

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ

1.1. Η ηλεκτρονιακή δομή των στερεών και οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες.

1.1.1 Διάταξη ηλεκτρονίων στις ενεργειακές στάθμες-Ατομική θεώρηση

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών εξαρτώνται μεταξύ άλλων και από τον τρόπο που έχουν καταληφθεί οι ζώνες τους από τα ηλεκτρόνια. Στην ευσταθή κατάσταση κάθε ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει την κατά το δυνατόν χαμηλότερη στάθμη σύμφωνα με την αρχή της ελαχιστοποίησης της ενέργειας, αρκεί αυτή να μην είναι ήδη κατειλημμένη, όπως ορίζει η απαγορευτική αρχή του Pauli.

Η απαγορευτική αρχή του Pauli είναι μια από τις σημαντικότερες αρχές της κβαντικής μηχανικής και της σύγχρονης ατομικής θεωρίας η οποία διατυπώθηκε το 1925 από τον αυστριακό Φυσικό Βόλφγκανγκ Πάουλι (Wolfgang Pauli). Σύμφωνα με αυτή, *είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο ή σύμπλεγμα ατόμων πάνω από δύο ηλεκτρόνια στην ίδια ενεργειακή στάθμη*. Επιπλέον, *αν δύο ηλεκτρόνια βρίσκονται στην ίδια ενεργειακή στάθμη υποχρεωτικά έχουν αντίθετο spin*. Με την έννοια σύμπλεγμα ατόμων εννοείται το σύνολο των ατόμων στο οποίο ανήκουν από κοινού κάποια ηλεκτρόνια, όπως στο μόριο και το μεταλλικό πλέγμα.

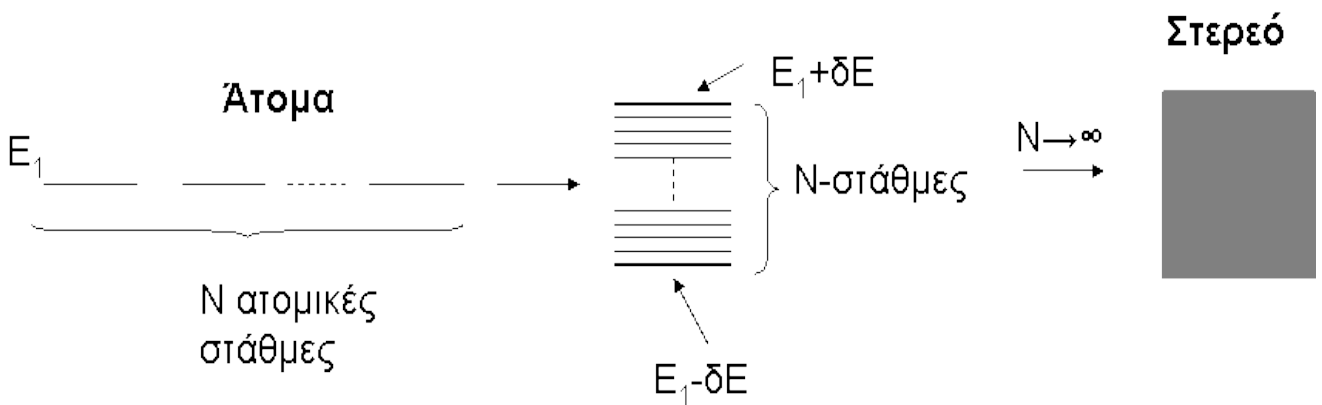
Η αρχή αυτή για ένα άτομο ισοδυναμεί με την πρόταση ότι *σε κάθε ηλεκτρόνιο αντιστοιχεί ακριβώς μία τετράδα κβαντικών αριθμών n, l, m_l, m_s* . Η απαγορευτική αρχή του Pauli ορίζει ότι σε κάθε ατομικό τροχιακό μπορούν να τοποθετηθούν έως 2 ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin. Επίσης, καθορίζει τον μέγιστο αριθμό ηλεκτρονίων που μπορούν να τοποθετηθούν σε μια στιβάδα.

Η τοποθέτηση των ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες υπακούει στον κανόνα του Hund. Τα ηλεκτρόνια μιας υποστιβάδας τείνουν να κατανεμηθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να μη σχηματίσουν ζεύγος με αντίθετο spin (κανόνας του Hund), γιατί έτσι έχουν λιγότερη ενέργεια. Αυτός ο κανόνας εφαρμόζεται μόνο στην περίπτωση που η υποστιβάδα δεν είναι συμπληρωμένη.

Η απαγορευτική αρχή του Pauli μαζί με τον κανόνα του Hund και την αρχή της ελάχιστης ενέργειας αποτελούν τη βάση της ηλεκτρονιακής δομής των ατόμων {1}. Οι χαμηλότερες στάθμες συνεπώς είναι εντελώς κατειλημμένες ώστε η διαφορά των ιδιοτήτων να προέρχεται κυρίως από τα εξωτερικά ηλεκτρόνια ή ηλεκτρόνια σθένους.

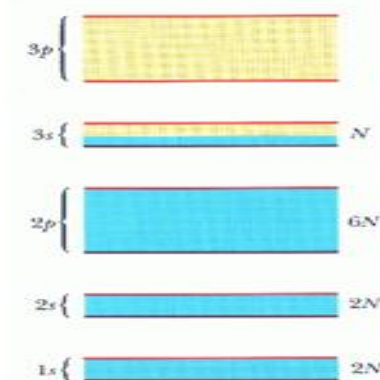
1.1.2. Διάταξη ενεργειακών ζωνών σε μοριακές δομές -Θεωρία ζωνών.

Εν γένει, σε ένα μόριο, από κάθε ατομική στάθμη προκύπτουν τόσες μοριακές στάθμες όσος είναι και ο αριθμός των ατόμων που αποτελούν το μόριο. Η κατάληψη των σταθμών γίνεται με βάση την αρχή του Pauli. Όταν η προκύπτουσα κατάσταση δεν συμφέρει ενεργειακά τα άτομα δεν σχηματίζουν μόριο. Όταν δύο άτομα έρχονται κοντά για να σχηματίσουν μόριο, οι ατομικές στάθμες τους αναδιατάσσονται και δίδουν τις στάθμες του μορίου λόγω της τροποποίησης του δυναμικού που δέχονται τα ηλεκτρόνια. Όταν περισσότερα από δύο άτομα ($N > 2$) έρχονται κοντά για να σχηματίσουν το στερεό, η εικόνα είναι ανάλογη με αυτήν που έχουμε στο σχηματισμό μορίου και το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στο Σχήμα. 1.



Σχήμα 1: Ο σχηματισμός μιας ενεργειακής ζώνης στερεού από N άτομα που έρχονται κοντά για να σχηματίσουν το στερεό.

Από N ατομικές στάθμες προκύπτουν οι N στάθμες του στερεού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1. Κάθε νέα ατομική στάθμη, E_1 , συνεισφέρει και μία στάθμη του στερεού, στο διάστημα $[E_1 - \delta E, E_1 + \delta E]$, κάνοντας το φάσμα πυκνότερο (το εύρος $2\delta E$ είναι ανεξάρτητο από τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν και είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η δυνατότητα μεταπήδησης των ηλεκτρονίων από το ένα άτομο του στερεού στο άλλο). Έτσι, όταν το N τείνει στο άπειρο, από κάθε ατομική στάθμη έχουμε μια "ενεργειακή ζώνη", δηλαδή μια ζώνη επιτρεπτών ενεργειακών καταστάσεων. Οι ζώνες αυτές για το Na παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.



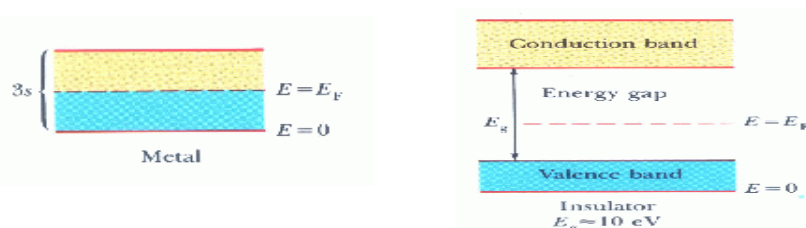
Σχήμα 2: Οι ενεργειακές ζώνες που προκύπτουν από τις στάθμες του Na σε έναν κρύσταλλο Na.

Οι ενεργειακές περιοχές μεταξύ των ενεργειακών ζωνών είναι απαγορευμένες για τα ηλεκτρόνια του στερεού και λέγονται **ενεργειακά χάσματα**. Ανάλογα με το αν η τελευταία κατειλημμένη στάθμη των ατόμων που σχηματίζουν το στερεό είναι πλήρως κατειλημμένη ή μη πλήρως, η τελευταία ενεργειακή ζώνη θα είναι επίσης πλήρως ή μη πλήρως κατειλημμένη. Αν μια ζώνη είναι πλήρως κατειλημμένη τα ηλεκτρόνιά της δεν μπορούν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα του υλικού - δεν μπορούν να πάρουν ενέργεια από εξωτερική πηγή ή ηλεκτρικό πεδίο και να κινηθούν, αφού δεν υπάρχουν για αυτά διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις κοντά στις συμπληρωμένες. Συνεπώς, η αγωγιμότητα του κάθε υλικού (ηλεκτρική και θερμική) οφείλεται μόνο στα ηλεκτρόνια της τελευταίας ζώνης, αν αυτή δεν είναι πλήρως κατειλημμένη. Η τελευταία αυτή μη πλήρως κατειλημμένη ζώνη ονομάζεται **ζώνη αγωγιμότητας** και τα ηλεκτρόνιά της ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Η αμέσως χαμηλότερη, πλήρως κατειλημμένη ζώνη, λέγεται **ζώνη σθένους**. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του ανώτερου σημείου της ζώνης σθένους και του κατώτερου της ζώνης αγωγιμότητας είναι αυτό που ορίζεται ως ενεργειακό χάσμα και η αιτία εμφάνισής του είναι ο τρόπος που ανακλώνται τα κύματα μέσα στους κρυστάλλους (ανάκλαση Bragg). Απόδειξη της ύπαρξης αυτού του ενεργειακού διακένου είναι το γεγονός ότι υπάρχουν περιοχές ενέργειας στις οποίες δεν υπάρχουν λύσεις κυματικής μορφής της εξίσωσης του Shrodinger.

Η κβαντομηχανική μελέτη της κίνησης των ηλεκτρονίων στο στερεό παρουσιάζει τα ηλεκτρόνια σθένους να κινούνται μέσα στον όγκο του στερεού σαν να ήταν ελεύθερα, **χωρίς να συγκρούονται με τα ιόντα** (λόγω της κυματικής συμπεριφοράς τους). Η ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης κατάστασης στο στερεό λέγεται **ενέργεια Fermi** του στερεού (υπολογίζεται βασιζόμενη στη θεωρία ότι τα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου του στερεού κινούνται σε ολόκληρο τον κρύσταλλο σαν να ήταν ελεύθερα - μετριέται από το κάτω όριο της τελευταίας κατειλημμένης ζώνης - τυπικές τιμές της είναι ~ 5 eV). Η ενέργεια αυτή είναι η ενέργεια του ηλεκτροχημικού δυναμικού και έχει πιθανότητα κατάληψης από ηλεκτρόνια $\frac{1}{2}$.

1.1.3. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών ως απόρροια της δομής τους, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

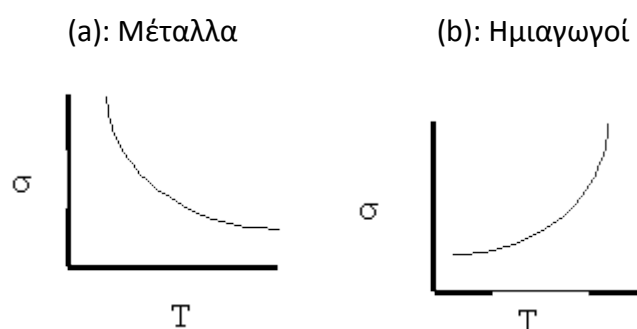
Ανάλογα με το αν η τελευταία ενεργειακή ζώνη τους είναι πλήρως κατειλημμένη ή μη πλήρως, τα υλικά διακρίνονται σε μονωτές, αγωγούς (μέταλλα) και ημιαγωγούς. Η στάθμη Fermi στα μέταλλα είναι η ανώτερη κατειλημμένη στάθμη της ζώνης σθένους στο απόλυτο μηδέν ενώ στους μονωτές αυτή η στάθμη βρίσκεται στο μέσο της απαγορευμένης ζώνης στο απόλυτο μηδέν και ορίζεται ως η ανώτερη στάθμη που έχει την πιθανότητα να καταληφθεί.



Σχήμα 3: Ηλεκτρονική διάταξη μετάλλου (αριστερά) και μονωτή (δεξιά) σε $T=0$

Αγωγοί (μέταλλα): Στους αγωγούς (μέταλλα) η τελευταία ζώνη δεν είναι πλήρως κατειλημμένη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3b. Έτσι, τα ηλεκτρόνια της, ειδικά αυτά που βρίσκονται κοντά στην ενέργεια Fermi, με μια πολύ μικρή θερμοκρασιακή διέγερση ή εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, μπορούν να κινηθούν, με αποτέλεσμα το υλικό να είναι αγωγίμο.

Αφού τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας δεν συγκρούονται με τα περιοδικά διατεταγμένα ιόντα του κρυστάλλου, σε ένα μέταλλο θα περιμέναμε μηδενική αντίσταση στην κίνηση των ηλεκτρονίων και άρα άπειρη αγωγιμότητα, πράγμα το οποίο δεν συμβαίνει, ειδικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο λόγος είναι ότι τα ηλεκτρόνια, ενώ δεν συγκρούονται με τα ιόντα του κρυστάλλου, συγκρούονται με τις κρυσταλλικές ατέλειες (προσμίξεις, δομικές ατέλειες) και με τις ταλαντώσεις των ιόντων, δηλαδή με οτιδήποτε τείνει να έχει απόκλιση από την περιοδικότητα. Η έλλειψη περιοδικότητας οφείλεται στο γεγονός ότι ενώ στον τέλειο κρύσταλλο η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου βρίσκεται σε ένα σύστημα N ισοβαθών πηγαδιών, σε ένα πανομοιότυπο σύστημα ένα από τα N πηγάδια είναι βαθύτερο. Με άλλα λόγια, αυτό που συνεισφέρει δηλαδή στην αντίσταση του μετάλλου είναι οι ατέλειες και οι ιοντικές ταλαντώσεις. Αφού οι ιοντικές ταλαντώσεις αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας, η ειδική αντίσταση των μετάλλων θα αυξάνεται επίσης με τη θερμοκρασία, επομένως η αγωγιμότητα θα ελαττώνεται. Η τυπική εξάρτηση της αγωγιμότητας μετάλλων από τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 4α.



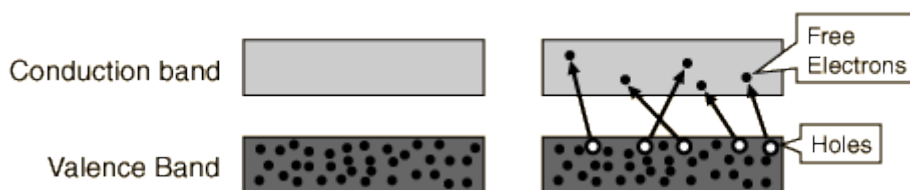
Σχήμα 4: Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της αγωγιμότητας των μετάλλων **(a)** και των ημιαγωγών **(b)**.

Μονωτές: Στους μονωτές δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη και με μεγάλη απόσταση από τη ζώνη αγωγιμότητας (της τάξης των 10 eV), άρα είναι δύσκολο με θερμική διέγερση ή με χρήση μέτριων ηλεκτρικών πεδίων να μεταφερθούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Αυτό μπορεί να συμβεί ακόμα και αν οι ζώνες είναι εντελώς άδειες από ηλεκτρόνια ώστε όταν εφαρμόζεται το ηλεκτρικό πεδίο να μην υπάρχει «ελεύθερος χώρος» να κινηθούν τα ηλεκτρόνια. Έτσι, τα υλικά αυτά συμπεριφέρονται ως κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.

Ημιαγωγοί: Εκτός από τους μονωτές και τους αγωγούς υπάρχει και μια ενδιάμεση κατηγορία υλικών, με σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές. Η ηλεκτρονική διάταξη των ημιαγωγών είναι

όμοια με εκείνη των μονωτών, με τη διαφορά ότι το χάσμα εδώ είναι πολύ μικρότερο (0.5-3 eV). Έτσι, ενώ σε $T=0$ K οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες αρκετά ηλεκτρόνια έχουν μεταφερθεί στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό έχει γίνει αγώγιμο. Όσον αφορά στην εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία, αυτή έχει τη μορφή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4b. Αντίθετα με τα μέταλλα, εδώ έχουμε αύξηση της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία, αφού αυξάνονται τα ηλεκτρόνια που μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας και που κατ' επέκταση συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα.

Ένα άλλο ενδιαφέρον φαινόμενο στους ημιαγωγούς είναι ότι όταν ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας οι κενές θέσεις που αφήνουν, τις οποίες ονομάζουμε **οπές**, μπορούν να καταλαμβάνονται από γειτονικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και να συνεισφέρουν με αυτόν τον τρόπο στην αγωγιμότητα του υλικού (όπως φαίνεται στο Σχήμα 5). Έτσι, έχουμε αγωγιμότητα και στη ζώνη σθένους. Για την περιγραφή της αγωγιμότητας αυτής βολεύει να μην χρησιμοποιούμε την κίνηση των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τις οπές αλλά την κίνηση των ίδιων των οπών (ως αποτέλεσμα της μετακίνησης ηλεκτρονίων). Οι οπές αλληλεπιδρούν με εξωτερικό πεδίο σαν να ήταν θετικά φορτισμένα ηλεκτρόνια. Λέμε λοιπόν ότι στους ημιαγωγούς έχουμε δύο είδη φορέων αγωγιμότητας: Ελεύθερα ηλεκτρόνια (στη ζώνη αγωγιμότητας) και οπές (στη ζώνη σθένους).



Σχήμα 5: Η ηλεκτρονική διάταξη ημιαγωγού σε $T=0$ K (αριστερά) και σε $T>0$ K (δεξιά).

1.1.3.1. Βελτιστοποίηση ηλεκτρικών ιδιοτήτων ημιαγωγών με εμπλουτισμό ή νόθευση με ξένα άτομα

Σε έναν ημιαγωγό χωρίς προσμίξεις (ενδογενή ημιαγωγό) ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι ίσος με τον αριθμό των οπών και η αγωγιμότητα σε μια ορισμένη θερμοκρασία είναι καθορισμένη. Υπάρχει όμως η δυνατότητα να μεταβάλλουμε την αγωγιμότητα αυτή κατά βούληση, δυνατότητα η οποία αποτελεί και τη βάση της τεχνολογικής επανάστασης που έφεραν οι ημιαγωγοί.

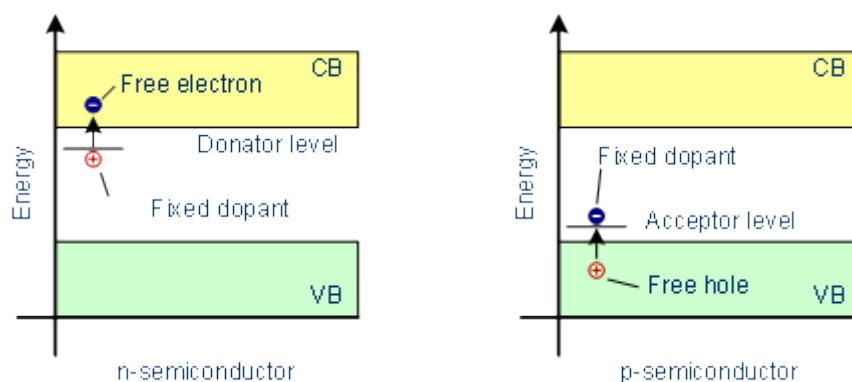
Ο τρόπος που χρησιμοποιούμε για να μεταβάλλουμε κατά βούληση την αγωγιμότητα των ημιαγωγών είναι η νόθευσή ή εμπλουτισμός τους (dopping) με ξένα άτομα (εξωγενείς ημιαγωγοί).

Υπάρχουν δύο τρόποι νόθευσης: Σε έναν ημιαγωγό αποτελούμενο από άτομα με A ηλεκτρόνια σθένους μπορούμε να προσθέσουμε ένα άτομο (ή περισσότερα) με

1. $A+1$ ηλεκτρόνια σθένους
2. $A-1$ ηλεκτρόνια σθένους

Στην περίπτωση (1) A , τα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού θα φτιάξουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο (άτομο δότης). Έτσι μένει ένα "αδέσμευτο" ηλεκτρόνιο του δότη το οποίο έχει ενέργεια κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας (όπως φαίνεται στο Σχήμα 5 αριστερά). Ακριβέστερα, η προσθήκη του ξένου ατόμου θα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ενεργειακής στάθμης μέσα στο χάσμα, κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, την οποία καταλαμβάνει το "αδέσμευτο" ηλεκτρόνιο. Το ηλεκτρόνιο αυτό, με μια μικρή θερμοκρασιακή διέγερση, μπορεί να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας και να γίνει ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας. Σε ημιαγωγούς με τέτοιου είδους εμπλουτισμό, οι φορείς αγωγιμότητας είναι ηλεκτρόνια, άρα αρνητικοί, και οι ημιαγωγοί ονομάζονται τύπου n (negative).

Στην περίπτωση (2) τα $A-1$ ηλεκτρόνια του ημιαγωγού θα φτιάξουν ομοιοπολικούς δεσμούς με το ξένο άτομο και θα μένει "αδέσμευτο" ένα ηλεκτρόνιο του ημιαγωγού, το οποίο θα έχει ενέργεια κοντά στη ζώνη σθένους (βλ. Σχήμα 6 δεξιά). Συγκεκριμένα, η προσθήκη του ξένου ατόμου θα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ενεργειακής στάθμης μέσα στο χάσμα κοντά στη ζώνη σθένους, την οποία καταλαμβάνει το "αδέσμευτο" ηλεκτρόνιο. Η ενεργειακή αυτή στάθμη μπορεί πολύ εύκολα να καταληφθεί και από άλλο ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους αφήνοντας έτσι μια οπή στη ζώνη αυτή, η οποία μπορεί να συνεισφέρει στην αγωγιμότητα. Οι ημιαγωγοί που προκύπτουν από τέτοιου είδους εμπλουτισμό λέγονται τύπου p (positive) γιατί οι φορείς της αγωγιμότητας είναι κυρίως οπές.



Σχήμα 6: Ηλεκτρονική διάταξη ημιαγωγού τύπου n (αριστερά) και τύπου p (δεξιά).

Τυπικές τιμές πυκνότητας εμπλουτισμού που χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές είναι οι 10^9 - 10^{13} cm^{-1} . Η τυπική πυκνότητα ελεύθερων ηλεκτρονίων στα συνήθη μέταλλα είναι της τάξης των 10^{24} cm^{-1} .

1.1.4. Χαρακτηρισμός δομής ανάλογα με τη δυνατότητα πρόβλεψης της θέσης των ατόμων της.

Η στερεά κατάσταση της ύλης περιέχει υλικά που χαρακτηρίζονται κρυσταλλικά και υλικά που χαρακτηρίζονται άμορφα, ανάλογα με το αν μπορεί να προβλεφθεί ή όχι η θέση των ατόμων που τα αποτελούν. Στις κρυσταλλικές δομές παρουσιάζεται περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις, ενώ στις άμορφες τα άτομα, τα μόρια και τα ιόντα που τις απαρτίζουν δεν βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις με αποτέλεσμα να μην δημιουργούν γεωμετρικά στερεά στο χώρο.

1.1.4.1. Βασικοί Ορισμοί

Κρυσταλλικό πλέγμα στα κρυσταλλικά σώματα ονομάζεται η τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων στο χώρο που επαναλαμβάνεται δημιουργώντας δίκτυο.

Στοιχειώδες κύτταρο ονομάζεται το μικρότερο σύνολο ατόμων, η διάταξη των οποίων επαναλαμβανόμενη και στις τρεις διαστάσεις δημιουργεί την κρυσταλλική δομή. Τα άτομα του στοιχειώδους κυττάρου παριστάνονται συνήθως σαν σφαίρες.

Κυψελίδα ονομάζεται το μικρότερο τμήμα του κρυσταλλικού πλέγματος, χωρίς τα άτομα, το οποίο διατηρεί όλα τα χαρακτηριστικά του πλέγματος. Το γεωμετρικό σχήμα της κυψελίδας χαρακτηρίζει τα διαφορετικά κρυσταλλικά συστήματα στα οποία κρυσταλλώνονται τα διάφορα υλικά. Το σχήμα και το μέγεθος της κυψελίδας περιγράφονται από το μήκος των πλευρών της. Τα μεγέθη αυτά ονομάζονται παράμετροι της κυψελίδας. Ο Bravais έδειξε ότι οι 14 τύποι της κυψελίδας μπορούν να περιγράψουν όλα τα δυνατά κρυσταλλικά πλέγματα. Τα πλέγματα αυτά ομαδοποιούνται σε επτά κρυσταλλικά συστήματα που χαρακτηρίζονται από επτά διαφορετικά γεωμετρικά σχήματα: το κυβικό, το τετραγωνικό, το ορθορομβικό, το ρομβοεδρικό, το μονοκλινές, το τρικλινές και το εξαγωνικό.

Τα περισσότερα, σπάνια αποτελούνται από ένα μόνο-κρύσταλλο. Συνήθως είναι συσσωματώματα πολλών και μικρών κρυσταλλιτών αφού η παροχή ενέργειας στην φύση δεν είναι συνεχής. Τα τμήματα της ύλης που έχουν συνεχή κρυσταλλική δομή σε όλη τους την έκταση ονομάζονται κρύσταλλοι, κρυσταλλίτες ή και κόκκοι. Τα κρυσταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται ευρύτατα είναι τα πολυ-κρυσταλλικά υλικά, αυτά που αποτελούνται δηλαδή από ένα σύνολο κόκκων. Το μέγεθος των κόκκων μεταβάλλεται από τιμές της τάξης των nm έως και μερικών cm, ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής του υλικού αλλά και των κατεργασιών στις οποίες αυτό υπόκειται.

1.1.4.2. Τρόποι απόκλισης από τον ιδανικό κρύσταλλο-Ατέλειες

Ο ιδανικός κρύσταλλος, του οποίου η πλεγματική δομή επεκτείνεται χωρίς διακοπή σε ολόκληρο το υλικό, αποκλίνει από τους πραγματικούς λόγω ατελειών. Οι ατέλειες της κρυσταλλικής δομής χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες σύμφωνα με τη γεωμετρία και τη μορφή τους:

- Ατέλειες μηδενικής διάστασης ή σημειακές ατέλειες.
- Ατέλειες μιας διάστασης ή γραμμικές ατέλειες (διαταραχές).
- Ατέλειες δύο διαστάσεων ή επίπεδες ατέλειες.
- Ατέλειες τριών διαστάσεων.

Στις σημειακές ατέλειες ανήκουν {2}:

Τα πλεγματικά κενά είναι η σημειακή ατέλεια κατά την οποία παρατηρείται έλλειψη ατόμου από σημεία- κόμβους του κρυσταλλικού πλέγματος. Η εν λόγω ατέλεια δημιουργείται κατά τη στερεοποίηση είτε ως αποτέλεσμα πλαστικών παραμορφώσεων είτε μέσω γρήγορης ψύξης από υψηλές θερμοκρασίες ή από βομβαρδισμό με σωματίδια υψηλής ενέργειας όπως τα νετρόνια.

Ατέλεια αντικατάστασης έχουμε όταν ένα άτομο ξένου στοιχείου τοποθετείται σε κανονική θέση του κρυσταλλικού πλέγματος (στερεά διαλύματα αντικατάστασης), ενώ ατέλεια παρεμβολής παρατηρείται όταν ένα ξένο άτομο καταλαμβάνει μια παραπλεγματική θέση μεταξύ των ατόμων που βρίσκονται στις κανονικές πλεγματικές θέσεις (στερεά διαλύματα παρεμβολής). Και στις δύο περιπτώσεις τα ξένα άτομα μπορεί να προέρχονται από ακαθαρσίες ή από προσμίξεις. Αυτές οι προσμίξεις μπορεί και να έχουν προστεθεί σκόπιμα για την βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού. Η παρουσία τους προκαλεί παραμορφώσεις στον αρχικό κρύσταλλο λόγω των διαφορών στα μεγέθη των ατόμων.

Ατέλεια παρεμβολής μπορεί να σχηματιστεί και στην περίπτωση της παρεμβολής σε παραπλεγματική θέση ατόμου, ιδίου με αυτά που βρίσκονται στις κανονικές θέσεις του πλέγματος. Επειδή όμως, η παρεμβολή αυτή προκαλεί μεγάλες παραμορφώσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα και δεν λαμβάνει συχνά χώρα, είναι δυνατόν να σχηματιστεί και μετά την ακτινοβόληση του υλικού. Στα ιοντικά στερεά όπου οι δύο δομικές μονάδες είναι ιόντα, οι σημειακές ατέλειες είναι πολύπλοκότερες λόγω της αναγκαιότητας να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα (το φορτίο των θετικών ιόντων να ισούται με αυτό των αρνητικών). Έτσι, η απουσία ενός θετικού ιόντος από την πλεγματική θέση (πλεγματικό κενό) πρέπει να συνοδεύεται από την απουσία ενός αρνητικού ιόντος από γειτονική πλεγματική θέση. Η ατέλεια αυτή ονομάζεται ατέλεια Schottky. Άλλος τύπος σημειακής ατέλειας στα υλικά είναι η μετακίνηση ενός θετικού ιόντος που δημιουργεί τοπικά πλεγματικό κενό σε παραπλεγματική θέση. Η ατέλεια αυτή ονομάζεται ατέλεια Frenkel. Η παρουσία των ατελειών αυτών στα ιοντικά υλικά αυξάνει την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Η παρουσία ξένων ιόντων αποτελεί επίσης σημειακή ατέλεια σε ιοντικούς κρυστάλλους.

Οι περατωτικές επιφάνειες των κόκκων ανήκουν στην κατηγορία των δισδιάστατων ατελειών και είναι οι εξής {3}:

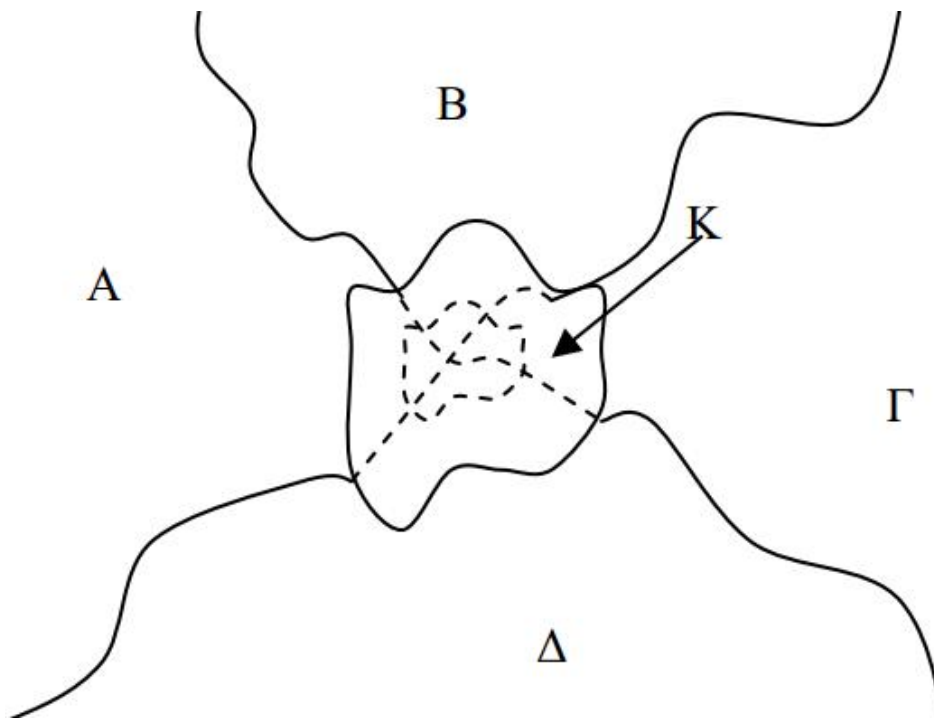
Τα όρια των κόκκων είναι διεπιφάνειες που διαχωρίζουν τους επιμέρους κόκκους σε πολύ-κρυσταλλικά υλικά. Αποτελούν στενές ζώνες πλάτους (δύο έως πέντε ατομικών διαμέτρων) στις οποίες τα άτομα των γειτονικών κόκκων είναι τοποθετημένα όπως προβλέπεται από το κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτές οι περιοχές αποτελούν περιοχές με ατέλειες δομής.

Τα σφάλματα στοιβάγματος αναφέρονται σε σφάλματα στην προβλεπόμενη διαδοχή των επιπέδων κατά μήκος μιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης. Περισσότερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα σφάλματα που σχηματίζονται στις δυο δομές συμπαγούς συσσωμάτωσης, fcc και hcp.

Οι διδυμίες, παρατηρούνται σε κρυστάλλους των οποίων το ένα μέρος είναι μετατοπισμένο ως προς το υπόλοιπο. Έτσι, το ένα μέρος αποτελεί κατοπτρικό είδωλο του άλλου ως προς ένα επίπεδο το οποίο ονομάζεται επίπεδο διδυμίας. Οι διδυμίες σχηματίζονται είτε κατά την πλαστική παραμόρφωση του υλικού, είτε κατά τη διάρκεια θερμικών κατεργασιών (ανόπτηση), είτε κατά την ανάπτυξη του κρυστάλλου από την υγρή ή την αέρια φάση ή τέλος κατά την ανακρυστάλλωση ενός στερεού.

1.1.4.3. Μηχανισμός διάχυσης των ατόμων στα όρια των κόκκων.

Σε ένα πολυ-κρυσταλλικό υλικό, το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, δεν παρατηρείται καμία μεταβολή στο μέγεθος των κόκκων. Με την αύξηση όμως της θερμοκρασίας και συνεπώς της κινητικότητας των ατόμων που αυτή προκαλεί, παρατηρείται μια σημαντική επιτάχυνση της διάχυσης των ατόμων διαμέσου των ορίων των κόκκων ούτως ώστε τελικά να καταληφθούν οι θέσεις ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεγέθυνση αυτή είναι η ομοιομορφία και το μέγεθος των κόκκων. Οι μεγαλύτεροι κόκκοι Α, Β, Γ και Δ (Σχήμα 7) απορροφούν τον γειτονικά μικρότερο με ταυτόχρονη αλλαγή των ορίων τους. Τα άτομα που αρχικά ανήκαν στον μικρότερο κόκκο, όταν αυξηθεί η θερμοκρασία καταλαμβάνουν θέσεις στο εσωτερικό των γειτονικών κόκκων προκειμένου να ελαχιστοποιήσουν την επιφανειακή τους ενέργεια. Το αποτέλεσμα αυτής της θερμοκρασιακής αύξησης είναι η εξαφάνιση του μικρότερου κόκκου και η παράλληλη μεγέθυνση των υπολοίπων.



Σχήμα 7: Μετακίνηση των ορίων των κόκκων

1.1.4.4. Συστηματική μελέτη κρυσταλλικών δομών.

Οι ενεργειακές ζώνες στα όρια των κόκκων είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με αυτές στο εσωτερικό τους. Σε αυτό το γεγονός οφείλεται μια σωρεία παρατηρούμενων φαινομένων:

- Κατά την επίδραση του κατάλληλου χημικού αντιδραστηρίου σε πολυ-κρυσταλλικό υλικό, τα όρια των κόκκων υφίστανται επιλεκτική διάβρωση.
- Η διεργασία της διάχυσης των ατόμων πραγματοποιείται ευκολότερα διαμέσου των ορίων των κόκκων.
- Μέρος της ηλεκτρικής αντίστασης του πολυ-κρυσταλλικού υλικού οφείλεται στην ύπαρξη αυτών των ορίων.

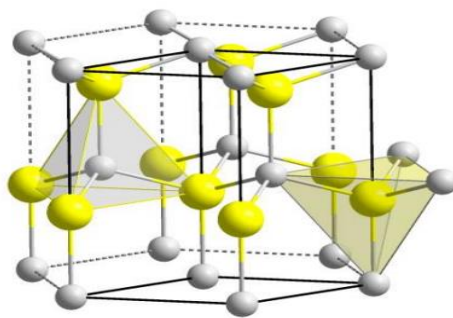
Τα περατωτικά όρια είναι δυνατόν να γίνουν ορατά με οπτικό μικροσκόπιο, αν μια επιφάνεια λειανθεί και γυαλιστεί και κατόπιν προσβληθεί με χημικό τρόπο. Η προσβολή θα αρχίσει από τα ενεργειακά αναβαθμισμένα όρια των κόκκων με ταχύτερο ρυθμό ώστε να δημιουργηθούν γραμμές οι οποίες θα είναι ορατές με το οπτικό μικροσκόπιο, αφού το προσπίπτον φως ανακλάται λιγότερο και ταυτόχρονα διαχέεται περισσότερο στα περατωτικά όρια παρά στις επιφάνειες των κρυστάλλων. Αν το μέγεθος των κόκκων είναι της τάξης των νάνο-μέτρων ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), τότε για την παρατήρηση των κόκκων χρησιμοποιείται ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM, TEM).

1.1.5. Οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO.

Το οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ένας σύνθετος ημιαγωγός, τύπου η, με ευρύ ενεργειακό χάσμα, περίπου 3,4 eV. Κρυσταλλώνεται κυρίως στη δομή του εξαγωνικού βουρτζίτη, δομή σπάνια για μεταλλικό οξείδιο. Άλλες ενώσεις που υιοθετούν τη δομή του ZnO είναι οι: SiC, AlN, CdSe, BN, GaN και ο C (στη μορφή διαμαντιού). Συγκεκριμένα, παρουσιάζει δύο τύπους κρυστάλλωσης.

A) Την τετραεδρικού τύπου εξαγωνική δομή του ορυκτού wurtzite με πλεγματικές σταθερές, $a = 3,250$ Angstrom και $c = 5.207$ Angstrom (σταθερή φάση στους 300 K)

B) Την τετραεδρικού τύπου κυβική δομή του ορυκτού σφαλερίτης με $a = 4.28$ Angstrom



Σχήμα 8: Κρυσταλλική δομή βουρτζίτη

Λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος το υψηλής ποιότητας μονοκρυσταλλικό ZnO, είναι διαφανές. Το ZnO είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό αλλά είναι διαλυτό σε οξέα και αλκάλια. Υφίσταται ως λευκή σκόνη, είναι ευρέως γνωστό ως το «λευκό του ψευδαργύρου» και σχηματίζεται σε λευκούς εξαγωνικούς κρυστάλλους. Τέλος παραμένει λευκό όταν εκτεθεί στο σουλφίδιο του υδρογόνου όπως και στην υπεριώδη ακτινοβολία.

Το «υδρόθειο» ή «σουλφάνιο» ή «υδροσουλφίδιο» ή «σουλφίδιο του υδρογόνου» είναι η χημική ένωση του υδρογόνου και του θείου με χημικό τύπο H_2S . Πρόκειται για ένα άχρωμο, πολύ τοξικό και εύφλεκτο αέριο με τη χαρακτηριστική οσμή των κλούβιων αυγών. Είναι συχνά το αποτέλεσμα της αναερόβιας βακτηριδιακής αποικοδόμησης οργανικών ουσιών που περιέχουν θείο σε έλη και αποχετεύσεις. Επίσης, βρίσκεται στα ηφαιστειακά αέρια, στο φυσικό αέριο και στο νερό κάποιων πηγαδιών. Αξίζει να σημειωθεί ακόμη ότι και το ανθρώπινο σώμα παράγει μικρές ποσότητες υδρόθειου και τις χρησιμοποιεί ως ένα χημικό μήνυμα.

Το κρυσταλλικό οξείδιο του ψευδαργύρου εμφανίζει το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και είναι θερμοχρωμικό. Όταν θερμανθεί αλλάζει χρώμα από λευκό σε κίτρινο και επανακτά το λευκό όταν επανέλθει στην αρχική θερμοκρασία. Αποσυντίθεται σε ατμούς ψευδαργύρου και οξυγόνου στους

1975°C περίπου. Καπνοί οξειδίου του ψευδαργύρου παράγονται κατά την τήξη του ορείχαλκου, το σημείου του οποίου είναι κοντά σε αυτό του ψευδαργύρου. Η έκθεση του ανθρώπου σε οξείδιο του ψευδαργύρου αιωρούμενο στον αέρα, πράγμα το οποίο συμβαίνει κυρίως κατά τη διάρκεια συγκολλήσεων, μπορεί να προκαλέσει νευρική ασθένεια γνωστή ως ασθένεια του «μεταλλικού καπνού». Το ZnO εμφανίζεται στη φύση με τη μορφή του ορυκτού του ψευδαργυρίτη (zincite). Στον πίνακα δίνονται συνοπτικά οι βασικές φυσικές ιδιότητές του.

Χρώμα	Λευκό
Μορφή	Κρυσταλλικό στερεό
Μοριακός τύπος	ZnO
Σημείο τήξης	1975°C
Πυκνότητα	5,606 g/cm ³
Διαλυτότητα στο νερό	Αμελητέα –διαλυτό σε οξέα ή αλκάλια

Λεπτά υμένα ZnO έχουν αναπτυχθεί με διάφορες μεθόδους εναπόθεσης όπως η ιοντοβολή, η παλμική εναπόθεση με laser και η χημική εναπόθεση ατμών. Η έρευνα σχετικά με το υλικό ξεκίνησε στην αρχή της δεκαετίας του 1930 και συνεχίστηκε επαρκώς μέχρι και αυτή του 1970. Τη δεκαετία του 1990 έγινε πολύ δημοφιλές και το 2005 καταγράφηκαν 2000 αναφορές για αυτό {4}. Αυτό το ενδιαφέρον οφείλεται στη δυνατότητα ανάπτυξης του ZnO σε διάφορες μορφές όπως τα επιταξιακά στρώματα, οι νανοράβδοι κ.α.. Έχει συνεπώς την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως:

- Υλικό στην οπτοηλεκτρονική, συμπεριλαμβανομένων και των διόδων που εκπέμπουν φως (Led, light-emitting diodes) και laser diodes σε συνδυασμό με το υλικό GaN ή και ως αντικαταστάτης του.
- Υλικό που εκπέμπει ακτινοβολία σε ηλεκτρονικές διατάξεις.
- Διαφανές υλικό σε ηλεκτρικά κυκλώματα.
- Σιδηρομαγνητικό υλικό σε spintronics ημιαγωγούς (με προσμίξεις Co, Mn, Fe, V).
- Διαφανές αγώγιμο οξείδιο (transparent conducting oxide, TCO) κυρίως με προσμίξεις Al, Ga, In, ή παρόμοιων στοιχείων, καθώς αποτελεί φθηνότερο υλικό από το οξείδιο του κασσιτέρου με ίνδιο (indium tin oxide, ITO)

Η ετήσια παραγωγή ZnO είναι 105 τόνοι. Ο ψευδάργυρος υπάρχει σε μεγαλύτερη αφθονία και είναι λιγότερο δηλητηριώδης από το Ga. Μεγάλες ποσότητες ZnO χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες παραγωγής γόμματος και τσιμέντου, αλλά και σαν πρόσθετο υλικό στα ελαστικά των αυτοκινήτων. Επιπρόσθετα έχει θετικά αποτελέσματα στη διαδικασία της βουλκάνισης, βελτιώνοντας σημαντικά τη θερμική αγωγιμότητα. Στα τσιμέντα, μείγμα ZnO βελτιώνει την αντίστασή τους στην υγρασία. Άλλες εφαρμογές αφορούν στην ιατρική και στα καλλυντικά. Ακόμη χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο σε τρόφιμα. Λειτουργεί και ως εμποδιστής της υπεριώδους ακτινοβολίας στα αντηλιακά, μια και λόγω του μεγάλου του E_g , είναι διαφανές στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Επίσης με πρόσμιξη Al χρησιμοποιείται ως TCO αφού αυτά τα υλικά είναι φθηνότερα από τα ήδη χρησιμοποιούμενα ITO. Μια εμπορική εφαρμογή είναι η χρήση του ZnO ως εμπρόσθια επαφή σε ηλιακά κελιά, αποφεύγοντας τοιουτοτρόπως την σκιά

που δημιουργείται από τις μεταλλικές επαφές. Σαν εμπρόσθια επαφή χρησιμοποιείται και στις οθόνες υγρών κρυστάλλων. Το ZnO:Al χρησιμοποιείται στην παραγωγή παραθύρων για, την εξοικονόμηση ενέργειας (energy saving) και την προστασία τους από τη θερμότητα (heat-protection windows). Μια επίστρωση με το υλικό TCO σε γυαλί αφήνει να περνάει το ορατό μέρος της ακτινοβολίας ενώ παράλληλα αντανακλά το υπέρυθρο στο χώρο (εξοικονόμηση ενέργειας) μην αφήνοντας την υπέρυθρη ακτινοβολία να εισέλθει στο χώρο (προστασία από τη θερμότητα) ανάλογα με τη πλευρά του παραθύρου που έγινε η επίστρωση με TCO.

