



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών

Τομέας Φυσικής

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“ Χημικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων ”

Μαδιανός Λεωνίδας
Υπεύθυνος Καθηγητής: Τσουκαλάς Δημήτριος

ΑΘΗΝΑ 2013

Copyright © 2013

Μαδιανός Λεωνίδας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος, All rights reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία, όπως και οι περισσότερες από τις πειραματικές εργασίες στον κλάδο της εφαρμοσμένης έρευνας είναι προϊόν ομαδικής δουλειάς και συνεργασίας, για το λόγο αυτό θα ήθελα να ξεκινήσω ευχαριστώντας τον επιβλέποντα καθηγητή μου Τσουκαλά Δημήτρη κυρίως για την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της συμμετοχής μου στην ερευνητική του ομάδα.

Τον υποψήφιο Διδάκτορα Σκοτάδη Βαγγέλη για την υπομονή του και τις ώρες που διέθεσε με σκοπό να με εκπαιδεύσει στο χειρισμό των μηχανημάτων που βρίσκονται στον καθαρό χώρο του τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ, να απαντήσει σε κάθε φύσεως ερώτημα που του έθετα αλλά και στο να ανυψώνει το ηθικό μου όταν το έκρινε απαραίτητο.

Τον ερευνητή του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος Χατζανδρούλη Σταύρο για την απρόσκοπτη χρήση των πειραματικών διατάξεων μέτρησης αισθητήρων του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων.

Τον διδακτορικό ερευνητή Οικονόμου Πέτρο για την πολύτιμη βοήθειά του στο χειρισμό του προγράμματος Labview και κυρίως για τις πληροφορίες που μου παρείχε για διάφορα ζητήματα που προέκυπταν κυρίως από τον τομέα της χημείας.

Όλη την υπόλοιπη ερευνητική ομάδα που φρόντισαν για την γρήγορη και ομαλή προσαρμογή μου αλλά και για την καθημερινή μας συνεργασία : Παναγιώτης Μπούσουλας, Μαριάνθη Παναγοπούλου, Σπύρος Σταθόπουλος, Δημήτρης Τσιαλούκης.

Τέλος θα ήθελα να σταθώ στη στήριξη που μου προσέφερε η οικογένειά μου, και ιδιαίτερα οι γονείς μου, για την πραγματοποίηση αυτής της προσπάθειας. Αναμφίβολα, όλη η προσπάθεια αφιερώνεται σ' αυτούς.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την κατασκευή και την διερεύνηση της ικανότητας ανίχνευσης αισθητήρων με μεταλλικά νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής υπό κενό. Κύριο ενδιαφέρον της εργασίας αποτελεί η επιλεκτικότητα που παρουσιάζουν οι διατάξεις σε διάφορες αέριες χημικές ουσίες. Η επιλεκτικότητα του κάθε αισθητήρα εξαρτάται από το πολυμερές που έχει εναποτεθεί ως ανιχνευτικό μέσω με τη βοήθεια του εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης.

Η εργασία αποτελείται κυρίως από τρία τμήματα, το εισαγωγικό, το κατασκευαστικό και το πειραματικό. Στο πρώτο μέρος (κεφάλαιο πρώτο) γίνεται μια προσπάθεια ταξινόμησης και ανάλυσης όλων των κατηγοριών των αισθητήρων, εστιάζοντας περισσότερο στους χημικούς αισθητήρες, αφού αυτοί αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Επίσης παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων και των πολυμερών, δύο κατηγορίες υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στις διατάξεις και αποτελούν την βάση της αρχής λειτουργίας τους.

Στο κατασκευαστικό τμήμα (κεφάλαιο δεύτερο) γίνεται αναφορά των στόχων της εργασίας, βάση των οποίων σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν οι αισθητήρες. Εν συνεχεία ακολουθεί εκτενής ανάλυση βήμα προς βήμα της κατασκευής των διατάξεων, των διεργασιών που πραγματοποιήθηκαν και τα κριτήρια επιλογής των υλικών. Στο τελευταίο κομμάτι του δεύτερου κεφαλαίου δίνεται έμφαση στην περιγραφή των μηχανισμών αγωγιμότητας που διέπουν τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου μεταξύ νανοσωματιδίων και στην αρχή λειτουργίας των αισθητήρων.

Στο τρίτο και τελευταίο μέρος της εργασίας, το πειραματικό (τρίτο κεφάλαιο), γίνεται λόγος για όλες τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και όλες τις πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν. Τέλος παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις όπως επίσης και η μέθοδος επεξεργασίας τους που ακολούθησε. Η εργασία ολοκληρώνεται με μία σύνοψη των συμπερασμάτων αλλά και προτάσεις για μελλοντικές εργασίες.

Λέξεις κλειδιά : μεταλλικά νανοσωματίδια, πολυμερή PHEMA, PIBMA, PBMA, ιοντοβολή, χημικός αισθητήρας, αισθητήρας αερίων, νανοκατασκευή, νανο-υλικό, νανοτεχνολογία.

Abstract

This diploma thesis deals with the fabrication and investigation of detection capability of sensors with metallic nanoparticles that were prepared by means of a vacuum sputtering system. The main interest of this thesis is the selectivity of devices in various gaseous analytes. The selectivity of each sensor depends on the polymer that has been deposited as a detection film using the inkjet printing technique.

The thesis is organized in three parts, the introduction, fabrication and experiments. In the first part (chapter one) a classification and analysis of all categories of sensors is presented, focusing mainly on chemical sensors, as they are the subject of this work. Also the main characteristics of nanoparticles and polymers are presented, since they are two categories of materials that will be used in the sensors and constitute the basis of the principle of operation.

In the second chapter (fabrication) we are referring to the goals of this work, which form the basis for the design and construction the sensors. Afterwards follows an extensive step-by-step analysis of the construction of the devices and processes that took place as well as the selection of materials. The last piece of the second chapter focuses on the description of conductivity mechanisms governing the charge transfer phenomena between nanoparticles and the principle of operation of the sensors.

The third and final part of the thesis refers to the experimental devices that were used and the experimental procedures that were followed. Finally the results of the measurements as well as their processing method is presented and commented upon. The thesis is concluded with a summary of the results and proposals for future work.

Keywords: metal nanoparticles, polymers, PIBMA, PBMA, PHEMA, sputtering, chemical sensor, gas sensor, Nano-sized structure, nano-materials, nano-technology.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	3
Περιεχόμενα.....	5

Κεφάλαιο 1: Βασικές έννοιες περί αισθητήρων νανοσωματιδίων και πολυμερών

1.1 Εισαγωγικά περί αισθητήρων.....	8
1.2 Χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα.....	9
1.2.1 Στατικά χαρακτηριστικά.....	9
1.2.2 Δυναμικά χαρακτηριστικά.....	11
1.2.3 Χαρακτηριστικά ιδανικού αισθητήρα.....	11
1.3 Ταξινόμηση αισθητήρων.....	13
1.3.1 Χημικοί αισθητήρες.....	15
1.3.2 Ταξινόμηση χημικών αισθητήρων.....	16
1.3.3 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες.....	18
1.4 Εισαγωγικά περί νανοσωματιδίων.....	20
1.4.1 Ιδιότητες νανοσωματιδίων.....	21
1.4.2 Ταξινόμηση των νανοσωματιδίων.....	22
1.4.3 Χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων.....	23
1.5 Εναπόθεση λεπτών υμενίων – Παρασκευή νανοσωματιδίων.....	24
1.5.1 Ιοντοβολή (sputtering) και παρασκευή νανοσωματιδίων.....	24
1.5.2 DC sputtering	25
1.6 Εισαγωγικά περί πολυμερών.....	27
1.7 Χρήση των πολυμερών σε χημικούς αισθητήρες.....	27
<u>Βιβλιογραφία.....</u>	29

Κεφάλαιο 2: Χημικοί αισθητήρες για την ανίχνευση αερίων

2.1 Στόχοι παρούσας εργασίας	32
2.2 Σχεδιασμός χημικού αισθητήρα αερίων	33
2.3 Επιλογή ανιχνευτικού μέσου – Ηλεκτρονική μύτη.....	34
2.3.1 Τα πολυμερή και ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων.....	38
2.4 Κατασκευή του χημικού αισθητήρα αερίων.....	39
2.4.1 Εξάχνωση μετάλλου κατασκευή ηλεκτροδίων μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (e-gun evaporation) - κατασκευή ηλεκτροδίων.....	40
2.4.2 Εναπόθεση πολυμερών με την τεχνική ψεκασμού μελάνης (Ink – jet).....	42

2.5	Μηχανισμοί αγωγιμότητας.....	44
2.5.1	φαινόμενο σήραγγας (tunneling).....	45
2.5.2	φαινόμενα φόρτισης.....	46
2.6	Αρχή λειτουργίας των αισθητήρων.....	47
	<u>Βιβλιογραφία.....</u>	49

Πειραματικό μέρος

Κεφάλαιο 3: Παρουσίαση των πειραματικών διαδικασιών και των αποτελεσμάτων

3.1	Εισαγωγή.....	51
3.2	Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες.....	53
3.2.1	Προφιλόμετρο – Πειραματική διαδικασία διερεύνησης του πάχους του πολυμερούς	53
3.2.2	Ηλεκτρικές μετρήσεις.....	58
3.2.3	Πειραματική διάταξη μετρήσεων απόκρισης των αισθητήρων.....	62
3.3	Παρουσίαση των αποτελεσμάτων.....	64
3.4	Σύνοψη και συμπεράσματα.....	72
3.5	Μελλοντικές προτάσεις για εργασίες.....	73

	<u>Βιβλιογραφία.....</u>	75
--	---------------------------------	-----------

Κεφάλαιο 1

Βασικές έννοιες περί αισθητήρων νανοσωματιδίων και πολυμερών

“Σε αυτό το πρώτο κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τις βασικές έννοιες των αισθητήρων δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στους χημικούς αισθητήρες. Επιπλέον θα γίνει αναφορά για τις ιδιότητες, την Παρασκευή και την εναπόθεση νανοσωματιδίων και πολυμερών, δύο κατηγορίες υλικών που έλαβαν χώρα στην κατασκευή των αισθητήρων για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.”

1.1 Εισαγωγικά περί αισθητήρων

Οι περισσότεροι ζωντανοί οργανισμοί είναι εξοπλισμένοι απ την φύση τους με αισθητήρια όργανα που τους βοήθησαν να επιβιώσουν και να εξελιχθούν απ την αρχή της ύπαρξης τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα για τον άνθρωπο είναι τα μάτια του και τα αυτιά του που τον βοήθησαν να προσανατολίζεται να εντοπίζει την τροφή του και τον διευκόλυναν στην επικοινωνία του. Καθώς εξελισσόταν ο άνθρωπος μέσα απ τους αιώνες οι ανάγκες για μετρητικά όργανα όλο και αυξάνονταν αφού έπρεπε πλέον να αντιμετωπίσει πρακτικά προβλήματα όπως για παράδειγμα την μέτρηση του μήκους, του βάρους, του όγκου κ.α. Γι αυτό τον λόγο κάνουν για πρώτη φορά την εμφάνισή τους μηχανικοί αισθητήρες. Η μελέτη του ηλεκτρισμού οδήγησε στους πρώτους αισθητήρες με έξοδο αναλογικό σήμα ενώ η ανάπτυξη των ημιαγωγών και της μικροηλεκτρονικής είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία ψηφιακών οργάνων και αισθητήρων ημιαγωγών.

Ως αισθητήρα ορίζουμε την διάταξη που έχει την δυνατότητα να ανιχνεύει ένα σήμα και να το μετατρέπει σε ένα μετρούμενο μέγεθος. Κάθε αισθητήρας αποτελείται από δύο κύρια μέρη, τον μετατροπέα ο οποίος μετατρέπει το σήμα που λαμβάνει σε ένα ηλεκτρικά μετρίσιμο σήμα, και το κύκλωμα οδήγησης που μετατρέπει το σήμα του μετατροπέα σε σταθερής μορφής ηλεκτρικό σήμα το ενισχύει και το τροποποιεί ανάλογα με τις εφαρμογές του αισθητήρα [1].

1.2 Χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα

Σημαντικό ρόλο στην επιλογή του κατάλληλου αισθητήρα έχουν τα χαρακτηριστικά του γνωρίσματα, το περιβάλλον και η εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθορίζονται από το μετρούμενο μέγεθος και το σήμα εξόδου του αισθητήρα. Διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες τα στατικά και τα δυναμικά χαρακτηριστικά. Κάθε εφαρμογή απαιτεί την επιλογή του αισθητήρα με την καλύτερη ανταπόκριση στα επιθυμητά χαρακτηριστικά.

1.2.1 Στατικά χαρακτηριστικά

Τα στατικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων ισχύουν όταν το σύστημα του μετρούμενου μεγέθους και του αισθητήρα βρίσκεται σε ισορροπία, δηλαδή ο αισθητήρας δεν αντιλαμβάνεται κάποια μεταβολή του φυσικού μεγέθους. Τα χαρακτηριστικά αυτά παρουσιάζονται παρακάτω:

- Η **ακρίβεια** (accuracy) η οποία είναι η απόκλιση της πραγματικής τιμής της μετρούμενης ποσότητας από την τιμή που δίνει ο αισθητήρας. Ουσιαστικά αντιπροσωπεύει την ανακρίβεια της μέτρησης. Η ακρίβεια μπορεί να εκφραστεί ως απόλυτη τιμή του σφάλματος μέτρησης είτε ως ποσοστό της κλίμακας εισόδου είτε ως ποσοστό της κλίμακας εξόδου.
- Η **ευαισθησία** (sensitivity) δείχνει την ανταπόκριση του αισθητήρα σε μια δεδομένη μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους. Ομοίως, η ευαισθησία διασταύρωσης (cross-sensitivity) αναφέρεται στη συνεισφορά άλλων, μη επιθυμητών παραμέτρων που επηρεάζουν την απόκριση του αισθητήρα.
- Η **αξιοπιστία** (reliability) ενός αισθητήρα είναι η ικανότητά του να πληροί τις τεχνικές προδιαγραφές όταν χρησιμοποιείται σε εφαρμογές κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Εκφράζει δηλαδή την σταθερότητα και την εγκυρότητα των σημάτων εξόδου του αισθητήρα. Αναφέρεται και ως χρόνος λειτουργίας της συσκευής.
- Η **επαναληψιμότητα** του αισθητήρα μας καθορίζει την ικανότητα του να δίνει την ίδια τιμή για κάθε μέτρηση όταν το μετρούμενο μέγεθος δεν μεταβάλλεται.
- Το **εύρος** ενός αισθητήρα μας δείχνει την ελάχιστη και την μέγιστη τιμή που μπορεί να μετρήσει.

- Το **στατικό σφάλμα** (static error) το οποίο έχει σταθερή τιμή και υπεισέρχεται στη μέτρηση σε όλο το εύρος των τιμών εισόδου. Γνωρίζοντας την τιμή του μπορεί να αντισταθμιστεί και να μην επιρρεάσει την ακρίβεια του συστήματος.
- Η **υστέρηση** (hysteresis) εκφράζει την απόκλιση της τιμής εξόδου για συγκεκριμένη τιμή του σήματος εισόδου, όταν η κατεύθυνση της μεταβολής στην είσοδο αντιστραφεί. Το σφάλμα που παράγεται με αυτόν τον τρόπο επιρρεάζει την ακρίβεια της συσκευής. Παράγοντες που προκαλούν φαινόμενο υστέρησης είναι συνήθως η τριβή, η μηχανική τάση και οι αλλαγές στη δομή των χρησιμοποιούμενων υλικών.
- Η **νεκρή ζώνη** είναι το μέγιστο εύρος τιμών εισόδου για τις οποίες η τιμή εξόδου δεν μεταβάλλεται.
- Το **κατώφλι** που είναι η ελάχιστη τιμή του σήματος εισόδου για την οποία το σήμα εξόδου του αισθητήρα είναι μη μηδενικό.
- Ως **διακριτική ικανότητα** ορίζεται η απαιτούμενη ελάχιστη μεταβολή του σήματος εισόδου, ούτως ώστε να μεταβληθεί το σήμα εξόδου του αισθητήρα.

Οι επόμενες κατηγορίες αφορούν κυρίως τους χημικούς αισθητήρες στους οποίους θα γίνει εκτενή αναφορά παρακάτω.

- Η **αντιστρεψιμότητα** (reversibility) στην εξάρτηση της απόκρισης του αισθητήρα από προηγούμενη έκθεσή του σε αναλύτες.
- Η **επιλεκτικότητα** (selectivity) ορίζεται ως η ικανότητα ενός αισθητήρα να ανταποκρίνεται κυρίως σε μια μόνο ένωση υπό την παρουσία και άλλων ενώσεων.
- Το **όριο ανίχνευσης** (Limit of Detection, LOD) που σχετίζεται με τη χαμηλότερη συγκέντρωση ενός αναλύτη που μπορεί να ανιχνευτεί. Οι τιμές συγκέντρωσης πάνω από το όριο ανίχνευσης ενός αναλύτη δείχνουν την παρουσία του στο χώρο, ενώ για τιμές χαμηλότερες, η ουσία δεν είναι ανιχνεύσιμη.
- Ο **χρόνος απόκρισης/ ανάκαμψης** (response/recovery time) αναφέρεται συνήθως στο χρόνο που χρειάζεται ο αισθητήρας για να αποκτήσει το 70% της σταθερής τιμής του κατά την εμφάνιση/απομάκρυνση μιας ουσίας [2].

1.2.2 Δυναμικά χαρακτηριστικά

Εκτός από τα στατικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα που έχουν νόημα μόνο όταν ο αισθητήρας δεν αντιλαμβάνεται κάποια μεταβολή του μετρούμενου μεγέθους, δηλαδή όταν το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, υπάρχουν και τα δυναμικά χαρακτηριστικά που αποκτούν ισχύ όταν το σήμα εισόδου είναι μεταβλητό. Σε αυτή την περίπτωση η απόκριση του αισθητήρα δεν μπορεί να είναι ακριβής διότι πρακτικά υπάρχει μια χρονική καθυστέρηση η οποία οφείλεται στην παρουσία των πυκνωτών και των επαγωγικών ή θερμικών στοιχείων που λειτουργούν ως συσσωρευτές ενέργειας. Σε αυτή την περίπτωση λαμβάνουμε υπόψη τα δυναμικά χαρακτηριστικά τα οποία προσδιορίζονται από την εξέταση της απόκρισης του αισθητήρα ανάλογα την μορφή του σήματος εισόδου. Παρακάτω παρατίθενται διάφορες μορφές που μπορεί να έχει το σήμα εισόδου. Οι κυματομορφές με την σειρά που εμφανίζονται είναι : ώθησης, βήματος, γραμμική, και λευκού θορύβου [3].



Εικόνα 1.1: Κυματομορφές του σήματος εισόδου

1.2.3 Χαρακτηριστικά ιδανικού αισθητήρα

Σύμφωνα λοιπόν με όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως η βέλτιστη λειτουργία ενός αισθητήρα επιτυγχάνεται όταν τα χαρακτηριστικά του λαμβάνουν ιδανικές τιμές, οι οποίες παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 1.

Χαρακτηριστικά	Ιδανική τιμή
Απόκριση	Γραμμική και χωρίς θόρυβο
Χρόνος απόκρισης	Μηδέν
Εύρος συχνοτήτων	Άπειρο
Αρχική τιμή εξόδου	Μηδέν
Χρόνος ως το 90% της μέγιστης τιμής	Μηδέν
Ένδειξη πλήρους κλίμακας	Βαθμονομημένη μέγιστη έξοδος
Περιοχή λειτουργίας	Άπειρη
Ευαισθησία	Υψηλή και σταθερή
Διακριτική ικανότητα	Άπειρη

Πίνακας 1.1: Ιδανικές τιμές χαρακτηριστικών ενός αισθητήρα

Επί του πρακτέος όμως δεν μπορεί να κατασκευαστεί ένας ιδανικός αισθητήρας αφού υπάρχουν παράμετροι όπως για παράδειγμα κατασκευαστικές ατέλειες, το περιβάλλον λειτουργίας, διάφορα τμήματα του κυκλώματος κ.α. που το καθιστούν αδύνατο. Αυτό λοιπόν που επιδιώκεται είναι η όσο το δυνατόν καλύτερη προσέγγιση των ιδανικών τιμών βελτιώνοντας ορισμένα χαρακτηριστικά που είναι υπεύθυνα για την αλλοίωση του σήματος εξόδου. Μερικά από αυτά αναφέρονται παρακάτω.

- έλλειψη γραμμικότητας
- μεγάλη απόκριση
- μικρή περιοχή λειτουργίας, επομένως περιορισμένο εύρος μετρήσεων και χαμηλή ευαισθησία
- θόρυβος, μεταφέρει λανθασμένη πληροφορία και περιλαμβάνεται στο σήμα εξόδου
- ολίσθηση της ευαισθησίας, φαινόμενο που προκαλεί μεταβολές στην έξοδο με την πάροδο του χρόνου
- υστέρηση, η οποία λόγω της απόκλισης τιμών που προκαλείται παράγει συστηματικό σφάλμα στην καμπύλη εισόδου – εξόδου
- παρεμβολή, η οποία αναφέρεται σε ευαισθησία της εξόδου σε εξωτερικές συνθήκες, όπως είναι η ακτινοβολία ή η θερμοκρασία
- γήρανση, που μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολή της εξόδου σε σχέση με το χρόνο

Η απότομη αύξηση της νανοτεχνολογίας την τελευταία δεκαετία όπως επίσης και οι εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα νανουλικά έχουν ως αποτέλεσμα τη βελτίωση των τιμών των χαρακτηριστικών που αναφέραμε προηγουμένως όπως επίσης και το μεγάλο εύρος εφαρμογών τους. Η νανοτεχνολογία έχει καταστεί κορυφαία προτεραιότητα στον τομέα της έρευνας στις περισσότερες αναπτυσσόμενες χώρες του κόσμου και βρίσκει εφαρμογές όχι μόνο στους καθιερωμένους και παραδοσιακούς τομείς της μικροηλεκτρονικής αλλά εισχωρεί σε νέους όπως για παράδειγμα στη νανο-ιατρική και αυτό οφείλετε στο εξαιρετικά μικρό μέγεθος που έχουν οι δομές της αλλά και στην ταυτόχρονη ανάπτυξη της έρευνας στον τομέα των υλικών, που επιτρέπει την δημιουργία δομών με καλύτερη ανθεκτικότητα στη φθορά που προκαλεί το περιβάλλον λειτουργίας και ο χρόνος. Πιο συγκεκριμένα, τα προϊόντα της νανοτεχνολογίας χρησιμοποιούνται στην μικροηλεκτρονική, στα σύνθετα ελαστικά, σε φωτογραφικά υλικά, στις χρωστικές ουσίες, στα καλλυντικά, στα οδοντιατρικά υλικά, σε απορρυπαντικά, σε επιστημονικά όργανα και δεκάδες άλλες εφαρμογές[4].

1.3 Ταξινόμηση αισθητήρων

Όλοι οι αισθητήρες μπορούν να ενταχθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους παθητικούς και τους ενεργητικούς. Παθητικοί ονομάζονται οι αισθητήρες οι οποίοι δεν χρειάζονται επιπρόσθετη πηγή ενέργειας για να λειτουργήσουν, αφού έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν την ενέργεια εισόδου που προκαλεί ένα εξωτερικό ερέθισμα σε σήμα εξόδου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα παθητικών αισθητήρων είναι τα θερμοζεύγη, οι φωτοδιόδοι και οι πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες.

Σε αντίθεση με τους παθητικούς οι ενεργητικοί αισθητήρες απαιτούν τροφοδοσία ρεύματος για την λειτουργία τους η οποία καλείται σήμα διέγερσης, το εν λόγω σήμα μετατρέπεται από τον αισθητήρα σε σήμα εξόδου. Για παράδειγμα το θερμίστορ είναι μια θερμοευαίσθητη αντίσταση η οποία από μόνη της δεν δημιουργεί ένα σήμα εξόδου, αν όμως την διαπεράσει ηλεκτρικό ρεύμα τότε μπορούμε να μετρήσουμε την τιμή της αντίστασης υπολογίζοντας την μεταβολή του ρεύματος και της τάσης.

Ένας διαφορετικός τρόπος να ταξινομήσουμε έναν αισθητήρα είναι να εξετάσουμε τις ιδιότητές του, όπως για παράδειγμα, τι είδους εξωτερικά ερεθίσματα δέχεται, τι φυσικό ή χημικό μέγεθος μετράει, σε ποιο φυσικό φαινόμενο είναι ευαίσθητος, το υλικό κατασκευής και το πεδίο εφαρμογών του. Όλα αυτά συνοψίζονται στους πίνακες που ακολουθούν και θεωρούνται αντιπροσωπευτικοί για όλα τα είδη των αισθητήρων [3,5].

Specifications	Inorganic	Organic
Sensitivity	Conductor	Insulator
Stability (short and long term)	semiconductor	Liquid, gas or plasma
Accuracy	Biological substance	other

Πίνακας 1.3: Sensor material

Detection Means Used in Sensors	
	<i>Biological</i>
	<i>Chemical</i>
	<i>Electric, magnetic or electromagnetic wave</i>
	<i>Heat, temperature</i>
	<i>Mechanical displacement or wave</i>
	<i>Radioactivity</i>
	<i>Other</i>

Πίνακας 1.2: Specifications

Πίνακας 1.4: Detection Means Used in Sensors

Physical	Chemical	Biological
Thermoelectric	Chemical transformation	Biochemical transformation
Photoelectric	Physical transformation	Physical transformation
Photomagnetic	Electrochemical process	Effect on test organism
Photoelastic	Spectroscopy	Spectroscopy
Other	Other	Other

Πίνακας 1.5: Conversion Phenomena

Τα πιθανά πεδία εφαρμογής ενός αισθητήρα είναι :

- Γεωργία
- Αυτοκινητοβιομηχανία
- Κατασκευές κτηρίων
- Οικιακές συσκευές
- Μετεωρολογία
- Ιατρική
- Τηλεπικοινωνίες
- Εμπόριο, μεταφορές, παιχνίδια κ.α

Η συνηθέστερη ταξινόμηση αισθητήρων που χρησιμοποιείται βασίζεται στη μορφή της ενέργειας που μεταφέρει το σήμα, τους επομένως οι κύριες κατηγορίες αισθητήρων είναι:

- Μηχανικοί
- Θερμικοί
- Μαγνητικοί
- Ακτινοβολίας
- (Βιο)χημικοί

Οι μηχανικοί αισθητήρες ονομάζονται έτσι διότι αποτελούνται από μια μηχανική δομή η οποία παραμορφώνεται και μας επιτρέπει να μετρήσουμε ένα φυσικό μέγεθος. Τα κυριότερα μεγέθη που μετράμε είναι η ταχύτητα, η επιτάχυνση, η ελαστικότητα, η παραμόρφωση, η ροπή στρέψης κ.α, ενώ οι συνηθέστερες δομές που χρησιμοποιούνται είναι τα διαφράγματα, οι μεμβράνες και οι αιωρούμενοι δίσκοι. Τέλος η παραμόρφωση των δομών συνήθως οφείλεται σε μηχανική τάση, σε στατικό ηλεκτρισμό, στη θερμοκρασία, την πίεση κ.α [6,7].

Οι θερμικοί αισθητήρες μετατρέπουν την θερμική ενέργεια σε μια αντίστοιχη ηλεκτρική ποσότητα η οποία μπορεί να επεξεργαστεί και να μετρηθεί. Ταξινομούνται σε δυο κατηγορίες ανάλογα με το σήμα εξόδου τους, τους ηλεκτρικούς και τους μη ηλεκτρικούς. Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται τα θερμοζεύγη, τα θερμίστορς, οι θερμοδιακόπτες κ.α, στους μη ηλεκτρικούς ανήκουν τα θερμόμετρα, οι θερμικοί αισθητήρες οπτικών ινών, οι αισθητήρες επιφανειακών ακουστικών κυμάτων κ.α. [7,8].

Οι μαγνητικοί αισθητήρες μετατρέπουν την μεταβολή του μαγνητικού πεδίου σε ηλεκτρικό μετρήσιμο σήμα. Ταξινομούνται σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας τους σε κβαντικούς που είναι ικανοί να ανιχνεύσουν εξαιρετικά ασθενή πεδία, τους ακουστικούς που βασίζονται στην τροποποίηση των ακουστικών χαρακτηριστικών ενός μαγνητοελαστικού υλικού με την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και τέλος στους μαγνητογαλβανικούς που περιλαμβάνουν τις μαγνητοαντιστάσεις, τις μαγνητοδιόδους και τις συσκευές που εκμεταλλεύονται το φαινόμενο Hall [9].

