kapcsolatát nullad-és elsőrendű lineáris differenciálegyenlet írja le. Feltételezve, hogy a rugalmas (Hooke) és viszkózus (newtoni) feszültségek összeadhatók, egyszerű lineáris viszkoelasztikus modellt készíthetünk (8).

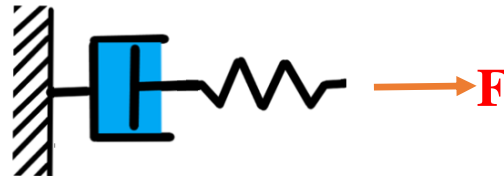


6. ábra Viszkoelasztikus Kelvin-Voigt modell

$$\sigma_v = \sigma_r + \sigma_v = \varepsilon E + \eta \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right) \quad (8)$$

A 6. ábra és a 8. egyenlet a lineáris viszkoelasztikus viselkedés Kelvin-Voigt modelljét mutatja be. Ezt a polimerek késleltetett rugalmasságának leírására használjuk,

benne a rugalmas és viszkózus elemet párhuzamosan kapcsolják. Fontos, hogy az egyenlet nem veszi figyelembe sem az anyagszerkezetet, sem a morfológiát, úgymond „fekete doboz”-ként kezeli azt: a jel és az arra adott válasz a fontos. A másik alapvető modell (7. ábra) a Maxwell modell (9) ami a feszültségrelaxáció leírására alkalmas. Ilyenkor a két alap modellünket (rugó, folyadékban mozgó dugattyú) sorosan kapcsoljuk:



7. ábra Viszkoelasztikus Maxwell modell

$$\dot{\epsilon} = \left(\frac{\dot{\sigma}}{E} \right) + \left(\frac{\sigma}{\eta} \right) \quad (9)$$

A lineáris viszkoelasztikus elmélet (LVE) a vizsgált tartomány kezdeti lineáris régiójában érvényes: a deformáció és a deformáció sebesség is infinitezimális, ekkor az anyag időfüggő viselkedése lineáris differenciálegyenletekkel leírható. Ez megkönnyíti a folyamatok értelmezését, hiszen ilyenkor a feszültség/deformáció-változásra az anyag által adott válaszok additívek ⁸², az anyag feszültség-deformáció viszonya csak az idő függvénye és független a feszültség nagyságától ⁸³. A két említett alapvető modellen kívül több is alkalmazható a polimerek viselkedésének leírására: például Zener-féle SLS (standard lineáris szilárd): rugó és Maxwell modell párhuzamosan kapcsolva, gyengén térhálós elasztomerek feszültség-relaxációjának leírására ⁸⁴, négy paraméteres (Maxwell és Voigt-Kelvin modell sorosan kapcsolva, nem térhálós polimerek viselkedésére) ⁸⁵, törtrendű ⁸⁶, és Rouse modell ⁸⁷.

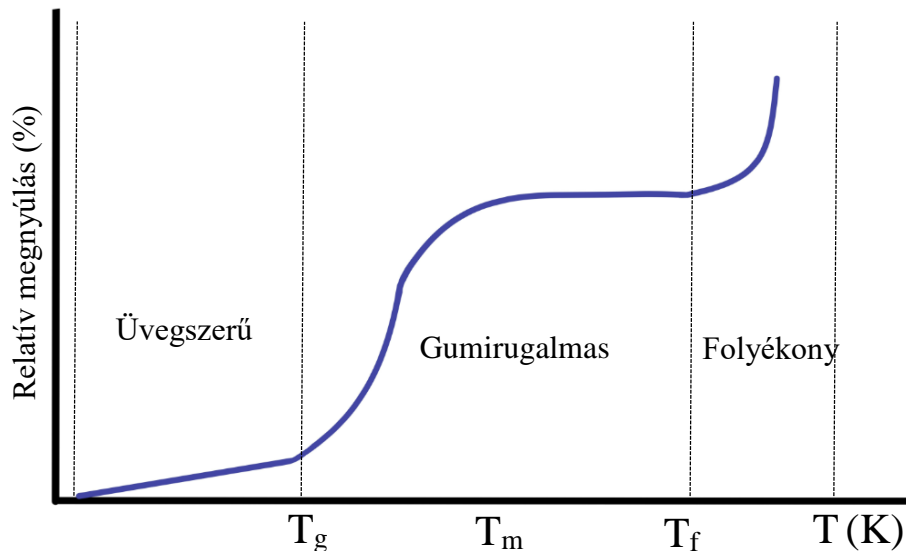
Amorf polimerek vizsgálatokor fontos az anyag három fizikai állapotát megismerni: üvegszerű, gumi/nagyrugalmas és viszkózusan folyós. Az amorf polimer üvegszerű állapotban mindig szilárd halmazállapotú. A molekulaláncok ilyenkor lényegében egy „befagyott” állapotban vannak, ami azt jelenti, hogy még mikro-Brown mozgást sem végeznek (hőmozgást ekkor csak az atomok, esetleg az oldalláncok végezhetnek). Alacsony hőmérsékleten a polimer külső mechanikai hatásra jellemzően rugalmas alakváltozással fog reagálni. A gumirugalmas, vagy más néven viszkoelasztikus állapot esetében az amorf polimer még szilárd halmazállapotú, azonban jelentős eltérés tapasztalható az előző állapothoz képest: a molekulaláncok esetében beindul a mikro-

Brown mozgás. A molekulalánc középpontja még a viszkoelasztikus állapotban is mozdulatlan kezdetben, de az oldalláncok és atomok a hőmérséklet emelésével egyre határozottabb hőmozgást mutatnak. Emiatt a főlánc egyes szegmensei is elfordulnak, hőmozgásba kezdenek az üvegesedési átmeneti hőmérséklet (T_g) felett. A lánc bizonyos szakaszai képesek felgombolyodni vagy kinyúlni, a konformáció ekkor véletlenszerű és pillanatról pillanatra változik. Ebben a gumirugalmas állapotban a polimer gyakran viszkoelasztikus viselkedést mutat. További melegítés hatására az egy szegmenst alkotó egyes molekulaláncok már makro-Brown mozgásba kezdenek, ilyenkor egymáshoz képest el tudnak mozdulni és a polimer viszkózusan folyó olvadékalapotba kerül ⁸⁸. A viszkózus állapotra jellemző, hogy ilyenkor a rendszert alkotó részecskék termikus energiája nagyobb. Ekkor viszkoelasztikus jellegű ömledékről beszélhetünk, mivel a polimerek sosem egy határozott olvadásponttal rendelkeznek: a még jelen lévő rugalmas komponens miatt még mindig összenyomható az anyag. Az anyag a hőmérséklet további emelésének hatására folyósabbá válik, a viszkózus alakváltozás fog dominálni ⁸⁸⁻⁹⁰. A polimerek szegmenseinek és monomereinek jellemző hőmozgásait az 1. táblázat mutatja be.

Állapot	Jellemző mozgás	Elmozdulás külső erő hatására
Üvegszerű	atomrezgés	atomtávolság változhat
Gumirugalmas	mikro-Brown	molekulaszegmens nyúlik
Folyékony	makro-Brown	szegmensmozgás, molekula elmozdul

1. táblázat Jellemző mozgások adott fázisállapotokban ⁸⁸

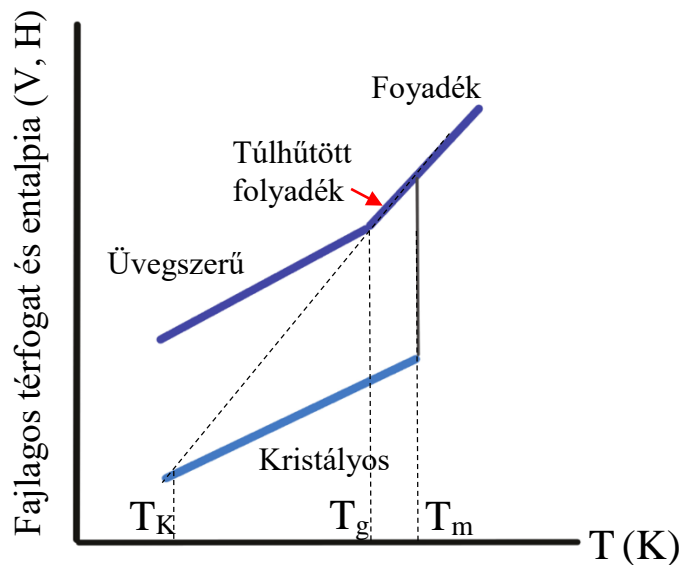
A gumirugalmas állapot feltételei: kellően nagy molekulatömeg, hogy bekövetkezessen a megnyúlás, és a mikro-Brown mozgás megléte (a hőmérséklet magasabb legyen, mint az üvegesedési átmeneti hőmérséklet (T_g)). Emellett fontos az is, hogy az alakváltozás reverzibilis legyen (nagyobb térhálósággal rendelkezzen az anyag). Az amorf anyagok termomechanikai görbéje szemlélteti a polimerek adott hőmérsékleten bekövetkező deformációját (8. ábra).



8. ábra Amorf polimerek termomechanikai görbéje, ahol T_g : üvegesedési átmeneti hőmérséklet, T_m : olvadási tartomány, T_f : folyási hőmérséklet⁹¹

Fontos kiemelni egy alapvető különbséget a kristályos és amorf rendszerek között: kristályos rendszerek esetében a folyadékfázisból a kristályos formába való átalakulás megy végbe amennyiben a rendszert az olvadáspontig (T_m) hűtjük, ami termodinamikai szempontból egy stabil állapotot eredményez. A kristályosodás, a szabad térfogat csökkenése miatt rendszer hirtelen kontrakcióját okozza, a fajlagos térfogat és az entalpia is csökkenni fog, a függvényben szakadás következik be (9. ábra). Az amorf rendszerek esetében a hűtés gyors, T_m pontban nem jelentkezik diszkontinuitás, a rendszer metastabil állapotba kerül, miközben viszkozitása folyamatosan nő. Az amorf rendszerek viselkedésével kapcsolatban érdemes megemlíteni a Kauzmann paradoxont: a folyadék üvegesedési hőmérsékletére hűtése közben az entrópia gyorsan csökken, majd az alacsonyabb hőmérsékleti tartományban lehetetlen értékre extrapolálódik (negatív entrópia). Azt a hőmérsékletet, ahol a folyadékfázis extrapolált entrópiája találkozik a kristályos rendszer entrópiájával, Kauzmann-hőmérsékletnek nevezzük (T_K , ekvientrópiájú pont a túlhűlő folyadék és szilárd kristályos fázis között). A termodinamika harmadik főtételenek értelmében a folyadék entrópiája nem lehet kisebb, mint egy azonos entalpiájú szilárd fázis entrópiája. Ezt a termodinamikai feltételt sérti meg a Kauzmann-extrapoláció, ami figyelembe veszi a termodinamikai üvegesedési átmenetet és elvi kapcsolatot teremt a túlhűtött folyadékok termodinamikája, illetve az üvegátalakulás kinetikája között. A látszólagos paradoxonra javasolt megoldás szerint

egy spontán fagyási folyamat miatt a Kauzmann-hőmérsékleten a folyadék már nem egyensúlyi rendszer, így az egyensúlyi amorf fázis fogalma is értelmét veszti ⁹².



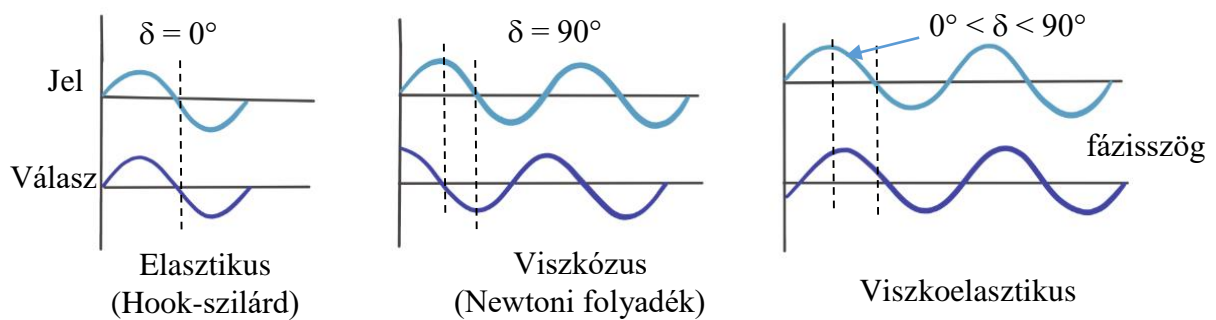
9. ábra Kristályosodás és üvegesedési átmenet összehasonlítása: a bekövetkező térfogat-és entalpia-változás különböző hőmérsékleteknél ⁹³

Az üvegesedésre hajlamos anyagok esetében a lehűlés túl gyors, emiatt nem tud végbe menni kristályosodás. A hűtési görbén ilyenkor nem látható diszkontinuitás, ekkor a rendszer lényegében túlhűtött folyadék állapotába kerül. Ezt tovább hűtve érjük el az üvegszerű állapotot. Ekkor a molekulák között olyan kötések vannak jelen, mint folyadék állapotban, viszont a rotációs és translációs mozgások jóval korlátozottabbak, az üvegesedési átmeneti hőmérséklet alatt a vibrációs mozgások dominálnak. Az entalpia hőmérséklet szerinti deriváltja ($(\partial H/\partial T)_p$) a hőkapacitás (elsődrendű fázisátmenetekenél H véges mértékben változik, míg a hőmérséklet változása infinitezimális). A T_g régióban ez az érték is egy lépcsőszerű változást fog mutatni, mivel az üvegesedési átmenet a molekula-mobilitástól függ, és nem hőátadás történik. Az üvegesedési átmeneti hőmérséklet amorf vagy részben kristályos polimerek esetében egy nagyon fontos mutató: ekkor az addig rideg, kemény állapotból a hőmérséklet emelésével viszkózusabb, gumirugalmas állapotba kerül az anyag.

A polimerek viszkoelasztikus viselkedéséről a dinamikus mechanikai analízis módszere szolgáltathatja a legtöbb információt az első DMA készülék 1909-es kifejlesztése óta ⁹⁴. A DMA mérések történhetnek tranziens vagy oszcillációs módban. Méréseink során mi az utóbbit használtuk. Ekkor szinuszosan változó gerjesztést alkalmazunk (műszerfüggő, hogy deformáció vagy feszültséggerjesztés történik) és mérjük az anyag erre adott válaszát (10. ábra). A lineáris viszkoelasztikus viselkedést

mutató anyagok esetében az anyagi válasz is szinuszos lefutású lesz, a jel és a válasz között pedig fáziseltolódás lép fel^{95,96}. Deformáció-gerjesztés, $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ esetében feszültség-választ kapunk, ez pedig két összetevőből áll: σ' , $\sigma_0 \cos(\delta)$ amplitúdóval rendelkező tagból a gerjesztéssel azonos fázisban, illetve σ'' , $\sigma_0 \sin(\delta)$ tagból, ami 90°-os fáziseltolódással jelenik meg (10).

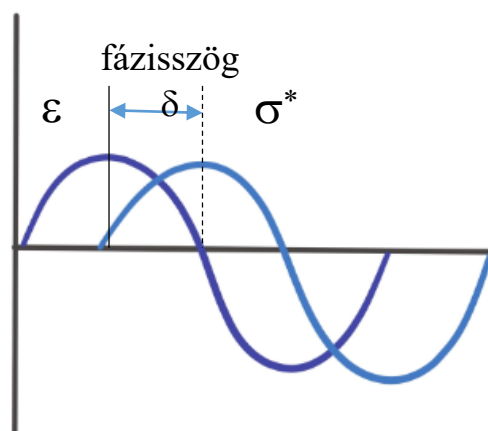
$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (10)$$



10. ábra Mechanikai feszültség-deformáció jel-válasz viszonyok ideális rugalmas, ideális viszkózus és viszkoelasztikus anyagok esetében

Mivel a lineáris viszkoelasztikus viselkedést mutató anyagok esetében az alapmodellek (Hooke-féle rugalmas, Newton-féle viszkózus) összeadhatóak, ezért a vizsgált viszkoelasztikus anyagunk esetében a δ fázisszög-eltolódás 0 és 90° közé fog esni (11. ábra) (11).

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (11)$$



11. ábra A δ fázisszög-eltolódás

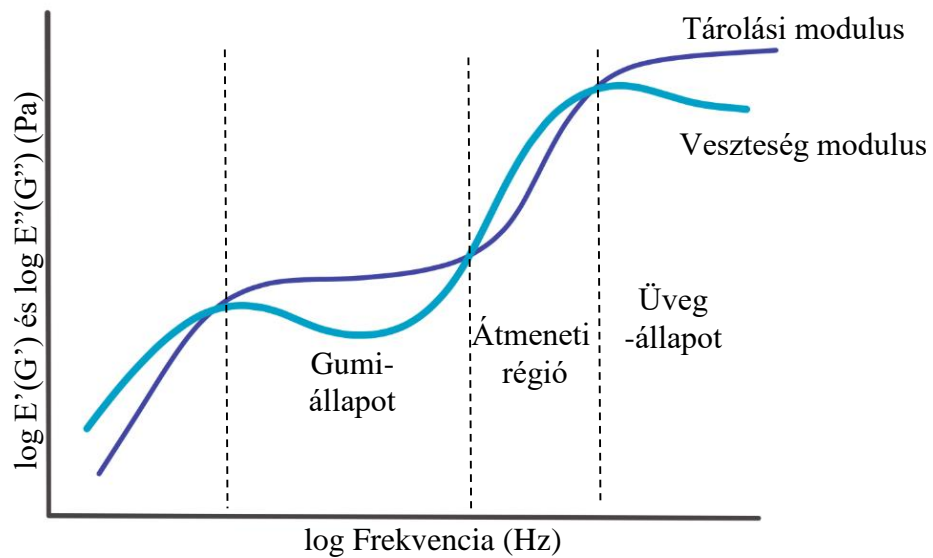
A modulusokra (12):
$$E^* = E' + iE'' \quad (12)$$

$$E' = E_{\text{valós}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta = |E^*| \cos \delta \quad (13)$$

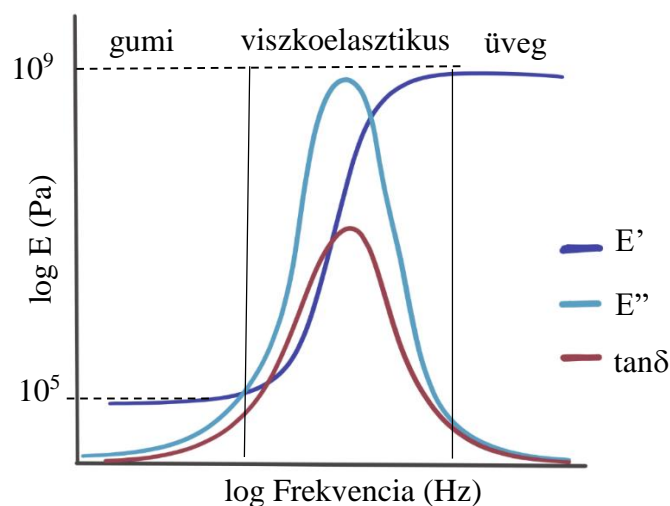
$$E'' = E_{\text{képzetes}} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = |E^*| \sin \delta \quad (14)$$

$$\frac{E''}{E'} = \tan \delta \quad (15)$$

A rugalmassági modulus valós részét (E' , (13)) tárolási vagy elasztikus modulusnak (az anyag belsejében tárolt rugalmas energia miatt), képzetes részét (E'' , (14)) veszteség (az anyagban disszipálódó energiával arányos) modulusnak nevezzük (12. ábra) ⁹⁷. Dinamikus mechanikai analízis során szinuszosan gerjesztjük a mintát, mérjük az erre adott szinuszos választ: vizsgáljuk a E' , E'' , illetve a $\tan \delta$ (veszteségi tényező, a δ fáziszög-etolódás tangense, (15)) görbéket (13. ábra) ⁹⁸.

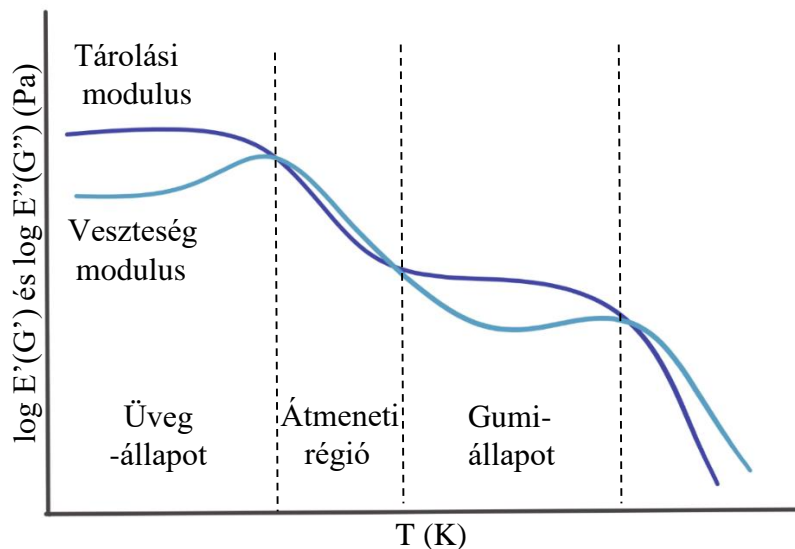


12. ábra A tárolási és veszteség modulusok logaritmusai a frekvencia függvényében



13. ábra A tárolási (rugalmassági) és veszteség modulusok, illetve a $\tan\delta$ frekvenciafüggése

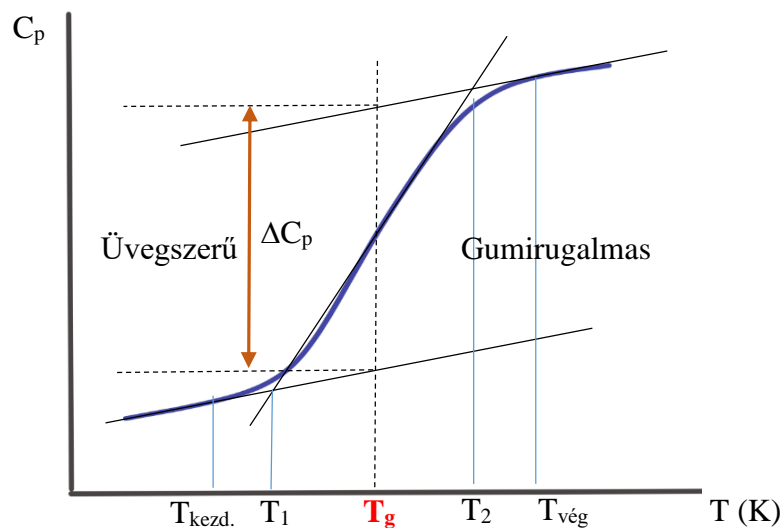
Kisebb frekvenciákon a viszkoelasztikus polimerek általában gumiszerűen viselkednek, majd a frekvencia emelésével az anyag üvegszerűvé válik. A tárolási modulus értéke kis és nagy frekvenciákon is kvázi független a frekvenciától. A veszteség modulus kis és nagy frekvencián is nulla, ekkor az anyagi válasz azonos fázisban van a gerjesztéssel. A viszkoelasztikus régióban viszont E'' maximumot mutat, ez ott található, ahol E' értéke a legnagyobb sebességgel nő. Értelemszerűen a $\tan\delta$ görbe is maximumot mutat ilyenkor, rendszerint alacsonyabb frekvencián, mint E'' (mivel $\delta = E''/E'$, és mindkét modulus frekvenciafüggő)⁹⁹. A fenti viselkedést állandó hőmérsékleten, a frekvencia változtatása mellett kaphatjuk meg. Viszont nagyon hasonló eredményt kapunk, ha a gerjesztést egy állandó frekvencián végezzük és a hőmérsékletet változtatjuk valamilyen sebességgel (14. ábra). Ekkor az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet (T_g)¹⁰⁰ határozhatjuk meg. T_g meghatározható a veszteség modulus vagy a $\tan\delta$ görbe maximumából, de akár az E' görbe inflexió pontjából is.



14. ábra A tárolási és veszteség modulusok hőmérsékletfüggése

2.3.3. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A polimerek esetében az üvegesedési átmeneti hőmérséklet differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) is nyomon követhető. DSC méréskor az adott minta hőkapacitásának lépcsőzetes növekedése követhető, amit a molekulák mozgásának fokozódása okoz felfűtés esetén.¹⁰¹⁻¹⁰³ A 15. ábra egy tipikus üvegesedési átmeneti folyamat DSC-vel mért termogramját ábrázolja a jelentkező hőkapacitás-különbséggel.



15. ábra Hőkapacitás a hőmérséklet függvényében

DSC adatsorok elemzésekor az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet (T_g) a gumirugalmas és az üvegállapot közötti átmenet hőkapacitás-különbségének felezőpontjából (inflexiós pont) állapíthatjuk meg. Az átalakulás kezdetéhez tartozó $T_{kezd.}$ érték extrapolált hőmérséklete T_1 . Az átalakulás végét jelző $T_{vég}$ hőmérsékletéhez az

extrapolált T_2 érték tartozik. $T_{\text{kezd.}}$ és $T_{\text{vég}}$ alkalmazása a gyakorlatban nem mindig lehetséges, mivel a kezdeti és végpont néha nehezen megkülönböztethető az alapvonalától. Mivel az üvegesedési átmenetet sokszor kísérik egyéb, párhuzamos termikus változások, ezért nagyon ritkán határozhatjuk meg egyetlen felfűtési ciklusból. A párhuzamosan zajló termikus folyamatok kiküszöbölhetőek a felfűtés – lehűtés – ismételt felfűtés módszerét alkalmazva. Az első felfűtési szakasz során megtörténik a korábbi termikus események hatásainak kiküszöbölésére (például előzetes felfűtés alkalmazásával az adszorbeált vízmennyiség eltávolításával járó kisebb endoterm csúcs eltűnik, így a második fűtéskor már nem lesz zavaró). A második szakaszban a mintát lehűtjük, ehhez a műszer általában cseppfolyós nitrogént használ. A harmadik, fűtési szakaszban az üvegesedési átmenet vizsgálható. A felfűtés – lehűtés – felfűtés módszerrel az esetlegesen jelentkező hidegkristályosodás folyamata is vizsgálható. Modulált DSC módszer alkalmazásával, amikor a felfűtési sebességet szinuszosan moduláljuk egy 0,5-1 K amplitúdójú jellel, szétválaszthatóak a reverzibilis illetve irreverzibilis folyamatok. Előnye a sima DSC méréshez szemben, hogy akár az első felfűtési szakaszban is meghatározható az üvegesedési átmeneti hőmérséklet, akkor is, ha az üvegátalakulás entalpia-relaxációval jár együtt ¹⁰⁴. Az üvegesedési átmenet egy nemegyensúlyi állapot, a T_g alatt és felett relaxációs jelenség tapasztalható. Az entalpia-relaxáció, amit az üvegesedési átmenetkor mérhető hőkapacitás-változás jellemez, abból adódik, hogy a polimerek az üvegállapotban (T_g alatt) nincsenek termodinamikai egyensúlyban, de igyekeznek elérni az egyensúlyi állapotot. Ezért a polimerek entalpiája az idő elteltével csökken, amennyiben a mintát a T_g alatt tartjuk. ¹⁰⁵.

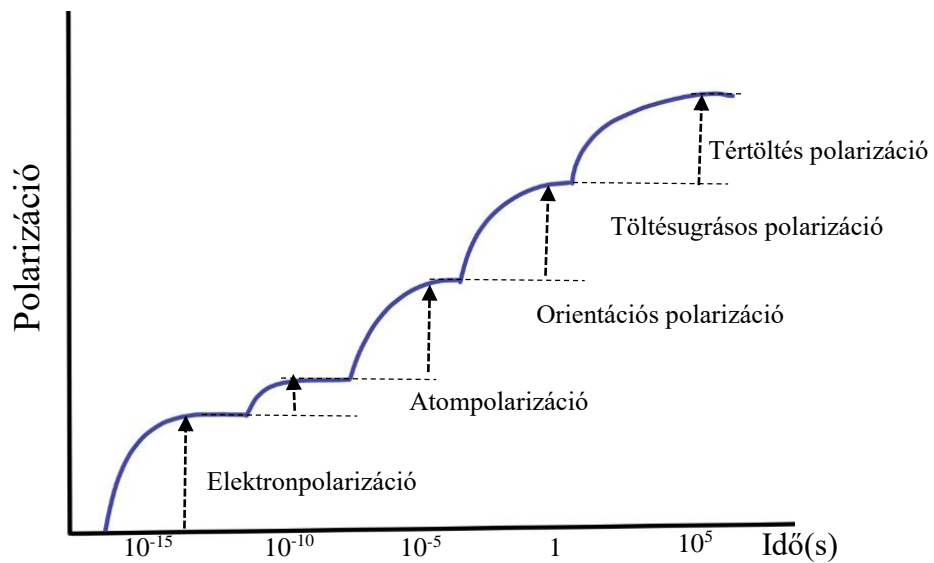
2.3.4. Dielektromos relaxációs spektroszkópia (DRS)

A dielektromos relaxációs spektroszkópia (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS) módszere az anyagokban fellépő polarizációs és töltésátviteli folyamatokról ad információt. A mérés során az elektromágneses spektrum 10^{-3} Hz- 10^{12} Hz tartományát használjuk és információt kaphatunk a mobilis töltéshordozók, elektromos dipólusok nem kvantált átmeneteiről. Hasonlóan a dinamikus mechanikai analízisről szóló fejezetben ismertettekkel, itt is gerjesztést alkalmazunk, majd a vizsgált anyag dielektromos relaxációs válaszát mérjük ¹⁰⁶. A vizsgált rendszerünk dielektromos tulajdonságainak leírására különböző extenzív és intenzív mennyiségeket használhatunk, leggyakrabban a

komplex permittivitást (ε^*), ami függ az alkalmazott gerjesztési frekvenciától, az anyagi minőségtől, a nyomástól és a hőmérséklettől ¹⁰⁷:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega) \quad (16)$$

ahol $\varepsilon'(\omega)$ a permittivitás valós és $\varepsilon''(\omega)$ a képzetes része, ω pedig a mérési körfrekvencia (16). Amikor dielektrikumot helyezünk az elektromos térbe, az polarizálódni fog, benne pedig különféle polarizációs folyamatok fognak lejátszódni. Ezeknek a polarizációhozjárulását a 16. ábra szemlélteti ¹⁰⁸.



16. ábra A különböző időskálákon fellépő polarizációs folyamatok

Amennyiben a vizsgált rendszer apoláris molekulákból áll, nem rendelkezik állandó dipólussal, viszont a külső elektromos mező hatására a töltések eltolódhatnak. A pillanatnyi negatív töltések az elektromos térrel ellentétes, míg a pozitív töltések a térrel megegyező irányba fognak elmozdulni, emiatt indukált dipólusmomentum jön létre. Ez a leggyorsabban végbemenő folyamat, deformációs polarizációnak nevezzük. Az elektronok és a lassabban elmozduló atomok deformációs polarizációját elektron- és atompolarizációnak nevezzük. A dipólusmolekulák esetében a már létező, permanens dipólusokat fogja a külső elektromos tér elfordítani úgy, hogy azok a térrel párhuzamosan álljanak be. Ekkor csak a dipólusmomentum orientációja változik, jóval lassabban. Ha egyes ionok relaxáló dipólusként viselkednek, átugorva a közeli potenciálvölgyek között, töltésugrásos polarizációról beszélhetünk. Jelentős, bár lassú polarizációs folyamat a tértöltés polarizáció, amikor mobilis töltéshordozó-felhalmozódás alakul ki bizonyos határfelületeken. Az említett polarizációs folyamatok, amik függenek az anyagi

minőségtől, különböző módokon jelennek meg a permittivitás valós, illetve képzetes spektrumán (17. ábra).

A relaxációs idő egy olyan karakterisztikus idő, ami a poláris molekulák, illetve molekularészletek dipólusainak orientációs polarizációját jellemzi. Amennyiben a lejátszódó folyamat jellemezhető egy jól meghatározott karakterisztikus idővel, illetve exponenciális a fel- és lefutása is, a permittivitás frekvenciafüggése a Debye-egyenlet segítségével leírható (17) ^{109, 110}.

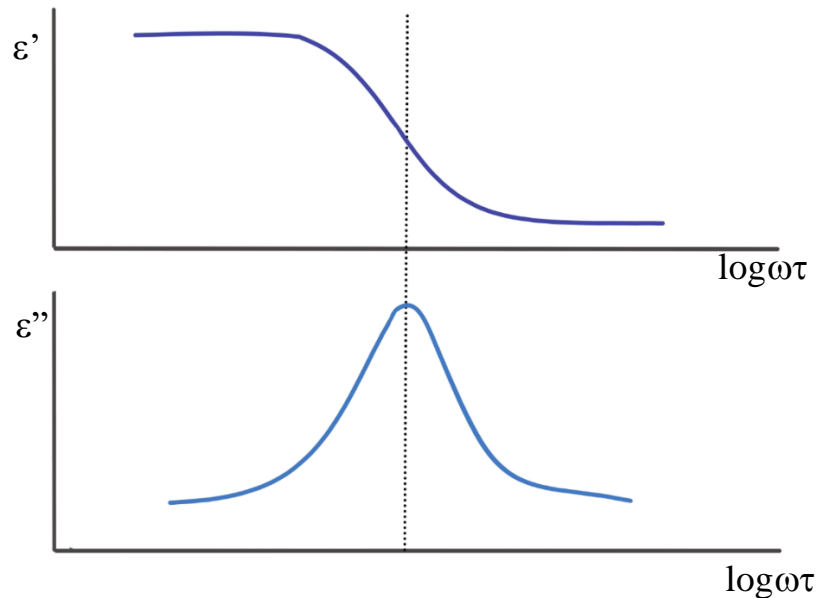
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau} \quad (17)$$

ahol ε_s és ε_∞ a valós permittivitása határesetekben, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ a relaxáció intenzitása („dielectric strength”), τ a karakterisztikus idő, és i pedig az imaginárius egység.

A valóságban a csúcsok szélesedése miatt a Debye-egyenlet feltételei a legtöbb esetben nem teljesülhetnek, ezért a pontosabb leírás miatt a Havriliak-Negami (HN) egyenlet (18) használható ^{111, 112},

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1+(i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (18)$$

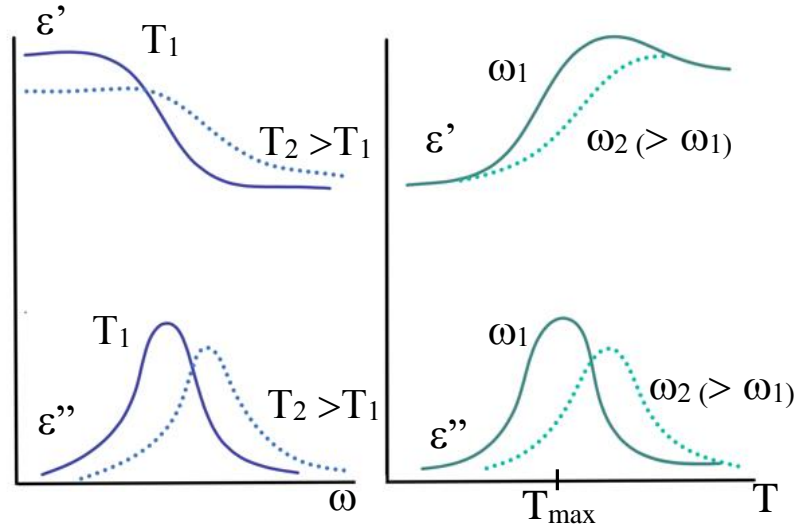
ahol α a (0 és 1 közötti értékű) szimmetrikus és β a (0 és 1 közötti értékű) aszimmetrikus kiszélesedést jellemző paraméter. A Havriliak-Negami függvény gyakran használt, hiszen általa számos anyag dielektromos válasza leírható. Amennyiben $\beta = 1$, ekkor csak szimmetrikus kiszélesedés tapasztalható (Cole-Cole egyenlet ¹¹³), míg $\alpha = 1$ esetben csak aszimmetrikus kiszélesedés (Davidson-Cole egyenlet ¹¹⁴) történik. Az $\alpha, \beta = 1$ esetben a Debye-egyenletet kapjuk vissza. Ha a relaxációs függvényeket térben ábrázoljuk és a különböző síkokra vett vetületeket vizsgáljuk, megkaphatjuk a valós és képzetes rész spektrumát. A valós részt ábrázoló görbének inflexió pontja van, a képzetes rész esetében pedig egy veszteségi csúcsot láthatunk. A permittivitás valós és képzetes tengelyeinek síkra eső vetülete a Debye-egyenlet esetén félkört ír le ¹¹⁵.



17. ábra A relaxációs függvény valós és képzetes része

A polimerek, polimer szubsztrátok felhasználhatósága szempontjából a hőmérséklet egy nagyon fontos tényező; a dielektromos tulajdonságok is erősen hőmérsékletfüggőek. Minél magasabb az alkalmazott hőmérséklet, a dipoláris relaxáció karakterisztikus ideje annál kisebb lesz, a valós részhez tartozó inflexiós pont és a veszteség csúcs pedig eltolódik a nagyobb frekvenciaértékek felé. Ha a vizsgált anyag mobilis töltéshordozókkal rendelkezik, akkor a hőmérséklet emelésével a mozgékonyaság, emiatt a vezetés, illetve az elektród- és határfelületi polarizáció is nőni fog. A polimerek dinamikus mechanikai analízisében a mechanikai relaxációk leírásában használt TTSP (Time Temperature Superposition Principle) elv itt is alkalmazható, mivel azonos frekvenciatartományon a hőmérséklet változtatásával a dielektromos válasz különböző időtartományait kaphatjuk vissza ¹¹⁶.

A DMA-hoz hasonlóan a DRS esetében is kétféle módon határozható meg a hőmérsékletfüggés: izotermális vagy izokronális mérésekkel (18. ábra). Izotermális esetben egy előre beállított állandó hőmérsékleten vesszük fel az anyag teljes spektrumát, míg izokronális mérések esetében néhány meghatározott konstans frekvenciaértéken vizsgáljuk a mintát, miközben a hőmérsékletet lineárisan változtatjuk. Ez utóbbi egy gyakran használt mérési eljárás.



18. ábra Az izotermális (a) és izokronális (b) mérési módszerek összehasonlítása ¹⁰⁸

A mérések eredményeként kapott görbéket izotermális spektrumoknak, izokronális mérések esetén a kapott jeleket termodielektromos görbéknek nevezzük ¹¹⁷. Ezek lényegében a teljes háromdimenziós relaxációs térkép izokronális (azonos idejű) vagy izotermális részei. A hőmérséklet által aktivált relaxációk hőmérsékletfüggését ¹¹⁸ Arrhenius-típusú egyenletekkel írhatjuk le (19, 20) ¹⁰⁸,

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_A}{kT}} \quad (19)$$

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (20)$$

ahol τ_0 és σ_0 a preexponenciális tényezők (szélsőértékhez tartozó relaxációs idő és vezetőképesség), E_a a keresett aktiválási energia, k a Boltzmann-állandó és T pedig az abszolút hőmérséklet. A preexponenciális tényező alakja a vezetés jellegétől fog függeni, ezért általánosan az alábbi egyenletet használjuk (21):

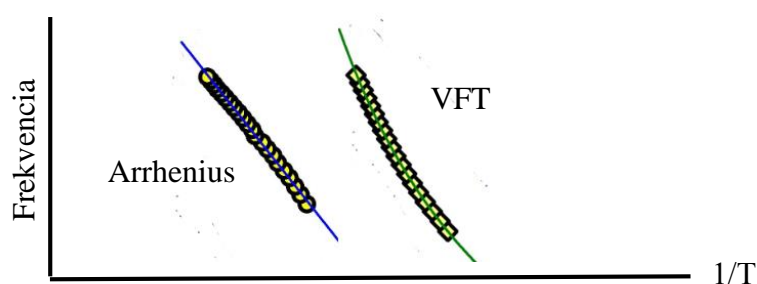
$$\sigma_{dc} = \left(\frac{B}{T^m} \right) e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (21)$$

, ahol B és m állandók ($= 1, 0, 0,5$), m értékét a számításokor használt modell (átmeneti állapot vagy kinetikus) határozza meg ¹¹⁹. Az előbbi egyenletek linearizált alakja (22, 23) a leggyakoribb:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_A}{kT} \quad (22)$$

$$\ln(\sigma_{dc} T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_A}{kT} \quad (23)$$

A mérési eredmények ábrázolásakor elterjedt az Arrhenius ábrázolás a különböző hőmérsékleteken mért relaxációs idők esetében. Ekkor a relaxációs idők természetes alapú logaritmusát szoktuk ábrázolni $1/T$ függvényében. Hőmérsékletaktivált folyamatok esetében az Arrhenius ábrázolás eredményeként egy egyenest kapunk (19. ábra). A másik, a polimerek α -relaxációja esetében elterjedt ábrázolási mód a VFT (Vogel-Fulcher-Tammann ¹²⁰)-féle egyenletet használja ¹²¹. Az Arrhenius ábrázolás információt szolgáltat az aktivációs energiákról, a VFT-ábrázolás pedig segít megérteni a hőmérséklet-független viselkedést az üvegesedési átmeneti régióban.