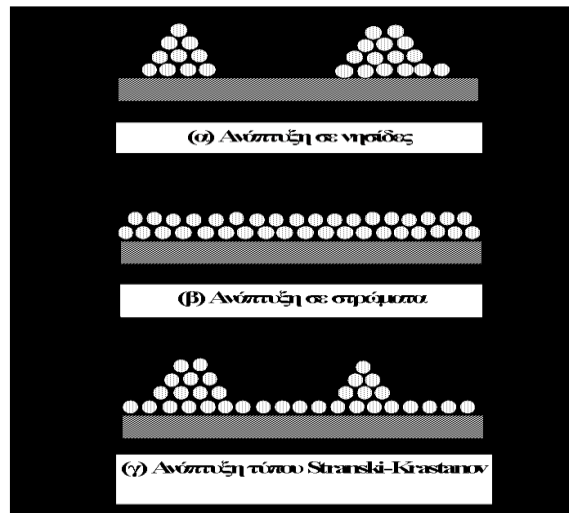
Καθώς η επιφανειακή αγωγιμότητα του ZnO επηρεάζεται από την παρουσία διάφορων αερίων, αξιοποιείται και ως αισθητήρας αερίων. Σε μορφή νανοράβδων έχει την ικανότητα ανίχνευσης ηλεκτρικού πεδίου γι' αυτό και χρησιμοποιείται σε εκπομπές πεδίου (field emitters). Επίσης διαθέτει ιδιότητες που το καθιστούν χρήσιμο σε φωτοανιχνευτές υπεριώδους αλλά και ορατού φωτός. Αξίζει να αναφερθεί ότι από ZnO μπορούν να παραχθούν και διαφανή τρανζίστορ λεπτών υμενίων (transparent thin – films transistors, TFT). Τέλος, ως τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field-effect transistors, FET) ίσως να μην είναι απαραίτητη η χρήση διόδων p-n. Μελλοντικό σχέδιο είναι η χρήση τέτοιων διαφανών κυκλωμάτων στο εμπρόσθιο μέρος των οθονών {5}.

1.2. Λεπτά υμένια- Ορισμός

Λεπτό υμένιο ονομάζεται η μικροδομή που δημιουργείται από τα ατομικά στρώματα του εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού, του οποίου η μια διάσταση είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο {6}. Τα πάχη των λεπτών υμενίων κυμαίνονται συνήθως από μερικά Å έως μερικά nm ενώ μπορούν να φτάσουν μέχρι και 1 μm.

Τα λεπτά υμένια έχουν ιδιότητες, τόσο φυσικές όσο και μηχανικές, που είναι εν γένει πολύ διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Απ' αυτή την άποψη μπορούμε να πούμε ότι τα λεπτά υμένια δεν είναι ούτε δισδιάστατες ούτε τρισδιάστατες δομές αλλά κάτι το ενδιάμεσο. Οι διαφοροποιήσεις αυτές στις ιδιότητες των υμενίων είναι ιδιαίτερα σημαντικές, είτε όταν τα πάχη τους είναι πολύ μικρά, είτε κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης τους. Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη μικροδομική συγκρότηση και τη συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης. Τα άτομα αυτά εναποτίθενται σε μια επιφάνεια ενός στερεού, σχηματίζοντας μια στερεά φάση {7}.

Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες οι οποίες είναι πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξεως του αντίστοιχου bulk υλικού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ανάπτυξη των υμενίων να γίνεται κάτω από συνθήκες πολύ μακριά απ' αυτές της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομημένων (nanostructured) υλικών, το σχηματισμό πόρων, πλεγματικών ατελειών, κλπ.



Σχήμα 9: Σχηματική αναπαράσταση ανάπτυξης λεπτών υμενίων

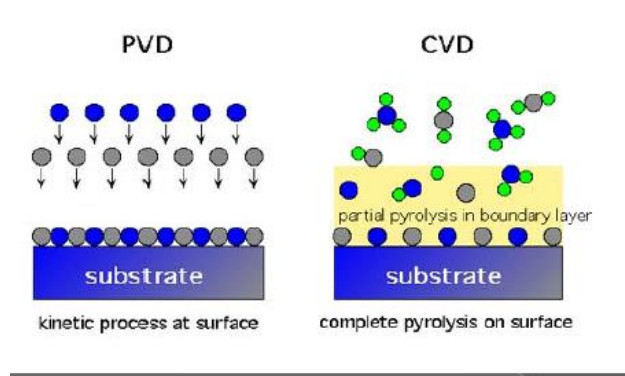
Η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων μπορεί να γίνει με τρεις μηχανισμούς. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι :

1. **Η Ανάπτυξη σε νησίδες (ή ανάπτυξη τύπου Volmer-Weber).** Σε αυτή την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα μεταξύ τους από ότι με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται νησίδες (islands) ατόμων του εναποθέτη οι οποίες καθώς περνά ο χρόνος μεγαλώνουν μέχρι να αρχίσει η συνένωσή τους (coalescence).
2. **Η Ανάπτυξη σε στρώματα (ή ανάπτυξη τύπου Franck- Van Der Merwe).** Σε αυτή την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται ομοιογενή στρώματα του εναποθέτη πάνω στο υπόστρωμα.
3. **Η Ανάπτυξη τύπου Stranski-Krastanov.** Σε αυτή την ενδιαμέση περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αρχικά αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές ατομικό στρώμα (monolayer) του εναποθέτη και στη συνέχεια να δημιουργούνται πάνω του νησίδες που εξελίσσονται όπως στην περίπτωση 1.

1.2.1. Τεχνικές ανάπτυξης λεπτών υμενίων.

Οι πιο σημαντικές κατηγορίες τεχνικών που χρησιμοποιούνται σήμερα για την παραγωγή και ανάπτυξη λεπτών υμενίων είναι οι :

- Φυσική Εναπόθεση Ατμών (PVD).
- Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD).



Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση των CVD και PVD.

Η βασική τους διαφορά βρίσκεται στο γεγονός ότι στη πρώτη κατηγορία το υλικό απόθεσης μεταφέρεται από το στόχο κατευθείαν στο υπόστρωμα, δηλαδή το προς εναπόθεση υλικό απλά αλλάζει φάση, ενώ στη δεύτερη, ατμοί από ένα υλικό αντιδρούν με αέρια που εισάγονται στο θάλαμο απόθεσης και έτσι η επιθυμητή ένωση απόθεσης δημιουργείται εντός του θαλάμου (Σχήμα 10). Υπάρχουν και κάποιες μέθοδοι που δεν περιλαμβάνονται σ' αυτές τις δύο κατηγορίες, όπως η μέθοδος sol gel, το spincoating και το θερμικό σπρέι (thermal spraying).

1.2.1.1. Χημική εναπόθεση από ατμό – Chemical vapor deposition (CVD)

Οι ατμοί από ένα υλικό υψηλής χημικής δραστηριότητας αντιδρούν με άλλα αέρια που εισάγονται στο θάλαμο ανάπτυξης σχηματίζοντας έτσι μόρια μιας ένωσης που επικάθονται στο υπόστρωμα και δημιουργούν σιγά – σιγά ένα λεπτό υμένιο. Το υλικό που εναποτίθεται δεν είναι χημικά το ίδιο με το πρόδρομο και προφανώς στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται συμμετέχουν δύο φάσεις, η στερεή και η αέρια.

Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν μπορεί να ενεργοποιηθούν με διάφορους τρόπους όπως:

- με θέρμανση του υποστρώματος (CVD).
- με υπεριώδη ακτινοβολία ή laser (photo-CVD).
- με δημιουργία πλάσματος (plasma-enhanced CVD).

- με βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια (electron-beam CVD) κλπ.

Η διεργασία που γίνεται σε χαμηλή πίεση (περίπου 0.001 atm) ή σε ατμοσφαιρική ονομάζεται χαμηλής πίεσης (low pressure) CVD (LPCVD) και ατμοσφαιρικής πίεσης (atmospheric pressure) CVD (APCVD) αντίστοιχα.

1.2.1.2. Φυσική εναπόθεση από ατμό – Physical vapor deposition (PVD).

Δεν συμβαίνουν χημικές αντιδράσεις κατά την εναπόθεση με αυτή τη μέθοδο. Το πρόδρομο είναι συνήθως το ίδιο με το εναποτιθέμενο υλικό. Εξάιρεση αποτελούν κάποιες τεχνικές που εμπειριέχουν και αντίδραση (reactive PLD), στις οποίες εντός του αντιδραστήρα λαμβάνει χώρα η αντίδραση του πλάσματος με το δραστικό αέριο που το περιβάλλει. Η μέθοδος PVD διακρίνεται στις ακόλουθες κατηγορίες:

Εξάχνωση στο κενό. Οι ατμοί που προέρχονται από ένα θερμαινόμενο στερεό συμπυκνώνονται στην επιφάνεια ενός ψυχρού υποστρώματος, σε περιβάλλον χαμηλής πίεσης, παρέχοντας ένα ικανοποιητικό ρυθμό εναπόθεσης. Το προς εξάχνωση υλικό θερμαίνεται μέσω ηλεκτρικής αντίστασης, μέσω ηλεκτρικού τόξου, με έκθεση σε ακτινοβολία ή με δέσμη ηλεκτρονίων ή ιόντων.

Επιταξία Μοριακής Δέσμης (MBE). Είναι μια μέθοδος ανάπτυξης μονοκρυσταλλικών, επιταξιακών υμενίων σε υψηλό κενό (10^{-10} ή 10^{-11} torr), απόλυτα ελεγχόμενη. Τα υμένια σχηματίζονται πάνω σε μονοκρυσταλλικά υποστρώματα, με αργή εξάχνωση των επιθυμητών συστατικών του υμενίου ύστερα από την πρόσπτωση της ηλεκτρονικής δέσμης που παράγεται εντός της διάταξης. Το υπόστρωμα διατηρείται σε μια θερμοκρασία κατάλληλη για χημική αντίδραση, επιταξία και εκ νέου εξάχνωση της περίσσειας των αντιδρώντων. Μεταξύ του υποστρώματος και των κυψελών εξάχνωσης παρεμβάλλονται διαφράγματα που ανοιγοκλείνουν ελεγχόμενα.

Sputtering (ιοντοβολή). Η μέθοδος αυτή απαιτεί χαμηλό-μέσο κενό. Χρησιμοποιείται πλάσμα (σωματίδια υψηλής ενέργειας) για την απομάκρυνση των ατόμων από την επιφάνεια του στόχου. Από το πλάσμα αυτό δημιουργούνται υψηλής πυκνότητας ευκίνητα ιονισμένα σωματίδια.

Εναπόθεση με παλμικό laser (PLD). Πρόκειται για μια από τις νεότερες τεχνικές απόθεσης λεπτών υμενίων. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας παλμικής δέσμης laser υψηλής ενέργειας με την επιφάνεια ενός στόχου επιθυμητής σύνθεσης, εντός θαλάμου κενού. Συνοπτικά, ένα ισχυρό laser τοποθετείται εκτός θαλάμου κενού και με τη βοήθεια φακών εστιάζει στην επιφάνεια του στόχου.

1.2.2. Παλμική εναπόθεση με laser.

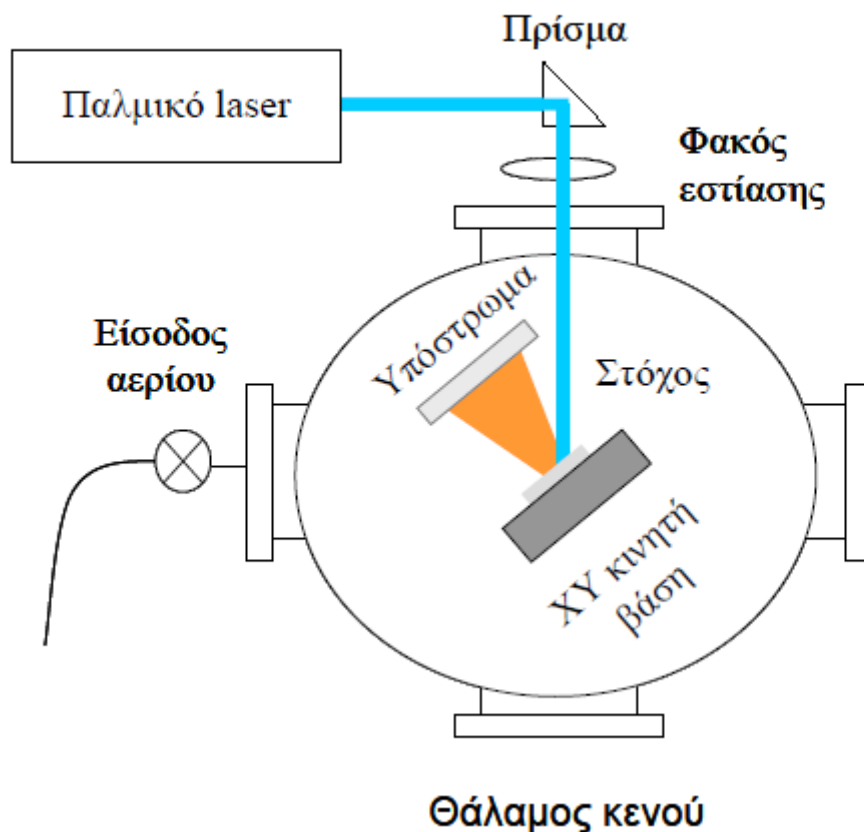
Με αυτή τη μέθοδο αναπτύσσονται λεπτά υμένια από την αποδόμηση ενός ή περισσοτέρων στόχων που ακτινοβολούνται από μια εστιασμένη δέσμη παλμικού laser. Αυτή η τεχνική

χρησιμοποιήθηκε πρώτα από τους Smith και Turner το 1965 για την ανάπτυξη ημιαγωγικών και διηλεκτρικών λεπτών υμενίων, αλλά καθιερώθηκε το 1987 λόγω του έργου του Dijkkamp και των συνεργατών του στην προσπάθειά τους να παράξουν υπεραγωγούς. Η δουλειά τους ανέδειξε τα κύρια χαρακτηριστικά της μεθόδου και συγκεκριμένα, την μεταφορά της στοιχειομετρίας από το στόχο στο υμένιο, τη μεγάλη ταχύτητα εναπόθεσης (~ 0,1 nm/παλμό) αλλά και τη δημιουργία σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Πλέον αυτή η μέθοδος εναπόθεσης, χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη κάθε είδους υμενίου συμπεριλαμβανομένων των: οξειδίων, καρβιδίων, νιτρίδιων καθώς και για τη δημιουργία, φουλερενίων, μεταλλικών αλλά και πολυμερικών δομών.

1.2.2.1. Βασικές αρχές λειτουργίας παλμικής εναπόθεσης με laser

Η PLD είναι μια απλή τεχνική κατά την οποία χρησιμοποιείται η ενέργεια παλμών laser για την απομάκρυνση του υλικού από την επιφάνεια ενός στόχου. Το υλικό που εξαερώνεται περιέχει ουδέτερα άτομα, ιόντα, ηλεκτρόνια και είναι η 4^η κατάσταση της ύλης που αποκαλείται πλάσμα. Το πλάσμα επάγεται από τη δέσμη του laser, εκτονώνεται με ταχύτητες της τάξεως των, 10⁶ cm/sec σε κενό, μακριά από την επιφάνεια του στόχου και συμπυκνώνεται πάνω σε τοποθετημένο υπόστρωμα, όπου και τελικά αναπτύσσεται το υμένιο.

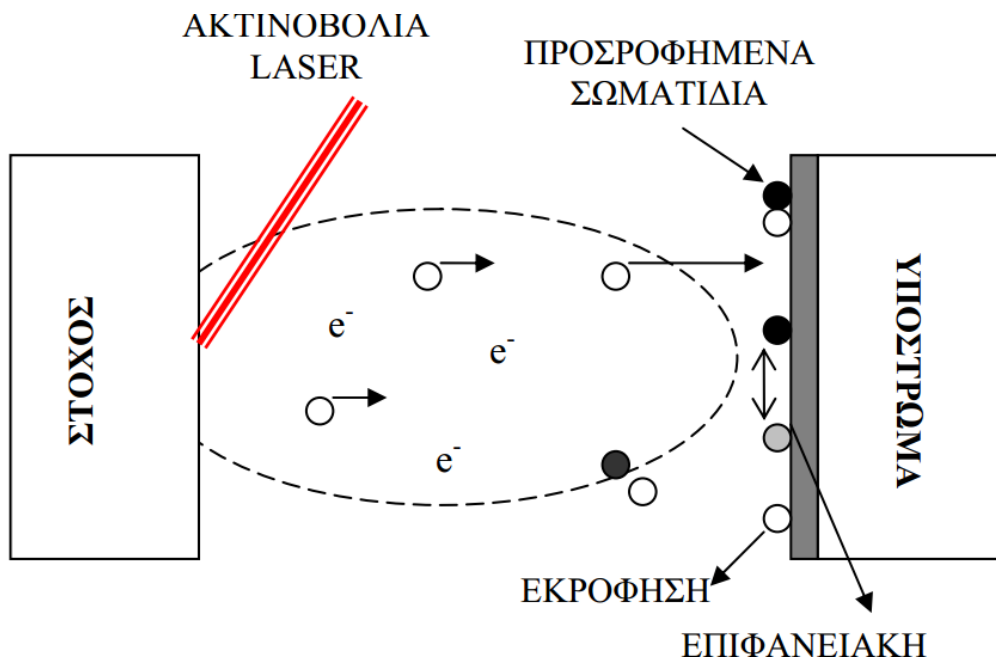
Σε μια τυπική διάταξη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 11, η δέσμη laser παράγεται εκτός του θαλάμου εναπόθεσης, ενώ τα οπτικά όργανα, όπως οι φακοί και τα κάτοπτρα, χρησιμοποιούνται για να κατευθύνουν και να εστιάσουν τη δέσμη και τοποθετούνται πριν την είσοδο του θαλάμου. Εντός του θαλάμου η δέσμη κατευθύνεται προς τον στόχο. Για την εξασφάλιση ομοιόμορφης αποδόμησης του στόχου, αυτός μετατοπίζεται, με τη βοήθεια του κατάλληλου μηχανισμού, κάθετα, οριζόντια ή περιστροφικά, ενώ η δέσμη παραμένει σταθερή. Το υπόστρωμα τοποθετείται απέναντι από τον στόχο σε απόσταση 2-10 cm [8].



Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης εναπόθεσης υμενίων PLD

Αν και σαν τεχνική είναι απλή, οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της εναπόθεσης (Σχήμα 12) είναι αρκετά περίπλοκες και η κατανόησή τους θα βοηθήσει να καθορίσουμε τις τελικές ιδιότητες του υμενίου. Κατά χρονική σειρά και σύμφωνα με το είδος της αλληλεπίδρασης, τα φαινόμενα αυτά κατατάσσονται ως:

1. Η δέσμη του laser αλληλεπιδράει με το στόχο φωτοαποδομώντας εκρηκτικά το επιφανειακό στρώμα του. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή του πλάσματος και πιθανά την αλληλεπίδρασή του με τη διερχόμενη δέσμη.
2. Το πλάσμα εκτονώνεται ανισοτροπικά, αδιαβατικά στο κενό ή σε περιβάλλον αερίου.
3. Τα παραγόμενα σωματίδια αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου.



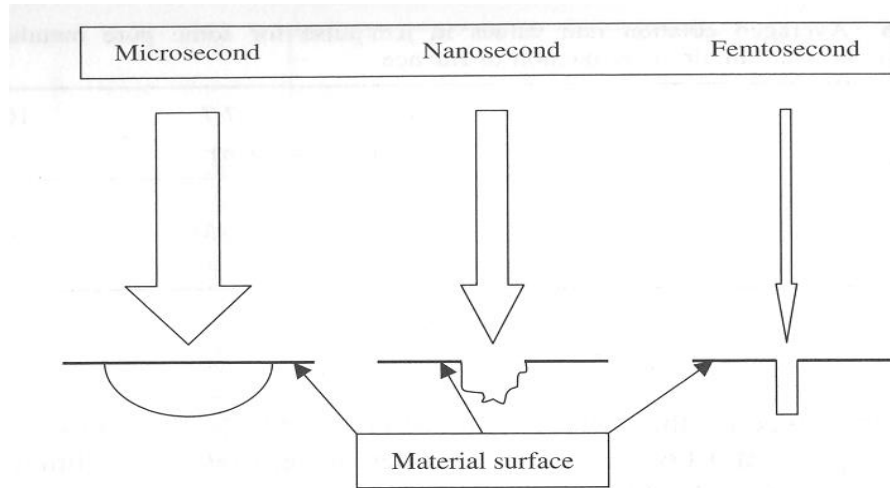
Σχήμα 12: Φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την PLD {9}

Ο χρόνος που θα διαρκέσουν αυτές οι αλληλεπιδράσεις αλλά και ο τρόπος με τον οποίο θα υλοποιηθούν είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος, της ροής ενέργειας του μήκους κύματος της δέσμης, αλλά και της πίεσης του περιβάλλοντος αερίου ή του κενού. Η μεταβολή αυτών των παραμέτρων επιτρέπει τη διαμόρφωση των ιδιοτήτων των υμενίων έτσι ώστε να είναι κατάλληλα για διάφορες εφαρμογές. Η βελτιστοποίηση αυτής της τεχνικής αλλά και των συνθηκών εναπόθεσης απαιτεί συστηματική προσπάθεια και περαιτέρω μελέτη των διεργασιών του επιτελούνται.

1.2.2.2. Αλληλεπίδραση laser-στόχου ανάλογα με την διάρκεια του παλμού.

Στο Σχήμα 13 φαίνεται η αλληλεπίδραση της επιφάνειας με παλμούς laser διαφορετικής χρονικής διάρκειας. Οι παλμοί μικρότερης διάρκειας pico ή femto second λόγω της μικρής τους διάρκειας προτιμώνται όταν θέλουμε τομές ακριβείας {10}. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι παλμοί έχουν μικρότερη διάρκεια από τον χρόνο **ενεργοποίησης** του πλάσματος, με αποτέλεσμα να οδηγούν σε απευθείας εξάχνωση του υλικού στόχου. Όταν η ισχύς του laser είναι tera watt (TW) η επιφάνεια του υλικού ιονίζεται και το υλικό απομακρύνεται από την επιφάνεια κυρίως λόγω της άπωσης Coulomb και όχι τόσο εξαιτίας θερμικών φαινομένων. Οι αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα

κατά την διάρκεια παλμών micro ή nano seconds ενεργούν μέσω των μηχανισμών θέρμανσης-τήξης-εξάτμισης.



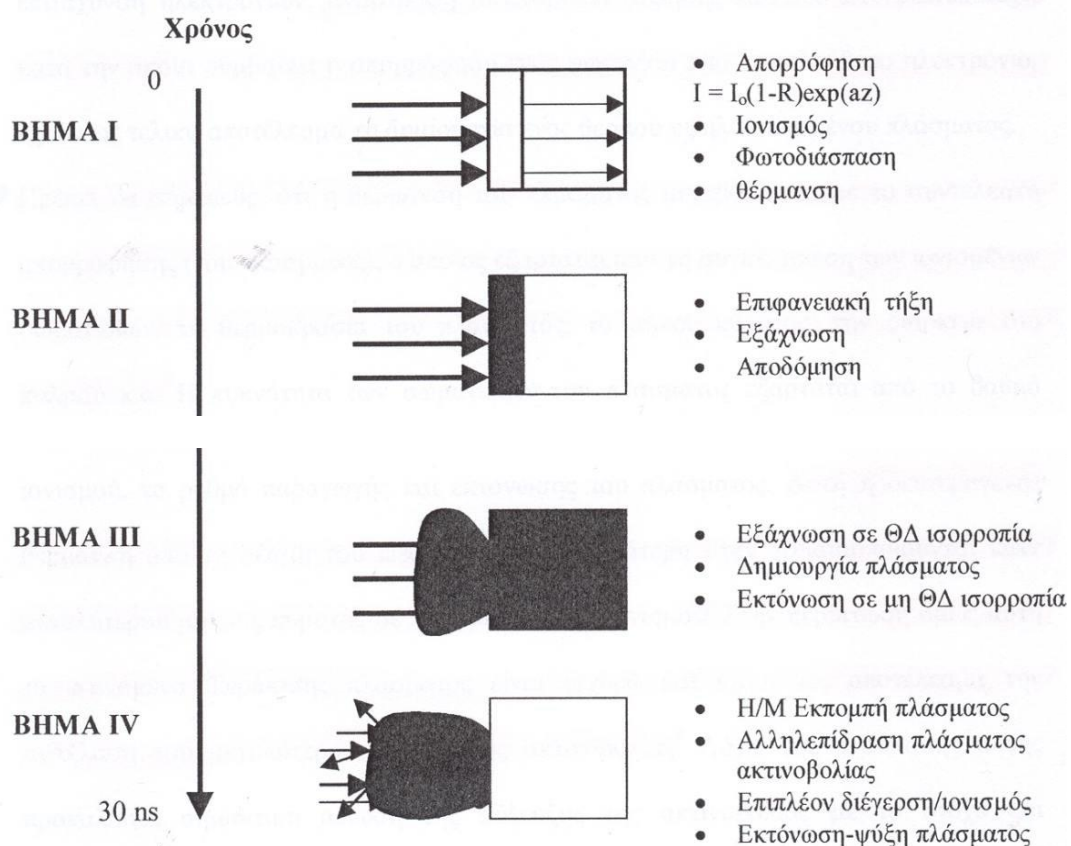
Σχήμα 13: Αλληλεπίδραση laser διαφορετικής διάρκειας παλμού με επιφάνειες στερεών {10}

1.2.2.2.1. Αλληλεπίδραση laser –στόχου με παλμούς διάρκειας nanoseconds (ns)

- Θρυμματισμός λόγω κρούσεων: Προκύπτει λόγω της μεταφοράς ορμής. Τα φωτόνια που προσπίπτουν στον στόχο χάνουν την ορμή τους και ενεργοποιούν την αποδόμηση των σωματιδίων του στόχου. Καθώς η ορμή των φωτονίων είναι μικρή, συγκριτικά με την ορμή σωματιδίων μεγάλης μάζας όπως τα ηλεκτρόνια ή ιόντα ισοδύναμης ενέργειας, ο θρυμματισμός λόγω κρούσεων θεωρείται αμελητέος. Ωστόσο είναι δυνατόν να συμβεί έμμεσα θρυμματισμός κατ' αυτόν τον τρόπο ως συνέπεια της διασκόρπισης των σωματιδίων του πλάσματος. Τότε μέρος των εκπεμπόμενων ιόντων δύναται να επιστρέψει στο στόχο προκαλώντας την απόσπαση νέων σωματιδίων από την επιφάνειά του.
- Θερμικός θρυμματισμός: Ως αποτέλεσμα της τοπικής θέρμανσης που προκαλείται από τη δέσμη laser, το υλικό του στόχου εξαχνώνεται. Για την ενεργοποίηση αυτού του μηχανισμού συχνά είναι απαραίτητο η θερμοκρασία του στόχου να υπερβαίνει το σημείο ζέσεως έως ότου η αποδόμηση γίνει εφικτή.
- Ηλεκτρονικός θρυμματισμός: Περιλαμβάνει διάφορες διεργασίες κατά τις οποίες πραγματοποιείται κάποιο είδος πολυ-φωτονικής διέγερσης ή ιονισμού. Όταν τα φωτόνια προσπίπτουν στο στόχο παράγουν ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών και ηλεκτρονιακές διεγέρσεις. Το αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων με το κρυσταλλικό πλέγμα είναι η θερμοκρασία του πλέγματος να αυξάνεται σημαντικά. Στη συνέχεια ακολουθεί εκροή

σωματιδίων. Οι ατέλειες του πλέγματος και οι χαλαροί δεσμοί μεταξύ ατόμων διευκολύνουν την εκροή αυτή.

- **Αποφλοιωτικός θρυμματισμός:** Προκαλείται από επαναλαμβανόμενα θερμικά σοκ, όταν οι παλμοί θερμαίνουν τον στόχο, αλλά η θερμοκρασία της επιφάνειάς του δε φτάνει το σημείο ζέσης. Στον βαθμό που οι θερμικές τάσεις δεν εκτονώνονται μέσω τήξης, ο θερμικός κύκλος οδηγεί στο ράγισμα του στόχου και στην εκτίναξη λεπτών φολιδών. Υλικά που έχουν υψηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, υψηλό μέτρο ελαστικότητας Young ή υψηλό σημείο τήξης είναι επιρρεπή σε αυτού του είδους τον μηχανισμό. Τα υλικά που πληρούν αυτές τις προδιαγραφές είναι τα δύστηκτα μέταλλα, όπως το βολφράμιο και οξειδία όπως η αλουμίνια.
- **Υδροδυναμικός θρυμματισμός:** Ο μηχανισμός αυτός οδηγεί στην τήξη της επιφάνειας του στόχου και την εκτίναξη λειωμένων σταγονιδίων. Είναι χαρακτηριστικός των διεργασιών που χρησιμοποιούν φωτόνια για το βομβαρδισμό του στόχου {9}.

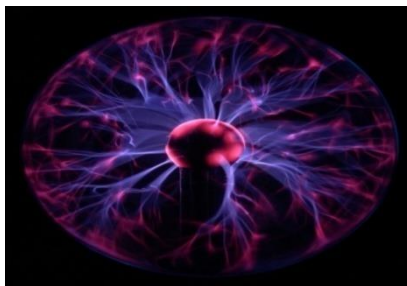


Σχήμα 14: Σχηματική αναπαράσταση αλληλεπίδρασης laser-στόχου {9}

Ο κύριος μηχανισμός που λαμβάνει χώρα στην μέθοδο αυτή είναι ο ηλεκτρονιακός. Ο ρόλος του θερμικού είναι επίσης σημαντικός ενώ οι υπόλοιποι έχουν ελάχιστη σημασία {11}. Η θερμοκρασία η οποία αναπτύσσεται στην επιφάνεια του στόχου, λόγω των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα, οδηγεί διαδοχικά σε συνθήκες θέρμανσης, τήξης και εκρηκτικής αποδόμησης {9}. Συνέπεια της αποδόμησης είναι η δημιουργία ενός στρώματος υψηλής πίεσης ατμών κοντά στην επιφάνεια του στόχου. Η βαθμίδα πίεσης που παρουσιάζεται λειτουργεί ως ώθηση, εκτινάσσοντας τα σωματίδια μακριά από τον στόχο. Καθώς το πλάσμα (ηλεκτρόνια) αλληλεπιδρά με τη δέσμη, αυτά αποκτούν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια, ενώ η θερμοκρασία τους αυξάνεται όπως επίσης και ο βαθμός ιονισμού. Η συμπεριφορά του πλάσματος εξαρτάται από το αν η διεργασία γίνεται στο κενό ή παρουσία περιβάλλοντος αερίου. Ως αποτέλεσμα των φαινομένων φθορισμού και της επανασύνδεσης σωματιδίων, το πλάσμα εκπέμπει ορατό φως, γεγονός που προσφέρει δυνατότητα παρακολούθησης και έλεγχου της μεθόδου PLD μέσω της μεθόδου, Φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενο από laser, Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIPS) {11}.

1.2.2.3. Αδιαβατική εκτόνωση του πλάσματος και εναπόθεση λεπτών υμενίων.

Το πλάσμα περιλαμβάνει ηλεκτρόνια και ιόντα, αλλά και ενεργές ρίζες, σύμπλοκα, συσσωματώματα και μακροσκοπικά σωματίδια (Σχήμα 15). Αρκετά μοντέλα έχουν προταθεί από διάφορες ομάδες (Kelly 1992, Silold and Urbassek 1992, Kelly and Miotello 1993) προκειμένου να γίνει κατανοητή η υδροδυναμική του επαγόμενου, από laser, πλάσματος μιας και πολλές παράμετροι παίζουν ρόλο. Τα σωματίδια αυτά κινούνται σε κατεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια του υλικού, ανεξάρτητη της γωνίας πρόσπτωσης της δέσμης. Οι ταχύτητες ποικίλουν από 10^4 cm/s για τα βαριά στοιχεία, όπως τα συσσωματώματα, έως και μεγαλύτερες των 10^6 cm/s, για ηλεκτρόνια και ατομικά ιόντα. Τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά του πλάσματος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την εκροή ατόμων, μορίων και λουπιών συστατικών, από την επιφάνεια του στόχου καθώς και από την ένταση του laser που χρησιμοποιείται. Η ένταση με τη σειρά της επηρεάζει την κρυσταλλική δομή και τη μορφολογία της επιφάνειας των υμενίων. Η παρουσία κόκκων διαστάσεων μερικών νανομέτρων γίνεται λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων κατά τις διαδικασίες επανασύνδεσης του πλάσματος {9}.



Σχήμα 15: Φωτογραφία πλάσματος

1.2.2.4. Φωτοαποδόμηση με παλμικό laser σε ατμόσφαιρα δραστικού αερίου.

Κατά την πορεία τους από το στόχο στο υπόστρωμα τα συστατικά του πλάσματος είναι πιθανό να αντιδράσουν μεταξύ τους ή και με το υπάρχον αέριο. Οι αντιδράσεις αυτές πραγματοποιούνται, μέσα στο πλάσμα, στην επιφάνεια επαφής πλάσματος-αερίου και στην περιοχή του υποστρώματος. Από τα προσπίπτοντα στην επιφάνεια του υποστρώματος σωματίδια, άλλα προσροφώνται και άλλα διαχέονται στην επιφάνεια συνεισφέροντας στην ανάπτυξη της επικάλυψης, ενώ άλλα εκροφώνται. Οι κρούσεις και οι χημικές αντιδράσεις στην περιοχή μεταξύ στόχου και υποστρώματος προσδιορίζουν σε μεγάλο βαθμό, τον τύπο, την ενέργεια και τη ροή των σωματιδίων, στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στην παλμική εναπόθεση χρησιμοποιούνται αντιδρώντα αέρια όπως O_3 , O_2 , N_2O , NO_2 , καθιστώντας δυνατό το σχηματισμό υμενίων στοιχειομετρικών οξειδίων, από στόχους που αποτελούνται από ένα ή και περισσότερα συστατικά.

1.2.2.5. Σχηματισμός και ανάπτυξη υμενίου.

Κατά την εξέταση των θεωρητικών μοντέλων σχηματισμού και ανάπτυξης υμενίων με την μέθοδο PLD, εντοπίζονται τρεις τυπικοί τρόποι:

- A) Τρισδιάστατη ανάπτυξη σε συσσωματώματα.
- B) Δισδιάστατη ανάπτυξη μονο-στρωματικών επιστρώσεων.
- Γ) Ανάπτυξη ξεχωριστών συσσωμάτων πάνω σε μια μονοστρωματική επίστρωση.

Τα θερμοδυναμικά φαινόμενα που σχετίζονται με την επιφανειακή ενέργεια του υμενίου καθορίζουν ποιος από τους τρόπους ανάπτυξης θα υπερισχύσει. {12}

A) Η ανάπτυξη σε συσσωματώματα, γνωστή και ως ανάπτυξη Volmer-Weber, εμπλέκει ένα αριθμό διαδικασιών ατομικής κλίμακας που λαμβάνουν χώρα από τη στιγμή που τα σωματίδια φτάνουν στο υπόστρωμα. Η ισορροπία μεταξύ ανάπτυξης και απομάκρυνσης ενός συσσωματώματος καθορίζεται από την συνολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Με τη μείωση της θερμοκρασίας ή με την αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης, η ελεύθερη ενέργεια της ανάπτυξης νησίδων μπορεί να γίνει αρνητική, δηλαδή ο ρυθμός ανάπτυξης των νησίδων να αυξηθεί. Εντούτοις, η μείωση της θερμοκρασίας μπορεί να επιβραδύνει το σχηματισμό της δομής ισορροπίας της εναπόθεσης, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα δημιουργίας μετασταθών ή άμορφων φάσεων.

B) Ανάλογα με το μέγεθος και το σχήμα των πυρήνων και αναλόγως τις τιμές των ενεργειών και των διεπιφανειών του συσσωματώματος, του υποστρώματος και του ατμού μπορεί να είναι ενεργειακά πιο ευνοϊκό για το λεπτό υμένιο να αναπτυχθεί ως μονοστρωματικό αντί με τη μορφή του συσσωματώματος. Ο συγκεκριμένος τρόπος ανάπτυξης, ο οποίος ονομάζεται και Frank- Van Den Merwe, είναι πιο πιθανό να συμβεί σε συνθήκες όπου η επιφανειακή ενέργεια του υμενίου είναι χαμηλή, ενώ αυτή του υποστρώματος υψηλή. Ωστόσο, οι ατομικές διεργασίες αυτής της

ανάπτυξης είναι επί της ουσίας ίδιες με της Volmer-Weber, με τη μόνη διαφορά ότι το πάχος των συσσωματωμάτων είναι αντίστοιχο με αυτό της μονοστρωματικής επίστρωσης. Ο ρυθμός σχηματισμού πυρήνων ανάπτυξης του υμενίου μπορεί να ελεγχθεί αλλάζοντας τη θερμοκρασία ή το ρυθμό εναπόθεσης.

Γ) Τέλος, υπάρχει πιθανότητα ο σχηματισμός του υμενίου να αρχίσει με πλήρεις μονοστρωματικές επιστρώσεις, 1-5 στον αριθμό και έπειτα να συνεχιστεί η ανάπτυξή του με τον σχηματισμό συσσωματωμάτων. Ο λόγος εμφάνισης μιας τέτοιας συμπεριφοράς, πιθανώς να οφείλεται στη παραμένουσα τάση του κρυσταλλικού πλέγματος, η οποία είναι μεγαλύτερη στην επιφάνεια των εναποτιθέμενων μονο-στρωμάτων παρά στο γυμνό υπόστρωμα.

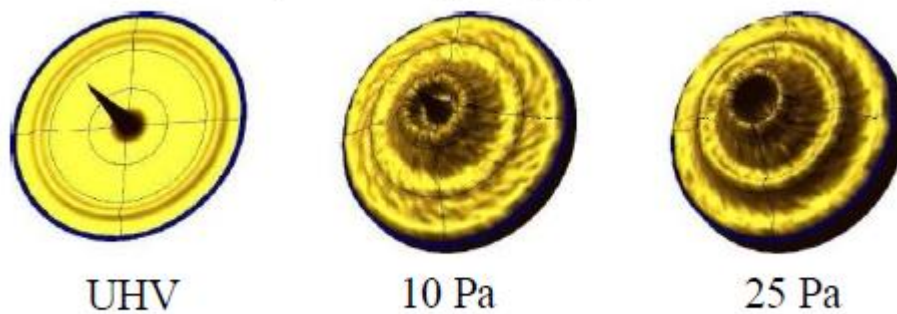
Σε κάθε περίπτωση, γίνεται η παραδοχή ότι η δημιουργία πυρήνων ανάπτυξης υμενίου συμβαίνει σε τυχαίες θέσεις, ομογενώς σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Στην πράξη ωστόσο, η επιφάνεια του υποστρώματος δεν είναι αρκετά ομοιογενής έτσι ώστε να εξασφαλίζεται και ομογενής πυρηνοποίηση. Τελικά, οι ατέλειες αποτελούν τα πιο ευνοϊκά σημεία δημιουργίας πυρήνων. Γι' αυτόν τον λόγο, η προετοιμασία του υποστρώματος μπορεί να έχει αξιοσημείωτη επίδραση τόσο στην πυκνότητα των πυρήνων όσο και στον ρυθμό πυρηνοποίησης {11,13}.

1.2.2.6. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου.

Η μέθοδος της παλμικής εναπόθεσης με laser θεωρείται για πολλούς λόγους μια ιδιαίτερα ευέλικτη τεχνική. Κατά την διαδικασία της πολλές παράμετροί της μπορούν να μεταβληθούν επιδρώντας ποικιλοτρόπως στις τελικές ιδιότητες του υμενίου. Από τις παραμέτρους του laser, μπορούν να μεταβληθούν: η ενέργεια, το μήκος κύματος και η διάρκεια του παλμού. Από τις συνθήκες προετοιμασίας, μπορούν να μεταβληθούν: η απόσταση στόχου υποστρώματος, η θερμοκρασία του υποστρώματος, το περιβάλλον αέριο και η πίεσή του.

1.2.2.6.1. Υψηλό κενό και περιβάλλον αέριο.

Για να επιτευχθεί η δημιουργία διαφορετικών υλικών η εναπόθεση μπορεί να λάβει χώρα, σε υψηλό κενό ή παρουσία αντιδρώντος αερίου μέσα στο θάλαμο. Κατά την ανάπτυξη οξειδίων από κεραμικούς στόχους απαιτείται συχνά η χρήση και του οξυγόνου στο αναπτυσσόμενο λεπτό υμένιο. Η ανάπτυξη των υμενίων σε ατμόσφαιρα οξυγόνου κάνει πιο εύκολη τη ρύθμιση των ιδιοτήτων του υμενίου (αντοχή, σύσταση, οπτικές και μαγνητικές ιδιότητες) μια και η παρουσία του μεταβάλλει την κινητική ενέργεια των εναποτεθειμένων σωματιδίων {14}. Με την μεταβολή της πίεσης του αντιδρώντος αερίου μπορεί να μεταβληθεί και το πάχος αλλά και η τραχύτητα του υμενίου (Σχήμα 16). Η ανομοιομορφία όμως στο πάχος των παραγόμενων υμενίων αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου.



Σχήμα 16: Αλλαγή στην επιφάνεια του υμενίου από την πίεση του αερίου.

1.2.2.6.2. Μικρό μέγεθος στόχου.

Η PLD είναι επίσης ευέλικτη γιατί το μέγεθος της εστιασμένης δέσμης του laser, είναι μικρό, και έτσι η επιφάνεια του στόχου μπορεί να είναι μικρότερη από 1 cm^2 . Επίσης ο στόχος μπορεί εύκολα να αλλάξει ή να προσαρμοστεί καταλλήλως στο κάθε πείραμα. Ακόμα υπάρχει η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα δύο ή περισσότεροι στόχοι {14}. Όμως το μικρό μέγεθος του στόχου μπορεί ταυτόχρονα να αποτελέσει και μειονέκτημα καθώς υπάρχει και το ενδεχόμενο μεταβολής της επιφάνειας του στόχου, με επακόλουθη επίπτωση στα χαρακτηριστικά του υμενίου {15}. Μέχρι πρόσφατα, το μικρό μέγεθος του στόχου είχε σαν αποτέλεσμα και τη μικρή επιφάνεια του αναπτυσσόμενου υμενίου. Με την προσθήκη όμως επιπλέον εξαρτημάτων στο σύστημα εναπόθεσης έχει επιτευχθεί η ανάπτυξη υμενίων σε μεγάλες επιφάνειες, με αποτέλεσμα να φτιαχτούν υμένια σύμφωνα με τα βιομηχανικά στάνταρ (επιφάνεια $7,5*7,5 \text{ cm}^2$) {8, 16}.

1.2.2.6.3. Μεταφορά της στοιχειομετρίας.