Οι αισθητήρες ακτινοβολίας ανιχνεύουν ακτινοβολίες που δεν γίνονται αντιληπτές με γυμνό μάτι, αυτό το επιτυγχάνουν μετατρέποντας την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια. Ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, τους αισθητήρες πυρηνικής ενέργειας και στους αισθητήρες πυρηνικών σωματιδίων. Οι πρώτοι ανιχνεύουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όπως για παράδειγμα ακτίνες X και γ και οι δεύτεροι έχουν την δυνατότητα να εντοπίζουν σωματίδια που εκπέμπονται από ένα ραδιενεργό υλικό όπως είναι τα σωματίδια α και β, τα νετρόνια και τα πρωτόνια[8].

1.3.1 Χημικοί αισθητήρες

Ως χημικό αισθητήρα ορίζουμε την διάταξη η οποία μετατρέπει μια χημική πληροφορία σε ένα αναλυτικώς χρήσιμο σήμα . Οι χημικές πληροφορίες, που αναφέρονται παραπάνω, μπορεί να προέρχονται από μια χημική αντίδραση του αναλύτη ή από μια φυσική ιδιότητα του υπό εξέταση συστήματος[10]. Οι χημικοί αισθητήρες προορίζονται κυρίως για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των χημικών ουσιών που βρίσκονται κυρίως στην αέρια και την υγρή φάση και λιγότερο στην στερεά.

Το πεδίο εφαρμογών των χημικών αισθητήρων είναι ευρύ στην επιστήμη και την έρευνα, στην βιομηχανία, στον τομέα της υγείας, της γεωργίας, της ιατρικής όπως επίσης και σε στρατιωτικές εφαρμογές. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών είναι ο ποσοτικός έλεγχος και ο χαρακτηρισμός των ρύπων που εκπέμπονται στο περιβάλλον, ο έλεγχος ποιότητας των βιομηχανικών παραγωγών, τροφίμων, ανίχνευση φυτοφαρμάκων, επεξεργασία δειγμάτων αίματος, ανίχνευση τοξικών αερίων κ.α. [3].

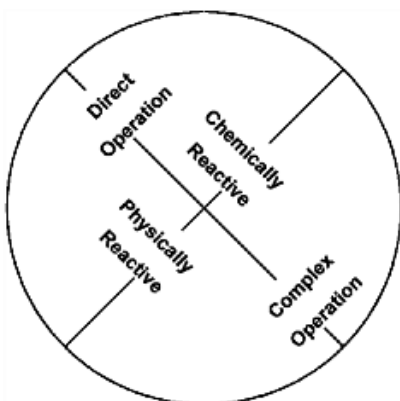
Οι περισσότεροι χημικοί αισθητήρες περιγράφονται με τα γενικά κριτήρια και τα χαρακτηριστικά όλων των αισθητήρων όπως η σταθερότητα, η γραμμικότητα, η επαναληψιμότητα και όλα όσο αναφέρθηκαν στο εδάφιο 1.2.1 αλλά υπάρχουν 2 χαρακτηριστικά που απευθύνονται αποκλειστικά στους χημικούς αισθητήρες. Αυτά είναι η επιλεκτικότητα και η ευαισθησία σε έναν επιθυμητό "στόχο" από το σύνολο που μπορεί να υπάρχουν σε ένα μείγμα χημικών ουσιών.

Η **επιλεκτικότητα** περιγράφει το βαθμό στον οποίο ένας αισθητήρας αποκρίνεται μόνο σε έναν αναλύτη, με ελάχιστη ή καθόλου παρέμβαση από χημικές ουσίες που δεν αποτελούν τον "στόχο". Είναι φανερό η δυσκολία του να κατασκευαστεί ένας απόλυτα επιλεκτικός αισθητήρας ο οποίος να μην δέχεται παρεμβολές οι οποίες επηρεάζουν την μέτρηση. Η **ευαισθησία** περιγράφει τις ελάχιστες συγκεντρώσεις ή αλλαγές συγκέντρωσης που μπορεί να ανιχνευτούν επιτυχώς και επανειλημμένα από έναν αισθητήρα.

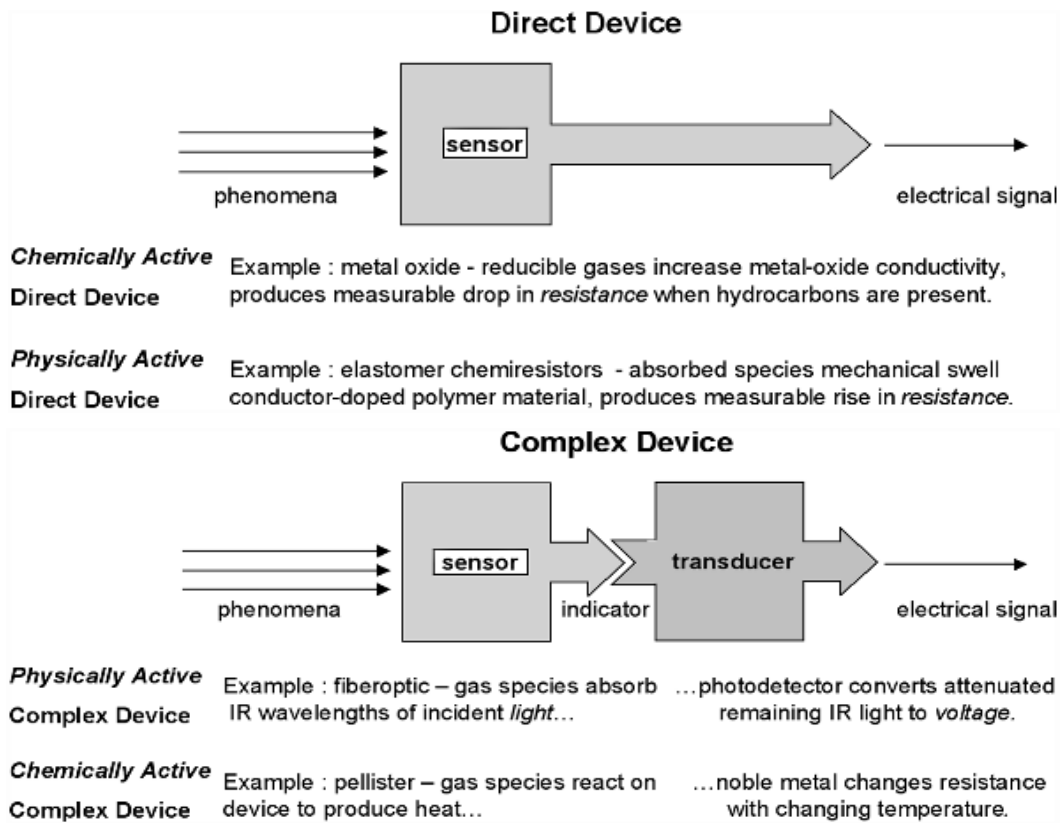
Οι σημαντικότερες δυσκολίες που αντιμετωπίζουν οι χημικοί αισθητήρες είναι ότι πολλές φορές δεν μπορούν να είναι αναστρέψιμοι διότι οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα προκαλούν μεταβολές στην αρχική δομή τους. Επίσης πολύ συχνά εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές και αυτό συμβαίνει διότι είναι εκτεθειμένοι σε πολύ μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων οι οποίες παρεμβαίνουν στη μέτρηση και αλλοιώνουν το αποτέλεσμα. Τέλος επειδή είναι εκτεθειμένοι στο περιβάλλον (τουλάχιστον η επιλεκτική τους επιφάνεια) παρουσιάζουν μειωμένη αντοχή στο χρόνο[3].

1.3.2 Ταξινόμηση χημικών αισθητήρων

Οι χημικοί αισθητήρες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους άμεσους (Direct) και τους έμμεσους (Indirect) στις οποίες εντάσσονται και δύο υποκατηγορίες που σχετίζονται με το αν ο αισθητήρας δέχεται ερεθίσματα από φυσικά ή χημικά φαινόμενα. Οι άμεσοι μπορούν να ανιχνεύσουν μια σειρά φαινομένων που επηρεάζουν άμεσα το ηλεκτρικό μετρήσιμο σήμα, ενώ οι αισθητήρες έμμεσου τύπου χρειάζονται έναν μετατροπέα, δηλαδή μία συσκευή που θα μετατρέψει την μορφή ενέργειας που προκαλεί το εξωτερικό ερέθισμα σε ένα ηλεκτρικό σήμα. Παρακάτω παρουσιάζονται σχηματικά και με παραδείγματα οι προαναφερόμενες κατηγορίες[3].

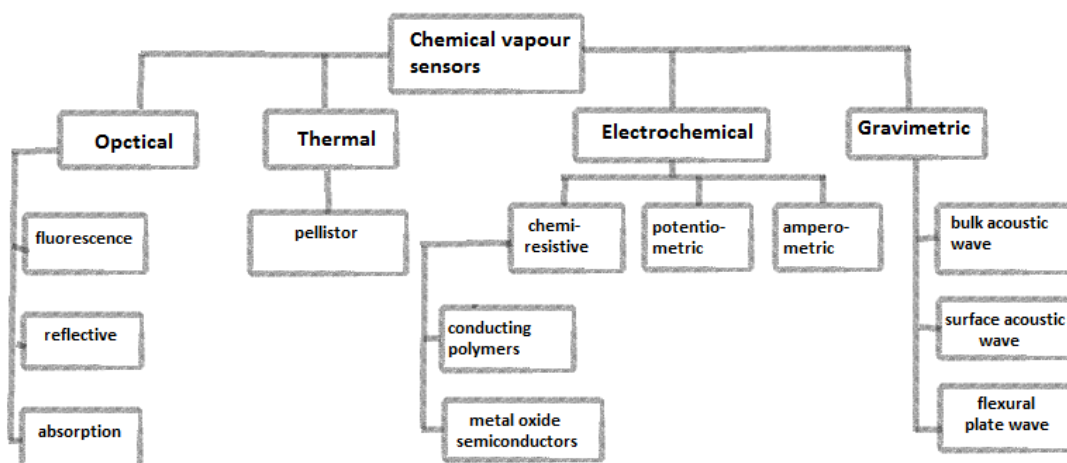


Εικόνα 1.2: Direct versus complex and chemically versus physically reactive groupings[3].



Εικόνα 1.3: Άμεσοι και έμμεσοι αισθητήρες[3]

Ένας εναλλακτικός και πιο εξειδικευμένος τρόπος ταξινόμησης των χημικών αισθητήρων έχει ως βάση τις αρχές ανίχνευσης που χρησιμοποιεί ο κάθε ένας και χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες, μάζας, θερμικοί, οπτικοί και ηλεκτροχημικοί.



Εικόνα 1.4: Ταξινόμηση χημικών αισθητήρων

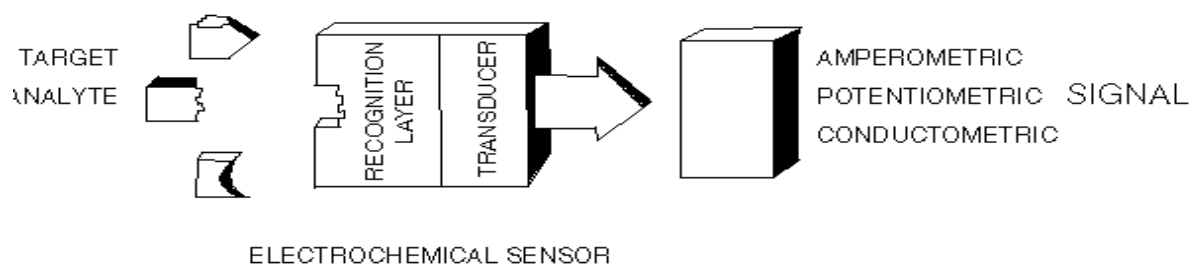
Οι χημικοί αισθητήρες μάζας ταξινομούνται με την σειρά τους σε τρεις υποκατηγορίες [11], α) διατμητικού τρόπου πάχους, β) επιφανειακών ακουστικών κυμάτων και γ) κυμάτων καμπτικής πλάκας. Είναι γεγονός ότι και στις τρεις περιπτώσεις γίνεται χρήση πιεζοηλεκτρικών υλικών και κατά κύριο λόγο ανιχνεύουν ακουστικά κύματα[12,13].

Στους θερμικούς αισθητήρες το υπό ανίχνευση αέριο αντιδρά με το οξυγόνο που υπάρχει στην ατμόσφαιρα, παράγεται θερμική ενέργεια που έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της θερμοκρασίας την οποία μπορούμε εύκολα να μετρήσουμε[14].

Οι οπτικοί αισθητήρες εκμεταλλεύονται τις διάφορες οπτικές ιδιότητες όπως για παράδειγμα την ανάκλαση, τη διάθλαση, το φθορισμό, τη μεταβολή του δείκτη διάθλασης κ.α. και χρησιμοποιώντας κατά κύριο λόγο Lasers και οπτικές ίνες έχουν την ικανότητα να ανιχνεύουν διάφορους αναλύτες [15,16].

1.3.3 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες βασίζονται σε ηλεκτροχημικά κελιά δύο ή τριών ηλεκτροδίων, τα οποία έρχονται σε επαφή με ένα στερεό ή έναν υγρό ηλεκτρολύτη. Κάθε ρευστό αλληλεπιδρά διαφορετικά με την εκάστοτε ηλεκτροχημική κυψελίδα και παράγει διαφορετικό και συγκεκριμένο σήμα. Η φυσική ιδιότητα, η μεταβολή της οποίας μετράται μπορεί να είναι η τάση, η χωρητικότητα της κυψελίδας, η αντίσταση ή ακόμη και το ρεύμα. Με βάση τους ανωτέρω παράγοντες, οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες μπορούν να ταξινομηθούν ως, ποτενσιομετρικοί, χωρητικότητας ή αγωγιμότητας και αμπερομετρικοί αισθητήρες.



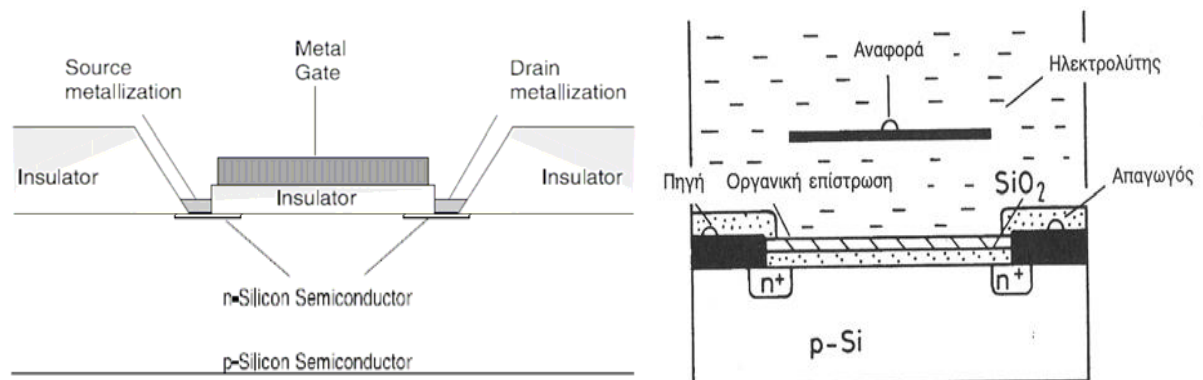
Εικόνα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού αισθητήρα

Το πεδίο εφαρμογών των ηλεκτροχημικών αισθητήρων είναι ευρύ και μερικές από αυτές παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 1.6 :

Market/application	Examples of detected chemical compounds and classes
Automotive	O ₂ , H ₂ , CO, NO _x , HC _s ,
IAQ	CO, CH ₄ , humidity, CO ₂ , VOC _s ,
Food	Bacteria, biologicals, chemicals, fungal toxins, humidity, pH, CO ₂ ,
Agriculture	NH ₃ , amines, humidity, CO ₂ , pesticides, herbicides,
Medical	O ₂ , glucose, urea, CO ₂ , pH, Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , bio-molecules, H ₂ S, Infectious disease, ketones, anesthesia
Water treatment	pH, Cl ₂ , CO ₂ , O ₂ , O ₃ , H ₂ S,
Environmental	SO _x , CO ₂ , NO _x , HC _s , NH ₃ , H ₂ S, pH, heavy metal ions
Industrial safety	Indoor air quality, toxic gases, combustible gases, O ₂ ,
Utilities [gas, electric]	O ₂ , CO, HC _s , NO _x , SO _x , CO ₂ ,
Petrochemical	HC _x , conventional pollutants
Steel	O ₂ , H ₂ , CO, conventional pollutants
Military	Agents, explosives, propellants,
Aerospace	H ₂ , O ₂ , CO ₂ , humidity,

Πίνακας 1.6: Πεδίο εφαρμογών ηλεκτροχημικών αισθητήρων [17]

Η αρχή λειτουργία των ποτενσιομετρικών αισθητήρων βασίζεται στην ανάπτυξη δυναμικού στη διεπαφή ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη όταν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου λαμβάνει χώρα μία αντίδραση οξειδοαναγωγής. Το δυναμικό αυτό στη συνέχεια αξιοποιείται για την ποσοτικοποίηση των ειδών που συμμετείχαν στην αντίδραση[18]. Σε αυτή την κατηγορία αισθητήρων περιλαμβάνονται τα transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect transistor) και τα transistor τύπου ISFET (Ion Selective FET)[19].



Εικόνα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση των transistor MOSFET (αριστερά) και ISFET (δεξιά)

Οι αμπερομετρικοί αισθητήρες αερίων συνδέουν τη μέτρηση ρεύματος χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο εργασίας και ένα αντισταθμιστικό ως μια συνάρτηση της συγκέντρωσης προς ανάλυση σε ένα ηλεκτροχημικό κελί. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι συνήθως από χρυσό ή λευκόχρυσο με μια επίστρωση με πόρους στην πλευρά ανίχνευσης επιτρέποντας το αέριο να διαχυθεί μέσω της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, η οποία δρα ως ένας καταλύτης για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής [19]. Είναι ευαίσθητοι σε μια μικρή περιοχή συστατικών ενεργών για οξειδοαναγωγή. Αλλάζοντας τον καταλύτη του ηλεκτροδίου ή το δυναμικό μεταβάλλεται και η ευαισθησία.

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αγωγιμότητας ή χωρητικότητας αποτελούνται συνήθως από δύο ηλεκτρόδια και ανάμεσα τους είναι τοποθετημένο ένα υλικό που επιτρέπει την δημιουργία αγώγιμων δρόμων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, αυτό το υλικό συνήθως είναι κάποιο αγώγιμο πολυμερές, μεταλλικά νανοσωματίδια, νανοσωλήνες άνθρακα κ.α. Πάντα επιθυμούμε το υλικό ή τα υλικά που βρίσκονται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια να είναι όσο το δυνατόν πιο επιλεκτικά ως προς το υπό ανίχνευση αναλύτη. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα είτε την μεταβολή της αντίστασης του αισθητήρα στην περίπτωση που αυτός είναι χημειοαντίστασης είτε την μεταβολή της χωρητικότητας αν είναι χημειοσυκνότητας.

Ο χημικός αισθητήρας που κατασκευάστηκε για λόγους που απαιτούσε η παρούσα διπλωματική εργασία, είναι ένας ηλεκτρικός αισθητήρας αγωγιμότητας. Ο σχεδιασμός του, ο τρόπος κατασκευής, τα φυσικά και χημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα, ο τρόπος επιλογής των υλικών όπως επίσης και η αρχή λειτουργίας του θα αναφερθούν στο επόμενο κεφάλαιο[18].

1.4 Εισαγωγικά περί νανοσωματιδίων

Τα νανοσωματίδια είναι η απλούστερη δομή που υπάρχει στην κλίμακα των νανομέτρων. Νανοσωματίδιο ονομάζεται οποιαδήποτε ένωση ατόμων της οποίας η διάμετρος δεν ξεπερνά τα 100 nm. Μπορεί δηλαδή να είναι φουλερένια, συσσωματώματα ατόμων μετάλλου (μεταλλικά νανοσωματίδια), μεγάλα μόρια κ.α. επίσης μπορούν να έχουν άμορφη ή κρυσταλλική δομή και μία απ τις κυριότερες ιδιότητες που διαθέτουν είναι ότι έχουν μεγάλη απορροφητικότητα σε υγρά και αέρια. Το γεγονός αυτό οφείλετε στο ότι τα νανοσωματίδια εμφανίζουν μεγάλο κλάσμα επιφάνειας –όγκου, δηλαδή διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα νανοσωματιδίων με κρυσταλλική δομή είναι τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα.

1.4.1 Ιδιότητες νανοσωματιδίων

Οι δύο βασικότερες διαφορές των νανουλικών και των συμβατικών υλικών είναι ότι στα πρώτα κάνουν την εμφάνιση τους κβαντικά φαινόμενα αλλά και φαινόμενα επιφάνειας τα οποία είναι υπεύθυνα για την μεταβολή της χημικής τους δραστηριότητας, όπως επίσης και των μηχανικών, οπτικών και ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η μεταβολή του σημείου τήξης ενός νανοσωματιδίου χρυσού 3 nm στους 300 °C από τους 1064°C που είναι κανονικά (εικόνα 1.1) για ένα φύλλο χρυσού πάχους μερικών μικρομέτρων[20]. Μεγάλο ενδιαφέρον υπάρχει επίσης και για τις κβαντικές τελείες οι οποίες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα άτομα ή τα μικρά μόρια αφού περιγράφονται και αυτές από κβαντικά φαινόμενα, συχνά τις αποκαλούν ως τεχνητά μόρια [21]. Ακόμα, σιδηρομαγνητικά υλικά μικρότερα από 10 nm μπορούν να αλλάξουν την κατεύθυνση μαγνητισμού τους, σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιώντας θερμική ενέργεια και άρα δεν είναι κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν ως μνήμες[22]. Ευρεία είναι η χρήση κεραμικών νανοσωματιδίων για παρασκευή σύνθετων υλικών, όπως για παράδειγμα ελαστικά αυτοκινήτων και συσκευασίες τροφίμων, αφού έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνουν κατά πολύ τις μηχανικές ιδιότητες όπως επίσης ότι μειώνουν την απορροφητικότητα των πολυμερικών τους μητρών. Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι με ελάχιστα ποσοστά αγώγιμων νανοσωματιδίων, της τάξης του 16% (μεταλλικά ή νανοσωλήνες άνθρακα) μπορούμε να μετατρέψουμε μία μονωτική πολυμερική μήτρα σε αγώγιμη.

Οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

Ειδική επιφάνεια: είναι κύριος παράγοντας απ τον οποίον εξαρτάται η αγωγιμότητα, σταθερότητα και η τοπολογία των νανοσωματιδίων.

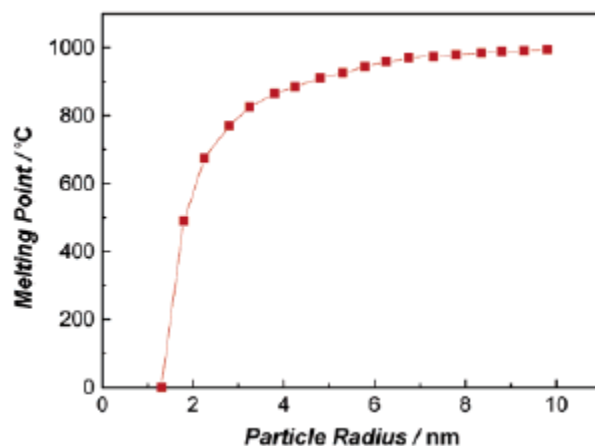
Μαγνητικές ιδιότητες: έχει παρατηρηθεί ότι μειώνοντας το μέγεθος των νανοσωματιδίων (στη νανοκλίμακα) βελτιώνονται η μαγνητικές ιδιότητες του υλικού, γεγονός που ενδιαφέρει πολύ την επιστημονική κοινότητα διότι βελτιώνοντας αυτές τις ιδιότητες βελτιώνεται παράλληλα και η ικανότητα αποθήκευσης δεδομένων.

Οπτικές ιδιότητες: το χρώμα, η απορρόφηση ή η εκπομπή των μηκών κύματος αλλά και άλλοι οπτικοί παράγοντες αλλάζουν όταν μεταβαίνουμε από bulk υλικά στην νανοκλίμακα.

Ηλεκτρικές ιδιότητες: Οι ηλεκτρικές ιδιότητες μπορούν να ελεγχθούν μέσω των μεμονωμένων ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων. Η χημική φύση και το μέγεθος καθορίζουν το ιοντικό δυναμικό και την έλξη ηλεκτρονίων.

Θερμικές ιδιότητες: Η θερμοκρασία συμπύκνωσης και τήξης μειώνονται με τη μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Επιπλέον τα μικρά σωματίδια ενσωματώνονται καλύτερα σε μήτρες και παρέχουν καλύτερη θερμική αγωγιμότητα.

Μηχανικές ιδιότητες: στην βιβλιογραφία συναντά κανείς πάρα πολλές περιπτώσεις υλικών που έχουν ενισχυθεί με νανοσωματίδια και με αυτό τον τρόπο έχουν επιτευχθεί καλύτερες μηχανικές ιδιότητες (για παράδειγμα νανοσωματίδια πυριτίας σε ελαστικά αυτοκινήτων).



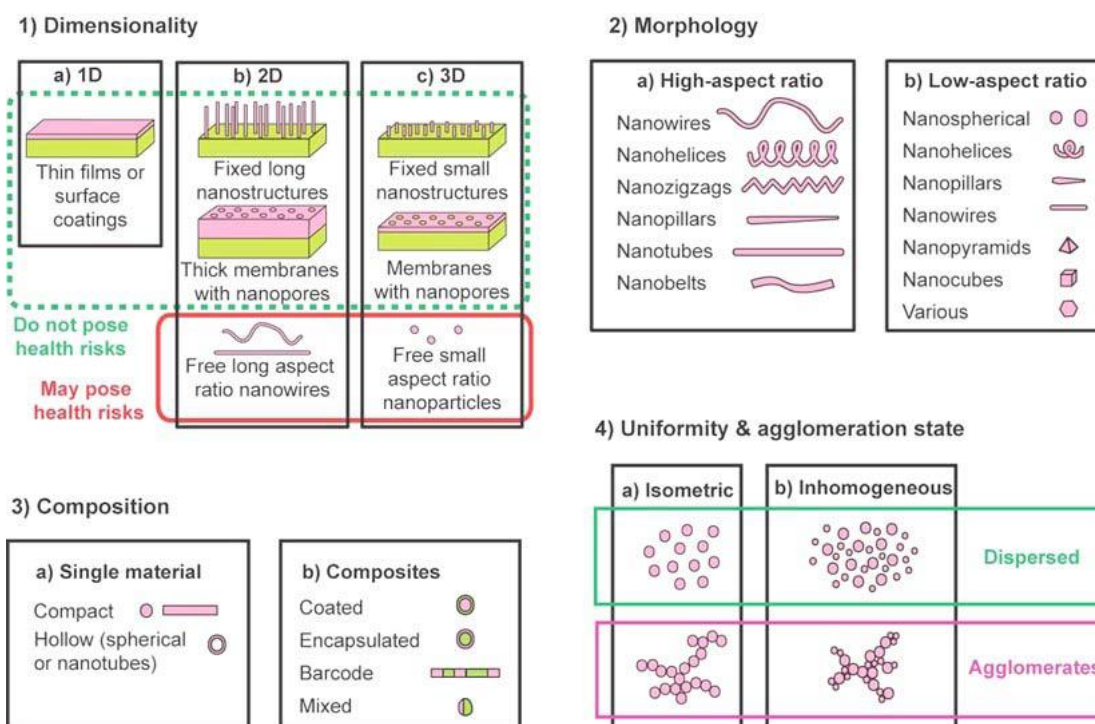
Εικόνα 1.7: Διάγραμμα μεταβολής σημείου τήξης του χρυσού με την μεταβολή της ακτίνας των νανοσωματιδίων [28].

1.4.2 Ταξινόμηση των νανοσωματιδίων

Η ταξινόμηση των νανοσωματιδίων πραγματοποιείται συνήθως λαμβάνοντας υπόψη την διαστατικότητα τους, την μορφολογία, τη σύσταση και την ομοιομορφία που παρουσιάζουν. Τα νανοσωματίδια μπορούν να έχουν μία, δύο ή τρεις διαστάσεις. Μίας διάστασης υλικά είναι συνήθως λεπτές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην μικροηλεκτρονική και την χημεία. Των δύο διαστάσεων υλικά συνήθως λειτουργούν ως φίλτρα μικρότερων σωματιδίων, ενώ η νανοδομές τριών διαστάσεων περιλαμβάνουν τα ελεύθερα νανοσωματίδια, λεπτές μεμβράνες με κολλοειδή ή πορώδη συμπεριφορά με διάφορες μορφολογίες. Η μορφολογία αν και ποικίλει μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες, της υψηλής αναλογίας νανοσωματιδίων και της χαμηλής. Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται οι νανοσωλήνες και τα νανοκαλώδια σε διάφορα σχήματα ενώ στην δεύτερη νανοσωματίδια με σφαιρικό, ωώδες, κυβικό ή ελικοειδές σχήμα.