19. ábra Relaxációk Arrhenius és VFT ábrázolása

2.4. Gázérzékelők, fotodetektorok

Az elmúlt évtizedben az UV fotodetektorokkal kapcsolatos kutatások száma ugrásszerűen megnőtt: többféle széles tiltott sávú félvezetőt alkalmaznak fényérzékeny rétegekben, nagy teljesítményű és alacsony előállítási költségű eszközökben. Az ilyen eszközök működési mechanizmusa főként a fotokonduktivitáson alapul: UV besugárzás hatására egy széles tiltott sávú félvezetőn a fényabszorpciót követően új elektron-lyuk párok generálódnak. Amennyiben a foton energiája elegendő a tiltott sáv leküzdéséhez, fotoáramot detektálhatunk ¹²².

Napjainkban a leggyakoribb szennyező gázokat/gőzöket legalább ppm-es koncentrációban szeretnénk detektálni, mivel sokszor az egészségkárosító hatás már kis koncentráció mellett jelentkezik, vagy a felhasználás egyéb szempontjai támasztanak alacsony határértékeket – ilyenek például könnyen párolgó oldószerek esetében a robbanási határértékek. Ahhoz, hogy működő gázérzékelőt lehessen előállítani, szükség van egy stabil és érzékeny gázérzékelő mechanizmusra. Egy ilyen szenzornak két elengedhetetlen funkcióval kell rendelkeznie: „receptor”-ként ismerje fel az adott anyagot

és produkáljon érzékelhető jelet. Sok esetben a gázfelismerés szilárd-gáz kölcsönhatás útján történik adszorpcióval vagy elektrokémiai reakcióval. A jel átalakítása függ a szenzor anyagi minőségétől. Elterjedtek a félvezető fémoxid-alapú szenzorok, amiknek esetében a válaszjel gyakran a rétegellenállás megváltozásán alapul. Emellett számos szenzor alapszik az elektromotoros erő, optikai abszorpció vagy emisszió mérési elvén.

2.4.1. Gázérezékelő típusok

A leggyakoribb gázérezékelők az abszorpciós és fluoreszcens optikai eszközök, szilárdtest érzékelők és különböző spektroszkópiás rendszerek. Az optikai szenzorok igen elterjedtek. Adott hullámhosszon történő gerjesztés után a vizsgált gázok egyedi abszorpciós spektrumait veszik fel. A szenzor működéséhez komolyabb eszköztár szükséges: gerjesztő fényforrást és optikai szenzort is igényel. Mindemellett gyakran a megfelelő jel/zaj arány elérése sokszor nehézkes. A kromatográfias módszerek csatolt detektort igényelnek a komponensek molekulatömegének meghatározásához. A tömegspektrométer pontos kvantitatív összetételt ad meg. A gázkromatográfia (GC) kapcsolt tömegspektrométerrel (MS) igen elterjedt mérési mód. Laboratóriumi körülmények között pontos eredményt ad, de kevésbé mobil és nagy befektetési költségekkel bír. A másik gyakran csatolt mérési mód a Fourier transzformációt használó távoli infravörös spektroszkópia (GC-FTIR) ¹²³. A fenti technikákról elmondható, hogy pontos eredményt adnak, de költségesek, időigényesek, nehezen hordozhatóak, kezelésük és a mintaelőkészítés gyakorlott személyzetet igényel – bár megjegyzendő, hogy a nagyteljesítményű lézerek és LED-ek fejlődésével a műszerek miniaturizálása felé nyílik út ¹²⁴. Lényegesen egyszerűbb és gyorsabb a szilárdtest gázszenzorok alkalmazása, melyek ígéretes alternatívát nyújtanak a fent említett vizsgálati módokkal szemben. A hordozható elektronikák iránti növekvő igény miatt nem elhanyagolható szempont ezen szenzorok kis mérete, alacsony energiaigénye, és gazdaságos gyártási költsége sem ¹²⁵.

2.4.2. Szilárdtest alapú gázérezékelők

A szilárdtest gázérezékelők működésére jellemző, hogy a vizsgált gáz reverzibilis kölcsönhatásba lép a szenzor felületével, aminek hatására fizikai-kémiai változás következik be: gyakran az elektromos ellenállás megváltozását tapasztalhatjuk az indukált fizikai-kémia változás következtében. Ez alapulhat a gázok eltérő infravörös

abszorpcióját kihasználó optikai mérésektől a különböző szelektív felületi kémiai reakciókig ¹²⁵ sokmindenen. A jellemző szenzortípusokat a 2. táblázat szemlélteti. Különböző félvezető fém-oxidokat elterjedten használnak, például a ZrO₂-alapú potenciometrikus érzékelőket a gépjárműipar (λ -szonda) és a kohászat is alkalmazza az oxigénkoncentráció mérésére – ezek kifejlesztése fontos lépcsőfok volt a gázérezelők fejlődésében ¹²⁶.

A vizsgálandó adszorbeált gázok tömegének mérése is lehetséges, például kvarc mikromérleggel (QMB) ¹²⁷, felületi akusztikus eszközökkel (SAW) ¹²⁸ és félhidas rezgőnyelvek sajátfrekvencia elhangolódását mérő rendszerekkel ¹²⁹. Ezen eszközök előnye, hogy nagyobb molekulákra jó érzékenységgel használhatóak, viszont sokszor gyenge szelektivitással működnek.

Szilárdtest-alapú szenzortípusok	Érzékelési mechanizmus
Félvezető fém-oxid alapú	A mérendő gáz kölcsönhatása a fém-oxid felületével, vezetőképesség-változást okozva
Kalorimetrikus	Pt elektród ellenállás-változása: éghető gázokra, katalitikus oxidációs folyamatokkal
Potenciometrikus	Mérőelektród és referencia potenciálkülönbsége gázfázisban
Amperometrikus	Ionvezetés során a diffúziós áramkorlát mérése
Transzisztor-alapú	Térvezérlésű tranzisztor (FET) I-V görbéinek változása
Tömegmérésen alapuló (QMB, SAW..)	Adszorbeált gázmolekulák miatt sajátfrekvencia-eltolódás vagy felületi hullámterjedés megváltozása

2. táblázat Szilárdtest gázszenzorok típusai

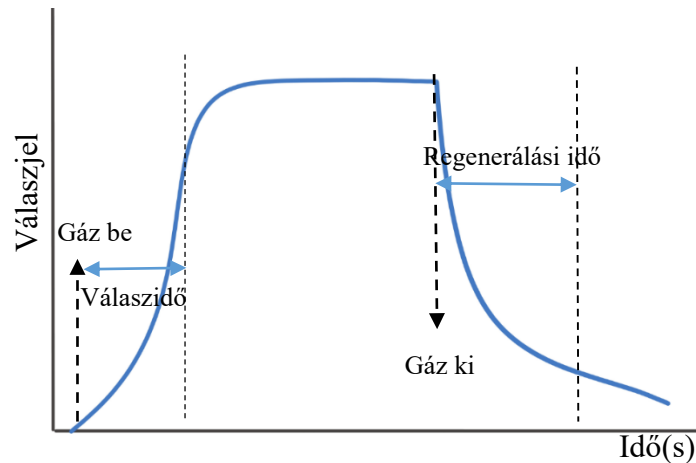
A szilárd felületen való gázérezeléshez mindig szükség van egy aktív rétegre, ami tartalmazhat szerves, illetve szervetlen összetevőket is. Ez gyakran vékony filmként van elosztatva a felületen. A megkötődésre adott válaszjelet leggyakrabban elektromos vagy optikai paraméterek mérésével rögzíthetjük. A technológia fejlődésével ma már lehetőség nyílik a kis áramfogyasztású, megfelelően érzékeny, gyors válaszidejű, könnyen integrálható és hordozható szenzorok előállítására. A félvezető oxid-alapú érzékelők esetében a gáz és a félvezető oxid közötti kölcsönhatás következtében megváltozik az elektromos vezetőképesség, ez pedig mérhető ¹³⁰. A félvezető-oxid alapú

szenzorok előnyei a megfelelő érzékenység, gyors válasz, alacsony költség. Ezek ellensúlyozzák az esetlegesen fellépő hibákat: néha nem megfelelő szelektivitás, lassú regenerálódás és érzékenység a levegő nedvességtartalmára ¹³¹. Az említett negatívumok javíthatóak adalékolással, különböző összetett vékonyrétegek előállításával.

2.4.3. Félvezető oxid alapú gázérezékelők

A félvezető oxidok gyakran használtak érzékelőréteggént különböző szenzorokban. Amikor az érzékelendő gáz kölcsönhatásba lép a félvezető fém-oxiddal, annak elektromos vezetőképessége megváltozik. 1962-ben Seiyama és munkatársai leírták, hogy amennyiben a ZnO-alapú filmeket 573 K-re melegítik, majd különböző gázok lépnek kölcsönhatásba a felülettel, a réteg elektromos vezetőképessége megváltozik ¹³². Pár évvel később Taguchi és munkatársai bemutatták, hogy egy másik fém-oxidból, az SnO₂-ből készült film nagy érzékenységgel mutatta ki a metán gázt ¹³³. Ezek után a fém-oxid rétegek alkalmazása egyre szélesebb körben elterjedt mind az otthon használható, mind az ipari érzékelőkben. Alkalmazhatóak gázszivárgások monitorozására folyamatszabályozás és környezetszennyezés vizsgálata esetében is. A fém-oxidokat a szerves és az egyéb szervetlen félvezetőkkel (Si, Ge, GaAs) összehasonlítva szignifikánsan nagyobb mennyiségben használják különböző gázszenzorokban, például CO, CO₂, H₂, alkoholok, H₂O, NH₃, O₂, nitrogén-oxidok stb. érzékelésére. A gázszenzorok aktív rétegeként használhatóak n- és a p-típusú félvezető oxidok is. Az irodalomban különböző félvezető oxidokkal (SnO₂, WO₃, ZnO, In₂O₃) ¹³⁴, katalitikus oxiddal (V₂O₅, NiO, CuO) és vegyes oxiddal (LaFeO₃, ZnFe₂O₄, BaTiO₃) ¹³⁵ kapcsolatos fejlesztést találhatunk, emellett folyamatos a különböző új nanoszerkezeteket, hibrid rétegeket használó szenzorok fejlesztése is ¹³⁶.

Az elektromos vezetőképesség megváltozásának mérésén alapuló szenzorok esetében a mérendő gáz a félvezető fém-oxidra adszorbeálódva megváltoztatja a réteg elektromos ellenállását. Ennek a változásnak az iránya függ attól, hogy redukáló vagy oxidáló gázzal van szó, illetve attól is, hogy a félvezető n-vagy p-típusú. A 20. ábra egy tipikus válaszjelet mutat be. Az érzékelő réteg elektromos vezetőképességéről kapunk információt a mért gáz kemisorpciója, majd deszorpciója során.



20. ábra Gázérzékelők tipikus válaszejele

Az érzékelők válaszejele több paraméterrel is jellemzhető: érzékenység, a válasz ideje, regenerálódáshoz szükséges idő, vizsgált célmolekulára való szelektivitás és szenzorstabilitás. Az érzékenység meghatározható úgy, hogy az érzékelő réteg megfelelő közegben (levegő, inert) detektált ellenállásának és a vizsgált gázzal mért ellenállásának arányát vesszük. Az érték függ attól, hogy az érzékelő réteg n- vagy p-típusú félvezető, illetve, hogy a mérendő gáz redukáló (24) vagy oxidáló (25) hatású-e, emiatt különböző módokon történik az arány meghatározása. N-típusú félvezető esetében az alábbiak szerint alakul az érzékenység (S),

$$\text{Redukáló gázok esetén: } S = \frac{R_{\text{levegő}}}{R_{\text{gáz}}} \quad (24)$$

$$\text{Oxidáló gázok esetén: } S = \frac{R_{\text{gáz}}}{R_{\text{levegő}}} \quad (25)$$

ahol $R_{\text{levegő}}$ a réteg levegőben mért elektromos ellenállása, míg $R_{\text{gáz}}$ a mérendő gáz jelenlétében mért ellenállásérték. P-típusú félvezetők esetében a reciprokokkal kell számolni. Egy réteg érzékenysége több paramétertől is függ: a réteg anyagától, morfológiától ¹³⁷, a porozitástól, filmvastagságtól ¹³⁸, hőmérséklettől és az esetleges adalékoló anyagoktól ¹³⁹. Az érzékenység nanostruktúrált rétegek alkalmazásával növelhető, hiszen nagyobb fajlagos felületük miatt sokkal nagyobb reaktív érzékelőfelület állítható elő így. A válaszidő nagyon fontos paraméter a szenzorok esetében. Leggyakrabban t_{90} vagy t_{70} időket adnak meg, ezek megmutatják, hogy a mért ellenállás érték mikor éri el a maximum jel 90 vagy 70 %-át. Ezt az értéket nagyban befolyásolja a vékonyréteg morfológiája, geometriája és a diffúzió sebessége. Ahhoz, hogy a szenzort minél előbb újra lehessen használni, ne kelljen túl sokat várni két mérés között, nagyon fontos a regenerálódási idő vizsgálata is. A szelektivitás függ a szenzor felépítésétől,

morfológiájától ¹⁴⁰, megmutatja egy adott rendszer azon tulajdonságát, hogy a vizsgált gáz mennyire különböztethető meg más, esetleg a rendszerben előforuló egyéb gázoktól. Az oxidatív és redukív gázok jele egyértelműen különbözik egymástól, de több gáz mutathat hasonló válaszjelet. Például az etanol, szén-monoxid és a metán igen nehézkesen mutathatók ki egymás mellett ¹⁴¹. A gázszenzorok szelektivitása javítható azzal, ha a zavaró gázokat a mérendő közegből megkötjük, szűrjük vagy megfelelő adalékolással szelektívebbé tehetjük a vékonyréteget a mérendő gázra ¹⁴².

Egy szenzor teljesítménye jól megválasztott működési hőmérséklettel, adalékolással, nanorészecskék alkalmazásával javítható. Mindenképpen pozitív, ha a működési hőmérséklet szobahőmérséklet-közeli, hiszen ekkor igényel a legkevesebb energiabefektetést az adott szenzor, ami javítja a felhasználhatóságot és minden olyan berendezés, ami kevesebb energiát igényel a működéséhez, környezetvédelmi szempontból szerencsés. A stabilitás is egy nagyon fontos paraméter, hiszen az elkészített szenzort a regenerálódás után szeretnénk minél többször újrahasználni. Kereskedelmi forgalomba is csak akkor hozható, ha hosszú távon reprodukálható eredményt ad. Alapkutatások során leggyakrabban úgy vizsgálják a stabilitást, hogy a mérendő gázt többször egymás után ráengedik a szenzorfelületre és megfigyelik a válaszjelet. Fontos, hogy a gáz mérésekor végbemenő folyamat reverzibilis legyen és a vékonyréteg ne degradálódjon például a működési hőmérsékletre való felfűtés közben.

2.4.4. Indium-ón oxid rétegek

A különböző hibrid vékonyréteg alapú szenzorok sokkal jobb érzékenységet mutathatnak bizonyos esetekben, mint a tisztán szerves vagy szervetlen alapú érzékelők ¹⁴³. Ezekben az eszközökben az ITO (indium-ón oxid) a leggyakrabban használt átlátszó vékony vezető réteg. N-típusú félvezető, az indium-oxid ón-oxiddal történő dópolásával állítják elő. Kis felületi ellenállással és viszonylag széles tiltott sávval (3,5–4,3 eV) rendelkezik ^{144, 145}. Hátránya, hogy előállításuk viszonylag költséges, és igen rosszul reagál a mechanikai hatásokra. Éppen ezért számos kutatás folyik az ITO lehetséges helyettesítő anyagával kapcsolatban ^{146, 147}. Annak érdekében, hogy vezető és mechanikai sajátságokat ^{148, 149} javítsuk, vagy csak helyettesítsük az egyre költségesebben előállítható ITO-t, különböző kompozitokat alkalmazhatunk. Ezen kompozitok tartalmazhatnak vezető polimereket, fém vagy félvezető fém-oxid nanorészecskéket ¹⁵⁰⁻¹⁵², illetve

különböző szén nanostruktúrákat ¹⁵³⁻¹⁵⁵. Az ITO réteg különböző mikrostruktúrákat vehet fel különböző kristályszerkezetekkel, és az ITO-t hordozó polimer mechanikai tulajdonságait is számtalan paraméter befolyásolhatja ¹⁵⁶. Az ITO rétegek helyettesítő anyagainak vizsgálatakor azt is figyelembe kell venni, hogy meglehetősen nehéz az eredeti anyag átlátszóságát elérni, a helyettesítésére létrehozott nanorészecskéket tartalmazó kompozitok összetétele, a vékonyréteg vastagsága pedig számottevően befolyásolják a film fényáteresztő képességét ¹⁵⁷.

2.4.5. Cink-oxid nanorészecskék és felhasználásuk vezető vékonyrétegekben és szenzorokban

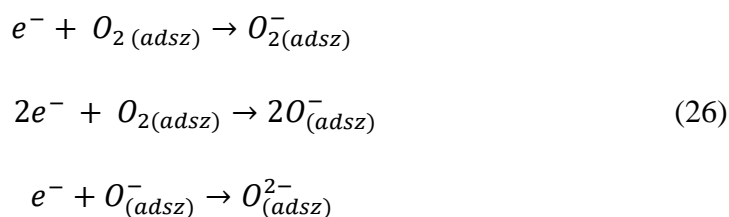
A cink-oxid egy gyakran vizsgált n-típusú félvezető széles tiltott sávval (3,37 eV). Amfoter vegyület: vízben kis mértékben, savban/lúgban könnyen oldódik ¹⁵⁸. Leggyakrabban wurtzit formában kristályosodik, de egyéb, termodinamikailag kevésbé stabil kristályformák is előfordulnak ¹⁵⁹. Szenzorokban gyakran használt félvezető oxid, a kristályrácsban lévő oxigén vakanciák miatt lesz n-típusú félvezető ¹⁶⁰. Amikor szenzoranyagként alkalmazzuk, redukzív vagy oxidatív gázzal érintkezve az ellenállása meg fog változni, ezt a jelet detektálhatjuk ¹⁶¹⁻¹⁶³. Amikor redukzív típusú gázzal érintkezik a ZnO réteg felülete, kölcsönhatás lép fel az adszorbeált oxigén ionokkal, aminek hatására elektron kerülhet a vezetési sávba, csökkentve ezzel a tiltott sáv szélességet ¹⁶⁴. Bár a ZnO-alapú szenzorok, vékonyrétegek igen elterjedtek ¹⁶⁵, sokszor problémát jelent a viszonylag magas működtetési hőmérsékletük ¹⁶⁶. Különböző hibrid kompozitok ¹⁶⁷, vagy megfelelő dópolás ¹⁶⁸ csökkentheti a működtetés energiaigényét, illetve javíthatja az érzékenységet ^{169, 170}.

2.4.6. A gázérzékelés és fotodetektálás folyamata n-típusú félvezetők esetében

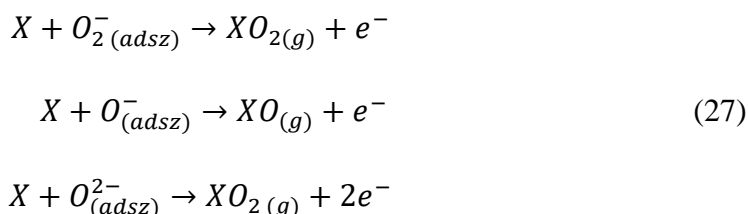
A fent említett fém-oxidokat szerteágazó területeken alkalmazzák: napelemekben ¹⁷¹, az optoelektronikában ¹⁷², piezoelektromos eszközökben, illetve gázszenzorokban ¹⁷³. Már az 1950-es években is végeztek vizsgálatokat, hogy modelleket állíthassanak fel az érzékelendő gázok és félvezető anyagok között fellépő kölcsönhatások miatt jelentkező vezetőképesség-változásokkal kapcsolatban ¹⁷⁴. A 60-as évek elején Seiyama és munkatársai már kimutatták, hogy a különböző cink-, illetve ón-oxid tartalmú minták vezetőképességében változás következik be, amennyiben a velük érintkező levegő

összetétele megváltozik ¹⁷⁵. Ettől kezdve több kutatás fókuszált arra, hogy megértsék a kölcsönhatási mechanizmusokat gáz és félvezető oxid között. A korábban említett két fontos szenzorfunkció tehát a következő. Az érzékeléshez szükséges első lépésben („receptor” funkció) a vizsgálandó gáz a réteget alkotó fém-oxidokkal kölcsönhatásba lép, mint töltéshordozó akceptor vagy donor. A kölcsönhatás lehet adszorpció, kemisorpció, ioncsere vagy akár elektrokémiai reakció is. A kölcsönhatás következtében megváltozik a réteg vezetőképessége, ami elektromos ellenállás változás formában detektálható – ez a második, jelet adó funkció. Az, hogy ellenállás-csökkenés vagy növekedés tapasztalható, függ az érzékelő réteg anyagi minőségétől, illetve a detektálandó gáz redukív vagy oxidatív jellegétől. A ZnO n-típusú félvezető; az ilyen anyagok esetében a redukáló gázok elektrondonorként viselkednek, csökkentik az érzékelő réteg ellenállását, míg az oxidatív gázok növelni fogják ¹⁷⁶. N-típusú félvezető oxid esetében a felület a levegővel érintkezve az oxigénmolekulák kemisorpció folyamata során elektront tudnak felvenni a félvezető vezetési sávjából, negatív töltésűvé válnak, O_2^- , O^- , O^{2-} , igen reaktív oxigényökök alakulnak ki, tértöltési (Debye)-réteget ¹⁷⁷ kialakítva a fém-oxid felületén. Ha ezek után a mérendő redukáló gázt ráengedjük a töltött réteget tartalmazó szenzorfelületre, az adszorpció lépés után elektront tud juttatni a félvezető anyag vezetési sávjába, ami miatt a fém-oxid vezetőképessége nőni fog. Ha a vizsgálandó gázunk oxidatív jellegű, akkor a vezetőképesség csökkenését tapasztalhatjuk. A mechanizmust több tényező is befolyásolhatja: ilyen a szerkezeti hibák jelenléte, vagy az oxigén atomok hiánya, ami indukálhatja a negatív töltésű oxigén ionok létrejöttét még p-típusú félvezető esetében is ¹⁷⁸.

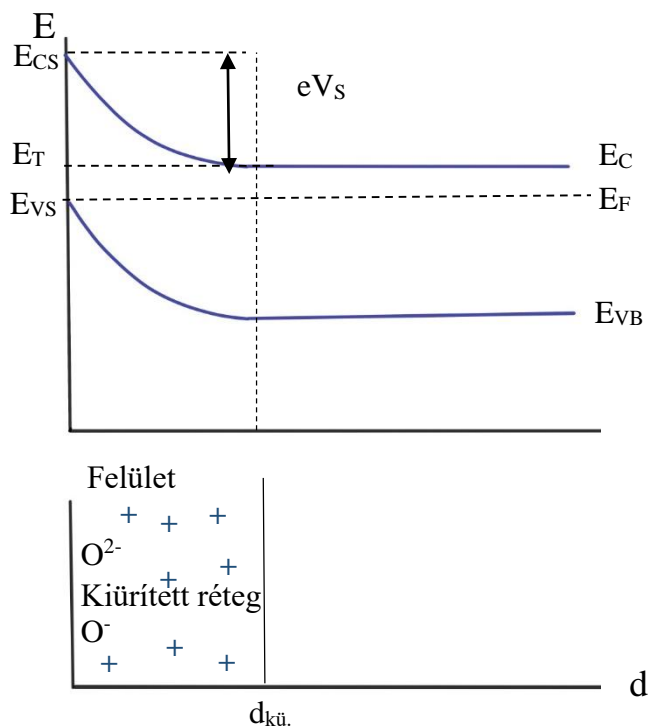
Adalékolással, kompozitképzéssel előnyösen javítható az oxigén vakanciák aránya, illetve a tiltott sáv energiák is, amik nagyobb vezetőképességet eredményezhetnek ¹⁷⁹. Megfelelően előállított félvezető vékonyréteg alkalmas lehet különböző gázok ppm koncentrációban való detektálására ¹⁸⁰. Az n-típusú félvezetők esetében a detektálás több úton történhet: egyszerű gázadszorpcióval, kemisorpció reakcióval a felületen adszorbeálódott gázzal, vagy gáz-szilárd határfelületen végbemenő ioncsere folyamattal. A legtöbb esetben adszorpció-kemisorpció folyamatok mennek végbe, melyet a félvezető oxid anyagi minősége és a hőmérséklet is nagymértékben befolyásol ¹⁸¹. Különböző körülmények között (pl. működési hőmérséklet) ¹⁸², különböző oxigényökök lehetnek jelen (26):



Ezek után a mérendő gáz (X) és az oxigénvakanciák a következők szerint reagálnak (27):



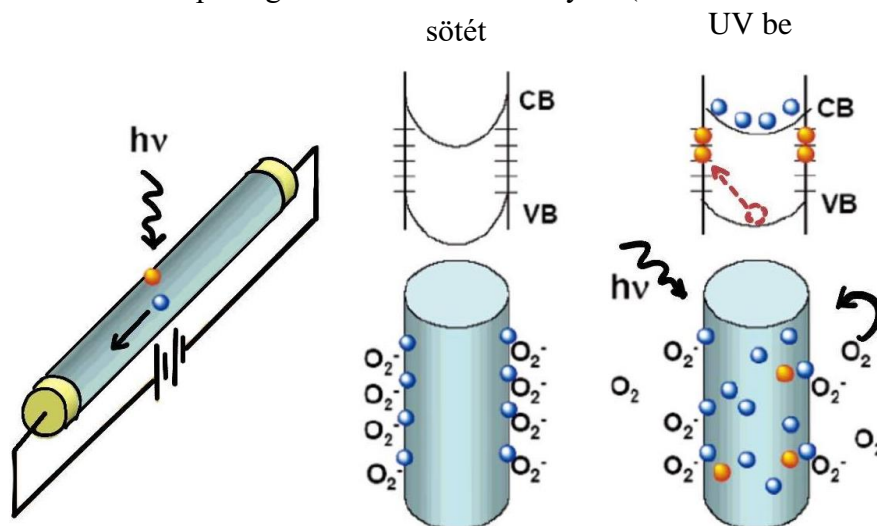
A 21. ábra bemutatja egy tipikus félvezető fém-oxid esetében a felület jellemző töltésállapotát és az elektronsáv szerkezetét. A vezetési sáv energiaszintjei a tömbi fázis, illetve a felület esetében az E_{CB} és E_{CS} értékekkel van jelölve. A vegyérték elektronsáv E_{VB} és az E_{VS} , míg a Fermi energia az E_F jelöléssel látható. E_T az adszorbeált oxigén miatti felületi elektronok csapdázási energiaszintje, eV_s pedig megadja a felülethez közeli energiasáv változásának a mértékét. A kiürített rétegvastagságot $d_{k\ddot{u}}$ mutatja. A félvezető fémoxidok esetében E_{CB} és E_{VB} értéke közti különbségből megkaphatjuk a tiltott sáv energia értékét.



21. ábra Félvezető oxid felületi rétege és a hozzátartozó elektronsáv szerkezetek oxigén kemiszorpció után

Ha a felület ideális, szemcsehatárok nélküli anyagként viselkedne, akkor a Debye-rétegnek nem lenne jelentősége, de a kisebb részecskékből álló rétegek esetén az elektron vándorlásának végbe kell mennie a szemcsehatárokon. A szemcsehatárokon történő elektrontranszportot a Schottky potenciálgát gátolja: az elektronoknak ezt le kell győzniük, hogy a részecskék határfelületén létrejöhessen a megfelelő vezetés ¹⁸³.

Fotodetektorok esetében, amennyiben a vezető vékonyrétegben a szenzitív anyag a ZnO, akkor sötétben oxigénmolekulák adszorbeálódnak a félvezető oxid felületén, ahol az ott lévő elektronokkal oxigényökök alakulnak ki (26. egyenlet). Ennek hatására alacsony vezetőképességű kiürítési réteg jön létre. UV besugárzás hatására új elektron-lyuk párok generálódnak, ahol a fotogenerált lyukak egy része deszorbelája az adszorbeált oxigénmolekulákat a ZnO felületéről, így a kis vezetőképességű kiürítési réteg vastagsága csökken, ami a vezetőképesség növekedését eredményezi (22. ábra) ¹²².



22. ábra ZnO-alapú UV fotodetektor működési sémája ¹²²

2.4.7. Az érzékelő réteg érzékenyítése adalékolással

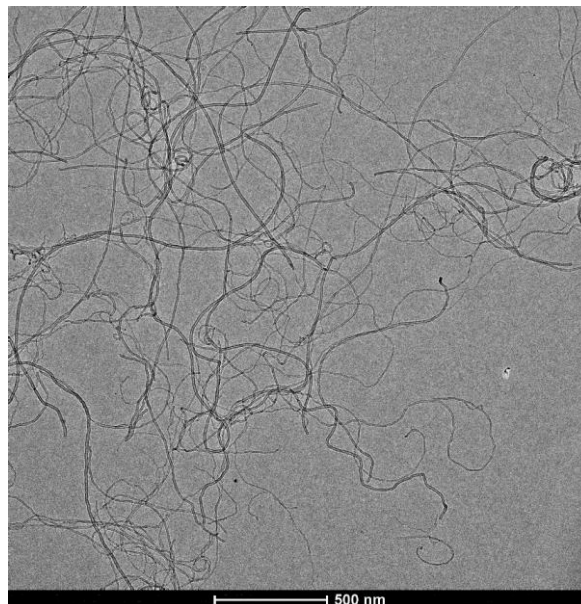
Az elmúlt 20-30 év során a vékonyréteg-fejlesztések felgyorsultak a LED-ek, szenzorok, illetve egyéb optoelektronikai eszközök területén ¹⁸⁴. A hibrid filmek alkalmazása egyre inkább elterjedt, hiszen így több anyag pozitív tulajdonsága ötvözhető. A hagyományos félvezetők mellett a szerves félvezetők alkalmazása is megjelent ¹⁸⁵. A különböző típusú félvezetők egymás melletti alkalmazása is egyre elterjedtebb ¹⁸⁶, növelve az optoelektronikai eszköz alkalmazhatóságát például csökkentve a működéshez szükséges feszültséget ¹⁸⁷. Az ilyen összetett vékonyfilmek esetében a szerves félvezető oxidok mellett szerves összetevőként elterjedten használnak félvezető

polimereket (pl. PEDOT:PSS, ¹⁸⁸), illetve szén nanocsöveket ¹⁸⁹. Adalékolással előállított kompozit filmekre a következő fejezetekben mutatok be példákat.

2.5. Szén nanocsövek

2.5.1. Szén nanocsövek típusai és szintézise

Amennyiben szén nanocsöveket említünk, mindig meg kell említeni Iijima és munkatársai 1991-es felfedezését, fullerénnel kapcsolatos vizsgálataik során a melléktermékeket vizsgálva ekkor közölték le az első elektronmikroszkópos felvételt szén nanocsövektől ⁵. Megkülönböztetünk egyfalú szén nanocsöveket (SWCNT, single walled carbon nanotube) és a többfalú szén nanocsöveket (MWCNT, multiwalled carbon nanotube). Mindkettőt sp^2 hibridizációjú szénatomokból álló feltekert grafénlapoknak megfelelő, hatszöges kötésrendszerű szénváz alkotja, a csövek végét pedig fullerénrészlet zárja le. SWCNT-k esetében egyetlen ilyen feltekert grafénsíkunk van, míg MWCNT-k esetében a hengerek koaxiálisan egymásban helyezkednek el. A nanocsövek átlagos átmérője néhány nanométeres, hosszuk akár több mikrométer is lehet (23. ábra). Előállításuk történhet különböző szénforrást használva ívkisüléssel, lézerablációval, elektrolízissel, termikus plazmával, szonokémiai, illetve CVD (Chemical Vapor Deposition) eljárással ¹⁹⁰.

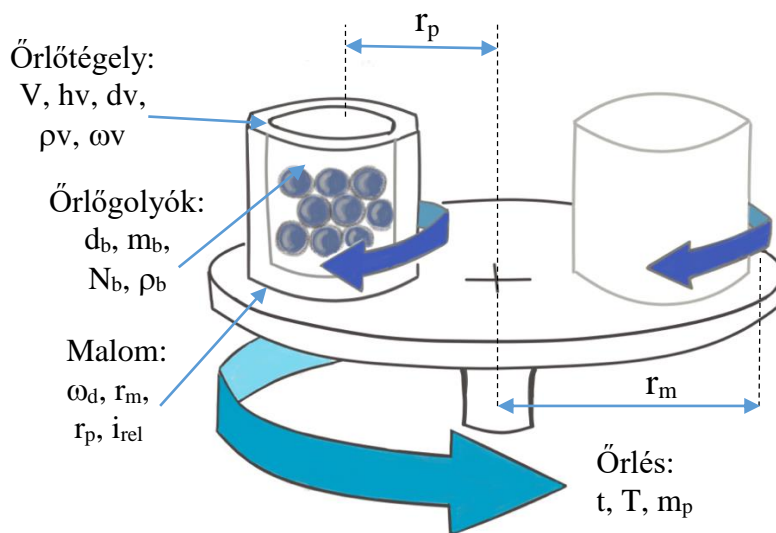


23. ábra CVD eljárással általunk szintetizált többfalú szén nanocsövek TEM-felvétele (saját felvétel)

A szén nanocsövek szintézismódszerei közül elterjedten használt a CVD, kémiai gőzleválasztásos eljárás, amihez megfelelő katalizátorra és szénforrásra van szükség. Az eljárás során melléktermékként nagyobb mennyiségű amorf szén képződik. Ezt és a katalizátormaradványokat különböző mosási folyamatokkal eltávolíthatjuk ¹⁹¹. Az így előállított szén nanocsövek hossza igen nagy az átmérőhöz képest, ami bizonyos folyamatokban zavaró lehet – például vékonyréteg készítésekor a hosszú csövek a felvivő eszközt eldugíthatják, ezért bizonyos esetekben a méretcsökkentés követelmény. Erre az egyik kézenfekvő eljárás a szén nanocsövek nagyenergiájú őrlése; a folyamat során lehetőség van méretcsökkenésre, darabolásra vagy funkcionálizálásra ¹⁹² de akár kompozitok előállítására is ¹⁹³. Őrlőmalomban történő kezelés során nem csak darabolhatóak a szén nanocsövek, de célzottan hibahelyeket, nyitott végeket is létrehozhatunk ¹⁹⁴. A nanocsövek a többi nanoszerkezetű anyaghoz hasonlóan nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, így adszorbensként viselkedhetnek ¹⁹⁵.

2.5.2. Őrlés bolygó golyósmalomban, szén nanocsövek módosítása

Nagy energiájú őrlés esetén a mechanikai ütközést követő relaxáció során több egymástól független folyamat is végbemehet: rácshibák kialakulása, aprózódással új határfelületek létrejötte, hőfelszabadulás, amorf átalakulás, vagy a megfelelő befektetett energia kémiai reakciót is indukálhat ¹⁹⁶. A végbemenő reakciót nagyban befolyásolja az átadott energia mennyisége, így ennek pontos megválasztása kritikus ¹⁹⁷. Őrléskor számos rácshiba keletkezik ¹⁹⁸. A bolygó golyósmalom őrlőedényén belül többféle erő éri az őrlendő anyagot: nyomás, nyíróerő, ütés és becsapódás (az őrlendő anyag ütközhet másik részecskével vagy az edény falával). A bolygó golyósmalom speciális mozgásának (két tengely körül egyidejű forgás) köszönhetően főleg nyíró és ütőerők érik az őrlendő anyagot, ami az aprítás szempontjából pozitív ¹⁹⁹, ²⁰⁰. A többkomponensű golyómozgás folyamatosan képes hibahelyeket előállítani az őrlött anyagban. Nagyenergiájú őrlés esetében az őrlőedény nagy sebességgel forog, így az őrlemény keveredése folyamatosan biztosított és a becsapódások is folyamatosan érik az anyagot. Emiatt a közölt energia akkumulálódhat.



24. ábra A bolygó golyósmalom őrlési paramétere²⁰¹

Az alkalmazott őrlési energiát többféle paraméter is befolyásolja: a malom, az őrlőedény és az őrlőgolyók tulajdonságai, illetve az őrlési folyamat beállításai, mint az őrlési idő vagy az őrlött anyag tömege (24. ábra). Az őrlési energia meghatározásához el kell különíteni a becsapódási (E_b) és kumulatív (E_{kum}) energiát. A Burgio-féle megközelítés alapján becsapódási energia alatt az egyetlen golyó becsapódásával az anyagnak átadott összes energiát értjük rugalmatlan ütközéskor, eltekintve az őrlőedény és a golyó közti csúszástól, a golyóra aktuálisan ható gravitációs erőtől és forgó mozgásától – tehát csupán egyetlen tiszta anyag-golyó becsapódást veszünk figyelembe. A kumulatív energia a teljes őrlési idő alatt átadott energia 1 g őrlendő anyagra vonatkoztatva ²⁰².

A szén nanocsövek méretének csökkentésére, hibahelyek létrehozására kézenfekvő technika az őrlés. Liu és munkatársai 10 órás őrléssel hatszorosára (0,66 wt%) növelték a hidrogén adszorpciós kapacitását az általuk CVD szintézissel előállított szén nanocsöveknek ²⁰³. Munkhbayar és munkatársai 200-500 rpm sebességű nedves és száraz őrléssel előállított minták méretcsökkenését tanulmányozták, a nedvesedési és diszpergálhatósági sajátságok javulását tapasztalták őrlés után ²⁰⁴. Szén nanocső/ epoxi kompozitok esetében is jelentősen javult a diszpergálhatóság őrlés hatására, az ilyen módon készített filmek Young modulusa több mint 500%-os javulást mutatott a polimerhez képest ²⁰⁵.

2.5.3. Szén nanocsövek felhasználása vékonyrétegekben, etanol szenzorokban

A szén nanocsöveket gyakran alkalmazzák polimer kompozitokban azért, hogy jobb elektromos és mechanikai tulajdonságokat érjenek el, felhasználva a nanocsövek előnyeit: jó vezetőképesség, nagy fajlagos felület, megfelelő pórusok és adszorpciókészség^{206, 207}. A nyomtatott elektronikák is egyre elterjedtebben használnak MWCNT alapú anyagokat. A felhasználást megkönnyíti a könnyű módosíthatóság, mechanikai stabilitás, jó elektronmobilitás és a megfizethető előállítási költség²⁰⁸. A szén nanocsöveket alkalmazhatjuk különböző szenzorokban²⁰⁹, bioszenzorokban is²¹⁰. A CNT szenzorok alkalmasak különböző redukív szennyező gázok, így az etanol érzékelésére is²¹¹, a p-típusú félvezető tulajdonságai miatt²¹². Shalaan és munkatársai bemutatták, hogyan működik egy MWCNT-alapú etanol szenzor: a redukív célmolekulákkal kölcsönhatva elektronok vándoroltak a nanocsövekre, ami a mért ellenállás növekedését, majd az expozíciót megszüntetve annak csökkenését okozta, bizonyítva a szén nanocsövek p-típusú viselkedését²¹³. ZnO/CNT kompozitok alkalmazása jelentősen növelheti a detektált válaszjelet és csökkentheti a szenzor működési hőmérsékletét a csupán ZnO nanorészecskéket tartalmazó érzékelőkhöz képest. Farbod és munkatársai bemutatták, hogy már 0,1 wt% MWCNT adagolása több mint nyolcszorosára növelte a szenzorréteg acetone adott válaszjelét az alkalmazott ZnO nanokockákhoz képest. A nanocsövek alkalmazása már kis mennyiségben is elősegíti a vezetési útvonalak kialakulását: a vékonyrétegben hálózatot kialakítva, közeli csővégeket és hibahelyeket alagúthatás révén kihasználva^{214, 215}. A ZnO/CNT kompozitok nem csak gázok detektálására alkalmazhatóak, de UV fotodetektorokban is: ekkor a félvezető oxid a fotoszenzitív komponens, míg a CNT a vezetési sajátságokat javítja²¹⁶.