Σε πολλές περιπτώσεις το πλεονέκτημα είναι, ότι κατά τη διάρκεια της παλμικής εναπόθεσης η στοιχειομετρία του εναποτιθέμενου υμενίου είναι πολύ κοντά σε αυτή του στόχου καθιστώντας έτσι δυνατή την ανάπτυξη λεπτών υμενίων από σύνθετο κεραμικό στόχο {8,14}. Αυτό το γεγονός δίνει την δυνατότητα στην μέθοδο αυτή να αναπτύσσει σύνθετα συστήματα, όπως για παράδειγμα, αγωγούς με ιδιότητες υπεραγωγιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες, πιεζοηλεκτρικών και σιδηροηλεκτρικών υλικών με δομές περοβσκίτη καθώς και αισθητήρων, πυκνωτών κ.α.

Η μεταφορά της στοιχειομετρίας από το στόχο στο αναπτυσσόμενο λεπτό υμένιο είναι δύσκολο να αναπτυχθεί με τη μέθοδο της ιοντοβολής ή της εξάχνωσης χρησιμοποιώντας ένα σύνθετο στόχο.

Αυτό συμβαίνει επειδή διαφέρει, ο ρυθμός εξάχνωσης του κάθε συστατικού και τα σημεία ιοντοβολής του κάθε στόχου, με αποτέλεσμα τη διαφορετική συγκέντρωση του εκάστοτε συστατικού του λεπτού υμένιου.

Η γρήγορη και υψηλή θέρμανση της επιφάνειας του στόχου από την ένταση της δέσμης του laser (περίπου 5000 K σε μερικά nanosecond, με ταχύτητα θέρμανσης της τάξεως των 10^{12} K/s), εξασφαλίζει ότι όλα τα συστατικά του στόχου, ανεξαρτήτως των μερικών ενεργειών του δεσμού, θα εξατμίζονται την ίδια χρονική στιγμή. Αυτές οι συνθήκες έχουν ως αποτέλεσμα η επιπλέον θέρμανση να οδηγεί τα συστατικά της αποδομηθείσας μάζας του στόχου να σχηματίσουν ένα πλάσμα υψηλής θερμοκρασίας, το οποίο εκτονώνεται αδιαβατικά και σε κάθετη με την επιφάνεια του στόχου διεύθυνση, όταν ο ρυθμός αποδόμησης είναι αρκετά υψηλός (δηλαδή όταν η ενέργεια αποδόμησης είναι αρκετά μεγαλύτερη από το κατώφλι ενέργειας αποδόμησης). Έτσι, η μεταφορά του υλικού από το στόχο στο υμένιο λαμβάνει χώρα διαμέσου ενός πακέτου ή κβαντού υλικού, στο οποίο όλα τα συστατικά του στόχου έχουν την ίδια αναλογία με αυτή που είχαν μέσα στο στόχο. Με αυτή τη μέθοδο μπορούν να παρασκευαστούν και πολυμερή, των οποίων η χημική δομή και το μήκος της αλυσίδας τους εξαρτώνται από το μήκος κύματος και την ενέργεια του laser {14}.

1.2.2.6.4. Ιόντα μεγάλης κινητικής ενέργειας

Για να επιτευχθούν υψηλές ταχύτητες αποδόμησης (της τάξης των 0,01 nm/παλμό laser του στόχου) με σκοπό την εναπόθεση πχ μεταλλικών συστημάτων σε υψηλό κενό, χρειάζονται υψηλές ροές ενέργειας, άνω των 5 J/cm^2 . Κάτω από αυτές τις συνθήκες η εναπόθεση του λεπτού υμένιου λαμβάνει χώρα με ενεργά σωματίδια. Αυτού του είδους η εναπόθεση επιτρέπει το σχηματισμό μετασταθών φάσεων (πχ νανο-κρυσταλλικά υπερκορεσμένα στερεά διαλύματα ή άμορφα υμένια).

Για ενέργειες laser της τάξης των 8 J/cm^2 , οι ταχύτητες διάδοσης του πλάσματος αντιστοιχούν στη μέση κινητική ενέργεια των αποδομημένων ιόντων που είναι μεγαλύτερη από 100 eV (ενώ η ενέργεια των ουδέτερων ατόμων είναι της τάξης των 5-10 eV). Στην πραγματικότητα, η επιτάχυνση των ιόντων στο ισχυρά φορτισμένο πεδίο έχει δημιουργηθεί από τα κινούμενα ηλεκτρόνια που απομακρύνονται από τα ιόντα και είναι υπεύθυνη για τις υψηλές ενέργειες των αποδομημένων ιόντων. Η εναπόθεση με ενεργά σωματίδια επιτρέπει τον σχηματισμό μετασταθών φάσεων, για παράδειγμα νανοκρυσταλλικά υπερκορεσμένα στερεά διαλύματα ή άμορφα υμένια {14}.

Μειονέκτημα της ενέργειας laser, μεγαλύτερης από το κατώφλι αποδόμησης, είναι η παρουσία σταγονιδίων (droplets) και σωματιδίων (particulates) από το υλικό του στόχου που εναποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτά μπορούν να διαχωριστούν σε {17}:

- Στερεοποιημένες υγρές σταγόνες με διάμετρο 0,1 έως 3 μm . Αυτές οι σταγόνες σχετίζονται με τη συμπύκνωση ατμών ή και με υδροδυναμικές αστάθειες στην επιφάνεια του στόχου.

Κατά την ανάπτυξη του υμενίου, οι σταγόνες μπορεί να αλλάξουν το σχήμα τους λόγω κρυστάλλωσης, επικάλυψης του υλικού κτλ.

- Στερεοί κόκκοι, ακανόνιστου σχήματος με διάμετρο από 1 έως 10 μm . Αυτοί οι κόκκοι εξέρχονται απ' ευθείας από τον στόχο, λόγω θερμικών τάσεων, είτε χωρίς να εξαχνωθούν είτε λόγω της ολικής τους τήξης.
- Στερεοποιημένες εκτοξευόμενες σταγόνες με μέγεθος μεγαλύτερο των 10 μm προερχόμενες από υπερθέρμανση.

Σε πολλές περιπτώσεις ο σχηματισμός μεγάλων σταγόνων ή η απόσπαση κομματιών του στόχου μπορούν να μειωθούν χρησιμοποιώντας ομογενείς και λείους στόχους. Παρόλα αυτά η αποδόμηση μικρών σταγόνων που προέρχονται από γρήγορη θέρμανση και ψύξη του στόχου σαν αποτέλεσμα ισχυρής ακτινοβολήσης, δεν μπορεί πάντα να αποφεύγεται. Αυτό συνήθως δεν αποτελεί πρόβλημα όταν η εναπόθεση γίνεται με παλμούς laser πολύ μικρής διάρκειας. Αυτά τα σωματίδια αν και αποτελούν πρόβλημα για συγκεκριμένες εφαρμογές (βλ. μικροηλεκτρονική) δεν αναφέρονται σαν πρόβλημα σε άλλες εφαρμογές {8}. Ωστόσο στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφοροι τρόποι μείωσης, αλλά και πλήρους εξάλειψής τους. Διάφοροι τρόποι είναι η μεταβλητή ροή ακτινοβολίας, χρήση δεύτερου laser, η ηλεκτροστατική τάση πόλωσης κ.α. {18,19,20}.

1.2.2.6.5. Ρυθμιζόμενη ενέργεια σωματιδίων

Η κινητική ενέργεια των εναποτεθειμένων σωματιδίων μπορεί να ποικίλει από τα 50-150 eV αυξάνοντας την ενέργεια του laser από 2-10 J/cm^2 για τα μεταλλικά συστήματα. Αυτό επιδρά κυρίως στην καλύτερη πρόσφυση του υμενίου πάνω στο υπόστρωμα. Μια πολύ μεγαλύτερη επίδραση στις ιδιότητες του υμενίου, έχει η ελάττωση ενέργειας των σωματιδίων λόγω της πίεσης του περιβάλλοντος αερίου. Σε αυτή την περίπτωση η ενέργεια των σωματιδίων μπορεί να μειωθεί και να φτάσει ακόμα και κάτω από 1 eV.

Σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, όπως αργού, και σε χαμηλή πίεση, η μείωση της μέσης ενέργειας των αποδομημένων σωματιδίων μπορεί να προσομοιωθεί με τη διασπορά ενός πυκνού σύννεφου αποδομημένου υλικού το οποίο εξαπλώνεται μαζί με στο περιβάλλον αέριο. Κατά τη διαδρομή προς το υπόστρωμα σκεδάζονται, κυρίως τα ιόντα, εκτός της διεύθυνσης εναπόθεσης, καθώς τα βραδέως κινούμενα άτομα φτάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος χωρίς κανένα εμπόδιο. Σε υψηλότερες πιέσεις, η διάδοση του πλάσματος οδηγεί στη δημιουργία ωστικού επιφανειακού κύματος ανάμεσα στο πλάσμα και το αέριο, το οποίο εμποδίζει τη διάδοση του πλάσματος και προκαλεί την επιπλέον μείωση της ταχύτητας των σωματιδίων.

Η μείωση της ενέργειας των σωματιδίων συνοδεύεται από αλλαγές στη σύσταση και στη μικροδομή του υμενίου. Συνήθως, με τις συμβατικές τεχνικές ανάπτυξης υμενίων, για να μεταβληθεί η σύσταση του υμενίου πρέπει να μεταβληθεί και η θερμοκρασία του υποστρώματος. Αντίθετα στην περίπτωση της PLD, η δυνατότητα ρύθμισης της κινητικής ενέργειας των ενεργών σωματιδίων δίνει μια επιπλέον παράμετρο που μπορεί να μεταβληθεί {14}. Παρόλα αυτά, η

θέρμανση του υποστρώματος επιλέγεται και σε αυτή την τεχνική προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή στοιχειομετρία του υμενίου.

1.2.2.6.6. Κόστος και ποιότητα.

Η PLD ανταγωνίζεται σε κόστος και σε ποιότητα την μέθοδο της Επιταξίας Μοριακής Δέσμης (MBE), μια ώριμη μέθοδο που εφαρμόζεται ήδη σε βιομηχανική κλίμακα [15].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ

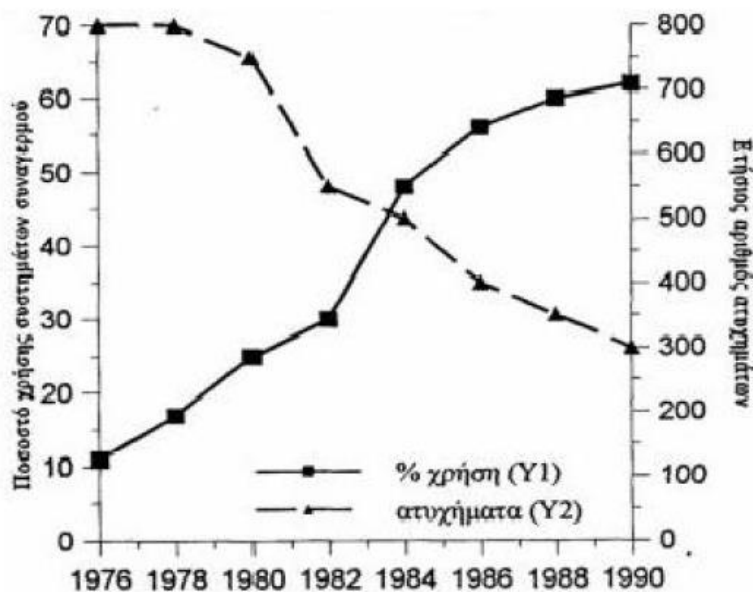
2.1. ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΕΡΙΩΝ

2.1.1.Ορισμός αίσθησης.

Στο «Εγχειρίδιο μοντέρνων αισθητήρων» του Job Fraden, ένας αισθητήρας ορίζεται ως μια συσκευή η οποία λαμβάνει ένα σήμα ή ερέθισμα και αποκρίνεται με ένα ηλεκτρικό σήμα. Ο λόγος για τον οποίο η έξοδος ενός αισθητήρα περιορίζεται στο να είναι ηλεκτρικό σήμα σχετίζεται με την εξέλιξη της επεξεργασίας του σήματος, το οποίο πραγματοποιείται προς το παρόν κατ' αποκλειστικότητα με τη χρήση ηλεκτρικών συσκευών. Με βάση αυτόν τον ορισμό, ένας αισθητήρας θα πρέπει να είναι μια συσκευή που λαμβάνει ένα φυσικό, χημικό, ή ακόμα και ένα βιολογικό ερέθισμα και θα πρέπει το μετατρέπει σε συμβατό με τα ηλεκτρικά κυκλώματα σήμα. Η προέλευση όμως της ετυμολογικής ρίζας του αισθητήρα δίνει έναν εξίσου επιστημονικό ορισμό, αλλά και μια κατεύθυνση για την εξέλιξη της επιστήμης και της τεχνολογίας της αίσθησης. Η λέξη αισθητήρας προέρχεται από το ρήμα «αισθάνομαι», δεδομένου ότι ένας αισθητήρας προσπαθεί να αναπαράγει αν όχι να μιμηθεί τα χαρακτηριστικά του ανθρώπινου οργανισμού. Στη βιολογική λειτουργία της όσφρησης, η έξοδος επίσης είναι ένα ηλεκτρικό σήμα το οποίο και διαβιβάζεται στο νευρικό σύστημα, γι' αυτό και γίνεται λόγος για συστήματα τεχνητής όσφρησης {21}.

2.1.2.Ιστορία-Εφαρμογές-Προκλήσεις για την παραπέρα μελέτη του μηχανισμού αίσθησης.

Το 1950 ο Bardeen και η ομάδα του δούλεψαν στην ανάπτυξη μιας καινοτόμου ημιαγωγικής συσκευής, όταν ανακάλυψαν ότι η προσρόφηση αερίου από τον ημιαγωγό προκαλούσε σημαντικές αλλαγές στην ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Στις αρχές της δεκαετίας του 1960 ο Seiyama έκανε την πρώτη επισταμένη προσπάθεια να χρησιμοποιήσει την ενεργή επιφάνεια ενός ημιαγωγού, οξειδίου του ψευδαργύρου, για την ανίχνευση αερίου. Μελέτησε την μεταβολή της αγωγιμότητας των υμενίων όταν αυτά εξετίθεντο σε αέρια όπως το μονοξείδιο του άνθρακα, η αλκοόλη και το οξυγόνο. Την ίδια περίοδο ο Taguchi, πρότεινε τη χρήση οξειδίου του κασσιτέρου ως υλικού ανίχνευσης. Μετά από πολύ προσπάθεια ορμώμενος από ένα ατύχημα που κόστισε τη ζωή 10 ανθρώπων, δημιούργησε τον πρώτο εμπορικό αισθητήρα. Από το 1968 οι αισθητήρες είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο.



Σχήμα 17: Μείωση των ατυχημάτων στην Ιαπωνία ως συνέπεια της χρήσης αισθητήρων αερίου {22}.

Η ανθρώπινη μύτη είναι ακόμα και σήμερα ο βασικός «αισθητήρας» που χρησιμοποιείται σε έναν μεγάλο αριθμό εφαρμογών για τον έλεγχο της ποιότητας, κυρίως στον τομέα των τροφίμων, όπως στην παραγωγή κρασιού, μπίρας, καφέ, τσαγιού, χυμών από φρούτα, βουτύρου, τυριού και τα λοιπά. Μια τεχνητή μύτη η οποία θα μπορούσε να πραγματοποιήσει έλεγχο ποιότητας οσμών θα έβρισκε οπωσδήποτε εφαρμογή σε αρκετές από τις παραπάνω παραγωγικές διαδικασίες {22}. Αν και η ανθρώπινη όσφρηση φαίνεται να είναι επαρκής στις παραπάνω περιπτώσεις έγκειται όμως σε περιορισμούς όσον αφορά σε άλλες εφαρμογές. Οι περιορισμοί σχετίζονται με το γεγονός ότι δεν είναι δυνατόν μέσω αυτής της τεχνικής να συγκεκριμενοποιείται η ακριβής ποσότητα της ουσίας. Επιπρόσθετα έχουν σχέση με το γεγονός ότι πολλά αέρια είναι άοσμο, άχρωμα και τοξικά όπως το υδρογόνο, το διοξείδιο του άνθρακα, το φυσικό αέριο και άλλα.

Για παράδειγμα, το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι ένα άχρωμο, άοσμο και τοξικό, αέριο. Το οποίο δημιουργείται μέσα σε κλειστούς χώρους. Η δημιουργία του μπορεί να είναι και αποτέλεσμα διαφόρων χημικών αντιδράσεων ή διεργασιών, όπως συγκολλήσεις σε φρεάτια και αμπάρια πλοίων. Γι' αυτούς τους λόγους οι θάνατοι από CO δεν περιορίζονται σε ένα συγκεκριμένο τομέα βιομηχανίας. Αντιθέτως μπορεί να γίνει θανατηφόρο σε συγκεντρώσεις άνω των 1000 ppm στην εκάστοτε ατμόσφαιρα, επικίνδυνο όμως θεωρείται στα 200 ppm επειδή δημιουργεί πρόβλημα στη μεταφορά οξυγόνου στο αίμα. Η ανάγκη για αισθητήρες που θα έχουν τη δυνατότητα in situ αίσθησης με μεγάλη ευαισθησία, επιλεκτικότητα και ταχύτητα σε κάποιο αέριο, είναι επιτακτική για λόγους ασφαλείας των ανθρώπων είτε στον εργασιακό χώρο, είτε στο

σπίτι. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα οι εξελίξεις στην τεχνολογία οδήγησαν στην ανάπτυξη διαφόρων ειδών αισθητήρων. Οι πρώτοι σχετικά φτηνοί αισθητήρες αερίων στερεάς κατάστασης βγήκαν στο εμπόριο στο τέλος της δεκαετίας του 1970 από Ιαπωνική εταιρεία, με σκοπό τη μείωση ατυχημάτων από την ευρεία χρήση φυσικού αερίου. Τα αποτελέσματα ήταν θεαματικά (Σχήμα 17). Από τους πιο ενδιαφέροντες και ευαίσθητους τύπους αισθητήρων είναι αυτοί των ημιαγωγικών μεταλλικών οξειδίων.

Η κατασκευή τεχνητής μύτης είναι ένας αρκετά φιλόδοξος στόχος, όχι μόνο λόγω της πολυπλοκότητας των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, αλλά κυρίως λόγω της περιορισμένης γνώσης που υπάρχει σήμερα γύρω από τους μηχανισμούς τόσο της ανθρώπινης, όσο και της όσφρησης όλων των εμβίων ειδών του πλανήτη.

Στο παρελθόν, πουλιά και ζώα χρησιμοποιούνταν για την αίσθηση αερίων. Αξίζει να αναφερθούμε στον **Πόλεμο του Κόλπου** (2 Αυγούστου 1990 - 28 Φεβρουαρίου 1991) πόλεμο μεταξύ διεθνούς συμμαχίας, από τουλάχιστον 31 κράτη, υπό την καθοδήγηση των Η.Π.Α. και την εξουσιοδότηση του Ο.Η.Ε. κατά του Ιράκ, για την απελευθέρωση του Κουβέιτ. Σε αυτόν τον Πόλεμο χρησιμοποιήθηκαν 43 κότες από τα αμερικανικά στρατεύματα κατοχής προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχουν τοξικά αέρια στην ατμόσφαιρα. Πίστευαν ότι η ρύπανση που προκλήθηκε ύστερα από ηθελημένη έκρηξη στις εγκαταστάσεις του πετρελαίου του αντιπάλου, θα μπλόκαρε τους μηχανισμούς ανίχνευσης τοξικών αερίων που διέθεταν και είχαν δίκιο.

Το αέριο που χρησιμοποίησε ο Σαντάμ Χουσεΐν εναντίον τους ήταν το **Ταμπούν** ή **GA** (Αιθυλικό διμεθυλικάμιδοφωσφορικό κυάνιο). Αυτό το αέριο είναι μία εξαιρετικά τοξική ουσία. Το ταμπούν είναι ένα άχρωμο προς καφέ υγρό (εξαρτάται από την ποιότητα) και είναι πτητικό (εξατμίζεται δηλαδή εύκολα σε κανονική θερμοκρασία). Το Ταμπούν μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να μολύνει το νερό, αφού διαλύεται σχετικά εύκολα σε αυτό. Το Ταμπούν μπορεί εύκολα να καταστραφεί με χλωρίνη (υποχλωριώδες νάτριο, NaClO), ωστόσο έτσι παράγεται το, επίσης δηλητηριώδες αέριο, χλωριούχο κυάνιο.

Ως χημικό όπλο, έχει ταξινομηθεί στα Όπλα Μαζικής Καταστροφής από τα Ηνωμένα Έθνη σύμφωνα με την υπ' αριθμόν 687 απόφαση των Ηνωμένων Εθνών. Έτσι η παραγωγή και η αποθήκευσή του είναι απαγορευμένη από την Συνθήκη Χημικών Όπλων του 1993. Το Ταμπούν είναι το πρώτο που ανακαλύφθηκε από την αποκαλούμενη «σειρά G παραγόντων νεύρων», μαζί με το GB (σαρίν), το GD (σομάν) και το GF (κυκλοσαρίν).

Με κρατικές επιχορηγήσεις της Ναζιστικής Γερμανίας και κονδύλια ύψους εκατομμυρίων μάρκων, άρχισε η βιομηχανική παραγωγή, η έρευνα και η ανάπτυξη και άλλων αερίων νεύρων. Στη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, ως μέρος του Προγράμματος Grün 3, ιδρύθηκε ένα εργοστασιακό συγκρότημα για την παραγωγή του Ταμπούν στο Ντίχερνφουρτ (Dyhernfurth) της Σιλεσίας (σημερινό Μπρέζγκ Ντόλνυ στην Πολωνία). Παρήγαγε τον παράγοντα με την κωδική ονομασία "Trilon – 83". Διευθυνόμενο από την Anorgana GmbH ή Anorganawerke, το συγκρότημα άρχισε την επιχειρησιακή παραγωγή το 1942 και προγραμματιζόταν η παραγωγή 1.000 τόνων το μήνα. Η μεγάλης κλίμακας παραγωγή του παράγοντα οδήγησε σε προβλήματα, καθώς αποσυντίθετο ενώ περνούσε ο χρόνος. Το συγκρότημα αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την

κατασκευή οβίδων και βομβών για αεροσκάφη, οι οποίες πληρούνταν με μείγμα 95:5 από Ταμπούν και Χλωροβενζόλιο, με την ονομασία "Variant A" πριν αντικατασταθεί, στα μισά του πολέμου, από το "Variant B", ένα μείγμα 80:20 από Ταμπούν και Χλωροβενζόλιο που σχεδιάστηκε για να κάνει το μείγμα να διασκορπίζεται ευκολότερα. Τελικά, μόνο περίπου 12.500 – 15.000 τόνοι του υλικού παρασκευάστηκαν πριν το συγκρότημα καταληφθεί από τον προελαύνοντα Κόκκινο Στρατό.

Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκαν πουλερικά για την ανίχνευσή του Ταμπούν, είναι ότι αυτό το αέριο είναι άοσμο, άχρωμο και άγευστο, άρα είναι δύσκολη η ανίχνευσή του με συμβατικές συσκευές. Επιπλέον ο γρήγορος μεταβολισμός των πτηνών επιτρέπει την καλύτερη απορρόφηση των αερίων. Συνεπώς τα πτηνά πέθαιναν πριν οι άνθρωποι παρουσιάσουν συμπτώματα.

2.1.3. Κατηγορίες αισθητήρων

Οι αισθητήρες θα μπορούσαν να διαχωριστούν σε κατηγορίες με διάφορα κριτήρια όπως το ερέθισμα, ο μηχανισμός ανίχνευσης, τα υλικά από τα οποία αποτελούνται, τον τρόπο ανάπτυξής τους έως το κόστος παρασκευής, την ακρίβεια ή την εμπέλειά τους. Καλύτερη ίσως είναι η κατηγοριοποίηση με βάση το ερέθισμα, δηλαδή ανάλογα με το τι ανιχνεύουν. Βάση της μορφής ενέργειας που προκύπτει από το ερέθισμα οι αισθητήρες χωρίζονται σε: μηχανικούς, θερμικούς, ηλεκτρικούς, μαγνητικούς, οπτικούς, εκπομπής ακτινοβολίας ή χημικούς. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι ανιχνεύσιμες ιδιότητες ανάλογα με τον τύπο του αισθητήρα.

Τύπος αισθητήρα	Ιδιότητα
Μηχανικός	Διαστάσεις, επιτάχυνση, ροή δύναμη, πίεση
Θερμικός	Θερμοκρασία, ειδική θερμότητα, ροή θερμότητας
Ηλεκτρικός	Φορτίο, ρεύμα, τάση, αντίσταση
Μαγνητικός	Πυκνότητα μαγνητικής ροής, μαγνητική ροπή
Οπτικός	Ένταση φωτός, μήκος κύματος, πόλωση
Εκπομπής ακτινοβολίας	Τύπος, αριθμός ή ενέργεια σωματιδίων ακτινοβολίας, οπτικές ιδιότητες εκτός του ορατού φάσματος
Χημικός	Σύσταση, συγκέντρωση, Ρηίδος αερίου

2.1.4. Χαρακτηριστικά αισθητήρων.

Τα χαρακτηριστικά των αισθητήρων μπορούν να ομαδοποιηθούν σε στατικές ή και δυναμικές παραμέτρους, περιβαλλοντικές συνθήκες αλλά και δομικά χαρακτηριστικά. Οι στατικές παράμετροι περιγράφουν την σχέση μεταξύ της εισόδου (ερέθισμα) και της εξόδου (απόκριση) ενός αισθητήρα, όταν η είσοδος δεν μεταβάλλεται σημαντικά με το χρόνο. Από την άλλη μεριά, οι δυναμικές παράμετροι περιγράφουν την απόδοση του αισθητήρα, λαμβάνοντας υπόψη τις μεταβολές του ερεθίσματος με το χρόνο. Περιβαλλοντικές συνθήκες είναι όλοι αυτοί οι παράγοντες που παρεμβαίνουν στο μηχανισμό του αισθητήρα, προκαλώντας μεταβολή στην είσοδό του. Τέλος τα δομικά του χαρακτηριστικά είναι αυτά που προκύπτουν από τον ειδικό σχεδιασμό και τα συστατικά μέρη του. Ακόμα συμπεριλαμβάνουν, το κόστος, το βάρος, την κατανάλωση ενέργειας, το χρόνο ζωής αλλά και την συμβατότητά του με τεχνολογίες βασισμένες στο πυρίτιο (ενσωμάτωση στο ευρύτερο αυτοματοποιημένο σύστημα μικροηλεκτρονικής).

Πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά είναι η ακρίβεια (accuracy) και η ανάλυση (resolution). Ακρίβεια είναι μια εκτίμηση του πόσο κοντά είναι η μετρούμενη τιμή στην πραγματική. Αυτό δε θα πρέπει να συγχέεται με το πώς ακριβώς μετριέται η εισαγόμενη πληροφορία σε επαναλαμβανόμενα πειράματα (precision). Μια μέτρηση μπορεί είναι ακριβής (accurate) αλλά όχι ορθή (precise). Δηλαδή μπορεί να διατηρεί την ίδια τιμή κατά την πραγματοποίηση των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων αλλά παρουσιάζει μια απόκλιση από την πραγματική τιμή η οποία και αποκαλείται σφάλμα. Όταν δεν παρατηρείται η ίδια τιμή σε κάθε μέτρηση, εισάγεται αβεβαιότητα στην απόκριση του αισθητήρα. Σε αυτή την περίπτωση η απόκριση δεν επιτρέπει τον προσδιορισμό μιας συγκεκριμένης τιμής της μετρούμενης ποσότητας, αλλά ένα εύρος τιμών, μέσα στο οποίο θα βρίσκεται και η πραγματική. Ανάλυση είναι η ελάχιστη μεταβολή στο εισαγόμενο ερέθισμα που οδηγεί σε μια ανιχνεύσιμη μεταβολή στην απόκριση. Η παράμετρος αυτή περιορίζεται από τον ηλεκτρονικό θόρυβο, την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα των πειραμάτων. Η μικρότερη μεταβολή από τη μηδενική τιμή που προκαλεί ανιχνεύσιμη απόκριση καλείται συχνά κατώφλι ανίχνευσης (detection threshold) και η περιοχή τιμών του ερεθίσματος που προκαλεί σημαντική απόκριση λέγεται εμβέλεια (range) [21].

Η έρευνα για τη βελτίωση των αισθητήρων επικεντρώνεται στα κριτήρια “3S”, όπως εμφανίζεται συχνά στη βιβλιογραφία λόγω των αρχικών των αγγλικών λέξεων για τα τρία επιθυμητά χαρακτηριστικά που θα έπρεπε να διαθέτει κάθε αισθητήρας: ευαισθησία (sensitivity), επιλεκτικότητα (selectivity) και σταθερότητα (stability). Στην πλειοψηφία των δημοσιεύσεων για την έρευνα των αισθητήρων αερίων, ευαισθησία ορίζεται ως ο λόγος της απόκρισης της διάταξης σε ατμόσφαιρα του ανιχνευόμενου αερίου (ακετόνης) ως προς την απόκριση σε μια ατμόσφαιρα αναφοράς (πχ ξηρός αέρας). Αυτός ο λόγος είναι αδιάστατος (ένα μέγεθος χωρίς μονάδες). Ένα χαρακτηριστικό που έχει άμεση σχέση με την ευαισθησία είναι ο χρόνος απόκρισης του αισθητήρα. Ο χρόνος απόκρισης εκφράζει το πόσο γρήγορα μεταβάλλεται η ευαισθησία και είναι επιθυμητό να παίρνει όσο το δυνατόν μικρότερες τιμές. Η επιλεκτικότητα σχετίζεται με την ευαισθησία του αισθητήρα σε ουσίες άλλες εκτός από αυτή που επιθυμούμε να ανιχνευθεί. Αυτή

η παράμετρος είναι ιδιαίτερα σημαντική αν ο αισθητήρας είναι ευαίσθητος στα πιο συνηθισμένα συστατικά της προς ανάλυση ατμόσφαιρας. Η σταθερότητα αναφέρεται στη δομή του αισθητήρα. Κατά την συνεχιζόμενη λειτουργία του υπό συγκεκριμένες συνθήκες η δομή του μπορεί να αλλοιωθεί με αποτέλεσμα να παρουσιαστούν αποκλίσεις στην απόκριση. Για παράδειγμα η συνεχής λειτουργία του αισθητήρα σε υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζει το μέγεθος των κόκκων στα πολυ-κρυσταλλικά υλικά. Οι αισθητήρες έχουν συγκεκριμένο χρόνο ζωής, κάποιιοι μάλιστα είναι ακόμα και μιας χρήσεως, ακριβώς λόγω των μη αναστρέψιμων μεταβολών που συμβαίνουν στη δομή και στις ιδιότητές τους κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους. Η μείωση της απόδοσης του αισθητήρα με την πάροδο του χρόνου, λέγεται γήρανση. Παρά τις ευρείες μελέτες που έχουν γίνει στην περιοχή της ανίχνευσης αερίων, πολλά προβλήματα όπως η ανεπαρκής επιλεκτικότητα του αερίου, η αδυναμία ανίχνευσης χαμηλών συγκεντρώσεων του αερίου και η μειωμένη απόδοση των αισθητήρων με τον χρόνο, παραμένουν άλυτα {21,23}.

Ο τελικός στόχος της έρευνας είναι ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη αποτελεσματικών αισθητήρων αερίου, κατάλληλων για κάθε επιμέρους εφαρμογή. Είναι σαφές όμως ότι για να προσδιοριστεί η ποιότητα του αισθητήρα πρέπει να διευκρινιστούν οι ανάγκες της επιθυμητής εφαρμογής, που εκτός από την ανίχνευση ενός συγκεκριμένου αερίου (ή και περισσότερων ταυτόχρονα), περιλαμβάνουν τις συνθήκες λειτουργίας του και τους περιορισμούς κόστους. Έτσι εισάγεται και το χαρακτηριστικό «καταλληλότητα» στα τρία βασικά 3S.

Για την καλύτερη κατανόηση των προκλήσεων που αντιμετωπίζει η έρευνα, αναφέρεται ο τρόπος παραγωγής του σήματος απόκρισης από τον αισθητήρα. Ένας **χημικός** αισθητήρας αποτελείται από τα εξής μέρη:

Επίστρωση υλικού ανίχνευσης εναποτεθειμένο πάνω σε ένα υπόστρωμα. Το υπόστρωμα είναι εξοπλισμένο με ηλεκτρόδια, τα οποία χρησιμοποιούνται για την μέτρηση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών. Η διάταξη θερμαίνεται από ένα θερμαντικό στοιχείο το οποίο διαχωρίζεται από τα ηλεκτρόδια και το υλικό αίσθησης με μια επίστρωση που παρέχει ηλεκτρική μόνωση.

Μια τέτοια διάταξη (device) αναπτύσσεται στη μορφή πολυστρωματικών υμενίων και συνήθως λειτουργεί στον αέρα, παρουσία υγρασίας και υπολειμματικών αερίων (πχ διοξείδιο του άνθρακα). Σε θερμοκρασίες λειτουργίας από 200°C-400°C στην επιφάνεια του υλικού ανίχνευσης, συνυπάρχουν διάφορα αέρια (οξυγόνο, υδρατμοί, διοξείδιο του άνθρακα), αλλά δεν έχουν όλα άμεση επίδραση στην αντίσταση του αισθητήρα. Επομένως, δεν είναι απλή η διαδικασία κατά την οποία όλα αυτά τα είδη επηρεάζουν έμμεσα την απόκριση του υλικού αίσθησης. Το πιο διαδεδομένο παράδειγμα είναι αυτό της επίδρασης της παρουσίας της υγρασίας στην απόκριση του αισθητήρα.

Πολλά ερωτήματα όσον αφορά στις επιφανειακές αντιδράσεις και τη μετατροπή της απόκρισης του αισθητήρα σε ηλεκτρικό σήμα, χρήζουν απάντησης. Οι αντιδράσεις μεταξύ του προς ανίχνευση αερίου και του υλικού ανίχνευσης περιλαμβάνουν ιόντα ή μόρια; Ποιος ο ρόλος του προσροφημένου οξυγόνου που προϋπάρχει στην επιφάνεια του υλικού αίσθησης πριν την διαδικασία ανίχνευσης; Σε ποιές περιοχές του υλικού ανίχνευσης λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις; Πώς επηρεάζουν το υπόστρωμα και η παρουσία ηλεκτροδίων για τη μέτρηση της αντίστασης του

αισθητήρα, τη διαδικασία ανίχνευσης; Τι αλλάζει με την προσθήκη προσμίξεων ευγενών μετάλλων; Η εύρεση απαντήσεων δεν άπτεται μόνο ακαδημαϊκού ενδιαφέροντος, αλλά είναι εξίσου κρίσιμη για τον σχεδιασμό των αισθητήρων. Στο βαθμό που θα γίνει εφικτή θα επιτρέψει τη ρύθμιση των ιδιοτήτων του για την επιθυμητή εφαρμογή.

Η μελέτη των αισθητήρων πρέπει να εξελιχθεί έτσι ώστε να χρησιμοποιούνται δείγματα που ικανοποιούν τα εργοστασιακά πρότυπα. Οι προσπάθειες θα πρέπει να επικεντρωθούν στη μελέτη αισθητήρων που παρασκευάζονται με επαναληψιμότητα. Είναι επίσης κρίσιμο να εξασφαλίζεται ότι οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιούνται τα πειράματα και οι περιοχές τιμών των αντίστοιχων παραμέτρων να είναι σχετικές με την επιθυμητή εφαρμογή. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτό σημαίνει λειτουργία σε περιβαλλοντική πίεση, παρουσία υγρασίας και ανεπιθύμητων αερίων (αέρια που παρεμποδίζουν τη διαδικασία της ανίχνευσης), καθώς και θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις ανάλογα με αυτές που αναμένονται να υπάρχουν κατά την πρακτική εφαρμογή. Ωστόσο για την κατανόηση των στοιχειωδών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ανίχνευση, απαιτείται η μελέτη τους σε πολύ περιορισμένες συνθήκες, όπως η πλήρη απουσία υγρασίας ή οξυγόνου, κρατώντας όλες τις άλλες παραμέτρους του πειράματος κοντά στις πραγματικές συνθήκες {24}.

Ημιαγώγιμα μεταλλικά οξειδία είναι κατάλληλα σαν υλικά ανίχνευσης, λόγω της ιδιότητας τους να μεταβάλλουν την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα ανάλογα με το περιβάλλον αέριο {23}. Λεπτά υμένα αυτών των υλικών παρασκευάζονται με διάφορες τεχνικές εναπόθεσης φυσικές και χημικές. Οι αισθητήρες αυτού του τύπου έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον, μιας και έχουν χαμηλό κόστος, μικρό μέγεθος, ευελιξία στην παραγωγή καταναλώνουν λίγη ενέργεια και είναι απλοί στη χρήση {24}. Ανάλογα με την επιλεγόμενη τεχνική εναπόθεσης, ελέγχονται οι ιδιότητες του υλικού όπως η μορφολογία της επιφάνειας, το μέγεθος των κόκκων και το πορώδες, μια και επηρεάζουν το μηχανισμό ανίχνευσης {25}. Τα λεπτά υμένα παρουσιάζουν επιπλέον το πλεονέκτημα ότι έχουν τη δυνατότητα ενσωμάτωσης στο ευρύτερο αυτοματοποιημένο σύστημα μικροηλεκτρονικής {26}.

2.1.5. Βασικές αρχές στην ανίχνευση αερίων από αισθητήρες ημιαγώγιμων μεταλλικών οξειδίων.

Τα χαρακτηριστικά των ημιαγώγιμων αισθητήρων αερίου βασίζονται σε μεταβολές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους κατά την έκθεσή τους σε αέριο. Αναλόγως το υλικό, αυτή η μεταβολή μπορεί να οφείλεται είτε σε φαινόμενα που συμβαίνουν στον κύριο όγκο του υλικού, είτε σε επιφανειακά φαινόμενα είτε και στα δύο.

Τα περισσότερα στοιχειομετρικά οξειδία είναι μονωτές, αλλά με τη χρήση των συνήθων τεχνικών εναπόθεσης υπάρχει πάντα, είτε πλεόνασμα οξυγόνου (τύπο p) είτε έλλειψη του (τύπου n). Η συμπεριφορά της αγωγιμότητας, εξαρτάται από την παρουσία οξυγόνου στο περιβάλλον. Αν η

συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα είναι διαφορετική από την συγκέντρωση ισορροπίας στον κύριο όγκο του οξειδίου, τότε λαμβάνει χώρα η διάχυσή του και συνεπώς η αγωγιμότητά του αλλάζει. Αυτό το φαινόμενο ορίζεται που ως bulk effect, επιδρά στον κύριο όγκο του υλικού. Σε θερμοκρασία δωματίου και ατμόσφαιρα αέρα, το οξυγόνο προσροφάται σε οποιαδήποτε επιφάνεια με αποτέλεσμα τα μόρια του οξυγόνου να αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια της επιφάνειας του οξειδίου, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση των ελευθέρων ηλεκτρονίων (για ημιαγωγούς τύπου n). Το ποσό του προσροφημένου O^{2-} εξαρτάται ισχυρά από την μερική πίεση του οξυγόνου. Αν υπάρχει αναγωγικό ή οξειδωτικό αέριο στην ατμόσφαιρα, το οποίο είναι ικανό να αντιδράσει με το προσροφημένο οξυγόνο, η επιφανειακή συγκέντρωση του θα αλλάξει. Συνήθως απαιτείται παροχή ενέργειας για να υπερβληθεί η εσωτερική ενέργεια ενεργοποίησης. Γι' αυτό το λόγο, οι συνήθεις θερμοκρασίες λειτουργίας των ημιαγωγικών οξειδίων είναι μεταξύ $50^{\circ} - 900^{\circ}C$, μια και η αντίδραση θα λάβει χώρα μόνο στο τμήμα της επιφάνειας του υλικού αίσθησης που θερμαίνεται. Για να γίνει αυτό περαιτέρω κατανοητό θα πρέπει να περιγραφούν μερικές βασικές έννοιες της επιφανειακής χημείας (surface chemistry). Η εξαρτώμενη από το προς ανίχνευση αέριο μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των SCMO υλικών ελέγχεται από τις παρακάτω διεργασίες {27}:

A) Τη μεταβολή της συγκέντρωσης του προς ανίχνευση αερίου, η οποία οδηγεί στη μεταβολή της επιφανειακής κάλυψης οξυγόνου.

B) Η επιφανειακή συγκέντρωση του οξυγόνου επηρεάζει την κατανομή φορέων φορτίου στο υλικό "charge transfer model".

Γ) Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων φορτίου.

2.1.5.1. Χημεία επιφανειών

Η βασική αρχή ανίχνευσης των αισθητήρων εξαρτάται από τη συμπεριφορά προσρόφησης/εκρόφησης μεταξύ των μορίων του αερίου και της επιφάνειας και ακολουθεί τους μηχανισμούς των χημικών αντιδράσεων ετερογενούς κατάλυσης, μια και ο καταλύτης και τα αντιδρώντα βρίσκονται σε διαφορετικές φάσεις {28,29}. Στην περίπτωση των ημιαγωγικών αισθητήρων αερίου, η διεργασία αλληλεπίδρασης με το προς ανίχνευση αέριο, μπορεί να αναλυθεί σε 5 διαδοχικά στάδια:

- Διάχυση των αντιδρώντων στην ενεργό περιοχή (της επιφάνειας του υλικού αίσθησης).
- Προσρόφηση των αντιδρώντων πάνω στην ενεργό περιοχή.
- Επιφανειακή αντίδραση.
- Εκρόφηση των προϊόντων από την ενεργό περιοχή.
- Διάχυση των προϊόντων μακριά από την ενεργό περιοχή.

Η περιγραφή των διεργασιών προσρόφησης/εκρόφησης συνήθως γίνεται μέσω του μεγέθους κάλυψη επιφάνειας (θ), η οποία εξαρτάται από την επιφανειακή συγκέντρωση ($c_{\text{επιφ}}$) και την επιφανειακή συγκέντρωση κορεσμού ($c_{\text{κορ}}$)

$$C_{\text{κορ}} = \frac{\text{Σμορίων}}{\text{επιφάνεια}} [1] \quad \text{και} \quad \theta = \frac{c_{\text{επιφ}}}{c_{\text{κορ}}} [2]$$

Η επιφανειακή κάλυψη ενός προσροφημένου αερίου εξαρτάται από την πίεσή του πάνω από την επιφάνεια σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και περιγράφεται στην απλούστερη περίπτωση, από την ισόθερμο Langmuir {27}.

Η προσάρτηση ενός σωματιδίου (προσροφημένο υλικό, adsorbate) πάνω σε μια επιφάνεια ορίζεται ως προσρόφηση ή απλά ρόφηση. Υπάρχουν δύο είδη ρόφησης: η φυσική και η χημική (χημειορόφηση). Στην περίπτωση της φυσικής ρόφησης τα σωματίδια σχηματίζουν μόνο ασθενείς φυσικές δυνάμεις, τύπου Van Der Waals, με την επιφάνεια. Αντίθετα, οι χημικοί δεσμοί της χημειορόφησης ανακατανέμουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ του προσροφημένου αερίου και της επιφάνειας. Τα δύο είδη ρόφησης διαφέρουν όχι μόνο στη φύση των δυνάμεων που συγκρατούν τα μόρια στην επιφάνεια του στερεού αλλά και στα εξής χαρακτηριστικά {29}:

- Για τη φυσική ρόφηση η θερμότητα δεν ξεπερνά τα 2-6 kcal/mol ενώ για τη χημική η θερμότητα υπερβαίνει τα 20 kcal/mol.
- Στη φυσική ρόφηση η κάλυψη της επιφάνειας μπορεί να είναι πολυστρωματική σε αναλογία με την υγροποίηση των αερίων, δεδομένου ότι η εκλυόμενη θερμότητα είναι ίδιας τάξης μεγέθους με τη θερμότητα υγροποίησης, ενώ στη χημειορόφηση η κάλυψη είναι μονοστρωματική.
- Η φυσική ρόφηση είναι ανεξάρτητη της χημικής φύσης των ουσιών που προσροφώνται, ενώ η χημική είναι εξειδικευμένη διεργασία και εξαρτάτε άμεσα από τη φύση των προσροφώμενων ουσιών.
- Η φυσική ρόφηση είναι ταχύτατη και αντιστρεπτή διαδικασία, ενώ η ταχύτητα χημειορόφησης εξαρτάται από το βραδύτερο στάδιο του μηχανισμού ετερογενούς αντίδρασης των εκάστοτε αντιδρώντων και θεωρείται μη αντιστρεπτή.
- Η φυσική ρόφηση προηγείται σχεδόν πάντα της χημικής. Αν και είναι πολύ δύσκολο να περιγραφεί με σιγουριά η δομή των χημειοροφημένων μορίων {28}, έχει προταθεί τελευταία ότι η χημειορόφηση ισοδυναμεί με τη διέγερση του μορίου από τη θεμελιώδη στάθμη στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση αυτού.