Ένας ακόμα διαχωρισμός που μπορεί να πραγματοποιηθεί αφορά την σύσταση του υλικού και εξαρτάται απ το αν αποτελείται αποκλειστικά από ένα στοιχείο ή αν είναι συνδυασμός υλικών, δηλαδή νανοσύνθετο υλικό. Τέλος μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με την ομοιομορφία που παρουσιάζουν η οποία εξαρτάται κατά κύριο λόγο

από τις χημικές και ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες του υλικού[23]. Στην εικόνα 1.8 παρουσιάζονται συνοπτικά όλες τις κατηγορίες που προαναφέρθηκαν.



Εικόνα 1.8: Ταξινόμηση των νανοδομών σύμφωνα με την 1) διαστατικότητα, 2) μορφολογία, 3) σύσταση και 4) ομοιομορφία που παρουσιάζουν.

1.4.3 Χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων

Ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων σχεδόν πάντα κρίνεται απαραίτητος, διότι με αυτό τον τρόπο έχουμε την καλύτερη δυνατή εικόνα για την κατανομή των νανοσωματιδίων στο χώρο που εναποτέθηκαν. Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με διάφορες τεχνικές, όπου οι κυριότερες από αυτές είναι:

- Ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία TEM
- Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)
- Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)
- Φασματοσκοπία ακτίνων-X (XPS)
- Περίθλαση ακτίνων-X (XRD)

- Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR)
- Κ.α

1.5 Εναπόθεση λεπτών υμενίων – Παρασκευή νανοσωματιδίων

Οι τεχνικές εναπόθεσης χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τις τεχνικές φυσικής εναπόθεσης και τις τεχνικές χημικής εναπόθεσης. Στη φυσική εναπόθεση από ατμό, το υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι το ίδιο με το υλικό που τελικά εναποτίθεται στην επιφάνεια. Στη χημική εναπόθεση από ατμό, το υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι διαφορετικό από το τελικό εναποτιθέμενο υλικό στην επιφάνεια, δηλαδή το αρχικό υλικό έχει υποστεί κάποια χημική αντίδραση. Οι δύο κύριες κατηγορίες της φυσικής εναπόθεσης είναι η εξάχνωση και ο θρυμματισμός ενώ αντίστοιχα στη χημική εναπόθεση διακρίνονται η χημική εναπόθεση ατμού ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, APCVD), χαμηλής πίεσης (Low Pressure CVD, LPCVD) και με τη βοήθεια πλάσματος (Plasma-enhanced CVD, PECVD). Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την Παρασκευή και εναπόθεση των νανοσωματιδίων για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας είναι η τεχνική του θρυμματισμού ή πιο συγκεκριμένα συμπύκνωση αδρανούς αερίου με τη βοήθεια της μαγνητικής ιοντοβολής (sputtering) είναι μία μέθοδος που επιτρέπει την ταυτόχρονη παρασκευή και εναπόθεση νανοσωματιδίων, ουσιαστικά κάνουμε εναπόθεση αλλά για λίγο χρόνο ούτως ώστε να μην προλάβει να δημιουργηθεί συνεχές υμένιο.

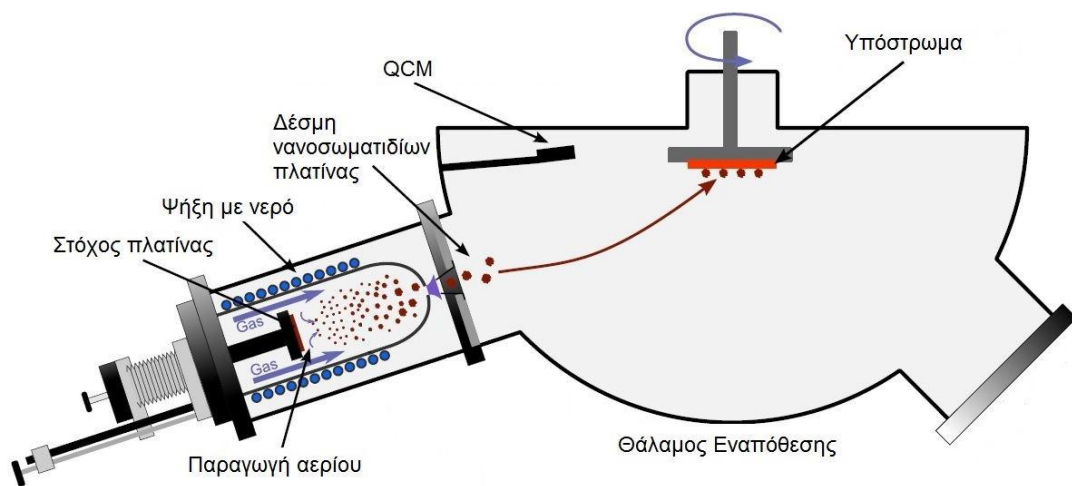
1.5.1 Ιοντοβολή (sputtering) και παρασκευή νανοσωματιδίων

Η τεχνική της ιοντοβολής εκμεταλλεύεται το φαινόμενο της σκέδασης των ατόμων μιας επιφάνειας στερεού όταν αυτή βομβαρδίζεται από ιόντα. Όλη η διαδικασία πραγματοποιείται υπό συνθήκες κενού (χαμηλή πίεση). Υπάρχει ο στόχος που είναι τοποθετημένος σε ένα ηλεκτρόδιο που το ονομάζουμε κάθοδο και το υπόστρωμα που και αυτό με την σειρά του είναι τοποθετημένο σε ένα άλλο ηλεκτρόδιο, την άνοδο. Από τον στόχο αποκολλούνται μόρια τα οποία εναποτίθενται τελικά στο υπόστρωμα. Η αποκόλληση των μορίων οφείλετε στην δημιουργία πλάσματος αδρανούς αερίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων λόγω της ηλεκτρικής τάσης χιλιάδων

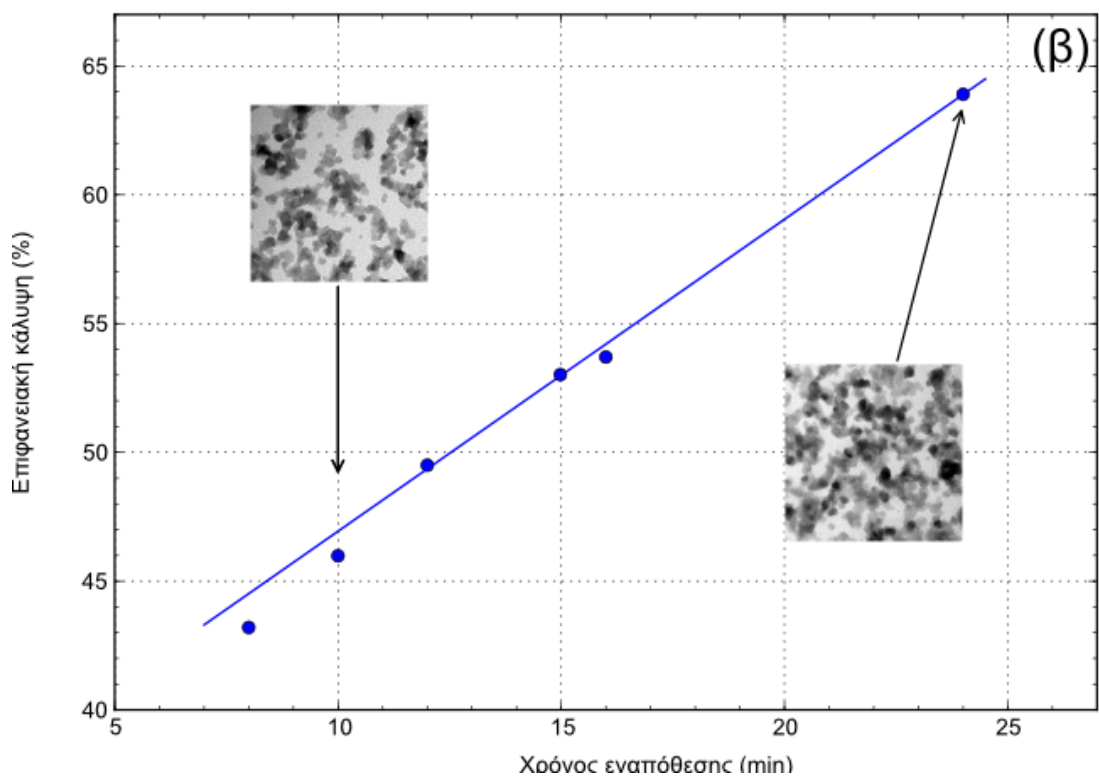
Volts που εφαρμόζεται σε αυτά. Το sputtering είναι ευρέως διαδεδομένη διαδικασία εναπόθεσης λεπτών υμενίων διότι η διαδικασία εφαρμογής της είναι εξαιρετικά απλή και δεν απαιτείται η ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών γεγονός που την καθιστά ιδανική για εναπόθεση κεραμικών και πυρίμαχων υλικών που έχουν υψηλό σημείο τήξης. Η ιοντοβολή (sputtering) χρησιμοποιείται σε τρεις διαφορετικές μεθόδους, το DC sputtering που προϋποθέτει ότι ο στόχος αποτελείται από αγωγίμο υλικό, το RF sputtering όπου οποιοδήποτε υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στόχος αλλά είναι πιο περίπλοκη η διαδικασία και το ion beam sputtering που παρέχει καλύτερο έλεγχο όσο αφορά την μορφολογία του εναποτιθέμενου υμενίου.

1.5.2 DC sputtering

Το πλάσμα που δημιουργείται κατά την διαδικασία της ιοντοβολής είναι αέριο με φορτισμένα ιόντα και ηλεκτρόνια. Η θερμοκρασία του οποίου είναι σχεδόν ίδια με την θερμοκρασία δωματίου (ψυχρό πλάσμα). Η ύπαρξη όμως πεδίων λόγω του πλάσματος επιταχύνει τα ηλεκτρόνια και τους προσδίδει κινητική ενέργεια με αποτέλεσμα να αναπτύσσουν μεγάλες θερμοκρασίες. Λόγο της τάσης που εφαρμόζεται στην άνοδο τα θετικά φορτισμένα ιόντα προσπίπτουν στον στόχο και αυτά με την σειρά τους εξαναγκάζουν άτομα από την επιφάνεια του στόχου να αποκολληθούν και να οδηγηθούν προς το υπόστρωμα. Η οδήγηση αυτή επιτυγχάνεται λόγω της διαφοράς πίεσης ανάμεσα στον θάλαμο που βρίσκεται ο στόχος (περίπου 10^{-3} mbar) και του θαλάμου που έχει τοποθετηθεί το υπόστρωμα (περίπου $5 \cdot 10^{-5}$ mbar). Επίσης η μεταφορά των μορίων μπορεί να διευκολυνθεί με την ροή αδρανούς αερίου απ τον έναν θάλαμο στον άλλο καθιστώντας το αέριο φορέα των νανοσωματιδίων. Μαγνήτες τοποθετημένοι κοντά στο στόχο δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο παράλληλο στην επιφάνεια του, το οποίο δεσμεύει τα ηλεκτρόνια στην περιοχή γύρω από αυτόν. Το φαινόμενο αυτό αυξάνει την πιθανότητα σύγκρουσης ηλεκτρονίων-ατόμων, αυξάνοντας τον ιονισμό του πλάσματος, κάτι που οδηγεί σε μεγαλύτερο ρυθμό εναπόθεσης στο υπόστρωμα. Τα άτομα μόλις αποκολληθούν απ τον στόχο έχουν την τάση αμέσως μετά να επανασυνδένονται και να δημιουργούν συσσωματώματα και άρα νανοσωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου. Το φαινόμενο αυτό μπορούμε να το εκμεταλλευτούμε ούτως ώστε ρυθμίζοντας τον χρόνο που χρειάζονται τα νανοσωματίδια να πάνε απ τον στόχο στο υπόστρωμα στην ουσία να ρυθμίζουμε και το μέγεθός τους. Προφανώς, όσο λιγότερος ο χρόνος τόσο μικρότερη και η διάμετρος των νανοσωματιδίων.



Εικόνα 1.9: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μαγνητικής ιοντοβολής



Εικόνα 1.10: Διάγραμμα της εξάρτησης της επιφανειακής κάλυψης των νανოსωματιδίων από τον χρόνο εναπόθεσης – περιλαμβάνονται δύο εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης.

1.6 Εισαγωγικά περί πολυμερών

Τα πολυμερή είναι σύνθεση πολλών μακρομορίων, μεγάλου μοριακού βάρους που ονομάζονται μονομερή τα οποία αποτελούνται από μόρια μικρού μοριακού βάρους. Η διαδικασία σύνθεσης των μονομερών, ονομάζεται πολυμερισμός. Τα πολυμερή σχηματίζονται από συνδυασμούς δεσμών που κάνει ο άνθρακας με άλλα επτά στοιχεία του περιοδικού πίνακα (H, N, O, F, Si, S, Cl). Η σύνδεση των μακρομορίων γίνεται με ομοιοπολικούς δεσμούς και το πολυμερές που προκύπτει έχει διαφορετικές φυσικές ιδιότητες από αυτές των μονομερών. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από τα μονομερή που απαρτίζεται, από τον βαθμό πολυμερισμού (πόσες φορές επαναλαμβάνεται μία δομική μονάδα), το μοριακό βάρος (είναι το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το μοριακό βάρος της δομικής μονάδος που επαναλαμβάνεται) και η κατανομή του.

Στην περίπτωση που ένα πολυμερές απαρτίζεται από δύο η και περισσότερα διαφορετικά μονομερή τότε ονομάζεται συμπολυμερές, ενώ ορισμένα που εμφανίζουν αυξημένη ελαστικότητα λέγονται, ελαστομερή. Τα ελαστομερή εκτός απ την ιδιότητα ότι αντέχουν παραμορφώσεις ως και 400%, εμφανίζουν και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες γίνονται εύθραυστα, αυτό συμβαίνει όταν μεταβαίνουν από την ελαστική κατάσταση στην υαλώδη. Η τιμή της θερμοκρασίας που λαμβάνει χώρα αυτή η μετάβαση ονομάζεται, θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Το φαινόμενο αυτό οφείλετε στο γεγονός ότι σε υψηλές θερμοκρασίες οι δεσμοί άνθρακα έχουν την ικανότητα να περιστρέφονται και άρα να αντέχουν σε μεγαλύτερες παραμορφώσεις, κάτι που δεν συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου χάνουν αυτή την ικανότητα με αποτέλεσμα τα πολυμερή να γίνονται εύθραυστα. [24].

1.7 Χρήση των πολυμερών σε χημικούς αισθητήρες

Αρκετά απ τα πολυμερή εμφανίζουν ένα ποσοστό κρυσταλλικότητας κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Μπορεί δηλαδή ένα μέρος του να είναι άμορφο και το υπόλοιπο να παρουσιάζει καθορισμένες διατάξεις. Αν οι κρύσταλλοι αυτοί έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό τότε πιθανόν το πολυμερές να είναι αγωγίμο, αφού δίνεται η δυνατότητα στους φορείς αγωγιμότητας να μεταπηδούν από την μία πολυμερική αλυσίδα στην επόμενη. Λόγο λοιπόν των προαναφερθέντων ιδιοτήτων, τα πολυμερή παρουσιάζουν αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον και στον τομέα των υλικών αλλά και στην μικρο και νανο-ηλεκτρονική [24].

Συνήθως τα πολυμερή, δεν εμφανίζουν αυξημένη επιλεκτικότητα σε έναν μόνο αναλύτη, παρόλο αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως ως επιλεκτικό στρώμα στους αισθητήρες διότι, έχουν την τάση να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση όταν παρέλθει το προς ανίχνευση ρευστό, γεγονός σημαντικό αφού καθιστά τους αισθητήρες αναστρέψιμους και επαναλήψιμους. Άλλες σημαντικές ιδιότητες είναι ότι όταν τα πολυμερή απορροφήσουν τον αναλύτη μεταβάλλεται ο όγκος τους,

διηλεκτρική σταθερά τους, η αντίστασή τους κ.α , οι μεταβολές αυτές είναι εύκολο να μετρηθούν και να μετατραπούν σε σήμα εξόδου.

Το φαινόμενο που παρατηρείται κατά την ρόφηση του αναλύτη από ένα πολυμερές ονομάζεται, διάχυση. Ουσιαστικά ένα μόριο εισέρχεται εντός του πολυμερούς όπου κινείται τυχαία και ακαθόριστα μέχρις ότου να εγκλωβιστεί μεταξύ δύο πολυμερικών αλυσίδων και να παραμείνει εκεί μέχρι αυτές να μετακινηθούν λόγω θερμικών κινήσεων. Ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από την συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και από την φύση του διαχύτη και του πολυμερούς (πυκνότητα, ευκαμψία, κ.α). Η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης D από την θερμοκρασία περιγράφεται από μια σχέση Arrhenius : $D=D_0 \cdot \exp(-E_d / R_T)$, όπου E_d είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης. Προφανώς όταν μικραίνει το μοριακό βάρος του αναλύτη, θα μεγαλώνει ο συντελεστής διάχυσης αφού μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_d .

Έχει παρατηρηθεί ότι για λεπτά υμένα πολυμερών πάχους κάτω από 150 nm, ο συντελεστής διάχυσης είναι μικρότερος απ' ότι για το ίδιο πολυμερές μεγαλύτερου πάχους. Το γεγονός αυτό οφείλετε στην αλληλεπίδραση του πολυμερούς με το υπόστρωμα που για μικρά πάχη πολυμερούς δεν θεωρείται αμελητέα [25].

Τα πολυμερή συνήθως εναποτίθενται πάνω στον αισθητήρα, είτε με την τεχνική της " απευθείας μικροεναπόθεσης με λέιζερ (Laser Induced Forward Transfer, LIFT), είτε την τεχνική ψεκασμού μελάνης (Ink-jet). Η δεύτερη χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας. Αν η διατάξεις δεν είναι μικρότερες των μερικών mm ή αν δεν υπάρχει το πρόβλημα της υπερκάλυψης (για παράδειγμα να υπάρχουν διαφορετικές δομές η μία δίπλα στην άλλη) , θα μπορούσε η εναπόθεση να γίνει και με απλή πιπέτα.

Στο τελευταίο τμήμα του κεφαλαίου αυτού θα αναφερθούμε στα φαινόμενα ρόφησης ατμών, κυρίως νερού, από πολυμερή, καθώς όλοι οι αισθητήρες που θα συναντήσουμε μετά είναι επιστρωμένοι με μία συγκεκριμένη ποσότητα είτε από PHEMA είτε από PBMA είτε από PIBMA.

Τα φαινόμενα της ρόφησης από πολυμερή αλλά και βιολογικά μόρια περιγράφονται από πολλά θεωρητικά μοντέλα[26]. Όταν ένα πολυμερές απορροφά ατμούς διογκώνεται και παρατηρείται το φαινόμενο της διάχυσης που υπακούει τον δεύτερο νόμο του Fick όπου ο συντελεστής διάχυσης είναι χρονοεξαρτώμενος[27]. Πρόκειται για μονοδιάστατο μοντέλο με l το μήκος του υμενίου.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(t) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad 1.1$$

$$D(t) \propto -D_0 \cdot (A \cdot e^{-at} + B \cdot e^{-bt}) \quad 1.2$$

Οι συντελεστές A, B, a και b εξαρτώνται από τις εκάστως ιδιότητες του πολυμερούς όπως για παράδειγμα το μοριακό βάρος το ιξώδες του κ.α τα γεωμετρικά

χαρακτηριστικά και την φύση της απορροφούμενης ουσίας. Η λύση της διαφορικής εξίσωσης έχει την μορφή:

$$\frac{C(t)}{C(0)} = 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_1^{\infty} \left\{ \frac{\sin^2(n\pi/2)}{n} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \cdot \frac{RT}{N} \cdot f(t)\right] \right\} \quad 1.3$$

Όπου $f(t)$ μία συνάρτηση της μορφής : $f(t) = G \cdot e^{-t}$ με G σταθερά. Η συνάρτηση αυτή μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση να τείνει σε μία σταθερή τιμή, λογικό συμπέρασμα αν λάβουμε υπόψη ότι το πολυμερές δεν μπορεί να απορροφά επ' άπειρο και ότι σε κάποια χρονική στιγμή θα υποστεί κορεσμό.

Το πόσο επιλεκτικό θα είναι ένα πολυμερές σε έναν αναλύτη εξαρτάται άμεσα από τις αλληλεπιδράσεις που θα λάβουν χώρα μεταξύ τους. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές κυρίως οφείλονται σε δυνάμεις Van der Waals, στην πολικότητα, την πολωσιμότητα, τους δεσμούς υδρογόνου που πιθανόν θα σχηματιστούν κ.α.

Βιβλιογραφία

1. Βασιλική Τσούπη, Διδακτορική διατριβή με θέμα : Κατασκευή σειράς νανοδοκών πυριτίου για αποτελεσματική ανίχνευση χημικών ενώσεων (2009)
2. Nicholas J.V., White D.R. Traceable Temperatures – An Introduction to Temperature Measurement and Calibration. John Wiley and Sons, 1994.
3. J. Fraden "Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs and Applications", 3rd edition, Springer 2004
4. Donaldson K, Stone V, Tran C, Kreyling W, Borm P J A 2004 Nanotoxicology Occup. Environ. Med. 61 727-728 and references therein
5. White, R.W "A sensor classification scheme"
6. J.W. Gardner, <<microsensors principles and applications>>, J. Wiley and Sons
7. M.Elwenspoek, R.Wiegerink, "mechanical microsensors", Springer Verlag, Heidelberg, 2000
8. I.R. Sinclair, sensors and transducers, Newnes 3rd edition, 2001
9. T.Hara, IEEE Trans On Electron Devices, 29, p. 78-82
10. A. Hierlemann "Integrated Chemical Microsensor Systems in CMOS Technology" Microtechnology and MEMS series, Springer 2005
11. J. W. Grate, S. J. Martin, R. M. White, Anal. Chemistry, Vo.65, No.21, November 1, 1993
12. Venema A, Nieuwkoop E, Velleloop M J, Nieuwenhuizen M S, Bardendsz A W (1986) Sens. Actuators B 10: 47
13. Rebiere D, Dejous C, Pistre J, Aucouturier J-L, Tiret C, Planade R (1994) Sens Actuat A 42: 384
14. Lerchner J, Caspary D, Wolf G (2000) Sens Actuat B 70: 57
15. Steemers F J, Walt D R (1999) Microchim Acta 131: 99
16. Huber C, Krause C, Werner T, Wolfbeis O S (2003) Microchim Acta 142: 245
17. Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS Joseph R. Stetter, z William R. Penrose, and Sheng Yao BCPS Department, Illinois Institute of Technology, Chicago, Illinois 60616, USA
18. Chung-Chiun Liu, Electronics Design Center and Edison Sensor Technology Center, Case Western Reserve University
19. S.M. Sze, "Semiconductor Devices: Physics and Technology", J. Wiley & Sons, New York, (1985).
20. Lange, F.F. and Metcalf, M. (1983). "Processing-Related Fracture Origins: II, Agglomerate Motion and Cracklike Internal Surfaces Caused by Differential Sintering". J. Am.

21. Roduner E 2006 Size matters: why nanomaterials are different Chem. Soc. Rev. 35 583-592
22. Evans, A.G. (1987). "Considerations of Inhomogeneity Effects in Sintering". J. Am. Ceram. Soc. 65 (10): 497.
23. Robbie K, Yang J, Elliott C, Dariani R, Buzea C 2007 Designed Nanoparticles
24. R. Turton "The Physics of Solids" Oxford University Press 2000
25. R.A.L Jones "The dynamics of thin polymer films" Current Opinion in Colloid & Interface Science 4 (1999) 153-158
26. AD McLaren and J.W. Rowen. Sorption of water vapor by proteins and polymers: A review. Journal of Polymer Science, 7(23):289–324, 1951
27. P.I. Zubov, Yu.I. Matveyev, A.A. Askadskii, and T.A. Andryuschchenko. On the swelling of polymers in vapours of low molecular liquids as exemplified by block copolymers of polystyrene with polybutadiene. Polymer Science U.S.S.R., 22(6):1478–1492, 1980.
28. G. Schmid, in: Nanoscale Materials in Chemistry, Eds. K. J. Klabunde, Wiley-Interscience: New York, 2001; ch.2 p. 15.

Κεφάλαιο 2

Χημικοί αισθητήρες για την ανίχνευση αερίων

“Στο δεύτερο κεφάλαιο αφού αναφέρουμε τους στόχους μας θα εστιάσουμε στην κατασκευή των χημικών αισθητήρων για την ανίχνευση αερίων , την αρχή λειτουργίας τους, τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που λαμβάνουν χώρα και στις ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.”

2.1 Στόχοι παρούσας εργασίας

Ο τελικός (μελλοντικός) στόχος της παρούσας εργασίας είναι η κατασκευή μιας συστοιχίας χημικών αισθητήρων που θα έχουν την δυνατότητα να ανιχνεύουν ποιοτικά και ποσοτικά τα διάφορα αέρια που μπορεί να συνυπάρχουν σε ένα περιβάλλον. Κύριο μέλημα είναι η βελτίωση ή τουλάχιστον η επίτευξη παρόμοιων τιμών της επιλεκτικότητας, του εύρους τιμών που μπορεί να μετρήσει ο αισθητήρας, το οποίο σαφώς προτιμάται να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερο, του χρόνου απόκρισης που θέλουμε να είναι ελάχιστος, του μεγέθους (όσο μικραίνει το μέγεθος ενός αισθητήρα διευρύνεται το πεδίο εφαρμογής του και το κόστος. Για την υλοποίηση αυτού του στόχου χρειάζονται δύο σημαντικά βήματα. Πρώτον η κατασκευή της συστοιχίας των αισθητήρων και δεύτερον η δημιουργία κατάλληλου λογισμικού που θα επεξεργάζεται τις τιμές των αισθητήρων και θα μας δίνει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Ο όγκος των εργασιών και των πειραμάτων για την εξολοκλήρου επίτευξη του στόχου είναι τεράστιος, επομένως στην παρούσα εργασία θα γίνει μία αρχική προσπάθεια για την κατασκευή της διάταξης όπως επίσης και πειράματα που θα αποδεικνύουν ότι ο τελικός στόχος είναι εφικτός και πιθανότατα στο σύντομο μέλλον σε κάποια άλλη εργασία να γίνει περαιτέρω μελέτη του αντικειμένου.

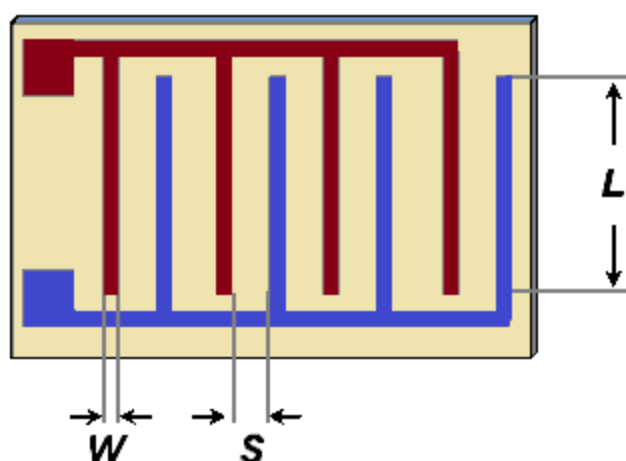
2.2 Σχεδιασμός χημικού αισθητήρα αερίων

Πριν αποφασίσουμε την τελική δομή του αισθητήρα αλλά και των υλικών που θα χρησιμοποιούσαμε κάναμε μία έρευνα πάνω στις δημοσιεύσεις που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια και έχουν ως κύριο αντικείμενο τους αισθητήρες αερίων. Σκοπό μας ήταν να συλλέξουμε στοιχεία, να απορρίψουμε τυχόν επιλογές που είχαμε αν αυτές είχαν ήδη μελετηθεί και απορριφθεί από την επιστημονική κοινότητα (κυρίως στο πεδίο της επιλογής των κατάλληλων υλικών) και να προσπαθήσουμε να συνδυάσουμε όλες αυτές της πληροφορίες για να έχουμε όσο το δυνατόν καλύτερο αποτέλεσμα. Από την βιβλιογραφία προέκυψε ότι έχει κατασκευαστεί μια μεγάλη γκάμα χημικών αισθητήρων για την ανίχνευση αερίων η οποία περιλαμβάνει θερμοδομετρικούς αισθητήρες[1], αισθητήρες ηλεκτροχημικών κελιών [2], επιφανειακών ακουστικών κυμάτων[3], μικροζυγών quartz[4] κ.α. Η δική μας επιλογή η οποία έγινε λαμβάνοντας υπόψη την υπάρχουσα τεχνογνωσία των μελών του εργαστηρίου, τον εργαστηριακό εξοπλισμό που είχαμε στην διάθεσή μας ή που μπορούσαμε να έχουμε πρόσβαση αλλά και της αξιολόγησης των στοιχείων που συλλέξαμε από την βιβλιογραφία ήταν να κατασκευάσουμε έναν χημικό αισθητήρα αντίστασης (chemiresistive sensor) ο οποίος θα φέρει μεταλλικά νανοσωματίδια. Άλλες δομές νανομετρικών διαστάσεων που συναντάμε στην βιβλιογραφία και χρησιμοποιούνται σε χημικούς αισθητήρες είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα [5], το γραφένιο [6], το φουλερένιο [7], μεταλλικά και ημιαγώγιμα νανονήματα [8], κ.α.