A nyomtatást/felvitelt és vékonyréteg-előállítást nagyban gátolja a nem megfelelő átmérő/hossz arány (túl hosszú nanocsövek), a nehézkes diszpergálhatóság és a csövek között fellépő nagyobb van der Waals kölcsönhatások. Ezek korlátozzák a felvivendő MWCNT-tartalmú diszperziók stabilitását a megnövekedett aggregációs hajlam miatt²¹⁷. Az aggregáció elkerülésére több lehetőség is létezik: ultrahangos előkezelés, ami kedvező hibahelyeket is létrehozhat és csökkentheti a nanocsőhosszt, vagy a nanocsövek előzetes őrlése megfelelő energiával, mellyel méretkontrollált nanocsövek állíthatók elő²¹⁸. Battie és munkatársai²¹⁹, illetve saját eredményeink²²⁰ is megmutatták, hogy a különböző gázok adszorpcióját befolyásolja a szén nanocsövek falán, illetve csővégeken kialakított hibák

száma: őrléssel új hibahelyeket hozhatunk létre, ami javíthatja az érzékelés szempontjából fontos hibahelyek számát.

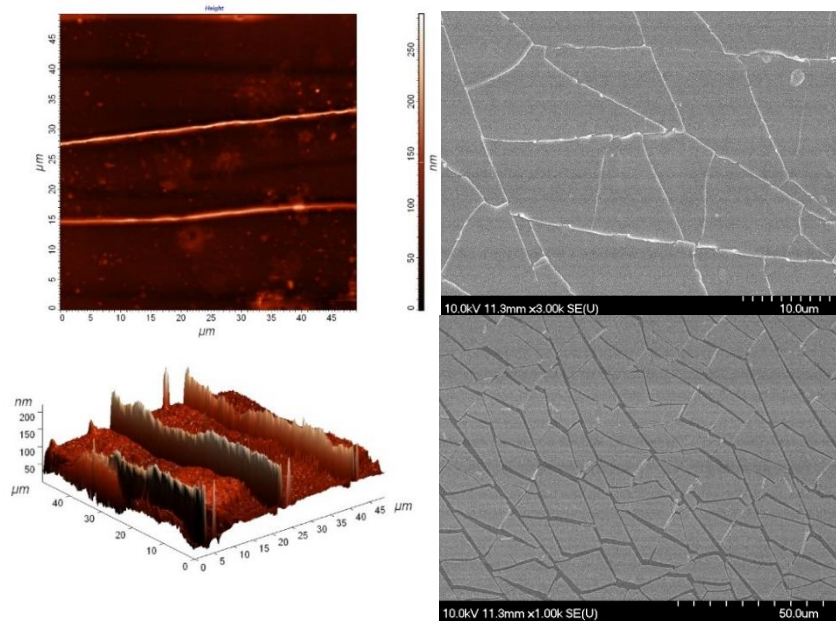
2.6. Vezető polimerek

Bár a polianilin már 1862-ben megjelent az irodalomban, a vezető polimerek iránti érdeklődés 1958-tól, a poliacetilén előállításától ugrott meg ²²¹, majd az 1970-es évektől kiemelten foglalkoztak ezen anyagok szintézisével, illetve alkalmazási lehetőségeikkel ²²². A vezető polimerek közé tartoznak a redoxi, elektronvezető és ionvezető polimerek. Felületükön végbemenő oxidációs-redukciós folyamatok hatására több nagyságrenddel változhat a mért vezetőképesség, ami előnyös például szenzorokban való felhasználás esetén ²²³. A vezető makromolekulák esetében a polimer szerkezetében jelen lévő folytonos konjugáció okozta delokalizált elektronszerkezet miatt tud kialakulni vezetés, illetve elektronátugrás történhet láncok, hibahelyek között. Töltésmentes állapotukban a szigetelőkhöz hasonlítanak, de pozitív feszültség hatására oxidálódnak (elektron eltávolítása), ekkor vezetőképességük nagymértékben megnő. Az ionvezető polimerek alapvetően semleges polimerláncokból állnak, de abban az esetben, ha a láncon belül valamelyik ion elmozdul, töltésmozgás valósul meg. A redox polimerek rögzített centrumokkal rendelkeznek, amik között elektronátugrással valósul meg a vezetés ²²⁴. Fontos különbség a vezető szerves makromolekulák és a szervetlen félvezető fém-oxidok vezetés-mechanizmusa között, hogy míg a félvezetők esetében egy szennyezés, hibahely vezet a töltéshordozók kialakulásához, addig a vezető polimerek esetében a polimerlánc redoxi átalakulása okozza. A vezető polimerek, mint a poli(3,4-etiléndioxitiofén):polisztrén szulfonát (PEDOT:PSS) ²²⁵, polianilin vagy polipirrol kedvező tulajdonságokkal rendelkeznek: rugalmasak, megfelelően vékony rétegben jó átlátszóssággal rendelkeznek és megfelelő a vezetőképességük ²²². Emiatt jól kombinálhatóak félvezető oxidokkal, szén nanoszerkezetekkel annak érdekében, hogy vezető vékonyréteget állíthassunk elő belőlük.

2.7. PET és ITO/PET sajátosságai, szerepük

A PET (polietilén-tereftalát) egy megfizethető, rugalmas és átlátszó polimer szubsztrát anyag, ami kiválóan alkalmas arra, hogy vékonyréteg hordozóként használjuk ²²⁶. A technológia fejlődésével egyre több hordozható, hajlítható eszközt fejlesztettek.

Ezekben nagyon gyakran –például egy flexibilis kijelzőben– használnak olyan polimer szubsztrátot, amin egy átlátszó vezetőréteggént ITO vékonyfilmet alakítanak ki ²²⁷. A szerves polimer szubsztrát rugalmas és ellenálló ^{228, 229}. Ha mechanikai hatásra például az ITO bevonat megrepedezik (25. ábra) ²³⁰, az drasztikusan csökkenti a vékonyréteg vezetőképességét ²³¹.

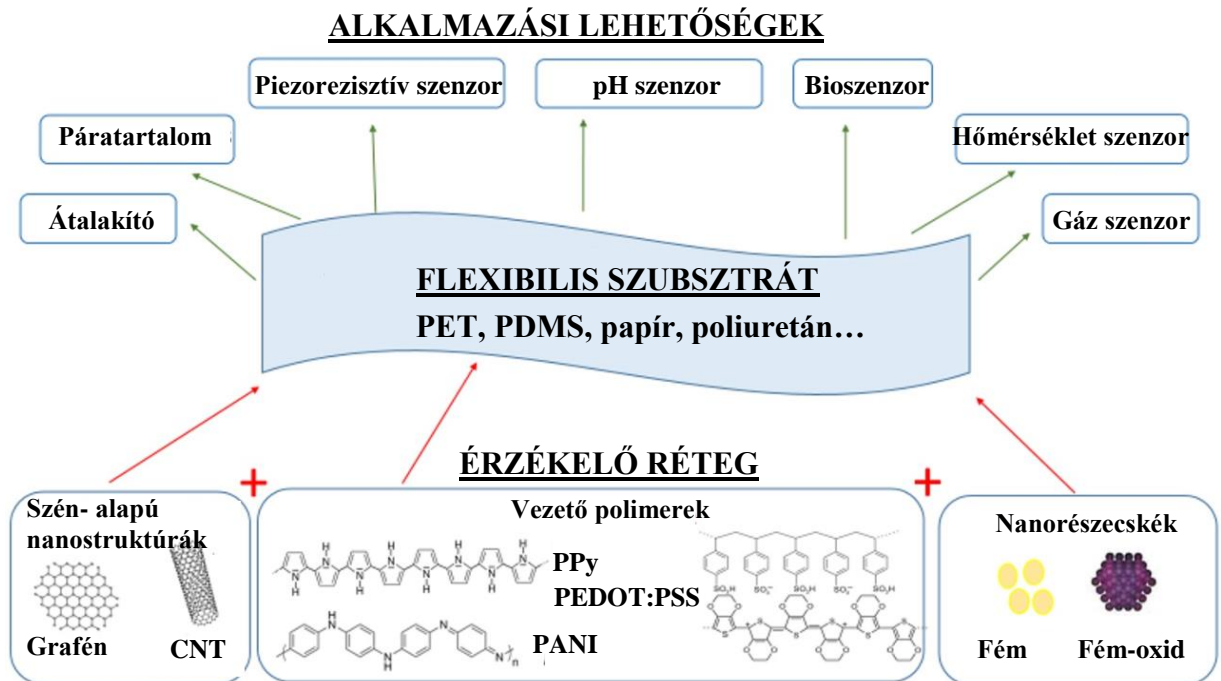


25. ábra Mechanikai hatás következtében megrepedezett ITO réteg PET szubsztráton (saját AFM, TEM felvételek)

A mechanikai hatásra adott válasz ²³² javítható különböző kompozit anyagok előállításával, például CNT vagy vezető polimer hozzáadásával ²³³. A PET-et gyakran használják dielektrikumként nagy teljesítményű műanyag-alapú kondenzátorokban, dinamikus mechanikai, illetve dielektromos relaxációs tulajdonságait széleskörűen vizsgálják ²³⁴. Két fontos dielektromosan aktív folyamat figyelhető meg az izokronálisan, 77 K és olvadáspontja között felvett spektrumán: egy elsődleges (α) és egy másodlagos (β) relaxáció. Az alacsony kristályossági fokú polimerek esetében nem igazán jellemzőek a kristályosodási átmenetek, a β -relaxáció itt kevésbé jelentős, viszont kifejezett amorf üveges-gumirugalmas átmenetet tapasztalhatunk (üvegesedési átmenet). A magasabb kristályossági fokú polimer esetében mind az α , mind a β relaxáció egyértelműen megfigyelhető ²³⁵. A PET ezenfelül rendelkezik azzal az érdekes tulajdonsággal, hogy elméletileg teljesen amorf állapotba hűthető, de a termomechanikai mérések mégis valamilyen fokú kristályosságot feltételeznek ²³⁶.

2.8. Összetett hibrid vékonyrétegek, szenzorok

Mint azt láthatjuk, a korábban említett anyagokat érdemes lehet kombinálni, kihasználva pozitív sajátságait. A ZnO az egyik legszéleskörűben alkalmazott félvezető oxid, szenzorokban való alkalmazhatósága javítható kompozitképzéssel, adalékolással. ZnO/CNT kompozitok például kiemelkedő válaszjel-emelkedést eredményeztek, miközben a működési hőmérséklet is csökkent, tehát egy gázszenzor sokkal kisebb energiabefektetéssel üzemeltethető ²¹⁴.



26. ábra A flexibilis szubsztráton előállított hibrid vezető vékonyrétegek összetétele és alkalmazási lehetőségeik ²³⁷

Amennyiben a félvezető oxidhoz szén nanocsöveket adagolunk, a CNT nagy átmérő/hossz aránya, szál szerkezete már kis koncentrációban is javítja az elektromos vezetést CNT-hálózatot kialakítva, így lehetőséget teremtve a nanocsövek közötti alagút-effektussal ²¹⁵ végbemenő elektrontranszportra. CNT és vezető polimer között pedig perkolációs viselkedést is meg lehet figyelni: a polimer vezetési útvonalakat alakíthat ki a környező, CNT-hálózat tagját alkotó szén nanocsövek hibahelyeihez, végeihez való közelsége miatt ²³⁸. A 26. ábra bemutatja a félvezető fém-oxid nanorészecskéket, szén-alapú nanostruktúrákat és vezető polimereket tartalmazó összetett vezető vékonyrétegek széleskörű alkalmazási lehetőségeit.

3. Célkitűzés

A félvezető fém-oxidok, szén nanoszerkezetek, vezető polimerek olyan anyagok, amelyek az elektronikai, szenzorikai területen egyre növekvő figyelmet kapnak egyedi tulajdonságaik és alkalmazási lehetőségeik miatt. A cink-oxid (ZnO) egy széles tiltott sávval rendelkező félvezető, mely különleges vezetési és optikai tulajdonságokkal bír. A többfalú szén nanocsövek (MWCNT) magas mechanikai szilárdságot és kiváló elektromos vezetőképességet biztosítanak, a PEDOT:PSS pedig egy szerves-szervetlen kompozit szenzorokban egyre gyakrabban alkalmazott polimer. Mindhárom anyag felhasználható elektronikai eszközökben, például napenergia-cellákban, érzékelőkben és tranzistorokban is. Együttes alkalmazásuk magas elektronmobilitást, kiemelkedő mechanikai tulajdonságokat és jó elektromos vezetőképességet eredményezhet. A félvezető oxidokat, nanocsöveket és vezető polimereket tartalmazó szenzorok alkalmazási lehetőségei napjainkban egyre bővülnek, a megfelelő kompozitokkal új felhasználási utak nyílnak meg. Bár a nanoszenzorokkal egyre szélesebb körben foglalkoznak és az iparágból származó globális bevétel rohamosan nő, számos lehetőség van még fejlesztésekre. Ez a főleg alapkutatási jellegű doktori munka kiterjedt a különböző nanorészecskék, szubsztrátok vizsgálatára, de emellett elvégeztük az említett anyagokat felhasználva egy lehetséges szenzor tulajdonságú réteg előállítását és vizsgálatát is.

A munka korai szakaszában célunk méretkontrollált többfalú szén nanocsövek előállítása bolygó golyósmalomban, az őrlött anyag adszorpciós sajátságai megváltozásának követése, illetve az őrlési paraméterek optimalizálása volt. A szén nanocsövek széleskörűen alkalmazott 1D nanoszerkezetek, viszont az előnyös hossz-átmérő arány bizonyos esetekben hátrány is: például kompozit filmek felhordásakor aggregációhoz vezethet, ami az őrléssel elért méretcsökkentéssel redukálható. Mindemellett szerettünk volna magyarázatot találni az őrlés során bekövetkező szerkezeti változásokra is. Vizsgáltuk, hogy a későbbiekben előállított vékonyrétegek szubsztrátjainak hogyan változnak a termodinamikai és dielektromos sajátságai egy nanorészecskéket tartalmazó bevonat hatására. Erre a célra a hordozón szintetizált ZnO nanorúd réteget állítottunk elő, referenciaként pedig amorf PET és ITO-val bevont PET mintákat vizsgáltunk TG, MDSC, DMA és DRS módszerekkel.

A munka során a korábban említett anyagok előnyös tulajdonságait ötvözve célunk volt egy olyan vékonyfilmet létrehozni átlátszó, rugalmas polimer szubsztrátra, ami

szenzorként is funkcionálhat. A vékonyréteg előállítása során ZnO félvezető nanorészecskéket, szén nanocsöveket és vezető polimert is alkalmaztunk. Cél volt esetleges alternatívát nyújtani az ITO vékonyrétegnek, ami bár igen sok pozitív tulajdonsággal rendelkezik, viszonylag drága, véges készlet áll belőle rendelkezésre és törékenysége miatt nem igazán áll ellen mechanikai hatásoknak. Miután a film összetevőit és a szubsztrátokat is külön-külön megvizsgáltuk, a különböző hordozókon előállított kompozit vékonyrétegekkel foglalkoztunk. Megfelelő mintaelőkészítéssel szerettünk volna minél nagyobb átlátszóssággal bíró, UV fény- és etanolsenzorként is funkcionáló vékonyréteget előállítani, ami szobahőmérsékleten, a tesztkamra felfűtése nélkül is detektálható jelet ad.

4. Kísérleti anyagok és módszerek

4.1. Felhasznált anyagok

-Szén nanocsövek szintézise és tisztítása:

- Acetilén, C_2H_2 , Messer Hungary Kft.
- Nitrogén, N_2 , Messer Hungary Kft.
- Alumínium-oxid, Al_2O_3 , Sigma-Aldrich Kft.
- Kálium-hidroxid, KOH, Molar Chemicals Kft.
- Kobalt(II)-nitrát, $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, Sigma-Aldrich Kft.
- Nátrium-hidroxid, NaOH, Molar Chemicals Kft.
- Nitrogén, N_2 , Messer Kft.
- Sósav, HCl, Molar Chemicals Kft.
- Vas(III)-nitrát, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$, Sigma-Aldrich Kft.

-ZnO nanorészecskék előállítása:

- Cink-acetát-dihidrát (Merck, reagens, $\geq 98\%$)
- Metanol, vízmentes, Merck, 99,8%
- Nátrium-hidroxid, NaOH, Molar Chemicals Kft.

-Vékonyrétegek előállítása:

- NaOH (Merck, vízmentes reagens, $\geq 98\%$)
- Etanol, (Merck, 96%)
- PET (Merck, lapvastagság 1 mm, amorf)
- ITO-val bevont PET (Merck, 2 különböző rétegellenállással: 60 és 200 Ohm/sq)
- PEDOT:PSS (Merck, pellet kiszerezés, magas vezetőképesség)

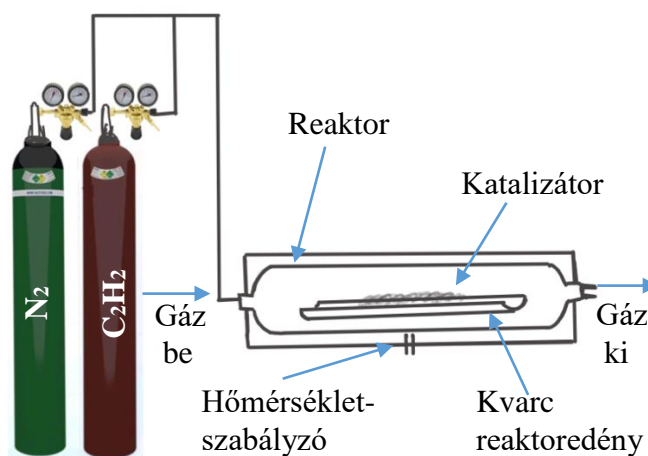
-Vékonyréteg vizsgálata:

- Argon palack, Ar, Messer Hungary Kft.
- Sűrített levegő palack, Messer Hungary Kft.
- Etanol (Merck, pure 100%)

4.2. Nanorészecskék szintézise

4.2.1. Többfalú szén nanocsövek szintézise

A többfalú szén nanocsöveket CVD (chemical vapour deposition, kémiai gőzleválasztásos) technikával állítottuk elő¹⁹¹. Szénforrásként acetilén gázt alkalmaztunk, Fe-Co/MgO (2,5 tömeg% fém:hordozó-arány melletti) katalizátor jelenlétében. A szintézist kvarcreaktorban, inert atmoszférában végeztük (27. ábra). A katalizátor prekuzort 923 K hőmérsékletű csökemencébe helyeztük, ahol 10 percen át nitrogén áramban (270 ml/perc) előkezeljük a katalizátort közvetlenül a gőzleválasztás előtt. Az előkezelést követően 1:9 arányú C₂H₂:N₂ gázelegyet áramoltattunk a katalizátorra. Az acetilén áramoltatást 60 perc után megszüntettük és nitrogén áram alatt hagytuk kihűlni a reaktort. A kapott terméket először 10 M koncentrációjú NaOH-oldatban, majd híg HCl-oldatban kezeltük a katalizátor szemcsék, illetve a melléktermékként képződött amorf szén eltávolításának érdekében.



27. ábra A CVD eljárás során alkalmazott reaktor sematikus ábrája

4.2.2. Méretkontrollált nanocsövek előállítása bolygó golyósmalomban

A szén nanocsövek őrlését egy Fritsch Pulversiette 6 (FP6) típusú bolygó golyósmalomban végeztük, amiben az őrlési paraméterek pontosan beállíthatóak. Az őrlés fordulatszáma 100 és 650 rpm (fordulat/perc) értékek között változtatható, többféle térfogatú őrlőedényt képes kezelni. A tengely őrlőedénnyel szemközti oldalán megfelelő ellensúlyozást találunk, amit őrlés előtt mindig be kell állítani a megfelelő értékre a rázkódást elkerülendő.

Az őrlési paraméterek beállítása során nem csak a fordulatszám és az őrlési idő változtatható, de az is, hogy a teljes őrlési idő hány ciklusra legyen felbontva. A ciklikusan változtatott őrlési irány, illetve a többszöri felgyorsulás és lassulás sokkal jobb keveredést tesz lehetővé, ezzel elkerülhető, hogy az őrlendő anyag az őrlőedény falára kitapadva együtt pörögjön azzal. Az anyagok előállítása során mintánként 0,5 g, tisztított, szárított szén nanocsövet őrltem 80 ml térfogatú rozsdamentes acél őrlőedényben, szobahőmérsékleten, levegő atmoszférában, 5 és 10 mm átmérőjű rozsdamentes acél őrlőgolyókat használva.

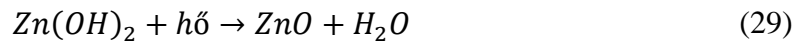
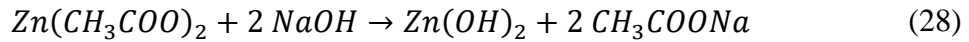
Összesen öt mérési sorozatban őrlöttük a mintákat, ezek során több beállítást is variáltunk úgy, hogy sorozaton belül mindig csak egy paramétert változtattunk: az őrlési sebességet 150-től 600 rpm-ig, az őrlési időt 5-től 60 percig, a 10 mm-es őrlőgolyók számát 5-25 db között, az 5 mm-es átmérőjű golyók számát 40 és 200 db között, illetve a nagyobb és kisebb golyók tömegarányát az őrlőedényen belül 10:1-től 1:10-ig (3. táblázat) ¹⁹⁴.

	Őrlési sorozatok paraméterei				
	1.	2.	3.	4.	5.
W_d (rpm)	150-600 (50-es léptékkal)	350	350	350	350
t (perc)	60	5-60 (5 perces léptékkal)	60	60	60
N_b (db)	15	15	5-25 (5 db-bal növelve)	40-200 (50 db-bal növelve)	Kis és nagy golyók vegyesen (1:0, 10:1, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:10 és 0:1)
d_b (mm)	10	10	10	5	5, 10

3. táblázat Az őrlési paraméterek a különböző őrlési sorozatok esetében

4.2.3. ZnO nanorészecskék szintézise

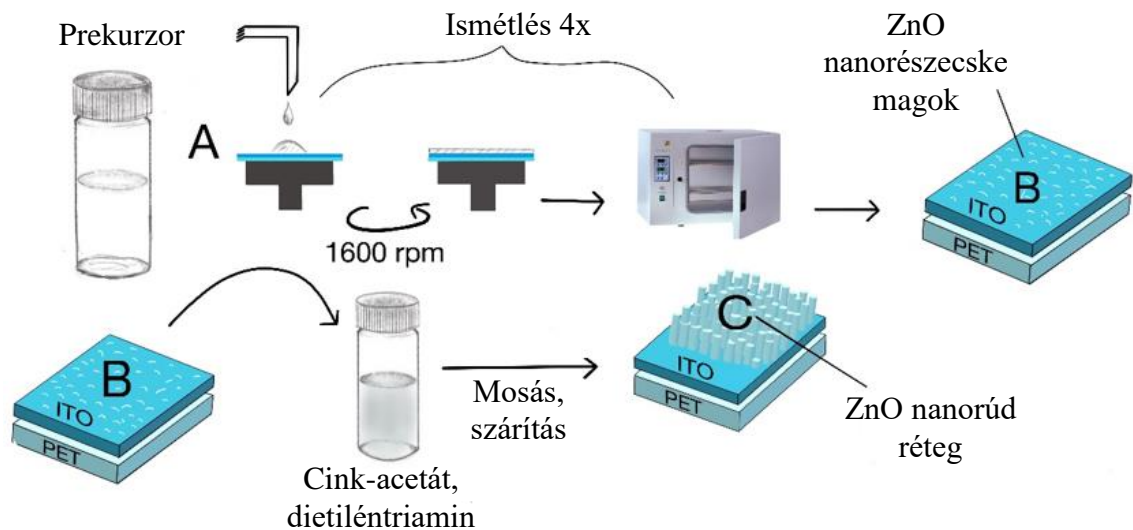
A ZnO nanorészecskék előállítása szolvotermális eljárással történt. Cink prekuzorként cink-acetátot használtunk ($c_{(\text{Zn-ac.})}=0,2 \text{ M}$).



A szintézis során metanolos közegben dolgoztunk, első lépésben NaOH 0,4 M-os oldatát cseppenként adagoltuk a cink-acetát oldathoz, ekkor azonnal fehér csapadék, cink-hidroxid képződött ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) (28). Ezután hőkezelés következett: teflon-béléses autoklávban, 6 órán keresztül, 433 K-en (29).

4.3. Vékonyrétegek/bevonatok előállítása a termomechanikai és dielektromos sajátságok modellezéséhez

A vékonyrétegek előállítása során először ZnO nanorészecske bevonatot szeretünk volna előállítani PET, illetve ITO-val bevont PET felületén, hogy vizsgálhassuk a termomechanikai és dielektromos sajátságok változását. Első lépésben a ZnO nanorészecske „magokat” hoztunk létre, cink-acetát metanolos $0,03 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú NaOH-tartalmú oldatát 333 K-en kevertetve 2 órán keresztül. Ezután a ZnO-magokat 'spin coater' segítségével vékonyrétegben vittük fel a PET, illetve ITO/PET felszínére, 1600 rpm forgási sebesség mellett. A felesleges oldószert elpárologtattuk a felületről. Ezt a lépést négyszer ismételtük meg minden minta esetében, hogy egyenletes ZnO nanorészecske-eloszlást kapjunk a szubsztrát felszínén. Végül ZnO nanorudakat növesztettük a ZnO-magokból kiindulva: a szubsztrátot 100 ml, cink-acetát és dietilén-triamin $0,025 \text{ mol/dm}^3$ -es koncentrációjú oldatát tartalmazó edénybe helyeztük és egy órán át kezeltük 363 K-en. A lépés után a mintákat óvatosan desztillált vízzel öblítettük és szárítottuk (28. ábra).



28. ábra A ZnO nanorúd réteg létrehozásának lépései ITO/PET szubsztrát esetén

4.4. Vékonyrétegek előállítása szenorikai vizsgálatokhoz

A szenorikai vizsgálatokhoz egy megfelelő vezetőképességgel és átlátszóssággal rendelkező vékony filmet kellett létrehoznunk. Hogy a legmegfelelőbb réteget állíthassuk elő, többféle bevonatot készítettünk: csak ZnO-t, csak MWCNT-t, csak PEDOT:PSS-t, MWCNT/PEDOT:PSS-t, illetve ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS-t tartalmazó mintákat. A vékonyfilmek előállításához az alábbi előkezelést és összetételeket használtuk: a CNT-tartalmú mintákhoz 10 mg őrölt szén nanocsövet 15 ml etanolban 15 percig ultrahanggal kezeltük. A PEDOT:PSS-tartalmú minták esetében 10 mg polimer pellet lett feloldva 2 ml vízben, majd etanollal hígítva 15 ml-re, ebben az esetben is 15 perc szonikálás mellett. A ZnO-t és MWCNT-t is tartalmazó minták esetében 5-5 mg anyag lett bemérve 15 ml-be. Az így elkészített szuszpenziókból PET, illetve ITO-val bevont PET felületén alakítottunk ki vékonyrétegeket. Ehhez a szubsztrátokból 20*20 mm-es négyzeteket vágunk ki, melyek felületét etanollal tisztítottuk. Ezután a szubsztrátot egy vertikálisan mozgatható mintatartóra helyeztük. A mintát festékfújóval (airbrush) vittük fel, 1 bar nyomású N₂ gázt alkalmazva. A festékfújót egy másik motor vezérelte, ezáltal horizontális mozgásra volt képes. A mozgást finomhangolva és minden minta esetén azonosan beállítva 10 percen át vittük fel a mintát folyamatosan. Ekkor viszonylag homogén vékonyfilm jött létre a szubsztrát felületén, $0,125 \pm 0,025$ mg/cm² fajlagos tömeggel.

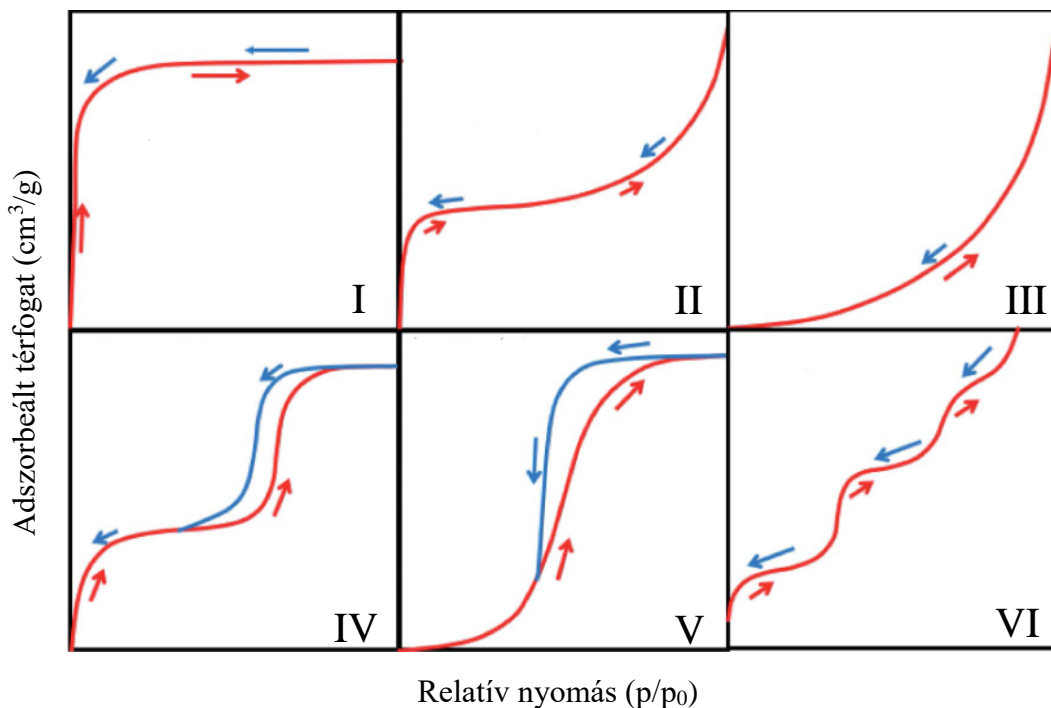
4.5. Vizsgálati módszerek

4.5.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkópia akár szubnanométeres felbontása miatt alkalmas a nanoméretű anyagok tanulmányozására. A transzmissziós elektronmikroszkóp, mint ahogyan neve is mutatja, a mintán áthaladó fókuszált elektronokkal, képalkotó lencsék segítségével ad valódi, nagyított képet. Az elektronforrásból kilépő elektronnyalábot gyorsítva, elektromágneses lencserendszer segítségével fókuszálhatjuk. A mintán áthaladó elektronok fluoreszcens ernyőre/CCD kamerára vetülnek. A TEM kiegészíthető elektrondiffrakció (ED) mintázat felvételével is, ami az atomi rétegekről diffraktált elektronok interferenciaképét mutatja, mely a vizsgált anyag kristályszerkezetét jellemzi. Az előállított, illetve őrléssel módosított nanorészecskék morfológiáját 200 kV gyorsítófeszültség mellett, FEI Tecnai G² 20 X-Twin típusú elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A mintaelőkészítés során a mintából etanolos szuszpenziót készítettünk, majd ezt cseppentettük és szárítottuk szénfilmmel borított réz gridekre (300 mesh).

4.5.2. N₂ adszorpció vizsgálata

A különböző pórusos anyagok fajlagos felületét a nitrogén adszorpciós és deszorpciós izotermákból határozhatjuk meg, ekkor információt kapunk a pórusméret-eloszlásról is. Az eljárás során első lépésben egy előkezelést alkalmazunk vákuumban, magas hőmérsékleten, hogy a levegőből korábban adszorbeált anyagokat eltávolítsuk, felszabadítva a lehető legtöbb adszorpciós kötőhelyet. Második lépésben inert gázt (esetünkben nitrogént) vezetünk a mintára, és megvárjuk, míg beáll az adszorpciós egyensúly. A nyomást közben folyamatosan monitorozzuk, a nyomás csökkenéséből pedig meghatározhatjuk az egyensúlyi nyomáson maximálisan adszorbeálódott gáz mennyiségét. A fizikai adszorpciót a vizsgált pórusos anyag adszorbeáló felülete és a gáz-adszorbátum molekulái közti viszonylag gyenge erők (van der Waals-erők) hozzák létre. Ezután a deszorpciót is vizsgálhatjuk, esetleg többször is megismételve az adszorpciós-deszorpciós ciklust.



29. ábra Különböző adszorpciós izotermák IUPAC-féle osztályozásának ábrázolása, pirossal jelölve az adszorpciós ág, késsel a deszorpciós ág ²³⁹

Az így kapott izotermákból (29. ábra) a megkötött összes gáz mennyiségét meghatározhatjuk. A fajlagos felület és a pórusméret-eloszlás különböző modellek segítségével számolhatók. Az I. típus (Langmuir) kis felületű, mikropórusos anyagok esetében értelmezi a monomolekuláris adszorpciót. A BET (Brunauer-Emmett-Teller), II. izoterma makropórusos anyagok esetében a többrétegű adszorpciót írja le, ahol a kohézió <adhézió, erős adszorbens-adszorbátum kölcsönhatást feltételezve. A III. izoterma nempórusos adszorbensek, gyenge adszorbens-adszorbátum kölcsönhatás esetét mutatja be, míg a IV. és V. izotermák mezopórusos adszorbensek irreverzibilis viselkedését jellemzik (hiszterézis). A VI. típus lépcsőzetes izoterma, többmolekulás réteges adszorpcióra jellemző.

A nitrogén adszorpciós izotermákat 77 K-en rögzítettük QuantaChrome Nova 2000 műszer segítségével. A minták előtti vákuumos kezelés 423 K-en, egy órán át tartott, ekkor a korábban megkötött szennyezőket eltávolítottuk. A BET izoterma 0,1-0,3 relatív nyomástartományának 6 pontjához tartozó értékéből meghatároztuk a fajlagos felületet (ez az egyszeres borítottsághoz közeli érték). A pórusméret-eloszlás (Pore size distribution, PSD) görbéket a deszorpciós ág izotermái alapján határoztuk meg Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metódussal ²⁴⁰. A felületi fraktáldimenziókat (D_s) is vizsgáltuk. A fraktálgeometria felhasználható különböző anyagok jellemzésére a Mandelbrot által leírt

„önhasonlóság” elve (self similarity) alapján ^{241, 242}. A fraktáldimenziók ismerete fontos szerepet játszik a természetben található olyan összetett felületek leírásában, melyeket az euklideszi geometria nem tudna értelmezni, ekkor nem egész számmal jellemezhető felületi geometriáról beszélünk. Az örölt nanocsövekre jellemző felületi fraktáldimenziókat a Frenkel-Halsey-Hill (FHH) eljárással ²⁴³, az adszorpciók ág megfelelő szakaszából határoztuk meg ²⁴⁴.

4.5.3. Dinamikus fényszórásmérés (DLS)

A DLS (Dynamic Light Scattering, dinamikus fényszórásmérés) kiválóan használható aggregációs folyamatok vizsgálatára. A szubsztrátra való vékonyfilm-felhordás előtt igyekeztünk megtalálni az optimális szén nanocső hosszát és alkalmas oldószert. A festékfúvó igen érzékeny az aggregációra, már kismértékű aggregátumok is eltömíthetik a porlasztó kis átmérőjű (0,1 mm) tűjét, így ezt mindenképp el kell kerülni.

A DLS mérés információt szolgáltat szuszpenziók esetében a lebegő fázis méreteloszlásáról, mikroreológiai sajátosságairól, megadja a diszpergált részecskék zeta-potenciálját adott közegben. A zeta-potenciál nagy jelentőséggel bír a stabilitás jellemzése során. A mérési módszer lézer-Doppler-elektroforézis alapján mér, a kapillárisba töltött szuszpenzióra feszültséget kapcsolva a töltött részecskék elindulnak valamelyik pólus irányába. A mozgó részecskék áthaladnak egy lézernyalábon, mozgásukból adódó Doppler-effektus miatt a szóródó fény kék-vagy vöröselölódást szenved. Ekkor a szórt fény intenzitása megváltozik, ebből meghatározó az elektroforetikus mobilitás, a műszer ebből számol zeta-potenciált. Elmondható, hogy a nagyobb zeta-potenciál érték azt jelzi, hogy a részecskék között fellépő elektrosztatikus taszítás is nagyobb. Erősen aggregálódó rendszerek esetében érdemes a polidiszperzitási index értékét is figyelembe venni, ami 0 (monodiszperz) és 1 (polidiszperz) közötti értéket vehet fel.

A mérések során Zetasizer ZS típusú műszerrel, kvarcküvetékben mértük meg a kiválasztott nanocső minták polidiszperzitási indexét, illetve Zeta potenciálját, mely értékek információt adhatnak arról, hogy hogyan viselkedik a mért nanorészecske bizonyos oldószerekben diszpergálva.

4.5.4. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp felépítése eltér a korábban tárgyalt transzmissziós elektronmikroszkópétól. Az elektronforrás itt is egy katódból származik, de a gyorsított elektronnyalábot elektromágneses lencsékkel a mintára fókuszáljuk. A fókuszált nyalábbal a minta felületét pásztázzuk, itt az elektronok kölcsönhatásba lépnek a minta felszínével. Ekkor többféle jel is generálódik, amit megfelelő detektorral és számítógép segítségével elemezhetünk. Képkalkotásra leggyakrabban szekunder elektronokat használunk, ezek az elektronok a vizsgált mintafelszín felső néhány nm vastagságú rétegéből származnak. Segítségükkel nagyfelbontású képet kaphatunk a minta felületéről, a kontrasztot főként a minta topográfiai viszonyai adják. Fontos eltérés a TEM és SEM között, hogy az utóbbi esetében a vizsgált minta felületének vezetőnek kell lennie az elektronokkal való kölcsönhatás létrejöttének érdekében. Amennyiben a vizsgált minta alapból nem elektromosan vezető, egy vékony (néhány nm-es) aranyréteg leválasztásával ez a probléma kiküszöbölhető. Az előállított bevonatok/filmek morfológiáját Hitachi S-4700 és Thermo Scientific Apreo C SEM típusú pásztázó elektronmikroszkópokkal vizsgáltuk, 10 kV gyorsítófeszültség és 1,5 nm maximális felbontás mellett. Az energiadiszipatív röntgenspektroszkópia (EDS) a minta anyagi összetételéről ad információt az elektrongerjesztés hatására létrejövő karakterisztikus röntgensugárzást detektálva. EDS méréseket beépített Röntec QX2 spektrométerrel végeztük.

4.5.5. Röntgen diffraktometria (XRD)

Az XRD egy olyan szerkezetvizsgáló módszer, ami az anyag kristályos állapotáról, az abban található fázisokról szolgáltat kvalitatív és kvantitatív információt. A mérés során monokromatikus röntgenforrással sugározzuk meg a mintát, így az erősítő és gyengítő interferenciáknak köszönhetően létrejövő diffrakciós mintázatot a megválasztott szögtartományban rögzíthetjük, mely információt ad a vizsgált anyagról. A reflexiókat elemezve azonosíthatjuk a minta kristályos összetevőit és azok arányát. XRD méréseinket az ITO/PET, ZnO nanorészecskékkel bevont minták, illetve különböző bevonatok és szubsztrátjaik esetében a $2\Theta = 3\text{--}80^\circ$ szögtartományban egy Rigaku Miniflex II műszerrel vettük fel, a sugárforrásként a Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) vonalat használva.

4.5.6. UV-látható spektroszkópia (UV-Vis)

Az UV-Vis spektrum felvételekor információt kaphatunk arról, hogy a mintánk mennyi fényt enged át a vizsgált hullámhossztartományon. Mivel a vezető vékonyrétegekkel szemben sokszor kitétel a további felhasználás miatt, hogy nagy átlátszóságúak legyenek, ennek vizsgálata elengedhetetlen volt. A mérésekhez egy hordozható Ocean Optics UV-Vis spektrométert használtunk, USB-4000 típusú detektorral és DH-2000-BAL fényforrással (deutérium és halogén izzók).