Ο ρυθμός προσρόφησης ενός μορίου επηρεάζεται κυρίως από τον ρυθμό με τον οποίο τα μόρια φτάνουν στην επιφάνεια και από αυτά που τελικά προσροφώνται στην επιφάνεια. Είναι δυνατό να περιγραφεί ο ρυθμός προσρόφησης ($R_{\text{προσρ}}$) από το γινόμενο της μοριακής ροής (F) και την πιθανότητα προσκόλλησης (S) ενώ η μοριακή ροή ορίζεται από την εξίσωση Hertz-Knudsen

$$R_{\text{προσρ}} = SF [3] \quad \text{και} \quad F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} [4]$$

Όπου P είναι η πίεση του αερίου, m η μάζα ενός μορίου, k η σταθερά του Boltzaman και T η θερμοκρασία. Επίσης, η πιθανότητα προσκόλλησης S ορίζεται από το νόμο του Arrhenius:

$$S = f(\theta)e^{\frac{-E_{\alpha}^{\text{προσρ}}}{RT}} \quad [5]$$

Όπου f(θ) είναι η συνάρτηση της επιφανειακής κάλυψης $E_{\alpha}^{\text{προσρ}}$ είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για την προσρόφηση (η οποία ίσως να εξαρτάται από την επιφανειακή κάλυψη), R η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων και T η θερμοκρασία. Επομένως ο ρυθμός προσρόφησης συναρτήσει της επιφανειακής κάλυψης, μέσω της προσρόφησης ενός μορίου σε μια επιφάνεια μπορεί να εκφραστεί με τη σχέση

$$R_{\text{προσρ}} = \frac{f(\theta)P}{\sqrt{2\pi mkT}} e^{\frac{-E_{\alpha}^{\text{προσρ}}}{RT}} \quad [6]$$

Η απομάκρυνση ενός ατόμου ή μορίου από μια επιφάνεια αποκαλείται εκρόφηση. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, ένα μόριο μένει προσροφημένο επ' αόριστον. Ωστόσο, καθώς η θερμοκρασία της επιφάνειας αυξάνεται το μόριο προσλαμβάνει ενέργεια, έτσι ώστε μια από τις παρακάτω διεργασίες να μπορούν να συμβούν:

- Τα μόρια να αντιδράσουν με την επιφάνεια.
- Τα μόρια να διασπαστούν.
- Τα μόρια να εκροφηθούν

Η τελευταία εκδοχή είναι το φαινόμενο της εκρόφησης, το οποίο μπορεί να συμβεί ακόμη και αν στη δεύτερη περίπτωση ένα από τα προϊόντα είναι αέριο. Η σταθερά του ρυθμού εκρόφησης συναρτήσει της μεταβολής της επιφανειακής κάλυψης, λόγω της εκρόφησης, δίνεται από τη σχέση του Arrhenius:

$$R_{\text{εκρ}} = \nu f(\theta)e^{\frac{-E_{\alpha}^{\text{προσρ}}}{RT}} \quad [7]$$

Όπου $E_{\alpha}^{\text{προσρ}}$ είναι η δεσμού ενέργεια ενεργοποίησης για ην εκρόφηση και ν είναι η συχνότητα του δεσμού μορίου-επιφάνειας, και κατά συνέπεια μια συνάρτηση που εξαρτάται από την επιφανειακή κάλυψη.

Όταν ένα αέριο έρχεται σε επαφή με μια επιφάνεια υπάρχει η τάση για προσέγγιση μιας κατάστασης ισορροπίας μεταξύ των μορίων στην αέρια φάση και αυτών που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια. Η θέση ισορροπίας εξαρτάται από αρκετούς και διαφορετικούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία του υποστρώματος και του αερίου και η μερική πίεση του αερίου που προσροφάται.

Η ισόθερμος Langmuir περιγράφει την επιφανειακή κάλυψη(θ) ενός προσροφημένου αερίου και εξαρτάται από την πίεση (P) σε σταθερή θερμοκρασία. Από τους ρυθμούς προσρόφησης εκρόφησης προκύπτει και η παρακάτω εξίσωση για την επιφανειακή κάλυψη:

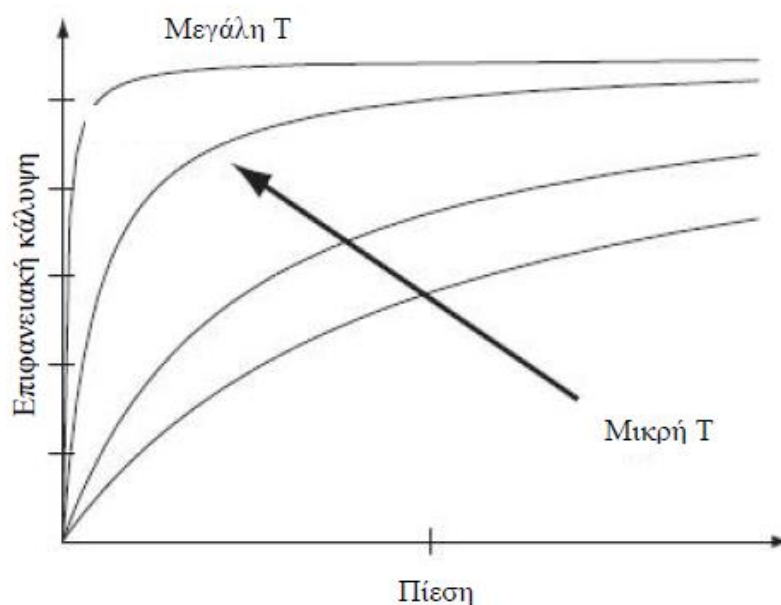
$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad [8]$$

Όπου b ο συντελεστής μιας συνάρτησης του λόγου $\frac{R_{προσρ}}{R_{εκρ}}$ [9], {30}.

Για την ισόθερμο Langmuir γίνονται οι παρακάτω τρεις παραδοχές:

- Η προσρόφηση δεν μπορεί να προχωρήσει πέρα από το σημείο στο οποίο το προσροφώμενο υλικό (adsorbate) έχει δημιουργήσει μια στρώση στην επιφάνεια (μονομοριακή κάλυψη).
- Όλες οι θέσεις προσρόφησης είναι ισοδύναμες.
- Οι ρυθμοί προσρόφησης και εκρόφησης είναι ανεξάρτητοι από τον πληθυσμό των γειτονικών θέσεων.

Αν και οι διάφορες ισόθερμες τύπου Langmuir δέχονται τις ίδιες παραδοχές και περιγράφουν ιδανικές καταστάσεις, στην πράξη όμως παρουσιάζονται αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ανομοιομορφίας της επιφάνειας αλλά και λόγω του γεγονότος ότι λαμβάνουν χώρα αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ροφώμενων μορίων. Ένα προσροφώμενο μόριο είναι δυνατόν να δυσκολέψει ή να διευκολύνει την προσρόφηση νέου μορίου σε γειτονική του θέση. Επίσης μερικές φορές συμβαίνει να ροφάται στην επιφάνεια κάποια ουσία πέραν των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά η ενεργός επιφάνεια και κατά συνέπεια ο ρυθμός της αντίδρασης. Ακόμα, η παρουσία κάποιας ουσίας (πχ υγρασίας) στο περιβάλλον της στερεής επιφάνειας μπορεί να επηρεάσει την ισορροπία των αντιδρώντων μεταξύ της αέριας συγκέντρωσής τους αλλά και την κάλυψή τους στην επιφάνεια.



Σχήμα 18: Χαρακτηριστικά διαφόρων ισόθερμων Langmuir για διαφορετικές θερμοκρασίες T {28}.

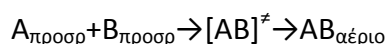
Στο Σχήμα 18, παρουσιάζονται οι διαφορετικές ισόθερμοι για διαφορετικές τιμές του συντελεστή b που εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Μια επιφάνεια με υψηλό ρυθμό εκρόφησης σε σχέση με αυτόν της προσρόφησης, έχει υψηλή επιφανειακή κάλυψη (μικρό b , μικρή T), ενώ μια μείωση του ρυθμού εκρόφησης και επομένως αύξηση του λόγου b (μεγάλη T) οδηγεί σε αύξηση της επιφανειακής κάλυψης. Στο πρώτο κομμάτι της καμπύλης ακολουθείται πρώτης τάξεως αντίδραση, με παρουσία σποραδικής κάλυψης. Στην περιοχή που η καμπύλη φτάνει ασυμπτωματικά στη μέγιστη τιμή της επιφανειακής κάλυψης (πλήρης κάλυψη επιφάνειας ακολουθείται μηδενικής τάξης αντίδραση, ενώ στο κύριο μέρος της καμπύλης η επιφανειακή κάλυψη ακολουθεί την εξίσωση:

$$\theta = \frac{bP}{1+bP}. [8]$$

Για την περίπτωση που δύο διαφορετικά αέρια είναι παρόντα (διαμοριακή κάλυψη από αέρια A, B) στην επιφάνεια η προηγούμενη σχέση μετασχηματίζεται ως εξής:

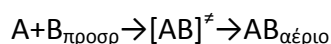
$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1+b_A P_A + b_B P_B} [10] \text{ και } \theta_B = \frac{b_B P_B}{1+b_A P_A + b_B P_B} [11]$$

Αυτές οι σχέσεις εκφράζουν την επιφανειακή κάλυψη για δύο αέρια, τα οποία αντιδρούν πάνω στην επιφάνεια σύμφωνα με τον ακόλουθο μηχανισμό αντίδρασης:



Ο μηχανισμός αυτός, Langmuir-Hinshelwood, παρατηρείται πιο συχνά στις διαμοριακές ετερογενείς αντιδράσεις. Αυτό το μοντέλο περιγράφει επαρκώς την επιφανειακή κάλυψη οξυγόνου ανάλογα με τη μερική πίεση στο περιβάλλον της επιφάνειας παρουσία συγκέντρωσης ενός δεύτερου αερίου αντιδρώντος {27}.

Ένας άλλος διαμοριακός μηχανισμός, είναι ο Langmuir-Rideal, σύμφωνα με τον οποίο το ένα από τα δύο αντιδρώντα (A) δεν έχει ροφηθεί στην επιφάνεια και αντιδρά με το ροφημένο (B) {28}:

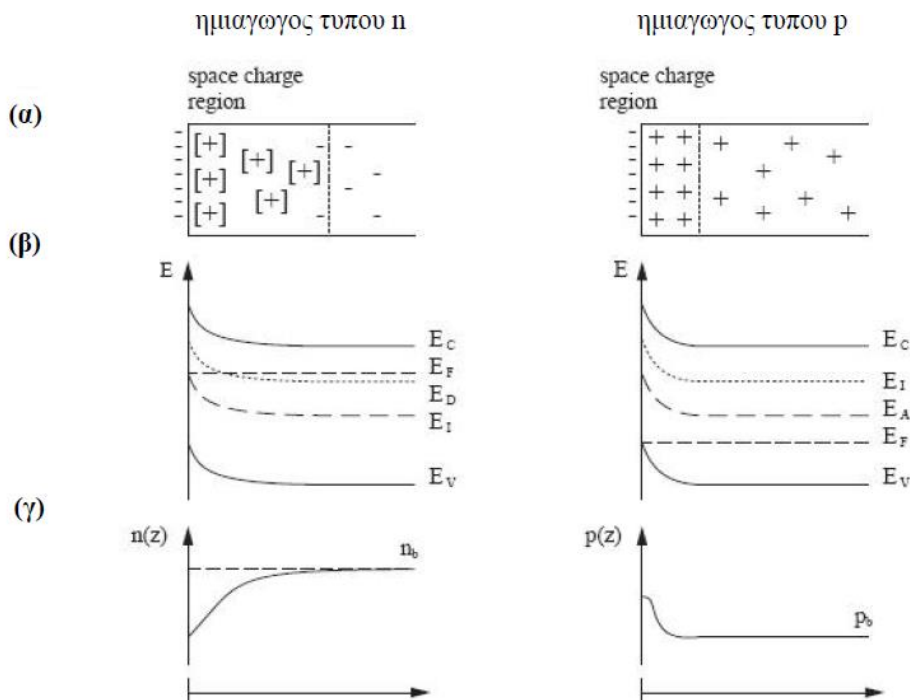


2.1.5.2. Μοντέλο μεταφοράς φορτίου.

Η κατανόηση σε μικροκλίμακα των διεργασιών μεταφοράς φορτίου στο όριο των φάσεων είναι κύριας σημασίας για την ανάπτυξη επιλεκτικών αισθητήρων αερίου, των οποίων οι μηχανισμοί θα είναι αντιστρεπτοί. Το μοντέλο μεταφοράς φορτίου (charge transfer model, CTM), περιγράφει την αλληλεπίδραση στη διεπιφάνεια αερίου/οξειδίου μετάλλου. Αυτό σημαίνει ότι περιγράφει τη χημειορόφηση αέριων μορίων, που βρίσκονται στην αέρια φάση, ως προσρόφηση ιόντων (ionosorption), όπου τα μόρια είναι ελεύθερα να ανταλλάξουν ηλεκτρόνια με το κυρίως υλικό. Αυτό είναι ισοδύναμο με τη δημιουργία επιφανειακών καταστάσεων. Το αν αυτές οι επιφανειακές καταστάσεις θα λειτουργήσουν ως δέκτες ή δότες εξαρτάται από τη φύση του προσροφημένου

αερίου (οξειδωτικό ή αναγωγικό) όπως και από τον τύπο αγωγιμότητας ρ ή n του ημιαγωγίου οξειδίου που αποτελεί το υλικό ανίχνευσης.

Η παρουσία των χημικά ροφημένων ατόμων ή μορίων παρίστανται με ένα εντοπισμένο παράγοντα μέσα στο ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού, του οποίου η πιθανότητα κάλυψης δίνεται από την κατανομή Fermi-Dirac. Γι' αυτό το λόγο η χημική ρόφηση οδηγεί σε μεταφορά φορτίου στα όρια των κόκκων του πολυκρυσταλλικού υλικού (ημιαγωγίου οξειδίου) και κατά συνέπεια σε κλίση της ζώνης στην περιοχή της επιφάνειας. Το Σχήμα 19 παρουσιάζει την επίδραση ενός χημικά ροφημένου δέκτη ηλεκτρονίων (πχ O_2) σε ένα n-τύπου και ένα p-τύπου ημιαγωγό. Εξαιτίας της μεταφοράς φορτίου δημιουργείται στην περιοχή της επιφάνειας μια θετικά φορτισμένη ζώνη. Εμφανίζονται τα εξής μεγέθη: E_c : ενέργεια ζώνης αγωγιμότητας, E_v : ενέργεια ζώνης σθένους, E_f : επίπεδο Fermi, E_D : επίπεδο δότη, E_A : επίπεδο δέκτη, E_I : επίπεδο εγγενούς αγωγιμότητας (intrinsic level), n_b : συγκέντρωση ηλεκτρονίων στο κύριο σώμα του υλικού, p_b : συγκέντρωση οπών στο κύριο σώμα του υλικού.



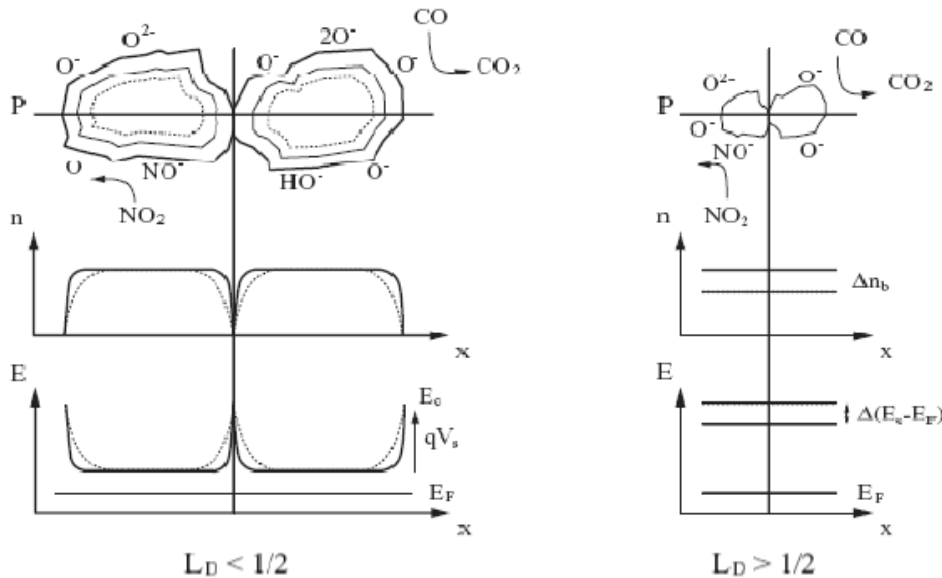
Σχήμα 19: α)Κατανομή του φορέα φορτίου, **β)** Κλίση της ζώνης της περιοχής της επιφάνειας, **γ)** Συγκέντρωση φορέων φορτίου στη ζώνη σθένους προς την απόσταση (z) από την επιφάνεια. {31}

Η εφαρμογή της γνώσης όσον αφορά στην ηλεκτρονική δομή των στερεών και τη σχέση της με τη συμπεριφορά τους κατά την χημειορόφηση και την κατάλυση είναι μια λογική προέκταση του γεγονότος ότι η χημική συμπεριφορά των μορίων καθορίζεται από τον αριθμό και την ενεργειακή διεύθυνση των ηλεκτρονιακών τροχιακών τους {31,32}.

2.1.5.3. Εξειδίκευση στα πολυκρυσταλλικά οξειδία των μετάλλων.

Μέχρι τώρα η παραδοχή αφορούσε σε ένα μονοκρυσταλλικό στερεό υλικό, όμως τα οξειδία μετάλλων είναι πολυκρυσταλλικά υλικά. Η ιδιότητα αυτή επιτρέπει τη διάχυση αερίων κατά μήκος των ορίων των κόκκων του πολυκρυσταλλικού υλικού και έτσι τα αέρια μπορούν να επηρεάσουν κάθε κόκκο ξεχωριστά προσφέροντας πολύ μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια αλληλεπίδρασης με το προς ανίχνευση αέριο. Σε αυτή την περίπτωση η αναλογία μεγέθους του κόκκου και του μήκους Debye (L_D) επιδρά στην ευαισθησία ανίχνευσης αερίου.

Για την ερμηνεία της επίδρασης της ευαισθησίας ανίχνευσης αερίου χρησιμοποιείται σαν παράδειγμα ένας ημιαγωγός τύπου n (Σχήμα 20). Εάν το μήκος Debye είναι μικρότερο από το μισό του μεγέθους του κόκκου, τότε η αγωγιμότητα εξουσιάζεται από το φαινόμενο της απογύμνωσης των φορέων στα άκρα των κόκκων (deposition zone). Τότε, κάμπτεται η ζώνη ενέργειας στην περιοχή της διεπιφάνειας μεταξύ των κόκκων. Όταν το μήκος Debye είναι μεγαλύτερο τότε η μεταφορά φορτίου συμβαίνει σε όλο τον κόκκο και όχι μόνο στα άκρα του (Σχήμα 20). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μετακίνηση της ζώνης αγωγιμότητας σε σχέση με το επίπεδο Fermi {31}.



Σχήμα 20: Σχηματική αναπαράσταση πολυκρυσταλλικού ημιαγωγού οξειδίου τύπου n και το μοντέλο της μεταφοράς του φορτίου.

Αρκετές θεωρητικές και πειραματικές μελέτες {31,33} έχουν δείξει ότι η μείωση των κόκκων των πολυκρυσταλλικών οξειδίων μετάλλων πλεονεκτεί όσον αφορά στη δυνατότητα αίσθησης, γεγονός που συντελεί στη βελτίωση κυρίως της ευαισθησίας και της επιλεκτικότητας αλλά και της σταθερότητας του στρώματος του οξειδίου με την πάροδο του χρόνου. Γι αυτό το λόγο εντείνεται το ενδιαφέρον για νανοκρυσταλλικά ημιαγωγικά οξειδία μετάλλων με ελεγχόμενη σύσταση.

Οι αλληλεπιδράσεις αερίου και ημιαγώγιμης επιφάνειας πάνω στις οποίες βασίζονται οι μηχανισμοί ανίχνευσης, συμβαίνουν στα όρια των κόκκων των πολυκρυσταλλικών υμενίων οξειδίων. Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν αναγωγή/οξειδωση του ημιαγωγού, προσρόφηση σωματιδίων ή προσρόφηση με αντίδραση με θέσεις της επιφάνειας όπου έχει προσροφηθεί οξυγόνο, ηλεκτρονιακή μεταφορά μη εντοπισμένων ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας σε εντοπισμένες επιφανειακές καταστάσεις και αντιστρόφως καταλυτικές επιδράσεις καθώς και εν γένει πολύπλοκες επιφανειακές χημικές αντιδράσεις μεταξύ των διάφορων προσροφημένων χημικών ειδών. Η επίδραση όλων αυτών των επιφανειακών φαινομένων είναι μια αντιστρεπτή και σημαντική αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης (αύξηση ή μείωση λόγω έκθεσης σε οξειδωτικά ή αναγωγικά αέρια αντίστοιχα στην περίπτωση ημιαγωγών τύπου n) βάσει της οποίας ανιχνεύονται χημικά στοιχεία στο περιβάλλον του αισθητήρα. Η επιρροή τέτοιων φαινομένων στην απόκριση του αισθητήρα περιγράφεται με βάση το μοντέλο μεταφοράς φορτίου CTM και το μοντέλο μεταφοράς ζωνών (modified band model). Λαμβάνονται επίσης υπόψη οι επιδράσεις των προσμίξεων, προσθετικών, μεγέθους κόκκων και διεπαφών. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, οι μεταβολές στην ηλεκτρική αντίσταση του αισθητήρα περιγράφονται με το σχηματισμό περιοχών αραίωσης φορέων στην επιφάνεια και γύρω από τους κόκκους με άνω κάμψη των ζωνών ενέργειας.

Ανάλογα με την μεταβολή της αντίστασης, η οποία απορρέει από τις αλληλεπιδράσεις αερίου-στερεού, οι αισθητήρες χωρίζονται σε δύο τύπους: στους αισθητήρες των οποίων η αντίσταση του κύριου όγκου μεταβάλλεται και λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (600°C-1000°C) και σε αυτούς που μεταβάλλεται μόνο η επιφανειακή τους αντίσταση και λειτουργούν σε θερμοκρασίες 200°C-400°C. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι τελευταίοι αναπτύσσονται σε υποστρώματα πυριτίου και οξειδωμένου πυριτίου [33].

2.1.6. Δυνατότητες της δομικής μηχανικής για τη βελτιστοποίηση αισθητήρων αερίων οξειδίων μετάλλου.

Η εφαρμοσμένη δομική μηχανική (structural engineering) λεπτών υμενίων ημιαγώγιμων μεταλλικών οξειδίων (SCMO) χρησιμοποιείται για τη βελτιστοποίηση των αισθητήρων αερίων (GS), στερεάς κατάστασης. Σημαντική βελτιστοποίηση παραμέτρων λειτουργίας, όπως απόκριση/ευαισθησία, επιλεκτικότητα, σταθερότητα, χρόνος απόκρισης, επιτυγχάνεται μέσω της βελτιστοποίησης της δομής του κυρίως όγκου του υλικού και της μορφολογίας της επιφάνειας των υμενίων οξειδίων μετάλλων (MO). Εντούτοις, οι τεχνολογικές δυνατότητες της δομικής μηχανικής δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς.

Το μέγεθος των κόκκων και η έκταση της ενεργούς επιφάνειας είναι οι κυριότερες παράμετροι που ελέγχουν τους μηχανισμούς ανίχνευσης στα υμένια που παράγονται από μεταλλικά οξείδια. "Dimension effect" αποκαλείται το μέγεθος που συγκρίνει, το μέγεθος των κόκκων με το μήκος Debye. Η επιρροή του μεγέθους αυτού στην ευαισθησία θεωρείται πλέον δεδομένη και μπορεί να

αποδοθεί στις βασικές αρχές λειτουργίας του αισθητήρα. Παρόλα αυτά, και το πάχος του υμενίου αλλά και η συσσωμάτωση των κόκκων παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο στην απόκριση του αισθητήρα, όσο και στο χρόνο απόκρισης. Για παράδειγμα, αισθητήρες που βασίζονται σε πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένα SnO_2 παρουσιάζουν για αμελητέα συσσωμάτωση κόκκων μέγιστο αριθμό απόκρισης. Απεναντίας, τα συσσωματώματα μικρών κόκκων δεν επιτρέπουν στο αέριο να εισχωρήσει εύκολα στο υλικό. Είναι λοιπόν προφανές ότι τα φαινόμενα ανίχνευσης επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες για αυτό και χρειάζεται ο έλεγχος μεγάλου αριθμού διαφόρων παραμέτρων της μήτρας του οξειδίου του μετάλλου. Αυτές Πρόκειται για παραμέτρους που χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Οι παράμετροι δομής, περιλαμβάνουν, το μέγεθος των κόκκων, τη συσσωμάτωση των κόκκων, το πορώδες κ.α. και για τις παραμέτρους χημικής σύστασης που περιλαμβάνουν τη στοιχειομετρία, το είδος των προσμίξεων, το είδος της αγωγιμότητας κ.α

Μελέτες έχουν δείξει ότι οι παραπάνω παράμετροι επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά του υλικού ανίχνευσης μέσω της μεταβολής μεγεθών όπως η επιφάνεια ανάμεσα στους κόκκους, ο αριθμός των ενεργών επιφανειακών κέντρων, η συγκέντρωση των φορέων φορτίου, το αρχικό δυναμικό της επιφάνειας κ.α.

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι για τη βελτίωση της δομής των αισθητήρων, ωστόσο η επιλογή της καταλληλότερης μεθόδου και των τεχνολογικών παραμέτρων για την ανάπτυξη της διάταξης ανίχνευσης, πρέπει να γίνεται βάσει των απαιτήσεων της εκάστοτε εφαρμογής. Παραδείγματος χάριν, οι SnO_2 GS, για να έχουν υψηλή ευαισθησία πρέπει να ελαχιστοποιηθεί το μέγεθος των κόκκων τους, σε αντίθεση με τους In_2O_3 GS κατά τον σχεδιασμό των οποίων κάτι τέτοιο δεν είναι απαραίτητο. Τέλος, η επιλογή των θερμοκρασιακών παραμέτρων της εναπόθεσης των λεπτών υμενίων καθορίζει τη μορφή των κόκκων και την επιφανειακή στοιχειομετρία των κρυσταλλιτών. Γενικά, οι ιδιότητες των μεταλλικών οξειδίων επηρεάζονται με διεργασίες όπως η χημική σύσταση, η καταλυτική δραστηριότητα, η μορφολογία, η κρυσταλλογραφική και επιφανειακή δομή. Οι παράμετροι των αντίστοιχων αισθητήρων που θα επηρεαστούν θα είναι η θερμική και χημική σταθερότητα, η επιλεκτικότητα, η ευαισθησία, η θερμοκρασία λειτουργίας, ο χρόνος απόκρισης και η ευαισθησία στην υγρασία της ατμόσφαιρας.

Δεν υπάρχει λύση για ταυτόχρονη βελτίωση όλων των παραμέτρων των αισθητήρων, μια και προς το παρόν η βελτίωση μιας, οδηγεί στην χειροτέρευση των άλλων. Επομένως βάσει των επιθυμητών χαρακτηριστικών του αισθητήρα είναι απαραίτητο να αναζητηθεί ένας συμβιβασμός μεταξύ των κυρίαρχων απαιτήσεων για υψηλή ευαισθησία, επιλεκτικότητα και σταθερότητα. Πρέπει όμως να ληφθεί σοβαρά υπόψη το γεγονός ότι το σήμα απόκρισης προκύπτει από μεταβολές της αγωγιμότητας των αισθητήρων των μεταλλικών οξειδίων. Άρα πρέπει να προτιμάται η μέθοδος που παρέχει τη μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής μεταξύ του μεταλλικού οξειδίου με το προς ανίχνευση αέριο, με την αποτελεσματικότερη ευαισθησία σε μεταβολές αγωγιμότητας.

Ο συνδυασμός περισσότερων από μιας μεθόδων δομικής μηχανικής αλλά και η προσθήκη προσμίξεων στο μεταλλικό οξείδιο επιτρέπουν την επίτευξη καλών αλλά και απρόβλεπτων αποτελεσμάτων λόγω του συνδυασμού διαφορετικών επιδράσεων {25}.

2.1.7. Κριτήρια επιλογής υλικού ανίχνευσης.

Η επιλογή του κατάλληλου υλικού ανίχνευσης γίνεται ένας από τους πιο σημαντικούς στόχους στο σχεδιασμό και την ανάπτυξη αισθητήρων αερίου με τις απαιτούμενες παραμέτρους. Για την ικανοποίηση όλων των απαιτήσεων, το υλικό θα πρέπει να έχει έναν ιδιαίτερο συνδυασμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του. Δε μπορεί όμως κάθε υλικό να ανταποκριθεί σε αυτές τις προϋποθέσεις.

Μια συστηματική θεώρηση των επιθυμητών παραμέτρων για τα υλικά ανίχνευσης υποδεικνύει ότι οι ιδιότητες κλειδί που καθορίζουν την επιλογή του υλικού περιλαμβάνουν τα παρακάτω: ηλεκτρονικές, ηλεκτροφυσικές και χημικές ιδιότητες, ικανότητα προσρόφησης, καταλυτική δραστηριότητα, θερμοδυναμική σταθερότητα, κρυσταλλογραφική δομή, κατασκευή διεπιφανειών, χρήση τεχνολογιών κατασκευής ευρύτερων συστημάτων ανίχνευσης, αξιοπιστία κ.α. Πολλά διαφορετικά υλικά ικανοποιούν κάποιες από αυτές τις προϋποθέσεις. Εντούτοις πολύ λίγα από αυτά συγκεντρώνουν όλα τα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Παρακάτω ακολουθεί μια διερεύνηση των παραμέτρων για οξειδία μετάλλων ώστε να μελετηθεί η καταλληλότητα τους για την εφαρμογή τους ως υλικά ανίχνευσης [13].

2.1.7.1. Επιλογή υλικού ανίχνευσης ανάλογα με τις ιδιότητες της επιφάνειάς του.

Τα βασικότερα χαρακτηριστικά λειτουργίας των αισθητήρων 3S, όπως έχει ήδη προαναφερθεί, ελέγχονται από τρεις ανεξάρτητους παράγοντες: το ερέθισμα που δέχεται ο αισθητήρας (receptor/recognition function), τις διεργασίες ή μηχανισμούς με τις οποίες το ερέθισμα μετατρέπεται σε απόκριση του αισθητήρα (transducer function) και τις ιδιαιτερότητες ανάπτυξης του αισθητήρα. Καθώς η επιφάνεια των μεταλλικών οξειδίων είναι υπεύθυνη για τη λήψη ερεθίσματος (receptor function) των αισθητήρων σε αυτή την ενότητα αναλύονται κάποιες από τις επιφανειακές ιδιότητες των μεταλλικών οξειδίων.

2.1.7.1.1. Πυκνότητα επιφανειακών καταστάσεων.

Οι επιφανειακές καταστάσεις είναι στην ουσία ηλεκτρονιακές καταστάσεις στην επιφάνεια των υλικών. Για την ακρίβεια, το τελευταίο ατομικό στρώμα της επιφάνειας του υλικού, του οποίου ο σχηματισμός οφείλεται στον τερματισμό της δομής του κύριου όγκου ενός υλικού, οδηγεί στην αλλαγή της δομής των ηλεκτρονιακών ζωνών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζεται μια κατάσταση εξασθετισμένου δυναμικού στην επιφάνεια. Για την επίτευξη της βέλτιστης συμπεριφοράς του αισθητήρα, η συγκέντρωση αυτήν των καταστάσεων θα πρέπει να είναι ελάχιστη. Μόνο έτσι η στάθμη Fermi της επιφάνειας δεν θα είναι εντοπισμένη. Η ιδιότητα αυτή

του απεντοπισμού της στάθμης δημιουργεί μια κατάσταση κατά την οποία ρυθμίζεται το δυναμικό της επιφάνειας του ημιαγωγού ανάλογα με την ατμόσφαιρα που τον περιβάλλει. Σε αυτή την κατάσταση το φορτίο στην επιφάνεια είναι ίσο ή μικρότερο από το φορτίο των χημειοροφημένων σωματιδίων. Η αύξηση της πυκνότητας των ενεργειακών καταστάσεων αυξάνει την τιμή που έχει το κατώφλι της ευαισθησίας του αισθητήρα, δηλαδή της ελάχιστης συγκέντρωσης που αυτός μπορεί να ανιχνεύσει. Τη μεγαλύτερη ευαισθησία στις μεταβολές της συγκέντρωσης των προσροφημένων στην επιφάνεια μορίων και συνεπώς τη μεγαλύτερη ευαισθησία στις μεταβολές της σύστασης της αέριας φάσης, εμφανίζουν κυρίως τα υλικά με ιοντικούς δεσμούς. Τα οξειδία μετάλλων, έχοντας χαμηλή συγκέντρωση ενεργειακών καταστάσεων, παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη θερμική και χρονική σταθερότητα των παραμέτρων τους εξασφαλίζοντας με αυτόν τον τρόπο καλύτερη λειτουργία ως υλικά ανίχνευσης.

2.1.7.1.2. Παράμετροι προσρόφησης/εκρόφησης.

Όταν τα οξειδία μετάλλων εκτεθούν στην ατμόσφαιρα σε μέτριες θερμοκρασίες, δύο πράγματα μπορούν να συμβούν: προσρόφηση αερίου λόγω της υψηλής δραστηριότητας της επιφάνειας του μεταλλικού οξειδίου ή αντίδραση των μορίων του αερίου με σωματίδια που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του οξειδίου. Η χημική ρόφηση που λαμβάνει χώρα συνοδεύεται από την ανταλλαγή φορτίου μεταξύ των προσροφημένων ειδών και του οξειδίου, αλλάζοντας έτσι το φορτίο καθώς και το δυναμικό της επιφάνειας του. Είναι γνωστό ότι όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης τόσο καλύτερη είναι η απόδοση κατά την ανίχνευση το αερίου από αισθητήρες που λειτουργούν βάσει των μηχανισμών ρόφησης/εκρόφησης. Ταυτόχρονα ισχύει ότι η υπερβολικά μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση του χρόνου επαναφοράς (οπότε και τα προσροφημένα είδη είναι δυνατόν να εκροφώνται για να είναι επαναχρησιμοποιήσιμος ο αισθητήρας), μετά την αλλαγή της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας. Αυτό όμως δεν είναι αποδεκτό στις πρακτικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα, οι μεταβολές των παραμέτρων που σχετίζονται με τα φαινόμενα της προσρόφησης και της εκρόφησης (συντελεστής ρόφησης/εκρόφησης, ποσοστό κάλυψης της επιφάνειας κ.α.) οδηγούν σε μεταβολές του δυναμικού και της αγωγιμότητας της επιφάνειας του υλικού ανίχνευσης. Ένας τρόπος να ρυθμιστούν οι ηλεκτρονικές παράμετροι των προσροφημένων σωματιδίων είναι η προσθήκη καταλυτικών ευγενών μετάλλων (Pb, Au) στην επιφάνεια του οξειδίου. Τα σωματίδια αυτά μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης της προσρόφησης του προς ανίχνευση αερίου, αυξάνοντας έτσι την ευαισθησία του αισθητήρα, με συνέπεια την ελάττωση της θερμοκρασίας λειτουργίας του για την πρακτική εφαρμογή του.

Η μελέτη των αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την ανίχνευση του αερίου υποδεικνύει ότι το υλικό ανίχνευσης θα πρέπει να μην υπόκειται εύκολα σε «δηλητηρίαση» της επιφάνειάς του, δηλαδή θα πρέπει να έχει ικανή ενέργεια ενεργοποίησης εκρόφησης για τα προϊόντα της καταλυτικής αντίδρασης. Σε άλλη περίπτωση, αυτά τα προϊόντα συσσωρεύονται στην επιφάνεια του υλικού αίσθησης, με αποτέλεσμα να χειροτερεύουν τα χαρακτηριστικά του αισθητήρα.

Στοιχεία που μπορούν να δηλητηριάσουν την επιφάνεια του οξειδίου είναι τα As, Fe, P, S κ.α, τα οποία σχηματίζουν ενώσεις με το οξείδιο ή τις προσμίξεις που έχουν προστεθεί για την βελτίωση του, μειώνοντας την απόδοση του αισθητήρα. Τα οξείδια μετάλλων βέβαια είναι πιο ανθεκτικά σε δηλητηρίαση από ευγενή μέταλλα, ειδικά όσον αφορά στα αλογόνα. Η επίδραση αυτών των ανεπιθύμητων στοιχείων είναι είτε η κάλυψη των θέσεων της επιφάνειας του υλικού αίσθησης, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της προσρόφησης μορίων του προς ανίχνευση αερίου, είτε κάποιες ηλεκτρονιακές επιδράσεις. Αδιαμφισβήτητα, κάθε συνδυασμός αισθητήρα-πρακτικής εφαρμογής όπως έχει επισημανθεί είναι μοναδικός, οπότε απαιτεί και διαφορετική αντιμετώπιση για τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων της ρόφησης.

2.1.7.1.3. Καταλυτική δραστηριότητα.

Σε πολλούς αισθητήρες αερίων η μεταβολή της αγωγιμότητας εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα των καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του υλικού ανίχνευσης στις οποίες συμμετέχουν τα σωματίδια του προς ανίχνευση αερίου. Οι καταλυτικές αντιδράσεις, όπου συμμετέχει το επιφανειακό οξυγόνο, έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν το επιφανειακό δυναμικό και να ελέγξουν τις ηλεκτροφυσικές ιδιότητες των πολύκρυσταλλικών και νανο-κρυσταλλικών οξειδίων μετάλλων. Έτσι, η υψηλή καταλυτική δραστηριότητα της επιφάνειας και ειδικότερα η εκλεκτικότητα αυτής της αντίδρασης σε σχέση με το προς ανίχνευση αέριο είναι σημαντικό πλεονέκτημα για το υλικό ανίχνευσης. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, ο έλεγχος της καταλυτικής δραστηριότητας ενός υλικού χρησιμοποιείται συχνά ως η κύρια μέθοδος για την προκαταρκτική εκτίμηση της καταλληλότητάς του ως υλικό αίσθησης αλλά και για τον καθορισμό του εύρους θερμοκρασίας λειτουργίας του αντίστοιχου αισθητήρα.

Ως γνωστόν, η θερμοκρασία λειτουργίας είναι σημαντική παράμετρος των αισθητήρων αερίων μια και καθορίζει την ισχύ που εκλύεται από το θερμαντικό στοιχείο, ώστε τα χαρακτηριστικά του αισθητήρα να έχουν τη βέλτιστη τιμή. Κατ' αυτόν τον τρόπο επηρεάζεται η αξιοπιστία και η αντοχή των αισθητήρων αερίου στερεάς κατάστασης. Για την ανάπτυξη πρακτικών διατάξεων (κόστος) είναι επιθυμητό να ελαχιστοποιείται η απαιτούμενη ισχύς λειτουργίας και επομένως η θερμοκρασία λειτουργίας. Σε ατμόσφαιρα που περιέχει εύφλεκτα αέρια, η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας είναι απαραίτητη και για λόγους ασφαλείας. Αξίζει να τονιστεί ότι, η μέγιστη καταλυτική δραστηριότητα σε διαφορετικά αέρια παρατηρείται σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Αυτή είναι μια ευνοϊκή ιδιότητα για το υλικό ανίχνευσης, μια και μέσω της αλλαγής θερμοκρασίας λειτουργίας δίνεται η δυνατότητα να ρυθμιστεί η επιλεκτικότητα των αισθητήρων. Για παράδειγμα, η βέλτιστη θερμοκρασία για την ανίχνευση μεθανίου είναι χαμηλότερη απ' ό,τι για το μονοξείδιο του άνθρακα και άλλους υδρογονάνθρακες.

Ωστόσο, η επιλογή του καταλληλότερου υλικού ανίχνευσης δεν καθορίζεται μόνο από την καταλυτική δραστηριότητα. Είναι σημαντικό να είναι υψηλή αλλά δεν αποτελεί επαρκή συνθήκη για την καταλληλότητα του υλικού. Θα μπορούσε δηλαδή ένα υλικό να έχει υψηλή, αλλά να είναι ακατάλληλο να χρησιμοποιηθεί ως αισθητήρας.

2.1.7.2. Επιλογή του υλικού ανίχνευσης βάσει των ηλεκτρικών και φυσικών ιδιοτήτων του.

Ενεργειακό χάσμα.

Ο βέλτιστος συνδυασμός παραμέτρων για υλικά που θα χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες είναι το όσο το δυνατό μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα E_g με όσο το δυνατόν μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης των κέντρων που είναι υπεύθυνα για την αγωγιμότητα των μεταλλικών οξειδίων. Το μεγάλο E_g έχει ως απόρροια την μεγάλη θερμοκρασία λειτουργίας του αισθητήρα. Αισθητήρες που λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία (μεγαλύτερη των 300°C) πρέπει να βασίζονται σε υλικά με $E_g \geq 2,5$ eV, τιμή που ικανοποιούν τα μεταλλικά οξείδια. Αυτό δεν σημαίνει όμως ότι δεν υπάρχουν εφαρμογές αισθητήρων που λειτουργούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όπου το μικρό ενεργειακό διάκενο του υλικού αποτελεί πλεονέκτημα. Η δυνατότητα λειτουργίας του αισθητήρα σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτή του περιβάλλοντος αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα καθώς μειώνει την επίδραση της υγρασίας του αέρα στα χαρακτηριστικά του αισθητήρα. Έχει αποδειχτεί ότι όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία λειτουργίας (άρα μικρό E_g) τόσο μεγαλύτερη η ευαισθησία των παραμέτρων του αισθητήρα στη σχετική υγρασία του αέρα.

Ο τύπος αγωγιμότητας.