Μια άλλη σημαντική απόφαση που πάρθηκε ήταν ότι τα ηλεκτρόδια της διάταξης θα είχαν την δομή των αλληλεπικαλυπτόμενων κτενίων (IDCs, interdigitated electrodes) (εικόνα 2.1), μία δομή με επίπεδα ηλεκτρόδια που δεν εμποδίζουν την διάχυση των αναλυτών με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η απόκριση του αισθητήρα. Εκτός από τους χημικούς αισθητήρες η τεχνική των αλληλεπικαλυπτόμενων κτενίων βρίσκει εφαρμογή στα ολοκληρωμένα κυκλώματα μικροκυμάτων, στις διατάξεις επιφανειακών ακουστικών κυμάτων, στις διηλεκτρικές μελέτες λεπτών υμενίων κ.α.

Έχοντας πλέον ένα αρχικό πλάνο για την διάταξη που θα κατασκευάσουμε έγινε η διερεύνηση των τεχνικών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στα διάφορα στάδια κατασκευής και οι οποίες θα αναλυθούν βήμα προς βήμα παρακάτω. Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι ήδη από αυτό το αρχικό στάδιο η επίτευξη ορισμένων στόχων πρέπει να θεωρείται δεδομένη, αφού καταλήξαμε στην κατασκευή μιας διάταξης πολύ μικρού μεγέθους, της τάξης των μερικών nm που εκτός από νέα πεδία εφαρμογών μας εξασφαλίζει και χαμηλό κόστος κατασκευής, χαμηλή κατανάλωση ισχύος και μικρό χρόνο διέγερσης και αποδιέγερσης.

Όσο αφορά την επιλεκτικότητα θα εξαρτηθεί απ' την επιλογή και την συμπεριφορά των πολυμερικών υλικών που θα χρησιμοποιήσουμε. Το πρόβλημα με την επιλεκτικότητα είναι ότι ο αισθητήρας θα είναι εκτεθειμένος σε ένα περιβάλλον όπου εκτός από το προς ανίχνευση αέριο θα υπάρχουν και άλλα με αποτέλεσμα η τιμή που δίνει ο αισθητήρας να αποκλίνει απ την πραγματική. Το πρόβλημα αυτό θα λυνόταν άμεσα αν υπήρχε κάποιο πολυμερές που να είναι ευαίσθητο μόνο στο αέριο που θέλουμε να ανιχνεύσουμε, κάτι τέτοιο όμως δεν υπάρχει ακόμα οπότε αυτό που θα επιχειρήσουμε να κάνουμε είναι να κατασκευάσουμε μία συστάδα αισθητήρων όπου ο καθένας τους θα χρησιμοποιεί διαφορετικό πολυμερές. Το κάθε πολυμερές θα είναι πολύ ευαίσθητο σε μία ουσία και λιγότερο στις υπόλοιπες. Με αυτό τον τρόπο θα έχουμε την δυνατότητα να αφαιρούμε απ την αρχική τιμή τις τιμές που οφείλονται σε άλλα αέρια και να έχουμε μεγαλύτερη ακρίβεια.



Εικόνα 2.1 : Σχηματική αναπαράσταση των αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων (IDCs)

2.3 Επιλογή ανιχνευτικού μέσου – Ηλεκτρονική μύτη

Η επιλογή του αισθητήριου υλικού αποτελεί μια σημαντική απόφαση κατά τον σχεδιασμό ενός χημικού αισθητήρα και η επιλογή γίνεται λαμβάνοντας υπόψη ορισμένες παραμέτρους όπως : κατηγορία του αισθητήρα (πιεζοηλεκτρικός, οπτικός, θερμικός, ηλεκτρικός), το είδος του υπό ανίχνευση αναλύτη (αέρια, ιόντα, πτητικοί ατμοί, DNA, βακτήρια κ.α.), την επιλεκτικότητα του υλικού, την επαναληψιμότητα, τον χρόνο απόκρισης και την θερμοκρασία λειτουργίας. Συνήθως επιλέγονται υλικά που δεν φθείρονται γρήγορα λόγω οξειδωσης ή ηλεκτρόλυσης με τον χρόνο, επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση όταν αφαιρεθεί ο αναλύτης και να έχει ικανοποιητικά όρια ανίχνευσης. Στην βιβλιογραφία συναντάμε κυρίως ανόργανα υλικά (π.χ οξειδία μετάλλων) και οργανικά υλικά (στην πλειοψηφία τους πολυμερή). Αν και τα ανόργανα υλικά παρουσιάζουν υψηλότερη επιλεκτικότητα σε σχέση με τα πολυμερή, τα δεύτερα χρησιμοποιούνται ευρέως ως ανιχνευτικό μέσο διότι εκτός απ

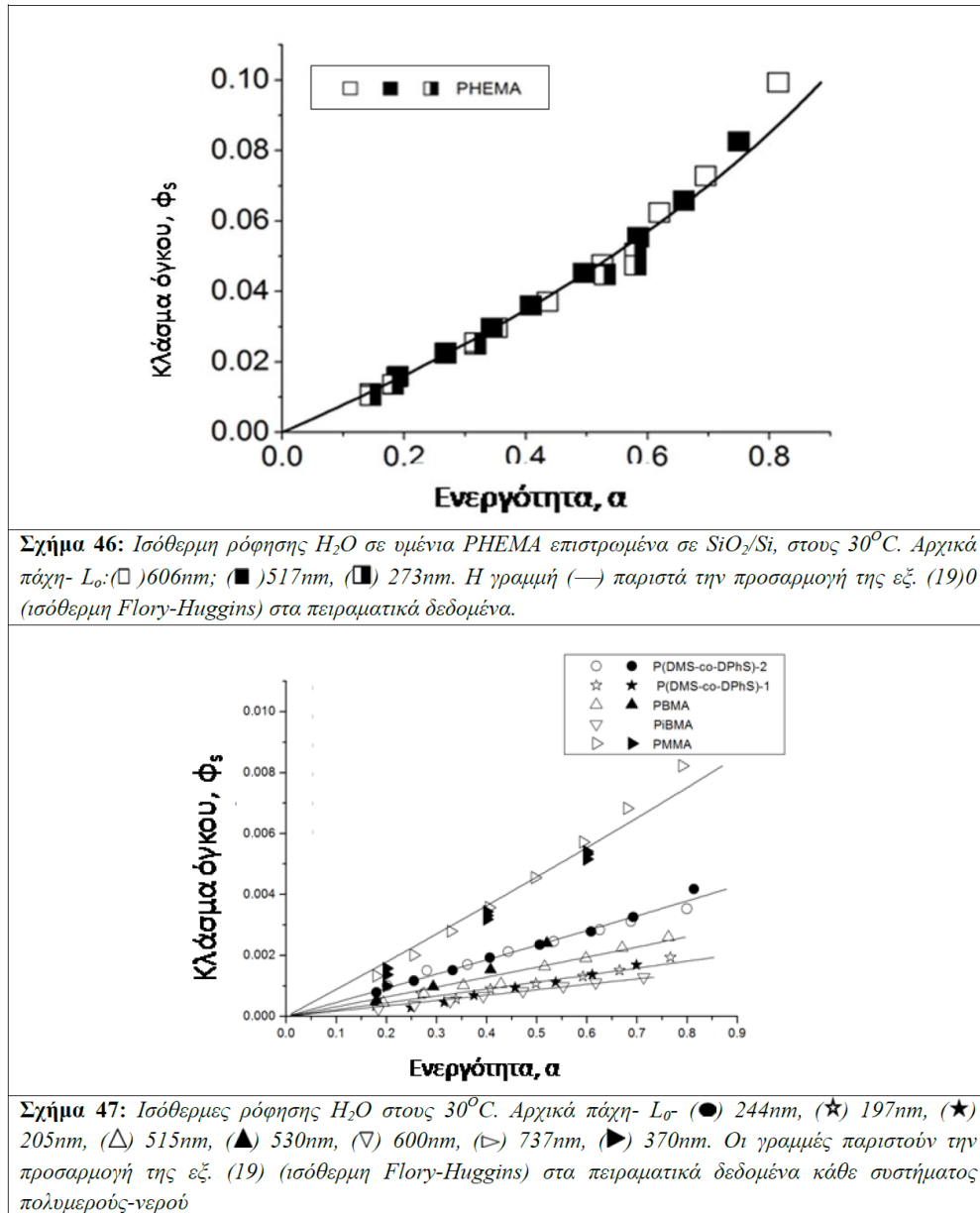
τους σχετικά καλούς χρόνους απόκρισης και τα όρια ανίχνευσης παρουσιάζουν και πολύ καλή αντιστρεψιμότητα, επανέρχονται δηλαδή στην αρχική κατάσταση μόλις αφαιρεθεί ο αναλύτης και μπορούν να επαναλάβουν την μέτρηση καθιστώντας τον αισθητήρα επαναλήψιμο. Η δυνατότητα σύνθεσης υλικών με εκλεκτικές ομάδες μορίων αυξάνουν την επιλεκτικότητα τους ενώ το χαμηλό κόστος τους αλλά και η πλειάδα τεχνικών εναπόθεσής τους καθιστούν τα πολυμερή στην πρώτη θέση προτίμησης όσων κατασκευάζουν χημικούς αισθητήρες. Μερικές απ' τις πιο διαδεδομένες τεχνικές εναπόθεσης πολυμερών είναι η επίστρωση δια περιστροφής, η χύτευση, η εμβάπτιση, η εκτύπωση ψεκασμού μελάνης, κ.α.

Τα πολυμερή εμφανίζουν πολλές φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες άμεσα και έμμεσα σχετίζονται με τις αρχές λειτουργίας των περισσοτέρων χημικών αισθητήρων. Για παράδειγμα υπάρχουν διηλεκτρικά πολυμερή [9], αγωγιμα, πολυμερή που συμπεριφέρονται ως ηλεκτρολύτες κ.α. Πέρα απ' τις ιδιότητες που προαναφέρθηκαν τα πολυμερή παρουσιάζουν και γραμμική συμπεριφορά στην απόκριση του αισθητήρα. Τέλος η μειωμένη επιλεκτικότητα που παρουσιάζουν αντισταθμίζεται κατασκευάζοντας συστοιχίες χημικών αισθητήρων αποτελούμενων από διαφορετικά πολυμερή, όπως θα επιχειρήσουμε να κάνουμε και εμείς στην παρούσα εργασία.

Σε περιπτώσεις που ο αισθητήρας λειτουργεί σε σύνθετο περιβάλλον η κατασκευή συστοιχιών αισθητήρων σε συνδυασμό με την κατάλληλη επεξεργασία του σήματος προσφέρει την αύξηση της επιλεκτικότητας και την ταυτόχρονη αναγνώριση πολλών ουσιών, οι διατάξεις αυτές αποκαλούνται στην βιβλιογραφία ως ηλεκτρονικές μύτες και προσπαθούν να μιμηθούν την αρχή λειτουργίας της όσφρησης των ζωντανών οργανισμών. Ο κάθε αισθητήρας δεν παρουσιάζει αποκλειστική επιλεκτικότητα σε μια ουσία, αλλά η κατάλληλη επεξεργασία όλων των αποκρίσεων, όλων των αισθητήρων της συστοιχίας μπορεί να μας δώσει το δακτυλικό αποτύπωμα του περιβάλλοντος όπου λειτουργούν οι αισθητήρες. Προς αυτή την κατεύθυνση έχουν δημοσιευτεί πολλές ερευνητικές εργασίες [10]. Τέλος έχουν κατασκευαστεί και εμπορικά πρότυπα ηλεκτρονικής μύτης και χρησιμοποιούνται κυρίως σε βιομηχανίες τροφίμων και στη διαγνωστική εφαρμογή[11,12].

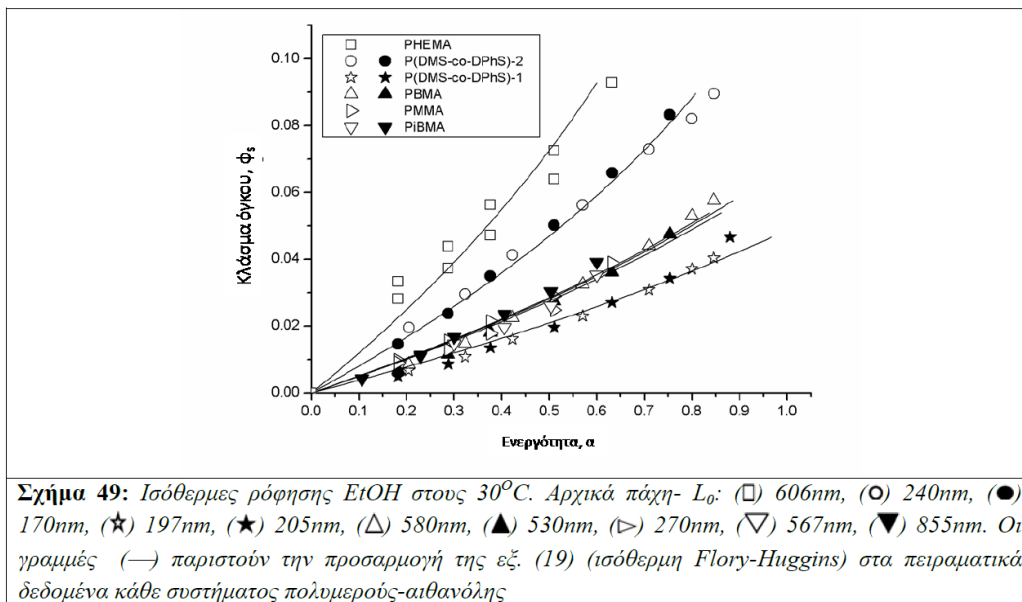
Για να απλοποιήσουμε τη διαδικασία υποθέτουμε ότι το περιβάλλον που θα λειτουργούν οι αισθητήρες μας αποτελείται από συνδυασμούς τριών αερίων: ατμούς υγρασίας, αιθανόλη και οξικός αιθυλεστέρας. Απ' την βιβλιογραφία και όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα αποφασίσαμε να χρησιμοποιήσουμε τα εξής πολυμερή : PHEMA, PBMA, PIBMA εκ των οποίων το PHEMA είναι πολύ επιλεκτικό στην υγρασία, λιγότερο στην αιθανόλη και ακόμα λιγότερο στον οξικό αιθυλεστέρα, αντίθετα το PBMA και το PIBMA είναι πολύ πιο επιλεκτικά σε σχέση με το PHEMA στον οξικό αιθυλεστέρα, λιγότερο στην αιθανόλη και ακόμα λιγότερο στην υγρασία [13]. Τα διαγράμματα αυτά κατασκευάστηκαν κατόπιν μετρήσεων διόγκωσης με την τεχνική της οπτικής συμβολομετρίας. Η εικόνα 2.2 αναφέρεται σε ισόθερμες

ρόφησης υδατμών υγρασίας στους 30 °C για το PHEMA (πάνω διάγραμμα) και το PBMA και PIBMA (κάτω διάγραμμα).

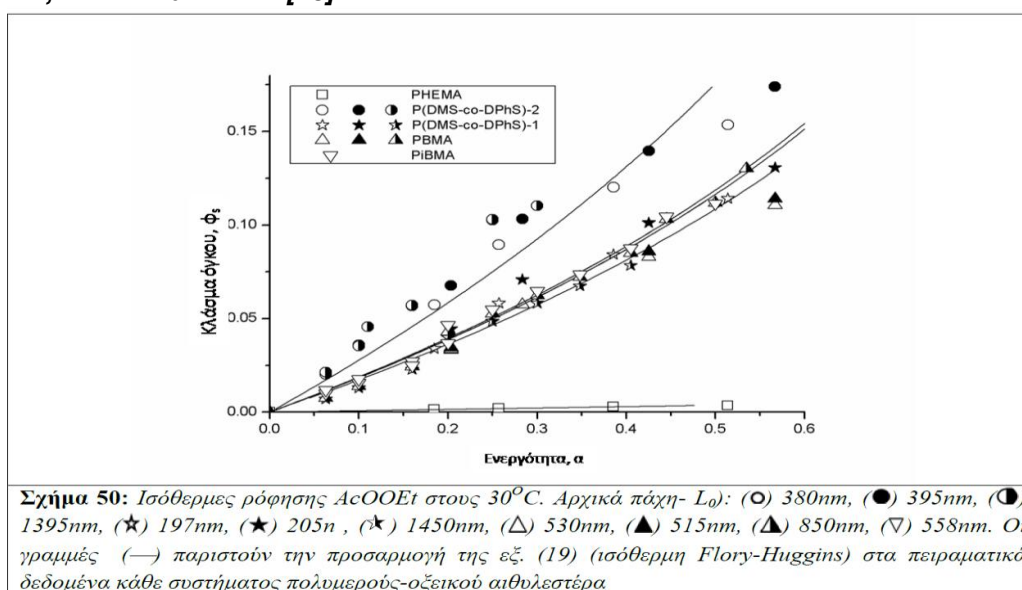


Εικόνα 2.2 : Ισόθερμη ρόφησης H₂O στους 30°C για διάφορα πάχη των πολυμερών PHEMA, PIBMA και PBMA [13].

Παρατηρούμε ότι το κλάσμα όγκου για ίδιες τιμές ενεργότητας (συγκέντρωση υγρασίας) είναι ως και δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο στην περίπτωση του PHEMA απ' ότι στο PBMA και στο PIBMA. Αυτό σημαίνει ότι το PHEMA είναι πολύ πιο επιλεκτικό στην υγρασία απ' ότι τα άλλα δύο πολυμερή. Στο διάγραμμα της εικόνας 2.3_α παρατηρούμε ότι η σειρά επιλεκτικότητας (PHEMA > PBMA > PIBMA) παραμένει ίδια και για την αιθανόλη όμως τώρα η διαφορά είναι σαφώς μικρότερη από την περίπτωση της υγρασίας.



Εικόνα 2.3_α : Ισόθερμη ρόφησης EtOH στους 30°C για διάφορα πάχη των πολυμερών PHEMA, PIBMA και PBMA [13].

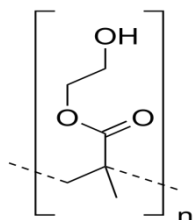


Εικόνα 2.3_β : Ισόθερμη ρόφησης AcoEt στους 30°C για διάφορα πάχη των πολυμερών PHEMA, PIBMA και PBMA [13].

Στο διάγραμμα της εικόνας 2.3_β παρατηρείται η αλλαγή της σειράς επιλεκτικότητας (PIBMA > PBMA > PHEMA) όταν ο αναλύτης είναι οξικός αιθυλεστέρας, το PIBMA και το PBMA παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά και αυξημένη επιλεκτικότητα ενώ αντίθετα το PHEMA φαίνεται ότι δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από την παρουσία του οξικού αιθυλεστέρα.

2.3.1 Τα πολυμερή και ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων

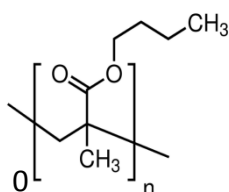
PHEMA:poly(2-hydroxyethyl methacrylate), Πολυ(2υδροξυαιθυλομεθακρυλικός εστέρας)



$M_w \sim 300K$,
 $d(25^\circ C): 1.15 \text{ g/mL}$,
 $T_g: 109^\circ C$, (DSC)
 $n_{D-20}^\circ C: 1.50$

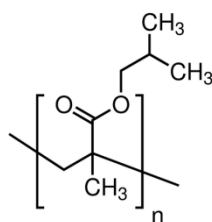
[14]

PBMA:poly(n-butyl methacrylate), Πολυ(n-βουτυλικός μεθυλεστέρας)



$M_w \sim 337K$;
 $d(25^\circ C): 1.07 \text{ g/mL}$;
 $T_g: 15^\circ C$,
 $n_{D-20}^\circ C: 1.48$

PIBMA:poly(Isobutyl methacrylate), Πολυ(Ισοβουτυλικός μεθυλεστέρας)



$M_w \sim 70K$;
 $d(25^\circ C): 1.09 \text{ g/mL}$;
 $T_g: 55^\circ C$,
 $n_{D-20}^\circ C: 1.47$

[15]

Τα παραπάνω πολυμερή τα είχαμε στο εργαστήριο σε μορφή σκόνης, επομένως για να μπορέσουν να εκτυπωθούν με την τεχνική του ψεκασμού μελάνης έπρεπε να φτιάξουμε διαλύματα. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήσαμε ο οποίος επιλέχθηκε κατόπιν βιβλιογραφικής έρευνας ήταν ο οξικός εστέρας της 1-μέθοξυ προπανόλης-2 (Propylene Glycol Methyl Ether Acetate, PGMEA). Τα διαλύματα ήταν συγκέντρωσης 0,5% κατά βάρος για το PHEMA και 2% για τα PBMA και PIBMA. Αυτές οι τιμές συγκέντρωσης αποφασίστηκαν μετά από πληθώρα εκτυπώσεων διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων και αντίστοιχων μετρήσεων του πάχους του πολυμερούς για κάθε εκτύπωση με την βοήθεια του προφιλόμετρου. Όπως θα δούμε και στη συνέχεια με αυτές τις συγκεντρώσεις πετύχαμε ομοιόμορφες επιστρώσεις

πολυμερών πάχους 400 – 600 nm και για τα τρία πολυμερή. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με την βοήθεια μίας πολύ ευαίσθητης ζυγαριάς και μίας πιπέτας, η ανάδευση του διαλύματος πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ένα μαγνήτη που περιστρεφόταν για τουλάχιστον εικοσιτέσσερις ώρες εντός του διαλύματος λόγω της παρουσίας μαγνητικού πεδίου.

2.4 Κατασκευή του χημικού αισθητήρα αερίων

Σε αυτό το εδάφιο θα αναφερθούμε στην κατασκευή των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες τις παρούσας εργασίας. Το πρώτο στάδιο της κατασκευής ήταν ο καλός καθαρισμός του δισκίου από πυρίτιο με την μέθοδο Piranha (διάλυμα 1: 1 → H₂SO₄ –H₂O₂) και ξέβγαλμα με απιονισμένο νερό για αρκετά λεπτά. Το επόμενο βήμα ήταν η ανάπτυξη θερμικού οξειδίου του πυριτίου πάχους 50nm και η λιθογράφηση των δακτυλωτών ηλεκτροδίων που κατασκευάστηκαν με την τεχνική της εξάχνωσης μετάλλου μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (e-gun evaporation). Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε για την λιθογραφία αποτελούνταν από πολλές μονάδες όπου η κάθε μονάδα απαρτιζόταν από τέσσερις αισθητήρες διαφορετικών αποστάσεων ηλεκτροδίων ο καθένας (2μm, 5μm, 10 μm και 30 μm). Νανοσωματίδια πλατίνας παράχθηκαν μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής σταθερού ρεύματος (DC sputtering).

Το sputtering είναι μια γνωστή πρακτική εναπόθεσης τόσο λεπτών υμενίων υλικών όσο και νανοσωματιδίων η οποία επιτρέπει τον έλεγχο του μεγέθους, της ροής και της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων [16] εκτενής αναφορά έγινε στο εδάφιο 1.5. Αρχικά τοποθετήθηκαν τα δείγματα (δισκία πυριτίου με δακτυλωτά ηλεκτρόδια χρυσού) σε θάλαμο όπου δημιουργήθηκε κενό της τάξης των 10⁻⁶ mbar. Εφαρμόσαμε αρνητική τάση στην άνοδο για να επιταχύνουμε τα κατιόντα αργού και αυτά με την σειρά τους να βομβαρδίσουν τον στόχο όπου στην περίπτωση μας ήταν πλατίνα καθαρότητας 99,99%. Ο βομβαρδισμός έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία νανοσωματιδίων τα οποία λόγω της διαφοράς πίεσης των θαλάμων που βρίσκονται ο στόχος και το δείγμα μας και με τη βοήθεια της ροής ενός αδρανούς αερίου οδηγούνται και εναποτίθενται στο υπόστρωμά μας. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων ελέγχεται ρυθμίζοντας την απόσταση του δείγματος από τον στόχο και την ροή του αδρανούς αερίου. Η πυκνότητα εναπόθεσης εξαρτάται από τον χρόνο διεξαγωγής της διαδικασίας που στην περίπτωση μας ήταν 10 min δίνοντας ποσοστό κάλυψης νανοσωματιδίων 46%. Τα νανοσωματίδια που παράχθηκαν είναι διαμέτρου 2-12 nm. Η ροή του αργού ήταν σταθερά στα 60 – 61 sccm, η τιμή του ρεύματος 0,1 – 0,12 A, η τάση επιτάχυνσης που εφαρμόσαμε ήταν από 200 V ως 280 V, η ροή των

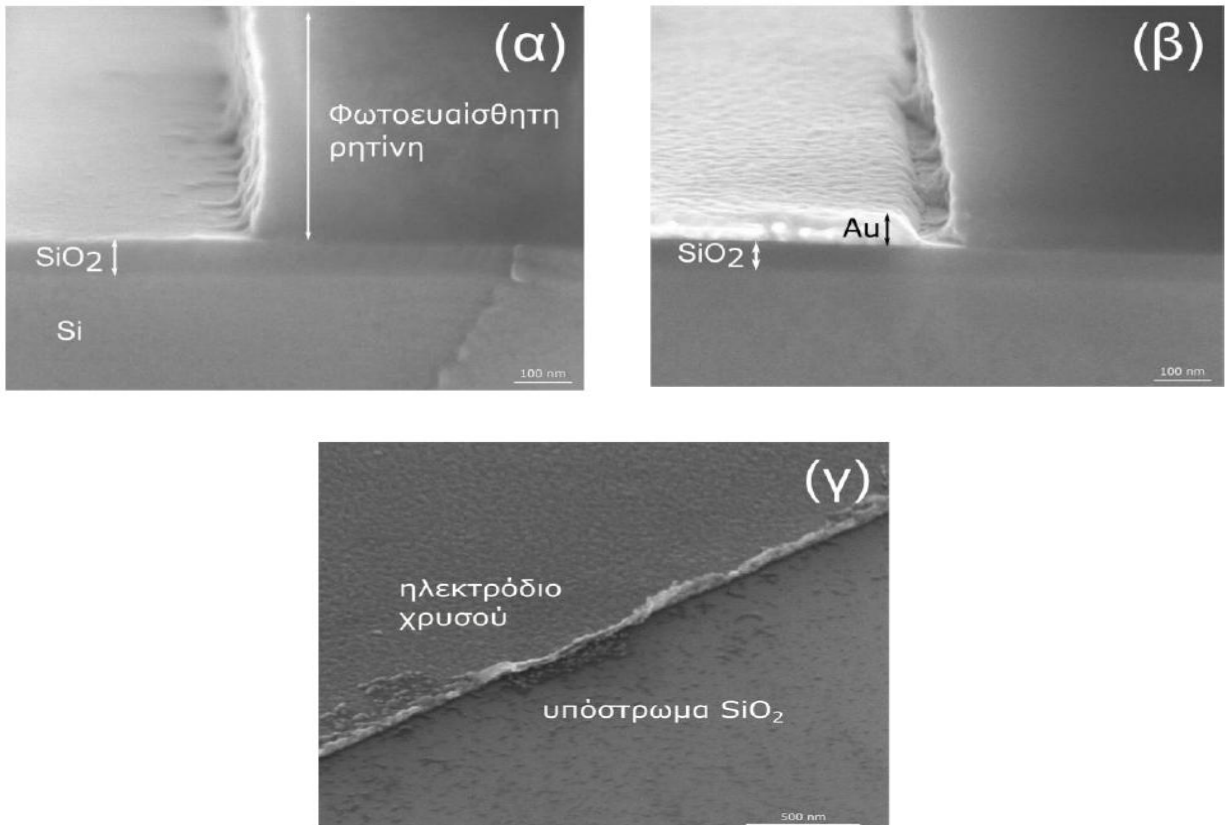
νανοσωματιδίων περίπου στα 0,4 Å/min και η απόσταση του δείγματος απ τον στόχο μόνιμα στα 40 cm.

Μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων ακολούθησε η εναπόθεση των πολυμερών με την τεχνική εκτύπωσης μελάνης Ink – jet, στη συγκεκριμένη τεχνική θα αναφερθούμε αναλυτικά παρακάτω. Τα πολυμερή που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν ως ανιχνευτικά μέσα είναι το PHEMA [poly 2-hydroxyethyl methacrylate], το PBMA [poly(n-butyl methacrylate)] και το PIBMA [poly(isobutyl methacrylate)] που όπως φάνηκε από την βιβλιογραφία πληρούν τα κριτήρια επιλογής για τα οποία θα γίνει λόγος παρακάτω. Για να είναι εκτυπώσιμα τα πολυμερή έπρεπε να παρασκευαστούν διαλύματα περιεκτικότητας 0,5% για το PHEMA και 2% για τα άλλα δύο. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το PGMEA (Propylene Glycol Methyl Ether Acetate). Αποδείχτηκε ότι 1000 σταγόνες στους 30°C με συχνότητα 5 Hz έδιναν μία ομοιόμορφη στρώση πολυμερούς, πάχους 500 – 700 nm. Τέλος έγινε η επικόλληση των δειγμάτων σε κατάλληλα διαμορφωμένη πλακέτα PCB εποξειδικής ρητίνης. Οι μεταλλικές συνδέσεις φέρνουν σε επαφή τα pads των αισθητήρων με τα στοιχεία του εξωτερικού κυκλώματος με wire bonding.

2.4.1 Εξάχνωση μετάλλου μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (e-gun evaporation) – κατασκευή ηλεκτροδίων.

Η κατασκευή των ηλεκτροδίων προϋποθέτει ότι έχουμε ήδη κατασκευάσει και τροποποιήσει κατάλληλα μέσω οπτικής λιθογραφίας ένα υπόστρωμα πυριτίου με οξείδιο πάχους 50 nm. Κατόπιν τοποθετούμε το δείγμα μας στο εσωτερικό ενός θαλάμου όπου θα δημιουργηθεί κενό και στον οποίο βρίσκεται το υλικό που θέλουμε να εναποθέσουμε, (στην περίπτωση μας χρησιμοποιήσαμε χρυσό), σε μία υδρόψυκτη θήκη από επινικελωμένο χαλκό. Το υλικό αυτό ονομάζεται και στόχος διότι στην συνέχεια βομβαρδίζεται από μία δέσμη ηλεκτρονίων που προέρχεται από ένα νήμα βολφραμίου λόγω θερμιοτικής εκπομπής ηλεκτρονίων. Εάν και εφόσον είναι επιθυμητή η θερμική μόνωση του στόχου τότε υπάρχει η δυνατότητα τοποθέτησης του εντός πυρίμαχου σκεύους. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική κατά την πρόσκρουση τους στον στόχο, με αποτέλεσμα την δημιουργία μίας μικρής περιοχής με υλικό του στόχου που αρχικά αναβράζει και τελικά εξατμίζεται. Οι ατμοί που σχηματίζονται λόγω της εξάτμισης τελικά εναποτίθενται στην επιφάνεια του δείγματός μας όπου στερεοποιούνται ξανά και δημιουργούν ένα λεπτό υμένιο (στην περίπτωση μας 70 nm). Με την μέθοδο της εξάχνωσης μετάλλου μέσω δέσμης ηλεκτρονίων δίνεται η δυνατότητα εναπόθεσης ακόμα και σε δύστηκτα μέταλλα όπως για παράδειγμα το βολφράμιο. Το περιττό μέταλλο αφαιρείται με την διαδικασία του Lift – off ενώ όποια υπολείμματα ρητίνης

υπάρχουν θα αποκολληθούν τελικά απ το δείγμα μας μετά την παραμονή του εντός της ακετόνης για τουλάχιστον τρεις ώρες και την εμβάπτιση του σε λουτρό υπερήχων για 60 sec. Στις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας που ακολουθούν φαίνεται η δομή του δείγματος α) πριν την εναπόθεση του χρυσού αλλά μετά την σχηματοποίηση της επιφάνειας με οπτική λιθογραφία, β) μετά την εναπόθεση του χρυσού αλλά πριν την αποβολή του περιττού μετάλλου και της ρητίνης και γ) η τελική δομή μετά το Lift – off.



Εικόνα 2.4: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας α) πριν την εναπόθεση του χρυσού, β) μετά την εναπόθεση του χρυσού, γ) μετά την αφαίρεση του περιττού μετάλλου και της ρητίνης [17].

2.4.2 Εναπόθεση πολυμερών με την τεχνική ψεκασμού μελάνης (Ink – jet)

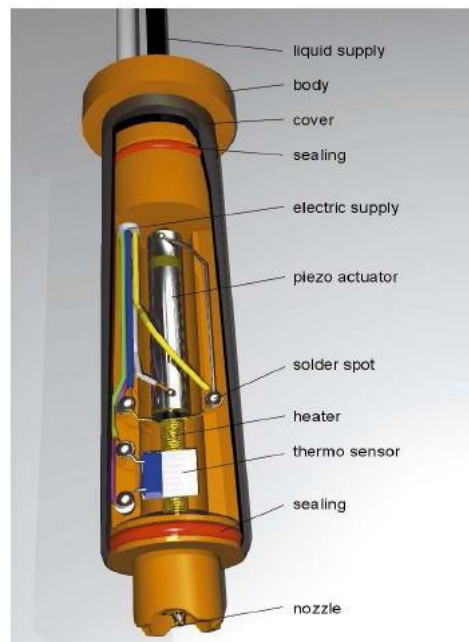
Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν ως ανιχνευτικά μέσα των αερίων εναποτέθηκαν με την τεχνική του ψεκασμού μελάνης. Ο εκτυπωτής ψεκασμού που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Microdrop Technologies. Η σταγόνα που εκτυπώνεται έχει μικρό όγκο της τάξης των 30 με 500 picoliters και διάμετρο από 30 ως 100 μm . Επομένως η εναπόθεση πραγματοποιείται έχοντας πολύ καλό έλεγχο της διαδικασίας γεγονός που την καθιστά επαναλήψιμη (απόκλιση μικρότερη του 1%). Μέσω της τεχνικής Ink – jet μπορούμε να κατασκευάσουμε υπέρμικρες δομές της τάξης της διαμέτρου της σταγόνας και επιπλέον μας επιτρέπει την εκτύπωση πληθώρας διαλυμάτων σε οποιοδήποτε υπόστρωμα. Ο σημαντικότερος ανασταλτικός παράγοντας είναι ότι δεν μπορούν να εκτυπωθούν διαλύματα με μεγάλο ιξώδες, διότι υπάρχει ο κίνδυνος προσκόλλησης του υλικού στα τοιχώματα των διάφορων εξαρτημάτων του Ink – jet, ούτε επίσης υγρά που αντιδρούν με τον αέρα. Ο συγκεκριμένος εκτυπωτής που χρησιμοποιήθηκε έχει ευρύ φάσμα τιμών ιξώδους : 0.5 – 10000 mPas

Η μορφή της παραγόμενης σταγόνας και η συχνότητα ρήξης ρυθμίζονται από τα ηλεκτρονικά οδήγησης της διάταξης. Οι παράμετροι που μπορούν να ρυθμιστούν είναι το εύρος και το μέτρο του παλμού τάσης, η συχνότητα και η θερμοκρασία του υλικού. Για την παρακολούθηση της διαδικασίας ταυτόχρονα με την εναπόθεση χρησιμοποιείται μία ccd κάμερα σε συνδυασμό με μία στροβοσκοπική δίοδο φωτισμού. Η κεφαλή απ' την οποία τελικά εξάγεται η σταγόνα όπως και το φιαλίδιο που περιέχει το προς εναπόθεση υλικό είναι στερεωμένα σε σταθερό μεταλλικό σκελετό, ενώ το δείγμα τοποθετείται σε επίπεδη μεταλλική πλάκα με ελευθερία κίνησης στους 2 άξονες με την βοήθεια δύο βερνιέρων.

Η αρχή λειτουργίας του εκτυπωτή microdrop dispenser βασίζεται σε ένα πιεζοηλεκτρικό σύστημα που αναγκάζει το προς εναπόθεση υγρό να εισέλθει στο εσωτερικό ενός ακροφυσίου με ταχύτητα μερικών μέτρων ανά δευτερόλεπτο και να οδηγηθεί τελικά στην κεφαλή απ' όπου τελικά εξέρχεται. Η κεφαλή του microdrop dispenser (εικόνα 2.6) αποτελείται από έναν γυάλινο κυλινδρικό σωλήνα ο οποίος περιβάλλεται από πιεζοηλεκτρικά στοιχεία. Όταν ο γυάλινος σωλήνας γεμίσει με το υγρό τότε εφαρμόζεται στον πιεζοηλεκτρικό ενεργοποιητή ένας ηλεκτρικός παλμός με αποτέλεσμα αυτός να συσπαστεί και με την σειρά του να ασκήσει πίεση στον γυάλινο σωλήνα και τελικά αυτή η διαδικασία μεταφράζεται σε παλμό πίεσης που εξαναγκάζει το υγρό να εξέρχεται διακεκομμένα και όχι συνεχόμενα σε σχήμα σφαιρικό λόγω δυνάμεων αδράνειας και επιφανειακών τάσεων. Η ταχύτητα με την οποία οδηγείται η σταγόνα στο υπόστρωμα είναι περίπου 2-3 m/s.



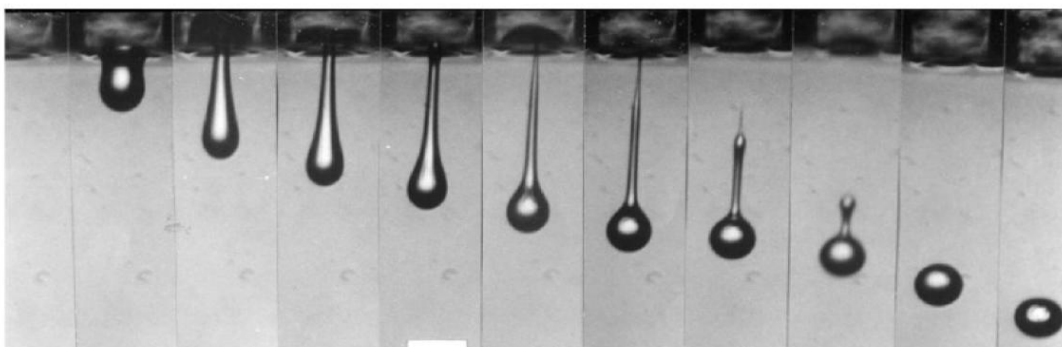
Εικόνα 2.5 : Εκτυπωτής ψεκασμού μελάνης της εταιρίας Microdrop Technologies (κύριο μέρος και ηλεκτρονικά οδήγησης) [18]



Εικόνα 2.6 : Ανάλυση της κεφαλής του δοσομετρητή [19]

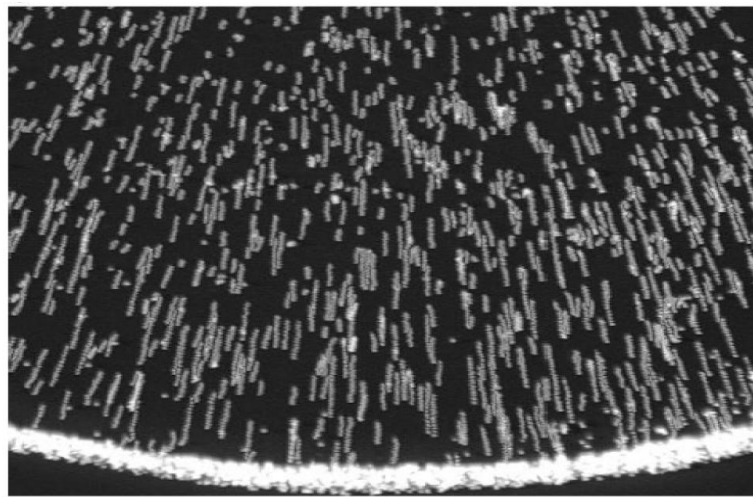
Συγκεκριμένα, για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας εκτυπώθηκαν τα πολυμερή : PHEMA, PIBMA και PBMA. Της τελικής εκτύπωσης προηγήθηκαν πολλές πειραματικές εκτυπώσεις και των τριών πολυμερών αλλάζοντας κάθε φορά είτε την συγκέντρωση του πολυμερούς είτε των αριθμό των εναποτιθέμενων σταγόνων. Αυτή η διαδικασία ήταν απαραίτητη ούτως ώστε να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός των παραμέτρων αυτών που θα οδηγούσε στην ομοιόμορφη εναπόθεση ίσων παχών και των τριών πολυμερών. Οι μετρήσεις για τα πάχη των εκτυπωμένων πολυμερών πραγματοποιήθηκαν με την βοήθεια του προφιλόμετρου που βρίσκεται στα εργαστήρια του τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ.

Τελικά αποδείχτηκε ότι η εκτύπωση χιλίων σταγόνων για διαλύματα συγκέντρωσης 0,5% για το PHEMA και 2% για τα PBMA και PIBMA μας δίνει πάχη πολυμερών περίπου 500 nm. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν PGMEA.



Εικόνα 2.7 : Διαδοχικά στιγμιότυπα του ακροφυσίου κατά τον σχηματισμό της σταγόνας[19]

Όπως ήταν αναμενόμενο από την εμπειρία του ανθρώπινου δυναμικού του καθαρού χώρου του τομέα φυσικής της σχολής ΣΕΜΦΕ αλλά και από την βιβλιογραφία προέκυψε ότι η μορφολογία του εναποτιθέμενου πολυμερούς παρουσιάζει το “ φαινόμενο του δακτυλιδιού του καφέ ” (coffee ring effect). Το συγκεκριμένο φαινόμενο παρομοιάζει την τάση των υγρών που περιέχουν αιωρούμενα σωματίδια να συγκεντρώνονται πιο πολύ στα άκρα της έκτασης που καταλαμβάνουν αφού εξατμιστεί ο διαλύτης με το φαινόμενο ενός λεκέ από καφέ ο οποίος όταν εξατμιστεί θα αφήσει πίσω του ένα υπόλειμμα κατά μήκος της περιμέτρου του. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην τριχοειδή ροή των σωματιδίων του υγρού. Ο ρυθμός εξάτμισης στα άκρα είναι μεγαλύτερος από ότι στην υπόλοιπη έκταση με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται δυνάμεις που οδηγούν το υγρό προς τα άκρα.



Εικόνα 2.8 : Τριχοειδής ροής σωματιδίων υγρού προς την περιφέρεια της σταγόνας[19]

2.5 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

Το γεγονός που καθιστά δύσκολη την μελέτη των μηχανισμών αγωγιμότητας που λαμβάνουν χώρα σε νανοδομικές διατάξεις είναι ότι για την κατανόηση των φαινομένων απαιτούνται γνώσεις από πολλά και διαφορετικά επιστημονικά πεδία. Κυρίως για τον λόγο αυτό, αν και έχουν γίνει πάρα πολλές μελέτες δεν έχει ακόμα βρεθεί το μοντέλο που θα περιγράψει πλήρως τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίων.

Ένα φίλμ από νανοσωματίδια μπορεί να βρίσκεται σε τρεις πιθανές καταστάσεις όσον αφορά τις ηλεκτρικές του ιδιότητες.

- Κατάσταση μονωτή, όπου οι αποστάσεις των νανοσωματιδίων είναι μεγάλες και δεν επιτρέπουν την μεταφορά φορτίων.
- Μακροσκοπική κατάσταση όπου η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων είναι μεγάλη και επομένως υπάρχουν πολλοί αγωγιμοί δρόμοι, δηλαδή παρουσιάζει συμπεριφορά μακροσκοπικού υλικού.
- Ενδιάμεση κατάσταση η οποία ξεκινά να υφίσταται με την δημιουργία του πρώτου αγωγιμου μονοπατιού (percolation threshold).

Παρόλο που δεν έχει ολοκληρωθεί η κατανόηση των φαινομένων μεταφοράς φορτίων, υπάρχουν κάποια φυσικά φαινόμενα που έχουν αποδειχθεί ότι (ανάλογα την περίπτωση) λαμβάνουν χώρα σε νανοδιατάξεις. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι:

- Φαινόμενο σήραγγας (tunneling)
- Φαινόμενο αλμάτων φορτίου (electron hopping)
- Φαινόμενο φόρτισης ηλεκτρονίου (single electron charging)
- Φαινόμενο χωρικής διαταραχής και διαταραχής φορτίου
- Φαινόμενα percolation
- Φαινόμενο σκέδασης ηλεκτρονίων κ.α.

Ακολουθεί μία εκτενέστερη αναφορά για το φαινόμενο σήραγγας και το φαινόμενο φόρτισης που φαίνεται ότι λαμβάνουν χώρα στις διατάξεις της παρούσας εργασίας.

2.5.1 φαινόμενο σήραγγας (tunneling)

Το κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας περιγράφει την πιθανότητα διάδοσης ηλεκτρικού φορτίου διαμέσου ενός μονωτικού υλικού ορισμένου ενεργειακού ύψους, από έναν αγωγό σε έναν άλλο. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι η απόσταση των δύο αγωγών, δηλαδή το πάχος του μονωτή να μην ξεπερνά τα 10 nm. Πραγματοποιείται δηλαδή μεταφορά φορτίου σε ένα σύστημα μετάλλου – μονωτή – μετάλλου. Για να μπορέσει να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο θα πρέπει να φύγει από μία ενεργειακή κατάσταση του πρώτου μετάλλου και να μεταβεί σε μία κενή ενεργειακή κατάσταση του δεύτερου υπακούοντας την αρχή του Pauli. Το ρεύμα λόγω φαινομένου σήραγγας υπολογίζεται από την σχέση [17] :

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{\infty} p(E) \cdot p(E + eV_b) \cdot |T(E)|^2 \cdot [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad 2.1$$

όπου: e το φορτίο του ηλεκτρονίου, $\rho(E)$ η πυκνότητα καταστάσεων, V_b η τάση που εφαρμόζουμε, $T(E)$ ο συντελεστής διέλευσης και $f(E)$ είναι η πιθανότητα εύρεσης μίας κατειλημμένης στάθμης σύμφωνα με την κατανομή Fermi – Dirac.

Για μικρές τιμές της τάσης V_b ($e V_b \ll E_F$) και θερμοκρασία στα επίπεδα δωματίου τα επίπεδα που κυριαρχούν στο φαινόμενο σήραγγας είναι αυτά που είναι κοντά στην ενέργεια Fermi. Επομένως η σχέση 2.1 απλοποιείται και γίνεται :

$$I = \frac{\sigma_0}{e} \int_0^\infty [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad 2.2$$

Όπου το σ_0 είναι:

$$\sigma_0 = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \cdot \rho(E_F)^2 \cdot |T(E_F)|^2 \quad 2.3$$

Επιλύοντας το ολοκλήρωμα της σχέσης 2.2 προκύπτει :

$$I = \sigma_0 \cdot V_b \quad 2.4$$

$$\sigma_0 \propto \exp(-2kL) \quad 2.5$$

Ισχύει ότι : $|T(E_F)|^2 = \exp(-2kL)$ επομένως ο όρος σ_0 φθίνει εκθετικά όσο μεγαλώνει το πάχος του μονωτή, δηλαδή η απόσταση των δύο μετάλλων. Επίσης δεν παρατηρείται άμεση εξάρτηση από την θερμοκρασία.

2.5.2 φαινόμενα φόρτισης

Κατόπιν βιβλιογραφικής έρευνας [20,21] προέκυψε ότι η μεταφορά φορτίου σχετίζεται άμεσα με την ενέργεια ενεργοποίησης (ελάχιστο ποσό ενέργειας που απαιτείται για την μεταφορά φορτίου). Παρατηρήθηκε ότι όσο μικραίνει η διάμετρος των νανοσωματιδίων απαιτούνται όλο και μεγαλύτερα ποσά ενέργειας προκειμένου να γίνει η μεταφορά. Υποθέτοντας ότι ένα νανοσωματίδιο ακτίνας R είναι τοποθετημένο σε απόσταση L από ένα αγωγίμο περιβάλλον και ανάμεσα τους υπάρχει διηλεκτρικό υλικό με διηλεκτρική σταθερά ϵ_r , η ενέργεια φόρτισης είναι :

$$E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R+L} \right) \quad 2.6$$

Η αγωγιμότητα για τιμές τάσης πολύ κοντά στο μηδέν οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια με ενέργειες $E_c + E_F$ [22] και το πλήθος τους υπολογίζεται από την κατανομή Fermi - Dirac :

$$\int_{E_c + E_F}^{\infty} f(E) dE = \int_{E_c + E_F}^{\infty} \frac{dE}{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]} \propto \int_{E_c + E_F}^{\infty} \exp[-(E - E_F)/k_B T] dE \approx e^{-E_c/k_B T} \quad 2.7$$

Συνδυάζοντας τώρα τις σχέσεις 2.5 και 2.7 και θεωρώντας ότι τα νανοσωματίδια έχουν εναποτεθεί σε τυχαίες θέσεις μπορούμε να εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η συνολική αγωγιμότητα προκύπτει από τον συνδυασμό των δύο αγωγιμοτήτων που οφείλονται στα φαινόμενα φόρτισης και σήραγγας. Απ' τον συνδυασμό αυτό προκύπτει ένα γενικευμένο θερμικά μοντέλο ενεργοποιημένου φαινομένου σήραγγας τύπου Arrhenius:

$$\sigma = e^{-2kL} \cdot e^{-E_c/k_B T} \quad 2.8$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλογα την διάταξη, το θερμοκρασιακό περιβάλλον και άλλους παράγοντες πιθανόν να κάνουν την εμφάνιση τους και άλλοι μηχανισμοί αγωγιμότητας όπως το φαινόμενο χωρικής διαταραχής, το φαινόμενο σκέδασης ηλεκτρονίων κ.α. Έχει αποδειχτεί ότι για φιλμ ανομοιομορφων νανοσωματιδίων ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα είναι το φαινόμενο αλμάτων φορτίου[22].

2.6 Αρχή λειτουργίας

Όταν ο αισθητήρας βρίσκεται σε περιβάλλον ενός αερίου (αναλύτης) σε σταθερή θερμοκρασία, τα μόνα μεγέθη που μεταβάλλονται όταν αλλάζουμε την συγκέντρωση του αναλύτη είναι η διηλεκτρική σταθερά και οι αποστάσεις των νανοσωματιδίων. Και οι δύο μεταβολές οφείλονται στο γεγονός ότι το πολυμερές που έχουμε εναποθέσει στην διάταξή μας προσροφάει μέρος του αναλύτη που έρχεται σε επαφή μαζί του. Όπως είναι λογικό να συμβαίνει όσο αυξάνουμε την συγκέντρωση του αερίου όλο και περισσότερο διογκώνεται το πολυμερές και φυσικά όλο και αυξάνουν οι αποστάσεις των νανοσωματιδίων. Επειδή οι αναλύτες που θα χρησιμοποιήσουμε έχουν μεγάλες διηλεκτρικές σταθερές ($\epsilon_{\text{υγρρασίας}}=80,1$ και $\epsilon_{\text{αιθανόλης}}= 24,3$) κατά την διάρκεια της διόγκωσης θα αυξάνεται και η διηλεκτρική σταθερά του αισθητήρα. Απομακρύνοντας

όμως τα νανοσωματίδια και αυξάνοντας την διηλεκτρική σταθερά δυσχεραίνεται το έργο των φορέων να μεταφερθούν από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ηλεκτρική αντίσταση του αισθητήρα.

Μετά το πέρας των πειραμάτων και την κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε τις μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης που παρουσίασε ο αισθητήρας μας για τις αντίστοιχες μεταβολές της συγκέντρωσης του αναλύτη που πραγματοποιήθηκαν.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε την ίδια διάταξη και να μετράμε χωρητικότητα αντί την ηλεκτρική αντίσταση, παρόλα αυτά δεν κρίθηκε απαραίτητο για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.

Βιβλιογραφία

1. H. Debeda, D. Rebiere, J. Pistre, J. Menil, Thick film pellistor array with a neural network post-treatment, *Sens. Actuators B*, 27 (1995), 297–300.
2. A. D. Brailsford, M. Yussouff, E. M. Logothetis, Technical Digest of the 4th International Meeting on Chemical Sensors (Ed.: N. Yamazoe), Japan Association of Chemical Sensors, Tokyo, 1992.
3. R. Lucklum, P. Hauptmann, The Quartz Crystal Microbalance: Mass Sensitivity, Viscoelasticity and Acoustic Amplification, *Sens. Actuators B*, 70 (2000), 30–36.
4. R. C. Hughes, W. K. Schubert, Thin films of Pd/Ni alloys for detection of high hydrogen concentrations, *J. Apply. Phys.*, 71 (1992), 542-544.
5. I. Heller, A.M. Janssens, J. Mannik, E. D. Minot, S. G. Lemay, C. Dekker, Identifying the Mechanism of Biosensing with Carbon Nanotube Transistors, *Nano Lett.*, 8 (2008), 591.
6. M. Myers, J. Cooper, B. Pejic, M. Baker, B. Raguse, Functionalized Grapheme as an aqueous phase chemiresistor sensing material, *Sens. Actuators B*, 155 (2011), 154 - 158
7. G. Sberveglieri, C. Faglia, C. Perego, P. Nelli, R. Marks, N. T. Virgili, C. Taliani, R. Zamboni, Hydrogen and humidity sensing properties of C60 thin films, *Synthetic Met.*, 77 (1996), 273-275.
8. H. Yan, H. Choe, S. S. Nam, Y. Hu, S. Das, J. F. Klemic, J. C. Ellenbogen, C. M. Lieber, *Nature* 470 (2010), 240.
9. H. Gabor, *Sensor Review* 2000, 20, (2), 98-105.
10. P. Bartlett; J. Elliott; J. Gardner, *Food Technology* 1997, 51, (12), 44-48.
11. www.nose-network.org.2004.
12. C. Di Natale; A. Macagnano; E. Martinelli; R. Paolesse; G. D'Arcangelo; C. Roscioni; A. Finazzi-Agr ; A. D'Amico, *Biosensors and Bioelectronics* **2003**, 18, (10), 1209-1218.
13. Manoli K. Διδακτορική διατριβή: “ρόφηση ατμών σε λεπτά πολυμερικά υμένα ” (2010).
14. <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyethylmethacrylate>
15. <http://www.sigmaaldrich.com/european-export.html>
16. P. Oikonomou, K. Manoli, D. Goustouridis, I. Raptis, M. Sanopoulou, Polymer/BaTiO₃ nanocomposites based chemocapacitive sensors, *Microelectron. Eng.* 86 (2009) 1286–1288.

17. Skotadis E. Διδακτορική διατριβή: " Αυτό-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες " (2013)
18. <http://www.microdrop.de/products.html>
19. Κατσαμπρόκου Κάριν. Διπλωματική εργασία: " βιοχημικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων " (2013).
20. A.J. Quinn, P. Beecher, et al. Manipulating the charging energy of nanocrystal arrays, *Small*, 1 (2005), 613-618.
21. A.J. Quinn, G. Redmond, Artificial atom solids based on metal nanocrystals: Formation and electrical properties, *Prog. Solid State Chem.*, 33 (2005), 263-277.
22. A. Zabet-Khosousi, A.A Dhirani, Charge transport in nanoparticle assemblies, *Chem. Rev.* 108 (2008), 4072-4124.
23. Αργυρώ Ν. Ζωή . Διδακτορική διατριβή : " Εναπόθεση και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δομών κολλοειδών νανοσωματιδίων Au" (2007).