4.5.7. Termogravimetriás analízis (DTG)

A TG mérések során inert közegben a vízvesztés, illetve bomlási lépcsők vizsgálhatóak, míg oxidatív gázáramban (levegő vagy oxigén) az oxidációs folyamatokról is képet kapunk. A polimer minták és bevonatolt polimer szubsztrátok ~20 mg-os részleteit egy TA Instruments Q500 TGA műszerrel (érzékenység 200 mg mintatömegig: 0,1 µg) vizsgáltuk inert nitrogén, illetve oxidatív levegő közegben (100 ml/perc tömegárammal), 298-773 K tartományban, 5 K/perc felfűtési sebesség mellett.

4.5.8. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

Differenciális pásztázó kaloriméteres vizsgálataim során igyekeztem a különböző fázisátmeneteket vizsgálni polimer szubsztrátok és vékonyréteggel ellátott polimer szubsztrátok esetében. A DSC méréseket egy TA Instruments Q200 jelű műszerrel végeztük modulált üzemmódban (0,5 K/ perc) Tzero alumínium mintatartókban, 3 K/ perc fűtési és hűtési sebesség mellett.

4.5.9. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A dinamikus mechanikai analízis során a polimer szubsztrátú mintáink viszkoelasztikus tulajdonságait vizsgáltuk. A méréseket oszcillációs módban végeztük, ekkor a mintára adott szinuszos mechanikai hatásra a minta szintén szinuszos választ ad, a kettő közötti fázisszög-eltolódás informatív²⁴⁵. A tesztek egy TA Instruments DMA Q800 típusú műszerrel végeztük „Tension film” jellegű mintabefogó egységgel. Az oszcillációs vizsgálatokat 0,01; 0,1; 1 és 10 Hz konstans frekvencián, 15 µm-es amplitúdó mellett, 308-428 K hőmérséklettartományon, 3 K/ perc fűtési sebesség mellett hajtottuk

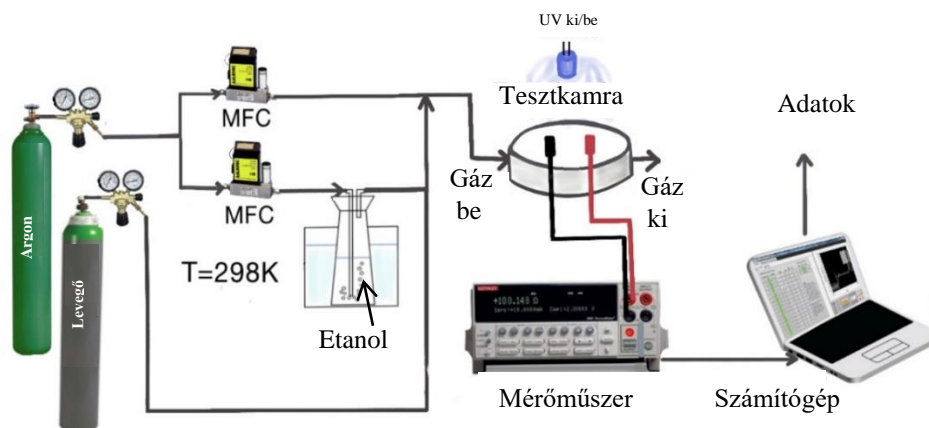
végre. A tárolási-és veszteség modulusokat, illetve a $\tan \delta$ görbét detektáltuk, majd elemeztük.

4.5.10. Dielektromos relaxációs spektroszkópia (DRS)

A dielektromos relaxációs spektroszkópia információt szolgáltat a makromolekulás polimer minta és a külső elektromos mező kölcsönhatásáról^{246, 247}. A kölcsönhatás eredményeképp létrejövő polarizációt jellemzi a frekvenciafüggő komplex permittivitás^{248, 249}. Polimer szubsztrátú mintáim esetében az izokronális DRS méréseket 1 K/perc hűtési, illetve azonos fűtési sebességgel végeztük, a vizsgált frekvenciatartomány az $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^6$ Hz volt. A dielektromos spektrumot Novacontrol Alpha-A egységgel vettük fel.

4.5.11. Szenzorikai mérések

A szenzorikai mérésekre szánt vékonyréteggel ellátott mintákra a tesztelés előtt egy-egy pontban vezető ezüstpasztát vittünk fel 10 mm-re egymástól, hogy a felület és az elektródák közötti vezetés biztosított legyen. Az elkészített mintát első lépésben I-V görbék felvételével teszteltük, -5 és +5 V között, 25 mérési ponttal, ami előzetes információt szolgáltat a minta vezetési sajátságáról. A szenzoros mérésre kiválasztott mintákat szobahőmérsékleten (298 K) és atmoszférikus nyomáson helyeztük a mintatérbe. A szenzorikai mérések során LabJack UE9 vezérlőegységet, Keithley A Tetronix Company 2401 áramlásmérőt, AALBORG - GFC17 típusú áramlásszabályzót, AALBORG vezérlőt és Linkam HFS600E tesztkamrát használtunk (30. ábra). UV fényforrásként egy kereskedelmi forgalomban megvásárolható UV LED-et alkalmaztunk (3 – 3,4 V; 20 mA; 300-400 mCd, 395-400 nm).



30. ábra Szenzorikai mérésekhez használt mérési elrendezés

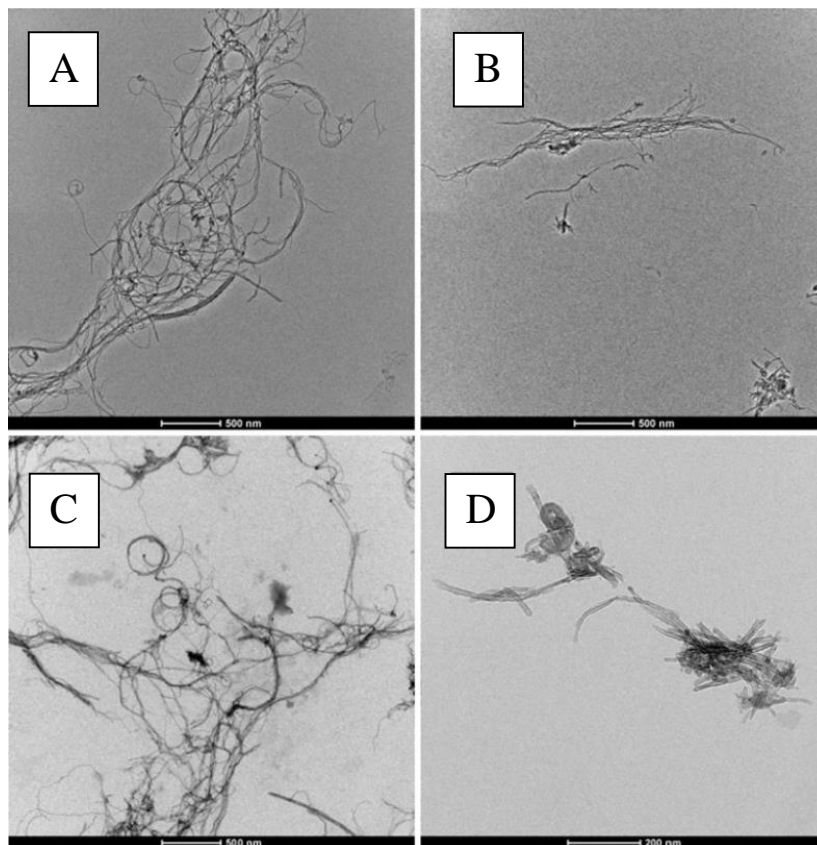
A méréseket inert argon atmoszérában, 200 ml/perc áramlási sebesség mellett végeztük, miközben a mérőcella hőmérséklete 298 K volt. Az argon és az etanol gőzben gazdag ág áramlási sebességét MFC-k (Mass Flow Controller) segítségével állítottunk be. A vivőgáz és etanol keveredés után érte el a mérőcellát. Számítógép segítségével mérés közben folyamatosan monitoroztuk a minta elektromos ellenállását. Az áramlásszabályzók gyárilag megadott pontossága $\pm 1\%$, 200 ml/perc áramlási sebesség mellett így a mintára juttatott maximum etanol-koncentráció mellett a pontosság $\pm 0,988$ ppm-nek adódik. Első lépésben 90 másodpercen át ugyanazt az etanol-koncentrációt ($49,4 \text{ ppm} \pm 1\%$) engedték a mintára, majd 15 perc regenerálódást követően többször is megismételtük az expozíciót, hogy információt kapjunk az ismételhetőségről. A második méréssorozat során az etanol koncentrációját változtattuk ciklusokként, 100% ($98,8 \pm 0,988 \text{ ppm}$) majd 75% ($74,1 \text{ ppm} \pm 1\%$), 50% ($49,4 \text{ ppm} \pm 1\%$) és végül 25% ($24,7 \text{ ppm} \pm 1\%$) koncentrációban engedték a mintatérbe a vizsgálandó gázt, mindig 90 másodperc expozíciós idővel, 15 percet hagyva a mérések között.

5. Eredmények és értékelésük

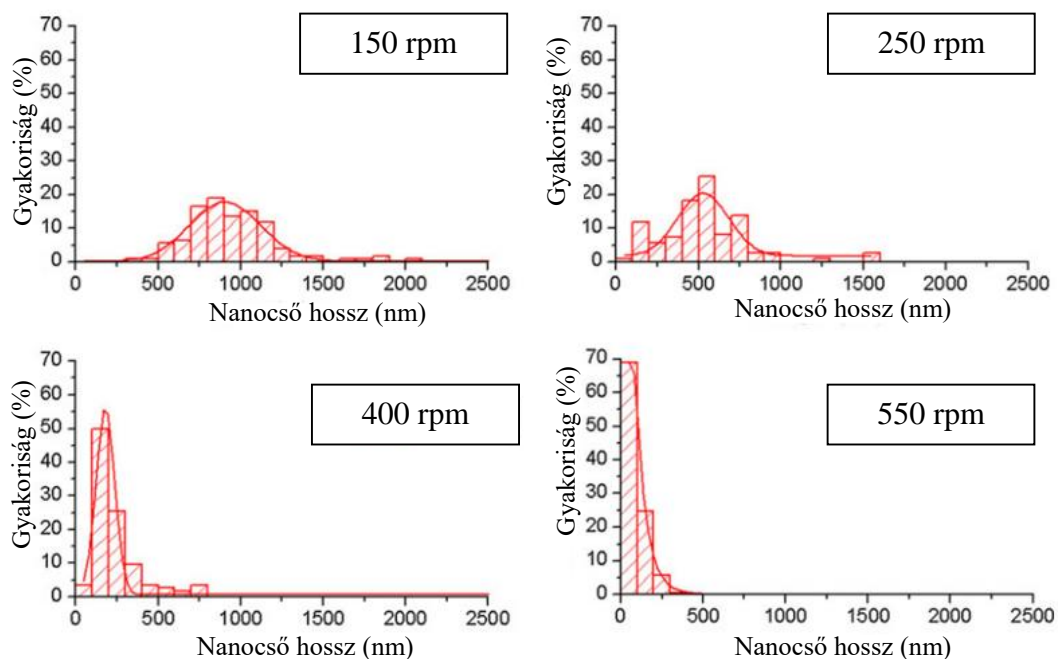
5.1. Az őrléssel módosított szén nanocsövek, illetve a vékonyrétegekhez előállított nanorészecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeinek elemzése

5.1.1. Különböző energiával őrlött szén nanocsövek méretváltozásai

A 31. ábra TEM felvételei bemutatják, hogy milyen szerkezeti változásokat szenvedtek az őrléssel kezelt szén nanocső minták. Mind az őrlési sebesség (31. ábra/A és B), mind az őrlési idő (31. ábra/C, D) növelése a nanocsövek hosszának csökkenését eredményezte. A nanocsövek átlagos átmérője változatlan maradt, amorf szén fázis megjelenését jellemzően nem tapasztaltuk. Az őrlött nanocső minták átlagos hosszait a TEM felvételek Image Java programmal való analízisével és az onnan nyert adatok értékelésével kaptuk meg. Az eredményként kapott hisztogramokra (32. ábra) normál eloszlást illesztve a kapott átlagos nanocsőhosszak a 150, 250, 400 és 550 rpm őrlési sebesség esetében 904 (± 431), 530 (± 309), 179 (± 112), és 89 (± 57) nm-nek adódtak.



31. ábra A különböző paraméterekkel őrlött szén nanocsövek karakterisztikus TEM felvételei: (A) 150 rpm (B) 350 rpm (C) 5 perc (D) 60 perc



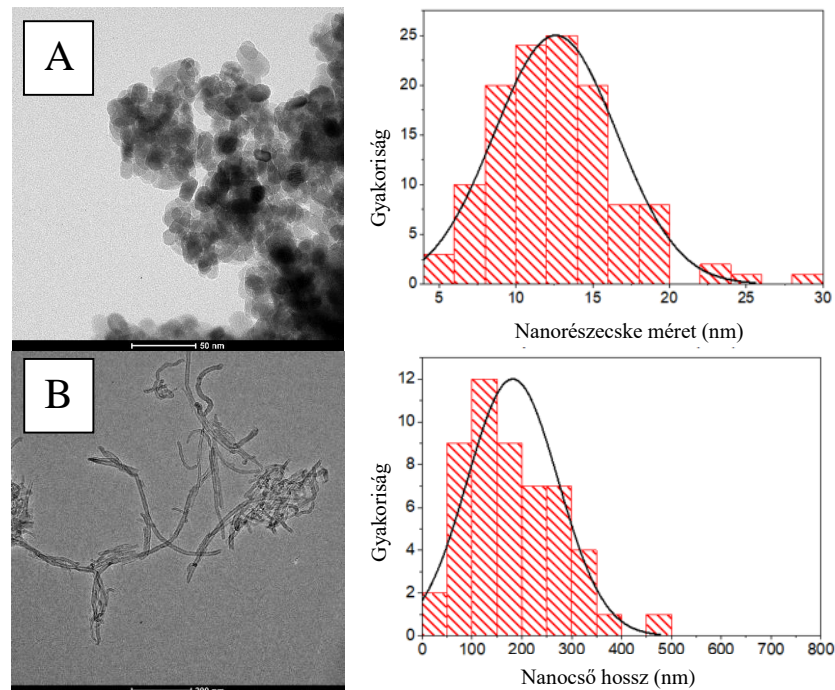
32. ábra Átlagos nanocső-hossz eloszlások a különböző őrési sebességekkel őrölt minták esetében

Érdeemes azt is megjegyezni, hogy a nagyobb őrési sebességek nem csak a nanocsövek átlagos hosszát csökkentették, de az illesztett eloszlás haranggörbéje is szűkült. Ennek oka az lehet, hogy a hosszabb nanocsövek sokkal könnyebben törnek, hiszen nagyobb felület áll rendelkezésre ahhoz, hogy a nanocső ütközzön az őrőlgolyókkal vagy az edény falával. Az őrési sebesség növelése igen erősen lecsökkentette az átlagos nanocsőhosszakat, a darabolódás ekkor igen kifejezett volt. Hasonlót tapasztalhatunk, amikor az őrési időket változtattuk konstans 350 rpm őrési sebesség mellett. Az őrés kezdete után egy meredek letörés mutatja azt az időt, amikor a leghosszabb nanocsövek lényegében kettőtörnek, ezután a hosszcsökkenés már arányosan változik az őrési idővel. A kezdeti meredek csökkenést követő arányosság megfigyelése újdonság, mivel a forgási sebesség és az őrési idő két igen különböző őrési paramétert határoz meg: az őrési energiát és a becsapódások számát. Abban az esetben, amikor a kisebb (5 mm) átmérőjű őrőlgolyók számának változtatása mellett vizsgáltuk az őrést, azt tapasztaltuk, hogy a kisebb golyókkal végzett őrés során igazából az MWCNT-k kíméletes aprítása következik be. Az is észrevehető, hogy az őrőlgolyók számának változtatásával jobban finomhangolható a kívánt hossz, mint az őrési idő variálásával, pedig mindkét paraméter által az ütközések számát befolyásolhatjuk. Mindezekből az következik, hogy az őrőlgolyók számának és méretének megfelelő megválasztása jó módszer, hogy a szén nanocsövek hosszát a kívánt méretre csökkentsük. Egy további

őrlési sorozatot is elvégeztünk, mely során kombináltuk a kisebb és nagyobb őrlőgolyókat: a nagyobb golyókat az effektívebb ütközések és a megfelelő energiaátadás, a kisebb golyókat a finomhangolás miatt használva. Ekkor minden esetben az őrlőgolyók együttes tömege 60 g volt, különböző arányokban használva a 10 és 5 mm átmérőjű golyókat. Érdekes módon az eredmények szembementek a kezdeti hipotézisünkkel és megmutatták, hogy az így őrölt szén nanocsöveink átlagos hossza 760 nm körülnek adódott, függetlenül az őrlőgolyók méret szerinti összetételétől. Ez abból adódik, hogy ugyanazon őrlési sebesség esetén a nagyobb golyók egyedi ütközésükkor nagyobb energiaátadásra képesek, mint a kisebb golyók. Ezáltal ugyanazt az eredményt érhetjük el kevesebb, de nagyobb átmérőjű golyóval, mint sok kicsivel, amennyiben az őrlőgolyók össztömege és az őrlési sebesség megegyezik.

5.1.2. Félvezető oxidok és a vezető vékonyréteghez előállított MWCNT minták jellemzése

A 33. ábra a vékonyfilm előállításához használt félvezető-oxid és az őrléssel kívánt hosszra csökkentett MWCNT minták TEM-felvételeit és méreteloszlás diagramjait mutatja.



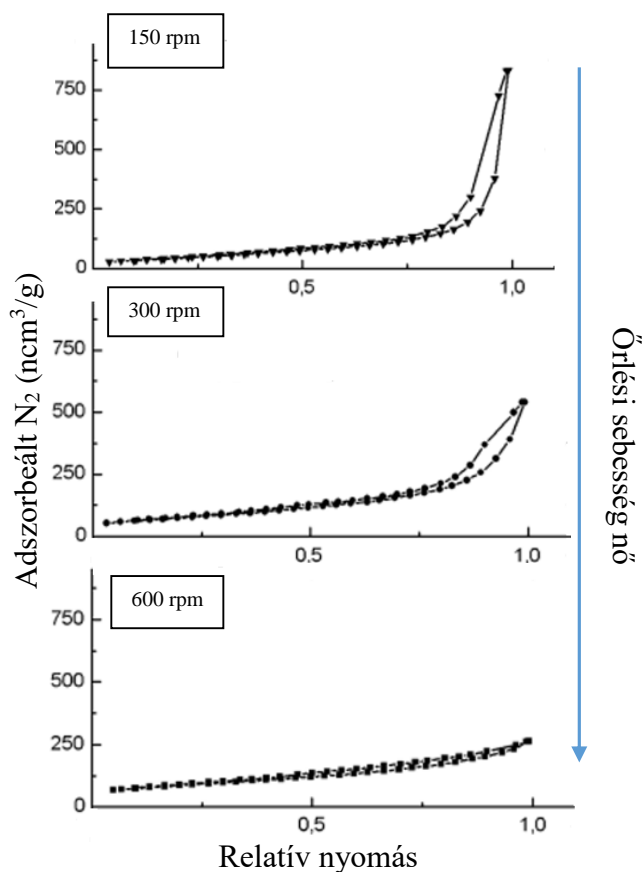
33. ábra A vékonyrétegekhez előállított ZnO nanorészecskék (A) és őrölt szén nanocső minták (450 rpm, 60 perc) TEM felvételei (B) és méreteloszlási görbéi

A szolvotermális szintézissel előállított ZnO nanorészecskék átlagos hossza 12 nm volt (medián: 12 nm), alakjuk gömbszerű. Az őrlés előtt a korábbiakban említettek szerint a szén nanocsövek hossza meghaladta az 1 μm -t. Több mintát is készítettünk a korábbi tapasztalatokra alapozva: ebben az őrlési sorozatban a legkisebb kumulatív őrlési energiát a 350 rpm-en, 20 percig tartó őrléssel, a legnagyobbat pedig a 450 rpm-en, 60 percig tartó őrléssel értük el. A kisebb energiával őrlött MWCNT minta esetében 450 nm-es, míg a nagyobb energia esetén 181 nm-es átlagos átmérőt tudtunk elérni, ami korrelál a korábbi őrlési sorozat eredményeivel.

5.2. Többfalú szén nanocsövek N_2 adszorpciós tulajdonságainak változása őrlés hatására

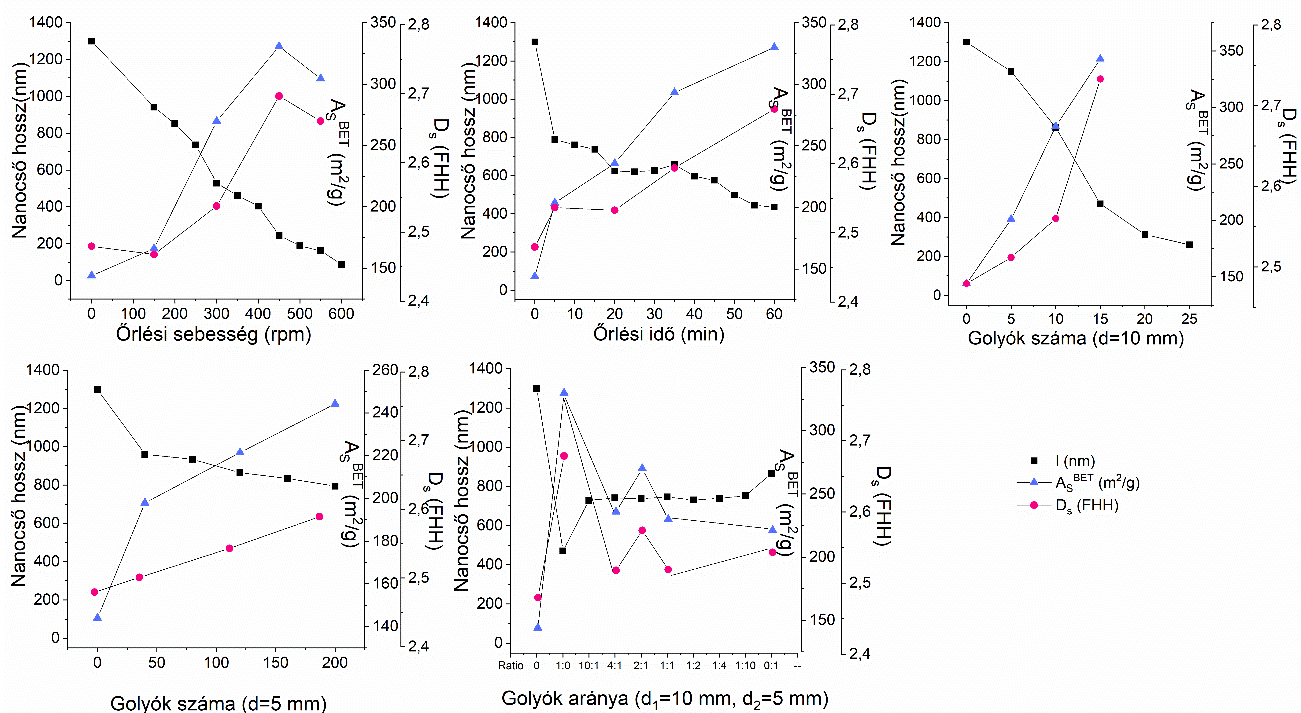
A 77 K-en rögzített nitrogén adszorpciós izotermákból három fontos adatot is kinyerhetünk a morfológiára vonatkozólag ²²⁰: a fajlagos felületet (A_s , BET), ami információt hordoz a teljes felületről, a pórusméret-eloszlást (PSD), ami az anyag porozitását jellemzi, illetve a felületi fraktál dimenziót (D_s), ami a felület egységességéről ad információt ²⁵⁰. Az ideális geometriai objektumok mindig egész dimenziókban definiálhatóak, például a nulla dimenziós pontok, egydimenziós vonalak és görbék, kétdimenziós négyzetek, körök, háromszögek vagy a háromdimenziós testek. A reális anyagok, mint azt megszokhattunk, eltérnek ettől az ideális leírástól és inkább két egész szám közötti érték írja le az anyag felületét, ez lesz a D_s nem egész dimenzió, ami a felületek egyenetlenségéből adódik. A többfalú szén nanocsövek esetében a nem egész D_s érték az ideális hengerfelülettől való eltérések miatt adódik, amit a különböző lokális defektusok, hibahelyek, lyukak vagy amorf szénlerakódások okoznak.

A 34. ábra három különböző őrlési sebesség mellett őrlött szén nanocső minta N_2 adszorpciós-deszorpciós izotermáit mutatja be. Látható, hogy az adszorpciós ág futását, a görbe jellegét az őrlés folyamata nem igazán változtatja meg, mivel az IUPAC osztályozás (29. ábra) szerint mindhárom görbe II-es típusú izoterma. Az izotermák között látható különbségeket az őrlés során végbemenő nanocső aprózódás miatti, a makropórusos kapilláris kondenzációs régióban bekövetkező változások okozzák.



34. ábra Jellemző N₂ adszorpciós-deszorpciós izotermák a három különböző órlési sebességgel őrlött szén nanocső minták esetében

Az összes mért izoterma részletes elemzését a 35. ábra összegzi, a diagramok bemutatják a mért fajlagos felületeket és felületi fraktál dimenziókat a változtatott órlési paraméterek függvényében. A kiindulási, őrletlen MWCNT fajlagos felülete 180 m²/g, fraktáldimeziója pedig 2,47 volt, ami egyezik az irodalomban leírtakkal ²⁵¹. Fontos megjegyezni, hogy korábbi ismereteinkből tudjuk, hogy az általunk alkalmazott CVD nanocső szintéziskor a szén nanocsövek lezárva növekednek, tehát a csövek vége nem nyitott, egy fél fullerén-szerű „sapka” zárja le azt, tehát őrlés nélkül a csövek belső tere elérhetetlen ^{194, 252}.

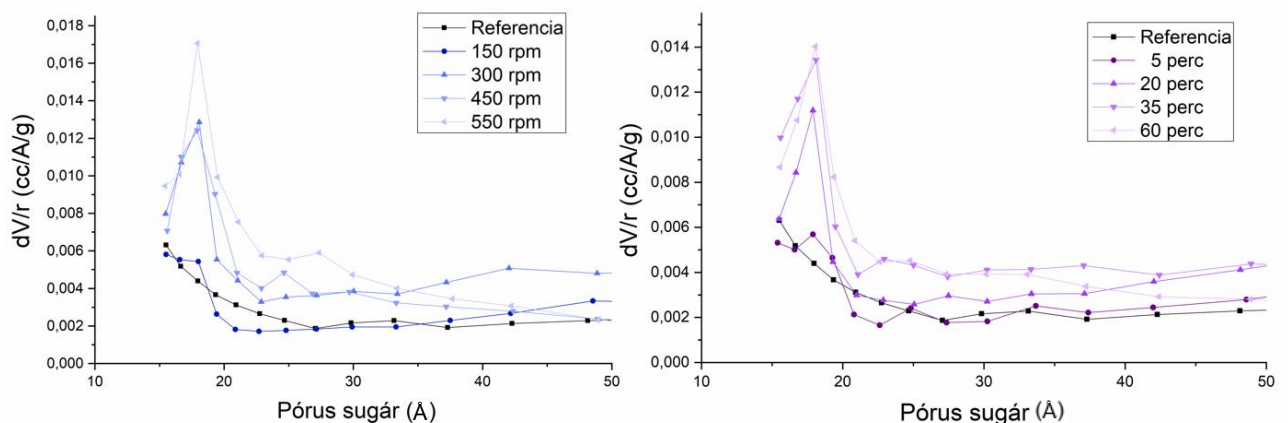


35. ábra A kapott átlagos nanocső hosszak, fajlagos felületek, illetve felületi fraktáldimenziók a különböző őrlési paraméterek függvényében

A bolygó golyósmalomban való őrléssel a fajlagos felület minden esetben nőtt, a legnagyobb növekedés esetében $340 \text{ m}^2/\text{g}$ -ra. Emellett a felületi fraktáldimenzió értéke is mindig nőtt, gyakran $2,70$ feletti értéket tapasztaltunk. Mivel a fajlagos felület a nitrogén gáz által elérhető elsődleges adszorpciós helyeket méri, egyértelmű, hogy az anyag jelentős morfológiai változáson ment keresztül a mechanikai kezelés hatására. A növekvő fajlagos felület értéket kaphattuk amiatt, hogy a nanocsövek törésekor a belső pórusok is elérhetővé válnak, emellett az ütközések következtében, ha nem is törik az adott cső, de a falának egyes részei az ütközés következtében grafitos lemezekként leválhatnak, ezáltal utat nyitnak a belső pórusokhoz. Bár a TEM felvételek azt sugallják, hogy a nanocsövek felnyílásával kapcsolatos magyarázat helytállóbb, részletesebb elemzés szükséges. Fontos megjegyezni, hogy a fajlagos felületek és fraktáldimenziók változását bemutató görbék mindegyik őrlési sorozat esetében ugyan azt a trendet követik, így a két magyarázat között pozitív korreláció áll fenn. Ez azért fontos, mert amikor az őrlés hatására egy-egy nanocső rész grafitlemezek formájában leválik, két ellentétes hatás érvényesül: az új felület létrejötte a fajlagos felületet növelné, de a fraktáldimenziót pedig csökkentené, mert egy teljesen sík felületrész jön létre ilyenkor. A kapott D_s értékben

mégis növekedést tapasztalunk, mert az MWCNT csövek belsejét megnyitva új adszorbens felületet nyitnak meg.

Emellett megfigyelhető, hogy az A_s^{BET} és a hasonló átlagos nanocsőhosszaknak megfelelő D_s értékek egybeesnek azon esetekben, amikor a nagyobb átmérőjű örlőgolyókat használtuk, viszont más eredményt mutatnak, amikor több kisebb golyóval értük el ugyanazon örlési energiát. Ennek az lehet az oka, hogy a kisebb golyók, amik tömegükből adódóan ütésenként kevesebb energiát adnak át, kevésbé hatékonyan nyitják meg a nanocsövek belső pórusát, inkább csak hibahelyeket képeznek. Ezért is hasonlít jobban az így örlött anyagok morfológiája a kiindulási, örletlen anyagéhoz. Persze azt is meg kell jegyezni, hogy a legnagyobb energiájú örlések esetében nem hanyagolhatjuk el egyértelműen a széntartalmú törmelék hozzájárulását a fajlagos felülethez és fraktál dimenzióhoz, hiszen ezekben az örlésekben elég nagy mechanikai hatásnak vetettük alá a nanocsöveket ²²⁰.



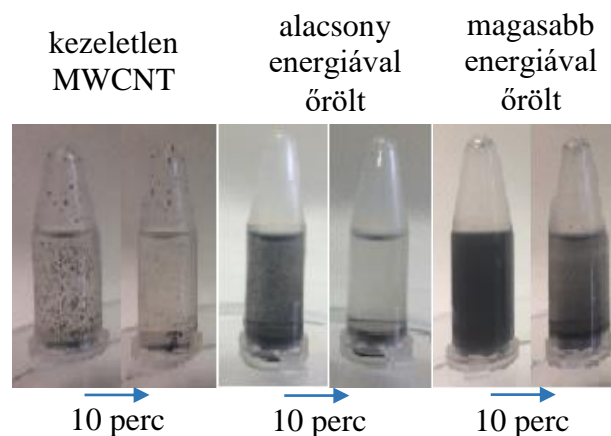
36. ábra A N_2 deszorpciós ágból BJH-módszerrel számított pórusméret-eloszlási görbék (PSD) az örlési paraméterek függvényében

A 36. ábra az első két örlési sorozat pórusméret-eloszlás görbéit mutatja be. A kapott pórus sugár érték ekvivalens azon hengeres pórusok sugarával, ahonnan képes nitrogén távozni adott nyomáson. A meghatározás a Kelvin-egyenlet értelmében, BJH metódussal történt. A kiindulási anyag pórusszerkezete jellemző a tipikus MWCNT mátrixra, ami elsődlegesen mezopórusos sajátságú, kiemelt pórusátmérők nélkül, kivéve az MWCNT-k esetében jelen lévő csőközi csatornákat, amiket a PSD görbe felfelé ívelő része jelez a kisebb, 2 nm alatti sugarakat bemutató régiónál ²⁵³. A legalacsonyabb energiával örlött (150 rpm vagy 5 perc) minták még nagyon hasonlóak a kiindulási anyaghoz, majd a nagyobb energiájú örléseknél egy új maximum jelentkezik a PSD

görbéken 3,6 nm-es pórusátmérőnél, ami az MWCNT belső csatorna átmérőjének felel meg a korábbi nagyfelbontású TEM felvételek alapján ²⁵⁴. A szén nanocsövek makroszkopikus mennyiségei mindig bizonyos eloszlást mutatnak mind a belső, mind a külső csőátmérőkben, a TEM felvételek és a N₂ adszorpciós izotermák alapján feltételezhető, hogy az új PSD maximum azért alakul ki, mert a nanocső belsejének megnyílásával új adszorpciós kötőhelyek alakulnak ki. Ha összehasonlítjuk ezeket a görbéket a megfelelő őrölt nanocső hossz és számolt fajlagos felület adatokkal, akkor látható lesz, hogy a PSD görbe új maximumának megjelenése egybeesik a fajlagos felület és felületi fraktál dimenzió növekedésével, ami összhangban van a TEM felvételeken látottakat és alátámasztja a csőfelnyílásos hipotézist a nanocső falának amortizációjával szemben.

5.3. Üledékesi sajátságok, aggregációs hajlam

A további alkalmazásokhoz nem csak a megfelelő szén nanocső hossz volt fontos, de az olyan oldószer használata is, ami kompatibilis a szubsztrát anyagával, alkalmas vékonyréteg-felhordásra és kiküszöbölhető a filmkészítés során az ülededés, ami a felvivő eszköz kis átmérőjű porlasztófejét eltömítheti.



37. ábra őrletlen és különböző energiákkal őrölt nanocső minták ülededésének megfigyelése

Ahhoz, hogy ezeket a feltételeket biztosítsuk, különböző oldószereket teszteltünk. Az üledékesi tulajdonságok megfigyelése után a kiválasztott oldószer az etanol lett, mely alkohol kompatibilis a szubsztrátokkal és a legjobb stabilitást is ebben mutatták a kellően nagy energiával őrölt szén nanocsövek. Azt is megfigyelhettük, hogy a szén nanocső

hossz is nagyon fontos. A kezeletlen nanocső minta pillanatokon belül teljesen leülepedett, míg a 450 rpm-en 60 percig őrölt minta esetében ez jóval lassabban történt meg (37. ábra), köszönhetően a kisebb csőhosszaknak.

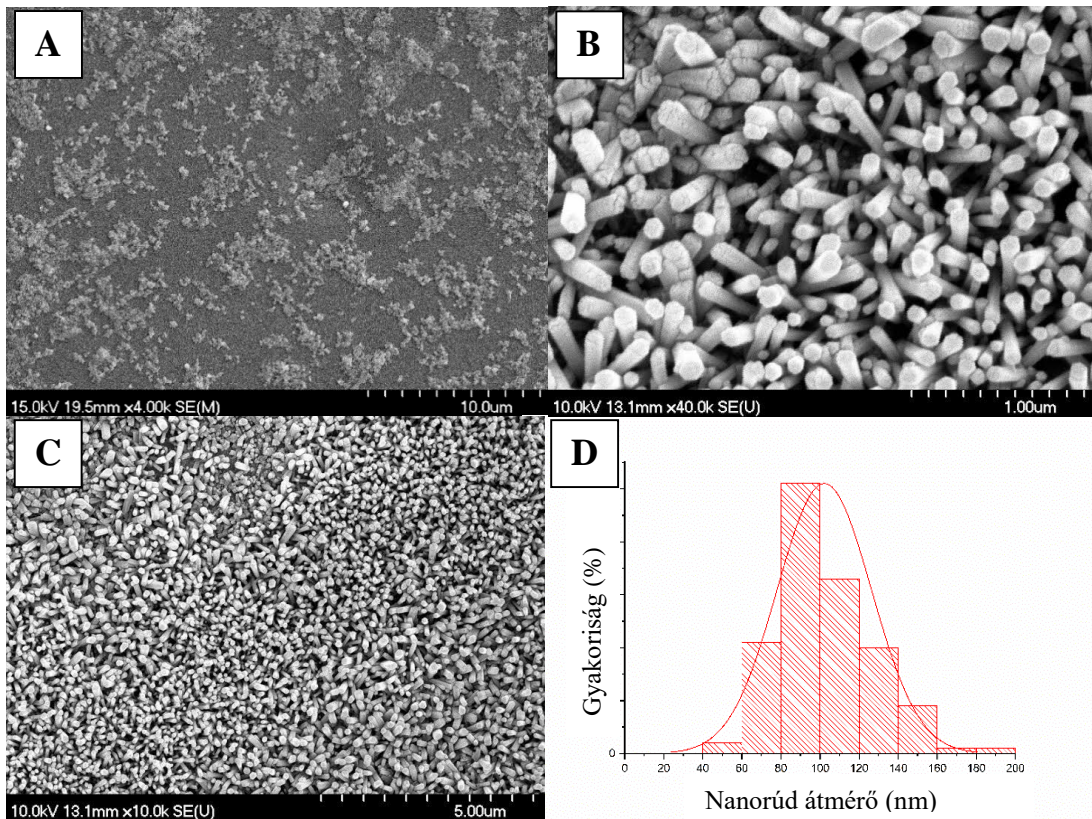
MWCNT őrlési idő, rpm	Átlagos nanocső hossz (nm) (TEM)	Polidiszperzitási index	Zeta potenciál (mV)
350 rpm 20 min	449	0,418	-23,9
350 rpm 40 min	274	0,878	2,47
350 rpm 60 min	268	0,795	-24,8
450 rpm 60 min	181	0,686	-33,1

4. táblázat A DLS mérések eredményei és a TEM felvételekből nyert átlagos csőhosszak

A Zeta-potenciál lényegében az elektrokinetikai potenciál kolloid diszperziók esetében, értéke a szomszédos, hasonlóan töltött részecskék közötti elektrosztatikus taszítás mértékét jelzi egy diszperzióban. Amennyiben a részecskeméret elég kicsi, a magas Zeta-potenciál stabilitást mutat, ami azt jelzi, hogy az oldat ellenáll az aggregációnak²⁵⁵. Az etanol esetében a legjobb értékeket ebből az őrlési sorozatból a 450 rpm-en, 60 percig őrölt minták mutatták. Bár a 350 rpm-en, 20 percig őrölt minta polidiszperzitási indexe kisebbnek látszik, Zeta potenciáljának abszolút értéke kisebb, ami kisebb stabilitásra utal, emiatt a vezető vékonyfilmek készítéséhez a 450 rpm-en 60 percig őrölt mintákat használtuk (4. táblázat).

