

Válasz Dr. Gali Ádám bírálói véleményére

Köszönöm Bírálómnak, Dr. Gali Ádámnak a disszertációm gondos elolvasását és bírálatát. Megállapításaival lényegében egyetértek. A felsorolt formai hibákkal kapcsolatban B.Nagy János nevénél pontosítanék, tudomásom szerint ugyanis ő szöveg nélkül, „B.Nagy” formában írja a nevét.

A tartalmi megjegyzések közül is néhányra reagálnék, a többivel egyetértek.

Köszönöm a kiegészítést a pórusos szilícium fluoreszcenciájával kapcsolatban, valóban érdemes lett volna említeni, hogy a fluoreszcenciáért valószínűleg felületi csoportok a felelősek és nem a korábban feltételezett kvantumbezártság jelenség.

A pórusos szilícium hordozóra atomi rétegleválasztással kialakított ónoxid réteggel kapcsolatban egyrészt tudjuk, hogy a vizsgálat előzményeként¹ sík felületű üveg és (100) Si hordozón ugyanilyen reaktánsok felhasználásával ugyanabban a reaktorban eltérő ciklusidőkkel, de egyébként ugyanolyan kísérleti körülmények között növesztett polikristályos rétegeket röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján tetragonális, rutil típusú SnO₂ fázis alkotja. Kiegészítő RBS és SIMS vizsgálatok ezt az összetételt alátámasztották. Pórusos szilícium (PS) hordozó esetén XRD vizsgálatot nem végeztünk, nem lett volna értelme a PS réteghez képes nagyon kis anyagmennyiség miatt. SIMS és RBS vizsgálatokat végeztünk, de ezekből nem tudunk semmit mondani az óntartalmú fázis összetételére. A leghosszabb ciklusidejű minta esetén készült határolt területű elektrondiffrakciós felvétel a mintáról, ezen elég gyengén, de látható két polikristályos gyűrű, ezek közül az egyikkel készült a disszertációm 15. ábráján látható sötét látóterű TEM kép. A gyenge minőség miatt ez a diffrakciós felvétel nem került publikálásra, de a két említett diffrakciós gyűrű megfeleltethető a tetragonális SnO₂ két erős vonalának. A disszertációmban leírt munka folytatásaként nagyfelbontású TEM vizsgálat is történt a második leghosszabb ciklusidejű mintán, itt az SnCl₄ impulzusidő 2 s, a H₂O impulzusidő 6 s és a N₂ impulzusidő mindkét esetben 30 s volt². Ebben a mintában a kisebb felbontású TEM-mel nem láttunk óntartalmú nanokristályokat, de a nagyfelbontású vizsgálat igazolta az SnO₂ fázis jelenlétét.

¹ Virola H, Niistö L: Thin Solid Films 249. 144-149 (1994)

² Utriainen M, Lehto S, Niistö L, Dücső Cs, Khanh NQ, Horváth ZE, Bársony I, Pécz B: Porous silicon host matrix for deposition by atomic layer epitaxy, Thin Solid Films 297. 39-42 (1997), a disszertációban: [T4]

A 6.1-6.2 tézispontokkal kapcsolatos kérdésre válaszolva a hibasűrűség és a szenzorok érzékenysége közötti összefüggés gondolata már korábban is felmerült, hiszen logikus elképzelés. Számos elméleti munka foglalkozott egyrészt CNT-k különböző hibahelyei és atomok, molekulák közti kölcsönhatással, igazolva, hogy a hibahelyek többnyire adszorpciós helyként szolgálhatnak. Emellett sokan foglalkoztak az adszorbeált atomok, molekulák adalékoló, illetve általánosabban, a transzport-tulajdonságokat módosító hatásával. A korai jelentősebb ilyen jellegű cikkeket összefoglalójukban idézik Charlier és szerzőtársai³. Kísérleti munkák is foglalkoztak egyes speciális esetekkel, így például Valentini és társai NO₂ érzékelését vizsgálták kétféle, PECVD módszerrel eltérő hőmérsékleteken növesztett és ezért eltérő hibaszerkezetű MWCNT réteg szenzor esetén⁴. Azt tapasztalták, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten növesztett, több szerkezeti hibát, görbületet tartalmazó minta érzékenysége nagyobb az NO₂-re, mint a szabályosabb szerkezetű, magasabb hőmérsékleten növesztett mintáé. Cikkünk megjelenése után is született néhány kísérleti vizsgálat, amelyek kapcsolatba hozhatók a kísérleteinkkel, bár más CNT-eket alkalmaznak és eltérő anyagok érzékelését vizsgálták. Gohier és társai aerosollal segített CVD módszerrel növesztett MWCNT mintákon vizsgálták klórgáz érzékelését⁵. Az egyik szenzor módosítatlan, a másik Ar-ban 2000° C-on hőkezelt, a harmadik nitrogénnel adalékolta, a negyedik polietilén-iminnel (PEI) részben borított CNT-kből készült. A módosítatlan és a hőkezelt CNT-k esetén ellenálláscsökkenést, a nitrogénnel adalékolta és a PEI-vel borított esetben viszont -növekedést tapasztaltak. Érdekes, hogy a hőkezelt CNT-s szenzor érzékenysége jobb volt, mint a kezeletlené, éppen fordítva, mint a mi esetünkben. Ezt a jelenséget a szerzők a hőkezelt minta szabályosabb kristályszerkezetével és az ebből eredő jelentősebb elektron-delokalizáció miatti hatékonyabb töltéstranszferrel magyarázták. Mindazonáltal nem zárható ki, hogy ha a hőkezelés során az Ar gáz tartalmazott némi oxigén-szennyeződést, illetve a mintában volt másmilyen szennyeződés, ez a magas hőmérsékleten a CNT-k felületével reakcióba lépve ott hibákat hozhatott létre, miközben a CNT-k térfogati grafitos szerkezete valóban javult. Ez utóbbit egyébként TGA és TEM vizsgálattal megerősítették, de felületi hibák jelenlétét nem vizsgálták. Baldo és szerzőtársai folyékony nitrogénben létrehozott ívkisüléses módszerrel növesztett, majd hidrogén-peroxiddal oxidált (30%-os oldat, 2 órán keresztül ultrahangos fürdőben) MWCNT, valamint