Πειραματικό μέρος

Κεφάλαιο 3

Παρουσίαση των πειραματικών διαδικασιών και των αποτελεσμάτων

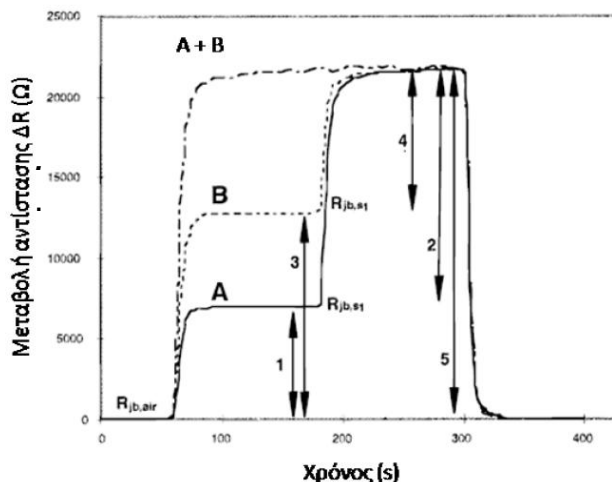
“Σε αυτό το τρίτο και τελευταίο κεφάλαιο θα παρουσιάσουμε τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την διεξαγωγή των πειραμάτων. Τέλος θα αναφερθούν τα συμπεράσματα που εξαγάγαμε από την επεξεργασία των μετρήσεων και φυσικά το κατά πόσο επιτεύχθηκαν οι αρχικοί στόχοι.”

3.1 Εισαγωγή

Η μεθοδολογία κατασκευής των αισθητήρων που χρησιμοποιήθηκαν έχει χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν σε πειράματα του εργαστηρίου ηλεκτρονικής του τμήματος Φυσικής της ΣΕΜΦΕ και σε υποστρώματα πυριτίου αλλά και σε εύκαμπτα υποστρώματα[1]. Η διαφοροποίηση της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας εργασίας έγκειται στο γεγονός ότι κατασκευάστηκαν τρεις ομάδες αισθητήρων με διαφορετικό πολυμερές για την κάθε μία από αυτές. Κάθε ομάδα αποτελούνταν από τέσσερις αισθητήρες με διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων (30μm, 10μm, 5μm και 2μm). Γνωρίζαμε εκ των προτέρων ότι οι αισθητήρες με αποστάσεις ηλεκτροδίων 10 μm θα παρουσιάζουν καλύτερες αποκρίσεις από τους υπόλοιπους αφού για αυτούς είχε επιτευχθεί αρχική αντίσταση που αντιστοιχεί στο percolation threshold για τον

λόγο αυτό διαγράμματα που θα ακολουθήσουν και τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν αφορούν τους αισθητήρες με αποστάσεις ηλεκτροδίων 10μm. Στόχος της πειραματικής διαδικασίας είναι να τοποθετήσουμε τους αισθητήρες μας σε περιβάλλον ενός αναλύτη και να μετράμε την ηλεκτρική του αντίσταση για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του αερίου. Επιθυμούμε ο αισθητήρας που χρησιμοποιεί ως ανιχνευτικό μέσο το PHEMA να παρουσιάζει υψηλή επιλεκτικότητα στους αμούς υγρασίας και όσο το δυνατόν λιγότερη στους άλλους δύο αναλύτες, το αντίθετο θέλουμε να συμβαίνει για τους άλλους δύο αισθητήρες στους οποίους εκτυπώσαμε τα πολυμερή PIBMA και PBMA. Και τα τρία πολυμερή είναι μεθακρυλικά, ανήκουν δηλαδή στην ίδια οικογένεια πολυμερών, όμως από το PBMA και το PIBMA αναμένουμε παρόμοια συμπεριφορά μιας και έχουν μεγαλύτερη χημική συγγένεια.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες που έχουν δημοσιευτεί σε ηλεκτρικούς αισθητήρες αντίστασης [2] και σε οπτικούς[3] η απόκριση τους σε μίγμα αερίων ισούται με το άθροισμα των αποκρίσεων των επιμέρους συστατικών (εικ 3.1) αν και εφόσον παρουσιάζουν γραμμική απόκριση. Για τους αισθητήρες που βασίζονται σε φαινόμενα ρόφησης, η γραμμικότητα της απόκρισής τους επιβεβαιώνεται ή όχι με ισόθερμες μετρήσεις ρόφησης, όπου συνήθως για μικρές τουλάχιστον τιμές της συγκέντρωσης του αναλύτη παρουσιάζουν γραμμική συμπεριφορά (κατά Henry). Ωστόσο έχουν παρατηρηθεί αλλαγές στην απορροφητικότητα ενός πολυμερούς σε έναν αναλύτη παρουσία ενός δεύτερου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – αναλύτη και αναλύτη – αναλύτη. Πιο συγκεκριμένα, για μια κατηγορία πολυμερών έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα σύζευξης και δημιουργίας διμερών λόγω δεσμών υδρογόνου μεταξύ μορίων των δύο αναλυτών. Επίσης είναι πιθανό κάποιο πολυμερές να μπορεί να προσροφήσει δύο αναλύτες ξεχωριστά αλλά όχι μίγμα που αποτελείται από αυτούς και το αντίστροφο.[152]. Το σκεπτικό μας λοιπόν βασίζεται στο γεγονός ότι αν έχουμε αποτελέσματα από τρεις αισθητήρες σε ένα περιβάλλον που αποτελείται από τρία αέρια και ο κάθε αισθητήρας είναι επιλεκτικός σε ένα αέριο και λιγότερο στα υπόλοιπα, τότε θα μπορούμε με κατάλληλη επεξεργασία των τιμών αυτών να διακρίνουμε τις συγκεντρώσεις των τριών αερίων και να καθορίσουμε την σύσταση του περιβάλλοντος.



Εικόνα 3.1: Γραφική παράσταση της μεταβολής της αντίστασης ενός αισθητήρα παρουσία δυαδικού μείγματος [2].

3.2 Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές πειραματικές διατάξεις, τις οποίες θα παρουσιάσουμε στα επόμενα εδάφια. Η πρώτη είναι το προφιλόμετρο που βρίσκεται στον τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ και το οποίο χρησιμοποιήσαμε για να μετρήσουμε τα πάχη των εναποτιθέμενων πολυμερών. Η δεύτερη είναι η διάταξη ηλεκτρικών μετρήσεων η οποία επίσης βρίσκεται στον τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ και με την βοήθεια της οποίας μπορέσαμε να εξάγουμε χαρακτηριστικές καμπύλες I-V απ' την κλίση των οποίων υπολογίσαμε την αρχική αντίσταση των αισθητήρων, βάση της οποίας έγινε και η επιλογή των δειγμάτων. Τέλος χρησιμοποιήθηκε μία πειραματική διάταξη η οποία βρίσκεται στο ινστιτούτο μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ " Δημόκριτος " μέσω της οποίας εντοπίζαμε την απόκριση των αισθητήρων παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων αερίων.

3.2.1 Προφιλόμετρο – Πειραματική διαδικασία διερεύνησης του πάχους του πολυμερούς

Παρατηρήθηκε ότι για ίδιες συγκεντρώσεις διαλυμάτων των τριών πολυμερών και ίδιο αριθμό εκτυπώσιμων σταγόνων παρουσίαζαν διαφορετικά πάχη τα πολυμερικά στρώματα. Για να επιτευχθούν ίδια πάχη λοιπόν και για τα τρία πολυμερή και ταυτόχρονα να είναι ομοιόμορφα σε όλη την έκταση του αισθητήρα προηγήθηκε μια διερεύνηση του ζητήματος, όπου ουσιαστικά αλλάζοντας κάθε φορά ορισμένες παραμέτρους προέκυπταν διαφορετικά πολυμερικά υμένα. Οι παράμετροι αυτοί ήταν οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν, ο αριθμός των εκτυπώσιμων σταγόνων, η συγκέντρωση των διαλυμάτων όπως επίσης η θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες των δειγμάτων αμέσως μετά την εναπόθεση του πολυμερούς με σκοπό την γρήγορη εξάτμιση του διαλύτη. Οι μέτρηση του πάχους του πολυμερούς κάθε φορά πραγματοποιούνταν με την βοήθεια του προφιλόμετρου. Το προφιλόμετρο ουσιαστικά χρησιμοποιεί μία ακίδα η οποία πιέζει την επιφάνεια του δείγματος με μία πάρα πολύ μικρή δύναμη (ίσα – ίσα για να είναι πάντα σε επαφή με την επιφάνεια) και ταυτόχρονα σαρώνει μία περιοχή του δείγματος. Κατά την διάρκεια της σάρωσης η ακίδα ακολουθεί την μορφολογία της επιφάνειας και μέσω ενός προγράμματος (DEKTAK) που είναι εγκατεστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή την αποτυπώνει σε μορφή διαγράμματος. Η τιμή της δύναμης που ασκεί η ακίδα στο δείγμα όπως επίσης το μήκος και η χρονική διάρκεια της σάρωσης καθορίζονται πάλι μέσω του DEKTAK. Ξεκινώντας λοιπόν την σάρωση από το κέντρο του δείγματος, η ακίδα θα ακουμπήσει το πολυμερές, αν η σάρωση ολοκληρωθεί σε περιοχή του δείγματος όπου δεν έχει εκτυπωθεί πολυμερές, δηλαδή η ακίδα θα ακουμπάει το υπόστρωμα

τότε κάνοντας την αφαίρεση της αρχικής από την τελική τιμή έχουμε το πάχος του πολυμερούς. Βασικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι ότι το δείγμα πρέπει να είναι τοποθετημένο στην ειδική πλατφόρμα αφού πρώτα αυτή έχει αλφαδιαστεί με την βοήθεια ενός αλφαδιού που είναι ενσωματωμένο στο μηχάνημα του προφίλομέτρου καθώς επίσης και η καθαρότητα της ακίδας.

Η θέρμανση των δειγμάτων αμέσως μετά την εναπόθεση του πολυμερούς πραγματοποιήθηκε για θερμοκρασίες 80 °C, 100 °C , 120°C και 140 °C με την βοήθεια φούρνου που υπάρχει στον καθαρό χώρο του τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ (εικ. 3.2). Αυτή η διαδικασία απορρίφθηκε σχετικά γρήγορα αφού οδηγούσε σε



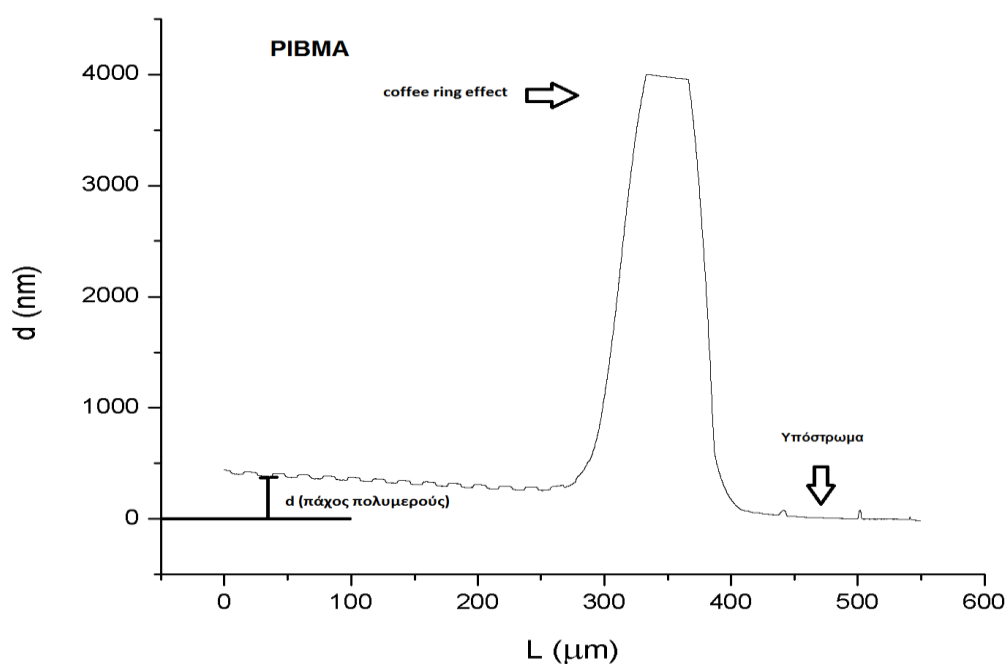
Εικόνα 3.2: Φούρνος “ψησίματος” πολυμερών[4]

ανομοιόμορφες εναποθέσεις και καθόλου επαναλήψιμες. Η απόλυτη ομοιομορφία επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική του spin – coating (εικ.3.3) , μία τεχνική που δυστυχώς η διάταξη των αισθητήρων πάνω στο δείγμα καθιστούσε απαγορευτική την χρησιμοποίησή της αφού δεν υπήρχε τρόπος να μην επικαλυφθούν και τα pads, αλλά και να γίνει ξεχωριστή εναπόθεση σε κάθε αισθητήρα επειδή ο ένας είναι πολύ κοντά στον άλλο.

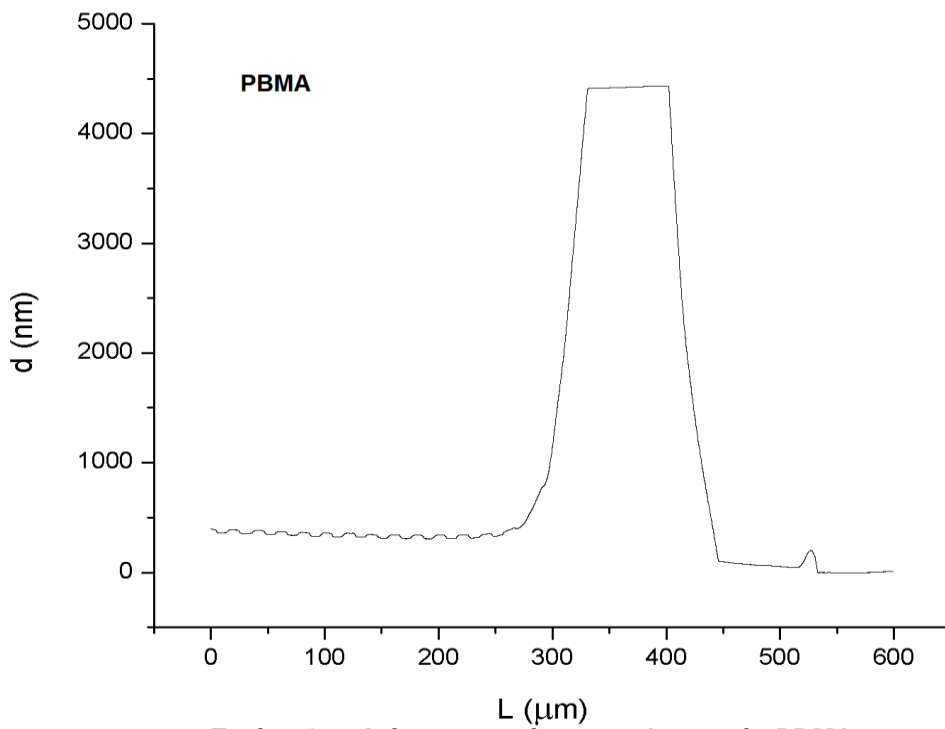


Εικόνα 3.3: Η διάταξη του spin-coating [4]

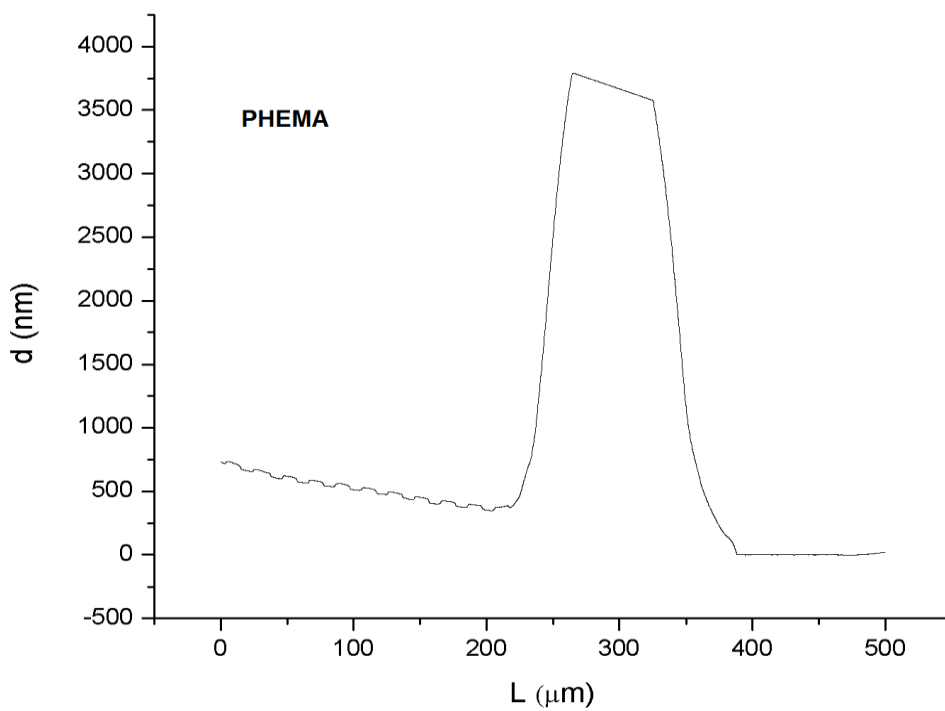
Το επόμενο στάδιο της διερεύνησης ήταν να δοκιμάσουμε διαφορετικό διαλύτη για τα πολυμερή. Από την βιβλιογραφία [5] προέκυψε ότι ο γαλακτικός αιθυλεστέρας (Ethyl Lactate) θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης για το PHEMA. Παρασκευάστηκαν λοιπόν διαλύματα συγκεντρώσεων 0,5%, 1% και 2% με διαλύτη Ethyl Lactate και διαλυμένες ουσίες τα τρία πολυμερή. Όσο αφορά το PHEMA δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιόλογη μεταβολή σε σχέση με τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν με διαλύτη το PGMEA, όμως ο γαλακτικός αιθυλεστέρας κρίθηκε ακατάλληλος για διαλύτης των PBMA και ιδιαίτερα του PIBMA μιας και το εναποτιθέμενο πολυμερικό φιλμ παρουσίαζε ασυνέχειες, έντονη ανομοιομορφία. Για την απλοποίηση των ρυθμιστικών παραμέτρων αποφασίστηκε να κρατήσουμε σταθερό τον αριθμό των σταγόνων στις 1000, να χρησιμοποιήσουμε τον ίδιο διαλύτη (PGMEA) και για τα τρία πολυμερή και απλά να αλλάζουμε τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Αρχικά εκτυπώθηκαν και τα τρία πολυμερή με διαλύματα συγκέντρωσης 0,5% κατά βάρος. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα το PHEMA να έχει πάχος περίπου 500 nm ενώ τα PIBMA και PBMA 100 – 200 nm. Κρατήσαμε λοιπόν σταθερή την συγκέντρωση του PHEMA και αυξάναμε με βήμα 0,5% κάθε φορά την συγκέντρωση των άλλων δύο πολυμερών μέχρις ότου σχηματίζουν και αυτά στρώμα πολυμερούς πάχους περίπου 500 nm. Τελικά αυτό συνέβη για συγκεντρώσεις 2%. Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά 3 διαγράμματα όπως αυτά προκύπτουν από τις μετρήσεις του προφίλομέτρου που δείχνουν την πορεία που ακολουθεί η ακίδα κατά την διάρκεια της σάρωσης και ουσιαστικά το πάχος του πολυμερούς. Τα διαγράμματα αυτά αφορούν διαλύματα συγκέντρωσης 0,5% για το PHEMA και 2% για τα PBMA και PIBMA.



Εικόνα 3.4: διάγραμμα πάχους πολυμερούς PIBMA

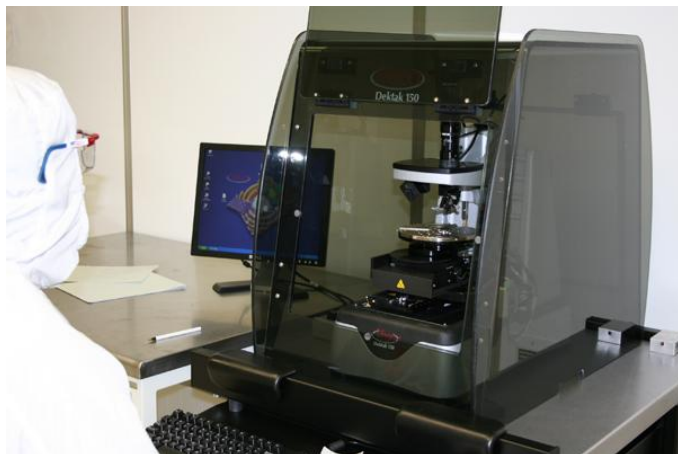


Εικόνα 3.5: Διάγραμμα πάχους πολυμερούς PBMA



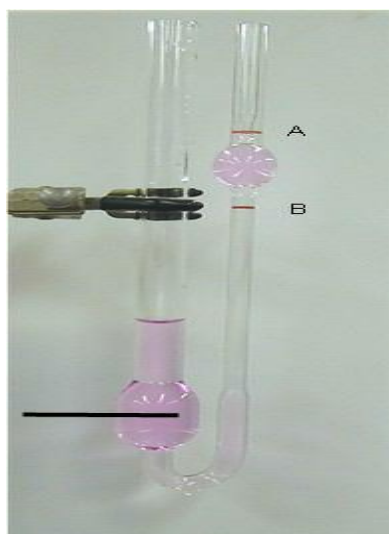
Εικόνα 3.6: Διάγραμμα πάχους πολυμερούς PHEMA

Η κορυφή που παρατηρείται από τα 300 nm ως τα 400 nm οφείλεται στο φαινόμενο του δακτυλιδιού του καφέ. Όταν λοιπόν λέμε ότι πετυχαίνουμε ομοιόμορφη εναπόθεση δεν συμπεριλαμβάνουμε και τα όρια τις έκτασης που καταλαμβάνει το πολυμερές αλλά το εσωτερικό τμήμα αυτών των ορίων.



Εικόνα 3.7: Φωτογραφία προφίλομετρου της εταιρίας Veeco [6].

Μια άλλη διαδικασία που προηγήθηκε της εναπόθεσης του πολυμερούς ήταν ο υπολογισμός του ιξώδους των διαλυμάτων με σκοπό να διαπιστωθεί αν ήταν εντός του επιτρεπτού εύρους που αναφέρεται στις προδιαγραφές του Ink-jet. Κατόπιν λοιπόν μετρήσεων ιξώδους με την βοήθεια του ιξωδόμετρου Ostwald (εικ. 3.8) προέκυψε ότι το ιξώδες του διαλύματος με την μεγαλύτερη συγκέντρωση πολυμερούς ήταν : $V_D=3.12 \text{ mPa}\cdot\text{sec}$ την στιγμή που ο εκτυπωτής ψεκασμού μελάνης που βρίσκεται στον καθαρό χώρο του τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ επιτρέπει εκτυπώσεις διαλυμάτων ως και $20 \text{ mPa}\cdot\text{sec}$.



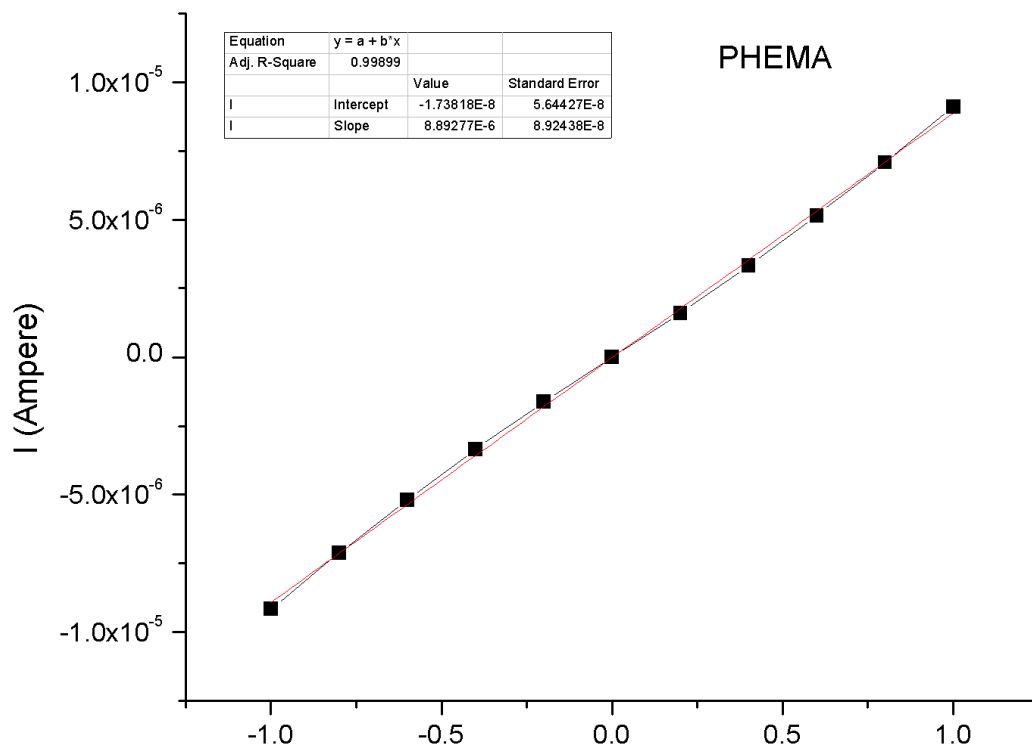
Η διαδικασία μέτρησης του ιξώδους μιας ουσίας είναι σχετικά απλή αν και απαιτεί αρκετό χρόνο. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 30°C κάτι που διασφαλίστηκε τοποθετώντας το ιξωδόμετρο με μία ποσότητα διαλύματος στο εσωτερικό του εντός λουτρού ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Εν συνεχεία καταγράψαμε τον χρόνο που χρειάζεται το διάλυμα να διέλθει από το εσωτερικό του τριχοειδούς σωλήνα του ιξωδομέτρου. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε άλλες δύο φορές και αφού παρατηρήθηκε ότι οι χρόνοι ήταν σχεδόν ίδιοι με αποκλίσεις ελάχιστων δευτερολέπτων υπολογίστηκε η μέση τιμή τους. Γνωρίζοντας τον χρόνο και με αντικατάσταση στην σχέση : $V_k= c\cdot t$ υπολογίσαμε

Εικόνα 3.8: Ιξωδόμετρο Ostwald

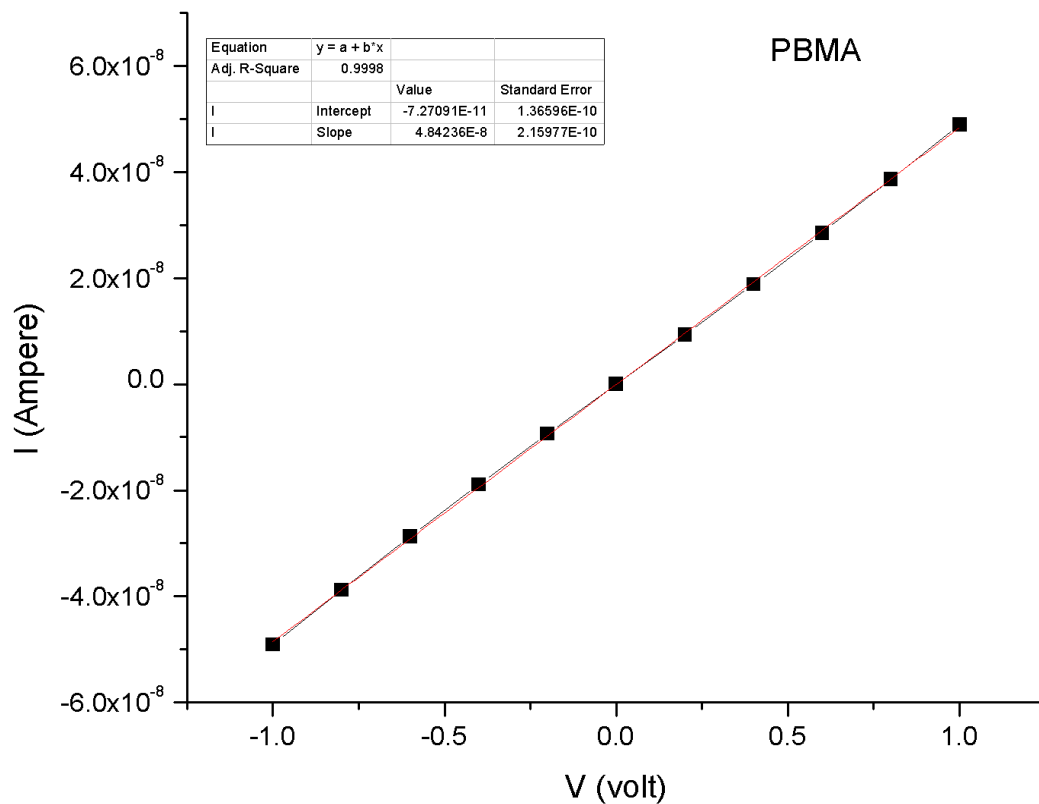
το κινηματικό ιξώδες (V_k) του διαλύματος, όπου c είναι μία σταθερά που δίνεται από τον κατασκευαστή του ιξωδομέτρου και ισούται με $c=0,002901\text{mm}^2/\text{s}$ και t ο χρόνος που υπολογίσαμε. Το δυναμικό ιξώδες, που είναι και το μέγεθος που μας ενδιαφέρει δίνεται από την σχέση : $V_D=V_k \cdot \rho$, όπου ρ η πυκνότητα του διαλύματος του οποίου θέλουμε να υπολογίσουμε το ιξώδες. Τελικά για χρόνο $t=1076$ sec και πυκνότητα διαλύματος $\rho=10^3 \text{Kg/m}^3$ προέκυψε ότι το δυναμικό ιξώδες ήταν $V_D=3.12 \text{mPa} \cdot \text{sec}$.