5.3. Az előállított nanorészecskék és különböző bevonatok morfológiai sajátosságai

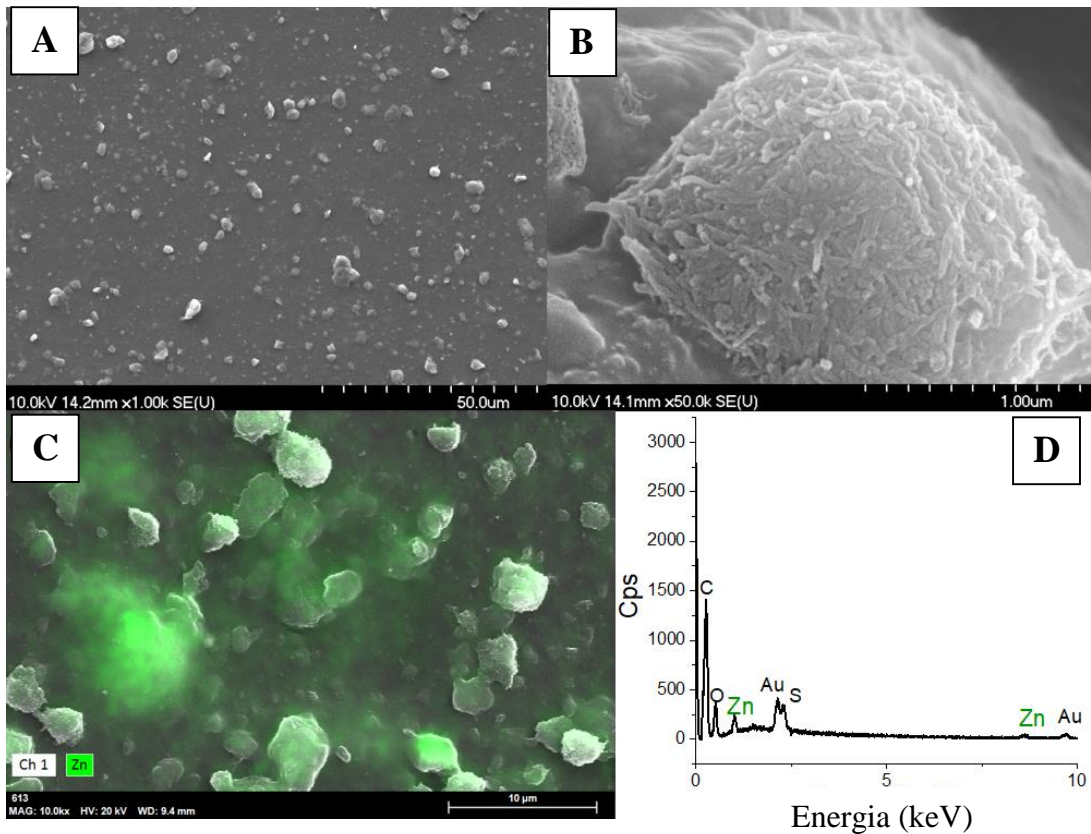
A ZnO nanorészecskék, illetve nanorudak morfológiájának ellenőrzésére SEM-et használtunk. A ZnO nanorudak méretének analizésére a korábban is használt Image Java képelemző szoftvert használtuk. A ZnO nanorudak átmérője általában a 40-200 nm-es régióba esett, az átlagos átmérő 102 nm-nek adódott (szórás: 24 nm) (38. ábra).



38. ábra Az ITO/PET felületre felvitt ZnO magok (A) és az ebből növesztett ZnO nanorudak (B, C) SEM felvételei, illetve a méreteloszlási diagram (D)

A pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek is különbséget mutatnak az eltérő bevonatok között. A csak ZnO-t tartalmazó film esetében homogén eloszlású ZnO filmet hoztunk létre, bár a PEDOT:PSS és MWCNT-tartalmú minták tartalmaznak aggregátumokat.

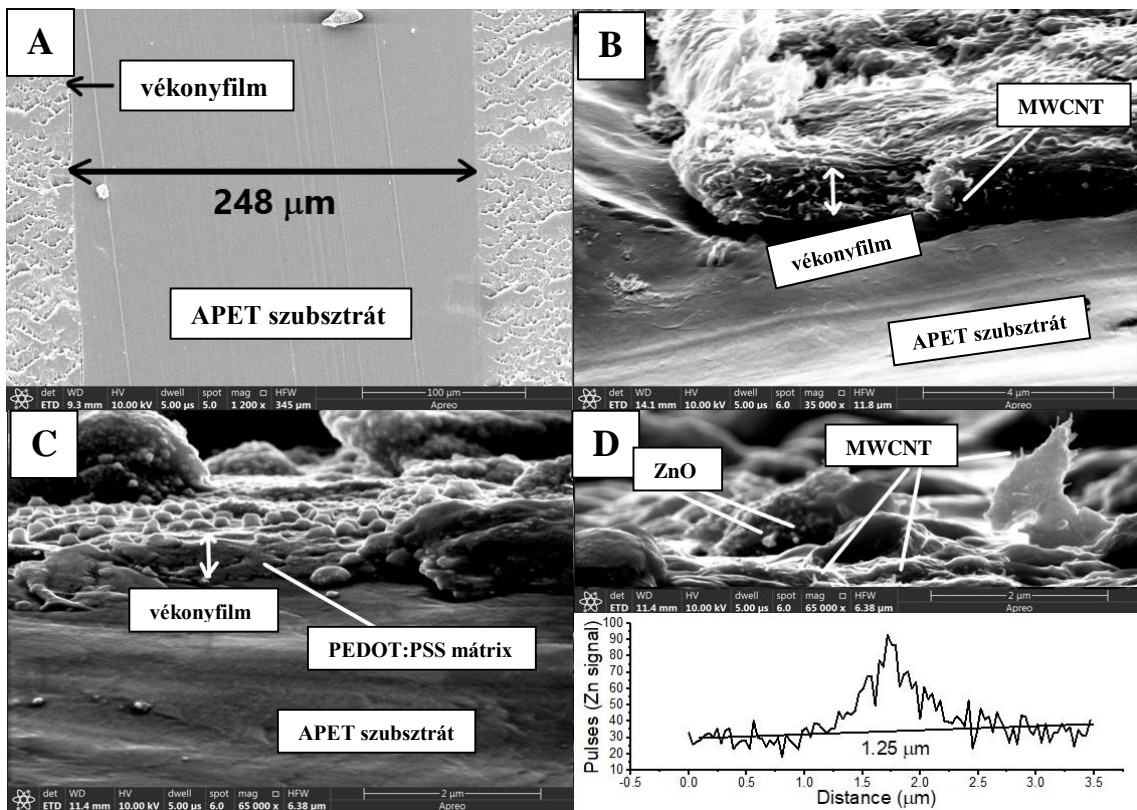
Az összetett filmről készített nagyobb nagyítású SEM felvételeken látszik, hogy az aggregátumok főleg szén nanocsövekből állnak, a létrehozott vékonyréteg pedig elosztatva tartalmazza a vezető polimert, félvezető oxidot és nanocsöveket is (39. ábra).



39. ábra A ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS vékonyréteg felületi SEM felvételei (10 kV, A és B), mesterséges zöld színnel jelölve a Zn jele, (20 kV, C) és az APET felületén előállított ZnO/PEDOT:PSS/MWCNT EDS spektruma (D)

Az APET-en előállított ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS film EDS jellemzése (39. ábra , alul) a C, O, Zn, S, és Au jelenlétét mutatja, a 39/C. ábrán mesterséges zöld színezéssel mutatjuk a Zn jelenlétét. Az Au-jel a mintára felvitt aranyrétegből származik, A Zn a ZnO nanorészecskék miatt jelenik meg. A C jele a minta polimer szubsztrátja, szén nanocsövek és vezető polimer miatt is megjelenik, a S pedig a PEDOT:PSS vezető polimer miatt lehetséges.

A 40. ábra bemutatja az epoxigyantába ágyazott majd úgy vágott vékony bevonattal ellátott APET szubsztrát teljes keresztmetszeti képét. A mérés alapján a szubsztrát vastagsága 248 μm -nek adódott. Ahhoz, hogy meg tudjuk határozni a vékony bevonat vastagságát, a minta keresztmetszetén megmértük az a távolságot, ahol a Zn jel található, feltételezve azt, hogy ez egyezik a film vastagságával. Ezzel a módszerrel a ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS film vastagságát 1,25 μm -ben állapítottuk meg.

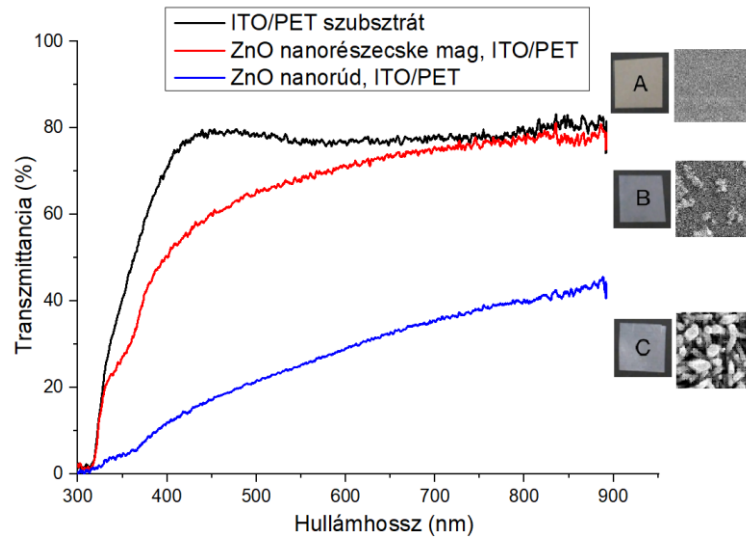


40. ábra: Az epoxigyantába ágyazott teljes APET szubsztrát és vékonyfilm keresztmetszeti képe (A), a ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS vékonyfilm APET szubsztrát felületén (B), illetve keresztmetszeti SEM felvételek a vékony filmről és szubsztrátáról, (C, D) a vékonyfilm esetében felvett Zn jel a film vastagságának meghatározásához

5.5. Transzmittancia értékeinek változása különböző vékonyfilmek esetében

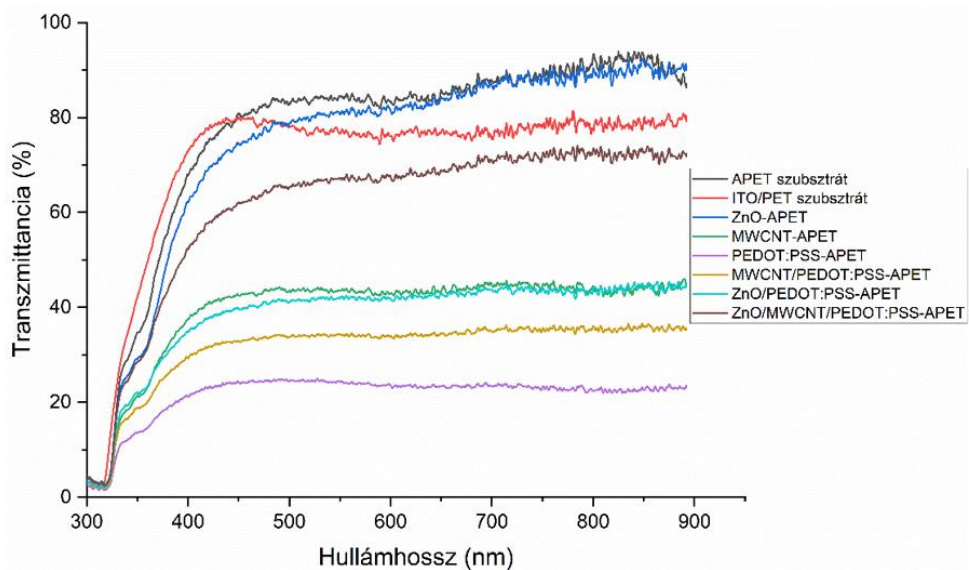
A 41. ábra megmutatja a bevonat nélküli, 60 Ohm/sq felületi ellenállású ITO/PET, illetve az ezen szubsztrátra létrehozott ZnO mag, illetve ZnO nanorúd rétegű minták transzmittancia spektrumát. A bevonatok elkészítésével a transzmittancia láthatóan csökkent, és ez a csökkenés a nanorúd esetében jóval jelenősebb. A tiszta ITO/PET átlátszósága 80% körüli a 400 és 800 nm közötti hullámhossztartományon. ZnO nanorészecskék esetében a transzmittancia lecsökken, főleg a 700 nm alatti tartományban.

A ZnO nanorúd bevonat esetében az 500 nm alatti régióban a transzmittancia 20% alatti, legjobb értéke is 40% közeli.



41. ábra Az ITO/PET, ZnO magokkal és ZnO nanorudakkal bevont ITO/PET minták transzmittancia spektruma

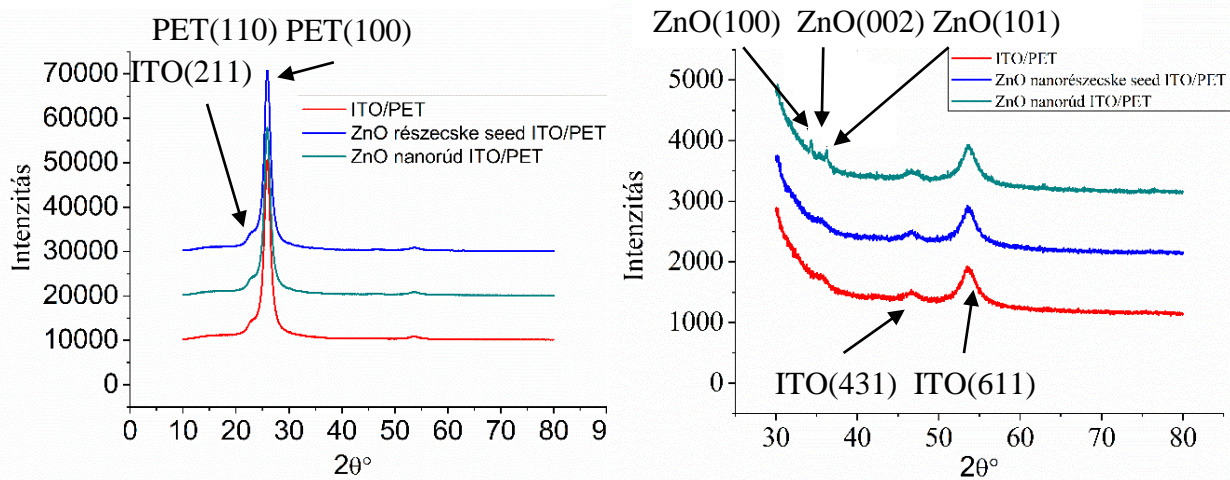
Amikor az összetettebb vékonyrétegek transzmittanciáját vizsgáltuk (42. ábra), azt tapasztaltuk, hogy az üres APET szubsztrát átlátszósága a vizsgált tartományban 80% körüli, az ITO/PET szubsztráté ennél kicsit alacsonyabb. Minden egyes bevonatnál azt láthatjuk, hogy a vékonyréteg felvitele csökkentette a transzmittanciát. Ezen minták esetében csupán két mért vékonyréteg tudta megközelíteni az eredeti hordozók magas átlátszóságát: a csak ZnO nanorészecskéket, illetve a ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS részecskéket tartalmazó filmek (ezek elérték a 60%-os értéket), APET szubsztráton.



42. ábra Az APET szubsztráton előállított vékonyrétegek transzmittancia spektruma összehasonlítva az APET-és ITO/PET szubsztrátokkal

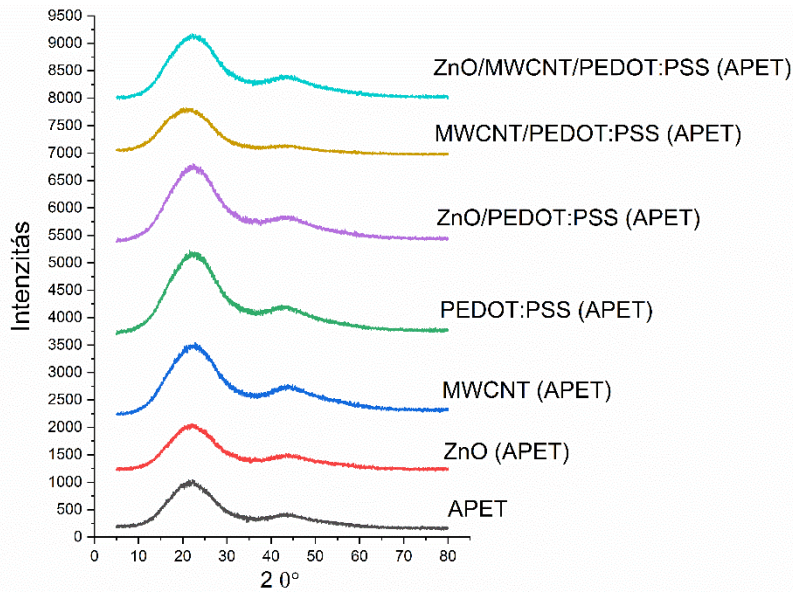
5.6. Vékonyfilmek röntgendiffrakciós tulajdonságai

A röntgen diffraktométeres mérések során a termodinamikai tulajdonságok vizsgálatához elkészített mintákat elemeztük. Az ITO/PET szubsztrát, a ZnO/ITO/PET és ZnO/APET minták esetében legnagyobb intenzitással a PET-re jellemző széles diffrakció volt megfigyelhető $25\ 2\theta^\circ$ -nál ²⁵⁶. Az ITO-ra jellemző diffrakciók nem igazán markánsak, ennek az lehet az oka, hogy a megvásárolt, ITO réteget tartalmazó PET hordozós minta esetében egy amorfabb indium-ón-oxid volt leválasztva a PET felszínére, ami jellemző az alacsony hőmérsékletű porlasztásos technikával történő előállításra (JCPDS 06-0416) ²⁵⁷, emellett a $25\ 2\theta^\circ$ -nál jelentkező PET-diffrakció széles és erős jel, ami a környezetében jelentkező kisebb diffrakciós csúcsokat elfedheti (JCPDS 49-2301). Az ITO (211) diffrakció emellett egybe esik a PET(110) jellemző megjelenésével. A ZnO nanorészecske magokkal bevont ITO/PET diffraktogramja nem mutat eltérést, a PET és ITO anyagokra jellemző diffrakciók jelentek meg.



43. ábra Az ITO/PET szubsztrát, a ZnO nanorészecske magokkal és abból növesztett ZnO nanorudakkal bevont ITO/PET minták röntgen diffraktogramjai

A ZnO nanorúd-tartalmú minták esetében a kis intenzitású (002) diffrakciós csúcs mellett két másik: (100) és (101), ZnO kristályokra jellemző diffrakciót (JCPDS 89–1397) is megfigyeltünk a megfelelő régióra fókuszálva, illetve a bevonatot alkotó ITO(431) is megjelenik (43. ábra) ²⁵⁸. Ez arra enged következtetni, hogy a ZnO nanorudak elsődlegesen a hexagonális wurtzit szerkezet c-tengelye mentén növekedtek, ezáltal hasonló viselkedést mutatnak, mint amikor üveg hordozón növesztettek ZnO nanorudakat ²⁵⁹.



44. ábra Az APET szubsztrát, és a felületére felvitt különböző bevonatok röntgen diffraktogramjai

A 44. ábra bemutatja az amorf PET szubsztrát és a felületén előállított filmek röntgen diffraktogramjait. Látható, hogy minden esetben az amorf PET-re jellemző széles diffrakciós csúcsok 22° és 43° -nál (JCPD No. 00-049-2301) javarészt elfedik a többi diffrakciót, amiket hasonló tartományban várnánk: MWCNT ($26,5^\circ$ és $42,7^\circ$, (002) és (100), JCPDS No. 01-0646), ZnO nanorészecskék (legintenzívebb diffrakciók: $31,8^\circ$ (100), $34,5^\circ$ (002) és $36,3^\circ$ (101), JCPDS No. 36-1451), illetve PEDOT:PSS (egy széles diffrakció $25,9^\circ$ -nál). Talán a ZnO, ZnO/PEDOT:PSS és ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS bevonatok esetében a tipikus ZnO (101) diffrakció kis intenzitással megfigyelhető $36,3^\circ$ -nál, de az amorf PET-en előállított filmek esetében a röntgen diffraktogram a polimer szubsztrát magas fokú amorfsága miatt nem igazán informatív.

5.7. Polimer szubsztrátok termikus degradációs tulajdonságainak változása ZnO nanorúd bevonat hatására

A szubsztrátok (PET, ITO/PET), illetve ZnO nanorúd bevonattal ellátott ITO/PET esetében, inert nitrogén atmoszférában mérve a TG analízis során csak a PET-re jellemző egylépcsős termikus degradáció volt megfigyelhető, masszív tömegvesztéssel, 698 K -nél ²⁶⁰. A hőkezelés során ilyenkor az észterkötések véletlenszerű hasadása következik be, a kémiai kötések felszakadnak, a polimer elbomlik, és különböző gáz halmazállapotú termékek képződnek: víz, szén-dioxid vagy kisebb szénatomszámú szénhidrogének ²⁶¹.

Ahhoz, hogy pontosabb képet kapjunk a vizsgált hőmérséklettartományban bekövetkező változásokról, a TGA méréseket oxidatív közegben, levegő atmoszférában is elvégeztük. Az amorf PET szubsztrát esetében ekkor is egy egylépcsős termikus degradációs lépés volt látható, 675 K-nél. Az alacsonyabb degradációs hőmérséklet abból adódik, hogy az oxigén jelenlétében a pirolízis gyorsabban végbemegy, mint inert atmoszférában. Amikor az ITO/PET, illetve ZnO nanorúd/ITO/PET mintákat vizsgáltuk oxidatív közegben, a termikus degradáció már két lépcsőssé vált, illetve láthatóvá vált a ZnO hatása a degradáció hőmérsékletére.

Az 5. táblázat bemutatja a mért tömegveszteségeket, illetve a hozzájuk tartozó hőmérsékleteket, melyek a DTG görbékből kerültek meghatározásra. ITO/PET (60 Ohm/sq) esetében az első lépcső 682 K-nél, a második 772 K-nél történt. Amikor ugyanezen ITO/PET minta ZnO nanorudakkal volt borítva, a degradáció magasabb hőmérsékletekre tolódott (685 K, 792 K). Az is megfigyelhető, hogy a nagyobb felületi ellenállású (200 Ohm/sq) ITO/PET minta máshogyan viselkedett, a kétlépcsős degradáció alacsonyabb hőmérsékleten ment végbe. Tisztán látható, hogy a ZnO nanorudak jelenléte befolyással van az ITO és a polimerfázis degradációs lépésére is.

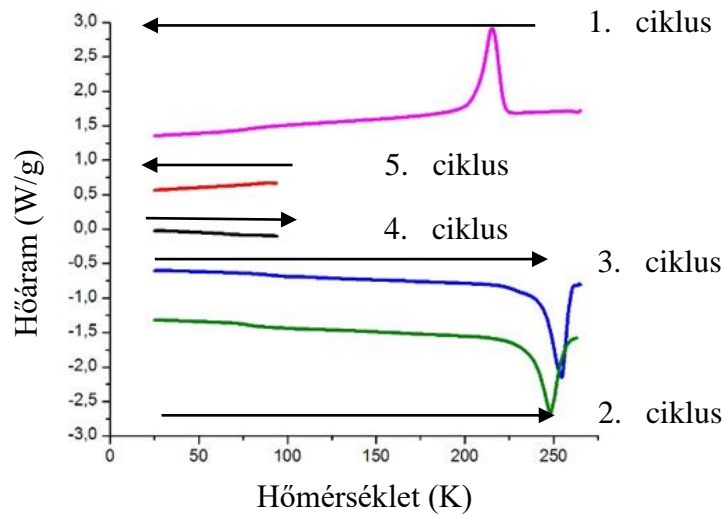
Minta neve	1. lépcső	1. lépcső tömegvesztés (%)	2. lépcső	2. lépcső tömegvesztés (%)	Teljes tömegvesztés (%)
PET (amorf)	675 K	92,43	-	-	92,43
ITO/PET (60 Ohm/sq)	682 K	84,36	772 K	15,39	99,75
ITO/PET (200 Ohm/sq)	680 K	82,71	792 K	16,75	99,46
ZnO nanorúd+ ITO/PET (60 Ohm/sq)	685 K	83,29	792 K	15,85	99,14
ZnO nanorúd+ ITO/PET (200 Ohm/sq)	672 K	84,39	789 K	14,75	99,14

5. táblázat A TGA mérések eredményei PET, ITO/PET és ZnO nanoróddal borított minták esetében, oxidatív közegben mérve

5.8. Kristályosság és üvegesedési átmenet

Mivel a TG mérések eredményei azt mutatták, hogy a ZnO nanorudak befolyásolják a termikus degradációt, ezért annak érdekében, hogy további információt kapjunk a termikus viselkedésről, MDSC méréseket is végeztünk az amorf PET, ITO bevonatos PET (60 és 200 Ohm/sq), illetve ZnO nanorod réteggel ellátott ITO/PET (60

és 200 Ohm/sq) minták esetében. Az amorf PET mintát referenciaként használtuk a mintáink polimer szubsztrátjának kristályosságának ellenőrzéséhez.



45. ábra PET polimer DSC mérése során alkalmazott tipikus felfűtési és lehűtési ciklusok sorrendben

A DSC mérések során 5 ciklusból álló mérést végeztünk el. Először szobahőmérsékletre 373 K-re fűtöttük a mintateret (1. ciklus), hogy a mintákból elhajtjuk az esetlegesen megkötött vizet. Majd a 2. ciklusban visszahűtöttük a kiindulási hőmérsékletre. A 3. ciklusban magasabb hőmérsékletre fűtöttük a mintateret, 543 K-ig, hogy megvizsgálhassuk az olvadási sajátságokat. Ezek után a 4. ciklusban ismét visszahűtöttük a vizsgált anyagunkat, az utolsó, 5. ciklusban pedig újra 543 K-re hevítettük (45. ábra).

Minta neve	Üvegesedési átmenet	Olvasás (1. ciklus)	Kristályosodás	Hideg kristályosodás
PET referencia (amorf)	344 K	521 K	478 K	396 K
ITO/PET (60 ohm/sq)	350 K	527 K	488 K	-
ITO/PET (200 ohm/sq)	352 K	530 K	495 K	-
ITO/PET (60 ohm/sq) +ZnO nanorúd	353 K	519 K	482 K	-
ITO/PET (200 ohm/sq) +ZnO nanorúd	370 K	524 K	494 K	-

6. táblázat Összesített DSC mérési eredmények: üvegesedési átmenet, olvasás, kristályosodás és hidegkristályosodás jellemzése PET, ITO/PET (60 and 200 Ohm/sq), és ZnO nanorúddal bevont ITO/PET (60 and 200 Ohm/sq) minták esetében

A DSC mérések eredményei (6. táblázat) az amorf PET minta esetében egy jól meghatározott üvegesedési átmenetet (T_g) mutatnak, ami entalpiare relaxációt takar ²⁶², 344 K feletti hőmérsékletnél jelenik meg az összes fűtési ciklusban, átfedő endoterm csúcsként. A második felfűtés során megfigyelhető az olvadás, 521 K-nél, illetve a második hűtési ciklus alatt a kristályosodás folyamata, 478 K-nél. A harmadik ciklusban a T_g -t egy részleges átmenet követi, az a hidegkristályosodás folyamata, 396 K-nél ²⁶³. A PET kristályossági foka megfelelő hőmérsékleti kezeléssel vagy mechanikai hatással megváltoztatható. Esetünkben egy termikusan indukált kristályosodás következett be, ez akkor történik, ha a polimert az üvegesedési átmenete fölé hevítjük és nem hűtjük ki elég gyorsan. Ebben az állapotban a polimer szferulit-szerű szerkezetet vesz fel a nem orintálódott polimerláncok kristályosodása által, ezt a folyamatot nevezzük hidegkristályosodásnak ^{264, 265}. Ezt az átmenetet csak az amorf PET minta esetében figyeltük meg, ennek oka valószínűleg az, hogy a többi, kereskedelmi forgalomban kapható, ITO-val bevont PET minta már kiinduláskor magasabb kristályossági fokú volt.

A különböző felületi ellenállású ITO-val bevont PET minták üvegesedési átmenetei 350/352 K-nél jelentkeztek, mely minden fűtési ciklusban látható. A második felfűtés során 527 K (60 Ohm/sq) és 530 K (200 Ohm/sq) értékeknél megfigyelhettük az olvadást, a második hűtésnél pedig a kristályosodást 488 K (60 Ohm/sq) és 495 K (200 Ohm/sq) hőmérsékleteknél. A harmadik ciklus során az olvadási hőmérséklet 521 K-re csökkent a 60 Ohm/sq felületi ellenállású mintánál. A táblázat utolsó két sora a ZnO nanorúd bevonattal ellátott minták DSC mérésének eredményeit mutatja. Egy élesen kirajzolódó üvegesedési átmenetet láthatunk 353 K (60 Ohm/sq) és 370 K (200 Ohm/sq) értékeknél, ez mindegyik felfűtési ciklusban jelen van. A második fűtésnél az olvadási sajátságok figyelhetőek meg, 526 K (60 Ohm/sq) és 530 K (200 Ohm/sq) hőmérsékleteknél, míg a második hűtésnél pedig a kristályosodás 482 K (60 Ohm/sq) és 495 K (200 Ohm/sq)-nél. A harmadik ciklusban az olvadási hőmérséklet csökkenését figyeltük meg: 519 K a 60 Ohm/sq ellenállású szubsztrátos minta és 524 K a 200 Ohm/sq ellenállású ITO/PET minta esetében.

5.9. Termomechanikai és dielektromos relaxációs sajátságok változása különböző bevonatok hatására

Az oszcillációs DMA mérésekből az anyagunk viszkoelasztikus tulajdonságairól kaphatunk információt. A dinamikus kísérletekben az anyag az alkalmazott mechanikai stresszre azonos frekvenciájú, de fázisszögben késleltetett jellel reagál.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (30)$$

A mérésekből kapott E' tárolási és E'' veszteség modulus értékei felhasználhatók a polimer rendszerek szegmentális dinamikájának meghatározására. Esetünkben a $\tan \delta$ csúcs (30) maximumát és a veszteség modulus csúcsának maximumát használtuk az üvegesedési átmeneti hőmérsékletek meghatározására különböző frekvenciájú gerjesztések mellett (7. táblázat).

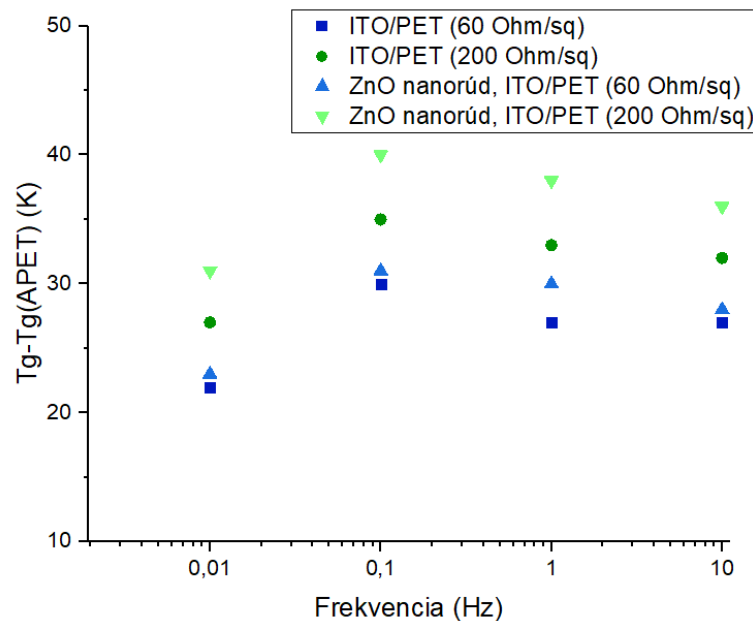
Minta	tan δ csúcs-hőmérsékletek				T _g értékek E''-ből			
	0,01 Hz	0,1 Hz	1,0 Hz	10,0 Hz	0,01 Hz	0,1 Hz	1,0 Hz	10,0 Hz
PET								
kezeletlen (amorf)	350 K	356 K	364 K	372 K	348 K	352 K	357 K	360 K
60 Ω/sq ITO/PET	372 K	386 K	391 K	399 K	361 K	372 K	379 K	385 K
200 Ω/sq ITO/PET	377 K	391 K	397 K	404 K	362 K	378 K	383 K	390 K
ITO/PET (60 ohm/sq) +ZnO nanorúd	373 K	387 K	394 K	400 K	363 K	375 K	382 K	391 K
ITO/PET (200 ohm/sq) +ZnO nanorúd	381 K	396 K	402 K	408 K	365 K	376 K	386 K	394 K

7. táblázat Üvegesedési átmeneti hőmérséklet-értékek a $\tan \delta$ és E' csúcsokból különböző frekvenciákon

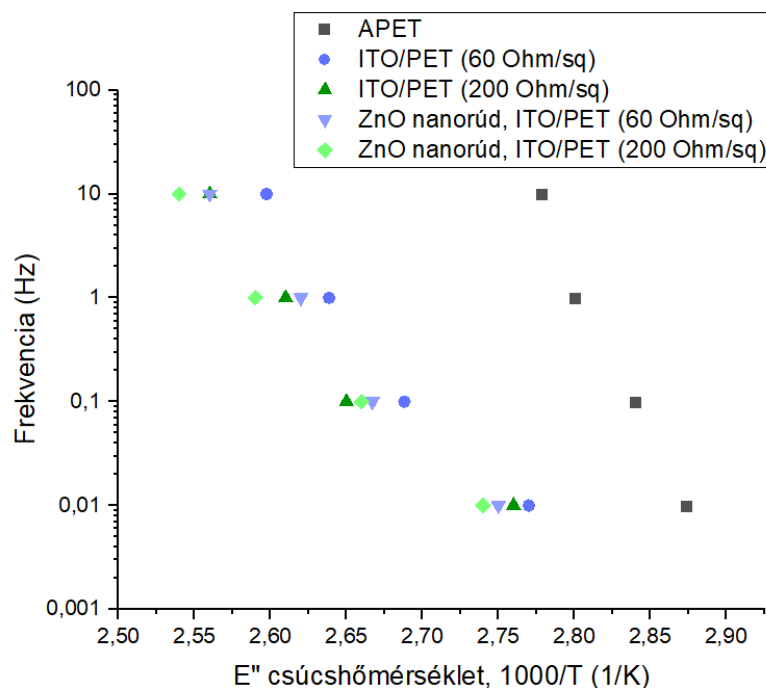
A dinamikus termikus paraméterek, mint például a tárolási modulus vagy a $\tan \delta$ görbe információt hordoznak a molekulamozgásokról és magáról a polimerrendszerről²⁶⁶. A polietilén-tereftalát egy szemi-kristályos poliészter. A munka során referenciaként használt PET szobahőmérsékleten üvegállapotban van, ami miatt viszonylag merev,

üvegszerű szilárd anyagként viselkedik. Ebben az állapotban a molekuláris mobilitás igen alacsony, azonban ha emeljük a hőmérsékletet, gumirugalmas állapotba kerül, ez az átmeneti hőmérséklet a T_g . Az üvegesedési átmeneti hőmérséklet felett az amorf PET képes hidegkristályosodást mutatni, majd a hőmérsékletet emelve a PET molekulák nagyobb szegmentális mobilitással fognak rendelkezni. Ez a mobilitás egészen addig nő a hőmérséklet növelésével, amíg a PET folyadékként nem fog viselkedni ²⁶⁷.

A DMA méréseket az APET mellett a 60 és 200 Ohm/sq ellenállású ITO/PET, illetve a ZnO nanorúd bevonatú minták esetében is elvégeztem, hogy kövessük a bevonat mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását. Jól látható, hogy a magasabb mérési frekvenciák hatására a $\tan \delta$ és veszteség modulus (E'') csúcs hőmérsékletek (α -relaxáció, 7. táblázat) is nőttek, illetve a $\tan \delta$ csúcs kiszélesedett ^{268, 269}.

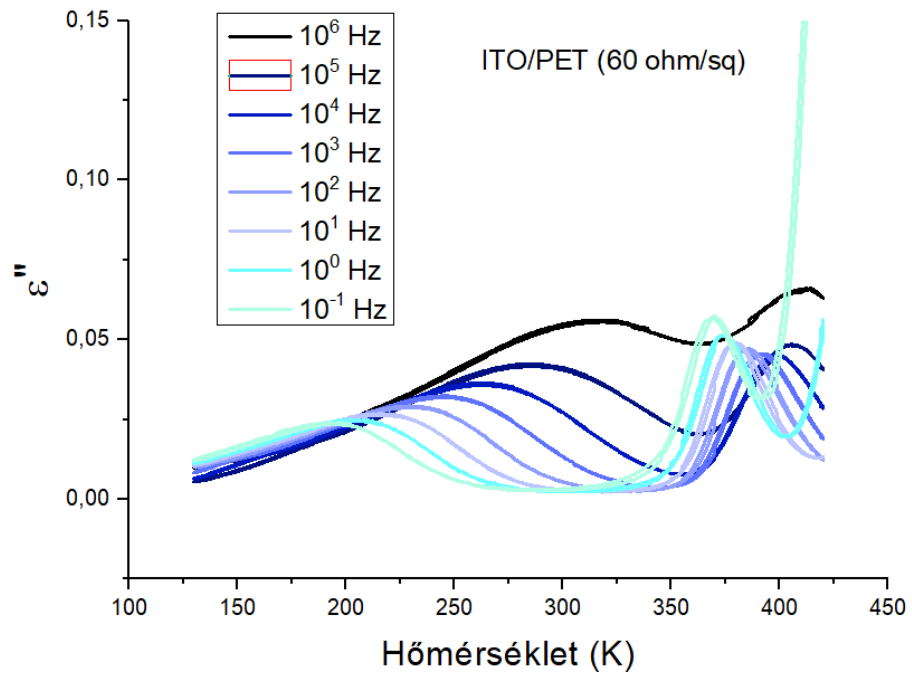


46. ábra A DMA-val mért üvegesedési átmeneti hőmérsékletekben bekövetkezett változások az amorf PET minta T_g értékéhez viszonyítva

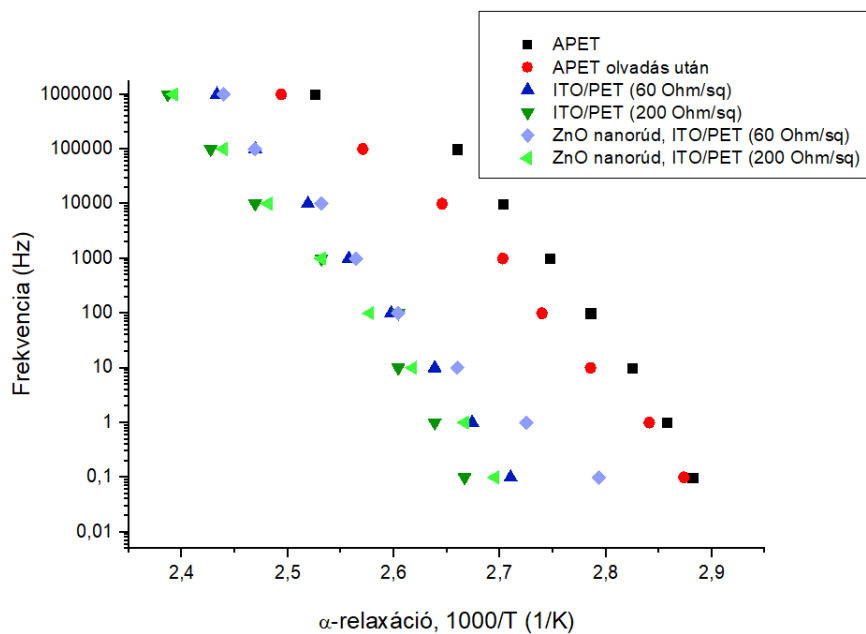


47. ábra A PET, ITO/PET és ZnO nanorúd/ITO/PET minták DMA-val mért eredmények Arrhenius-féle ábrázolása/relaxációs térképe

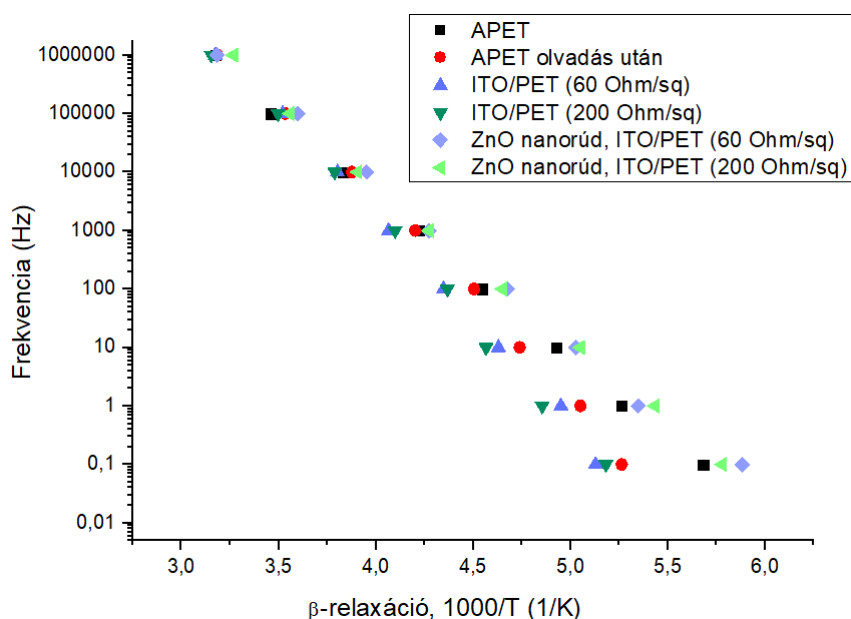
A 46. ábra a különböző frekvenciákon mért üvegesedési átmeneti hőmérsékletek változásait mutatja az amorf PET minta T_g értékéhez viszonyítva, míg a 47. ábra a DMA-val mért relaxációs térképet mutatja. Látható, hogy az amorf PET máshogy viselkedett, alacsonyabb hőmérsékleten ment végbe az üvegesedési átmenet ²⁷⁰. Az ITO-val bevont PET minták üvegesedési átmenete magasabb hőmérsékleten ment végbe és különbség látszik a különböző rétegellenállású ITO/PET minták között is, a nagyobb ellenállású minta esetében a T_g is nagyobb. Ezt az ITO réteg és a PET fólia vastagságának eltérő aránya okozhatja. Az ITO réteg vastagságának növekedésével a rétegellenállás csökken. Ez a mintageometria fontos tényező annak meghatározásában is, hogy egy adott ITO szerkezet amorf, amorf-kristályos keverék vagy kristályos ²⁷¹. A ZnO nanorúd bevonat minden esetben az üvegesedési átmeneti hőmérséklet növekedését okozta, ez a jelenség független az alkalmazott frekvenciától és az ITO/PET névleges ellenállásától is.