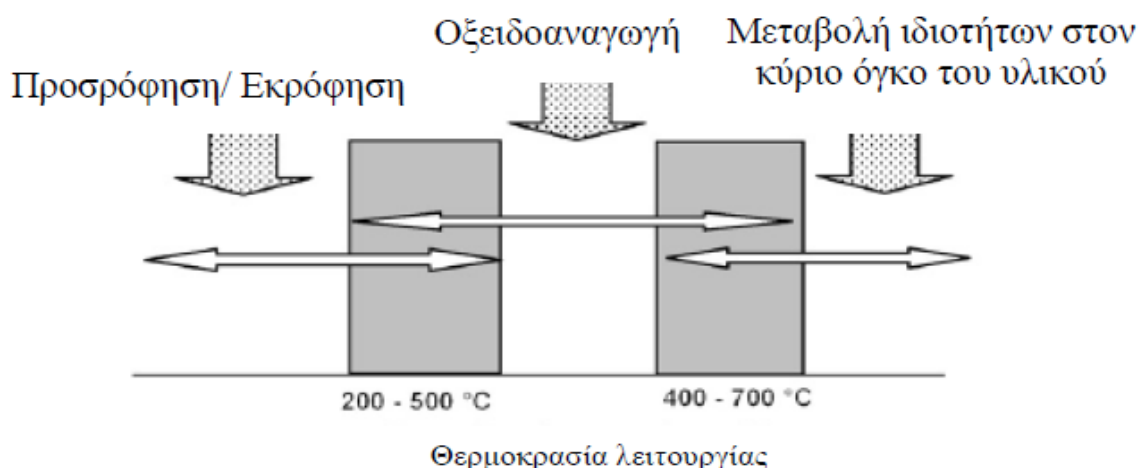
Οι ημιαγωγοί τύπου n και τύπου p, έχουν διαφορετική συμπεριφορά κατά την έκθεσή τους στο ίδιο αέριο. Για οξείδια τύπου p η αγωγιμότητα αυξάνεται, με ταυτόχρονη μείωση της αντίστασης κατά την έκθεσή τους σε οξειδωτικό αέριο, ενώ για οξείδια τύπου n η αγωγιμότητα μειώνεται. Το ακριβώς αντίστροφο ισχύει για την έκθεση των ημιαγωγών κατά την έκθεσή τους σε αναγωγικό αέριο. Η συμπεριφορά τους αυτή οφείλεται στην ανταλλαγή φορτίου μεταξύ των χημειοροφημένων αερίων και της επιφάνειας του οξειδίου. Τα οξειδωτικά αέρια (πχ. το οξυγόνο), δεσμεύουν ηλεκτρόνια από τα οξείδια, ενώ τα αναγωγικά (πχ. το υδρογόνο) προσφέρουν ηλεκτρόνια στα οξείδια. Έτσι η αντίσταση των οξειδίων μεταβάλλεται ανάλογα με τους φορείς πλειονότητας (τύπος αγωγιμότητας) εξουδετερώνοντας τις οπές ή αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων.

Η φύση των διεργασιών σε σχέση με την θερμοκρασία.

Σύμφωνα με μελέτη {37} για κάθε αισθητήρα που βασίζεται σε οξείδιο μετάλλου υπάρχουν τρεις θερμοκρασιακές περιοχές για λειτουργία σε συγκεκριμένες συνθήκες. Σε υψηλές θερμοκρασίες, σύμφωνα με την κινητική των διεργασιών ο ρυθμός είναι αρκετά γρήγορος και η ισορροπία μεταξύ του οξυγόνου της ατμόσφαιρας και του κρυσταλλικού οξυγόνου του υλικού αποκαθίστανται ταχύτατα (προσρόφηση στην επιφάνεια διάχυσης του οξυγόνου στο εσωτερικό του υλικού). Σε μέσες θερμοκρασίες, όπου συμβαίνει αντίδραση του αερίου με το πλέγμα του μεταλλικού οξειδίου, λόγω του μικρού συντελεστή διάχυσης του οξυγόνου στο υλικό παρατηρείται ότι η χημική σύσταση του υλικού δεν φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας κατά τη διάρκεια της ανίχνευσης του αερίου από το υλικό αίσθησης (μηχανισμός οξειδοαναγωγής). Σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες η διεργασία προσρόφησης /εκρόφησης είναι ο κύριος μηχανισμός των επιφανειακών αντιδράσεων. Παρατηρείται όμως, ότι δεν υπάρχουν σαφή θερμοκρασιακά όρια,

Σχήμα 21, για κάθε μηχανισμό, επομένως η μετάβαση από τον ένα μηχανισμό στον άλλο δεν είναι ξεκάθαρη με αποτέλεσμα διαφορετικά φαινόμενα να συμβαίνουν ταυτόχρονα.

Κάθε τρόπος λειτουργίας έχει τα μειονεκτήματά του αλλά και τα πλεονεκτήματά του. Για παράδειγμα, οι θερμοκρασίες κάτω των 200°C δεν είναι αρκετά υψηλές για να καούν τα οργανικά κατάλοιπα ή για να εκροφηθούν συγκεκριμένες ανεπιθύμητες ουσίες (στην πράξη, σε αντίθεση με τις ελεγχόμενες πειραματικές συνθήκες, πάντα υπάρχουν τέτοια μολυσματικά στοιχεία), περιορίζοντας τη μακροχρόνια σταθερότητα του αισθητήρα και του ηλεκτρικού σήματος απόκρισης. Μολαταύτα, αισθητήρες που λειτουργούν με μηχανισμούς χημικής προσρόφησης και σε χαμηλές θερμοκρασίες 200-500°C, ενσωματώνονται εύκολα σε συστήματα μικροηλεκτρονικής τα οποία έχουν περιορισμούς στη θερμοκρασία λειτουργίας και αποτελούν διατάξεις με καλύτερη επιλεκτικότητα (ανάπτυξη sensors array για σχεδιασμό ηλεκτρονικής μύτης). Από την άλλη μεριά όμως, οι αισθητήρες που λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία είναι οι πιο κατάλληλοι για τον in situ έλεγχο πολλών τεχνολογικών διεργασιών υψηλής θερμοκρασίας και οι επιφάνειές τους «αυτοκαθαρίζονται» (αυτόματη εκρόφηση ανεπιθύμητων ουσιών), γεγονός που οδηγεί σε σταθερότητα και καλή αναπαραγωγή του σήματος απόκρισης.



Σχήμα 21: Η φύση των διεργασιών που ελέγχουν την απόκριση των αισθητήρων αερίου.

2.1.7.3. Ο ρόλος της σταθερότητας για την επιλογή του υλικού ανίχνευσης.

Θερμοδυναμική σταθερότητα.

Υλικά τα οποία προορίζονται για αισθητήρες που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες πρέπει να παρουσιάζουν θερμοδυναμική σταθερότητα. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη παρουσιάζουν τόσο υψηλότερες είναι οι θερμοκρασίες που μπορεί να λειτουργήσει ο αντίστοιχος αισθητήρας, ειδικά

κατά την έκθεσή του σε αναγωγικά αέρια. Αισθητήρες που βασίζονται σε σταθερά θερμοδυναμικά υλικά εμφανίζουν επίσης καλύτερη χρονική σταθερότητα των παραμέτρων τους. Αυτή η συνθήκη επιτυγχάνεται με καταστολή των διεργασιών που αυξάνουν το μέγεθος των κόκκων κατά τη χρήση του αισθητήρα. Υλικά ανίχνευσης με μικρούς κρυσταλλίτες παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία και καλό ρυθμό απόκρισης. Είναι ακόμη γνωστό ότι τα οξειδία στον αέρα είναι η χαμηλότερης ενέργειας κατάσταση για σχεδόν όλα τα μέταλλα στον περιοδικό πίνακα, επομένως έχουν μεγάλη θερμοδυναμική σταθερότητα. Όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια σχηματισμού σταθερού οξειδίου, τόσο μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα παρουσιάζει αφού δεν ανάγεται εύκολα η επιφάνειά του και συνεπώς δεν σχηματίζονται εύκολα θέσεις προσρόφησης οξυγόνου. Αισθητήρες που βασίζονται σε τέτοια οξειδία έχουν μεγαλύτερη σταθερότητα των παραμέτρων τους κατά τη λειτουργία τους σε αναγωγική ατμόσφαιρα. Σε θερμοκρασία υψηλότερη των 200°C, αυτού του είδους τα οξειδία όπως τα Cr₂O₃, Mn₂O₃, Fe₂O₃ και το NiO, μπορεί να αναχθούν σε μέταλλα παρουσία αναγωγικού αερίου. Έτσι η χρήση τους σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας σε τέτοιες ατμόσφαιρες είναι περιορισμένη.

Χημική σταθερότητα

Αυτή η ιδιότητα εξασφαλίζει την απουσία διάβρωσης κατά την αλληλεπίδραση του υλικού με αέρια και διαλύματα. Ως επί το πλείστον είναι σημαντικό να επιλέγονται υλικά με αυτή την ιδιότητα. Τα οξειδία μετάλλων παρουσιάζουν την ελάχιστη χημική δραστηριότητα σε σύγκριση με τα μέταλλα και τους ομοιοπολικούς ημιαγωγούς (ημιαγωγικά στοιχεία). Η πολύ μεγάλη χημική αδράνεια του υλικού ανίχνευσης μπορεί να προκαλέσει δυσκολίες κατά το σχεδιασμό και την ανάπτυξη του αντίστοιχου αισθητήρα. Προς αποφυγήν τέτοιων προβλημάτων επιλέγονται οι φυσικές μέθοδοι εναπόθεσης. Για υλικά αρκετά δραστικά θα πρέπει οι χημικές αντιδράσεις να είναι πλήρως αντιστρεπτές και να έχουν ικανοποιητικό ρυθμό επαναφοράς.

Μακροχρόνια σταθερότητα

Ένας αισθητήρας αερίου, παρά την απουσία κάλυψης και την λειτουργία σε υψηλή θερμοκρασία, θα πρέπει να αντέχει σε μακροχρόνια χρήση ακόμα και παρουσία διαβρωτικών ουσιών. Για την πρακτική χρήση της συσκευής θα πρέπει ο αισθητήρας να παρουσιάζει σταθερό και αναπαραγωγίσιμο σήμα για μια περίοδο 2-3 χρόνων (17000-26000 ώρες λειτουργίας). Μόνο τα μεταλλικά οξειδία και οι ημιαγωγοί με μεγάλο ενεργειακό διάκενο έχουν τις απαραίτητες ιδιότητες τόσο στην επιφάνεια όσο και στον κύριο όγκο του υλικού έτσι ώστε να παραμένουν σταθεροί σε περιβάλλον οξυγόνου αλλά και σε παρουσία υδρατμών. Εντούτοις, το πρόβλημα της χρονικής αστάθειας παραμένει στα οξειδία των μετάλλων. Όπως έχει εξακριβωθεί {34,35} ο κύριος λόγος για την εμφάνιση αστάθειας με την πάροδο του χρόνου, είναι η μεταβολή των παραμέτρων των μεταλλικών οξειδίων, που προκαλείται από τις εξής διεργασίες:

- Μεταβολές της μικροδομής και μορφολογίας του υλικού ανίχνευσης (μεταβολή του αριθμού και της κατανομής των κόκκων και των ορίων τους) ως συνέπεια ανεπαρκούς συντήρησης κατά της γήρανσης.

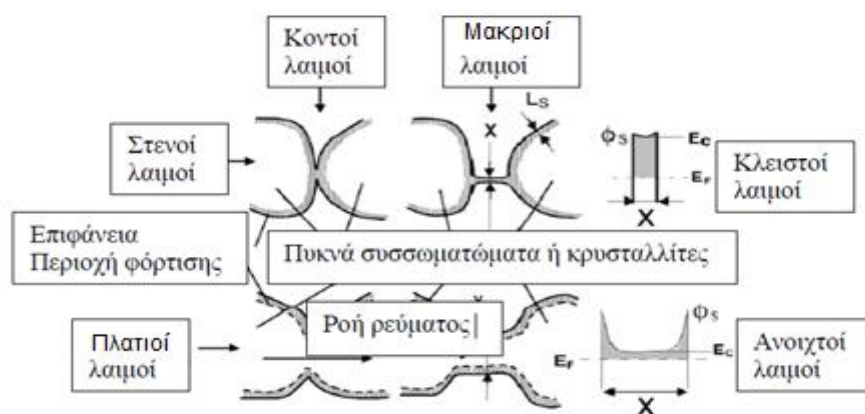
- Μη αντιστρεπτές αντιδράσεις με την αέρια φάση, αναγωγή δηλαδή του οξειδίου του μετάλλου κατά την αλληλεπίδραση ή τη χημική αντίδραση με δραστικά αέρια προς σχηματισμό νέων φάσεων.
- Αντιδράσεις με το υπόστρωμα.
- Η μείωση του μεγέθους των κόκκων εντείνει το πρόβλημα της αστάθειας της μικροδομής των μεταλλικών οξειδίων, ειδικά στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας που απαιτούνται για μικρούς χρόνους απόκρισης και επαναφοράς. Έτσι, η σταθεροποίηση των δομικών ιδιοτήτων ακόμα και για τα οξείδια μετάλλων είναι μεγίστης σημασίας.

Ευαισθησία παρουσία υγρασίας

Οι αισθητήρες θα πρέπει να μπορούν να λειτουργούν σε πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες παρουσία υδρατμών. Η σχετική υγρασία της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας μπορεί να φτάσει το 100%. Επιβεβαιώνεται στις αναφορές {6,36} ότι υπάρχει ανταγωνιστική προσρόφηση μεταξύ του οξυγόνου και των υδρατμών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα διαφορετικοί μηχανισμοί ανίχνευσης να παρατηρούνται σε ξηρές και υγρές ατμόσφαιρες.

2.1.7.4. Ο ρόλος της δομής και της τεχνολογίας στην επιλογή του υλικού ανίχνευσης.

Όπως έχει προαναφερθεί, η μετατροπή της απόκρισης του αισθητήρα, λόγω των χημικών αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν, σε ηλεκτρικό σήμα (transducer function) είναι πολύ σημαντική. Αυτή η διαδικασία συμβαίνει συνήθως στα όρια μεταξύ των κόκκων (φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις αερίου προς ανίχνευση και υλικού αίσθησης προκαλούν μεταβολή στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού), όπου μπορεί να εφαρμοστεί ένα θεωρητικό μοντέλο «λαιμών» ή διπλού-Schottky- φράγματος. Η ηλεκτρική αντίσταση εξαρτάται από το δυναμικό της επιφάνειας και ρυθμίζεται ανάλογα με τη συγκέντρωση του προς ανίχνευση αερίου. Το παρακάτω διάγραμμα επεξηγεί γραφικά το ρόλο της δημιουργίας «λαιμών» μεταξύ των κόκκων στην αγωγιμότητα της πολυκρυσταλλικής μήτρας του οξειδίου του μετάλλου, Σχήμα 22.



Σχήμα 22: Δημιουργία λαιμών ανάμεσα στους κόκκους {37}.

2.1.7.4.1. Δομικές παράμετροι υλικών ανίχνευσης.

Το υλικό ανίχνευσης μπορεί να επιλεγθεί μεταξύ 5 διαφορετικών καταστάσεων της ύλης, άμορφο, υαλώδους κατάστασης, νανο-κρυσταλλικό, πολυ-κρυσταλλικό και μονο-κρυσταλλικό. Κάθε κατάσταση έχει τις δικές της ιδιαιτερότητες. Στην πράξη έχει παρατηρηθεί ότι τα νάνο και πολυ-κρυσταλλικά υλικά έχουν ευρύτερη εφαρμογή σε αισθητήρες. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν τον καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων όπως, επαρκώς αναπτυγμένη επιφάνεια, φθηνός σχεδιασμός αλλά και την απαιτούμενη σταθερότητα των δομικών και των ηλεκτρο-φυσικών τους ιδιοτήτων. Τα νανοκρυσταλλικά οξειδία μετάλλων είναι υλικά-κλειδί για την ανάπτυξη ημιαγωγικών αισθητήρων αερίου. Όσον αφορά στα άμορφα και υαλώδη υλικά, δεν είναι αρκετά σταθερά ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα μονοκρυσταλλικά και επιταξιακά υλικά έχουν τη μέγιστη σταθερότητα χαρακτηριστικών, όμως η εφαρμογή τους περιορίζεται λόγω του υψηλού κόστους αλλά και των δυσκολιών που παρουσιάζονται κατά την τεχνολογική διεργασία της εναπόθεσής τους.

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα κατευθύνεται προς τα μονοδιάστατα και ημιμονοδιάστατα υλικά (one-dimensional, quasi-one-dimensional), όπως είναι οι νανοσωλήνες, οι νανοράβδοι, τα νανოსύρματα (nanotubes, nanorods, nanowires). Τα οξειδία μετάλλων προσφέρονται σε αυτή τη μορφή για τη μελέτη θεμελιωδών φαινομένων και για την ανάπτυξη χαμηλού κόστους, μικρού μεγέθους και χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας. Αναμένεται να έχουν μικρή συγκέντρωση σημειακών ατελειών και να είναι θερμοδυναμικώς πιο σταθερά σε σύγκριση με τα υλικά με κόκκους διαμέτρου της τάξεως των νανομέτρων, ευνοώντας έτσι τη σταθερή λειτουργία των αισθητήρων σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας προσφέρει τη δυνατότητα ανάπτυξης αισθητήρα με νανოსύρματα οξειδίου μετάλλου, τα οποία βελτιώνουν ακόμη περισσότερο τις παραμέτρους λειτουργίας του σε σχέση με τα νανο και πολυκρυσταλλικά υλικά.

2.1.7.4.2. Ικανότητα παραγωγής υλικών ανίχνευσης σε βιομηχανική κλίμακα

Η δυνατότητα ανάπτυξης υμενίων με τις επιθυμητές ιδιότητες σε ελεγχόμενες συνθήκες είναι σημαντικό κριτήριο για την επιλογή του υλικού ανίχνευσης. Για την ανάπτυξη σταθερών, επιλεκτικών και αξιόπιστων αισθητήρων αερίου στερεάς κατάστασης απαιτείται η σωστή προετοιμασία του υλικού ανίχνευσης. Πρέπει όμως να ληφθούν υπόψη πολλοί παράγοντες, ώστε να εξασφαλιστεί το ομοιογενές μέγεθος και σχήμα των κόκκων, η κατανομή του μεγέθους του πορώδους και των επιφανειακών συνθηκών.

Ωστόσο είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι επί του παρόντος δεν υπάρχουν ιδιαίτερα τεχνολογικά προβλήματα για τη δημιουργία οξειδίων και συνήθων ημιαγωγών με συγκεκριμένες ηλεκτρικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες. Τα υλικά που παρουσιάζουν προβλήματα κατά τη σύνθεσή τους είναι σύνθετα οξειδία τροποποιημένα με προσμίξεις, πολυμερή και οργανικοί ημιαγωγοί των οποίων οι φυσικές ιδιότητες θέτουν περιορισμούς (πχ επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες).

Για την ανάπτυξη ποιοτικών αισθητήρων ακολουθείται η τεχνολογία της μικροηλεκτρονικής. Αυτή η τεχνολογία απαιτεί συνεχή μείωση διαστάσεων, χρήση σύνθετων πολυ-στρωματικών υμενίων και χρήση υλικών με κατάλληλες θερμικές ιδιότητες (πχ παραπλήσιοι συντελεστές θερμικής διαστολής, σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες) καθώς είναι πιθανό να παρουσιαστούν προβλήματα όπως συσσωμάτωση τριχοειδών ηλεκτροδίων πάνω στην επιφάνεια του υλικού ανίχνευσης ή ράγισμα των λεπτών υμενίων κ.α.

Συνοψίζοντας, όπως προκύπτει από την ανωτέρω ανάλυση, η επιλογή του κατάλληλου υλικού αίσθησης θα πρέπει να βασίζεται σε πολλά χαρακτηριστικά: υψηλή και γρήγορη απόκριση κατά την έκθεση σε αέριο, χαμηλή ευαισθησία στην υγρασία του αέρα, υψηλή επιλεκτικότητα, μικρή υστέρηση, σταθερότητα των παραμέτρων με την πάροδο του χρόνου, λειτουργία σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, αντοχή σε κύκλους θερμικής καταπόνησης και σε διάβρωση από χημικά που πιθανώς να υπάρχουν στην ατμόσφαιρα. Επομένως, θα πρέπει να επιτυγχάνεται η επιθυμητή αποτελεσματικότητα των αντιδράσεων που είναι υπεύθυνες για το μηχανισμό ανίχνευσης και παράλληλα θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η αναγκαιότητα για τη διατήρηση της μέγιστης δυνατής μακρόχρονης σταθερότητας των χημικών, φυσικών και δομικών παραμέτρων της διάταξης. Φυσικά είναι αδύνατο να βρεθεί ένα υλικό που να ικανοποιεί όλες τις πιθανές απαιτήσεις ταυτόχρονα. Με άλλα λόγια, η επιλογή του υλικού για την ανάπτυξη αισθητήρων αερίου είναι πάντα μια απόφαση που προκύπτει με συμβιβασμό μεταξύ αντιφατικών πολλές φορές απαιτήσεων [38].

2.1.8. Αέριο προς ανίχνευση, Ακετόνη.

Πρόκειται για την Ακετόνη (ονομάζεται συστηματικά προπανόνη) η οποία είναι η οργανική ένωση με τον τύπο $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Ένα άχρωμο, πτητικό, εύφλεκτο υγρό που χρησιμοποιείται ως διαλύτης και είναι η απλούστερη κετόνη.

Η Ακετόνη είναι αναμίξιμη με νερό και χρησιμεύει ως ένας σημαντικός διαλύτης από μόνη της, συνήθως για σκοπούς καθαρισμού των εργαστηρίων. Περίπου 6,7 εκατομμύρια τόνοι παρήχθησαν παγκοσμίως το 2010, κυρίως για να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης και για την παραγωγή μεθακρυλικού μεθυλίου και δισφαινόλη Α. Είναι ένα κοινό δομικό στοιχείο στην οργανική χημεία. Γνωστές οικιακές χρήσεις της ακετόνης είναι οι χρήσεις ως δραστικό συστατικό σε ασετόν και ως διαλυτικό χρωμάτων.

Ακετόνη παράγεται και από το ανθρώπινο σώμα μέσω φυσιολογικών μεταβολικών διεργασιών. Είναι κανονικά παρούσα στο αίμα και στα ούρα. Έχει μια γλυκεία, φρουτώδη, αιθέρια οσμή και βρίσκεται στο αίμα και στα ούρα. Βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες, όταν κάποιος πάσχει από διαβήτη, σε άλλες μεταβολικές διαταραχές και μετά από παρατεταμένη νηστεία. Παράγεται όταν τα λίπη δεν οξειδώνονται κατάλληλα λόγω της ανικανότητας οξείδωσης της γλυκόζης στο αίμα. Τα άτομα με διαβήτη την παράγουν σε μεγαλύτερες ποσότητες. Δοκιμές τοξικότητας δείχνουν ότι έχει

μικρή πιθανότητα να προκαλέσει αναπαραγωγικά προβλήματα. Οι έγκυες γυναίκες, οι θηλάζουσες μητέρες και τα παιδιά έχουν υψηλότερα επίπεδα ακετόνης. Οι Κετογενικές δίαιτες αυξάνουν την ακετόνη στο σώμα και χρησιμοποιούνται για να μειώσουν επιληπτικές κρίσεις σε βρέφη και παιδιά που πάσχουν από φαρμακο-ανθεκτική επιληψία. Η Κετογενική Δίαιτα (ή Κετογονική ή Κετογενής ή Κετογόνος Δίαιτα) είναι μια δίαιτα πλούσια σε λιπαρά, επαρκής σε πρωτεΐνες και φτωχή σε υδατάνθρακες, η οποία έχει σχεδιαστεί για να μιμείται πολλές από τις βιοχημικές μεταβολές που συνδέονται με την παρατεταμένη νηστεία.

Τοξικές οργανικές ενώσεις στο οικοσύστημα είναι η κύρια ανησυχία για την επιστημονική κοινότητα και τις ρυθμιστικές αρχές. Αυτές οι υπηρεσίες παρακολουθούν στενά τις πτητικές οργανικές ενώσεις και στενεύουν επίσης τα πρότυπα σε όλο τον κόσμο. Η ακετόνη, η πιο συνήθης χρησιμοποιούμενη διαλυτική ουσία σε χημικές βιομηχανίες και εργαστήρια είναι εξαιρετικά ασταθής και επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία και τους ζωντανούς οργανισμούς. Έκθεση στον αέρα που έχει υψηλή συγκέντρωση ατμών ακετόνης μπορεί να προκαλέσει πονοκέφαλο, αλλεργίες, κούραση ακόμη και νάρκωση. Στην περίπτωση των ασθενών με σακχαρώδη διαβήτη, η αίσθηση της ακετόνης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο να διερευνήσει το επίπεδο του σακχάρου. Επίσης, τοξικές και επικίνδυνες είναι οι οργανικές βαφές που αποτελούν οργανικούς ρυπαντές. Αυτές προκαλούν τη ρύπανση των υδάτων και μολύνουν το περιβάλλον. Τα υγρά απόβλητα που περιέχουν οργανικές βαφές (οργανικοί ρύποι) αναστέλλουν τη διείσδυση του ηλιακού φωτός. Αυτό το γεγονός προκαλεί αισθητική ρύπανση που έχει σαν αποτέλεσμα τον ευτροφισμό με συνέπεια διαταραχές στην υδρόβια ζωή, αλλά και τη μείωση φωτοσυνθετικής αντίδρασης.

Ως εκ τούτου, η έγκαιρη ανίχνευση και η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης της ακετόνης στο περιβάλλον είναι απαραίτητη και σημαντική για την ασφάλειά μας. Απαγορεύεται η καθημερινή έκθεση σε συγκεντρώσεις ανώτερες των 500 ppm και ως όριο οσμής αναφέρονται τα 25 ppm. Πρόσφατα, μεταλλικά οξείδια έχουν αξιοποιηθεί ως τεχνητοί μεσολαβητές για την ανάπτυξη αξιόπιστων και αποτελεσματικών χημικών αισθητήρων. Αυτός είναι ο λόγος που τα μικρών διαστάσεων νανοσωματίδια ZnO έχουν προταθεί ως μεσολαβητές οξειδαναγωγής για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης της ακετόνης.

2.1.9. Βιβλιογραφική ανασκόπηση υλικών και μεθόδων ανάπτυξής τους με σκοπό την χρήση τους ως αισθητήρες ακετόνης.

Στην επόμενη παράγραφο θα παρουσιαστούν υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν αισθητήρες ακετόνης αλλά και οι μέθοδοι που οδήγησαν στην παρασκευή τους. Θα παραθέσουμε επιπροσθέτως τις θερμοκρασίες λειτουργίας του εκάστοτε αισθητήρα αλλά και την χαμηλότερη συγκέντρωση ακετόνης που αυτός κατάφερε να ανιχνεύσει.

Συχνά ως αισθητήρας ακετόνης έχει χρησιμοποιηθεί το LaFeO_3 . Πρόκειται για λεπτά υμένα νανοδιαστάσεων LaFeO_3 που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του πολυμερισμού συμπλόκου. Η θερμοκρασία λειτουργίας στην οποία αυτός ο αισθητήρας ανίχνευσε την μικρότερη συγκέντρωση

ακετόνης ήταν οι 400°C για 80 ppm ακετόνης {39}. Ακόμα, ντοπαρισμένο με Sr, το νανοδομημένο LaFeO₃ που παρασκευάστηκε με sol gel και η θερμοκρασία στην οποία ανίχνευσε 500 ppm ήταν 275°C {40}. Ντοπαρισμένο με κοβάλτιο, λεπτό υμένιο διοξειδίου του κασσιτέρου (SnO₂:Co) που συντέθηκε με τεχνική πυρόλυσης ψεκασμού, στους 50°C κατάφερε να ανιχνεύσει 1000 ppm ακετόνης {41}. Σκόνη SnO₂ προήλθε χρησιμοποιώντας μέθοδο sol-gel και στη συνέχεια με πρόσμιξη PbO κατάφερε να ανιχνεύσει 0 ppm στους 250°C {42}. Μικροσφαίρες WO₃ που συντέθηκαν με υδροθερμική μέθοδο ανίχνευσαν 50 ppm στους 200°C {43}. Με πυρόλυση φλόγας μέσω ψεκασμού συντέθηκε WO₃:Si πάνω σε υπόστρωμα Al₂O₃ το οποίο στους 350°C ανίχνευσε 20 ppb ακετόνης {44}. Σκόνη WO₃ ανίχνευσε στους 250°C, 50 ppm {45}. Αισθητήρας WO₃:Cr₂O₃ παρασκευάστηκε με την μέθοδο του sol-gel και στους 500°C ανίχνευσε 0.5 ppm {46}. Νανοκρύσταλλοι WO₃ παρήχθησαν με την μέθοδο sol-gel και ανίχνευσαν 0.05 ppm στους 300°C {47}.

Σε αυτήν την παράγραφο θα παραθέτουμε όσους αισθητήρες δημιουργήθηκαν με σκοπό την ανίχνευση ακετόνης. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους είναι το ZnO με χρήση διαφορετικών μεθόδων και με διαφορετικά υλικά πρόσμιξης. Πορώδεις νανόσφαιρες ZnO συντέθηκαν με την τεχνική του electrospinning ανιχνεύοντας 2 ppm acetone στους 310°C {48}. Φύλλα νανοδιαστάσεων οξειδίου του ψευδαργύρου δημιουργήθηκαν με υδροθερμική σύνθεση με παρουσία CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) και propanediol, ανιχνεύοντας 50 ppm ακετόνης στους 180°C {49}. Zinc oxide (ZnO) νοθευμένο με (Cr) δημιουργήθηκε με την τεχνική του sputtering για εφαρμογές αίσθησης αερίων και ανίχνευσε στους 300°C, 15 ppm ακετόνης {50}. Νανοράβδοι ZnO σε υπόστρωμα SiO₂/Si ανίχνευσαν 100 ppm στους 200°C {51}. Σε ZnO σχήματος λουλουδιών έγινε προσθήκη διάφορων συγκεντρώσεων νανοσωματιδίων Au και αυτά ανίχνευσαν 100 ppm στους 150°C {52}. Νανοδομημένο ZnO:Sn εναποτέθηκε σε γυαλί με χημική μέθοδο και ανίχνευσε στους 300°C, 500 ppm ακετόνης {53}. Ντοπαρισμένο με In οξείδιο του ψευδαργύρου εναποτέθηκε σε γυαλί με την μέθοδο του spray pyrolysis και ανίχνευσε στους 200°C, 25 ppm ακετόνης {54}. ZnO:Cr κατασκευάστηκε με την τεχνική sputtering και ανίχνευσε στους 300°C, 25 ppm {55}.

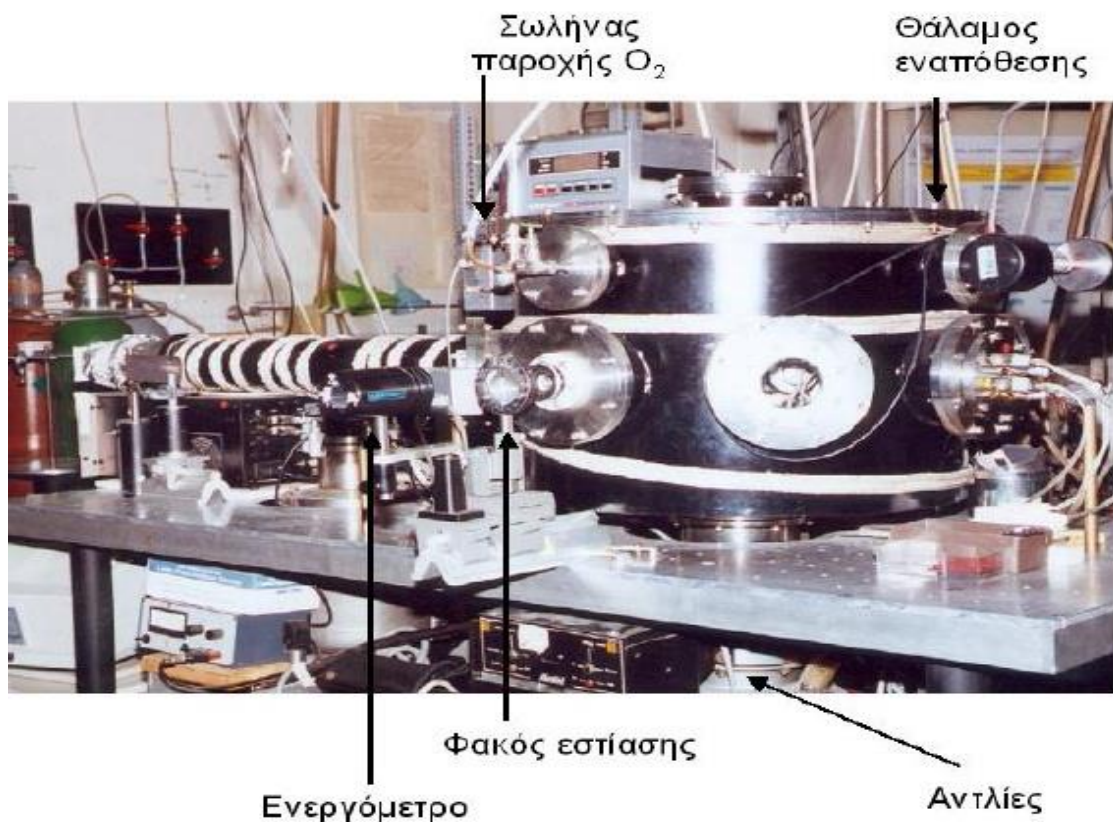
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται όλες οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν ή και αναπτύχθηκαν προκειμένου να παραχθούν τα υλικά, να ανιχνευθεί η ακετόνη και να μετρηθεί η ειδική ηλεκτρική αντίσταση του υμενίου.

3.1. Εναπόθεση λεπτών υμενίων με laser.

Στο Σχήμα 23 παρατηρείται η φωτογραφία του θαλάμου εναπόθεσης εξωτερικά. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα παρακάτω υποσυστήματα:

1. Nd:YAG laser και γεννήτρια παλμών laser.
2. Θάλαμος εναπόθεσης στον οποίο τοποθετούνται ο στόχος και το υπόστρωμα.
3. Κινητή βάση στην οποία τοποθετείται ο στόχος.
4. Συσκευή για στήριξη και θέρμανση του υποστρώματος.
5. Όργανα μέτρησης της πίεσης στο εσωτερικό του θαλάμου.
6. Περιστροφικές αντλίες και αντλίες διαχύσεως.



Σχήμα 23: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης παλμικής εναπόθεσης

3.1.1. Nd:YAG laser

Το Nd:YAG laser είναι ένα laser υπερύθρου στερεάς κατάστασης που μπορεί να λειτουργήσει είτε συνεχώς είτε παλμικά, με παλμούς διάρκειας μερικών ns. Το ενεργό μέσο του ταλαντωτή αποτελείται από έναν κρύσταλλο μέσα στον οποίο ιόντα Nd^{3+} είναι ενσωματωμένα σε μια ράβδο (κρυσταλλικής μορφής) υτρίου-αλουμινίου τύπου γρανάτη (Yttrium-Aluminum-Garnet, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG) σε αναλογία περίπου 1%.

Η αρχή λειτουργίας ενός τυπικού Nd:YAG laser είναι η εξής: μέσα σε ένα οπτικό αντηχείο (oscillator) λαμβάνει χώρα η διέγερση ενός κρυστάλλου από φως που παράγεται από ειδικές λυχνίες (flash lamps). Ακολουθεί η εξαναγκασμένη πορεία των παραγόμενων φωτονίων μέσα από τον κρύσταλλο (ενεργό μέσο) μέχρι την κατάλληλη χρονική στιγμή οπότε και ανοίγει ένας διακόπτης (Q-switched) και περνά η ακτίνα laser. Η λειτουργία αυτού του διακόπτη είναι να επιτρέπει την αναστροφή πληθυσμών χωρίς την εκπομπή ακτίνας laser μέχρι μια ορισμένη χρονική στιγμή, κατά την οποία ανοίγοντάς τον να παράγεται ακτινοβολία laser με πάρα πολύ μεγάλη ένταση, ένας γιγαντοπαλμός με χρονική διάρκεια ~ 10 ns.

Με την χρήση κρυστάλλων με μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες είναι δυνατός ο υπερδιπλασιασμός (532 nm) αλλά και ο υποτετραπλασιασμός (355 nm) του μήκους κύματος της θεμελιώδους ακτινοβολίας (1064 nm).

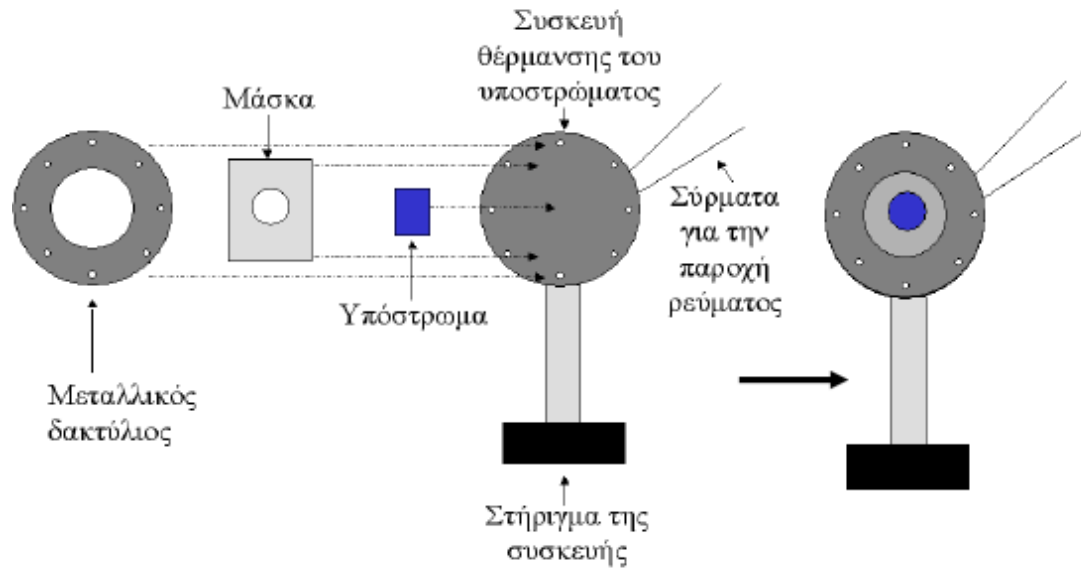
Για ένα σταθερό μήκος κύματος και μεταβάλλοντας τη γωνιακή θέση των κρυστάλλων του ενεργού μέσου είναι δυνατή η μεταβολή της ενέργειας του παλμού του laser και κατ' επέκταση η μεταβολή της περιεκτικότητας της πρόσμιξης στο κυρίως υλικό.

3.1.2. Θάλαμος εναπόθεσης.

Ο θάλαμος έχει κυλινδρικό σχήμα και είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα. Αποτελείται από δεκατέσσερα ανοίγματα-παράθυρα, ένα από τα οποία χρησιμοποιείται για την είσοδο της δέσμης, ενώ ένα άλλο για την παρατήρηση της εναπόθεσης. Η εναπόθεση του λεπτού υμενίου μπορεί να γίνει είτε σε υψηλό κενό, είτε με ροή οξυγόνου σε συγκεκριμένη πίεση, η οποία και διατηρείται με δυναμικό τρόπο. Το κενό και η ροή του οξυγόνου ρυθμίζονται από τις αντλίες που βρίσκονται κάτω από τον θάλαμο. Επίσης, μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης τοποθετείται ο στόχος καθώς και το υπόστρωμα σε συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ τους.

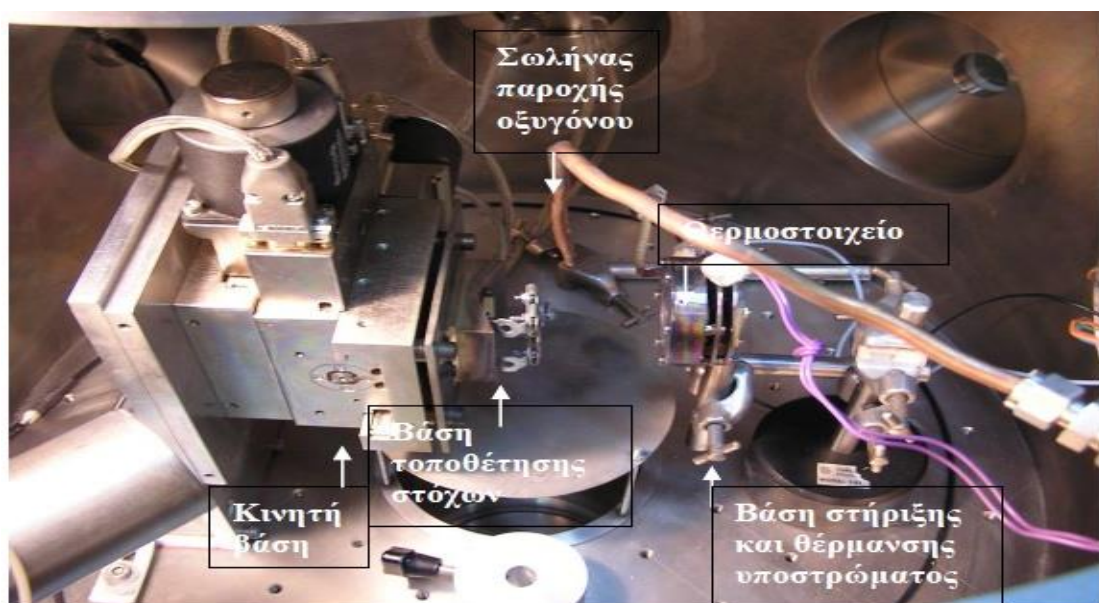
3.1.3. Συσκευή για θέρμανση και στήριξη του υποστρώματος.

Η PLD είναι μια μέθοδος εναπόθεσης που δίνει την δυνατότητα ανάπτυξης υμενίων καλής ποιότητας ακόμα και χωρίς θέρμανση [56]. Παρόλα αυτά, πολλές φορές είναι απαραίτητη η θέρμανση του υποστρώματος κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Στο Σχήμα 24 και 25 φαίνεται η συσκευή στήριξης και θέρμανσης του υποστρώματος.



Σχήμα 24: Σχηματική διάταξη στήριξης και θέρμανσης υποστρώματος

Από τα σύρματα περνάει ρεύμα που παρέχεται από ένα τροφοδοτικό το οποίο βρίσκεται εκτός του θαλάμου. Μέσω αυτού ρυθμίζεται η τιμή της έντασης του ρεύματος και συνεπώς η θερμοκρασία του υποστρώματος. Επίσης μέσα στη συσκευή θέρμανσης τοποθετείται ένα θερμοστοιχείο το οποίο κάθε στιγμή δείχνει τη θερμοκρασία του υποστρώματος καταγράφοντας την θερμοτάση (mV).



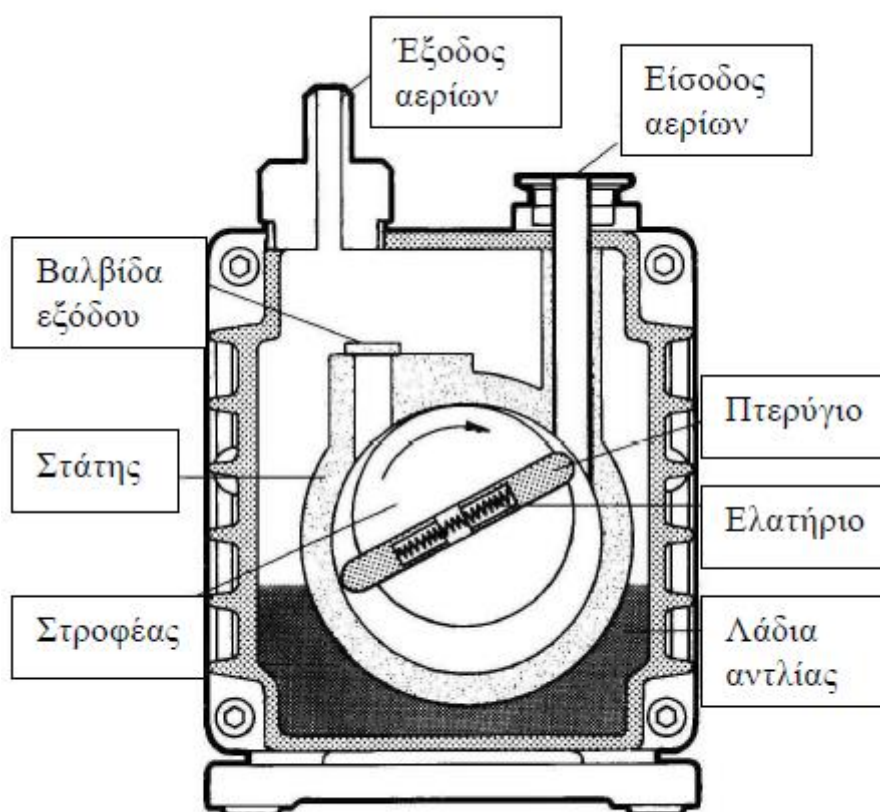
Σχήμα 25: Φωτογραφία του εσωτερικού του θαλάμου εναπόθεσης.

3.1.4. Μετρητές πίεσης.