³ Charlier JC, Blase X, Roche S: Rev. Mod. Phys. 79. 677–732 (2007)

⁴ Valentini L, Mercuri F, Armentano I, Cantalini C, Picozzi S, Lozzi L, Santucci S, Sgamellotti A, Kenny JM: Chem. Phys. Lett. 387. 356-361 (2004)

⁵ Gohier A, Chancolon J, Chenevier P, Porterat D, Mayne-L’Hermite M, Reynaud C: Nanotechnology 22 105501 (2011)

CCVD módszerrel növesztett MWCNT mintákból FET-eket hoztak létre és ezek ellenállásváltozását vizsgálták ammónia és NO₂ hatására⁶. Ammóniára az íves, míg NO₂-re a CCVD minta mutatott nagyobb érzékenységet, ezt azzal magyarázták, hogy az ammónia jobban kötődik az ívkisülésben előállított minta oxidáció által létrehozott -COOH csoportjaihoz, míg az NO₂ a CCVD minta szerkezeti hibáin, pl. vakanciákon adszorbeálódik nagyobb valószínűséggel. Az ívkisülésben előállított MWCNT-k egy részét Si⁺ ionokkal besugározták. A besugárzott és a besugárzatlan szenzorokat összehasonlítva egyértelműen az érzékenység csökkenését tapasztalták a besugárzás hatására. A szerzők a jelenséget azzal magyarázzák, hogy az ionimplantáció eltávolítja vagy megváltoztatja az ammónia érzékelésért felelős karboxil-csoportokat.

A CNT-CNT kontaktusok szerepével kapcsolatban némileg eltérő rendszeren, de az enyémmhez hasonló következtetésre jutottak Boyd és szerzőtársai: NO₂ gáz érzékelését vizsgálták közvetlenül az elektródákra CVD-vel növesztett CNT-kból létrehozott FET-ek segítségével⁷. A CNT-k egy része az egyik elektródáról növe a szabad végével hozzáért a másik elektródához, egy másik része a másik elektródára nőtt CNT-hez ért hozzá. A szerzők különböző sűrűségű CNT hálózatokat hoztak létre és SEM segítségével megszámolták, hogy hány CNT köti össze a két elektródát közvetlenül, illetve hány összeköttetés van CNT-CNT kereszteződésen keresztül. Voltak minták egyetlen összekötő CNT-vel, alacsony kereszteződés-aránnyal és magas kereszteződés-aránnyal. A fém-CNT kontaktusok hatását kiküszöbölendő, vizsgálták ugyanazokat a mintákat lakkal borított kontaktusokkal is. Tapasztalataik szerint a sok CNT-CNT kereszteződést tartalmazó minták esetén alig volt különbség a takaratlan és a takart kontaktusú minták érzékenysége között, a kevés kereszteződést tartalmazó mintáknál viszont az érzékenység jelentősen lecsökkent, mikor a kontaktusokat lefedték, az egyetlen CNT-ből álló FET pedig lefedett kontaktusokkal nem mutatott érzékenységet. Egyértelműen látszott, hogy a fém-CNT kontaktusok is jelentősen hozzájárulnak a szenzorok érzékenységéhez (amikor nem takarták le őket), de megjegyzendő, hogy esetükben a CNT-k szabad vége csak lazán, felülről ért hozzá a megfelelő elektródához, a mi esetünkben viszont felülről párologtatott fémzés biztosította a kontaktust. A szerzők az érzékelési mechanizmus mélyebb értelmezésére ezeken a megállapításokon túlmenően nem vállalkoztak, konklúzióként ezt fogalmazták meg:

⁶ Baldo S et al: J. Sens. Sens. Syst., 4, 25–30, 2015

⁷ Boyd A, Dube I, Fedorov G, Paranjape M, Barbara P: Carbon 69. 417-423 (2014)

„Effects of gas adsorption in regions of the nanotube away from the junctions could not be detected, as demonstrated in single nanotube devices, therefore, for our CVD-grown nanotubes, defects other than the CNT–CNT junctions do not contribute to the response mechanism. These results suggest that gas adsorption occurs preferentially at the CNT–CNT and CNT-electrode junctions. Further theoretical and experimental studies are needed to elucidate the binding energy of gas molecules at the junctions, as well as the conductance change of carbon nanotube junctions exposed to gases.”

Budapest, 2017. február 28.

Horváth Zsolt Endre