48. ábra DRS eredmény bemutatása: A dielektromos permittivitás ϵ'' imaginárius részének iszokronális ábrázolása a 60 Ohm/sq ITO/PET minta esetében különböző frekvenciákon, 130–420 K hőmérséklettartományban mérve



49. ábra α -relaxációk Arrhenius ábrázolása/relaxációs térkép



50. ábra β -relaxációk Arrhenius ábrázolása/relaxációs térkép

Az ITO/PET-alapú minták PET fázisának molekuláris dinamikájának további vizsgálatára DRS-t használtunk, követve a megfelelő dielektromos relaxációk frekvenciafüggését. A 48. ábra a DRS eredményeket mutatja be a dielektromos permittivitás imaginárius részének hőmérséklet-függéseként (dielektromos veszteség, ϵ''), izokronális görbékkel. A 49. ábra a megfelelő Arrhenius diagramokat mutatja be, ahol az α -relaxációk a szegmentális dinamikáról adnak információt, míg az 50. ábra a PET másodlagos, β -relaxációinak hőmérsékletfüggését szemlélteti. A számítások során az Arrhenius-egyenlet (31) alakját használtuk az E_a aktiválási energiák meghatározására, míg a (32) VFT egyenletet pedig a T_v Vogel-hőmérséklet kiszámítására,

$$v_{(\max)} = v_0 e^{-\frac{E_a}{k_b T}} \quad (31)^{247}$$

$$k = A e^{-\frac{DT_v}{(T-T_v)}} \quad (32)^{247}$$

ahol $v_{(\max)}$, (k) a veszteség görbe csúchoz tartozó maximum, v_0 a preexponenciális tényező, E_a az aktuális aktiválási energia, k_B a Boltzman-állandó, T a hőmérséklet, A a VFT preexponenciális tényező, D egy mértékegység nélküli fragilitási konstans és T_v a Vogel- hőmérséklet.

	E_a , (β-rel.) (kJ/mol)	T_v , (α-rel.) (K)	D, (α-rel.)	m (dinamikus fragilitási faktor)
PET (amorf)	6,58	289,6	6,83	99,85
PET (olvasztott)	7,72	287,6	6,88	-
ITO/PET (60 Ω/sq)	8,22	314,1	6,30	233,38
ITO/PET (200 Ω/sq)	8,21	317,6	6,23	255,61
ZnO nanorúd/ITO/PET (60 Ω/sq)	6,15	315,9	6,26	220,26
ZnO nanorúd/ITO/PET (200 Ω/sq)	6,27	309,3	6,40	86,33

8. táblázat A kiszámított aktivációs energiák, Vogel hőmérsékletek, D és m értékek

A 8. táblázatban látható, hogy a bevonat nélküli PET alacsonyabb aktiválási energiával rendelkezik, mint az ITO-val bevont, esetében az α -relaxációból számított Vogel-hőmérséklet 289,6 K. Amint a PET megolvad, kevésbé átlátszó, opálosnak tűnő polimer mintát kapunk. A DSC mérésekből már tudjuk, hogy hidegkristályosodhat az anyag, ez okozhatja a magasabb aktiválási energiákat is, mivel a már megolvasztott eredetileg amorf minta magasabb kristályossággal fog rendelkezni, emellett alacsonyabb T_v -t is kapunk. Az ITO-val bevont PET minták esetében egy magasabb kristályos rendezettség valószínűsíthető és az α -relaxációkból számított Vogel-hőmérsékletek is jelentős eltéréseket mutatnak. Amikor ZnO nanorúd bevonattal láttuk el a mintákat, az aktivációs energiák lecsökkentek, a Vogel-hőmérsékletek magasabbak az amorf PET szubsztrát esetében mért értékeknél, közel vannak az ITO/PET szubsztráthoz.

A mért adatokból dinamikus fragilitási faktort (m) is számoltunk az alábbi egyenletet felhasználva (33):

$$m = \frac{DT_v T_{100}}{(\ln 10 (T_{100} - T_v)^2)} \quad (33) \quad ^{272}$$

ahol D a számított fragilitási index, T_v a Vogel-hőmérséklet az α -relaxációkból és T_{100} a kalorimetriával meghatározott üvegesedési átmeneti hőmérséklet.

Angell koncepciója szerint az alacsonyabb m érték inkább egy “törékeny folyadék”-állapotot határoz meg, ahol a relaxációs időkben gyorsabb változások tapasztalhatóak, mint a magasabb m -értékű anyagok esetében ^{273, 274}. Az ITO-val bevont

minták az m -értékek alapján kevésbé törékenyek, mint a PET, viszont a ZnO bevonatot is tartalmazó ITO/PET minták esetében meglepően alacsony m -értéket kaptunk, amit a számított alacsonyabb Vogel-hőmérsékletek okoznak.

A szenzorikai mérésekhez készített mintasorozat esetében is végeztünk oszcillációs mechanikai vizsgálatokat DMA-val, hogy információt nyerjek a viszkoelasztikus sajátságokról. Az üvegesedési átmeneti hőmérsékleteket mindegy egyes frekvencia esetében a $\tan \delta$ csúcs maximumából határoztuk meg. Mivel az összes vékonyfilmet előállítottuk amorf PET és ITO-val bevont PET szubsztráton is, a különbségeket elemezhetjük (9. táblázat).

Abban az esetben, amikor APET-et használtunk szubsztrátként, minden felvitt bevonat növekedést okozott az üvegesedési hőmérsékletben. Az ITO/PET szubsztrátra felvitt filmek nem igazán okoztak pozitív különbséget, egyedül a ZnO/PEDOT:PSS réteg esetén mértem magasabb T_g értékeket. Az amorf PET szubsztrátú minták esetében az is látható, hogy a T_g értékek növelésével javítottunk a szubsztrát termomechanikai viselkedését. Az APET alapból ITO/PET-nél alacsonyabb üvegesedési átmeneti hőmérsékletéért a magasabb fokú amorficitás a felelős.

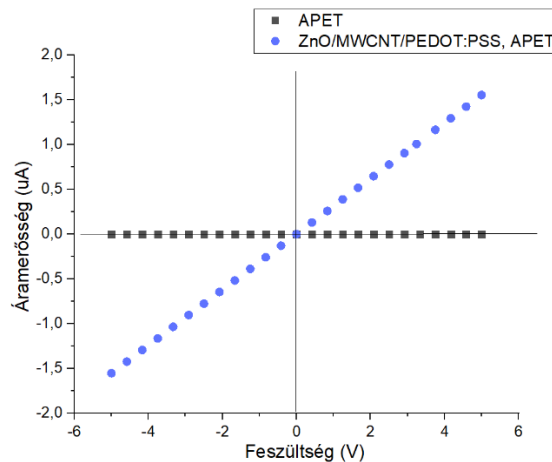
Felvitt vékonyréteg	T_g (K), ITO/PET szubsztráttal	T_g (K), APET szubsztráttal
Üres szubsztrát	401,08	365,08
ZnO	398,63	369,55
MWCNT	400,71	373,32
PEDOT:PSS	399,29	375,68
MWCNT/PEDOT:PSS	398,73	374,55
ZnO/PEDOT:PSS	403,51	373,11
ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS	398,58	373,13

9. táblázat A DMA-val mért T_g -értékek

5.10. I-V görbék, szenzoros tulajdonságok

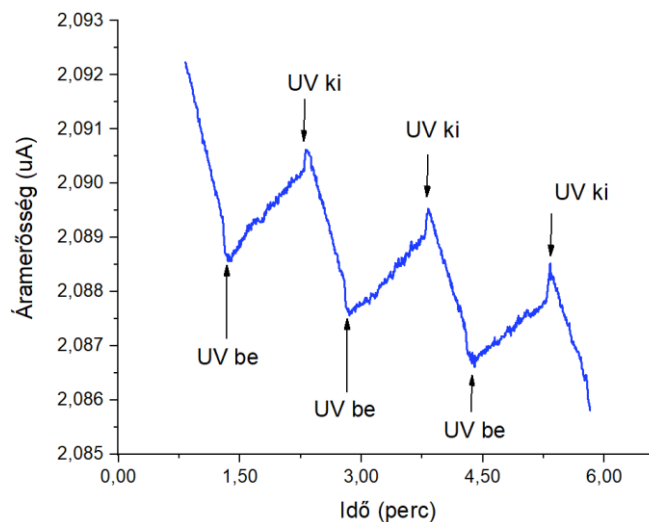
Mielőtt a mintákat a tesztkamrába helyeztem, a vezetést egy multiméterrel ellenőriztük úgy, hogy az elektródákat a felcseppentett és megszáradt ezüst paszta cseppekehez érintettük. A mérések inert argon atmoszférában történtek, állandó 200 ml/perc áramlási sebesség mellett, miközben a tesztkamra hőmérséklete 298 K volt. Első lépésben a -5 és +5 V közötti I-V karakterisztikát vizsgáltuk meg, 25 mérési ponttal. Az

UV-és gázérzékelési tesztekhez az ígéretes I-V jellemzőkkel rendelkező mintákat választottuk ki. Az ITO/PET szubsztrát természetesen lineáris I-V görbét mutatott, ez nem meglepő, hiszen egy kereskedelmi forgalomban kapható vezető vékonyrétegről van szó. A lineáris I-V karakterisztikák jó ohmos kontaktot jeleznek, és feltételezhető az is, hogy nincs semmilyen határfelületi akadály, az anyagunk jó vezető. Az ITO/PET felszínén előállított vékonyfilmek közül egyik sem haladta meg az eredeti ITO/PET vékonyréteg vezetőképességét, de a PEDOT:PSS, MWCNT/PEDOT:PSS és ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS filmek ígéretes, lineáris I-V görbét adtak.



51. ábra A ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS filmen mért I-V görbe

Az 51. ábrán az APET-en előállított ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS réteg I-V görbáját láthatjuk összehasonlítva a nem vezető tiszta szubsztráttal, az APET-tel.

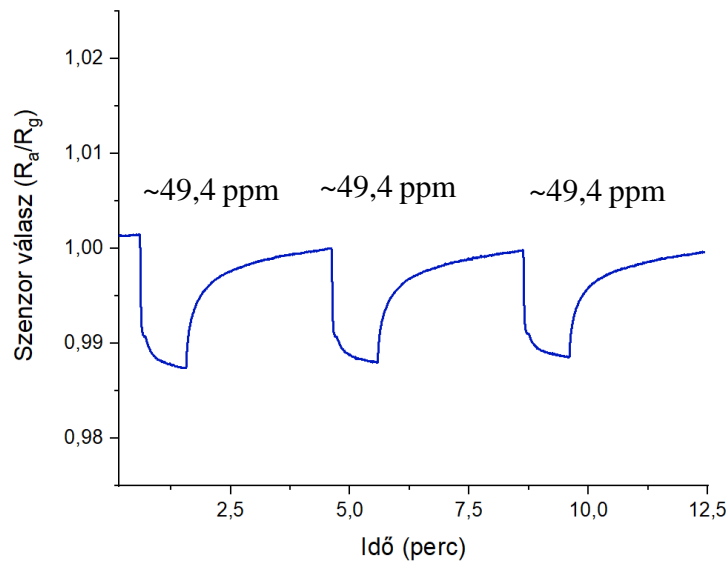


52. ábra Az APET szubsztrátra felvitt ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS rétegen mért vezetőképesség-változás UV fényforrás ki-és bekapcsolásakor

A 52. ábrán látható, hogy UV forrás ismételt be- és kikapcsolásával detektálható jel érhető el, ami bizonyítja a ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS réteg fotoszenzitív tulajdonságát. UV-beugárzás hiányában a környező oxigén molekulák adszorbeálódnak a ZnO felületre, eltávolítva a szabad elektronokat, ekkor egy kiürített régió jön létre, ami csökkenti a vezetőképességet. Az UV-fényforrás bekapcsolásakor foton abszorbálódik, új elektron-lyuk párok keletkeznek, csökkentve a kiürített régiót, ami a mért áramerősség növekedését eredményezi. A lyukak a negatív oxigén spícieszekhez vonzódnak, majd rekombinálódnak, ekkor oxigén molekula távozik, a fennmaradó szabad elektronok okozzák a vezetőképesség növekedését (56/A. ábra). A Choi és munkatársai bemutatták, hogy többfalú szén nanocsövek adagolásával javítható a fotodetektálás. P-n heteroátmenetek (lyuk-kiürítés és elektronfelhalmozódás a ZnO és CNT között) kialakulásával a szabad elektronok stabilitása és az elektromos transzport a vezető CNT mátrixon keresztül javulhat ²⁷⁵, ami hatékonyan irányítja a töltés mozgását. Esetünkben egy tipikus lyuk-transzporter, a PEDOT:PSS vezető polimer is segíti a töltéshordozást.

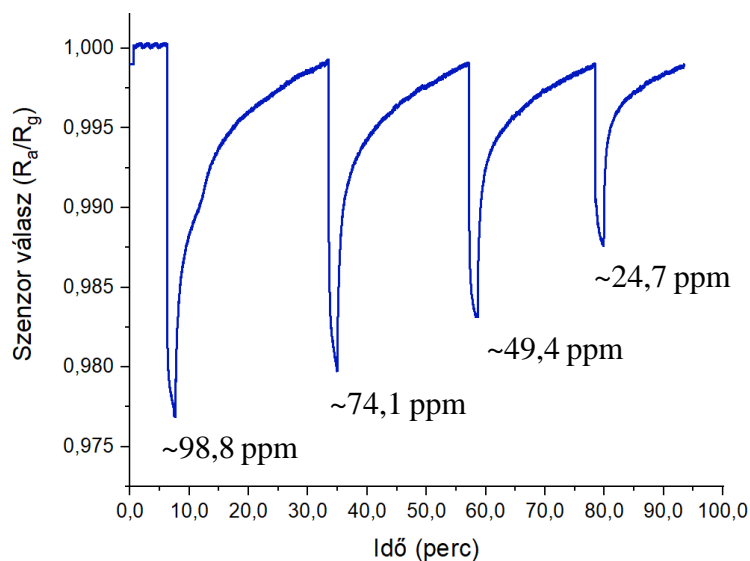
A mérések során áramlásszabályozókkal (MFC, Mass flow controller) állítottuk be az argon vivőgáz, illetve az etanol gőz áramlási sebességét, amelyeket megfelelő arányban kevertünk és bevezettünk a vizsgálókamrába. A detektáló áramkörhöz számítógépet csatlakoztattunk, az elektromos ellenállás értékeket folyamatosan rögzítettük.

A korábbiakban leírtak szerint 90 másodperc expozíciót követően mindig 15 percet vártunk egy újabb mintarészlet felületre való juttatása előtt. A reprodukálhatóság vizsgálata miatt azonos koncentrációban (49,4 ppm \pm 1%) juttattuk az etanolt háromszor egymás után a vezető vékonyrétegre, ezt követően pedig különböző koncentrációk esetén is vizsgáltunk a válaszjelet (53. ábra). A szenzorválaszt redukáló gáz révén az R_a/R_g képletet használva határoztuk meg ²⁷⁶. Esetünkben a válaszidőt és a regenerálódási időt a maximális ellenállás változások 70%-os értékeinél állapítottuk meg (t_{70}) ²⁷⁷.

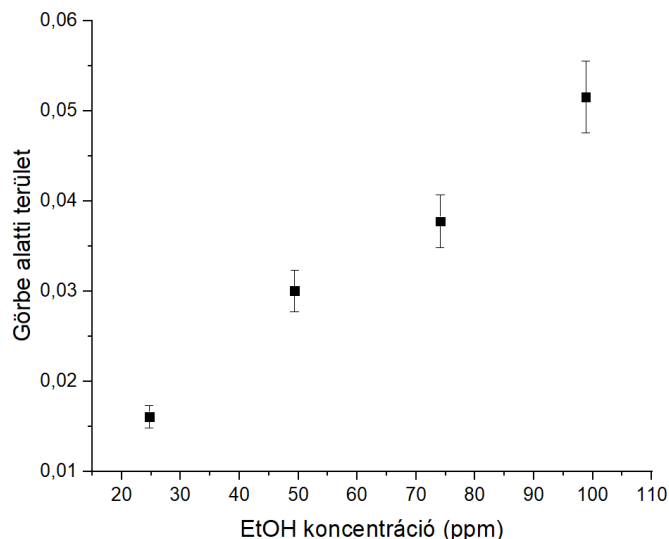


53. ábra Dinamikus válaszjel ismételt, azonos koncentrációjú etanol bejuttatás után ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS (APET szubsztrát)

A második méréssorozatban az etanol gőz koncentrációját változtattuk ciklusokként (54. ábra), 100% ($98,8 \pm 0,988$ ppm), 75% ($74,1 \text{ ppm} \pm 1\%$), 50% ($49,4 \text{ ppm} \pm 1\%$) majd az utolsó ciklusban 25% ($24,7 \text{ ppm} \pm 1\%$) keverési arányban engedték a vizsgálandó gázt a mérőcellába. A 55. ábra a detektált válaszjel koncentrációfüggését mutatja: az integrált csúcsterületekből számolt pontok kalibrációs sorozatként alkalmazhatók, így a vizsgált felületre etanolgőz tartalmú mintát juttatva meghatározható annak etanol koncentrációja. Az APET szubsztrát felületén elkészített ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS vékonyréteg lineáris érzékenységet mutatott a vizsgált koncentrációtartományban (55. ábra).



54. ábra Különböző etanolkoncentrációk mellett szobahőmérsékleten mért válaszjelek az APET szubsztrátra felvitt ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS minta esetében



55. ábra Az integrált csúcs alatti területek az APET szubsztrátra felvitt ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS minta esetében

Azt is megvizsgáltuk, hogy esetleg jobb eredményt kapunk-e, ha vastagabb rétegben visszük fel a filmet az APET felületére. Ez több okból sem szükséges, sőt rontja is a film hatékonyságát: csökken az átlátszóság, illetve a szenzorikai mérések során nemlineáris karakterisztikát, jeleltolódást is tapasztaltunk. A 10. táblázatban az illetékt lineáris R^2 -értéke is megtalálható. A válaszidő 7,2 másodpercnak adódott az APET szubsztráton létrehozott ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS esetében, 32,1 másodperces regenerálódási idővel. Ugyan ezek az adatok abban az esetben, ha azonos vékonyréteget ITO/PET felületén hoztuk létre: 24,8 mp, 121 mp, mindemellett sokkal rosszabb jel/zaj viszony és alacsonyabb érzékenység is jellemző.

Az érzékenységet (S) az alábbi egyenlet alapján számoltuk (a különböző koncentrációk hatására bekövetkező válaszjelek közti különbségek arányából) (34):

$$S = \left[\left(\frac{R_a}{R_{g2}} \right) - \left(\frac{R_a}{R_{g1}} \right) \right] / (c_2 - c_1) \quad (34)$$

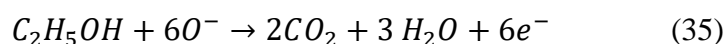
Érzékelő réteg	Üzem- hőmérséklet (K)	Mért tartomány (ppm)	Válaszidő (t _{70%} vagy t _{90%} , s)	Regenerációs idő (s)	S (%; Δ Response/ ppm)	R ²
ZnO NPs ²⁷⁸	473	200	35	29	22,5 Ω /ppm	-
ZnO/SnO ₂ ²⁷⁹	573	0,5-100	72	120	1,2E-1 Ω /ppm	-
MWCNT/PEDOT:PSS ²⁸⁰	RT.	400	18	59,3	2,5E-4 Ω /ppm	-
CNT-ZnO/PS ²⁸¹	RT.	500	18	29	6E-5 A/ppm	-
ZnO ₂ /PAA/ZnO ₂ /SF ¹⁴³	RT.	0,48-11,9	40	80	-	0,997
ZnO ₂ hibrid ²⁸²	RT.	10-100	50	110	3,31E-1 nm/ppm	0,997
ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS ITO/PET szubsztráton *	RT	49,4	24,8	121	1,02E-6 Ω /ppm	-
ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS APET szubsztráton *	RT.	24,7-98,8	7,2	32,1	1,22E-4 Ω /ppm	0,9898

10. táblázat Érzékelési tulajdonságok összehasonlítása több, irodalomban megtalálható etanol szenzorral (*: saját mérések)

Az APET szubsztráton előállított ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS hibrid réteg alacsonyabb válaszidőt mutatott, mint a 10. táblázatban bemutatott tiszta ZnO nanorészecske-alapú szenzorok ²⁷⁸, de érzékenysége a vizsgált összetételben némileg alacsonyabb volt, azonban az eszköz felfűtés nélkül működött, szobahőmérsékleten. A mért koncentrációs tartomány összehasonlítható az irodalmi adatokkal. Bár a regenerációs idők alacsonyabbak, mint az irodalomban megtalálható ZnO nélküli, MWCNT/PEDOT:PSS minták ²⁸⁰ esetében, inkább a CNT-ZnO rendszerekkel összehasonlítható, de szobahőmérsékleten történő használat mindenképp előnyös az alacsony energiafogyasztású alkalmazások esetén.

Yamazoe ²⁸³ szerint, egy gázérzékelőnek két korábban említett alapvető funkcióval kell rendelkeznie: receptor és jelátalakító funkcióval. A receptor funkció a vizsgált anyag felismerését jelenti, míg a jelátalakító funkció ahhoz fontos, hogy a kémiai változás detektálható elektromos jellé alakuljon. A filmbe használt ZnO egy tipikus n-típusú félvezető, az ezen anyagokat érzékelőként használó szenzorok főként az ellenállás változásának mérésén alapulnak. A szenzor válasz és regenerálódás azon a mechanizmuson alapul, hogy amikor a célmolekulák adszorbeálódnak az érzékelő felületén, majd deszorbeálódnak onnan, az réteg ellenállásában változás következik be.

A ZnO nanorészecskék alapvetően nagy felület/térfogat aránnyal rendelkeznek, illetve mobilis elektronokkal, mindkét tulajdonság előnyös egy szenzorrétegben ²⁸⁴. Alapvetően amikor egy tisztán n-típusú félvezető, például csak a ZnO a szenzor aktív anyaga, levegővel érintkezve oxigén molekulák adszorbeálódnak az anyag felszínén, és elektronokat vesznek át a szilárd felülettől, ekkor reaktív oxigén specíeszek képződnek (O_2^- , O^- and O^{2-}). A folyamat során egy elektronhiányos régió alakul ki a felszínen. Ekkor az elektronsűrűség meglehetősen alacsony, a mérhető ellenállás pedig viszonylag nagy. Ha a környezetbe redukálószer, például etanol kerül, a reaktív oxigéntartalmú specíeszek reakcióba fognak lépni a redukáló hatással ²⁸⁵ (35):

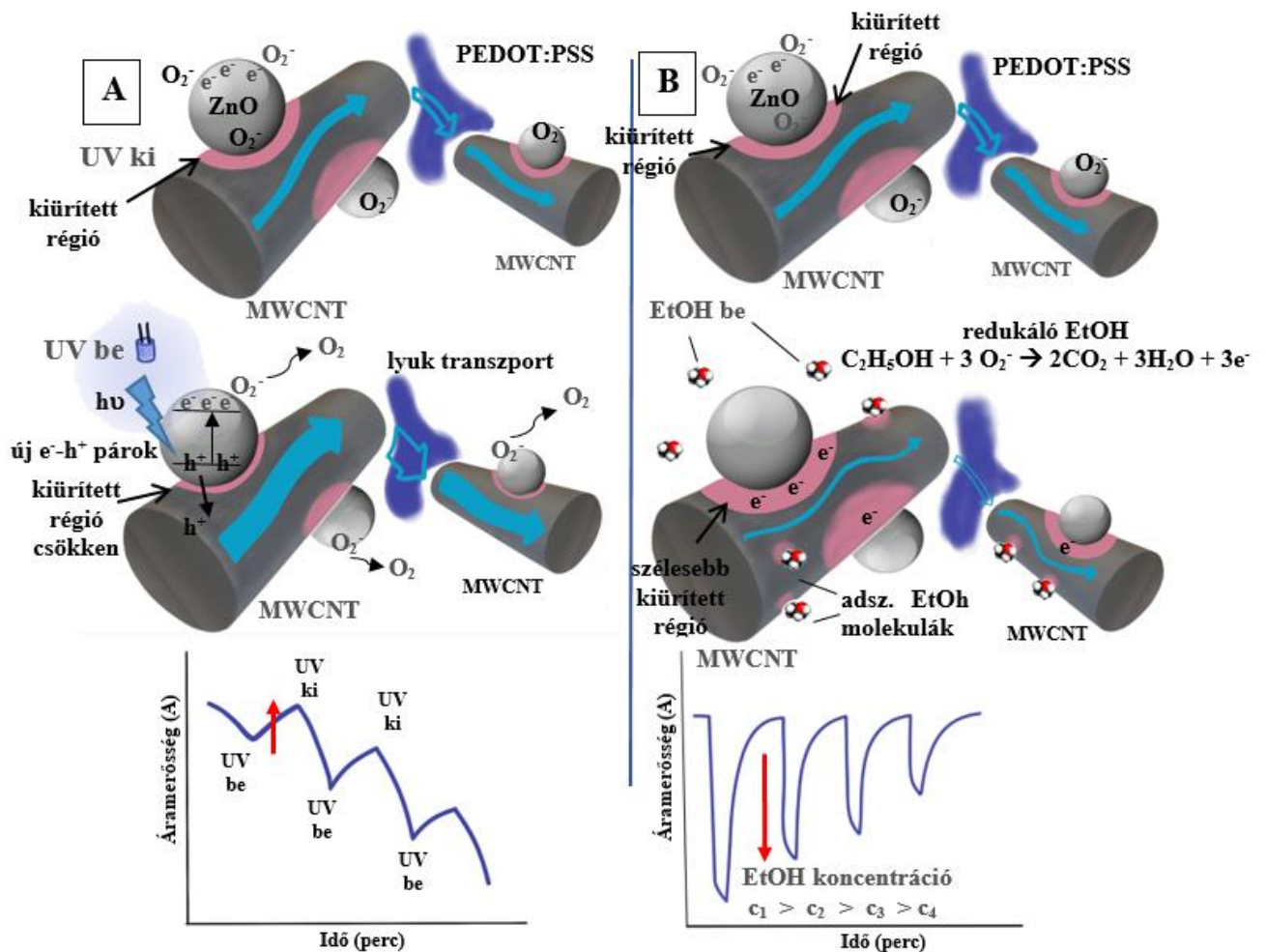


A redukáló gáz és az oxigéntartalmú reagensek reakciója után elektron jut vissza a ZnO vezetési sávjába. Emiatt az elektronhiányos réteg vastagsága csökken, ami a mért ellenállás csökkenését eredményezi.

Ezzel szemben, a többfalú szén nanocső p-típusú félvezetőként viselkedik, redukív gázzal való interakciójakor az elektronok rekombinálódnak a lyukakkal, csökkentve ezzel a töltéshordozók számát, emiatt a kiürített réteg és a potenciálgát nő, ami az ellenállás növekedéséhez vezet ²⁸⁶.

A polisztrirén-szulfonáttal dópolt vezető poli(3,4-etiléndioxitiofén) polimer (PEDOT:PSS) egy erősen dópolt anyag, p-típusú félvezető jelleggel bír, ahol a pozitív lyukak a PEDOT⁺ polimerláncon ellensúlyozva vannak a szulfonát-anionokkal a PSS⁻ láncon (dópoló) ²⁸⁷. A ZnO bizonyítottan képes p-n heteroátmeneteket létrehozni a többfalú szén nanocsövekkel, ami az elektromos tulajdonságokat nagymértékben javíthatja ²⁸⁸. Korábban számos p-n átmenetet létrehoztak: például Talib és munkatársai egy olyan p-n rendszert állítottak elő ZnO nanorudakból és polianilinból, flexibilis hordozón, ahol az átmenet miatt jóval érzékenyebb és kis energiaigényű fotodetektort tudtak készíteni ²⁸⁹. Ghushe és munkatársai szervetlen/szerves p-n heteroátmenetekkel dolgoztak: MWCNT-tartalmú ZnO/polianilin-PEDOT:PSS rendszerek esetében a többfalú szén nanocsövek jelenléte segítette a töltésáramlást, emiatt csökkent az energiagát a többi, csak ZnO/vezető polimer kompozit-alapú heteroátmenethez képest ²⁹⁰. Az n-p heteroátmenetek létrehozásában a határfelületen, a lyukak a p-típusú polimer-MWCNT nanokompozitból és az elektronok az n-típusú ZnO nanorészecskékből vehetnek részt. Sinha és munkatársai azt is kimutatták, hogy egy ZnO/MWCNT n-p

kapcsolható kemirezisztív szenzor esetében az alacsonyabb hőmérsékleti régiókban a réteg egyértelmű p-karakterisztikát mutatott (a hőmérséklet emelésével ez „átkapcsol” n-típusúba) ²⁹¹. Hasonló eredményeket kaptak a ZnO-dóolt MWCNT gáz szenzorok ²⁹², illetve egyéb p-n heteroátmenetek esetében is ^{293, 294}. Amikor ezek a rétegek redukzív gázzal találkoznak, a detektálandó célmolekula elreagál a korábban a ZnO felszínén képződött O₂⁻ ionokkal, aminek következtében a szabad elektronok koncentrációja lokálisan nő, emiatt a kiürített régió nő, aminek következtében a vezetés csökken.



56. ábra Az UV-fotodetektor (A) és etanol szenzor (B) funkciók mechanizmusának sematikus ábrázolása

Mivel az esetünkben amint a redukzív etanolt beengedtük a tesztkamrába, a vezetés csökkenését tapasztaltuk, két lehetséges magyarázatot valószínűsíthetünk. Amellett, hogy szobahőn a CNT p-típusú félvezetőként viselkedhet (ellenállása nő redukzív partnerrel való kapcsolatkor, mivel az elektrontranszfer az etanolról a vezetési sávban csökkenti a töltéshordozó lyukak számát ²⁸⁰), az is lehetséges, hogy a korábban

említett p-n heteroátmenet alakult ki a ZnO nanorészecskék és a többfalú szén nanocsövek között, ahol a PEDOT:PSS segítette a vezetés létrejöttét mint egy rugalmas lyuk-típusú félvezető mátrix (56. ábra/B). Összességében szobahőmérsékleten az előállított vékony réteg p-típusú karakterisztikát mutatott, tehát a pozitív töltéshordozók (lyukak) domináltak, az adszorbeált redukáló célmolekula (etanol) pedig elektrondonorként viselkedett ²⁹⁵, csökkentve a szabad pozitív lyukak számát, növelve ezáltal a mért ellenállást. Ez egybeesik az irodalmi adatokkal, ahol az adott CNT/ZnO nanorészecske-alapú gáz szenzorok alacsony hőmérsékleten, a CNT p-típusú viselkedését követték ^{296, 297}.

Emellett Septiani és munkatársai azt is felvetették, hogy az alacsonyabb hőmérsékleti régiókban a ZnO/MWCNT heteroátmenetek p-típusú karakterisztikájának oka az, hogy az elsődleges mechanizmus főleg a vizsgált redukatív célmolekula fiziszorpcióján alapszik a szén nanocsövek felszínén ²⁹⁸. Ezen mechanizmus esetében a nanocsövek fajlagos felülete egy fontos faktor, így a vékonyréteg elkészítése előtt elvégzett őrlés nem csak a festékpisztollyal történő felvitelt egyszerűsítette, de több adszorpciós pozíciót is biztosított a vizsgált redukatív etanol molekuláknak.

Az általunk elkészített kompozit réteg esetében még egy tényező segíthette a válaszidő csökkenését: a PEDOT:PSS és MWCNT-ZnO heteroátmenetek között feltételezett, korábban említett perkolációs effektus. A vezető polimer mátrix jelenléte segíthet új vezetési útvonalakat kialakítani az egymáshoz közel eső szén nanocsövek között, mintegy hálózatot kialakítva ²³⁸. Mivel a p-típusú félvezetők a vezetési viselkedés esetében a pozitív töltéshordozók, lyukak dominálnak, ezért egy tipikus lyuk transzporter, vezető polimer adagolása a rendszerhez gyorsabb választ eredményez.

6. Összefoglalás

Az elvégzett munka során kezdetben többfalú szén nanocsövek meghatározott energiájú őrlésével foglalkoztunk, vizsgálva az őrlés utáni hossz-eloszlásokat és nitrogén adszorpciós tulajdonságokat az őrlési paraméterek függvényében. A bolygó golyósmalommal végzett kísérletsorozattal bemutattuk, hogy a folyamat során a nanocsövek aprózódnak, szűkül a nanocsőhossz-mérettartomány, miközben a fajlagos felület és a felületi fraktáldimenzió értéke nő. Az eredmények arra a következtetésre vezettek, hogy a fajlagos felület növekedésének fő oka az, hogy a nanocsövek belseje is elérhetővé válik, új nitrogén adszorpciós kötőhelyek jelennek meg, míg a különböző párhuzamosan végbemenő degradációs folyamatok (a cső falának amortizációja és a grafitosodás) csak kisebb mértékben járulnak a végeredményhez. Azt is bemutattuk, hogy a malom forgási sebessége, az őrlési idő és az őrlőgolyók száma erősen összefüggő folyamatparaméterek. Az eredményekből egyértelművé vált, hogy az őrlőgolyók átmérőjének változtatásával finomhangolható az őrlési folyamat, mert bár a kisebb átmérőjű golyók kevésbé hatékonyak a nanocsövek felnyitásban, ami új adszorpciós helyeket adna, de nagyobb kontrollt biztosítanak a végleges aprított termék átlagos hosszával kapcsolatban.

Ezek után azt vizsgáltuk, hogy amorf PET, illetve ITO-val bevont PET szubsztrátok felületére előállított, ZnO nanorészecske magokból növesztett ZnO nanorúd bevonat hogyan befolyásolja a szubsztrát tulajdonságait. A mintákat UV-Vis spektroszkópia, XRD, TGA, DSC, DMA és DRS segítségével jellemeztük, hogy feltárjuk a nanoszerkezetű ZnO bevonat hatásait a szubsztrátok termomechanikai és dielektromos tulajdonságaira. Bár a ZnO bevonat jelentősen csökkentette a film átlátszóságát, a spektrum 700 nm feletti tartományában elérte a 40%-ot. Az eredmények alapján a bevonattal rendelkező minták termikus bomlása kétlépcsősé vált az eredeti APET szubsztráthoz képest. Érdekes módon ZnO nanorudakkal bevont ITO/PET (60 Ohm/sq) esetében a termikus degradációs lépés magasabb hőmérsékleten kezdődött, míg a nagyobb rétegellenállású ITO/PET minta másképp viselkedett: a kétlépcsős bomlás alacsonyabb hőmérsékleten fejeződött be. A MDSC mérések azt mutatták, hogy a ZnO nanorészecskék jelenléte magasabb T_g -t és alacsonyabb olvadáspontot eredményezett, ami a struktúra eltérő kristályossági fokából adódhat. Az üvegesedési átmenetet oszcillációs DMA mérésekkel vizsgáltuk meghatározott frekvenciákon, amely megerősítette az MDSC-vel kapott eredményeket a ZnO bevonat által okozott

hőmérséklet-emelkedésről. Az aktiválási energiákat és Vogel-hőmérsékleteket a DRS mérésekkel meghatározott α -és β -relaxációkból számoltuk ki. Összefoglalva bemutattunk a kísérletes bizonyítékokat, hogy a nanoszerkezetű ZnO bevonat befolyásolja az ITO/PET termomechanikai tulajdonságait.

Végül pedig ZnO nanorészecskékből, örölt szén nanocsövekből és vezető polimerből (PEDOT: PSS) álló hibrid –és referencia vékonyrétegeket állítottunk elő APET és ITO-val bevont PET szubsztrátokon. Első lépésként sikeresen szintetizáltunk szén nanocsöveket és ZnO nanorészecskéket. A film előállítás előtt meghatároztuk a nanocsöveket tartalmazó szuszpenzió felhordásához alkalmazható oldószereket, illetve az aggregációt minimalizáló örlési paramétereket TEM és DLS mérések segítségével. Az eredményekből kiderült, hogy nem csak a vékonyfilm elkészítését segítette a nanocsövek aprítása, de a csöveket megnyitva új adszorpciós helyeket is létrehoztunk, ami előnyös a későbbi felhasználás tekintetében. SEM/EDS felvételeken bemutattuk a előállított vékonyfilmek morfológiai jellemzőjét és rétegintegritását. Az UV-Vis mérések azt mutatták, hogy az APET szubsztrátra felvitt ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS réteg több mint 60%-os transzmittanciát mutatott a látható tartományban. Dinamikus mechanikai analízis segítségével vizsgáltuk az üvegesedési átmeneti hőmérsékletek (T_g) változását. Az eredmények azt mutatták, hogy az APET szubsztráton előállított vékonyfilmek mindegyike növelte a T_g értékeket, ami magasabb ellenállást jelent a termomechanikai hatásokkal szemben. Az APET szubsztráton előállított ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS vékonyréteg vezetőképesség-változásként detektálható választ adott UV fényre fotodetektorként, valamint etanol gőzre is: a jel reprodukálható és a vizsgált koncentrációban lineáris függést mutatott. UV- besugárzás hatására a vezetőképesség nőtt, ami azt jelzi, hogy n-p heteroátmenet jött létre, míg a redukív molekulákkal való interakció miatt az ellenállás nőtt, ami a p-típusú érzékelési mechanizmust bizonyítja, ahol a vezető polimer, mint tipikus lyuk-transzporter segített csökkenteni a válaszidőt. Bár bizonyos paraméterek finomítása várnak, ezek az eredmények azt jelzik, hogy a bifunkciós kompozit anyag szobahőmérsékleten felhasználható szenzor alapanyagként.

7. Summary

During the work, I initially focused on the planetary ball milling experiments of multiwalled carbon nanotubes with a defined energy, and examined the length distributions and nitrogen adsorption properties after milling as a function of milling parameters. Through the series of experiments performed by a planetary ball mill, we showed that during the process, the nanotubes are fragmented, the nanotube length range narrows, while the specific surface areas and surface fractal dimension values increased. The results led to the conclusion that the main reason for the increase in specific surface area of planetary ball milled MWCNTs is that the interior of nanotubes becomes accessible for nitrogen adsorption upon breakage, while processes involving graphitic platelet detachment, tube wall amorphization or carbonaceous debris accumulation may play only inferior roles. We also revealed that the rotational speed of the planetary ball mill, the milling time, and the number of balls are strongly correlated process parameters. The results clearly showed that the diameter and mass ratio of the milling balls can be a fine-tuning method to control the nanotube cutting process, because smaller balls are less effective in opening the MWCNTs, but offer more control over the average length of the final milled product.

During this work, it was also investigated how ZnO nanorod coatings, grown from ZnO nanoparticle seeds, on amorphous PET and ITO-coated PET substrates, affect the properties of the substrates. The samples were characterized using UV-Vis spectroscopy, XRD, TGA, DSC, DMA and DRS, to reveal the effects of the nanostructured ZnO coatings on the thermomechanical and dielectric properties of the substrates. Although the ZnO coating significantly reduced the transparency of the film, it still reached 40% in the spectrum above 700 nm. The TGA results indicated that the thermal degradation of the samples with coatings became two-step compared to the original APET substrate. Interestingly, in the case of ZnO nanorod-coated ITO/PET (60 Ohm/sq), the thermal degradation step started at a higher temperature, while the sample with higher layer resistance ITO behaved differently: the two-step degradation ended at a lower temperature. MDSC measurements showed that the presence of ZnO nanoparticles resulted in a higher T_g and lower melting temperature, which can be caused by a different level of crystallinity in the semi-crystalline structure. The glass transition temperatures (T_g) were investigated by dynamic mechanical analysis (DMA) at specified frequencies, which confirmed the results obtained from the MDSC analysis: the T_g increment, caused

by the ZnO coating. Activation energies and Vogel temperatures were calculated from the α - and β -relaxations determined by DRS measurements. In summary, we presented experimental evidence that the nano-structured ZnO coating affects the thermomechanical properties of ITO/PET.