Η μέτρηση της πίεσης στο θάλαμο γίνεται με τα αναλογικά όργανα Pirani και Penning για πιέσεις 10^5 - 10^{-1} Pa και 10^{-1} - 10^{-4} Pa αντίστοιχα. Για την ακριβή μέτρηση της πίεσης μέσα στο θάλαμο ιδιαίτερα σημαντική είναι η χρήση ψηφιακού μανομέτρου baratron (με ακρίβεια τριών δεκαδικών ψηφίων στην κλίμακα των mbar), όταν η εναπόθεση λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρα οξυγόνου.

3.1.5. Αντλίες.

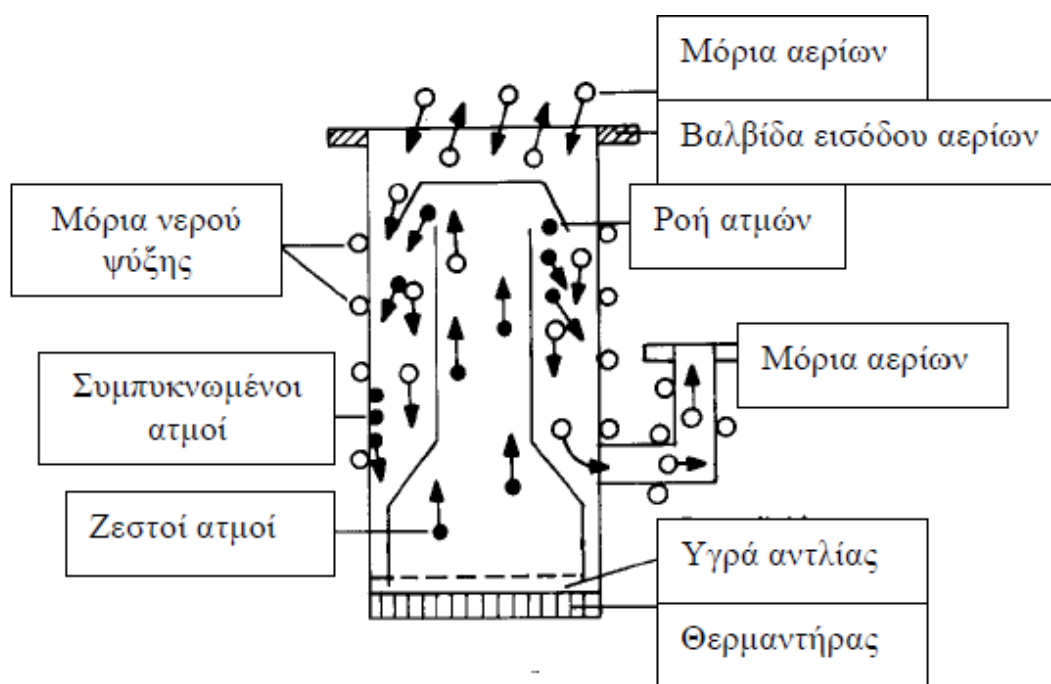
Οι αντλίες χρησιμοποιούνται για να εκκενωθεί ο θάλαμος εναπόθεσης. Υπάρχουν δύο συστήματα αντλιών, καθένα από τα οποία αποτελείται από δύο αντλίες, μια περιστροφική, Σχήμα 26, και μια διαχύσεως, Σχήμα 27.



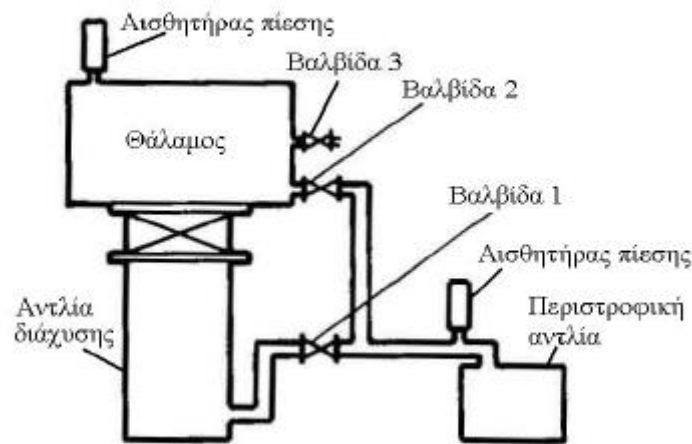
Σχήμα 26: Περιστροφική αντλία

Η περιστροφική αντλία διαθέτει έναν κυλινδρικό στροφέα σε έκκεντρη περιστροφή, ο οποίος σαρώνει τα αέρια μέσα από το κυλινδρικό δοχείο (στάτη) που τον περιέχει. Ο αέρας εμποδίζεται να περάσει από το χώρο υψηλής πίεσης στο χώρο κενού από ένα σύστημα δύο πτερυγίων (vanes) που βρίσκονται στα απέναντι άκρα του στροφέα. Ολόκληρος ο μηχανισμός είναι βυθισμένος σε

λάδι, το οποίο λιπαίνει τα κινούμενα μέρη και λειτουργεί σαν σφραγιστικό μέσο. Αυτός ο τύπος αντλίας είναι ο πλέον διαδεδομένος για την δημιουργία κενού σε πιέσεις που φτάνουν τα 10^{-10} Pa. Η περιστροφική αντλία λειτουργεί αποδοτικά ανάμεσα σε πιέσεις από 10^5 Pa (1 atm) μέχρι και 1 Pa. Για χαμηλότερες πιέσεις, που χαρακτηρίζονται ως υψηλό κενό (high vacuum), ο αέρας δεν ανταποκρίνεται επαρκώς στην προσπάθεια συμπίεσης και ώθησής του από τα έμβολα και τους στροφεείς. Σε τόσο χαμηλές πιέσεις τα μόρια των αερίων λειτουργούν σαν ανεξάρτητα σωματίδια που περιφέρονται στο εσωτερικό της αντλίας παρά ως ένα συνεχές ρευστό. Ο πλέον διαδεδομένος τύπος αντλίας υψηλού κενού είναι η αντλία διαχύσεως, Σχήμα 27. Η λειτουργία της προϋποθέτει και μια περιστροφική αντλία που είναι συνδεδεμένη στην έξοδο της διαχύσεως Σχήμα 28. Ο μηχανισμός της αντλίας διαχύσεως είναι ο εξής: Στη βάση της υπάρχει μια ποσότητα ειδικού συνθετικού λαδιού, το οποίο ζεσταίνεται. Ο ατμός ανεβαίνει από ένα κεντρικό σωλήνα της αντλίας και εκτονώνεται μέσα από ακροφύσια με κατεύθυνση προς τη βάση της, παρασέρνοντας έτσι το αέριο μέσα από το θάλαμο κενού. Το μεν αέριο αντλείται από την περιστροφική αντλία, οι δε ατμοί του λαδιού υγροποιούνται στα ψυχρά τοιχώματα της αντλίας και επαναλαμβάνεται ο ανωτέρω κύκλος {57}.



Σχήμα 27: Αντλία διαχύσεως, {58}



Σχήμα 28: Διάγραμμα σύνδεσης περιστροφικής αντλίας με αντλία διαχύσεως.

3.2. Πειραματική διαδικασία ανάπτυξης λεπτών υμενίων με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser.

Η πειραματική διαδικασία εναπόθεσης σε γενικές γραμμές είναι η ίδια για όλα τα δείγματα.

3.2.1. Προετοιμασία του δείγματος.

Όλοι οι στόχοι (Zn, Au, Pd) είναι σημαντικό να έχουν ομαλή επιφάνεια, ώστε οι ακτίνες του laser να μη σκεδάζονται. Για τον λόγο αυτόν υλαιίνονται με υαλόχαρτο και στη συνέχεια καθαρίζονται με διάλυμα ακετόνης. Πριν αρχίσει η εναπόθεση ο/οι στόχος/οι τοποθετούνται πάνω στην κινητή βάση η οποία είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Το υπόστρωμα πάνω στο οποίο γίνεται η εναπόθεση των υμενίων είναι σχήματος ορθογωνίου, διαστάσεων 1-2 εκατοστών. Τα υποστρώματα γυαλιού καθαρίζονται με διάλυμα ακετόνης. Το υπόστρωμα τοποθετείται στη βάση στήριξης. Η θέση του υποστρώματος είναι τέτοια ώστε το κέντρο του να βρίσκεται ακριβώς απέναντι από το στόχο για την επίτευξη μιας ομοιόμορφης επίστρωσης. Η απόσταση στόχου-υποστρώματος είναι 45-50 mm, ώστε να υπάρχει υψηλός ρυθμός εναπόθεσης, ικανοποιητικό πάχος και ποιότητα υμενίων.

Στην προκειμένη περίπτωση το Nd:YAG laser μπαίνει σε λειτουργία λίγο νωρίτερα ώστε να ζεσταθούν οι κρύσταλλοι και να σταθεροποιηθεί η ενέργεια του παλμού. Η επιφάνεια του στόχου

σχηματίζει γωνία 45° με τη δέσμη. Η γωνία αυτή είναι η καταλληλότερη, ώστε η ακτινοβολία να φτάνει ανεμπόδιστη στον στόχο και να μην σκιάζεται από το υπόστρωμα.

Τέλος, πριν την εναπόθεση ρυθμίζεται η ροή ενέργειας του laser στην επιθυμητή τιμή. Ως ροή ενέργειας (fluence), με μονάδες J/cm^2 , ορίζεται το κλάσμα με αριθμητή την ενέργεια του παλμού του laser προς το εμβαδόν της επιφάνειας που καταλαμβάνει ένας παλμός πάνω στον εκάστοτε στόχο.

3.2.2. Διαδικασία εναπόθεσης λεπτών υμενίων.

Η διαδικασία εναπόθεσης υμενίων του οξειδίου του ψευδαργύρου με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Ο/οι στόχος/οι τοποθετείται/ούνται πάνω στην κινούμενη βάση.
- Ευθυγραμμίζεται η δέσμη του laser ώστε να προσπίπτει στο κέντρο του κάθε στόχου.
- Το υπόστρωμα τοποθετείται στη βάση στήριξής του, μετά την κατάλληλη προετοιμασία, σε απόσταση 45-50 mm από το στόχο.
- Ο θάλαμος εναπόθεσης κλείνει και τίθενται σε λειτουργία οι περιστροφικές αντλίες μέχρις ότου ο μετρητής πίεσης να δείξει 10^{-2} mbar. Στην συνέχεια τίθενται σε λειτουργία και οι αντλίες διαχύσεως έτσι ώστε να δημιουργηθούν συνθήκες υψηλού κενού στο εσωτερικό του θαλάμου.
- Ταυτόχρονα, η βάση του υποστρώματος τροφοδοτείται με ρεύμα για τη θέρμανση του υποστρώματος, μέχρι να επιτευχθεί η κατάλληλη θερμοκρασία, η οποία καταγράφεται με τη βοήθεια θερμοστοιχείου.
- Οι αντλίες διαχύσεως κλείνουν, όταν η πίεση είναι περίπου 10^{-6} mbar, και διοχετεύεται αέριο O_2 με πίεση 20 Pa, με τη βοήθεια ενός λεπτού σωλήνα. Η δυναμική πίεση σταθεροποιείται μέσω μιας μικρομετρικής βαλβίδας στην επιθυμητή τιμή, η οποία ελέγχεται μέσω ψηφιακού μανομέτρου.
- Με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή προγραμματίζεται ο αριθμός των κινήσεων της βάσης του στόχου, καθώς και ο χρόνος παραμονής του στο εκάστοτε σημείο.
- Η ενέργεια του παλμού ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή και παρεμβάλλεται η καθυστέρηση μεταξύ των δύο laser.
- Μετά το τέλος της εναπόθεσης, έπεται η ψύξη του υποστρώματος, η οποία επιτυγχάνεται χαμηλώνοντας την ένταση του ρεύματος τακτικά, μέχρις ότου η θερμοκρασία του υποστρώματος να γίνει ίση με αυτή του περιβάλλοντος.
- Διοχετεύεται αέριο N_2 στο εσωτερικό του θαλάμου, μέχρις ότου η πίεση να γίνει 1 atm, οπότε και ανοίγει ο θάλαμος.
- Αφαιρείται το δείγμα από τη βάση που φέρει το υπόστρωμα, πάνω στο οποίο έχει εναποτεθεί το λεπτό υμένιο, αισίως.

3.2.3. Εναπόθεση νανοσωματιδίων Au, Pd

Ακολουθείται η ίδια διαδικασία με αυτήν της εναπόθεσης του ZnO. Με ενέργεια 24 mJ/pulse και μήκος κύματος 355 nm εναποθέτουμε τον χρυσό και το παλλάδιο στο υμένιο του ZnO για ένα ή για δύο λεπτά.

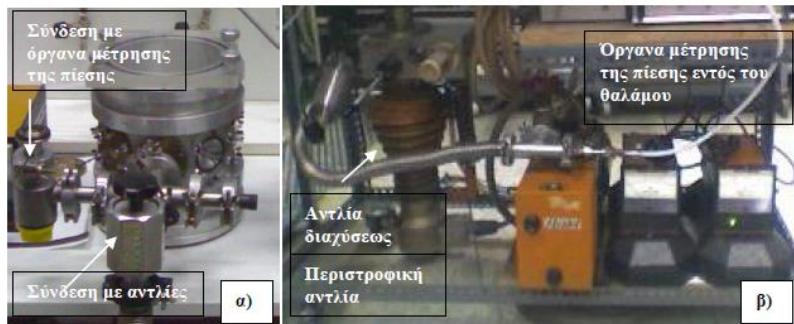
3.3. Ανάπτυξη και περιγραφή συστήματος (πειραματικής διάταξης) μελέτης αισθητήρων .

Για τις απαιτήσεις του πειράματος ανίχνευσης αερίων, αναπτύχθηκε στο εργαστήριο κατάλληλη διάταξη για τη μελέτη δειγμάτων ως υλικά ανίχνευσης. Η διάταξη αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Σύστημα κενού, αποτελούμενο από ένα θάλαμο κενού συνδεδεμένο με κατάλληλο σύστημα άντλησης.
- Συσκευή θέρμανσης και μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης των μονοστρωματικών υμενίων.
- Βάση στήριξης του μικροαισθητήρα.
- Σύστημα διαχείρισης αερίων.
- Ένα σύνολο ηλεκτρονικών οργάνων.

3.3.1. Θάλαμος κενού.

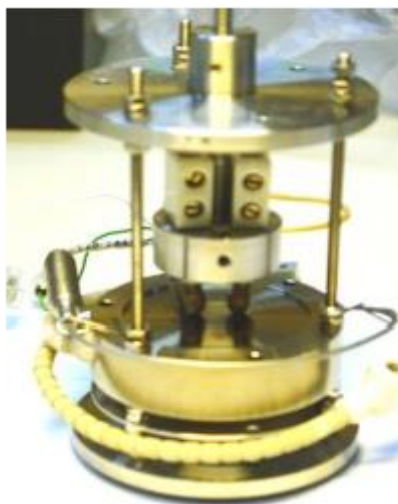
Ο θάλαμος κενού, σχήμα 29α είναι της ίδιας γεωμετρίας με το θάλαμο της PLD διάταξης, μικρότερων όμως διαστάσεων. Επιπλέον, είναι συνδεδεμένος με ένα σύστημα δύο αντλιών 30 (β), μιας περιστροφικής και μιας διαχύσεως. Οι αντλίες χρησιμοποιούνται για την εκκένωση του θαλάμου, για την αλλαγή του μείγματος και για την επανάληψη του κύκλου ανίχνευσης. Ο θάλαμος είναι κατασκευασμένος από αλουμίνιο, όγκου περίπου 3 L και διαθέτει τέσσερα παράθυρα με σκοπό στο μέλλον η ανίχνευση να γίνεται με οπτικό τρόπο. Στη μια έξοδο είναι συνδεδεμένος ένας μεταλλικός σύνδεσμος σχήματος σταυρού που συνδέει το θάλαμο με το σύστημα των αντλιών, τη Baratron για την ψηφιακή μέτρηση της πίεσης (10^2 - 10^5 Pa) και τα όργανα μέτρησης της πίεσης Pirani και Penning για την μέτρηση χαμηλότερων περιοχών πιέσεων. Μια άλλη φλάντζα επιτρέπει την σύνδεση με τα ηλεκτρονικά όργανα μέσω επαφών εντός και εκτός του θαλάμου. Ο θάλαμος είναι επίσης συνδεδεμένος με το σύστημα διαχείρισης αερίων μέσω βαλβίδας για ακόμη πιο ακριβή ρύθμιση της ροής εισαγωγής του αερίου. Η επισφράγιση του θαλάμου έγινε από πάνω με ένα κομμάτι plexi glass και στερεώνεται με τέσσερις βίδες. Για να υπάρχει στεγανότητα στο χείλος του θαλάμου είναι τοποθετημένο ένα λάστιχο O-ring.



Σχήμα 29 : α) συνδέσεις με όργανα μέτρησης πίεσης και με αντλίες β) σύστημα αντλιών (δεξιά από τις αντλίες φαίνονται τα όργανα πίεσης, με τα οποία είναι συνδεδεμένος ο θάλαμος)

3.3.2. Συσκευή στήριξης, θέρμανσης και μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης των μονοστρωματικών υμενίων.

Για τα μονοστρωματικά υμένια που αναπτύχθηκαν, κατασκευάστηκε μια ειδική διάταξη ικανή να στηρίζει και να θερμάνει το υμένιο (Σχήμα 30) και ταυτόχρονα να επιτρέπει τη μέτρηση της ηλεκτρικής του αντίστασης. Η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης αποτελεί την ένδειξη ανίχνευσης αερίου.



Σχήμα 30: Συσκευή στήριξης, θέρμανσης και μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης των μονοστρωματικών υμενίων

Η στήριξη, η θέρμανση και η λήψη σήματος από τα μονοστρωματικά υμένια ήταν από τα σημαντικότερα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν κατά την ανάπτυξη της διάταξης μελέτης δειγμάτων ως αισθητήρες αερίων. Η αντίστοιχη διάταξη που κατασκευάστηκε έπρεπε να έχει τις κατάλληλες διαστάσεις προκειμένου να χωράει εντός της, την συσκευή θέρμανσης των υμενίων και την στήριξη της χωρίς την καταστροφή τους. Παράλληλα επέτρεπε την καταγραφή της θερμοκρασίας που αναπτύσσουν, να λαμβάνει το σήμα ανίχνευσης αλλά και να μετράει την ηλεκτρική τους αντίσταση.

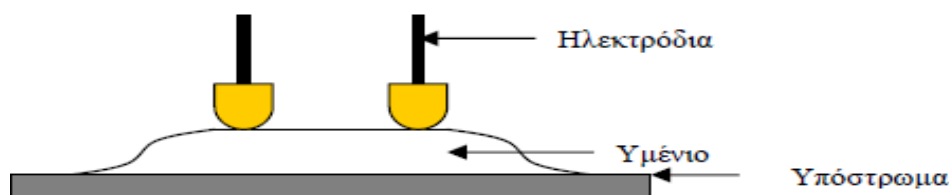
Το κύριο τμήμα της κατασκευής για τη θέρμανση του υμενίου (θερμαντικό στοιχείο) είναι κατασκευασμένο με τον ίδιο τρόπο όπως η κατασκευή που θερμαίνει τα υμένια εντός του θαλάμου εναπόθεσης. Πρόκειται για μια μεταλλική κοιλότητα, μέσα στην οποία υπάρχει συσπειρωμένο ένα σύρμα. Όταν παρέχεται σε αυτό ρεύμα (μέχρι 2A), αυτό θερμαίνεται μεταδίδοντας θερμότητα σε όλο το μεταλλικό τμήμα, άρα και στο υμένιο που είναι τοποθετημένο πάνω σε αυτό. Η απαγωγή της θερμότητας διευκολύνεται από το κεραμικό υλικό, με το οποίο πληρώνεται η κοιλότητα (αφού έχει τοποθετηθεί το σύρμα). Η αρχική μορφή αυτού του κεραμικού είναι υγρή αλλά στεγνώνοντας στερεοποιείται. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται μετράται με θερμοστοιχείο που εισάγεται σε τυφλή οπή, διαμέτρου 1,7 mm. Οι έξι οπές, διαμέτρου 3,2 mm, χρησίμευσαν για τη συναρμολόγηση όλης της κατασκευής. Σε τρεις από αυτές (κάθε δεύτερη οπή) διέρχονται ράβδοι, από inox, με σπείρωμα M3 και μήκος 110 μm. Τα σπειρώματα αυτά είναι μικρότερης διαμέτρου από τις οπές, έτσι ώστε να γλιστράνε πάνω τους. Η στήριξη του θερμαντικού στοιχείου σε συγκεκριμένο ύψος των ράβδων γίνεται με τη βοήθεια παξιμαδιών που βιδώνονται στα σπειρώματα πάνω και κάτω από κάθε οπή. Στο κάτω μέρος του θερμαντικού, σε απόσταση όσο το πάχος ενός παξιμαδιού, στερεώνεται ένας λεπτός κυλινδρικός δίσκος, ώστε να ανακλάται η θερμότητα που ακτινοβολείται και να ελαχιστοποιούνται οι απώλειες.

Μερικά χιλιοστά κάτω από τον κυλινδρικό δίσκο, στερεώνεται η κάτω πλάκα της διάταξης στήριξης, η οποία αποτελεί και τη βάση στήριξης της κατασκευής. Για την ακρίβεια οι δύο ράβδοι προεξέχουν σε τέτοιο βαθμό από την κάτω πλάκα, ώστε όλη η κατασκευή να έρχεται σε επαφή με το θάλαμο κενού μόνο μέσω των άκρων των ράβδων και να μεταδίδουν όσο γίνεται λιγότερη θερμότητα σε αυτόν. Η πάνω ράβδος της κατασκευής στερεώνεται όσο το δυνατόν πιο ψηλά στις ράβδους-σπειρώματα και ο ρόλος της είναι να συγκρατεί εκείνο το τμήμα, το οποίο στηρίζει το υμένιο μέσω δύο ηλεκτροδίων που μετρούν την ηλεκτρική του αντίσταση. Η πάνω πλάκα έχει μια διάτρητη οπή στο κέντρο της, από την οποία διέρχεται μια ράβδος από inox, διαμέτρου 4 mm και μήκους 70 mm. Αυτή στηρίζεται από την πάνω πλάκα με δύο βίδες allen (allen-lead screw, σπείρωμα M3). Στην άκρη της ράβδου υπάρχει σπείρωμα M4, μήκους 6 mm, το οποίο βιδώνεται σε έναν κύλινδρο(σε τυφλό σπείρωμα M4). Από τον κύλινδρο αυτό διέρχονται τα ηλεκτρόδια, τα οποία είναι κατασκευασμένα από ράβδους χρωμονικελίνης, διαμέτρου 1,5 mm και έχουν κορυφές (tips) από χαλκό, ημισφαιρικού σχήματος και διαμέτρου 4-5 mm. Οι κορυφές των ηλεκτροδίων είναι επιχρυσωμένες για καλύτερη αγωγή του ρεύματος μιας και οι αντιστάσεις που μετρώνται είναι πολύ μεγάλες. Τα ηλεκτρόδια διέρχονται από τις τέσσερις διάτρητες οπές που διαθέτει ο κύλινδρος, ενώ ανάμεσα στο μεταλλικό τοίχωμα των οπών και τις ράβδους των ηλεκτροδίων παρεμβάλλεται τεφλόν για ηλεκτρική μόνωση. Τα ηλεκτρόδια στερεώνονται στον κύλινδρο με

βίδες allen (σπείρωμα M3). Στις πάνω άκρες τους συνδέονται με κεραμικές κλέμες τα καλώδια που καταλήγουν στο ηλεκτρόμετρο.

Το υμένιο τοποθετείται στο πάνω μέρος του θερμαντικού στοιχείου. Η πίεση που ασκούν τα ηλεκτρόδια στο υμένιο για να μετρηθεί η ηλεκτρική αντίσταση του ημιαγώγιμου υμενίου πρέπει να είναι τόση ώστε τα ηλεκτρόδια να έχουν καλή επαφή με το δείγμα, αλλά όχι τόση ώστε να το ραγίσουν ή να το σπάσουν, μιας και το υμένιο είναι της τάξης των νανομέτρων και το δείγμα θα μπορούσε εύκολα να σπάσει. Γι' αυτό το λόγο τοποθετούνται ελατήρια κατά μήκος των ράβδων των ηλεκτροδίων και κατά μήκος της ράβδου από inox, που στηρίζει τον κύλινδρο με τα ηλεκτρόδια.

Τα μονοστρωματικά υμένια που μετρώνται σε αυτή τη διάταξη πρέπει να έχουν διάμετρο 15 mm καθώς οι κορυφές των ηλεκτροδίων που απέχουν 12 mm, έρχονται σε επαφή με το πιο παχύ υμένιο και έτσι μετράνε σωστά την αντίστασή του. Λόγω του τρόπου εναπόθεσης, το πάχος των υμενίων δεν είναι σταθερό σε όλη τη διάμετρο τους (Σχήμα 31), αλλά ακολουθεί μια κατανομή, όπως αυτή του Σχήματος 31, δηλαδή είναι πιο λεπτό στα άκρα.



Σχήμα 31: Σχηματική αναπαράσταση τομής υμενίου, όπου φαίνεται η ανομοιομορφία του πάχους του.

Όπως προαναφέρθηκε, η μέτρηση της θερμοκρασίας γίνεται με θερμοστοιχείο που βρίσκεται μέσα στην συσκευή θέρμανσης του υμενίου. Για την ακριβέστερη μέτρηση της θερμοκρασίας, στην επιφάνεια του υμενίου και δίπλα στο υμένιο τοποθετήθηκε μόνιμα ένα γυαλί στο οποίο είναι κολλημένο ένα θερμοστοιχείο.

3.3.3. Το σύστημα διαχείρισης των αερίων.

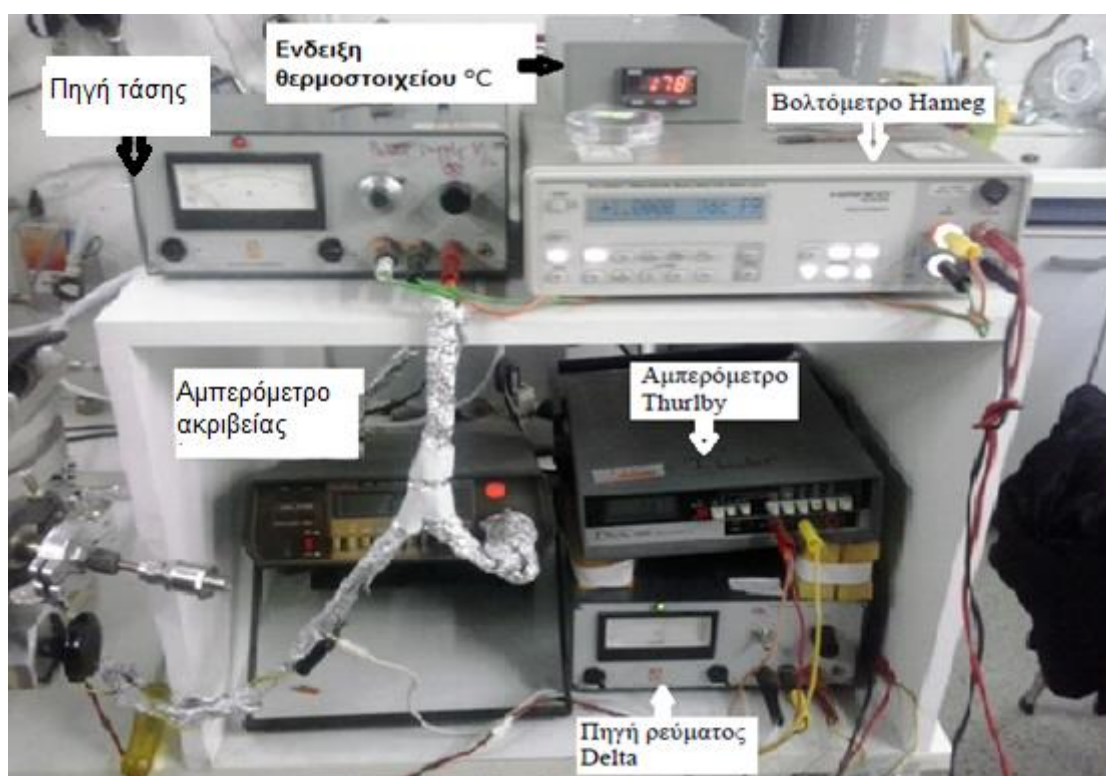
Η φιάλη που περιέχει την ακετόνη βρίσκεται συνδεδεμένη με τον θάλαμο pre-mixing. Εκεί πραγματοποιείται η ανάμειξη της ακετόνης με το άζωτο και έπειτα το μείγμα διοχετεύεται στον

κυρίως θάλαμο όπου και πραγματοποιείται η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος ανάλογα με την ποσότητα της διαλυμένης σε άζωτο ακετόνης.

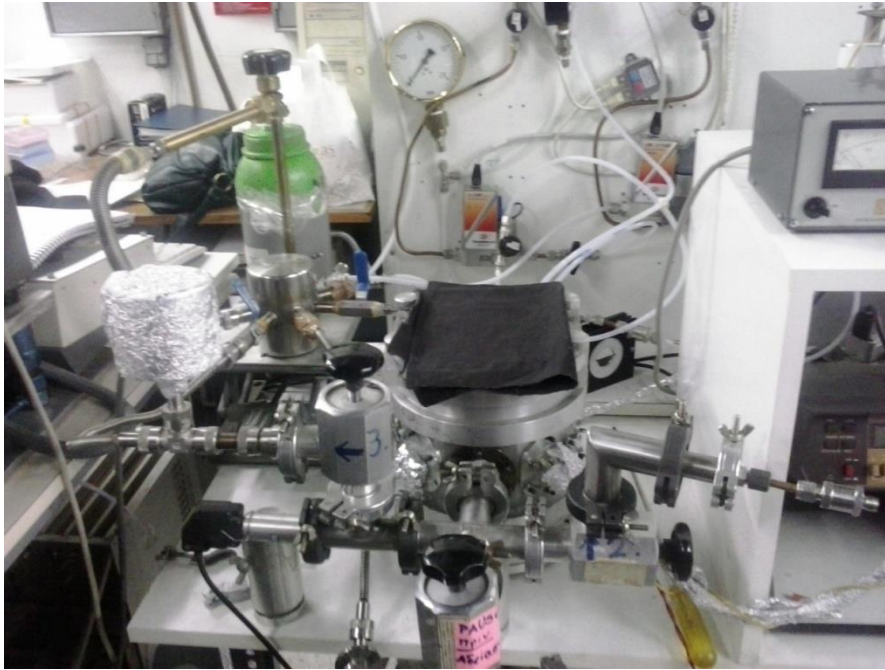
3.3.4. Το σύνολο των ηλεκτρονικών οργάνων.

Το σύνολο των ηλεκτρονικών οργάνων περιλαμβάνει (Σχήμα 32):

- Πηγή σταθερού ρεύματος Delta (15 V/2 A) για την παροχή ρεύματος στο θερμαντικό μέσο του αισθητήρα (συσκευή θέρμανσης μονοστρωματικών υμενίων).
- Αμπερόμετρο Thurlby για την ακριβή μέτρηση του ρεύματος θέρμανσης του υμενίου.
- Αμπερόμετρο ακριβείας για την μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει το υμένιο.
- Πηγή τάσης που εφαρμόζεται στα άκρα του υμενίου.
- Βολτόμετρο Hameg που μετράει την τάση που εφαρμόζεται στα άκρα του υμενίου. Δεδομένου ότι είναι γνωστή η τάση και αφού μετρήσουμε το ρεύμα που διαρρέει το υμένιο βρίσκουμε την ηλεκτρική αντίσταση του υμενίου.
- Μετρητής θερμοκρασίας λειτουργίας υμενίου.



Σχήμα 32: Το σύνολο των ηλεκτρικών οργάνων



Σχήμα 33: Διάταξη μελέτης μικροαισθητήρων

Στο Σχήμα 33 φαίνεται η ολοκληρωμένη διάταξη μελέτης των αισθητήρων. Παρουσιάζεται δηλαδή η σύνδεση του θαλάμου κενού στον οποίο και πραγματοποιείται η μελέτη των αισθητήρων σε ελεγχόμενο περιβάλλον, με τις αντλίες και το σύστημα ροής, το οποίο έχει τη δυνατότητα να συνδεθεί με την παροχή και άλλων αερίων (π.χ. υδρογόνο, μεθάνιο) καθώς και με το βασικό κύκλωμα των ηλεκτρονικών οργάνων.

Για μεγαλύτερη ακρίβεια της ηλεκτρικής αντίστασης του υμενίου, εισήχθη μια πηγή σταθερής τάσης και ένα αμπερόμετρο. Το αμπερόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετράει ρεύματα, από την κλίμακα των πίκτο αμπέρ (pA) μέχρι και την κλίμακα των μίλι-αμπέρ (mA). Η ηλεκτρική αντίσταση υπολογίζεται από το νόμο του Ohm:

$$R_{\text{λεπτού υμενίου}} = \frac{V}{I} \quad [12]$$

3.4. Πειραματική διαδικασία ανίχνευσης ακετόνης.

- Το δείγμα τοποθετείται εντός του θαλάμου δοκιμών με την κατάλληλη βάση στήριξης και γίνεται εκκίνηση της λειτουργίας των ηλεκτρονικών οργάνων.
- Ο θάλαμος δοκιμών εκκενώνεται μέχρι τα 10^{-2} mbar και πληρώνεται με συνθετικό ξηρό αέρα μέχρι η πίεση να φτάσει αυτήν της ατμοσφαιρικής. Η πίεση εντός του θαλάμου μετράται από το όργανο πίεσης Baratron.

- Παρέχεται ρεύμα στο θερμαντικό στοιχείο του δείγματος. Η αύξηση της έντασης του ρεύματος, μέχρι την επιθυμητή τιμή, γίνεται με αργό ρυθμό έτσι ώστε να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία λειτουργίας όπως και η ηλεκτρική αντίσταση του υλικού αίσθησης. Το δείγμα αρχικά θερμαίνεται μέσω θερμαντικού στοιχείου σε περιβάλλον αέρα, έτσι ώστε η ανίχνευση του αερίου να γίνει σε συνθήκες λειτουργίας που προσεγγίζουν τις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του αισθητήρα.
- Σημειώνεται η τιμή της έντασης του ρεύματος που παρέχεται και παρακολουθείται η αντίστοιχη τάση στο θερμαντικό στοιχείο. Η συσκευή ένδειξης παρουσιάζει τη θερμοκρασία κατευθείαν σε βαθμούς κελσίου.
- Καταγράφουμε το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει τον αισθητήρα (ηλεκτρική αντίσταση υμενίου) ως συνάρτηση του χρόνου με το λογισμικό ricolog. Στη συνέχεια, μπορούμε να υπολογίσουμε την αντίσταση γιατί εφαρμόζουμε μια γνωστή τάση. Εφόσον η καμπύλη που καταγράφεται έχει σταθερή τιμή, το σύστημα του αισθητήρα βρίσκεται σε ισορροπία με το περιβάλλον του και η τιμή αυτή αποτελεί τη βάση αναφοράς για τη καταγραφή του σήματος ανίχνευσης του αερίου.
- Αφαιρούμε ορισμένη ποσότητα αέρα από τον θάλαμο και εν συνεχεία εισάγουμε την αντίστοιχη ποσότητα ακετόνης μέχρι η συνολική πίεση εντός του θαλάμου να είναι περίπου 1000 bar (1 atm) ή η ατμοσφαιρική. Οι μερικές πιέσεις του αέρα και της ακετόνης καθορίζουν την περιεκτικότητα της ακετόνης στην ατμόσφαιρα του αισθητήρα.
- Η αντίσταση του υλικού αίσθησης θα αρχίσει να μεταβάλλεται εφόσον το δείγμα είναι ικανό να ανιχνεύσει το αέριο που έχει εισαχθεί στο θάλαμο, πλησιάζοντας μετά από κάποιο χρονικό διάστημα μια τιμή στην οποία και σταθεροποιείται. Αυτό σημαίνει ότι ο αισθητήρας βρίσκεται και πάλι σε ισορροπία με το περιβάλλον του, αφού έχει δώσει τη μέγιστη απόκριση για τις εκάστοτε παραμέτρους λειτουργίας του πειράματος.
- Γίνεται έκπλυση του θαλάμου δοκιμών με ροή ξηρού αέρα, με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση της ακετόνης, διατηρώντας τη συνολική πίεση του θαλάμου σταθερή (περίπου 1 bar).
- Παρατηρείται επαναφορά της αντίστασης του υμενίου (υλικό αίσθησης) στην αρχική τιμή της. Όταν η καμπύλη του ρεύματος που καταγράφεται ηλεκτρονικά είναι για ακόμα μια φορά σταθερή με το χρόνο, έχει επιτευχθεί η ισορροπία. Αυτή ορίζει και τη λήξη του κύκλου ανίχνευσης.

Ο παραπάνω κύκλος ανίχνευσης επαναλαμβάνεται για τις ίδιες παραμέτρους λειτουργίας του πειράματος. Έτσι ελέγχεται η επαναληψιμότητα των μετρήσεων και η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Επίσης η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για διαφορετικές περιεκτικότητες αερίου μεταβάλλοντας απλά την ποσότητα (μετρημένη σε πίεση) του αερίου προς ανίχνευση, που εισάγεται στο θάλαμο.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα πριν τη δοκιμή τους για την ανίχνευση ακετόνης θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 200°C για πολλές ώρες, προκειμένου να σταθεροποιηθεί το υλικό.

Το πείραμα πραγματοποιείται σε στατική πίεση, δηλαδή δεν υπάρχει ροή αερίων. Με αυτόν τον τρόπο η συγκέντρωση του αερίου υπολογίζεται από τις μερικές πιέσεις και είναι δυνατό να

μεταβάλλεται από την ποσότητα (μερική πίεση) της ακετόνης που εισάγεται στον θάλαμο. Αυτό είναι περιοριστικό καθώς η ποσότητα αυτή μετράται με τη baratron, η οποία έχει ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου στην κλίμακα των mbar. Για αυτόν τον λόγο οι μετρούμενες συγκεντρώσεις δεν είναι μικρότερες από την κλίμακα των ppm.

$$C = \frac{P_{acetone}}{P_{ολ}} [13]$$

Οι μερικές πιέσεις αέρα και ακετόνης υπολογίζονται πριν την έναρξη του πειράματος. Επιλέγεται η συγκέντρωση, στην οποία είναι επιθυμητό να μελετηθεί το εκάστοτε δείγμα και υπολογίζονται οι κατάλληλες μερικές πιέσεις αέρα-ακετόνης εντός του θαλάμου ως εξής: Η συγκέντρωση της ακετόνης διαιρείται με αυτή του αζώτου και πολλαπλασιαζόμενη με το 100 δίνει τη συγκέντρωση της εντός του θαλάμου του pre-mixing. Έπειτα εισάγουμε στον κυρίως θάλαμο την επιθυμητή ποσότητα μείγματος και ταυτόχρονα μετράμε την πίεση που έχει την δεδομένη στιγμή ο θάλαμος. Προκειμένου να υπολογιστεί η πίεση της Acetone (mbar), πολλαπλασιάζουμε την εισαχθείσα ποσότητα μείγματος με αυτήν της συγκέντρωσης της ακετόνης. Η συγκέντρωση της εντός του θαλάμου υπολογίζεται από την πίεση της ακετόνης πολλαπλασιαζόμενη με 10^6 και διαιρούμενη με την πίεση που επικρατεί εντός του θαλάμου.

Οι τιμές του ρεύματος λαμβάνονται μέσω συσκευής μετατροπής αναλογικού σήματος σε ψηφιακό και εισάγονται στο υπολογιστή μέσω του PicoLog, που επιτρέπει τη λήψη σήματος για καλύτερη ανάλυση μέσω ενισχυτή. Ο ενισχυτής αυτός παρεμβάλλεται ανάμεσα στην έξοδο του ηλεκτρόμετρου και την είσοδο του υπολογιστή. Οι χρήσιμες πληροφορίες του σήματος δεν αλλοιώνονται με αυτόν τον τρόπο, εφόσον ενδιαφέρει η σχετική και όχι η απόλυτη μεταβολή της αντίστασης του αισθητήρα.

Σημαντικές παράμετροι κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αποτελούν πρώτον οι μερικές πιέσεις αέρα και ακετόνης εντός του θαλάμου δοκιμών, δεύτερον η ένταση του ρεύματος που παρέχεται στο θερμαντικό στοιχείο και φυσικά η μετρούμενη αντίσταση του υλικού ανίχνευσης, η οποία και αποτελεί το σήμα απόκρισης του αισθητήρα. Οι παράμετροι λειτουργίας καθορίζονται από την/ον χειρίστρια/ή της διάταξης, τα μεγέθη εκείνα δηλαδή που ρυθμίζονται σε διάφορες τιμές διατηρώντας όλα τα υπόλοιπα σταθερά. Αυτά είναι η συγκέντρωση του προς ανίχνευση αερίου, της ακετόνης, όπως αυτή καθορίζεται από τις μερικές πιέσεις αέρα - ακετόνης και η θερμοκρασία λειτουργίας του αισθητήρα, η οποία εξαρτάται από την ένταση του παρεχόμενου ρεύματος (μεγαλύτερη ένταση, μεγαλύτερη θερμοκρασία), με τον τρόπο που αναφέρθηκε.

3.5. Η μέθοδος XRD (X Ray Diffraction)

Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) είναι μια σημαντική, μη καταστρεπτική πειραματική τεχνική, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση της κρυσταλλικής δομής των στερεών υλικών [59].

Η εν λόγω τεχνική προσφέρει την δυνατότητα να γίνει χαρακτηρισμός κρυσταλλικών υλικών όπως, μετάλλων, ορυκτών, κεραμικών, ανόργανων ή οργανικών ενώσεων κ.α. Είναι δυνατή η επακριβής μέτρηση των αποστάσεων των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς και ο προσδιορισμός της πλεγματικής δομής σύνθετων κρυστάλλων αυξημένης δομικής πολυπλοκότητας {60}.

Οι κορυφές ενός φάσματος XRD είναι χαρακτηριστικής έντασης και έχουν διαφορετικό πλάτος ανάλογα με την φάση στην οποία βρίσκεται το εκάστοτε υλικό. Οι γωνίες στις οποίες εμφανίζονται οι εντάσεις των κορυφών σχετίζονται με την διεύθυνση των κρυσταλλικών επιπέδων στον κρύσταλλο και μπορούν να ποσοτικοποιηθούν ώστε να δώσουν ακριβείς πληροφορίες για το υλικό. Το πλάτος των κορυφών στο φάσμα είναι ένδειξη για την τελειότητα ενός κρυστάλλου {61}.

3.5.1. Περίθλαση ακτίνων Χ. Νόμος σκέδασης ή συνθήκη Bragg

Η περίθλαση περιγράφεται ως το φαινόμενο της ανάκλασης κυμάτων προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις όταν αυτά προσπίπτουν σε ένα φράγμα ή οπή, με διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος. Το φαινόμενο της περίθλασης της ακτινοβολίας παρατηρείται κατά την πρόσπτωση μιας ακτινοβολίας, μήκους κύματος λ σε φράγμα αποτελούμενο από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d με $d < \lambda$. Όσο μικρότερο είναι το λ τόσο μικρότερο d απαιτείται. Στην περίπτωση των ακτίνων Χ, των οποίων το μήκος κύματος κυμαίνεται στην περιοχή 0,1 - 1 Å ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), δεν υπάρχει δυνατότητα κατασκευής μηχανισμού φράγματος. Οι φυσικοί κρύσταλλοι μπορούν να δράσουν ως τρισδιάστατα φράγματα περίθλασης αφού τα άτομά τους αποτελούν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα που απέχουν μεταξύ τους ίσα διαστήματα της τάξης του 1 Å.