3.2.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις

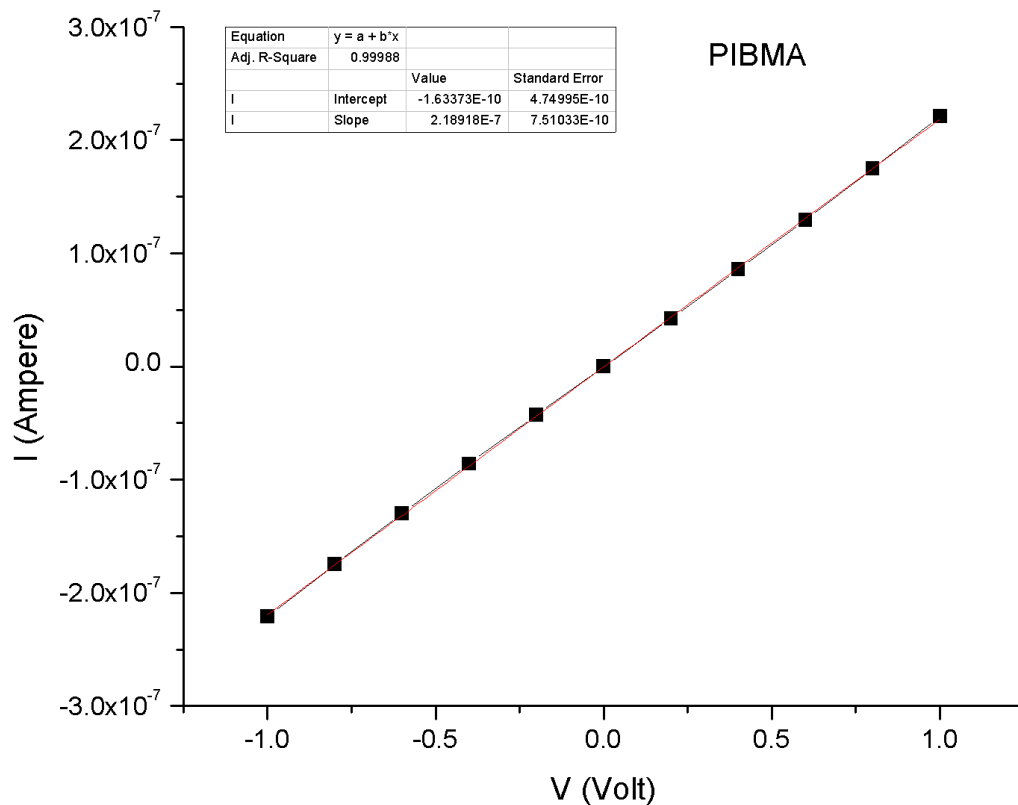
Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των παρασκευασθέντων διατάξεων χρησιμοποιήθηκε μια πειραματική διάταξη ηλεκτρικών μετρήσεων η οποία αποτελείται κυρίως από ένα σύστημα τεσσάρων ακίδων που συνδέονται με μετρητικά όργανα, ένα τροφοδοτικό και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Στον υπολογιστή είναι εγκατεστημένο το πρόγραμμα LabView μέσω του οποίου μπορεί ο χρήστης να καθορίσει μία πλειάδα παραμέτρων. Με την βοήθεια του οργάνου 4140B μA meter/DC Voltage Source της εταιρίας Hewlett-Packard και επιλέγοντας την λειτουργία “ staircase mode ” αυξάναμε την εφαρμοζόμενη τάση στα pads των διατάξεων με σταθερό βήμα και εν συνεχεία μετράγαμε το ρεύμα (I). Μέσω αυτής της διαδικασίας λαμβάναμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - τάσης (I - V) των διατάξεων για τιμές τάσεων από -1V ως 1V με βήμα 0.2V . Όλη η διάταξη είναι τοποθετημένη εντός μεταλλικού θαλάμου ο οποίος βοηθά στη θωράκιση από παρασιτικά ρεύματα ηλεκτροστατικής φύσεως. Η πειραματική διαδικασία ξεκινάει τοποθετώντας το δείγμα σε μία μεταλλική βάση το οποίο συγκρατείται σταθερό με την βοήθεια μιας αντλίας κενού και μιας οπής στην βάση. Περιφερειακά της βάσης υπάρχουν τέσσερις ακίδες βολφραμίου με δυνατότητα κίνησης και στους τρεις άξονες. Λόγο του ότι οι διατάξεις μας διαθέτουν δύο ηλεκτρικές επαφές, χρησιμοποιήσαμε δύο από τις τέσσερις ακίδες, τις οποίες φέραμε σε επαφή με τα pads, με την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου που είναι ενσωματωμένο πάνω από την μεταλλική βάση. Παρακάτω παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - τάσης που προέκυψαν για ορισμένα από τα δείγματα που τελικά επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας. Τα κριτήρια επιλογής ήταν φυσικά η λειτουργικότητα των διατάξεων καθώς επίσης να παρουσιάζουν τιμές ηλεκτρικών αντιστάσεων της τάξης των εκατοντάδων $\text{K}\Omega$ ή μερικών $\text{M}\Omega$ που είχε αποδειχτεί σε προγενέστερες εργασίες ότι παρουσιάζουν καλύτερες αποκρίσεις[7].



Εικόνα 3.9:Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης για αισθητήρα με PHEMA



Εικόνα 3.10:Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης για αισθητήρα με PBMA

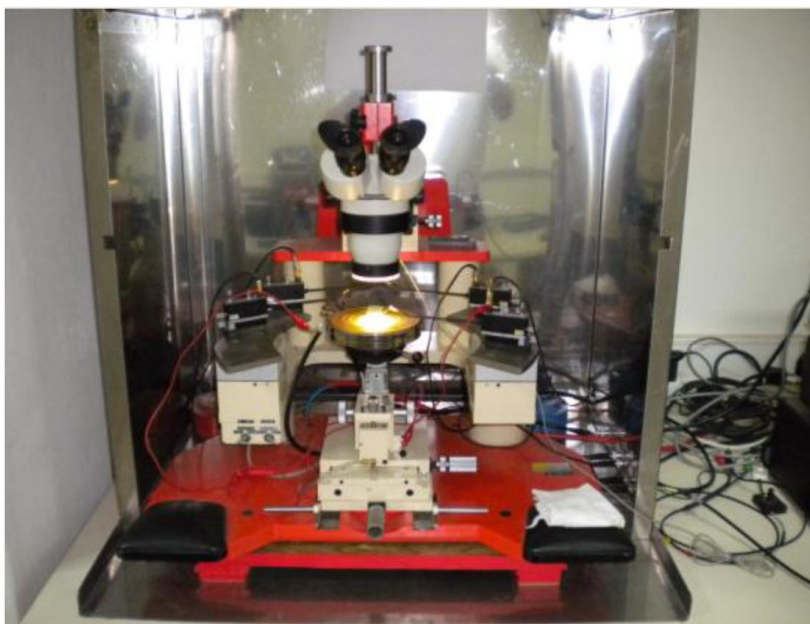


Εικόνα 3.11:Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης για αισθητήρα με PIBMA

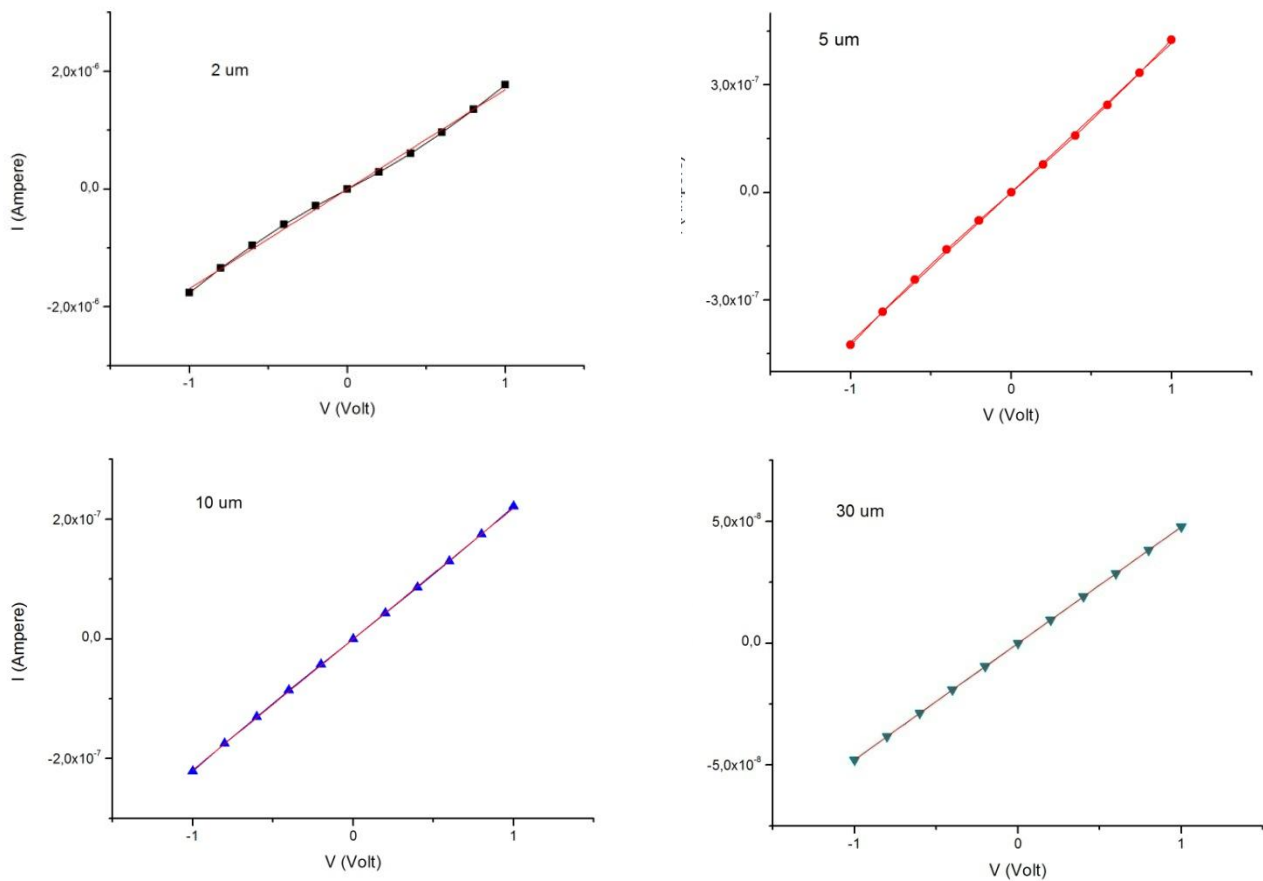
Από τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος – τάσης, υπολογίζοντας την αντίστροφη τιμή της κλίσης της καμπύλης με την βοήθεια του Origin προέκυψαν οι τιμές των ηλεκτρικών αντιστάσεων οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

Polymer of sensor	PHEMA	PIBMA	PBMA
Resistance	110 KOhm	4.6 MOhm	20 MOhm

Πίνακας 3.1: Τιμές ηλεκτρικών αντιστάσεων σε θερμοκρασία δωματίου για τους 3 αισθητήρες που χρησιμοποιήθηκαν τελικά.



Εικόνα 3.12: Φωτογραφία κυρίου μέρους της πειραματικής διάταξης των ηλεκτρικών μετρήσεων.



Εικόνα 3.13: Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης για τέσσερις διατάξεις με ίδια επιφανειακή κάλυψη νανοσωματιδίων και διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων :2, 5, 10 και 30μm

Από τα προηγούμενα τέσσερα διαγράμματα υπολογίστηκαν οι τιμές των ηλεκτρικών αντιστάσεων για τέσσερις διατάξεις με ίδιο ποσοστό επιφανειακής κάλυψης νανοσωματιδίων αλλά διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων (2, 5, 10 και 30 μm) και παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.

Απόσταση ηλεκτροδίων	2 μm	5 μm	10 μm	30 μm
Ηλεκτρική αντίσταση	$0,6 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	$2,4 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	$4,6 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$	$21 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$

Πίνακας 3.2: Τιμές ηλεκτρικών αντιστάσεων σε θερμοκρασία δωματίου για τέσσερις διατάξεις με ίδια επιφανειακή κάλυψη νανοσωματιδίων και διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων :2, 5, 10 και 30μm

Το συμπέρασμα που απορρέει από τις τιμές του πίνακα 3.2 σχετίζεται με την επίδραση της απόστασης των ηλεκτροδίων των διατάξεων στην ηλεκτρική τους αντίσταση. Όπως ήταν αναμενόμενο για όμοιες κατασκευαστικά διατάξεις, ίδιας επιφανειακής κάλυψης νανοσωματιδίων αλλά διαφορετικών αποστάσεων ηλεκτροδίων την μεγαλύτερη ηλεκτρική αντίσταση την παρουσιάζει η διάταξη με απόσταση ηλεκτροδίων 30μm αφού σε αυτή την περίπτωση οι φορείς αγωγιμότητας αντιμετωπίζουν μεγαλύτερη δυσκολία λόγω της μεγαλύτερης απόστασης να μεταφερθούν από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο.

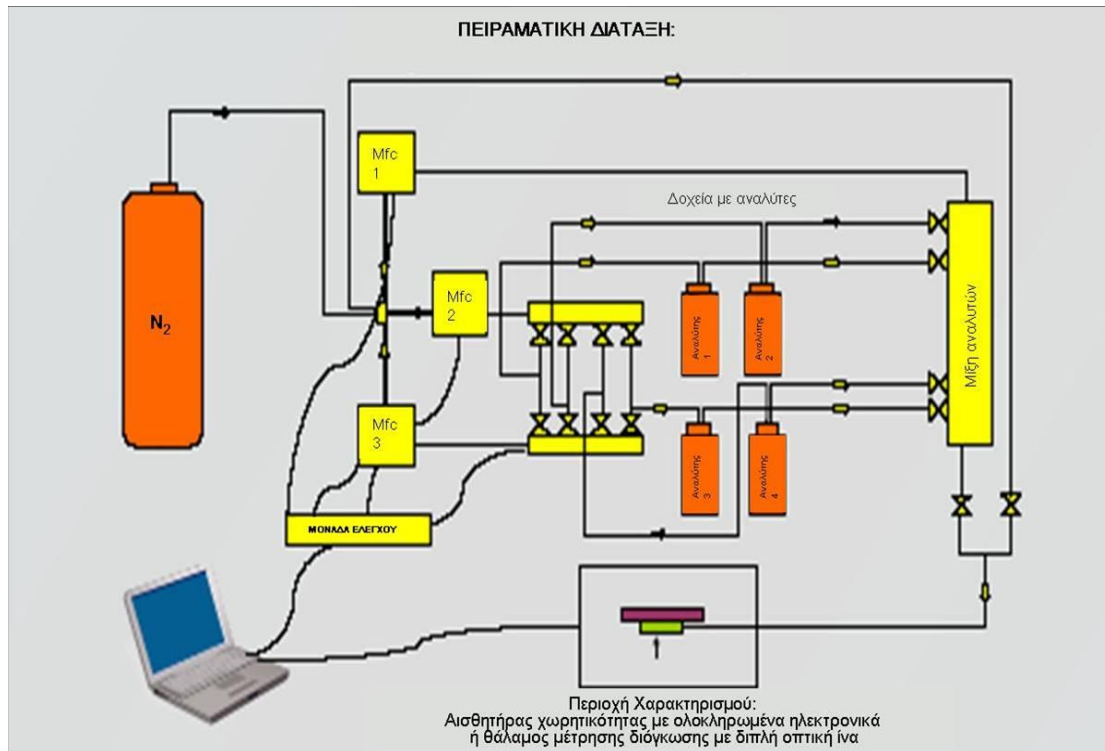
3.2.3 Πειραματική διάταξη μετρήσεων απόκρισης των αισθητήρων

Οι πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ούτος ώστε να γίνουν οι μετρήσεις απόκρισης της ηλεκτρικής αντίστασης των χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον διαφορετικών συγκεντρώσεων ατμών υγρασίας, αιθανόλης και οξικού αιθυλεστέρα αποτελείται κυρίως από τρία μέρη :

α) Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει μία φιάλη αζώτου, τρία συστήματα ελέγχου ροής μάζας (mass flow controller – MFC1-3), τρεις ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες (VLV1-3) και 4 δοχεία (bubblers) τα οποία μπορούν να περιέχουν αναλύτες, όλα αυτά λειτουργούν συνεργατικά ούτος ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση του αναλύτη εντός του θαλάμου που είναι τοποθετημένο το δείγμα.

β) Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει τον θάλαμο που προαναφέρθηκε ο οποίος έχει μία είσοδο και μία έξοδο για την εισροή και εκροή αντίστοιχα των αερίων, μία μετρητική ηλεκτρική συσκευή (πολύμετρο) η οποία συνδέεται με μία ειδικά κατασκευασμένη πλακέτα στην οποία καταλήγουν και οι συνδέσεις των αισθητήρων και η οποία είναι υπεύθυνη για την μεταφορά των αποτελεσμάτων στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

γ) Το τρίτο μέρος με την σειρά του περιλαμβάνει ένα σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο είναι εγκατεστημένο ένα πρόγραμμα ελέγχου του συστήματος (Labview). Στο σχήμα 3.10 που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η πειραματική διάταξη.



Εικόνα 3.14 : Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήσαμε.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε σε όλη την διάρκεια των πειραμάτων ήταν η εξής:

1. Τοποθέτηση του δείγματος (κάθε δείγμα και μία τετράδα αισθητήρων) εντός του θαλάμου του οποίου η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή στους 30 °C.
2. Ξήρανση των αισθητήρων περνώντας εντός του θαλάμου ξηρό άζωτο μέχρις ότου σταθεροποιηθεί η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης.
3. Εισαγωγή στο θάλαμο του δείγματος μίγμα αζώτου και ατμών του αναλύτη με συγκέντρωση 500 ppm. Περιμένουμε να σταθεροποιηθεί εκ νέου η τιμή της αντίστασης και μόλις συμβεί αυτό αυξάνουμε την συγκέντρωση του αναλύτη ξανά στα 1000 ppm. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για συγκεντρώσεις : 2000 ppm, 5000 ppm, 10000 ppm, 15000 ppm και 20000 ppm.
4. Αφού επέλθει ισορροπία για συγκέντρωση αναλύτη 20000 ppm τότε εισαγάγουμε ξανά στο θάλαμο ξηρό άζωτο με σκοπό να εκροφήσουμε τον αναλύτη και να επανέλθουν οι αισθητήρες στην αρχική τους κατάσταση.

Ο όγκος του θαλάμου είναι περίπου 150 ml και η ροή αερίων 1000ml/min, επομένως θεωρούμε ότι ο κορεσμός εντός του θαλάμου επέρχεται σχετικά γρήγορα. Τα βήματα και ο καθορισμός των παραμέτρων προγραμματίζονται με την βοήθεια του λογισμικού Labview. Όταν η πειραματική διαδικασία ξεκινά οι ρυθμιστές ροής μάζας (MFC) ενεργοποιούν τις ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες στις προκαθορισμένες χρονικές στιγμές και για προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα και η επιθυμητή συγκέντρωση πτητικού οργανικού ατμού διοχετεύεται στο θάλαμο όπου οι αισθητήρες μας καλούνται να αποκριθούν.

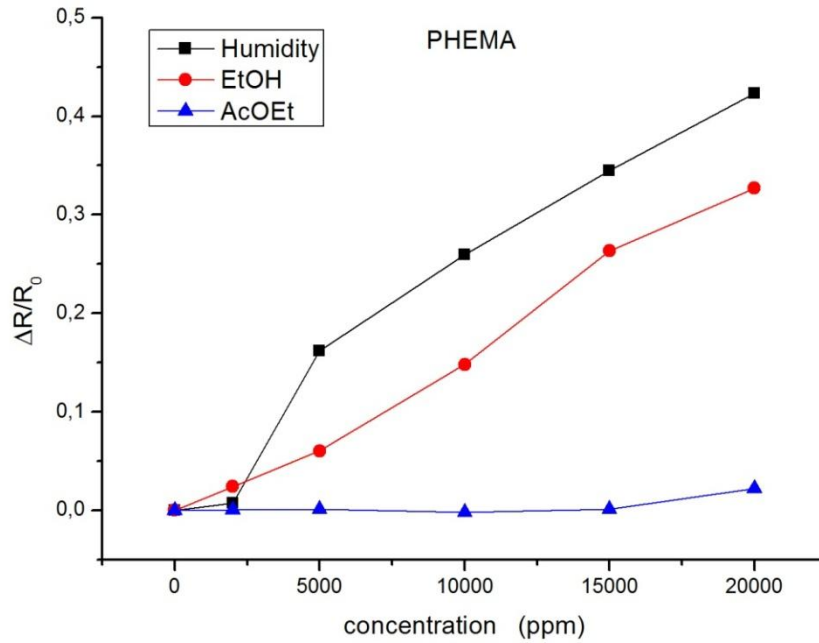
Οι μεταβολές των ηλεκτρικών αντιστάσεων υπολογίζονται από το μετρητικό όργανο και μέσω της ειδικής πλακέτας μεταφέρονται στον υπολογιστή όπου και αποθηκεύονται, ενώ ταυτόχρονα σε πραγματικό χρόνο το Labview τις απεικονίζει γραφικά συναρτήσει του χρόνου. Επωφελούμενοι από αυτό και από τις δυνατότητες του λογισμικού μπορούμε ανά πάσα στιγμή να επέμβουμε και να αναπρογραμματίσουμε τα βήματα και τις παραμέτρους που εμείς επιθυμούμε.

Όπως προδίδει και το όνομα τους οι ελεγκτές ροής μάζας (MFC) ελέγχουν την ποσότητα των αερίων που θα εισέλθουν τελικά στον θάλαμο. Ο MFC1 έχει καθοριστεί να ελέγχει την ροή του αζώτου η οποία ήταν πάντα σταθερή και ίση με 1000 ml/min. Όταν επιθυμούσαμε να εισάγουμε ροή αναλύτη μικρότερη των 100ml/min τότε χρησιμοποιούσαμε τον MFC3 σε αντίθετη περίπτωση τον MFC2.

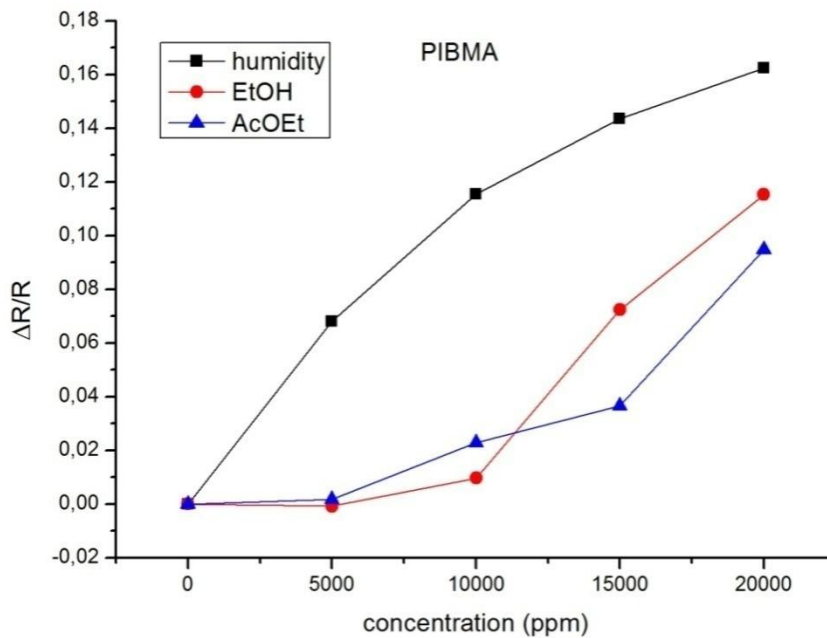
Δυστυχώς για μικρές συγκεντρώσεις ορισμένων αναλυτών η πειραματική διάταξη δεν κατάφερε να ανταπεξέλθει στις ανάγκες μας με αποτέλεσμα αυτό να μεταφράζεται μέσω των αποτελεσμάτων ότι οι αισθητήρες μας δεν ανταποκρινόντουσαν. Όμως επειδή το κατώτατο όριο ανίχνευσης έχει μελετηθεί σε προηγούμενες εργασίες και δεν αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα στους στόχους της παρούσας εργασίας δεν κρίθηκε απαραίτητη η χρονοβόρα διαδικασία της τροποποίησης της πειραματικής διάταξης.

3.3 Παρουσίαση των αποτελεσμάτων

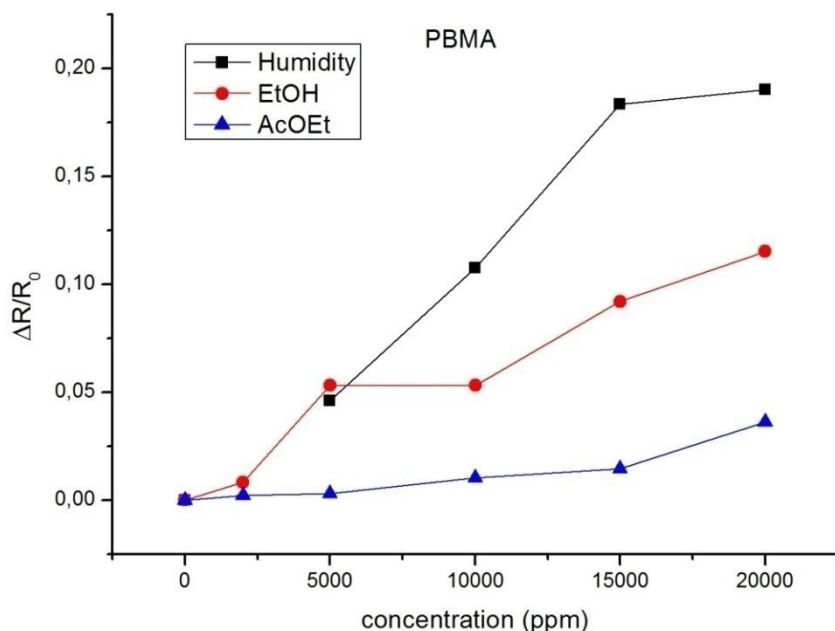
Προκειμένου να μπορέσει να γίνει σύγκριση των αισθητήρων σε ίδια κλίμακα, δεδομένου ότι ο καθένας από αυτούς παρουσιάζει διαφορετική αρχική αντίσταση, υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται στα διαγράμματα οι απόλυτες μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης ($\Delta R/R_0$) για κάθε αισθητήρα συναρτήσει της συγκέντρωσης των αναλυτών.



Εικόνα 3.15: Διάγραμμα της σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της συγκέντρωσης των αναλυτών για τον αισθητήρα με πολυμερικό υμένιο το PHEMA.



Εικόνα 3.16: Διάγραμμα της σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της συγκέντρωσης των αναλυτών για τον αισθητήρα με πολυμερικό υμένιο το PIBMA.



Εικόνα 3.17: Διάγραμμα της σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της συγκέντρωσης των αναλυτών για τον αισθητήρα με πολυμερικό υμένιο το PBMA.

Παρατηρούμε ότι και για τους τρεις αισθητήρες η σειρά επιλεκτικότητας είναι υγρασία, αιθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει απ το γεγονός ότι οι μεγαλύτερες μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης παρατηρούνται όταν οι αισθητήρες βρεθούν σε περιβάλλον υγρασίας και οι μικρότερες όταν ο αναλύτης είναι οξικός αιθυλεστέρας. Για τους περισσότερους αισθητήρες και κυρίως για συγκεντρώσεις αερίων μέχρι 10000 ppm παρατηρείται γραμμική απόκριση.