Finally, reference and hybrid thin films were prepared on APET and ITO-coated PET substrates, composed of ZnO nanoparticles, milled carbon nanotubes, and conducting polymer (PEDOT: PSS). First, carbon nanotubes and ZnO nanoparticles were successfully synthesized. The solvents and milling parameters that could minimize aggregation were determined before film preparation by TEM and DLS measurements. The results showed that the milling of nanotubes not only made the preparation of the thin films easier but also created new adsorption sites by opening the nanotubes, which is beneficial for future use. We presented the SEM/EDS images showing morphological characteristics and layer integrity of the thin films. UV-Vis measurements showed that the ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS layer on APET substrate had more than 60% transmittance in the visible region. We examined the change in glass transition temperatures (T_g) using dynamic mechanical analysis. The results showed that all the thin films on the APET substrate increased the T_g values, indicating higher resistance against thermomechanical effects. The ZnO/MWCNT/PEDOT:PSS thin layer on APET substrate showed a detectable response as an UV photodetector and was also sensitive to ethanol vapor: the signal was reproducible and showed a linear concentration dependence. Under UV irradiation, the conductivity increased, indicating the formation of an n-p heterojunction, while the resistance increased upon the interaction with reducing molecules, which confirms the p-type sensing mechanism, where the conducting polymer, as a typical hole transporter, helped to reduce the response time. Although certain parameters require further refinement, these results indicate that the investigated bifunctional composite material can be used as a sensor material at room temperature.

8. Irodalomjegyzék

- (1) Ferenc, Sz. *A kolloidkémia alapjai*; Gondolat, 1987.
- (2) Feynman, R. P. There's plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems* 1992, 1 (1), 60-66. DOI: 10.1109/84.128057.
- (3) Drexler, E. Molecular Engineering: An Approach to the Development of General Capabilities for Molecular Manipulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 1981, 78, 5275-5278. DOI: 10.1073/pnas.78.9.5275.
- (4) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985, 318 (6042), 162-163. DOI: 10.1038/318162a0.
- (5) Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991, 354 (6348), 56-58. DOI: 10.1038/354056a0.
- (6) Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fischer, G. O.; Hofmann, U. Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. 1962, 316 (3-4), 119-127. DOI: 10.1002/zaac.19623160303.
- (7) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. 2004, 306 (5696), 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
- (8) Wilson, E. DNA NANOSTRUCTURES. *Chemical & Engineering News* 2009, 87, 14. DOI: 10.1021/cen-v087n036.p014a.
- (9) Knoll, A. W.; Pires, D.; Coulembier, O.; Dubois, P.; Hedrick, J. L.; Frommer, J.; Duerig, U. Probe-Based 3-D Nanolithography Using Self-Amplified Depolymerization Polymers. 2010, 22 (31), 3361-3365. DOI: 10.1002/adma.200904386.
- (10) Bayda, S.; Adeel, M.; Tuccinardi, T. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. 2019, 25 (1). DOI: 10.3390/molecules25010112
- (11) Utolsó hozzáférés: 2023.05.14.
<https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/nanotechnology-services-global-market-report>
- (12) Utolsó hozzáférés: 2023.07.05.
<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-nanosensors-market-industry>
- (13) Alam, M. W.; Ansari, M.; Aamir, M.; Waheed-Ur-Rehman, M.; Parveen, N.; Ansari, S. Preparation and Characterization of Cu and Al Doped ZnO Thin Films for Solar Cell Applications. *Crystals* 2022, 12, 128. DOI: 10.3390/cryst12020128.
- (14) Zhang, H.; Mischke, J.; Mertin, W.; Bacher, G. Graphene as a Transparent Conductive Electrode in GaN-Based LEDs. *Materials* 2022, 15, 2203. DOI: 10.3390/ma15062203.
- (15) Kyriakis, A.; Glezos, N.; Velessiotis, D.; Pilatos, G.; Speliotis, T.; Stefanou, A. A UV photodetector based on ordered free standing MWCNT. *Journal of Instrumentation* 2020, 15, C01015-C01015. DOI: 10.1088/1748-0221/15/01/C01015.
- (16) Elanjitsenni, V. P.; Vadivu, K. S.; Balasubramanian, M. P. A review on thin films, conducting polymers as sensor devices. *Materials Research Express* 2022, 9. DOI: 10.1088/2053-1591/ac4aa1.
- (17) Cole, M. Dry-transfer of chemical vapour deposited nanocarbon thin films. 2012. DOI: 10.17863/CAM.14013.
- (18) Gaiardo, A.; Demenev, E.; Tosato, P.; Bellutti, P.; Dolci, C.; Maestrini, A.; Antonelli, F.; Miotto, V. New Chemosensitive Gas Sensor Arrays for Outdoor Air Quality Monitoring: A Combined R&D and Outreach Activities. *ECS Meeting Abstracts* 2021, MA2021-01, 1556-1556. DOI: 10.1149/MA2021-01571556mtgabs.
- (19) Feng, Y.; Tian, X.; Chen, Y.; Wang, Z.; Xia, J.; Qian, J.; Zhuang, Y.; Chu, J. Real-time and on-line monitoring of ethanol fermentation process by viable cell sensor and electronic nose. *Bioresources and Bioprocessing* 2021, 8. DOI: 10.1186/s40643-021-00391-5.
- (20) Salgado, P.; Di Giorgio, L.; Musso, Y.; Mauri, A. Recent Developments in Smart Food Packaging Focused on Biobased and Biodegradable Polymers. *Frontiers in Sustainable Food Systems* 2021, 5, 630393. DOI: 10.3389/fsufs.2021.630393.
- (21) Hu, S.; Yan, G.; Wu, C.; He, S. An Ethanol Vapor Sensor Based on a Microfiber with a Quantum-Dot Gel Coating. *Sensors* 2019, 19 (2), 300. DOI: 10.3390/s19020300.

- (22) Luo, Y.; Ly, A.; Lahem, D.; Zhang, C.; Debliquy, M. A novel low-concentration isopropanol gas sensor based on Fe-doped ZnO nanoneedles and its gas sensing mechanism. *Journal of Materials Science* 2021, 56, 1-16. DOI: 10.1007/s10853-020-05453-1.
- (23) Min, X.; Qin, W.; Zhang, X.; Fan, J.; Zhu, X.; Zhu, Y.; Wang, X.; Qiu, J.; Wang, Y.; Hu, X.; et al. An ultra-high sensitive ethanol sensor through amending surface-functionalized groups by novel acidic synthesis methods. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2021, 347, 130654. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130654.
- (24) Hernaez, M.; Mayes, A. G.; Melendi-Espina, S. Graphene Oxide in Lossy Mode Resonance-Based Optical Fiber Sensors for Ethanol Detection. *Sensors (Basel, Switzerland)* 2017, 18 (1). DOI: 10.3390/s18010058
- (25) Li, D.; Pang, K.; Zhang, Q.; Qu, M.; Xu, Z.; Gao, C.; Xie, J. A Surface Acoustic Wave Ethanol Sensor Based on Uniform ZnO Nanoparticles-Reduced Graphene Oxide Composite Film. *Sensors Journal* 2020, 20 (16), 9038-9045. DOI: 10.1109/JSEN.2020.2988561.
- (26) Suzuki, T. T.; Ohgaki, T.; Adachi, Y.; Sakaguchi, I.; Nakamura, M.; Ohashi, H.; Aimi, A.; Fujimoto, K. Ethanol Gas Sensing by a Zn-Terminated ZnO(0001) Bulk Single-Crystalline Substrate. *ACS Omega* 2020, 5 (33), 21104-21112. DOI: 10.1021/acsomega.0c02750.
- (27) Ahmadvand, H.; iraji zad, A.; Mohammadpour, R.; Hosseini Shokouh, S. H.; Asadian, E. Room temperature and high response ethanol sensor based on two dimensional hybrid nanostructures of WS₂/GONRs. *Scientific reports* 2020, 10, 14799. DOI: 10.1038/s41598-020-71695-3.
- (28) Ouyang, W.; Teng, F.; He, J.-H.; Fang, X. Enhancing the Photoelectric Performance of Photodetectors Based on Metal Oxide Semiconductors by Charge-Carrier Engineering. 2019, 29 (9), 1807672. DOI: 10.1002/adfm.201807672.
- (29) Ouyang, W.; Chen, J.; Shi, Z.; Fang, X. Self-powered UV photodetectors based on ZnO nanomaterials. *Applied Physics Reviews* 2021, 8, 031315. DOI: 10.1063/5.0058482.
- (30) Krishna, S.; Sharma, A.; Aggarwal, N.; Husale, S.; Gupta, G. Enhanced Photo-responsivity and fast photo-response of Indium Nitride ultra-broadband photo-detector. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2017, 172, 376. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.08.017.
- (31) Kwon, J.; Kethar, J.; Appavu, R. Skin Cancer: The Ozone Layer and UV Radiation. *Journal of Student Research* 2022, 11. DOI: 10.47611/jsrhs.v11i4.3836.
- (32) Office, U. S. P. *Annual Report of the Commissioner of Patents to the Secretary of Commerce for the Fiscal Year Ended*; U.S. Government Printing Office, 1904.
- (33) Bardeen, J. B. W. H. *The transistor, a semi-conductor triode*; [Published for the Physical Society by the American Institute of Physics], 1948.
- (34) Schaller, R. R. Moore's law: past, present and future. *Spectrum* 1997, 34, 52-59. DOI: 10.1109/6.591665.
- (35) Lu, N.; Kim, D.-H. Flexible and Stretchable Electronics Paving the Way for Soft Robotics. *Soft Robotics* 2014, 1, 53-62. DOI: 10.1089/soro.2013.0005.
- (36) Lacour, S. P.; Wagner, S. Thin film transistor circuits integrated onto elastomeric substrates for elastically stretchable electronics. *International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest*. 2005, 101-104. DOI: 10.1109/IEDM.2005.1609278.
- (37) Crabb, R. L.; Treble, F. C. Thin Silicon Solar Cells for Large Flexible Arrays. *Nature* 1967, 213 (5082), 1223-1224. DOI: 10.1038/2131223a0.
- (38) Brody, T. P. The birth and early childhood of active matrix — A personal memoir. *Journal of the Society for Information Display* 1996, 4 (3), 113-127. DOI: 10.1889/1.1985000.
- (39) Brody, T. P. The thin film transistor; A late flowering bloom. *Transactions on Electron Devices* 1984, 31, 1614-1628. DOI: 10.1109/T-ED.1984.21762.
- (40) Cheng, I.-C.; Wagner, S. Overview of Flexible Electronics Technology. 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-74363-9_1.
- (41) Tsu-Jae, K. Trends in polycrystalline-silicon thin-film transistor technologies for AMLCDs. In *Proceedings of Second International Workshop on Active Matrix Liquid Crystal Displays*, 25-26 Sept. 1995, 1995; pp 80-86. DOI: 10.1109/AMLCD.1995.540964.
- (42) Nathan, A.; Ahnood, A.; Cole, M. T.; Lee, S.; Suzuki, Y.; Hiralal, P.; Bonaccorso, F.; Hasan, T.; Garcia-Gancedo, L.; Dyadyusha, A.; et al. Flexible Electronics: The Next Ubiquitous Platform This paper reviews thin-film materials and technologies for flexible electronics and considers

future applications in healthcare, the automotive industry, human-machine interfaces, mobile devices, and other environments. 2012. DOI: 10.1109/JPROC.2012.2190168.

(43) Kwon, S.; Hong, W.-K.; Jo, G.; Maeng, J.; Kim, T.-W.; Song, S.; Lee, T. Piezoelectric Effect on the Electronic Transport Characteristics of ZnO Nanowire Field-Effect Transistors on Bent Flexible Substrates. *Advanced Materials - ADVAN MATER* 2008, 20, 4557-4562. DOI: 10.1002/adma.200800691.

(44) Laskarakis, A.; Logothetidis, S.; Kassavetis, S.; Papaioannou, E. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) polymeric films for flexible electronics applications. *Thin Solid Films* 2008, 516 (7), 1443-1448. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.03.170.

(45) Weng, Z.; Su, Y.; Wang, D. W.; Li, F.; Du, J.; Cheng, H. M. Graphene–Cellulose Paper Flexible Supercapacitors. *Advanced Energy Materials* 2011, 1. DOI: 10.1002/aenm.201100312.

(46) Lee, H.-K.; Chang, S.-I.; Yoon, E. A Flexible Polymer Tactile Sensor: Fabrication and Modular Expandability for Large Area Deployment. *Microelectromechanical Systems, Journal of* 2007, 15, 1681-1686. DOI: 10.1109/JMEMS.2006.886021.

(47) Suo, Z.; Ma, E. Y.; Gleskova, H.; Wagner, S. Mechanics of Rollable and Foldable Film on Foil Electronics. *Applied Physics Letters* 1999, 74, 1177-1179. DOI: 10.1063/1.123478.

(48) Finot, M. A.; Blech, I. A.; Suresh, S.; Fujimoto, H. Large deformation and geometric instability of substrates with thin-film deposits. *Journal of Applied Physics* 1997, 81, 3457-3464. DOI: 10.1063/1.365042.

(49) Jensen, H. M.; Sheinman, I. Straight-sided, buckling-driven delamination of thin films at high stress levels. *International Journal of Fracture* 2001, 110 (4), 371-385. DOI: 10.1023/A:1010821918325.

(50) Zazoum, B.; Batoo, K.; Khan, M. Recent Advances in Flexible Sensors and Their Applications. *Sensors (Basel, Switzerland)* 2022, 22. DOI: 10.3390/s22124653.

(51) Kar, D.; George, B.; Sridharan, K. A review on flexible sensors for soft robotics. In *Systems for Printed Flexible Sensors*, IOP Publishing, 2022; pp 1-1-1-15.

(52) Wang, C. T.; Huang, K. Y.; Lin, D. T.; Liao, W. C.; Lin, H. W.; Hu, Y. C. A flexible proximity sensor fully fabricated by inkjet printing. *Sensors (Basel, Switzerland)* 2010, 10 (5), 5054-5062. DOI: 10.3390/s100505054

(53) Li, X.; Wang, G.; Wang, X.; Li, X.; Ji, J. Flexible supercapacitor based on MnO₂ nanoparticles via electrospinning. *Journal of Materials Chemistry* 2013, 1, 10103-10106. DOI: 10.1039/C3TA11727H.

(54) Jacobs, C. B.; Maksov, A. B.; Muckley, E. S.; Collins, L.; Mahjouri-Samani, M.; Ievlev, A.; Rouleau, C. M.; Moon, J.-W.; Graham, D. E.; Sumpter, B. G.; et al. UV-activated ZnO films on a flexible substrate for room temperature O₂ and H₂O sensing. *Scientific reports* 2017, 7 (1), 6053. DOI: 10.1038/s41598-017-05265-5.

(55) Medina-Rull, A.; Pasadas, F.; Marin, E.; Toral, A.; Cuesta, J.; Godoy, A.; Jiménez, D.; Ruiz, F. A Graphene Field-Effect Transistor Based Analogue Phase Shifter for High-Frequency Applications. 2020, 8, 209055-209063. DOI: 10.1109/ACCESS.2020.3038153.

(56) Jo, J.-W.; Kim, J.; Kim, K. T.; Kang, J. G.; Kim, M.-G.; Kim, K.; Ko, H.; Kim, Y. H.; Park, S. Highly Stable and Imperceptible Electronics Utilizing Photoactivated Heterogeneous Sol-Gel Metal–Oxide Dielectrics and Semiconductors. *Advanced Materials* 2015, 27. DOI: 10.1002/adma.201404296.

(57) Maurer, J. H. M.; González-García, L.; Reiser, B.; Kanelidis, I.; Kraus, T. Templated Self-Assembly of Ultrathin Gold Nanowires by Nanoimprinting for Transparent Flexible Electronics. *Nano Letters* 2016, 16 (5), 2921-2925. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b04319.

(58) Cao, J.; Liang, F.; Li, H.; Li, X.; Fan, Y.; Hu, C.; Yu, J.; Xu, J.; Yin, Y.; Li, F.; et al. Ultra-robust stretchable electrode for e-skin: In situ assembly using a nanofiber scaffold and liquid metal to mimic water-to-net interaction. *InfoMat* 2022, 4. DOI: 10.1002/inf2.12302.

(59) Melzer, M.; Mönch, J. I.; Makarov, D.; Zabala, Y.; Cañón Bermúdez, G. S.; Karnaushenko, D.; Baunack, S.; Bahr, F.; Yan, C.; Kaltenbrunner, M.; et al. Wearable magnetic field sensors for flexible electronics. *Advanced materials* 2015, 27 (7), 1274-1280. DOI: 10.1002/adma.201405027

- (60) Jong-Hyun, A.; Hoon-Sik, K.; Keon Jae, L.; Zhengtao, Z.; Menard, E.; Nuzzo, R. G.; Rogers, J. A. High-speed mechanically flexible single-crystal silicon thin-film transistors on plastic substrates. *Electron Device Letters* 2006, 27 (6), 460-462. DOI: 10.1109/LED.2006.874764.
- (61) Espinosa, N.; García-Valverde, R.; Urbina, A.; Lenzmann, F.; Manceau, M.; Angmo, D.; Krebs, F. C. Life cycle assessment of ITO-free flexible polymer solar cells prepared by roll-to-roll coating and printing. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012, 97, 3-13. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.09.048.
- (62) Schwartz, G.; Tee, B. C. K.; Mei, J.; Appleton, A. L.; Kim, D. H.; Wang, H.; Bao, Z. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring. *Nature Communications* 2013, 4 (1), 1859. DOI: 10.1038/ncomms2832.
- (63) Chen, J.; Liu, Y.; Minett, A. I.; Lynam, C.; Wang, J.; Wallace, G. G. Flexible, aligned carbon nanotube/conducting polymer electrodes for a lithium-ion battery. *Chemistry of Materials* 2007, 19 (15), 3595-3597. DOI: 10.1021/cm070991g.
- (64) Park, J.-S.; Kim, T.-W.; Stryakhilev, D.; Lee, J.-S.; An, S.-G.; Pyo, Y.-S.; Lee, D.-B.; Mo, Y. G.; Jin, D.-U.; Chung, H. K. Flexible full color organic light-emitting diode display on polyimide plastic substrate driven by amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors. *Applied Physics Letters* 2009, 95 (1), 013503. DOI: 10.1063/1.3159832.
- (65) Horng, Y.-Y.; Lu, Y.-C.; Hsu, Y.-K.; Chen, C.-C.; Chen, L.-C.; Chen, K.-H. Flexible supercapacitor based on polyaniline nanowires/carbon cloth with both high gravimetric and area-normalized capacitance. *Journal of Power Sources - J POWER SOURCES* 2010, 195, 4418-4422. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.01.046.
- (66) Wang, L.; Yoon, M. H.; Facchetti, A.; Marks, T. Flexible Inorganic/Organic Hybrid Thin-Film Transistors Using All-Transparent Component Materials. *Advanced Materials* 2007, 19, 3252-3256. DOI: 10.1002/adma.200700393.
- (67) Liu, Q.; Nayfeh, H. M.; Yau, S.-T. Brushed-on flexible supercapacitor sheets using a nanocomposite of polyaniline and carbon nanotubes. *Journal of Power Sources* 2010, 195, 7480-7483. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.002.
- (68) Chen, J.; Qiao, G.; Li, W.; Zhu, S. 40.1: Invited Paper: Recent Development on Flexible Touch Sensor for Flexible AMOLED Display. *SID Symposium Digest of Technical Papers* 2018, 49, 426-427. DOI: 10.1002/sdtp.12744.
- (69) Kildal, J.; Paasovaara, S.; Aaltonen, V. Kinetic device: designing interactions with a deformable mobile interface. In CHI '12 Extended Abstracts on Human Factors in Computing Systems, Austin, Texas, USA; 2012.
- (70) Rogers, J. A.; Someya, T.; Huang, Y. Materials and mechanics for stretchable electronics. *Science (New York, N.Y.)* 2010, 327 (5973), 1603-1607. DOI: 10.1126/science.1182383
- (71) De, S.; Lyons, P. E.; Sorel, S.; Doherty, E. M.; King, P. J.; Blau, W. J.; Nirmalraj, P. N.; Boland, J. J.; Scardaci, V.; Joimel, J.; et al. Transparent, flexible, and highly conductive thin films based on polymer-nanotube composites. *ACS nano* 2009, 3 (3), 714-720. DOI: 10.1021/nn800858w
- (72) Wang, P.-C.; MacDiarmid, A. Integration of polymer-dispersed liquid crystal composites with conducting polymer films toward the fabrication of flexible display devices. *Displays* 2007, 28, 101-104. DOI: 10.1016/j.displa.2007.04.006.
- (73) Celle, C.; Mayousse, C.; Moreau, E.; Basti, H.; Carella, A.; Simonato, J.-P. Highly flexible transparent film heaters based on random networks of silver nanowires. *Nano Research* 2012, 5 (6), 427-433. DOI: 10.1007/s12274-012-0225-2.
- (74) Lin, H.; Li, L.; Ren, J.; Cai, Z.; Qiu, L.; Yang, Z.; Peng, H. Conducting polymer composite film incorporated with aligned carbon nanotubes for transparent, flexible and efficient supercapacitor. *Scientific reports* 2013, 3, 1353. DOI: 10.1038/srep01353
- (75) Zhang, D.; Ryu, K.; Liu, X.; Polikarpov, E.; Ly, J.; Tompson, M. E.; Zhou, C. Transparent, conductive, and flexible carbon nanotube films and their application in organic light-emitting diodes. *Nano Lett* 2006, 6 (9), 1880-1886. DOI: 10.1021/nl0608543
- (76) Yan, H.; Chen, Z.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dötz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature* 2009, 457 (7230), 679-686. DOI: 10.1038/nature07727.

- (77) Lee, J.; Lee, P.; Lee, H.; Lee, D.; Lee, S. S.; Ko, S. H. Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel. *Nanoscale* 2012, 4 (20), 6408-6414. DOI: 10.1039/c2nr31254a
- (78) Logothetidis, S. Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications. *Materials Science and Engineering: B* 2008, 152, 96-104. DOI: 10.1016/j.mseb.2008.06.009.
- (79) Jain, K.; Klosner, M.; Zemel, M.; Raghunandan, S. Flexible Electronics and Displays: High-Resolution, Roll-to-Roll, Projection Lithography and Photoablation Processing Technologies for High-Throughput Production. *Proceedings of the IEEE* 2005, 93 (8), 1500-1510. DOI: 10.1109/JPROC.2005.851505.
- (80) Cho, k. s. Theory of Linear Viscoelasticity. 2016.
- (81) Jones, W. M. Viscoelastic Properties of Polymers by J.D. Ferry, John Wiley and Son, 1980, 3rd Edition. *Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics - J NON-NEWTONIAN FLUID MECH* 1981, 8. DOI: 10.1016/0377-0257(81)80036-5.
- (82) Ward, I. The Mechanical Properties of Solid Polymers. Wiley - Interscience 1971.
- (83) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; 1980.
- (84) Májlinger, K. *Anyagszerkeztan és anyagvizsgálat (Habilitation elöadás)*; 2018.
- (85) Progelhof, R. C.; Throne, J. L. *Polymer Engineering Principles*; Hanser-Gardner Publications, 1992.
- (86) Heymans, N. Constitutive equations for polymer viscoelasticity derived from hierarchical models in cases of failure of time–temperature superposition. *Signal Processing* 2003, 83 (11), 2345-2357. DOI: 10.1016/S0165-1684(03)00187-7.
- (87) Doi, M.; Edwards, S. F.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Clarendon Press, 1988.
- (88) Elliott, S. R. Physics of amorphous materials. Longman Group, Longman House, Burnt Mill, Harlow, Essex CM 20 2 JE, England, 1983. 1983.
- (89) Bodor Geza, *Polimer anyagszerkeztan : [egyetemi jegyzet]*; Muegyetemi Kiado, 2005.
- (90) Craig, D. Q.; Royall, P. G.; Kett, V. L.; Hopton, M. L. The relevance of the amorphous state to pharmaceutical dosage forms: glassy drugs and freeze dried systems. *International journal of pharmaceutics* 1999, 179 (2), 179-207. DOI: 10.1016/s0378-5173(98)00338-x
- (91) Tolstoguzov, V. The importance of glassy polymer components in food. *Die Nahrung* 2000, 44, 76-84. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3803(20000301)44:2<76::AID-FOOD76>3.0.CO;2-D.
- (92) Speedy, R. J. Kauzmann's paradox and the glass transition. *Biophysical Chemistry* 2003, 105 (2), 411-420. DOI: 10.1016/S0301-4622(03)00105-4.
- (93) Liu, W.; Zhang, L. On the Nano/Micro-Mechanics of Metallic Glass. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 2015, 40, 1-27. DOI: 10.1080/10408436.2014.973933.
- (94) Menard, K. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, Second Edition*; 2008. DOI: 10.1201/9781420053135.
- (95) Hu, J.; Chen, W.-j.; Fan, P.; Jifeng, G.; Fang, G.; Zhengli, C.; Peng, F. Epoxy shape memory polymer (SMP): Material preparation, uniaxial tensile tests and dynamic mechanical analysis. *Polymer Testing* 2017, 62. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.07.001.
- (96) Gupta, S.; Dixit, M.; Sharma, K.; Saxena, N. Mechanical study of metallized polyethylene terephthalate (PET) films. *Surface & Coatings Technology - SURF COAT TECH* 2009, 204, 661-666. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.08.051.
- (97) Frigione, M. Recycling of PET bottles as fine aggregate in concrete. *Waste management (New York, N.Y.)* 2010, 30, 1101-1106. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.01.030.
- (98) Faria, R.; Duncan, J.; Brereton, R. Dynamic Mechanical Analysis and Chemometrics for Polymer Identification. *Polymer Testing* 2007, 26, 402-412. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2006.12.012.
- (99) Ormondroyd, G.; Alfredsen, G.; Raghavalu Thirumalai, D. P.; Curling, S.; Stefanowski, B.; Spear, M.; Ross, L. Assessment of the use of dynamic mechanical analysis to investigate initial onset of brown rot decay of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *International Biodeterioration & Biodegradation* 2017, 120. DOI: 10.1016/j.ibiod.2017.02.002.
- (100) Hu, J.; Chen, W.-j.; Liu, Y.; Zhao, B.; Gao, C.; Yang, D. Dynamic mechanical analysis of ethylene tetrafluoroethylene (ETFE) foils in use for transparent membrane buildings. *Polymer Testing* 2017, 59, 118-126. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.01.022.

- (101) Weuts, I.; Kempen, D.; Six, K.; Peeters, J.; Verreck, G.; Brewster, M.; Van den Mooter, G. Evaluation of different calorimetric methods to determine the glass transition temperature and molecular mobility below T_g for amorphous drugs. *International journal of pharmaceutics* 2003, 259 (1-2), 17-25. DOI: 10.1016/s0378-5173(03)00233-3
- (102) Rieger, J. The glass transition temperature T_g of polymers—Comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum). *Polymer Testing* 2001, 20, 199-204. DOI: 10.1016/S0142-9418(00)00023-4.
- (103) Her, L.-M.; Nail, S. L. Measurement of Glass Transition Temperatures of Freeze-Concentrated Solutes by Differential Scanning Calorimetry. *Pharmaceutical Research* 1994, 11 (1), 54-59. DOI: 10.1023/A:1018989509893.
- (104) Schubnell, M.; Schawe, J. E. K. Quantitative determination of the specific heat and the glass transition of moist samples by temperature modulated differential scanning calorimetry. *International journal of pharmaceutics* 2001, 217 (1), 173-181. DOI: 10.1016/S0378-5173(01)00601-9.
- (105) Giron, D. Thermal Analysis, Microcalorimetry and Combined Techniques for the Study of Pharmaceuticals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1999, 56 (3), 1285-1304. DOI: 10.1023/A:1010194020563.
- (106) Harada, J.; Ohtani, M.; Takahashi, Y.; Inabe, T. Molecular Motion, Dielectric Response, and Phase Transition of Charge-Transfer Crystals: Acquired Dynamic and Dielectric Properties of Polar Molecules in Crystals. *Journal of the American Chemical Society* 2015, 137 (13), 4477-4486. DOI: 10.1021/jacs.5b00412.
- (107) Roland, C. Broadband Dielectric Spectroscopy Edited by Friedrich Kremer and Andreas Schönhals, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, and New York. 2003. xxii + 730 pp. \$229.00. ISBN 3-540-43407-0. *Journal of The American Chemical Society - J AM CHEM SOC* 2003, 125, 7748-7748. DOI: 10.1021/ja0335014.
- (108) Kao, K.-C. *Dielectric phenomena in solids : with emphasis on physical concepts of electronic processes*. Elsevier Academic Press, 2004.
- (109) Debye, P. J. W. *Polar Molecules*; Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.
- (110) Shea, J. J. Electrical Properties of Polymers [Book Review]. *Electrical Insulation Magazine*, 2005, 21, 62-62. DOI: 10.1109/MEI.2005.1389287.
- (111) Havriliak, S.; Negami, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer* 1967, 8, 161-210. DOI: 10.1016/0032-3861(67)90021-3.
- (112) Havriliak, S.; Negami, S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* 2007, 14, 99-117. DOI: 10.1002/polc.5070140111.
- (113) Cole, K. S.; Cole, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *Journal of Chemical Physics* 1941, 9, 341-351. DOI: 10.1063/1.1750906.
- (114) Behrends, R.; Fuchs, K.; Kaatze, U.; Hayashi, Y.; Feldman, Y. Dielectric properties of glycerol/water mixtures at temperatures between 10 and 50°C. *The Journal of chemical physics* 2006, 124, 144512. DOI: 10.1063/1.2188391.
- (115) Haspel, H. *Vízadszorpció hatása szilárdtestek dielektromos tulajdonságaira (PhD értekezés)*. 2014.
- (116) Leaderman, H. *Elastic and creep properties of filamentous materials and other high polymers*; Washington, 1943.
- (117) Habasaki, J.; Leon, C.; Ngai, K. L. *Dynamics of Glassy, Crystalline and Liquid Ionic Conductors: Experiments, Theories, Simulations*; Springer International Publishing, 2016. DOI: 10.1007/978-3-319-42391-3.
- (118) Kauzmann, W. Dielectric Relaxation as a Chemical Rate Process. *Reviews of Modern Physics* 1942, 14, 12-44.
- (119) Moynihan, C.; Gavin, D.; Syed, R. PRE-EXPONENTIAL TERM IN THE ARRHENIUS EQUATION FOR ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF GLASS. *Le Journal De Physique Colloques* 1982, 43. DOI: 10.1051/jphyscol:1982975.

- (120) Levit, R.; Martinez-Garcia, J. C.; Ochoa, D. A.; García, J. E. The generalized Vogel-Fulcher-Tamman equation for describing the dynamics of relaxor ferroelectrics. *Scientific reports* 2019, 9 (1), 12390. DOI: 10.1038/s41598-019-48864-0.
- (121) Williams, D.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass form liquids. *Journal of American Chemical Society* 1995, 77, 3701. DOI: 10.1021/JA01619A008.
- (122) Deka Boruah, B. Zinc oxide ultraviolet photodetectors: rapid progress from conventional to self-powered photodetectors. *Nanoscale Advances* 2019, 1 (6), 2059-2085, 10.1039/C9NA00130A. DOI: 10.1039/C9NA00130A.
- (123) Dori, L.; Nicoletti, S.; Elmi, I.; Mastrogiacomo, A. R.; Sampaolo, L.; Pierini, E. A gas chromatographic-like system for the separation and monitoring of benzene, toluene and xylene compounds at the ppb level using solid state metal oxide gas sensors. *Sensors and Materials* 2000, 12, 163-174.
- (124) Volodin, B.; Dolgy, S.; Melnik, E.; Downs, E.; Shaw, J.; Ban, V. Wavelength stabilization and spectrum narrowing of high-power multimode laser diodes and arrays by use of volume Bragg gratings. *Optics letters* 2004, 29, 1891-1893. DOI: 10.1364/OL.29.001891.
- (125) Zhuiykov, S.; Miura, N. Development of zirconia-based potentiometric NO_x sensors for automotive and energy industries in the early 21st century: What are the prospects for sensors? *Sensors and Actuators B: Chemical* 2007, 121, 639-651. DOI: 10.1016/j.snb.2006.03.044.
- (126) Plashnitsa, V.; Elumalai, P.; Fujio, Y.; Miura, N. Zirconia-based electrochemical gas sensors using nano-structured sensing materials aiming at detection of automotive exhausts. *Electrochimica Acta* 2009, 54, 6099-6106. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.12.040.
- (127) Hamacher, T.; Niess, J.; Schulze Lammers, P.; Diekmann, B.; Boeker, P. Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2003, 95 (1), 39-45. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00400-3.
- (128) Penza, M.; Aversa, P.; Cassano, G.; Wlodarski, W.; Kalantar-zadeh, K. Layered SAW Gas Sensor with Single-Walled Carbon Nanotube-Based Nanocomposite Coating. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2007, 127, 168-178. DOI: 10.1016/j.snb.2007.07.028.
- (129) Zhou, J.; Li, P.; Zhang, S.; Long, Y.; Zhou, F.; Huang, Y.; Yang, P.; Bao, M. Zeolite-modified microcantilever gas sensor for indoor air quality control. *Sensors and Actuators B-Chemical - SENSOR ACTUATOR B-CHEM* 2003, 94, 337-342. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00369-1.
- (130) Nakagomi, S.; Okuda, K.; Kokubun, Y. Electrical properties dependent on H₂ gas for new structure diode of Pt-thin WO₃-SiC. *Sensors and Actuators B-Chemical - SENSOR ACTUATOR B-CHEM* 2003, 96, 364-371. DOI: 10.1016/S0925-4005(03)00570-7.
- (131) Arshak, K.; Moore, E.; Lyons, G. M.; Harris, J.; Clifford, S. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review* 2004, 24 (2), 181-198. DOI: 10.1108/02602280410525977 (accessed 2022/08/08).
- (132) Seiyama, T.; Kato, A.; Fujiishi, K.; Nagatani, M. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Analytical Chemistry* 1962, 34 (11), 1502-1503. DOI: 10.1021/ac60191a001.
- (133) Watson, J. The Stannic Oxide Gas Sensor. *Sensor Review - SENS REV* 1994, 14, 20-23. DOI: 10.1108/EUM0000000004248.
- (134) Gautam, Y.; Sharma, K.; Tyagi, S.; Ambedkar, A.; Chaudhary, M.; Singh, B. Nanostructured metal oxide semiconductor-based sensors for greenhouse gas detection: progress and challenges. *Royal Society Open Science* 2021, 8, 201324. DOI: 10.1098/rsos.201324.
- (135) Qin, W.; Yuan, Z.; Gao, H.; Meng, F. Ethanol Sensors Based on Porous In₂O₃ Nanosheet-Assembled Micro-Flowers. *Sensors* 2020, 20 (12), 3353. DOI: 10.3390/s20123353.
- (136) Tümay, S.; Şenocak, A.; Sarı, E.; Şanko, V.; Durmuş, M.; Demirbas, E. A new perspective for electrochemical determination of parathion and chlorantraniliprole pesticides via carbon nanotube-based thiophene-ferrocene appended hybrid nanosensor. *Sensors and Actuators B Chemical* 2021, 345, 130344. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130344.

- (137) Rothschild, A.; Komem, Y. The Effect of Grain Size on the Sensitivity of Nanocrystalline Metal-Oxide Gas Sensors. *Journal of Applied Physics* 2004, 95, 6374-6380. DOI: 10.1063/1.1728314.
- (138) Shankar, P.; Rayappan, J. B. B. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases -A review. *Science Letters* 2015, 4, 126.
- (139) Seo, M.-H.; Yuasa, M.; Tetsuya, K.; Huh, J.-S.; Yamazoe, N.; Shimano, K. Detection of organic gases using TiO₂ nanotube-based gas sensors. *Procedia Chemistry* 2009, 1, 192-195. DOI: 10.1016/j.proche.2009.07.048.
- (140) Park, C. O.; Akbar, S. A. Ceramics for chemical sensing. *Journal of Materials Science* 2003, 38 (23), 4611-4637. DOI: 10.1023/A:1027402430153.
- (141) Chen, K.; Chen, Y.; Zhang, B.; Mei, L.; Guo, M.; Deng, H.; Liu, S.; Ma, F.; Gong, Z.; Yu, Q. Highly Sensitive Photoacoustic Microcavity Gas Sensor for Leak Detection. *Sensors* 2020, 20 (4), 1164. DOI: 10.3390/s20041164.
- (142) Ahsan, M.; Tesfamichael, T.; Ponzoni, A.; Faglia, G. Sensing Properties of E-Beam Evaporated Nanostructured Pure and Iron-Doped Tungsten Oxide Thin Films. *Sensor Letters* 2011, 9, 759-762. DOI: 10.1166/sl.2011.1610.
- (143) Sebők, D.; Janovák, L.; Kovács, D.; Sági, A.; Dobó, D. G.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Dékány, I. Room temperature ethanol sensor with sub-ppm detection limit: Improving the optical response by using mesoporous silica foam. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2017, 243, 1205-1213. DOI: 10.1016/j.snb.2016.12.097.
- (144) Jang, H. D.; Seong, C. M.; Chang, H. K.; Kim, H. C. Synthesis and characterization of indium-tin oxide (ITO) nanoparticles. *Curr. Appl. Phys.* 2006, 6 (6), 1044-1047. DOI: 10.1016/j.cap.2005.07.016.
- (145) Farahmandjou, M. Liquid Phase Synthesis of indium tin oxide (ITO) nanoparticles using In (III) and Sn (IV) salts. 2013.
- (146) Sun, Y.; Sun, M.; Xie, D. 5 - Graphene Electronic Devices. In *Graphene*, Zhu, H., Xu, Z., Xie, D., Fang, Y. Eds.; Academic Press, 2018; pp 103-155.
- (147) Minami, T. Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes. *Thin Solid Films* 2008, 516, 5822-5828. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.10.063.
- (148) Park, J.-M.; Wang, Z.-J.; Kwon, D.-J.; Gu, G.-Y.; Lawrence DeVries, K. Electrical properties of transparent CNT and ITO coatings on PET substrate including nano-structural aspects. *Solid-State Electronics* 2013, 79, 147-151. DOI: 10.1016/j.sse.2012.05.037.
- (149) Park, S. H.; Lee, S. M.; Ko, E. H.; Kim, T. H.; Nah, Y. C.; Lee, S. J.; Lee, J. H.; Kim, H. K. Roll-to-Roll sputtered ITO/Cu/ITO multilayer electrode for flexible, transparent thin film heaters and electrochromic applications. *Scientific reports* 2016, 6, 33868. DOI: 10.1038/srep33868
- (150) Zhou, Y.; Azumi, R. Carbon nanotube based transparent conductive films: progress, challenges, and perspectives. *Science and technology of advanced materials* 2016, 17 (1), 493-516. DOI: 10.1080/14686996.2016.1214526
- (151) Cann, M.; Large, M. J.; Henley, S. J.; Milne, D.; Sato, T.; Chan, H.; Jurewicz, I.; Dalton, A. B. High performance transparent multi-touch sensors based on silvernanowires. *Materials Today Communications* 2016, 7, 42-50. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2016.03.005.
- (152) Transparent and conductive electrodes by large-scale nano-structuring of noble metal thin-films. *Opt. Mater. Express* 2018, 8 (7), 1733-1746. DOI: 10.1364/OME.8.001733.
- (153) Kim, B.-J.; Han, S.-H.; Park, J.-S. Properties of CNTs coated by PEDOT:PSS films via spin-coating and electrophoretic deposition methods for flexible transparent electrodes. *Surface and Coatings Technology* 2015, 271, 22-26. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.01.045.
- (154) Luo, X.; Weaver, C. L.; Zhou, D. D.; Greenberg, R.; Cui, X. T. Highly stable carbon nanotube doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for chronic neural stimulation. *Biomaterials* 2011, 32 (24), 5551-5557. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.04.051
- (155) Alshammari, A.; Alenezi, M. R.; Lai, K. T.; Silva, S. R. P. Inkjet printing of polymer functionalized CNT gas sensor with enhanced sensing properties. *Materials Letters* 2017, 189, 299-302.