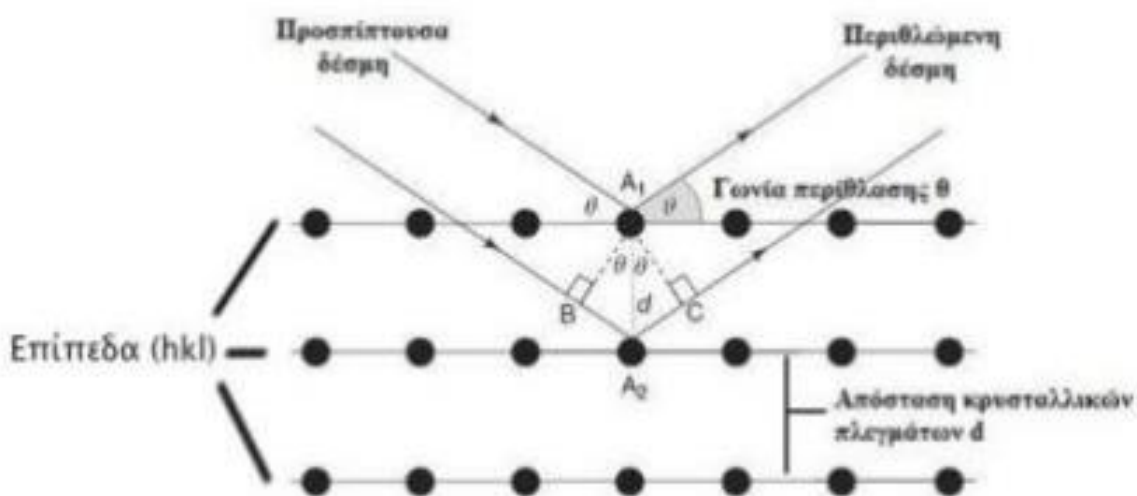
Οι κρυσταλλικές ενώσεις βρίσκονται διατεταγμένες στο χώρο υπό τη μορφή κρυσταλλικών πλεγμάτων. Τα κρυσταλλικά πλέγματα δημιουργούν σειρές επιπέδων (hkl) που ανά δύο απέχουν μεταξύ τους συγκεκριμένη απόσταση η οποία και συμβολίζεται με d {59}. Χρησιμοποιώντας μια ακτινοβολία με γνωστό λ , υπάρχει δυνατότητα υπολογισμού του d του κρυστάλλου, με βάση το φάσμα περίθλασής του. Ο προσδιορισμός του d οδηγεί ουσιαστικά στην ταυτοποίηση της ένωσης της δομής του κρυστάλλου. Όταν μια παράλληλη και μονοχρωματική δέσμη ακτίνων Χ προσπίπτει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με ορισμένη γωνία πρόσπτωσης ($90^\circ - \theta$), τότε αυτή διεισδύει σε ορισμένο βάθος με αποτέλεσμα να σκεδαστεί από τον κρύσταλλο με αντίστοιχη γωνία ($90^\circ + \theta$), όπως φαίνεται στο Σχήμα 34.

Σε αυτή την περίπτωση, η ακτινοβολία θεωρείται ότι περιθλάται με παρόμοιο τρόπο με αυτόν που διέρχεται από το περιθλαστικό φράγμα. Κατά την προβολή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε ένα διάφραγμα παρατηρούνται κροσσοί συμβολής που οφείλονται στην ενισχυτική συμβολή των δεσμών που έχουν περιθλαστεί από κάθε κρυσταλλικό επίπεδο, το οποίο και δρα ως σχισμή. Το διαμόρφωμα περίθλασης ακτίνων Χ αποτελείται από εναλλασσόμενες περιοχές μηδενικής και μέγιστης έντασης. Η μελέτη της δομής απαιτεί την εφαρμογή του νόμου σκέδασης ή συνθήκη του Bragg και εκφράζει την αναγκαία συνθήκη για να υπάρχει ενισχυτική συμβολή με μέγιστη ένταση.

Η συνθήκη του Bragg ονομάστηκε έτσι προς τιμήν των W. και L. Bragg και συνδέει το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας, τη γωνία περίθλασης θ και την πλεγματική απόσταση d από τη σχέση:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta \quad [14]$$

Όπου n , ο ακέραιος αριθμός 0,1,2,3... ο οποίος εκφράζει τα παράλληλα κρυσταλλικά επίπεδα, που οποία παράγουν ενισχυτική συμβολή λ είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που προσπίπτει στην επιφάνεια, d η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών πλεγμάτων και θ η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας [44].



Σχήμα 34: Σχηματική αναπαράσταση της ανάκλασης Bragg

3.5.2. Πειραματική διάταξη XRD

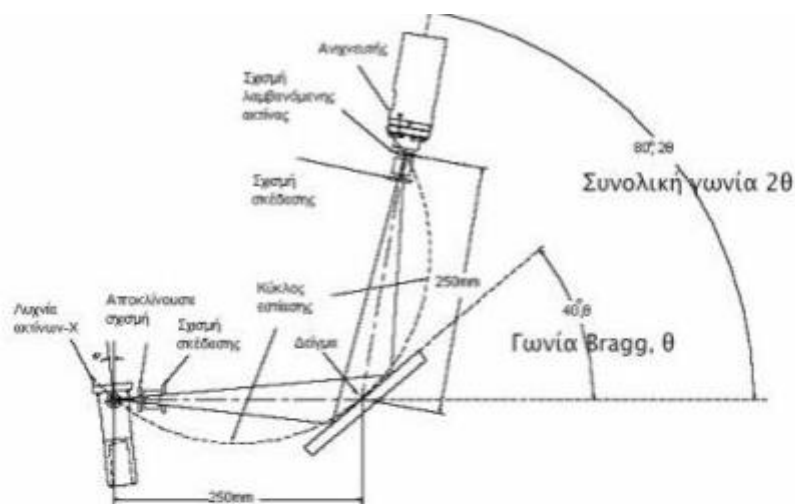
Η πειραματική διάταξη XRD αποτελείται από (Σχήμα 35β):

1. Την πηγή παραγωγής ακτίνων X.
2. Δύο φράγματα των ακτίνων X με μεταβαλλόμενη γεωμετρία.
3. Το σύστημα εναπόθεσης του δείγματος.
4. Το γωνιόμετρο.
5. Τον ανιχνευτή ακτίνων X και το σύστημα συλλογής δεδομένων.

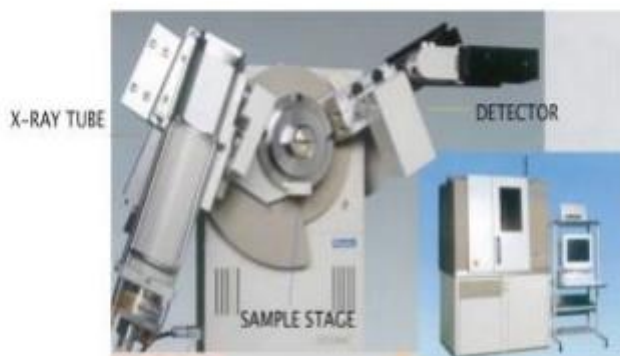
Οι ακτίνες X που παράγονται από την πηγή, προσπίπτουν σε μια κρυσταλλική επιφάνεια (αναλυτή). Από τις ακτίνες αυτές, εκείνη που επαληθεύει την εξίσωση του Bragg περιθλάται και απομακρύνεται από τον αναλυτή. Η μονοχρωματική ακτινοβολία που προκύπτει με αυτόν τον τρόπο προσπίπτει πάνω στο δείγμα, το οποίο είναι μια κρυσταλλική ένωση. Ανάλογα με την

σύστασή του, υπάρχουν γωνίες πρόσπτωσης στις οποίες οι ακτίνες θα υποστούν εκ νέου περίθλαση και θα καταλήξουν στον ανιχνευτή έντασης της ακτινοβολίας {59}.

Η απόσταση από το σημείο εστίασης των ακτίνων X μέχρι το δείγμα είναι η ίδια με αυτήν από το δείγμα μέχρι τον ανιχνευτή, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 36α. Το γωνιόμετρο είναι κατασκευασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε η λυχνία των ακτίνων X να είναι στάσιμη, προκειμένου η περιστροφή του δείγματος κατά γωνία θ να συνδυάζεται με περιστροφή του ανιχνευτή κατά γωνία 2θ . Με αυτόν τον τρόπο, η ανακλώμενη (περιθλώμενη) δέσμη θα παραμένει εστιασμένη σε σταθερή ακτίνα κύκλου πάνω στην σχισμή εισόδου του ανιχνευτή.



(α)



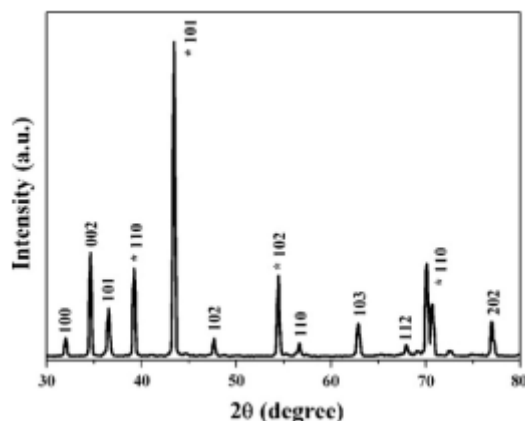
(β)

Σχήμα 35: α) Σχηματική αναπαράσταση ανάκλασης Bragg $2\theta:\theta$ β) Όργανο φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων X

Ένα φάσμα XRD παρουσιάζει ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με τη γωνία 2θ και από την εξίσωση Bragg υπολογίζονται οι χαρακτηριστικές διαπλεγματικές αποστάσεις d για τα διάφορα επίπεδα (hkl). Ένα τυπικό φάσμα περίθλασης αποτελείται από ένα γράφημα των ανακλώμενων εντάσεων σε συνάρτηση της γωνίας 2θ , του ανιχνευτή όπως φαίνεται στο Σχήμα 35.

Οι κορυφές που αντιστοιχούν σε κάποια συγκεκριμένη γωνία συγκρίνονται με κρυσταλλικά δεδομένα του ICDD (International Center Diffraction Data) που υπάρχουν για κάθε υλικό και χαρακτηρίζονται με δείκτες h, k, και l. Έτσι ταυτοποιείται το υλικό και οι διάφορες φάσεις κρυστάλλωσής του. Οι κορυφές ενός τυπικού φάσματος XRD φαίνονται στο Σχήμα 36.

Τα δεδομένα που καταγράφονται με την χρήση της μεθόδου XRD είναι οι σταθερές του πλέγματος, η γεωμετρία του κρυστάλλου, η ταυτοποίηση αγνώστων υλικών, ο προσδιορισμός του μεγέθους των κρυσταλλιτών, ο προσανατολισμός των μονοκρυσταλλιτών και η προτιμητέα διεύθυνση των πολυκρυσταλλιτών [59].



Σχήμα 36: Τυπικό φάσμα περίθλασης XRD

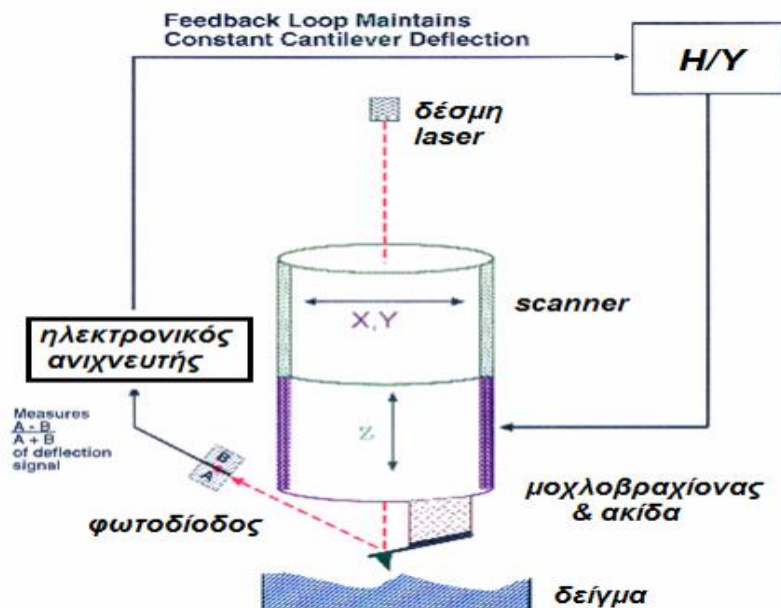
3.6. Μικροσκόπιο Ατομικής Δύναμης-AFM

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscope) αποτελεί ένα πολύ υψηλής ανάλυσης, κάθετου τύπου, μικροσκόπιο σάρωσης. Ο προάγγελος του AFM ήταν το STM (Scanning Tunneling Microscope). Το STM μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τη μελέτη επιφανειών που είναι ηλεκτρικά αγωγίμες σε κάποιο βαθμό. Βασιζόμενοι στο STM, ο Quate και ο Geber δημιούργησαν το 1986 το πρώτο AFM για να μπορούν να μετρήσουν όλων των ειδών τις επιφάνειες με βάση τη δύναμη αλληλεπίδρασης, είτε αυτές είναι ηλεκτρικά αγωγίμες, είτε όχι. Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο AFM κυκλοφόρησε το 1989. Το AFM είναι από τα κυριότερα μηχανήματα που χρησιμοποιούνται ευρέως για την απεικόνιση, τη μέτρηση και το χειρισμό, ύλης σε κλίμακα.

3.6.1. Βασικές αρχές λειτουργίας του AFM

Η μέθοδος AFM χρησιμοποιείται για την μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας και των επιφανειακών διαταραχών. Η τραχύτητα (roughness, R) είναι μια ιδιότητα η οποία αποτελεί βασικό κριτήριο της μηχανικής ποιότητας των επιφανειών. Η αρχή λειτουργίας του AFM είναι η μέτρηση των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ μιας ακίδας και της επιφάνειας του δείγματος όπως φαίνεται στο Σχήμα 37. Η δύναμη που εφαρμόζεται από την επιφάνεια στην ακίδα έχει ως αποτέλεσμα την κάμψη του μοχλοβραχίονα. Μετρώντας τη μετατόπιση του μοχλοβραχίονα, είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η δύναμη αλληλεπίδρασης ακίδας-επιφάνειας. Οι δυνάμεις που μετρώνται με το AFM μπορούν να εξηγηθούν ποιοτικά με την θεώρηση των δυνάμεων Van Der Waals. Οι αλλαγές στην απόκλιση του μοχλοβραχίονα καταγράφονται με ένα ανιχνευτή φωτοδιόδου και με τη βοήθεια μιας δέσμης laser. Το κύκλωμα ανάδρασης διατηρεί σταθερή την απόκλιση, μετατοπίζοντας κάθετα το scanner, σε κάθε (z,y) σημείο. Με σταθερή απόκλιση x, η δύναμη F μεταξύ ακίδας- δείγματος διατηρείται σταθερή με βάση την σχέση του Hooke:

$$F=-kx \text{ [15]}$$

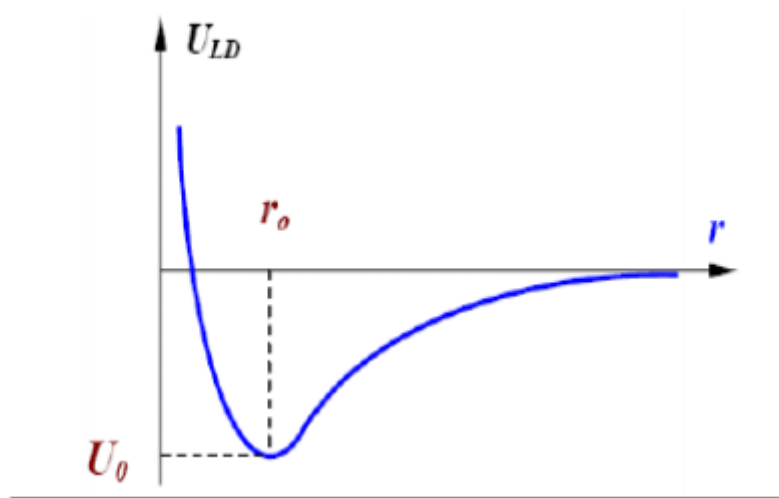


Σχήμα 37: Σχηματική αναπαράσταση ενός ανιχνευτή AFM

Το δυναμικό Van Der Waals μεταξύ δύο ατόμων του τοποθετούνται σε μία απόσταση r μεταξύ τους μπορεί να προσεγγιστεί από μία συνάρτηση: τον τύπο Lennard – Jones

$$U_{LD}(r) = U_o \left\{ -2 \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} \right\} [16]$$

Ο πρώτος όρος του αθροίσματος περιγράφει την έλξη μακράς απόστασης που προκαλείται από μία αλληλεπίδραση διπόλου – διπόλου και ο δεύτερος όρος λαμβάνει υπόψη την άπωση που εμφανίζεται στις πολύ μικρές αποστάσεις, λόγω της αρχής αποκλεισμού του Pauli. Η παράμετρος r_o είναι η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ατόμων, εκεί που η τιμή της ενέργειας είναι ελάχιστη (Σχήμα 38).

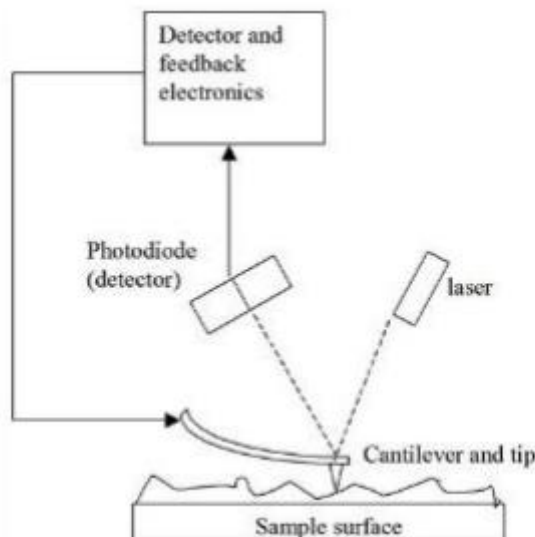


Σχήμα 38: Ποιοτική μορφή του δυναμικού Lennard – Jones

Το δυναμικό Lennard – Jones επιτρέπει να κάνουμε μία εκτίμηση της δύναμης αλληλεπίδρασης της ακίδας με το δείγμα. Η ενέργεια του συστήματος ακίδας – επιφάνειας μπορεί να προκύψει με πρόσθεση των στοιχειωδών αλληλεπιδράσεων για όλα τα άτομα της ακίδας και της επιφάνειας. Η αλληλεπίδραση της ακίδας με την επιφάνεια είναι αρκετά πολύπλοκη, ωστόσο τα βασικά της χαρακτηριστικά είναι αυτά που περιγράψαμε:

Η ακίδα έλκεται από το δείγμα σε σχετικά «μεγάλες» αποστάσεις (της τάξης των λίγων nm) και απωθείται σε μικρότερες αποστάσεις. Η λήψη της επιφανειακής τοπογραφίας με μία εικόνα AFM μπορεί να πραγματοποιηθεί με καταγραφή των μικρών μετατοπίσεων του ελαστικού μοχλοβραχίονα. Για τον λόγο αυτό, στο AFM χρησιμοποιούνται ευρέως οπτικές μέθοδοι ενώ η τεχνική αποκαλείται «αναπήδηση ακτίνας».

Το οπτικό σύστημα είναι ευθυγραμμισμένο με τέτοιο τρόπο ώστε η ακτίνα που εκπέμπεται από ένα laser διόδου να επικεντρώνεται στο μοχλοβραχίονα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 39. Η επάνω επιφάνεια του μοχλιβραχίονα είναι έντονα ανακλαστική και η ανακλώμενη ακτίνα χτυπά στο κέντρο ενός φωτοανιχνευτή.



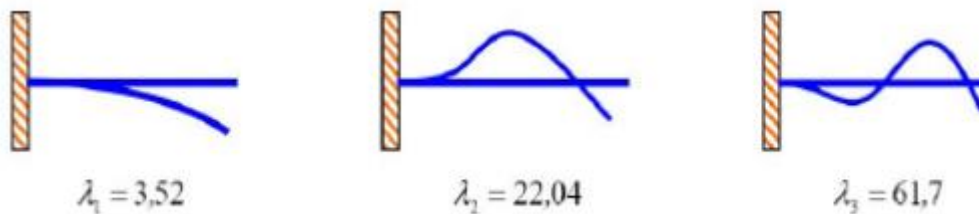
Σχήμα 39: Αναπαράσταση του οπτικού συστήματος του AFM για την ανίχνευση της κάμψης του μοχλοβραχίονα.

3.6.1.1. Οι ανιχνευτές του AFM

Η ανάλυση της επιφάνειας από το AFM πραγματοποιείται με τη χρήση ειδικών ανιχνευτών, αποτελούμενων, όπως προαναφέρθηκε, από έναν ελαστικό μοχλοβραχίονα με μία οξεία ακίδα προσαρμοσμένη στην άκρη του. Τέτοιοι ανιχνευτές κατασκευάζονται με φωτολιθογραφία και εγχάραξη στρωμάτων πυριτίου SiO_2 ή Si_3N_4 που εναποτίθενται σε δίσκιο πυριτίου. Στα AFM χρησιμοποιούνται δύο τύπων ανιχνευτές, με μοχλοβραχίονες τριγωνικού και ορθογώνιου σχήματος. Η μία άκρη του μοχλοβραχίονα είναι μόνιμα στερεωμένη στη βάση πυριτίου (βάση στήριξης) και η ακίδα τοποθετείται στην ελεύθερη άκρη του. Η συχνότητα συντονισμού του μοχλοβραχίονα είναι μία σημαντική παράμετρος λειτουργίας του AFM στους ταλαντούμενους τρόπους λειτουργίας. Οι ιδιοσυχνότητες συντονισμού των μοχλοβραχιόνων καθορίζονται από την παρακάτω σχέση:

$$\omega = \frac{\lambda_1}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}} \quad [17]$$

Όπου l είναι το μήκος του μοχλοβραχίονα, E το μέτρο του Young, J η ροπή αδράνειας της διατομής του μοχλοβραχίονα, ρ η πυκνότητα του υλικού, S η διατομή του μοχλοβραχίονα και λ_n ένας αριθμητικός συντελεστής (όπου $n=1-100$) που διαφοροποιείται ανάλογα με τον τρόπο ταλάντωσης. Στο Σχήμα 40 παρουσιάζονται οι βασικοί τρόποι ταλάντωσης του μοχλοβραχίονα για $n=1-3$.

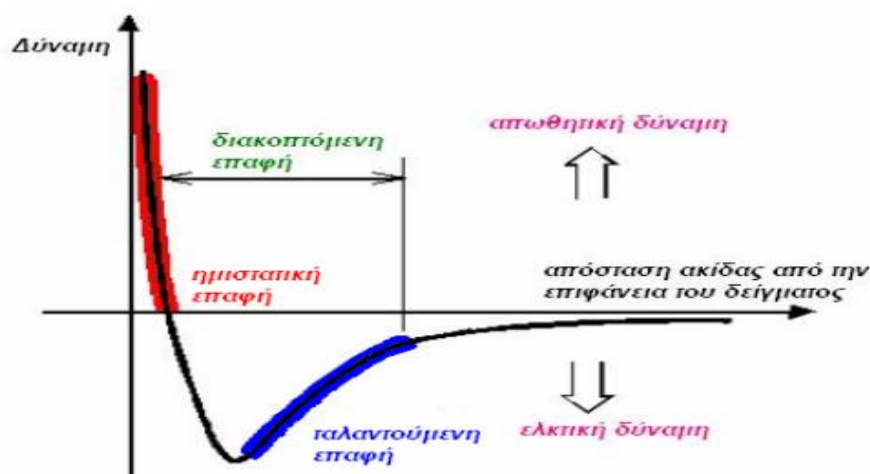


Σχήμα 40: Βασικοί τρόποι ταλάντωσης του μοχλοβραχίονα και οι αντίστοιχες τιμές του συντελεστή λ .

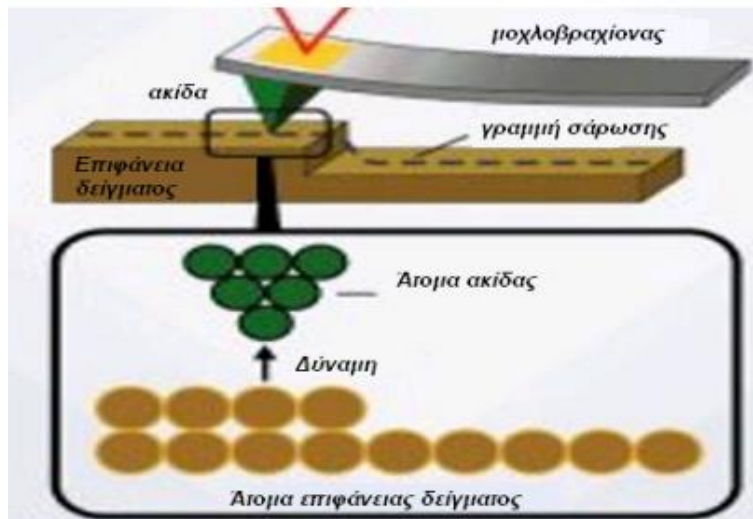
Οι ιδιοσυχνότητες των βασικότερων τρόπων ταλάντωσης κυμαίνονται συνήθως από 10 – 100 kHz. Οι ανιχνευτές με μοχλοβραχίονα σε σχήμα τριγώνου παρουσιάζουν μεγαλύτερη ακαμψία και κατ' επέκταση υψηλότερες συχνότητες συντονισμού.

3.6.2. Τρόποι λειτουργίας απεικόνισης του AFM.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στο AFM για την παραγωγή εικόνων εξαρτώνται από τη σχέση μεταξύ της δύναμης που αναπτύσσεται από την αλληλεπίδραση της ακίδας με την επιφάνεια του δείγματος και της απόστασης που μετακινείται ο μοχλοβραχίονας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 41.



Σχήμα 41: Δυνάμεις Van Der Waals συναρτήσεως της απόστασης της ακίδας από την επιφάνεια του δείγματος [62].



Σχήμα 42: Αλληλεπίδραση ακίδας – επιφάνειας δείγματος

Στη δεξιά πλευρά της καμπύλης τα άτομα των δύο επιφανειών (ακίδας-επιφάνειας δείγματος) έχουν μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Καθώς αυτά προοδευτικά έρχονται σε επαφή, αρχίζουν ελαφρώς να έλκονται. Αυτή η έλξη αυξάνεται μέχρις ότου τα άτομα έρθουν τόσο κοντά μεταξύ τους προκειμένου τα ηλεκτρονικά νέφη τους να αρχίζουν να απωθούνται ηλεκτροστατικά (Σχήμα 42). Η ηλεκτροστατική άπωση προοδευτικά εξασθενεί την ελκτική δύναμη όσο η απόσταση μεταξύ των ατόμων μειώνεται. Ακολουθώντας το γράφημα, η δύναμη τείνει στο μηδέν όταν η απόσταση φτάνει στα μερικά Angstrom. Σε οτιδήποτε πιο κοντά από αυτό, η συνολική δύναμη Van Der Waals γίνεται θετική (απωστική). Η απόσταση αυτή δεν δύναται να γίνει μικρότερη γι' αυτό και όποια προσπάθεια γίνει προς αυτή την κατεύθυνση έχει ως αποτέλεσμα την αλλοίωση, ακόμα και την καταστροφή της ακίδας του δείγματος [62].

3.6.2.1. Περιοχή ημιστατικής επαφής (contact mode)

Στην περιοχή ημιστατικής επαφής (contact mode), η αιχμή της ακίδας βρίσκεται τοποθετημένη σε λιγότερο από μερικά angstroms (10^{-10} m) από την επιφάνεια του δείγματος και οι ατομικές δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι απωθητικές. Εξαιτίας της συνεχούς επαφής με το δείγμα, οι μοχλοβραχίονες που χρησιμοποιούνται είναι εύκαμπτοι παρέχοντας έτσι υψηλή ευαισθησία και αποφεύγοντας υπερβολικές επιδράσεις της ακίδας πάνω στο δείγμα [62].

3.6.2.2. Περιοχή ταλαντούμενης επαφής (Non contact mode)

Στην περιοχή της ταλαντούμενης επαφής η ακίδα βρίσκεται κοντά στο δείγμα αλλά δεν το αγγίζει. Χρησιμοποιείται δύσκαμπτος μοχλοβραχίονας, ο οποίος πραγματοποιεί εξαναγκασμένη ταλάντωση λόγω των ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται. Οι δυνάμεις αυτές είναι της τάξης των pN (10^{-12} N) και η ανιχνευτική διάταξη μετρά τις αλλαγές στην συχνότητα ή το εύρος με το οποίο ταλαντώνεται ο μοχλοβραχίονας. Απαιτείται πολύ μεγάλη ακρίβεια και σταθερότητα του συστήματος ανάδρασης για να υπάρξει αξιόπιστη πληροφορία [62].

3.6.2.3. Περιοχή διακοπτόμενης επαφής (tapping mode)

Στην περιοχή διακοπτόμενης επαφής χρησιμοποιείται δύσκαμπτος μοχλοβραχίονας που η εξαναγκασμένη ταλάντωση διεγείρεται κοντά ή ακριβώς στην συχνότητα συντονισμού του (ιδιοσυχνότητα), με πλάτος 10-100 nm. Το μεγαλύτερο μέρος της ταλάντωσης πραγματοποιείται στην περιοχή όπου η δύναμη είναι απωστική και η ακίδα διακοπτόμενα αγγίζει το δείγμα. Είναι κατάλληλο για μαλακά δείγματα.

3.7. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope-SEM) και φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X –energy dispersive X ray spectroscopy EDX

Η επιφανειακή των στερεών μπορεί να μελετηθεί με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και η στοιχειομετρία του υλικού με την φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων X.

3.7.1. Αρχή λειτουργίας

Σε αυτού του τύπου το μικροσκόπιο το δείγμα σαρώνεται με ηλεκτρόνια και το παραγόμενο σήμα μετατρέπεται σε εικόνα με τη βοήθεια μιας φθορίζουσας οθόνης καθοδικού σωλήνα (cathoderaytube, CRT) καθώς αυτή σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δείγμα. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδό της οθόνης προς το εμβαδό της περιοχής όπου σαρώνεται. Ένα τυπικό SEM μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής:

1. Μια πηγή ηλεκτρονίων.
2. Ένα σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων καθώς και μια μονάδα απεικόνισης.
3. Ένα σύστημα κενού.

Η πηγή ηλεκτρονίων (νήμα W που δουλεύει στους 2500-2700 K) παράγει μια έντονη δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά επιταχύνονται προς ένα διάφραγμα το οποίο διατηρεί υψηλά θετικό δυναμικό. Το νήμα βρίσκεται στο εσωτερικό ενός συγκλίνοντα ηλεκτροστατικού φακού, ο

ο οποίος αναλαμβάνει να εστιάσει τα παραγόμενα ηλεκτρόνια και με τη βοήθεια του διαφράγματος παράγεται τελικά μια αποκλίνουσα δέσμη ηλεκτρονίων περιορισμένης διαμέτρου. Ο φακός αυτός ονομάζεται Wehnelt cap και διατηρεί αρνητικό δυναμικό. Το μήκος κύματος της δέσμης των ηλεκτρονίων καθορίζεται από τη διαφορά δυναμικού V μεταξύ ανόδου και καθόδου. Τα ηλεκτρόνια σε τέτοιο δυναμικό αποκτούν κινητική ενέργεια eV .

$$eV = \frac{m_0 u^2}{2} \rightarrow u = \left(\frac{2eV}{m_0}\right)^{1/2} \quad [18]$$

Για την ορμή του ηλεκτρονίου ισχύει δεδομένης της προηγούμενης σχέσης:

$$p = m_0 u = m_0 \left(\frac{2eV}{m_0}\right)^{1/2} = (2eVm_0)^{1/2} \quad [19]$$

Τελικά, καθώς $p=h\lambda$, έχουμε

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0 eV)^{1/2}} \quad [20]$$

όπου m_0 , η μάζα αδράνειας των ηλεκτρονίων. Η σχέση αυτή ισχύει για ενέργειες μέχρι περίπου 100 kV αλλιώς θα πρέπει να ληφθούν υπόψη σχετικιστικές διορθώσεις.

Η ποιότητα της εικόνας εξαρτάται κυρίως από

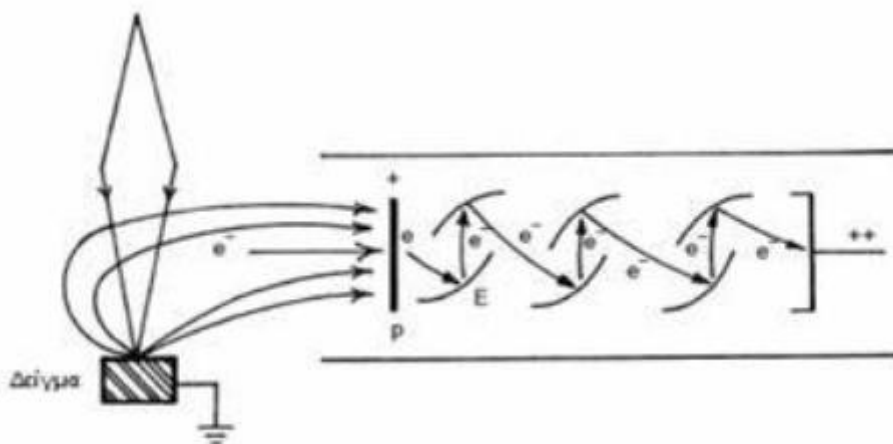
- Το μέγεθος της διατομής της ακτίνας (όσο πιο μικρό τόσο το καλύτερο).
- Το σχήμα της διατομής της ακτίνας (υπό ιδανικές συνθήκες πρέπει να είναι κυκλικό).
- Τη μέγιστη ένταση της δέσμης ηλεκτρονίων (όσο πιο έντονη τόσο το καλύτερο).

Το σύστημα κενού είναι απαραίτητο προκειμένου να παραχθούν, ανιχνευτούν και εν συνεχεία να μετρηθούν τα ηλεκτρόνια. Τυπικές τιμές για το κενό είναι τα $33,85 \cdot 10^{-6}$ mbar. Καθώς η εξερχόμενη από το νήμα δέσμη είναι ακριβώς πάνω στο τελικό διάφραγμα, το μαγνητικό πεδίο χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία και δημιουργείται από δύο κατάλληλα διατεταγμένα ζεύγη μαγνητικών πόλων που καλούνται φακοί συμπύκνωσης (condensation lens). Αφού τα ηλεκτρόνια της δέσμης διέρχονται από το μαγνητικό φακό αναγκάζονται να διαγράφουν ελικοειδή τροχιά. Η μονάδα ανίχνευσης μετράει τον αριθμό των ηλεκτρονίων τα οποία προσπίπτουν σε αυτή και έχει τέτοια θέση έτσι ώστε μόνο να ανιχνεύονται ηλεκτρόνια από το δείγμα. Επιπλέον, η ποιότητα της τελικής εικόνας εξαρτάται από τον ανιχνευτή και συγκεκριμένα από:

- Την ευαισθησία του (όσο το δυνατόν υψηλότερη).
- Το επίπεδο θορύβου (όσο το δυνατόν χαμηλότερο).

Η σάρωση του δείγματος και η σάρωση της οθόνης γίνονται συγχρονισμένα καθώς χρησιμοποιούν το ίδιο σήμα, το οποίο παράγεται από κοινή πηγή, τη γεννήτρια σάρωσης (scan generator). Δύο ζεύγη πλακών δημιουργούν δύο μεταβαλλόμενα κάθετα μεταξύ τους και παράλληλα στην επιφάνεια, ηλεκτρικά πεδία, με τρόπο που ορίζει η γεννήτρια σάρωσης. Κατά αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η εστίαση της δέσμης σε κάθε σημείο του δείγματος. Ο ανιχνευτής αναλαμβάνει τη

μετάδοση του σήματος σε καθοδικό σωλήνα όπου τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την διαφορά δυναμικού η οποία επικρατεί μεταξύ καθόδου και ανόδου. Παράλληλα, διεγείρουν κάθε σημείο της φθορίζουσας οθόνης τόσο περισσότερο, όσο περισσότερα είναι στον αριθμό. Καθώς το δείγμα δεν είναι απαραίτητο να βρίσκεται κοντά στο τελικό διάφραγμα μπορούμε να επιτύχουμε ευρύ βάθος εστίασης (depth of focus) αν και η μεταξύ τους απόσταση είναι μεγάλη. Όπως παρατηρήθηκε, καθώς η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα, ένα πλήθος διαφορετικής φύσης αλληλεπιδράσεων λαμβάνει χώρα. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια που παράγονται είναι σχετικά λίγα σε αριθμό και επομένως χρειάζεται ενίσχυση του ανάλογου σήματος (Σχήμα 43).

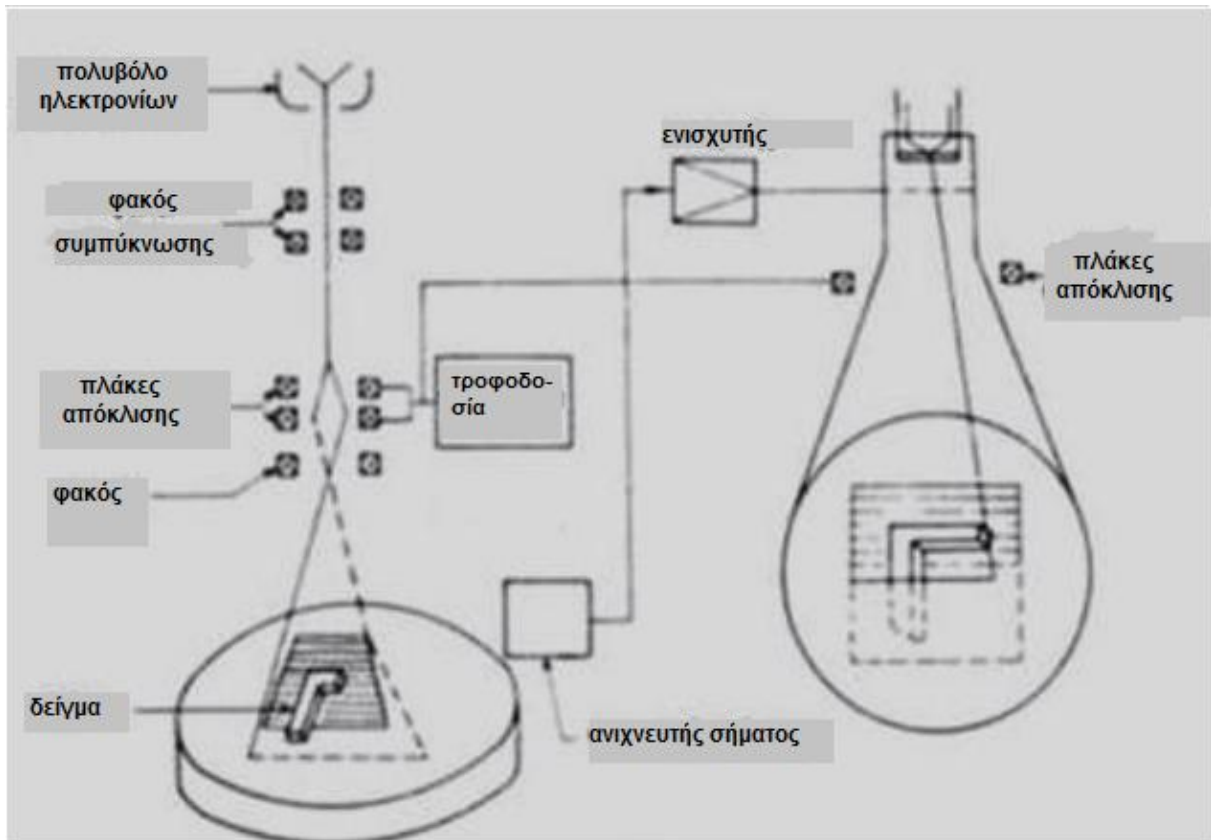


Σχήμα 43: Συλλογή και ενίσχυση δευτερευόντων ηλεκτρονίων

Ας σημειωθεί ακόμη ότι, επειδή οι διευθύνσεις όπου παράγονται τα ηλεκτρόνια είναι τυχαίες, πρέπει με κάποιο τρόπο να συλλεχθούν. Γι αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται μια πλάκα (η πλάκα p του παραπάνω σχήματος) υψηλού θετικού δυναμικού η οποία έλκει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια. Κατά την πρόσπτωση τους σε αυτή παράγονται και φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά προσπίπτουν στην πλάκα E και έτσι παράγονται ηλεκτρόνια. Με διαδοχικά βήματα επιτυγχάνεται ενίσχυση του σήματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά παραγόμενα από ένα μικρό βάθος της επιφάνειας του δείγματος, το πολύ 10 nm, φέρουν πληροφορίες για αυτήν αλλά χάνουν την πληροφορία της κατεύθυνσης από όπου και προήλθαν καθώς συλλέγονται από διαφορετικές κατευθύνσεις και οδεύουν προς μια.

Λιγότερα είναι τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία έχουν ενέργεια ίση με αυτήν της αρχικής δέσμης. Σε αντίθεση με τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια μπορούν να δώσουν πληροφορία για τη δομή της επιφάνειας καθώς περιέχουν την πληροφορία της διεύθυνσης από όπου και προήλθαν. Επιπροσθέτως, δεν υπάρχει ανάγκη για ενίσχυση του ήδη ισχυρού σήματος, ενώ πριν από την πλάκα βρίσκεται πλέγμα αρνητικού δυναμικού το οποίο εμποδίζει τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια να εισέλθουν στον ανιχνευτή. Οι ακτίνες X τέλος, έχοντας ενέργειες χαρακτηριστικές των ατομικών ειδών, ανιχνεύονται δίνοντας πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος.

Ένας τρόπος ανίχνευσης στηρίζεται στη μέτρηση της έντασης των παλμών που δημιουργούνται καθώς τα εκπεμπόμενα φωτόνια προσπίπτουν στην επαφή p-n δημιουργώντας έτσι ζεύγη οπών-ηλεκτρονίων. Η μέθοδος αυτή {63} ονομάζεται φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας ακτίνων Χ. Η διάταξη του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης φαίνεται στο Σχήμα 44.



Σχήμα 44: Διάταξη SEM

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

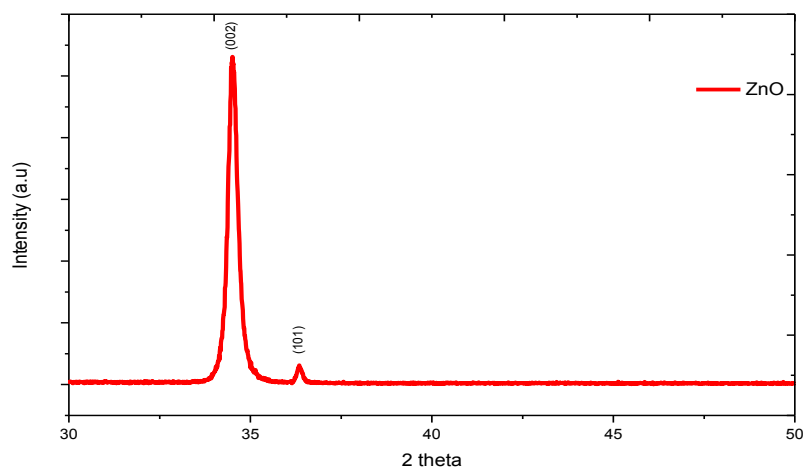
Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό και από τη μελέτη των υλικών ZnO, ZnO:Au, ZnO:Pd για την εφαρμογή τους ως αισθητήρες ακετόνης. Μελετάται ακόμα η επίδραση του πάχους καθώς και της ποσότητας νανοσωματιδίων χρυσού και παλλαδίου σε υμένα ZnO, αναπτυγμένα με τη μέθοδο της παλμικής εναπόθεσης με laser.

Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία ήταν τα εξής:

1. ZnO (2h). Αυτό το δείγμα έγινε με εναπόθεση 2 ωρών Zn σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, πάνω σε γυαλί.
2. ZnO:Au (2h+1min). Αυτό το δείγμα έγινε με εναπόθεση 2 ωρών Zn σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και έπειτα εναποτέθηκε πάνω του για ένα λεπτό χρυσός, πάνω σε γυαλί.
3. ZnO:Pd (2h+1min). Αυτό το δείγμα έγινε με εναπόθεση 2 ωρών Zn σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και έπειτα εναποτέθηκε πάνω του για ένα λεπτό παλλάδιο, πάνω σε γυαλί.
4. ZnO (3h). Αυτό το δείγμα έγινε με εναπόθεση 3 ωρών Zn σε ατμόσφαιρα οξυγόνου, πάνω σε γυαλί.
5. ZnO:Pd (3h+1min). Αυτό το δείγμα έγινε με εναπόθεση 3 ωρών Zn σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και έπειτα εναποτέθηκε πάνω του για ένα λεπτό παλλάδιο, πάνω σε γυαλί.
6. ZnO:Pd (3h+2min). Αυτό το δείγμα έγινε με εναπόθεση 3 ωρών Zn σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και έπειτα εναποτέθηκε πάνω του για δύο λεπτά παλλάδιο, πάνω σε γυαλί.