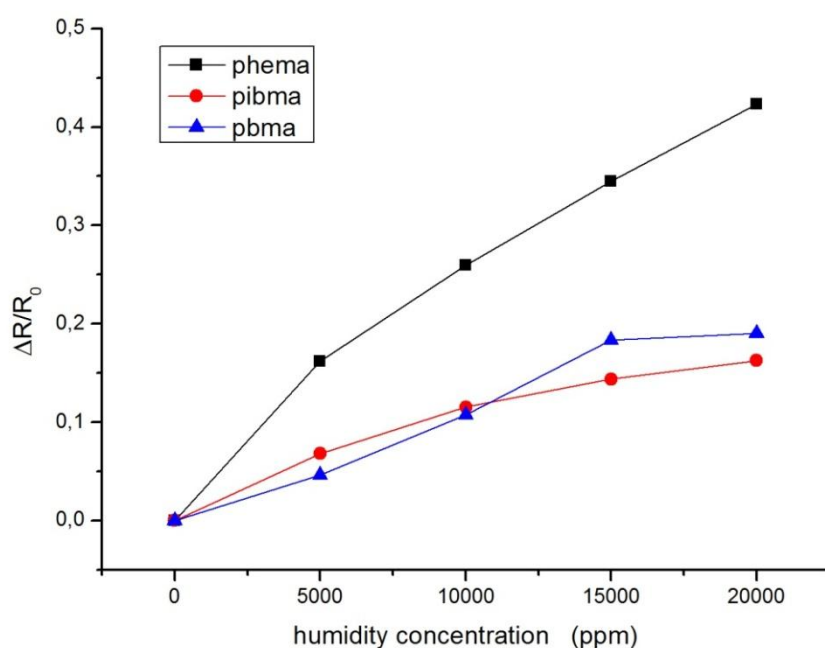
Όσον αφορά λοιπόν τον αισθητήρα με το PHEMA παρατηρούμε μία παρόμοια συμπεριφορά στην υγρασία και στην αιθανόλη, με σχετικές μεταβολές ηλεκτρικών αντιστάσεων 0,42 και 0,33 αντίστοιχα, για συγκεντρώσεις αναλυτών 20000 ppm, ενώ στον οξικό αιθυλεστέρα η μεταβολή αυτή είναι μία τάξη μικρότερη. Συγκεντρώνοντας λοιπόν τις σχετικές μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης των αισθητήρων για συγκεντρώσεις αερίων 20000 ppm έχουμε:

	PHEMA	PIBMA	PBMA
Humidity	0.42	0.16	0.2
EtOH	0.33	0.12	0.12
AcOEt	0.02	0.1	0.04

Πίνακας 3.3: Συγκεντρωτικά οι σχετικές μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης για τους τρεις αισθητήρες και συγκέντρωση αναλυτών 20000 ppm.

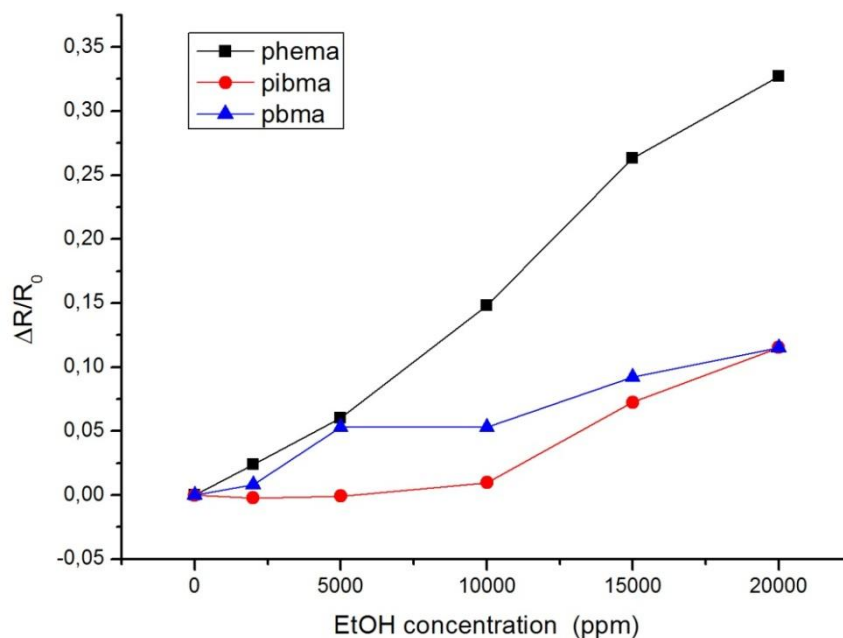
Από την βιβλιογραφία [8] προκύπτει ότι για μικρές συγκεντρώσεις υγρασίας το ροφούμενο νερό στο PHEMA είναι κυρίως δεσμευμένο μέσω δεσμών υδρογόνου με τα OH του πολυμερούς. Για μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας τα μόρια του νερού σχηματίζουν συσσωματώματα γεγονός που οδηγεί σε απότομη αύξηση του όγκου του πολυμερικού στρώματος. Για το PHEMA αυτό συμβαίνει όταν το κλάσμα βάρους του προσροφημένου νερού γίνει 0,079 w/w και θεωρείται και το οριακό σημείο μετάβασης από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση. Για τα PIBMA και PBMA δεν παρατηρείται έντονη αύξηση όσο στο PHEMA αφού για να αλλάξουν κατάσταση χρειάζονται μεγαλύτερες τιμές κλάσματος βάρους αναλύτη από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.

Τα επόμενα τρία διαγράμματα που ακολουθούν δείχνουν συγκεντρωτικά την συμπεριφορά των τριών αισθητήρων για κάθε έναν αναλύτη ξεχωριστά.



Εικόνα 3.18: Διάγραμμα της σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της συγκέντρωσης ατμών υγρασίας για τους τρεις αισθητήρες.

Όπως αναμενόταν λόγω της υδρόφιλης συμπεριφοράς του, το PHEMA παρουσιάζει την μεγαλύτερη σχετική μεταβολή ηλεκτρική αντίστασης σε περιβάλλον ατμών υγρασίας. Η συμπεριφορά της απόκρισης και των τριών αισθητήρων μπορεί να θεωρηθεί γραμμική. Οι αισθητήρες με πολυμερικά στρώματα PBMA και PIBMA παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με σχεδόν τέσσερις φορές μικρότερες σχετικές μεταβολές έναντι του PHEMA.

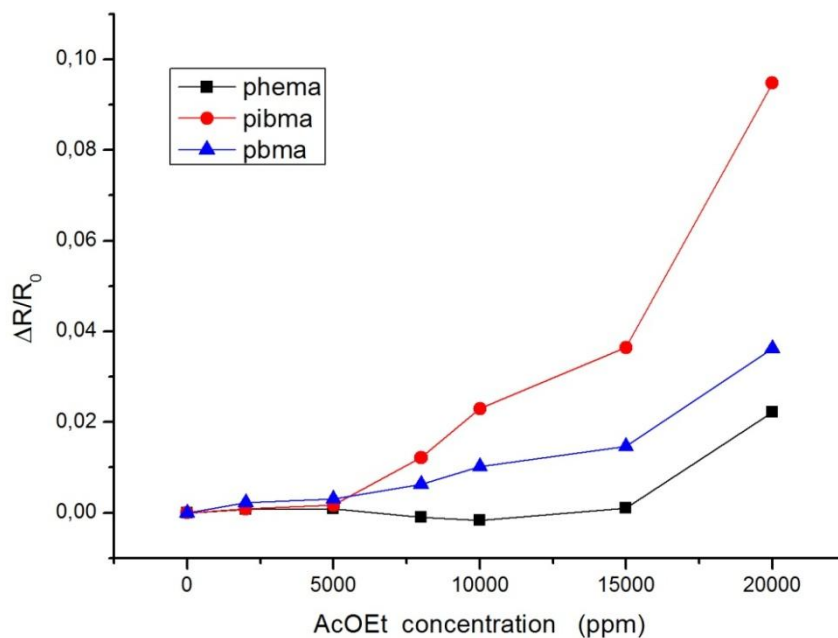


Εικόνα 3.19: Διάγραμμα της σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της συγκέντρωσης ατμών αιθανόλης για τους τρεις αισθητήρες.

Στο διάγραμμα 3.19 παρουσιάζονται οι σχετικές μεταβολές των ηλεκτρικών αντιστάσεων των τριών αισθητήρων παρουσία της αιθανόλης. Η συμπεριφορά της απόκρισης δεν διαφέρει κατά πολύ με αυτήν που παρουσίασαν στην περίπτωση της υγρασίας. Αυτό που παρατηρείται μόνο είναι η μείωση της τιμής της σχετικής μεταβολής της αντίστασης του PHEMA κατά 0,1 γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην δυσκολία εισχώρησης των μορίων της αλκοόλης εντός του πολυμερούς με αποτέλεσμα να περιορίζεται σε επιφανειακή προσρόφηση.

Επίσης ο αισθητήρας με το PBMA παρουσιάζει λίγο καλύτερη επιλεκτικότητα σε σχέση με τον αισθητήρα που χρησιμοποιεί ως ανιχνευτικό μέσω το PIBMA μέχρι τα 20000 ppm όπου εκεί οι μεταβολές τους ταυτίζονται. Στα 20000 ppm το PBMA και PIBMA παρουσιάζουν τρεις φορές μικρότερη επιλεκτικότητα έναντι του PHEMA.

Στο διάγραμμα 3.20 παρουσιάζεται η δυσκολία του PHEMA να απορροφήσει τα μόρια του οξικού αιθυλεστέρα παρουσιάζοντας μηδενικές μεταβολές για όλες τις συγκεντρώσεις του αναλύτη μέχρι τα 20000 ppm. Ο αισθητήρας που εμφανίζει την μεγαλύτερη σχετική μεταβολή ηλεκτρικής αντίστασης, ως και πέντε φορές μεγαλύτερη έναντι των υπολοίπων, είναι αυτός με το PIBMA.



Εικόνα 3.20: Διάγραμμα της σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει της συγκέντρωσης ατμών οξικού αιθυλεστέρα για τους τρεις αισθητήρες.

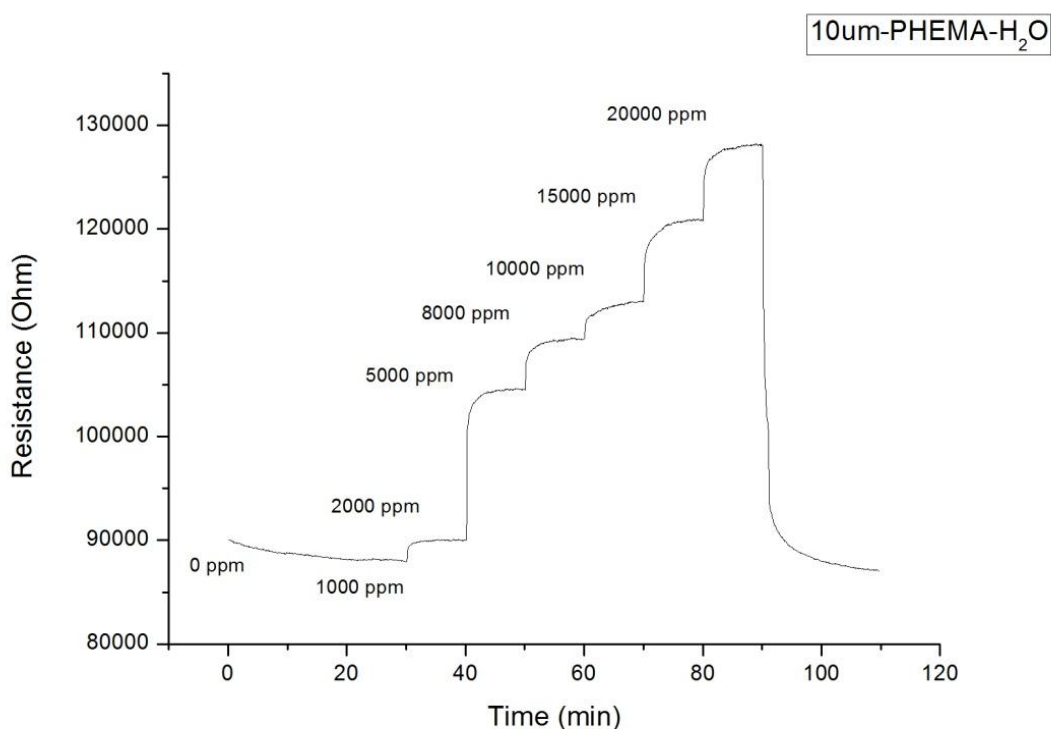
Ο οξικός αιθυλεστέρας είναι λιγότερο πολικός από τους άλλους δύο αναλύτες και αποτελείται από μεγαλύτερα μόρια γεγονός που μειώνει την διάχυση του εντός των πολυμερών και άρα και την διόγκωσή τους με αποτέλεσμα αυτό να μεταφράζεται στα διαγράμματα ως μικρές σχετικές μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης των αισθητήρων (τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους).

Τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν πραγματοποιήθηκαν αφού πρώτα έγινε η κατάλληλη επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τις πειραματικές μετρήσεις, με σκοπό να μπορούν να συγκριθούν οι μεταβολές των αντιστάσεων, διότι διαφορετικά θα ήταν αδύνατο να παρουσιαστούν μαζί σε ένα διάγραμμα, αφού οι αρχικές αντιστάσεις των αισθητήρων δεν συμπίπτουν ακριβώς.

Για να μπορέσουμε να εξηγήσουμε αναλυτικά την επεξεργασία που προαναφέραμε θα την παρουσιάσουμε βήμα προς βήμα για την περίπτωση του αισθητήρα με πολυμερικό στρώμα το PHEMA όταν αυτός λειτουργεί σε περιβάλλον υγρασίας.

Μετά την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, αυτό που προκύπτει είναι ένα αρχείο που περιλαμβάνει την τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης του αισθητήρα για κάθε χρονική στιγμή κατά την διάρκεια του πειράματος. Έχοντας λοιπόν αυτά τα δεδομένα και γνωρίζοντας (αφού εμείς το είχαμε καθορίσει) την συγκέντρωση της υγρασίας

κάθε χρονική στιγμή είμαστε σε θέση να κατασκευάσουμε το διάγραμμα που ακολουθεί και δείχνει την τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης κάθε χρονικής στιγμής.



Εικόνα 3.21: Διάγραμμα της ηλεκτρικής αντίστασης συναρτήσει του χρόνου για τον αισθητήρα με πολυμερικό στρώμα το PHEMA σε περιβάλλον υγρασίας.

Από το διάγραμμα αυτό και με την βοήθεια του Origin υπολογίσαμε την R_0 , η οποία είναι η αρχική αντίσταση και η οποία προέκυψε ως η μέση τιμή όλων των τιμών ηλεκτρικής αντίστασης για το χρονικό διάστημα από 0 min ως τα 20 min κατά το οποίο ο αισθητήρας λειτουργούσε σε περιβάλλον αζώτου, με σκοπό την ξήρανση του πολυμερούς. Κατά τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκαν και οι τιμές των ηλεκτρικών αντιστάσεων για όλα τα υπόλοιπα χρονικά διαστήματα για τα οποία ο αισθητήρας λειτουργούσε σε διαφορετικών συγκεντρώσεων περιβάλλον υγρασίας. Η σχετική μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης ορίζεται από την σχέση : $\Delta R = (R - R_0) / R_0$ μέσω της οποίας υπολογίσαμε όλες τις σχετικές μεταβολές των ηλεκτρικών αντιστάσεων για όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις αναλύτη και οι οποίες παρουσιάστηκαν στα διαγράμματα 3.15 - 3.20.

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορούμε να βγάλουμε και συμπεράσματα για τον χρόνο απόκρισης του αισθητήρα, ο οποίος ορίζεται ως ο χρόνος που μεσολαβεί μέχρις ότου η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης πάρει το 70% της τιμής όπου πρόκειται

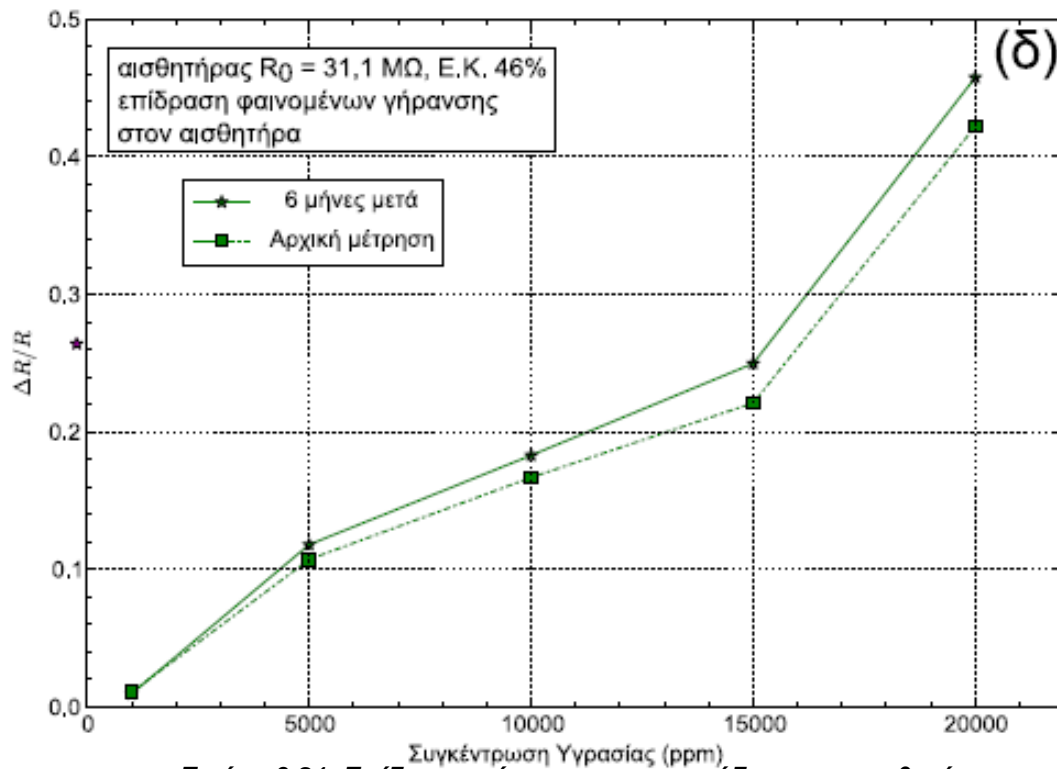
να σταθεροποιηθεί. Επίσης μπορούμε να υπολογίσουμε τον θόρυβο (noise) που παρουσιάζουν οι αισθητήρες μας ο οποίος υπολογίστηκε ως η μέγιστη διαφορά που παρουσιάζουν δύο συνεχόμενα αποτελέσματα σε κατάσταση ισορροπίας του συστήματος. Γνωρίζοντας πλέον και τον θόρυβο του αισθητήρα μπορούμε να υπολογίσουμε και το θεωρητικά χαμηλότερο επιτρεπτό όριο ανίχνευσης (LOD) το οποίο ορίζεται ως εξής: $LOD = (3 \times noise) / slope$. Όπου slope είναι η κλίση της ευθείας που ενώνει τα πειραματικά σημεία σε ένα διάγραμμα της μεταβολής των αντιστάσεων συναρτήσει της συγκέντρωσης του αναλύτη. Ακολουθεί ένας πίνακας όπου παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλοι οι χρόνοι απόκρισης, οι θόρυβοι και τα θεωρητικά χαμηλότερα όρια ανίχνευσης που προέκυψαν κατόπιν της διαδικασίας που προαναφέρθηκε.

Polymer of sensor	Χρόνος απόκρισης (sec)			Θόρυβος (%)			Limit Of Detection (ppm)		
	H ₂ O	EtOH	AcOEt	H ₂ O	EtOH	AcOEt	H ₂ O	EtOH	AcOEt
PHEMA	26	300	420	0.2	0.35	0.16	189	104	7180
PBMA	70	236	222	0.9	0.06	0.02	2400	360	388
PIBMA	33	180	560	3.6	0.03	0.02	4400	156	134

Πίνακας 3.4: Παρουσίαση των τιμών του χρόνου απόκρισης, του θορύβου και του χαμηλότερου ορίου ανίχνευσης για τους τρεις αισθητήρες και για τρεις διαφορετικούς αναλύτες.

Από τον πίνακα 3.4 προκύπτει ότι τον καλύτερο χρόνο απόκρισης τον έχει ο αισθητήρας με το PHEMA σε περιβάλλον ατμών υγρασίας ενώ το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να αποκριθεί το χρειάζεται ο αισθητήρας με το PIBMA όταν καλείται να ανιχνεύσει τον οξικό αιθυλεστέρα. Οι θόρυβοι που παρουσιάζουν οι αισθητήρες κυμαίνονται σε πολύ ικανοποιητικά επίπεδα από 0,02% ως 3,6%, ενώ τα θεωρητικώς υπολογισμένα κατώτατα όρια ανίχνευσης επιβεβαιώνουν την καταλληλότητα του PHEMA για ανίχνευση της υγρασίας και την δυσκολία του να απορροφήσει οξικό αιθυλεστέρα.

Τέλος, η επανάληψη της μέτρησης της απόκρισης των αισθητήρων για ίδιες τιμές συγκέντρωσης ατμών υγρασίας μετά από διάστημα έξι μηνών έδειξε μία σχετικά αξιόπιστη συμπεριφορά, αφού η απόκλιση που παρατηρήθηκε κυμάνθηκε σε ανεκτά επίπεδα. Παρόλο αυτά το γεγονός αυτό δεν πρέπει να λειτουργήσει καθησυχαστικά αλλά ως κίνητρο για περαιτέρω διερεύνηση της αντοχής στο χρόνο των διατάξεων με σκοπό την επίτευξη πιο αξιόπιστων και με μεγαλύτερη ακρίβεια διατάξεων.



Εικόνα 3.21: Επίδραση γήρανσης στην απόδοση του αισθητήρα.

3.4 Σύνοψη και συμπεράσματα

Κατασκευάστηκαν τρεις ομάδες αισθητήρων όπου η κάθε μία περιελάμβανε τέσσερις αισθητήρες με διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων (2μm, 5μm, 10μm και 30μm). Επίσης σε κάθε ομάδα χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό πολυμερές ως ανιχνευτικό μέσο (PHEMA, PIBMA, PBMA). Τα δακτυλωτά ηλεκτρόδια χρυσού, πάχους 50 -70 nm επικαλύφθηκαν σε ποσοστό περίπου 46% με νανοσωματίδια πλατίνας, διαμέτρου 4-5 nm, παραγόμενα μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής υπό κενό.

Κατόπιν διερεύνησης του πάχους του πολυμερούς, μέσω πολλών διαφορετικών εκτυπώσεων με τον Inkjet και μετρήσεων του πάχους του πολυμερούς κάθε φορά με το προφιλόμετρο, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι εκτυπώνοντας 1000 σταγόνες διαλυμάτων των πολυμερών PHEMA, PIBMA και PBMA με συγκεντρώσεις 0,5%, 2% και 2% αντίστοιχα και χρησιμοποιώντας το PGMEA ως διαλύτη πετυχαίναμε ομοιόμορφες εναποθέσεις πολυμερικών στρωμάτων (μη λαμβάνοντας υπόψη τα όρια όπου εμφανίζεται το coffee ring effect) πάχους 400 – 600 nm.

Μέσω των ηλεκτρικών μετρήσεων διαπιστώθηκε η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης για διατάξεις ίδιας επιφανειακής κάλυψης νανοσωματιδίων, με την αύξηση της απόστασης των ηλεκτροδίων. Επίσης μετρήθηκαν οι τιμές των αντιστάσεων όλων των διατάξεων οι οποίες αποτέλεσαν σημαντικό κριτήριο επιλογής των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν τελικά. Επιθυμούμε διατάξεις με ταξις μεγέθους ηλεκτρικής αντίστασης κάτω των 200 MΩ (ξεπερνούν το εύρος μετρήσεων του πολυμέτρου) και μεγαλύτερες των 100 KΩ (παρουσιάζουν καλύτερες αποκρίσεις).

Από τις μετρήσεις που έγιναν με την βοήθεια της πειραματικής διάταξης των μετρήσεων απόκρισης των αισθητήρων που παρουσιάστηκε στο εδάφιο 3.2.3 προέκυψε ότι :

- Την καλύτερη επιλεκτικότητα και τα τρία πολυμερή την παρουσιάζουν για τους ατμούς υγρασίας και την χειρότερη στον οξικό αιθυλεστέρα.
- Οι αποκρίσεις όλων των αισθητήρων μπορούν να θεωρηθούν γραμμικές, τουλάχιστον για συγκεντρώσεις ως και 10000 ppm.
- Την μεγαλύτερη σχετική μεταβολή ηλεκτρικής αντίστασης για συγκέντρωση αναλύτη 20000 ppm την παρουσίασε ο αισθητήρας με το υδρόφιλο PHEMA σε περιβάλλον υγρασίας ενώ την μικρότερη πάλι ο ίδιος αισθητήρας σε περιβάλλον οξικού αιθυλεστέρα.
- Στην περίπτωση της υγρασίας και της αιθανόλης ο αισθητήρας με το PHEMA παρουσιάζει καλύτερη απόκριση από τους αισθητήρες με τα PBMA και PIBMA που παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Το γεγονός αυτό αλλάζει στην περίπτωση του οξικού αιθυλεστέρα όπου ο αισθητήρας με το PHEMA δυσκολεύεται να αποκρίθει σε αντίθεση με τον αισθητήρα με ανιχνευτικό μέσο το PIBMA που φαίνεται ότι αντιλαμβάνεται την παρουσία του αναλύτη από αρκετά χαμηλές τιμές της συγκέντρωσής του.
- Οι χρόνοι απόκρισης των αισθητήρων κυμαίνονται από μερικά δευτερόλεπτα για περιβάλλον υγρασίας ως και αρκετά λεπτά για τους ατμούς οξικού αιθυλεστέρα.
- Ο θόρυβος των διατάξεων σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν ελάχιστος γεγονός που μας οδηγεί και σε πολύ μικρά θεωρητικά όρια ανίχνευσης.

3.5 Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες

Η περαιτέρω μελέτη των διατάξεων που κατασκευάστηκαν κρίνεται απαραίτητη αφού υπάρχει πληθώρα πολυμερών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση απεριόριστου αριθμού χημικών ενώσεων. Επίσης οι συγκεκριμένες

διατάξεις θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες τύπου χωρητικότητας, παραμόρφωσης – τάσης, βιολογικοί αισθητήρες κ.α.

Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε και μία διερεύνηση συμπεριφοράς των αισθητήρων αυτών για διάφορα θερμοκρασιακά περιβάλλοντα, μιας και στην παρούσα εργασία όλες οι μετρήσεις έγιναν υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας.

Μια άλλη τεχνική που φαίνεται από την βιβλιογραφία ότι είναι πολλά υποσχόμενη είναι η χρήση νανοημάτων νανοσωματιδίων (nanowires) μέσω της οποίας αναμένεται αύξηση της ευαισθησίας των αισθητήρων [9].

Βιβλιογραφία

1. J. Tang, E. Skotadis, S. Stathopoulos, V. Roussi, V. Tsouti and D. Tsoukalas. PHEMA functionalization of gold nanoparticles for vapor sensing: Chemi-resistance, chemi-capacitance and chemi-impedance. Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 170, 31 July 2012, Pages 129–136.
2. E. Severin, B. Doleman, N. Lewis, anal. Chem. 2000, 72, 658 – 668.
3. R. Bailey, J. Hupp, ANALYTICAL CHEMISTRY – WASHINGTON DC -2003,75, pages: 2392-2398.
4. Π. Μπούσουλας, διπλωματική εργασία: Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και επίδραση ακτινοβολίας σε μη-πτητικές μνήμες,μεταλλικών και ημιαγώγιμων νανοκρυστάλλων, 2012.
5. Manoli K. Διδακτορική διατριβή: “ρόφηση ατμών σε λεπτά πολυμερικά υμένα ” (2010).
6. <http://www.mrc.utexas.edu/facilities/equipment/optical-profilometer-dektak-150>
7. Skotadis E. Διδακτορική διατριβή: ” Αυτό-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες ” (2013)
8. S. YM, H. Lee, polymer, 1996, 37, 17
9. X.J. Huang, Y.K. Choi, Chemical sensors based on nanostructured materials, Sensors and Actuators B, 122 (2007),659-671.