- (156) Yang, C.; Yang, J.; Han, D.; Li, C.; Xu, Y.; Qiu, Y. J. E. S. W. C. The influence of microstructure characteristics on electrical properties in ITO thin film. 2020, *194*, 01039. DOI: 10.1051/e3sconf/202019401039.
- (157) Rajasekaran, M.; Arunachalam, A.; Kumaresan, P. Structural, morphological and optical characterization of Ti-doped ZnO nanorod thin film synthesized by spray pyrolysis technique. *Materials Research Express* 2020, *7* (3), 036412. DOI: 10.1088/2053-1591/ab815d.
- (158) Butter, E. N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemistry of the elements. Pergamon press oxford 1984, 1542 seiten, 7 anhänge . ISBN 0–08–022057–6. *Crystal Research and Technology* 1985, *20*. DOI: 10.1002/crat.2170200510.
- (159) Özgür, Ü.; Alivov, Y.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices. *Journal of Applied Physics* 2005, *98*, 041301-041301. DOI: 10.1063/1.1992666.
- (160) Morkoç, H.; Özgür, Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*; 2009. DOI: 10.1002/9783527623945.
- (161) Sonker, R. K.; Sabhajeet, S. R.; Singh, S.; Yadav, B. C. Synthesis of ZnO nanopetals and its application as NO₂ gas sensor. *Materials Letters* 2015, *152*, 189-191. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.03.112.
- (162) Zhu, L.; Zeng, W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical* 2017, *267*, 242-261. DOI: 10.1016/j.sna.2017.10.021.
- (163) Paliwal, A.; Sharma, A.; Tomar, M.; Gupta, V. Carbon monoxide (CO) optical gas sensor based on ZnO thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2017, *250*, 679-685. DOI: 10.1016/j.snb.2017.05.064.
- (164) Jing, Z.; Zhan, J. Fabrication and Gas-Sensing Properties of Porous ZnO Nanoplates. *Advanced Materials* 2008, *20*, 4547-4551. DOI: 10.1002/adma.200800243.
- (165) Zheng, Z. Q.; Yao, J. D.; Wang, B.; Yang, G. W. Light-controlling, flexible and transparent ethanol gas sensor based on ZnO nanoparticles for wearable devices. *Scientific reports* 2015, *5* (1), 11070. DOI: 10.1038/srep11070.
- (166) Aroutiounian, V. Decrease in Operation Temperature of Zinc Oxide Nanomarkers. *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research* 2020, *30*. DOI: 10.26717/BJSTR.2020.30.004919.
- (167) Zhang, S.; Liu, Z.; Zhang, L.; Chen, J.; Zhou, Q.; Zhang, H.; Nie, L.; Dong, Z.; Zhang, Z. a.; Wang, Z.; et al. Construction of a low-temperature, highly sensitive H₂S sensor based on surfaces and interfaces reaction triggered by Au-doped hierarchical structured composites. *Chemical Physics Letters* 2021, *763*, 138188. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.138188.
- (168) Kang, Y.; Zhang, L.; Wang, W.; Yu, F. Ethanol Sensing Properties and First Principles Study of Au Supported on Mesoporous ZnO Derived from Metal Organic Framework ZIF-8. *Sensors* 2021, *21* (13), 4352. DOI: 10.3390/s21134352.
- (169) Kang, Y.; Yu, F.; Zhang, L.; Wang, W.; Chen, L.; Li, Y. Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors. *Solid State Ionics* 2021, *360*, 115544. DOI: 10.1016/j.ssi.2020.115544.
- (170) Cheng, J.; Hu, D.; Yao, A.; Gao, Y.; Asadi, H. A computational study on the Pd-decorated ZnO nanocluster for H₂ gas sensing: A comparison with experimental results. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 2020, *124*, 114237. DOI: 10.1016/j.physe.2020.114237.
- (171) Guérin, V. M.; Rathousky, J. Electrochemical design of ZnO hierarchical structures for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012, *102*, 8–14. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.11.046.
- (172) Godlewski, M.; Guziejewicz, E.; Kopalko, K.; Luka, G.; Lukasiewicz, M.; Krajewski, T.; Witkowski, B.; Gieraltowska, S. Zinc oxide for electronic, photovoltaic and optoelectronic applications. *Low Temperature Physics - LOW TEMP PHYS* 2011, *37*, 235-240. DOI: 10.1063/1.3570930.
- (173) Ramakrishnaiah, T.; Gunderi, P.; Sainagesh, C.; Reddy, S.; Kumaraswamy, S.; Surendranatha, N. A review: electrical and gas sensing properties of polyaniline/ferrite nanocomposites. *Sensor Review* 2022, *42*, 164-175. DOI: 10.1108/SR-02-2021-0051.

- (174) Gatos, H. C. Semiconductor electronics and the birth of the modern science of surfaces. *Surface Science* 1994, 299-300, 1-23. DOI: 10.1016/0039-6028(94)90642-4.
- (175) Seiyama, T.; Kagawa, S. Study on a Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Analytical Chemistry* 1966, 38 (8), 1069-1073. DOI: 10.1021/ac60240a031.
- (176) Fine, G. F.; Cavanagh, L. M.; Afonja, A.; Binions, R. Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. *Sensors* 2010, 10 (6), 5469-5502. DOI: 10.3390/s100605469.
- (177) Romppainen, P.; Lantto, V. The effect of microstructure on the height of potential energy barriers in porous tin dioxide gas sensors. *Journal of Applied Physics* 1988, 63 (10), 5159-5165. DOI: 10.1063/1.340419.
- (178) Yamazoe, N.; Sakai, G.; Shimanoe, K. Oxide Semiconductor Gas Sensors. *Catalysis Surveys from Asia* 2003, 7 (1), 63-75. DOI: 10.1023/A:1023436725457.
- (179) Lantto, V. Semiconductor Gas Sensors Based on SnO₂ Thick Films. In *Gas Sensors: Principles, Operation and Developments*, Sberveglieri, G. Ed.; Springer Netherlands, 1992; pp 117-167.
- (180) Nemade, K. R. Gas Sensors Based on Inorganic Materials: An Overview. *Sensors and Transducers* 2011, 132, 1-13. DOI: 10.3390/inorganics10110193
- (181) Esser, P.; Göpel, W. "Physical" adsorption on single crystal zinc oxide. *Surface Science* 1980, 97, 309-318. DOI: 10.1016/0039-6028(80)90669-X.
- (182) Barsan, N.; Schweizer-Berberich, M.; Göpel, W. Fundamental and Practical Aspects in the Design of Nanoscaled SnO₂ Gas Sensors: A Status Report. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998, 365, 287-304. DOI: 10.1007/s002160051490.
- (183) Busuioc, A. D.; Enuță, R.; Stoleriu, S.; Vișan, T. SnO₂ based ceramics for gas sensors. *Revista Romana de Materiale/ Romanian Journal of Materials* 2017, 47, 419-424.
- (184) Zang, C.; Xu, M.; Zhang, L.; Liu, S.; Xie, W. Organic-inorganic hybrid thin film light-emitting devices: interfacial engineering and device physics. *Journal of Materials Chemistry C* 2021, 9 (5), 1484-1519, 10.1039/D0TC05059H. DOI: 10.1039/D0TC05059H.
- (185) Lee, S.-H.; Jeong, H.-J.; Han, K.-L.; Baek, G.; Park, J.-S. An organic-inorganic hybrid semiconductor for flexible thin film transistors using molecular layer deposition. *Journal of Materials Chemistry C* 2021, 9 (12), 4322-4329, 10.1039/D0TC05281G. DOI: 10.1039/D0TC05281G.
- (186) Thejokalyani, N.; Dhoble, S. J. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, 32, 448-467. DOI: 10.1016/j.rser.2014.01.013.
- (187) Wong, M. Y.; Zysman-Colman, E. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. 2017, 29 (22), 1605444. DOI: 10.1002/adma.201605444.
- (188) Liu, S.; Yu, H.; Zhang, Q.; Qin, F.; Zhang, X.; Zhang, L.; Xie, W. Efficient ITO-free organic light-emitting devices with dual-functional PSS-rich PEDOT:PSS electrode by enhancing carrier balance. *Journal of Materials Chemistry C* 2019, 7 (18), 5426-5432, 10.1039/C9TC00648F. DOI: 10.1039/C9TC00648F.
- (189) Pyo, S.; Eun, Y.; Sim, J.; Kim, K.; Choi, J. Carbon nanotube-graphene hybrids for soft electronics, sensors, and actuators. *Micro and Nano Systems Letters* 2022, 10 (1), 9. DOI: 10.1186/s40486-022-00151-w.
- (190) Gacem, A.; Modi, S.; Yadav, V. K.; Islam, S.; Patel, A.; Dawane, V.; Jameel, M.; Inwati, G. K.; Piplode, S.; Solanki, V. S.; et al. Recent Advances in Methods for Synthesis of Carbon Nanotubes and Carbon Nanocomposite and their Emerging Applications: A Descriptive Review. *Journal of Nanomaterials* 2022, 2022, 7238602. DOI: 10.1155/2022/7238602.
- (191) Kukovecz, A.; Kónya, Z.; Nagaraju, N.; Willems, I.; Tamási, A.; Fonseca, A.; B.Nagy, J.; Kiricsi, I. Catalytic synthesis of carbon nanotubes over Co, Fe and Ni containing conventional and sol-gel silica-aluminas. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2000, 2, 3071-3076. DOI: 10.1039/B002331K.

- (192) Ma, P. C.; Wang, S. Q.; Kim, J. K.; Tang, B. Z. In-situ amino functionalization of carbon nanotubes using ball milling. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 2009, 9 2, 749-753. DOI: 10.1166/jnn.2009.c017.
- (193) Liu, Z. Y.; Xu, S. J.; Xiao, B. L.; Xue, P.; Wang, W. G.; Ma, Z. Y. Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2012, 43 (12), 2161-2168. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.07.026.
- (194) Kukovecz, A.; Kanyó, T.; Kónya, Z.; Kiricsi, I. Long-time low-impact ball milling of multi-wall carbon nanotubes. *Carbon* 2005, 43, 994-1000. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.11.030.
- (195) Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature* 1997, 386 (6623), 377-379. DOI: 10.1038/386377a0.
- (196) Michalchuk, A. A. L.; Boldyreva, E. V.; Belenguer, A. M.; Emmerling, F.; Boldyrev, V. V. Tribochemistry, Mechanical Alloying, Mechanochemistry: What is in a Name? *Frontiers in chemistry* 2021, 9, 685789. DOI: 10.3389/fchem.2021.685789
- (197) Tole, I.; Habermehl-Cwirzen, K.; Cwirzen, A. Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review. *Mineralogy and Petrology* 2019, 113 (4), 449-462. DOI: 10.1007/s00710-019-00666-y.
- (198) Butyagin, P. Y.; Streletskii, A.; Morozova, O.; Leonov, A. V.; Berestetskaya, I. V.; Borunova, A. B. Mechanically-induced chemical conversions in a Zr-CO - H₂ system. Basic reactions. *Chemical Physics Reports* 1998, 17, 521-542.
- (199) Alkebro, J.; Begin-Colin, S.; Mocellin, A.; Warren, R. Modeling High-Energy Ball Milling in the Alumina–Yttria System. *Journal of Solid State Chemistry - J SOLID STATE CHEM* 2002, 164, 88-97. DOI: 10.1006/jssc.2001.9451.
- (200) Ashrafizadeh, H.; Ashrafizaadeh, M. Influence of processing parameters on grinding mechanism in planetary mill by employing discrete element method. *Advanced Powder Technology* 2012, 23 (6), 708-716. DOI: 10.1016/j.apt.2011.09.002.
- (201) Kakuk, G.; Csanády, Á.; Oldal, I. Contributions to the modelling of the milling process in a planetary ball mill. *Reviews on advanced materials science* 2009, 22.
- (202) Burgio, N.; Iasonna, A.; Magini, M.; Martelli, S.; Padella, F. Mechanical alloying of the Fe–Zr system. Correlation between input energy and end products. *Il Nuovo Cimento D* 1991, 13, 459-476. DOI: 10.1007/BF02452130.
- (203) Liu, F.; Zhang, X.; Cheng, J.; Tu, J.; Kong, F.; Huang, W.; Chen, C. Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior. *Carbon* 2003, 41 (13), 2527-2532. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00302-6.
- (204) Munkhbayar, B.; Nine, M. J.; Jeoun, J.; Bat-Erdene, M.; Chung, H.; Jeong, H. Influence of dry and wet ball milling on dispersion characteristics of the multi-walled carbon nanotubes in aqueous solution with and without surfactant. *Powder Technology* 2013, 234, 132-140. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.09.045.
- (205) Gao, Z.; Han, Q.; Liu, J.; Zhao, K.; Yu, Y.; Feng, Y.; Han, S. Dispersion of Carbon Nanotubes Improved by Ball Milling to Prepare Functional Epoxy Nanocomposites. 2023, 13 (3), 649. DOI: 10.3390/coatings13030649.
- (206) Bauhofer, W.; Kovacs, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology* 2009, 69 (10), 1486-1498. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018.
- (207) Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; et al. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science (New York, N.Y.)* 2004, 305 (5688), 1273-1276. DOI: 10.1126/science.1101243
- (208) Pillai, A. S.; Chandran, A.; Peethambharan, S. K. MWCNT Ink with PEDOT:PSS as a multifunctional additive for energy efficient flexible heating applications. *Applied Materials Today* 2021, 23, 100987. DOI: 10.1016/j.apmt.2021.100987.
- (209) Young, S. J.; Lin, Z. D. Ethanol gas sensors based on multi-wall carbon nanotubes on oxidized Si substrate. *Microsystem Technologies* 2018, 24 (1), 55-58. DOI: 10.1007/s00542-016-3154-2.

- (210) Zamzami, M. A.; Rabbani, G.; Ahmad, A.; Basalah, A. A.; Al-Sabban, W. H.; Nate Ahn, S.; Choudhry, H. Carbon nanotube field-effect transistor (CNT-FET)-based biosensor for rapid detection of SARS-CoV-2 (COVID-19) surface spike protein S1. *Bioelectrochemistry* 2022, *143*, 107982. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2021.107982.
- (211) Chinh, N. D.; Hung, N. M.; Majumder, S.; Kim, C.; Kim, D. Hole-supply-rate-controlled methanol-gas-sensing reaction over p-type Co₃O₄/single-walled carbon nanotube hybrid structures. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2021, *326*, 128956. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128956.
- (212) Li, W.; Jung, H.; Hoa, N. D.; Kim, D.; Hong, S.-K.; Kim, H. Nanocomposite of cobalt oxide nanocrystals and single-walled carbon nanotubes for a gas sensor application. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2010, *150* (1), 160-166. DOI: 10.1016/j.snb.2010.07.023.
- (213) Shaalan, N. M.; Ahmed, F.; Rashad, M.; Saber, O.; Kumar, S.; Aljaafari, A.; Ashoabi, A.; Mahmoud, A. Z.; Ezzeldien, M. Low-Temperature Ethanol Sensor via Defective Multiwalled Carbon Nanotubes. 2022, *15* (13), 4439. DOI: 10.3390/ma15134439.
- (214) Farbod, M.; Joula, M. H.; Vaezi, M. Promoting effect of adding carbon nanotubes on sensing characteristics of ZnO hollow sphere-based gas sensors to detect volatile organic compounds. *Materials Chemistry and Physics* 2016, *176*, 12-23. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.03.004.
- (215) Hegde, R.; Ramji, K.; Peravali, S.; Shiralgi, Y.; Hegde, G.; Bathini, L. Characterization of MWCNT-PEDOT: PSS Nanocomposite Flexible Thin Film for Piezoresistive Strain Sensing Application. *Advances in Polymer Technology* 2019, *2019*, 9320976. DOI: 10.1155/2019/9320976.
- (216) Boscarino, S.; Filice, S.; Sciuto, A.; Libertino, S.; Scuderi, M.; Galati, C.; Scalese, S. Investigation of ZnO-decorated CNTs for UV Light Detection Applications. 2019, *9* (8), 1099. DOI: 10.3390/nano9081099.
- (217) Huang, Q.; Zhu, Y. Printing Conductive Nanomaterials for Flexible and Stretchable Electronics: A Review of Materials, Processes, and Applications. 2019, *4* (5), 1800546. DOI: 10.1002/admt.201800546.
- (218) Kozma, G.; Puskás, R.; Papp, I. Z.; Bélteky, P.; Kónya, Z.; Kukovecz, Á. Experimental validation of the Burgio-Rojac model of planetary ball milling by the length control of multiwall carbon nanotubes. *Carbon* 2016, *105*, 615-621. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.05.005.
- (219) Battie, Y.; Ducloux, O.; Thobois, P.; Dorval, N.; Lauret, J. S.; Attal-Trétout, B.; Loiseau, A. Gas sensors based on thick films of semi-conducting single walled carbon nanotubes. *Carbon* 2011, *49* (11), 3544-3552. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.04.054.
- (220) Papp, I. Z.; Kozma, G.; Puskás, R.; Simon, T.; Kónya, Z.; Kukovecz, Á. Effect of planetary ball milling process parameters on the nitrogen adsorption properties of multiwall carbon nanotubes. *Adsorption* 2013, *19* (2), 687-694. DOI: 10.1007/s10450-013-9493-8.
- (221) Visakh, P. M. Chapter 1 - Polyaniline-Based Blends, Composites, and Nanocomposites: State of the Art, New Challenges, and Opportunities. In *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*, Visakh, P. M., Pina, C. D., Falletta, E. Eds.; Elsevier, 2018; pp 1-22.
- (222) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1977, (16), 578-580, 10.1039/C39770000578. DOI: 10.1039/C39770000578.
- (223) Kvarnstrom, C. György Inzelt, Conducting polymers. A new era in electrochemistry. *Journal of Solid State Electrochemistry - J SOLID STATE ELECTROCHEM* 2010, *14*, 917-917. DOI: 10.1007/s10008-009-0857-7.
- (224) Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. Handbook of conducting polymers. 1986.
- (225) Balint, R.; Cassidy, N. J.; Cartmell, S. H. Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta biomaterialia* 2014, *10* (6), 2341-2353. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.02.015
- (226) Kinner, L.; Bauch, M.; Wibowo, R. A.; Ligorio, G.; List-Kratochvil, E. J. W.; Dimopoulos, T. Polymer interlayers on flexible PET substrates enabling ultra-high performance, ITO-free

- dielectric/metal/dielectric transparent electrode. *Materials & Design* 2019, 168, 107663. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107663.
- (227) Choi, M.-C.; Kim, Y.; Ha, C.-S. Polymers for flexible displays: From material selection to device applications. *Progress in Polymer Science* 2008, 33 (6), 581-630. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.11.004.
- (228) Alzoubi, K.; Alkhazali, A. S.; Choi, G.; Hamasha, M. M.; Albahri, S.; DeFranco, J.; Lu, S.; Westgate, C. R. Comparisons of the Thermal Stability of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and ITO on Flexible Substrates. *Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* 2020, 10 (8), 1259-1265. DOI: 10.1109/TCPMT.2020.3006721.
- (229) Mammeri, F.; Bourhis, E. L.; Rozes, L.; Sanchez, C. Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry* 2005, 15 (35-36), 3787-3811, 10.1039/B507309J. DOI: 10.1039/B507309J.
- (230) Sakamoto, K.; Kuwae, H.; Kobayashi, N.; Nobori, A.; Shoji, S.; Mizuno, J. Highly flexible transparent electrodes based on mesh-patterned rigid indium tin oxide. *Scientific reports* 2018, 8 (1), 2825. DOI: 10.1038/s41598-018-20978-x.
- (231) Leterrier, Y.; Fischer, C.; Médico, L.; Demarco, F.; Bouten, P. C. P.; DeGoede, J. Mechanical Properties of Transparent Functional Thin Films for Flexible Displays. *Proceedings, Annual Technical Conference - Society of Vacuum Coaters* 2003, 505.
- (232) Gorkhali, S.; Cairns, D.; Crawford, G. Reliability of transparent conducting substrates for rollable displays: A cyclic loading investigation. *Journal of The Society for Information Display - J SOC INF DISP* 2004, 12. DOI: 10.1889/1.1824238.
- (233) Kanoun, O.; Bouhamed, A.; Ramalingame, R.; Bautista-Quijano, J. R.; Rajendran, D.; Al-Hamry, A. Review on Conductive Polymer/CNTs Nanocomposites Based Flexible and Stretchable Strain and Pressure Sensors. *Sensors* 2021, 21 (2). DOI: 10.3390/s21020341.
- (234) Neagu, E.; Pissis, P.; Apekis, L.; Ribelles, J. L. G. Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1997, 30 (11), 1551-1560. DOI: 10.1088/0022-3727/30/11/003.
- (235) Boyd, R. H. Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour — a review. *Polymer* 1985, 26 (3), 323-347. DOI: 10.1016/0032-3861(85)90192-2.
- (236) Kattan, M.; Dargent, E.; Grenet, J. Relaxations in amorphous and semi-crystalline polyesters: A study by thermally stimulated depolarization currents. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2004, 76. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000028019.88096.e3.
- (237) Pavel, I.-A.; Lakard, S.; Lakard, B. Flexible Sensors Based on Conductive Polymers. 2022, 10 (3), 97. DOI: 10.3390/chemosensors10030097.
- (238) Kanoun, O.; Müller, C.; Benchirouf, A.; Sanli, A.; Dinh, T. N.; Al-Hamry, A.; Bu, L.; Gerlach, C.; Bouhamed, A. Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors. 2014, 14 (6), 10042-10071. DOI: 10.3390/s140610042.
- (239) Kumar, V.; Srinivas, G.; Wood, B.; Ramisetty, K.; Stewart, A.; Howard, C.; Brett, D. J. L.; Rodriguez-Reinoso, F. Characterization of adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials. *Journal of Materials Chemistry A* 2019, 7. DOI: 10.1039/C9TA00287A.
- (240) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* 1951, 73 (1), 373-380. DOI: 10.1021/ja01145a126.
- (241) Nayak, S. R.; Mishra, J.; Palai, G. Analysing roughness of surface through fractal dimension: A review. *Image and Vision Computing* 2019, 89, 21-34. DOI: 10.1016/j.imavis.2019.06.015.
- (242) Mandelbrot, B. B.; Passoja, D. E.; Paullay, A. J. Fractal character of fracture surfaces of metals. *Nature* 1984, 308 (5961), 721-722. DOI: 10.1038/308721a0.
- (243) Pfeifer, P.; Wu, Y. J.; Cole, M. W.; Krim, J. Multilayer adsorption on a fractally rough surface. *Physical Review Letters* 1989, 62 (17), 1997-2000. DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.1997.
- (244) Tang, P.; Chew, N. Y. K.; Chan, H.-K.; Raper, J. A. Limitation of Determination of Surface Fractal Dimension Using N₂ Adsorption Isotherms and Modified Frenkel–Halsey–Hill Theory. *Langmuir* 2003, 19 (7), 2632-2638. DOI: 10.1021/la0263716.
- (245) Chapter 1 - Introduction. In *Rheology Series*, Barnes, H. A., Hutton, J. F., Walters, K. Eds.; Vol. 3; Elsevier, 1989; pp 1-10.

- (246) Kremer, F. Broadband Dielectric Spectroscopy to Study the Molecular Dynamics of Polymers Having Different Molecular Architectures. 2007; pp 385-393.
- (247) Polizos, G.; Tuncer, E.; Tomer, V.; Sauers, I.; Randall, C.; Manias, E. Dielectric Spectroscopy of Polymer-Based Nanocomposite Dielectrics with Tailored Interfaces and Structured Spatial Distribution of Fillers. 2018; pp 93-130.
- (248) Brehmer, L. Electrical properties of polymers – chemical principles. Von CHEN C. KU und R. LIEPINS. ISBN 3-446-14280-0. München/Wien/New York: Hanser Publishers 1987. IX, 389 S., geb., DM 165,-. *Acta Polymerica* 1989, 40 (3), 223-224. DOI: 10.1002/actp.1989.010400316.
- (249) Jonscher, A. K. Dielectric relaxation in solids. *Journal of Physics D: Applied Physics* 1999, 32 (14), R57-R70. DOI: 10.1088/0022-3727/32/14/201.
- (250) Rigby, S.; Chigada, P.; Perkins, E.; Watt-Smith, M.; Lowe, J.; Edler, K. Fundamental studies of gas sorption within mesopores situated amidst an inter-connected, irregular network. *Adsorption* 2008, 14, 289-307. DOI: 10.1007/s10450-007-9091-8.
- (251) Kanyó, T.; Kónya, Z.; Kukovecz, A.; Berger, F.; Dekany, I.; Kiricsi, I. Quantitative Characterization of Hydrophilic–Hydrophobic Properties of MWNTs Surfaces. *Langmuir* 2004, 20. DOI: 10.1021/la035702r.
- (252) Halonen, N.; Sapi, A.; Nagy, L.; Puskas, R.; Rautio, A.-R.; Mäklin, J.; Kukkola, J.; Toth, G.; Wu, M.-C.; Liao, H.-C.; et al. Low-temperature growth of multi-walled carbon nanotubes by thermal CVD. *physica status solidi (b)* 2011, 248, 2500-2503. DOI: 10.1002/pssb.201100137.
- (253) Komane, P.; Kumar, P.; Marimuthu, T.; du Toit, L.; Kondiah, P. P. D.; Choonara, Y.; Pillay, V. Dexamethasone-Loaded, PEGylated, Vertically Aligned, Multiwalled Carbon Nanotubes for Potential Ischemic Stroke Intervention. *Molecules* 2018, 23. DOI: 10.3390/molecules23061406.
- (254) Kukovecz, A.; Kozma, G.; Kónya, Z. Multi-walled carbon nanotubes. 2013; pp 147-188.
- (255) Sakho, E. H. M.; Allahyari, E.; Oluwafemi, O. S.; Thomas, S.; Kalarikkal, N. Chapter 2 - Dynamic Light Scattering (DLS). In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., Mishra, R. K. Eds.; Elsevier, 2017; pp 37-49.
- (256) Faraj, M.; Ibrahim, K.; Ali, M.; Eisa, M.; Hamad, O.; Azhari, F. Deposited indium tin oxide (ITO) thin films by DC magnetron sputtering on polyethylene terephthalate substrate (PET). *Romanian Journal of Physics* 2011, 730-741, 730-741.
- (257) Kim, H. K.; Jeong, J. A.; Choi, K. H.; Jeong, S. W.; Kang, J. W. Characteristics of Flexible ITO Electrodes Grown by Continuous Facing Target Roll-to-Roll Sputtering for Flexible Organic Solar Cells. *Electrochem. Solid State Lett.* 2009, 12 (5), H169-H172. DOI: 10.1149/1.3086260.
- (258) Liu, T.; Zhang, X.; Zhang, J.; Wang, W.; Feng, L.; Wu, L.; Li, W.; Zeng, G.; Li, B. Interface Study of ITO/ZnO and ITO/SnO₂ Complex Transparent Conductive Layers and Their Effect on CdTe Solar Cells. *International Journal of Photoenergy* 2013, 2013, 765938. DOI: 10.1155/2013/765938.
- (259) Azulay, A. R.; Turkulets, Y.; Gaudio, D. D.; Goldman, R. S.; Shalish, I. Why do nanowires grow with their c-axis vertically-aligned in the absence of epitaxy? *Scientific reports* 2020, 10 (1), 6554. DOI: 10.1038/s41598-020-63500-y.
- (260) Vassiliou, A. A.; Chrissafis, K.; Bikiaris, D. N. Thermal degradation kinetics of in situ prepared PET nanocomposites with acid-treated multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2010, 100 (3), 1063-1071. DOI: 10.1007/s10973-009-0426-4.
- (261) Das, P.; Tiwari, P. Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments. *Thermochimica Acta* 2019, 679, 178340. DOI: 10.1016/j.tca.2019.178340.
- (262) Lu, X. F.; Hay, J. N. Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 2001, 42 (23), 9423-9431. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00502-X.
- (263) Kong, Y.; Hay, J. N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer* 2002, 43 (14), 3873-3878. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00235-5.
- (264) Demirel, B.; Yaraş, A.; ElÇİÇEK, H. Crystallization Behavior of PET Materials. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2011, 13, 26-35.

- (265) Jabarin, S. A. Optical properties of thermally crystallized poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering & Science* 1982, 22 (13), 815-820. DOI: 10.1002/pen.760221305.
- (266) Mackintosh, A. R.; Liggat, J. J. Dynamic mechanical analysis of poly(trimethylene terephthalate)—A comparison with poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate). *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 92 (5), 2791-2796. DOI: 10.1002/app.20290.
- (267) Oultache, A. K.; Kong, X.; Pellerin, C.; Brisson, J.; Pézolet, M.; Prud'homme, R. E. Orientation and relaxation of orientation of amorphous poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 2001, 42 (21), 9051-9058. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00397-4.
- (268) Menard, K. Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction. 2008, 02. DOI: 10.1201/9781420049183.
- (269) Hoffman, J. D. Anelastic and dielectric effects in polymeric solids, N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, Wiley, New York, 1967. pp. 617. . *Journal of Applied Polymer Science* 1969, 13 (2), 397-397. DOI: 10.1002/app.1969.070130214.
- (270) Al-Sabagh, A. M.; Yehia, F. Z.; Eshaq, G.; Rabie, A. M.; ElMetwally, A. E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum* 2016, 25 (1), 53-64. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.03.001.
- (271) Gao, M.; Job, R.; De-Sheng, X.; Fahrner, W. Thickness Dependence of Resistivity and Optical Reflectance of ITO Films. *Chinese Physics Letters* 2008, 25, 1380. DOI: 10.1088/0256-307X/25/4/059.
- (272) Kozanecki, M.; Pastorczak, M.; Okrasa, L.; Ulanski, J.; Yoon, J. A.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K.; Koynov, K. Evolution of high-temperature molecular relaxations in poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate) upon network formation. *Colloid and polymer science* 2015, 293 (5), 1357-1367. DOI: 10.1007/s00396-015-3517-8
- (273) Angell, C. A. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1991, 131-133, 13-31. DOI: 10.1016/0022-3093(91)90266-9.
- (274) Mascia, L.; Kouparitsas, Y.; Nocita, D.; Bao, X. Antiplasticization of Polymer Materials: Structural Aspects and Effects on Mechanical and Diffusion-Controlled Properties. 2020, 12 (4), 769. DOI: 10.3390/polym12040769.
- (275) Choi, M. S.; Park, T.; Kim, W. J.; Hur, J. High-Performance Ultraviolet Photodetector Based on a Zinc Oxide Nanoparticle@Single-Walled Carbon Nanotube Heterojunction Hybrid Film. 2020, 10 (2). DOI: 10.3390/nano10020395
- (276) Wang, C.; Yin, L.; Zhang, L.; Xiang, D.; Gao, R. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors (Basel, Switzerland)* 2010, 10 (3), 2088-2106. DOI: 10.3390/s100302088
- (277) Zhao, M.; Zhu, H.; Zhang, J.; Li, M.; Cai, Z. Synthesis and gas sensor application of nanostructure Cr₂O₃ hollow spheres. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2017, 207, 012030. DOI: 10.1088/1757-899X/207/1/012030.
- (278) Ridha, N.; Alosfur, F.; Hj. Jumali, M.; Taher, K.; Madloul, R.; Al-dahan, N. *Ethanol sensor based on 1D and 2D ZnO nanostructures*; 2020. DOI: 10.1063/5.0027446.
- (279) Liu, J.; Wang, T.; Wang, B.; Sun, P.; Yang, Q.; Liang, X.; Song, H.; Lu, G. Highly sensitive and low detection limit of ethanol gas sensor based on hollow ZnO/SnO₂ spheres composite material. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2017, 245, 551-559. DOI: 10.1016/j.snb.2017.01.148.
- (280) Kim, H.; Jang, Y.; Lee, G. W.; Yang, S. Y.; Jung, J.; Oh, J. Tunable Chemical Grafting of Three-Dimensional Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/Poly (4-styrenesulfonate)-Multiwalled Carbon Nanotubes Composite with Faster Charge-Carrier Transport for Enhanced Gas Sensing Performance. 2020, 20 (9), 2470. DOI: 10.3390/s20092470.
- (281) Hussein, H. T.; Kareem, M. H.; Abdul Hussein, A. M. Synthesis and characterization of carbon nanotube doped with zinc oxide nanoparticles CNTs-ZnO/PS as ethanol gas sensor. *Optik* 2021, 248, 168107. DOI: 10.1016/j.ijleo.2021.168107.
- (282) Sebök, D.; Dékány, I. ZnO₂ nanohybrid thin film sensor for the detection of ethanol vapour at room temperature using reflectometric interference spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2015, 206, 435-442. DOI: 10.1016/j.snb.2014.09.087.

- (283) Yamazoe, N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1991, 5 (1), 7-19. DOI: 10.1016/0925-4005(91)80213-4.
- (284) Guo, J.; Zhang, J.; Zhu, M.; Ju, D.; Xu, H.; Cao, B. High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2014, 199, 339-345. DOI: 10.1016/j.snb.2014.04.010.
- (285) Chang, C.; Hon, M.; Leu, I.-C. Influence of Size and Density of Au Nanoparticles on ZnO Nanorod Arrays for Sensing Reducing Gases. *Journal of the Electrochemical Society* 2013, 160, B170-B176. DOI: 10.1149/2.076309jes.
- (286) Donato, N.; Latino, M.; Neri, G. Novel carbon nanotubes-based hybrid composites for sensing applications. 2011.
- (287) Zhang, S.; Kumar, P.; Nouas, A.; Laurie, F.; Tang, H.; Cicoira, F. Solvent-induced changes in PEDOT: PSS films for organic electrochemical transistors. *APL Materials* 2014, 3, 014911. DOI: 10.1063/1.4905154.
- (288) Sharma, B.; Khare, N.; Ahmad, S. A ZnO/PEDOT:PSS based inorganic/organic heterojunction. *Solid State Communications - SOLID STATE COMMUN* 2009, 149, 771-774. DOI: 10.1016/j.ssc.2009.02.035.
- (289) Talib, R.; Abdullah, M. J.; Al-Salman, H.; Mohammad, S.; Allam, N. ZnO nanorods/polyaniline heterojunctions for low-power flexible light sensors. *Materials Chemistry and Physics* 2016, 181. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.061.
- (290) Ghushe, J.; Giripunje, S.; Kondawar, S. Fabrication of Inorganic/Organic Hybrid Heterojunctions of Polyaniline Composite/Blend for the Study of Diode Characteristics. *J. Phys. Sci.* 2016, 28, 99-109. DOI: 10.21315/jps2017.28.8.
- (291) Sinha, M.; Neogi, S.; Mahapatra, R.; Krishnamurthy, S.; Ghosh, R. Material dependent and temperature driven adsorption switching (p- to n- type) using CNT/ZnO composite-based chemiresistive methanol gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2021, 336, 129729. DOI: 10.1016/j.snb.2021.129729.
- (292) Kareem, M.; Hussein, H.; Abdul Hussein, A. Study of the effect of CNTs, and (CNTs-ZnO) on the Porous Silicon as Sensor for Acetone Gas Detection. *Optik* 2022, 259, 168825. DOI: 10.1016/j.ijleo.2022.168825.
- (293) Dhawale, D.; Salunkhe, R.; Patil, U.; Gurav, K.; More, A.; Lokhande, C. Room Temperature Liquefied Petroleum Gas (LPG) Sensor Based on p-Polyaniline/n-TiO₂ Heterojunction. *Sensors and Actuators B Chemical* 2008, 134, 988-992. DOI: 10.1016/j.snb.2008.07.003.
- (294) Ladhe, R. D.; Gurav, K. V.; Pawar, S. M.; Kim, J.-H.; Sankapal, B. p-PEDOT:PSS as a heterojunction partner with n-ZnO for detection of LPG at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* 2012, 515, 80-85. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.11.076.
- (295) Lu, G.; Ocola, L.; Chen, J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. *Nanotechnology* 2009, 20, 445502. DOI: 10.1088/0957-4484/20/44/445502.
- (296) Jarin, S. A review on recent advances of CNTs as gas sensors. *Sensor Review* 2017, 37, 00. DOI: 10.1108/SR-10-2016-0230.
- (297) Shooshtari, M.; Pahlavan, S.; Rahbarpour, S.; Ghafoorifard, H. Investigating Organic Vapor Sensing Properties of Composite Carbon Nanotube-Zinc Oxide Nanowire. *Chemosensors* 2022, 10, 205. DOI: 10.3390/chemosensors10060205.
- (298) Septiani, N.; Yulianto, B.; Tapran, N.; Dipojono, H. Multiwalled carbon nanotubes-zinc oxide nanocomposites as low temperature toluene gas sensor. *Applied Physics A* 2017, 123. DOI: 10.1007/s00339-017-0803-y.

A dolgozathoz kapcsolódó saját közlemények

1. Effect of planetary ball milling process parameters on the nitrogen adsorption properties of multiwall carbon nanotubes

Ibolya Zita Papp · Gábor Kozma · Róbert Puskás · Tímea Simon · Zoltán Kónya · Ákos Kukovecz

Adsorption, 2013, 19 (2-4)

DOI: 10.1007/s10450-013-9493-8

IF 2013/2014: 1.8

Független hivatkozás:8

2. Investigation into the effect of ZnO nanorod coating on the thermal-mechanical and dielectric properties of ITO coated PET

Ibolya Zita Papp, Angel Alegría, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz

Materials Research Bulletin, 2021, 149(11):111701

DOI: 10.1016/j.materresbull.2021.111701

IF 2021/2022: 5.12

Független hivatkozás:3

3. Fabrication and characterization of a bifunctional zinc oxide/multiwalled carbon nanotube/ poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate composite thin film

Ibolya Zita Papp, Adél Szerlauth, Tímea Szűcs, Péter Bélteky, Juan Fernando Gomez Perez, Zoltán Kónya, Ákos Kukovecz

Thin Solid Films, 2023, 778:139908

DOI: 10.1016/j.tsf.2023.139908

IF 2021/2022: 2.358

Független hivatkozás:-

9. Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőimnek, Dr. Kukovecz Ákosnak és Dr. Kónya Zoltánnak, hogy munkám során segítségemre voltak, lehetővé tették, hogy a disszertációmhoz szükséges méréseket és tanulmányokat az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken végezhessem el. Köszönöm, hogy publikációs lehetőséget nyújtottak és akkor is közreműködtek a dolgozat elkészítésében, amikor már nem dolgoztam az AKKT-n.

Köszönöm a Tanszék összes akkori dolgozójának a segítségét a kutatómunka során, és hétköznapi életben, barátként is.

Külön köszönet a közreműködő kutatóknak, egykori „labor-szobatársaknak” (Szabó Marcy, Rónavári Andi, Haspel Henrik, Kozma-Simon Tímea), szakdolgozóknak, a jelenlegi munkahelyemen az új munkatársaimnak és főleg barátaimnak, akikkel közösen dolgoztunk a doktori fokozat megszerzésén (Kovács-Bartus Éva, Tököli Attila, Imre Norbert, Kaushik Nath Bhaumik, Petrovicz Vencel). Hálás vagyok, hogy a nehezebb napokat is jobbá tették, csakúgy, mint Ibos Anna, Hrivnák Anita, Imre Gergely, Király Kornél és az itt fel nem sorolt barátaim.

Köszönöm Berkesi Dánielnek és Béteky Péternek a TEM-felvételek készítésére fordított idejüket, barátságukat. Szeretném még megköszönni Kozma Gábornak, hogy a kutatócsoportba való kerülésemkor nagyon sokat segített elindulni a kísérletekkel.

Köszönöm jelenlegi munkahelyem eddigi csoportvezetőjének, Dr. Fülöp Líviának, illetve tanszékvezetőjének, hogy támogattak a dolgozat megírásában.

Köszönöm a Campus Hungary ösztöndíjnak a lehetőséget, hogy pár hónapot külföldi laborban dolgozhattam, és Angel Alegría kutatócsoport-vezetőnek, hogy az ottani munkám során mindig segítségemre volt.

Hálával tartozom a biztatásért és az erőn felüli támogatástért Szüleimnek és Testvéremnek, Nélkülük természetesen nem születhetett volna meg a disszertáció. Köszönöm Páromnak, hogy mellettem állt a dolgozat megírása alatt, megértően fordult hozzám ezalatt.