4.1. Χαρακτηρισμός υμενίων.

4.1.1. Αποτελέσματα περίθλασης Ακτίνων X-XRD



Σχήμα 45: Φάσμα XRD στο δείγμα ZnO:Au (2h+1min)

Το δείγμα που μελετήθηκε ήταν αυτό με τις 2 ώρες εναπόθεση Zn και 1 λεπτό χρυσό. Το δείγμα ZnO ήταν πολυκρυσταλλικό και περιείχε οξείδιο του ψευδαργύρου στην εξαγωνική φάση. Το

υμένιο παρουσίασε μια δυνατή αντανάκλαση του επιπέδου (002) και μια ασθενή στο επίπεδο (101). Παρόλα αυτά ο χρυσός δεν κατάφερε να ανιχνευθεί από το μηχάνημα μια και η συγκέντρωσή του ήταν πολύ μικρή.

Το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών D υπολογίστηκε για την κορυφή (002) από τον τύπο του Scherrer [64]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} = 54,23 \text{ nm}$$

Όπου: λ το μήκος κύματος της πηγής CuK α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), θ η γωνία περίθλασης και FWHM το πλάτος της κορυφής στο μισό του μεγίστου της.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι ο τύπος του Scherrer δίνει το μέσο όρο του μεγέθους των σωματιδίων και δεν λαμβάνονται υπ' όψιν οι εσωτερικές τάσεις.

4.1.2. Αποτελέσματα Ατομικού μικροσκοπίου δύναμης (AFM)

Με το AFM μετρήθηκε η τραχύτητα των δειγμάτων και πάρθηκαν εικόνες από την επιφάνειά τους που επέτρεψαν να δούμε την μορφολογία τους.

Για κάθε δείγμα υπολογίσαμε 2 τιμές τραχύτητας.

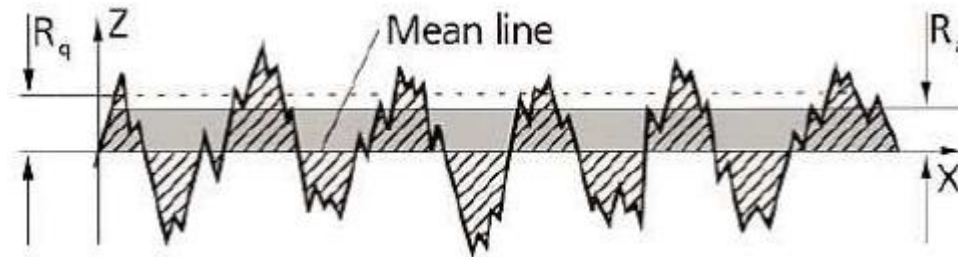
Μέση τραχύτητα- Ra

Μεταξύ των παραμέτρων του ύψους, η μέση τραχύτητα (Ra) είναι η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη επειδή είναι ευκολότερο να αποκτηθεί, σε σύγκριση με τους άλλες. Η μέση τραχύτητα περιγράφεται ως εξής [65].

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(x)| dx [21]$$

Όπου $Z(x)$ είναι η συνάρτηση που περιγράφει το προφίλ της επιφάνειας που αναλύθηκε συναρτήσει του ύψους (Z) και της θέσης (x) του δείγματος πάνω στο εκάστοτε μήκος " L " (Σχήμα 46). Έτσι, το Ra είναι ο αριθμητικός μέσος όρος των απόλυτων τιμών του ύψους του προφίλ της επιφάνειας $Z(x)$. Πολλές φορές μέση τραχύτητα ονομάζεται ο αριθμητικός μέσος όρος (AA), Center Line Μέτριο (CLA) ή Αριθμητική Μέση Απόκλιση του προφίλ. Η μέση τραχύτητα έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Στα πλεονεκτήματά της περιλαμβάνεται: η ευκολία απόκτησης της ίδιας μέσης τραχύτητας με λιγότερο εξελιγμένα μέσα καθώς και το ότι υπάρχει δυνατότητα

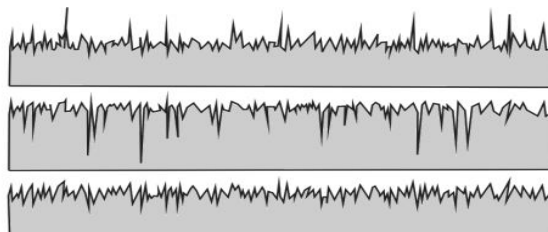
επανάληψης της παραμέτρου, δεδομένου ότι φαίνεται πολύ σταθερή στατιστικά. Συνιστάται ως παράμετρος για τον χαρακτηρισμό των τυχαίων επιφανειών και χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει κατεργασμένες επιφάνειες {66}.



Σχήμα 46: Προφίλ επιφάνειας (Z). Αντιπροσωπεύει τη μέση τραχύτητα R_a και την R_q . Το rms roughness χρησιμοποιεί σαν βάση τη μέση γραμμή {66}.

Η μέση τραχύτητα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι μόνο η μέση απόλυτη τιμή του προφίλ και δεν προβαίνει σε καμία διάκριση μεταξύ κορυφών και κοιλάδων. Έτσι, καθίσταται ένα μειονέκτημα για να χαρακτηριστεί μια μέση επιφανειακή τραχύτητα.

Η μέση τραχύτητα μπορεί να είναι η ίδια για τις επιφάνειες με εντελώς διαφορετικό προφίλ, επειδή εξαρτάται μόνο από τον μέσο όρο του προφίλ των υψών. Οι επιφάνειες που έχουν διαφορετικούς κυματισμούς δεν διακρίνονται (Σχήμα 47). Μπορεί να έχουμε μια ομοιόμορφη επιφάνεια και κάποια άλλη με κορυφές (ή κοιλάδες) και να παρουσιάζουν την ίδια τραχύτητα. Για το λόγο αυτό, οι πιο εξελιγμένες παράμετροι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον πλήρη χαρακτηρισμό μιας επιφάνειας. Αυτό συμβαίνει όταν είναι αναγκαίες περισσότερες πληροφορίες όπως για παράδειγμα στην περίπτωση που γίνεται διάκριση μεταξύ κορυφών και κοιλάδων.



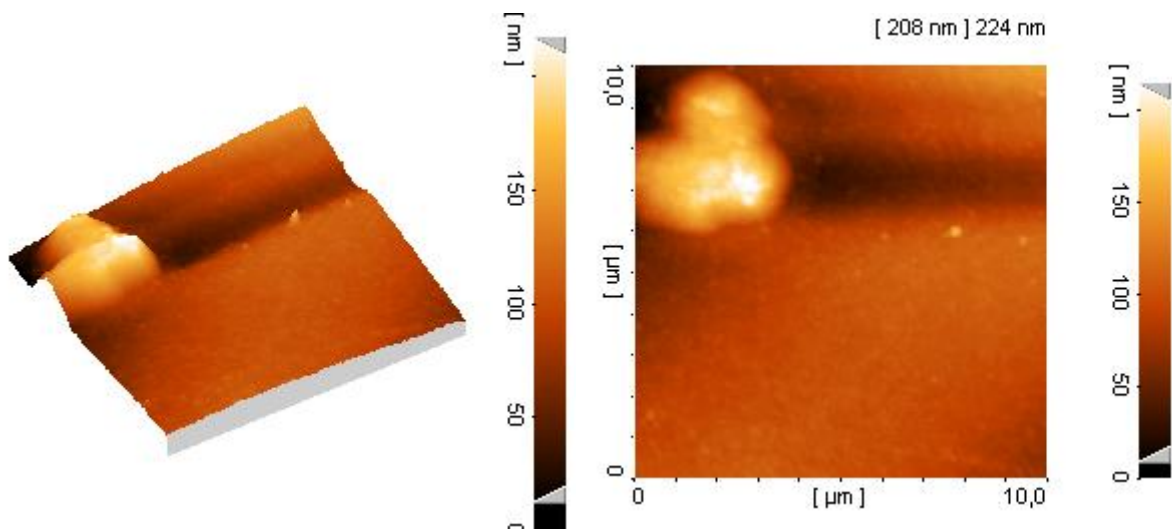
Σχήμα 47 : Διαφορετικά προφίλ επιφανειών με ίδια R_a .

Μέση τετραγωνική ρίζα- Rq

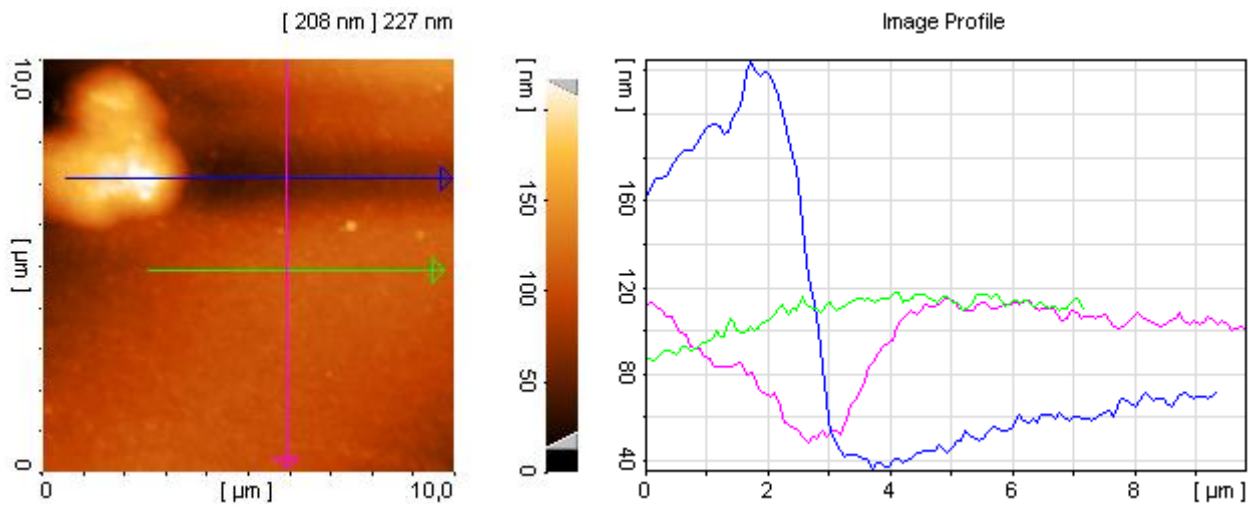
Η μέση τετραγωνική ρίζα (RMS) είναι ένα στατιστικό μέτρο που χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς. Για παράδειγμα, η χρήση του εύρους RMS εφαρμόζεται σε αρμονικούς ταλαντωτές, όπως στο εναλλασσόμενο ηλεκτρικό ρεύμα. Η μέση τετραγωνική ρίζα της τραχύτητας (Rq) είναι μια συνάρτηση που παίρνει η τετραγώνιση των μέτρων. Η RMS τραχύτητα της επιφάνειας είναι παρόμοια με την τραχύτητα, κατά μέσο όρο, με τη μόνη διαφορά ότι το μέσο τετράγωνο παίρνει απόλυτες τις τιμές του επιφανειακού προφίλ τραχύτητας. Η R_q συνάρτηση ορίζεται ως [67]:

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(x)| dx} [22]$$

Το λογισμικό δεν χρειάζεται να είναι περίπλοκο για την απόκτηση Rq. Για το λόγο αυτό, ένα μεγάλο μέρος του εξοπλισμού ανάλυσης επιφάνειας παρέχει Rq.

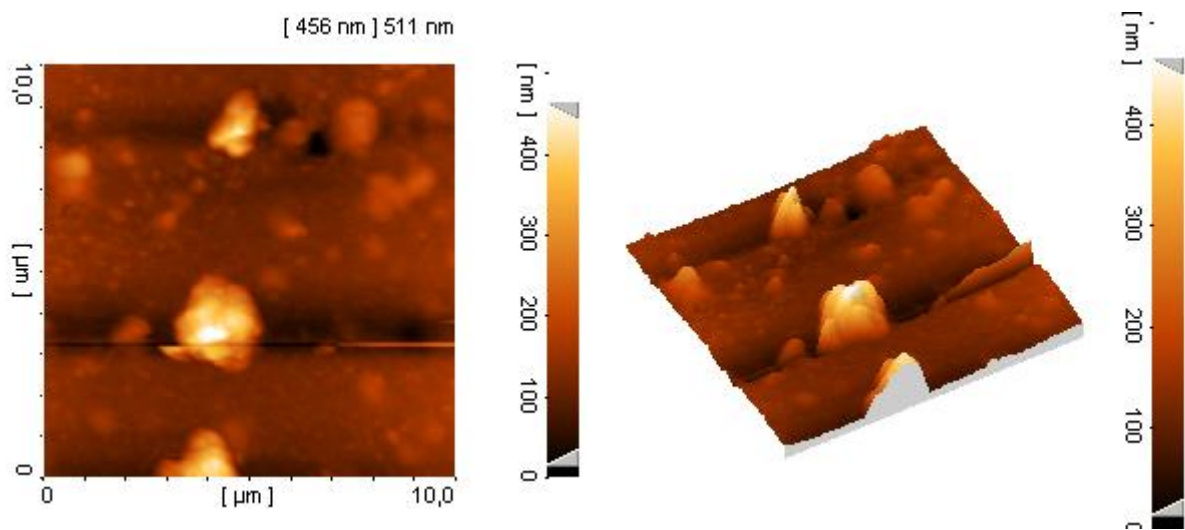


Σχήμα 48: Εικόνα επιφάνειας δείγματος ZnO:Au(2h+1min) σε τρεις (αριστερά) και δύο διαστάσεις (δεξιά)

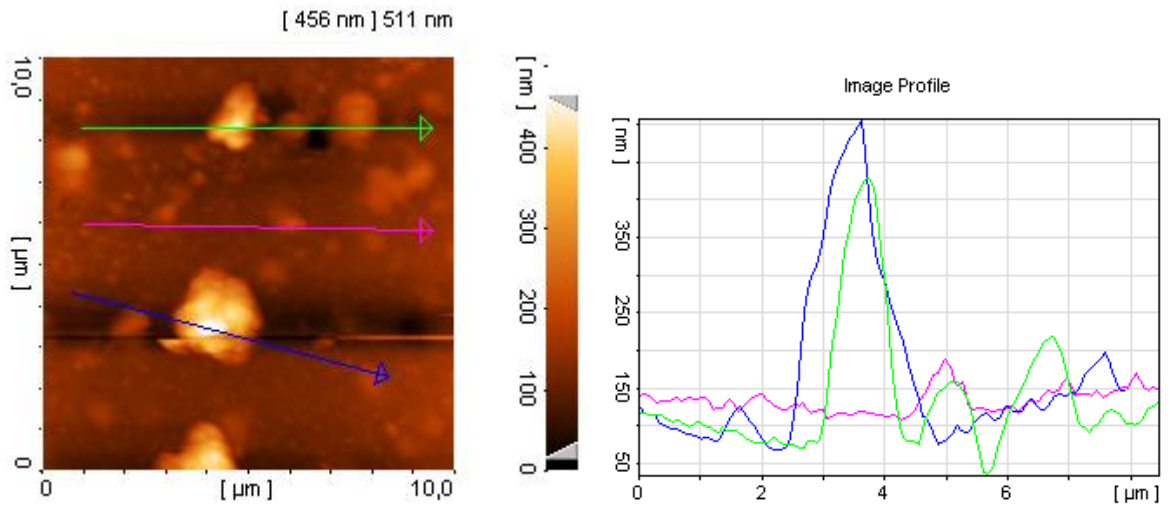


Σχήμα 49: Μέτρηση ύψους σωματιδίων σε διαφορετικά σημεία του δείγματος ZnO:Au (2h+1min)

Η τραχύτητα του δείγματος μετρήθηκε $R_q = 29,4\text{nm}$, ενώ η μέση τραχύτητα υπολογίστηκε $R_a = 19,7\text{nm}$.

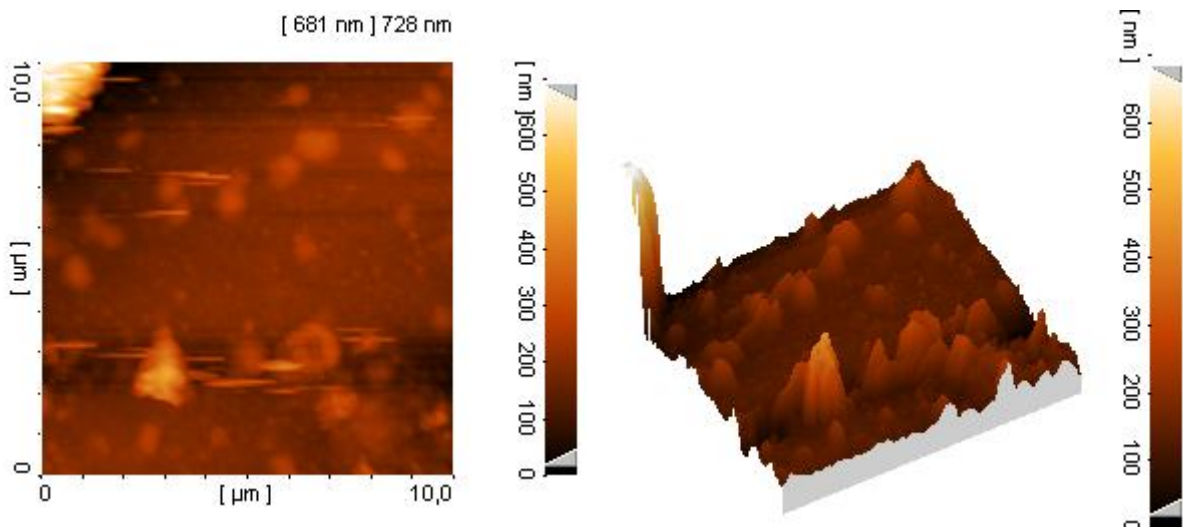


Σχήμα 50: Εικόνα επιφάνειας δείγματος ZnO:Pd (3h+2min) σε δύο (αριστερά) και τρεις διαστάσεις (δεξιά)

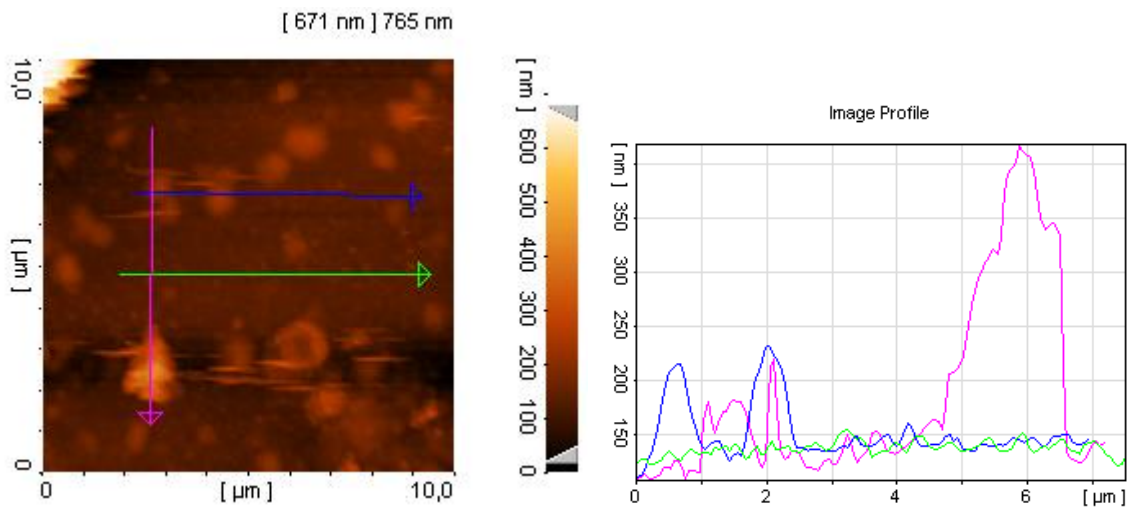


Σχήμα 51: Μέτρηση ύψους σωματιδίων σε διαφορετικά σημεία του δείγματος ZnO:Pd (3h+2min)

Η τραχύτητα του υμενίου υπολογίστηκε $R_q = 59,8 \text{ nm}$, ενώ η μέση τραχύτητα είναι $R_a = 33,4 \text{ nm}$.



Σχήμα 52: Εικόνα επιφάνειας δείγματος ZnO (3h) σε δύο (αριστερά) και τρεις (δεξιά) διαστάσεις

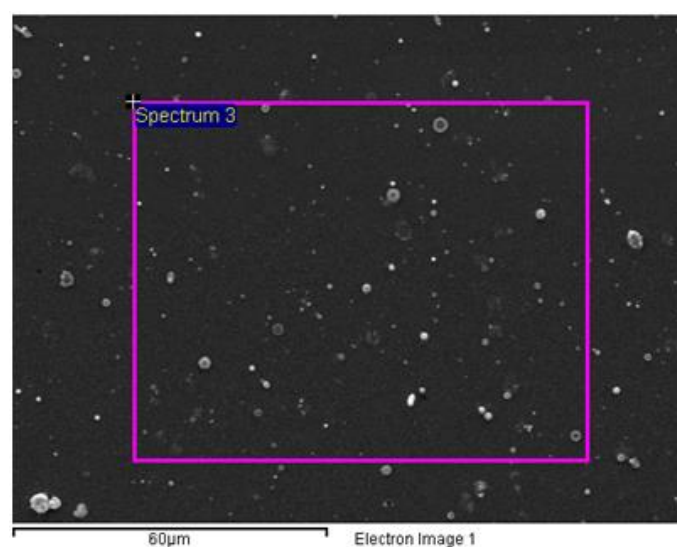


Σχήμα 53: Μέτρηση ύψους σωματιδίων σε διαφορετικά σημεία του δείγματος ZnO (3h)

Η τραχύτητα του υμενίου υπολογίστηκε $R_q = 50,2\text{nm}$, ενώ η μέση τραχύτητα είναι $R_a = 33,2\text{nm}$.

Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται ο χρόνος της εναπόθεσης τόσο τραχύτερα είναι τα δείγματα. Τα μεγάλα εικονιζόμενα σωματίδια είναι σταγονίδια ZnO, που δημιουργήθηκαν κατά την διάρκεια της εναπόθεσης. Σε γενικές γραμμές η επικάλυψη είναι ομοιόμορφη- λεία και δεν έχει εξογκώματα.

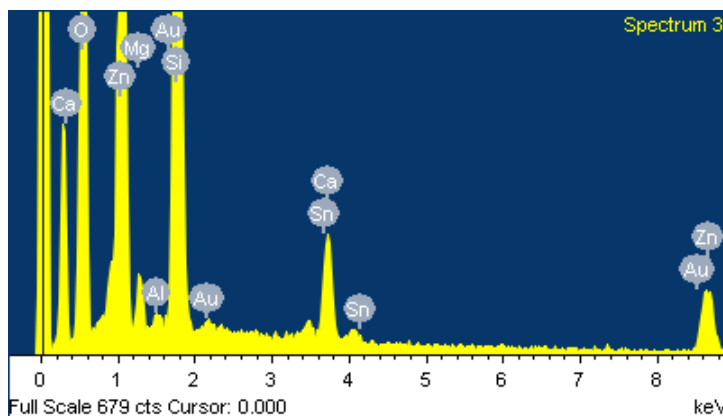
4.1.3. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)



Σχήμα 54: Εικόνα επιφάνειας δείγματος ZnO:Au (2h+1min)

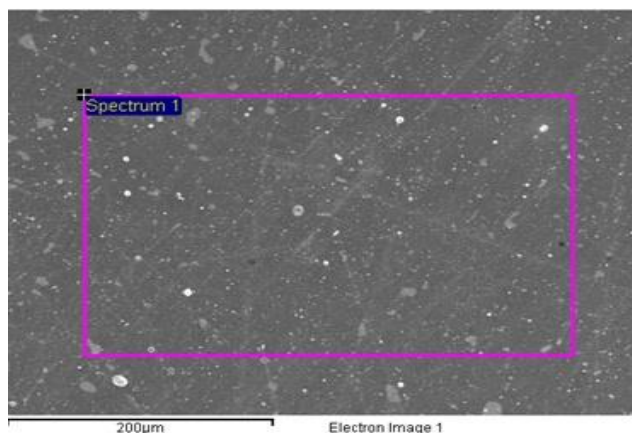
Η εικόνα είναι ανάλογη με αυτή που πήραμε από το AFM. Παρατηρούνται και εδώ μεγάλα σταγονίδια ZnO.

Element	Weight %	Atomic %
O K	19.94	58.19
Mg K	0.96	1.85
Al K	0.14	0.24
Si K	13.50	22.45
Ca K	2.19	2.55
Zn L	19.95	14.25
Sn L	0.93	0.37
Au M	0.42	0.10
Totals	58.03	



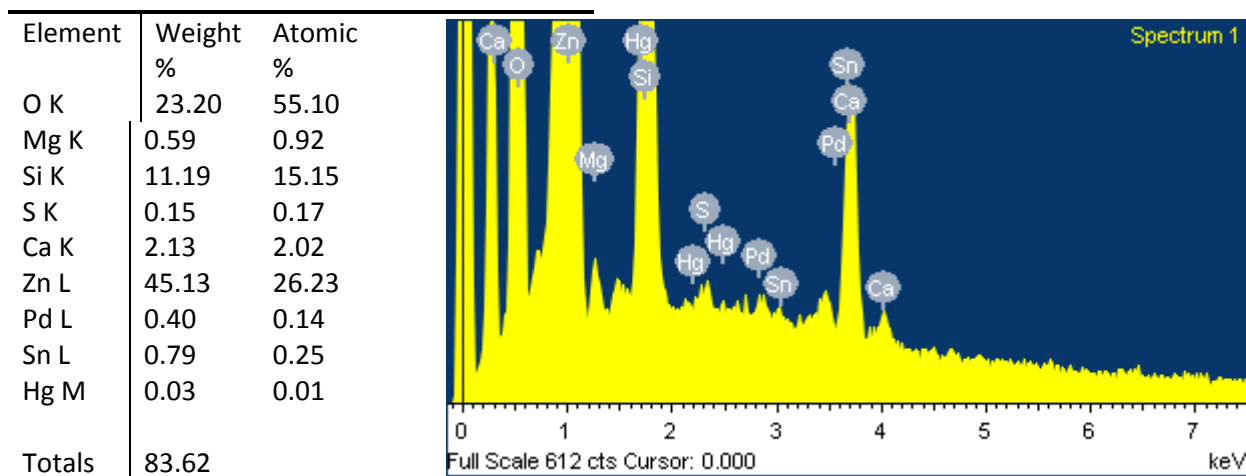
Σχήμα 55: Εικόνα από στοιχειακή ανάλυση EDX, δείγματος ZnO:Au (2h+1min)

Το δείγμα που μελετήθηκε ήταν αυτό που έγινε με δύο ώρες εναπόθεση ψευδαργύρου σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και ένα λεπτό εναπόθεση χρυσού. Από την στοιχειακή ανάλυση προέκυψε ότι όντως υπάρχει χρυσός στο δείγμα σε μικρή συγκέντρωση, πράγμα αναμενόμενο μια και η εναπόθεσή του κράτησε μόλις ένα λεπτό. Ακόμα ανιχνεύτηκε ψευδάργυρος και οξυγόνο σε μεγάλη συγκέντρωση (οι συγκεντρώσεις τους ήταν περίπου ίσες) αλλά και πυρίτιο από το υπόστρωμα που ήταν γυαλί. Τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν είναι προσμίξεις που δημιουργήθηκαν στον θάλαμο κατά την διαδικασία της εναπόθεσης αλλά η συγκέντρωσή τους δεν υπερβαίνει το 1%.



Σχήμα 56: Εικόνα επιφάνειας δείγματος ZnO:Pd (3h+2min)

Η εικόνα αυτή είναι ανάλογη με αυτήν που πήραμε από το AFM. Τα σωματίδια που φαίνονται είναι σταγονίδια ZnO.

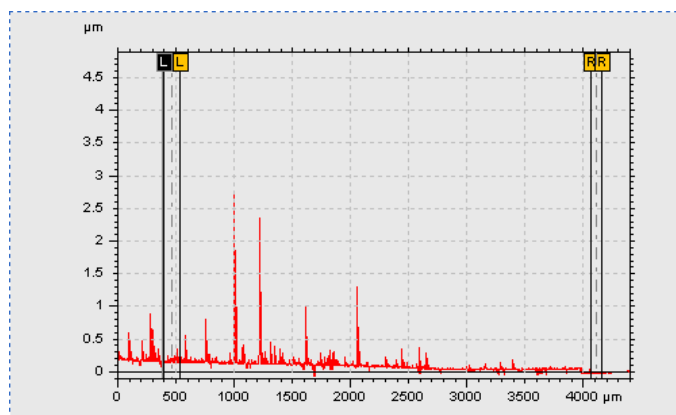


Σχήμα 57: Εικόνα από στοιχειακή ανάλυση EDX του δείγματος ZnO:Pd (3h+2min)

Το δείγμα που μελετήθηκε ήταν αυτό το οποίο έγινε με τρεις ώρες εναπόθεση ψευδαργύρου σε ατμόσφαιρα οξυγόνου και δύο λεπτά εναπόθεση παλλαδίου. Από τη στοιχειακή ανάλυση προέκυψε ότι όντως υπάρχει παλλάδιο στο δείγμα σε μικρή συγκέντρωση, γεγονός που ήταν αναμενόμενο μια και η εναπόθεσή του κράτησε μόλις 2 λεπτά, η οποία μάλιστα είναι παρόμοια με αυτή του χρυσού. Ακόμα ανιχνεύτηκε ψευδάργυρος και οξυγόνο σε μεγάλη συγκέντρωση (η συγκέντρωση του O είναι περίπου η μισή αυτής του ZnO) αλλά και πυρίτιο από το υπόστρωμα που ήταν γυαλί. Η ποσότητα του ψευδαργύρου και του οξυγόνου αυξήθηκε πράγμα λογικό μια και η εναπόθεση κράτησε μια ώρα παραπάνω από το προηγούμενο δείγμα. Τα υπόλοιπα στοιχεία που ανιχνεύτηκαν είναι ανεπιθύμητες προσμίξεις που δημιουργήθηκαν στο θάλαμο κατά τη διαδικασία της εναπόθεσης αλλά η συγκέντρωσή τους δεν υπερβαίνει το 1%.

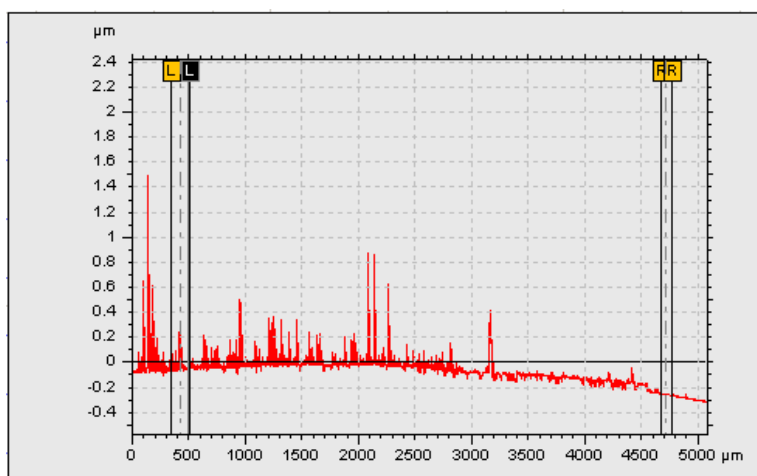
4.1.4. Μέτρηση πάχους υμενίου με χρήση Προφιλόμετρου

Παρουσιάζεται η μέτρηση του πάχους του υμενίου ZnO:Au που έγινε με 2h εναπόθεση Zn και 1min χρυσό. Το πάχος του μετρήθηκε 186 nm.



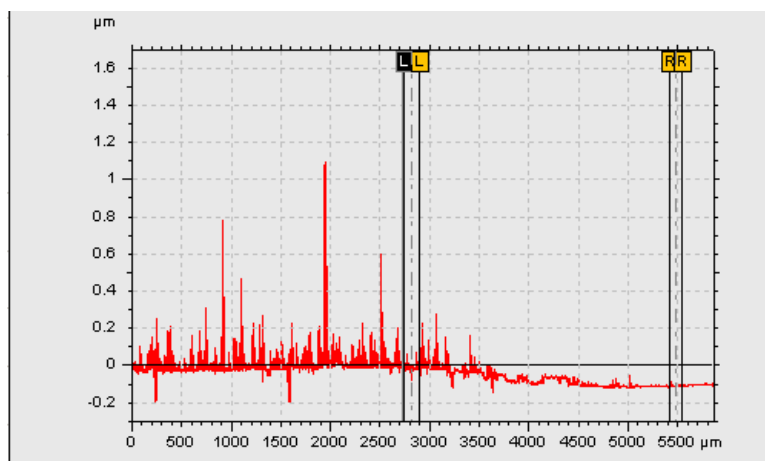
Σχήμα 58: Μέτρηση πάχους σωματιδίων στο δείγμα ZnO:Au (2h+1min)

Παρουσιάζεται η μέτρηση του πάχους του υμενίου ZnO που έγινε με 3h εναπόθεση Zn. Το πάχος του μετρήθηκε 223 nm.



Σχήμα 59: Μέτρηση πάχους στο δείγμα ZnO: Pd (3h+2min)

Παρουσιάζεται η μέτρηση του πάχους του υμενίου ZnO: Pd που έγινε με 3h εναπόθεση Zn και 2 min Pd. Το πάχος του μετρήθηκε 233 nm.



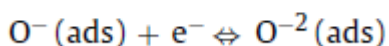
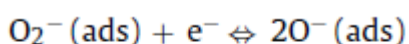
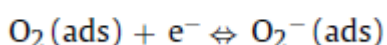
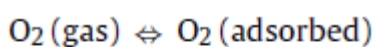
Σχήμα 60: Μέτρηση πάχους στο δείγμα ZnO:Pd (3h+2min)

4.2. Δείγματα με στόχο την εφαρμογή τους σε αισθητήρες ακετόνης

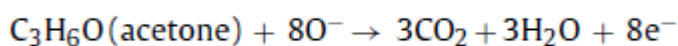
Σε κάθε πείραμα λαμβάνονται διαγράμματα αντίστασης χρόνου και μετατρέπονται σε απόκριση για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης της ακετόνης, διατηρώντας σταθερή την θερμοκρασία λειτουργίας.

Όλοι οι αισθητήρες έδειξαν συμπεριφορά ημιαγωγού τύπου n, μειώνοντας την ηλεκτρική τους αντίσταση κατά την έκθεσή τους στην ακετόνη (αναγωγικό αέριο), όπως ήταν αναμενόμενο.

Τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν χρησιμοποιώντας το μοντέλο της συμπεριφοράς αίσθησης για μεγάλες θερμοκρασίες. Τα προσροφημένα μόρια οξυγόνου στην επιφάνεια του ZnO είναι καλυμμένα από μονά ή διπλά ιονισμένα σωματίδια εξάγοντας ηλεκτρόνια από την ζώνη αγωγιμότητας του ZnO. Λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του ZnO στο οξυγόνο, το προσροφημένο οξυγόνο δημιουργεί ένα κενό φορτισμένο επίπεδο. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη αρχική αντίσταση του υλικού και φαίνεται στις επόμενες σχέσεις: {68}



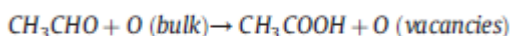
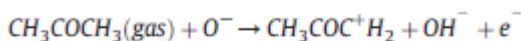
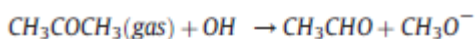
Κάτω από ατμόσφαιρα ακετόνης, οι ατμοί αντιδρούν με το ιονισμένο οξυγόνο και απελευθερώνουν τα δεσμευμένα ηλεκτρόνια πίσω στην ζώνη αγωγιμότητας, αυξάνοντας την συγκέντρωσή τους. Συμπερασματικά η απεμπλουτισμένη επιφανειακή περιοχή μειώνεται όπως φαίνεται από την παρακάτω αντίδραση {69,70}:



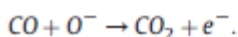
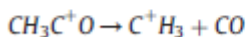
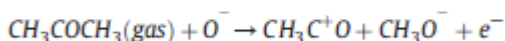
Η περαιτέρω απελευθέρωση ηλεκτρονίων από την αντίδραση, έχει ως αποτέλεσμα η αντίσταση των η τύπων ημιαγωγών κάτω από την έκθεσή τους σε ακετόνη να εμφανίζει μια πτωτική τάση {71}.

Ακόμα ένα μοντέλο που έχει προταθεί για την αντίδραση της ακετόνης με το χημειοροφημένο οξυγόνο είναι το εξής:

Τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται από την ζώνη αγωγιμότητας στο χημειοροφημένο οξυγόνο έχουν σαν αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων στο υμένιο. Κατά συνέπεια παρατηρείται μια αύξηση στην αντίσταση του ZnO. Κατά την εισαγωγή αναγωγικού αερίου, οι ατμοί ακετόνης θα αντιδράσουν με το χημειοροφημένο οξυγόνο, απελευθερώνοντας ένα ηλεκτρόνιο πίσω στην ζώνη αγωγιμότητας η οποία μειώνει την αντίσταση των ZnO λεπτών υμενίων. Η συνολική αντίδραση του ατμού ακετόνης με το χημειοροφημένο οξυγόνο εξηγείται από R.S. Khadayate et al. {72}:



or



Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται οι καμπύλες απόκρισης του αισθητήρα

Ως απόκριση του υμενίου για το ZnO (ημιαγωγός τύπου η) ορίζεται το κλάσμα:

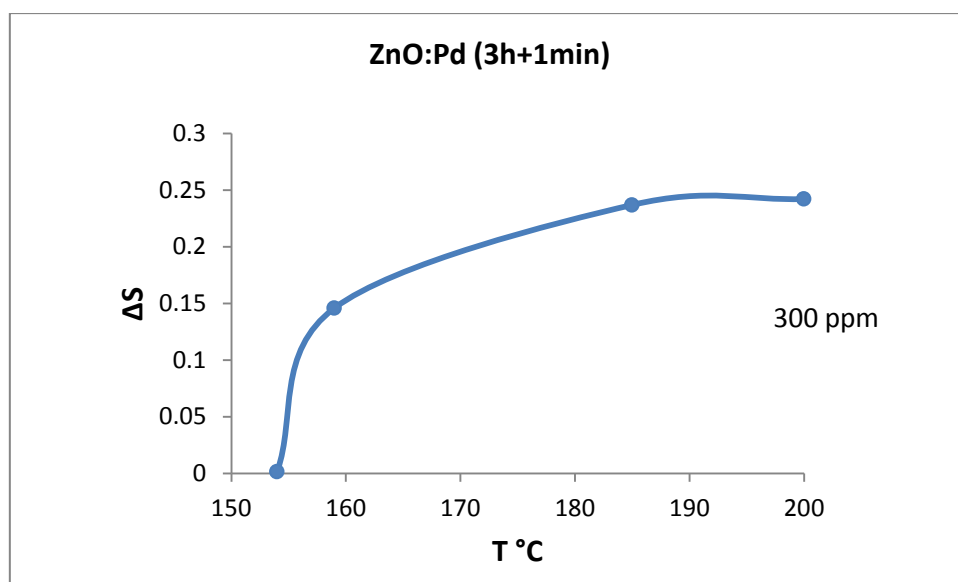
$$S = \frac{R_o - R_g}{R_o} [23]$$

Καθώς έρχεται σε επαφή με την ακετόνη, η ηλεκτρική του αντίσταση μειώνεται. Όπου R_o , είναι η ηλεκτρική αντίσταση του ημιαγωγού σε ατμόσφαιρα ξηρού αέρα και R_g , η ηλεκτρική αντίσταση του ημιαγωγού όταν έρθει σε επαφή με την ακετόνη.

Ως μέγιστη ορίζεται η απόκριση (ΔS) που υπολογίζεται από τη διαφορά της απόκρισης παρουσία ακετόνης αφαιρώντας την απόκριση παρουσία αέρα.

Βασικό χαρακτηριστικό των αισθητήρων αερίων είναι ο χρόνος απόκρισης. Ως χρόνος απόκρισης ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται για τον αισθητήρα προκειμένου να φτάσει από το 10% στο 90% της μέγιστης απόκρισης για την εκάστοτε θερμοκρασία καθώς και τη συγκέντρωση του αερίου. Ο χρόνος απόκρισης σε όλες τις θερμοκρασίες είναι μερικά λεπτά.

Ο χρόνος επαναφοράς είναι ο χρόνος που χρειάζεται ο αισθητήρας για να αποκτήσει την αρχική αντίσταση που είχε πριν την εισαγωγή αερίου, δηλαδή σε αέρα. Ο χρόνος επαναφοράς δεν αποτελεί βασικό κριτήριο επιλογής του κατάλληλου αισθητήρα καθώς εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως τη ροή του αέρα που χρησιμοποιείται για την έκπλυση του θαλάμου, από τον όγκο του θαλάμου, από τη ροή απομάκρυνσης του αερίου, το ποσοστό ρόφησης του αερίου στην επιφάνεια του αισθητήρα και τη θερμοκρασία λειτουργίας του αισθητήρα [73].



Σχήμα 61: Εξάρτηση της απόκρισης από τη θερμοκρασία με σταθερή τη συγκέντρωση της ακετόνης για το δείγμα ZnO:Pd (3h+1min).

Ένα άλλο βασικό χαρακτηριστικό των αισθητήρων είναι η θερμοκρασία λειτουργίας. Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η εξάρτηση της απόκρισης από τη θερμοκρασία λειτουργίας του αισθητήρα με σταθερή συγκέντρωση ακετόνης. Σε μικρές θερμοκρασίες, η απόκριση είναι μικρότερη ενώ στην υψηλότερη θερμοκρασία παρατηρείται και η υψηλότερη απόκριση.

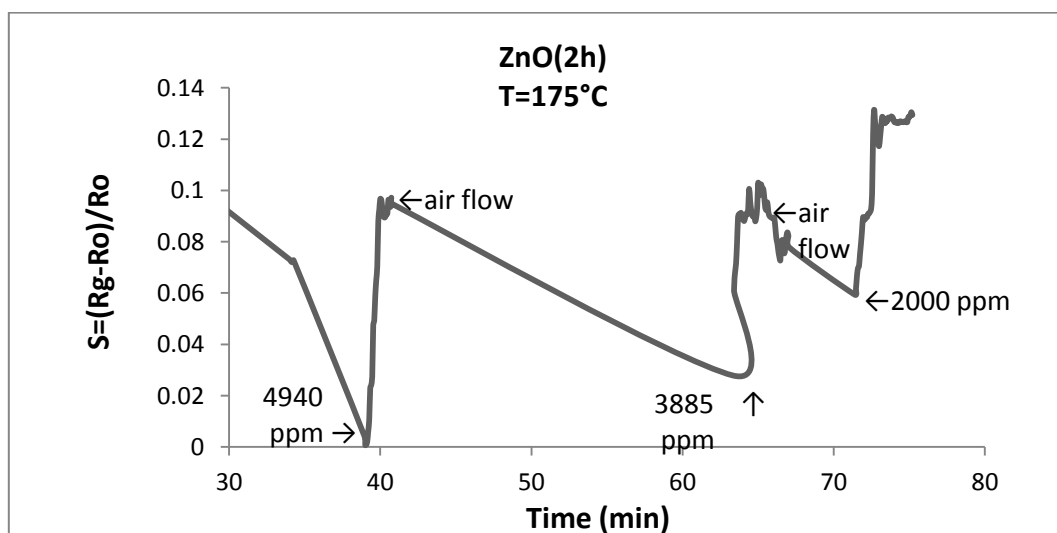
Η απόκριση αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει γιατί απαιτείται ικανή παροχή ενέργειας μέσω θέρμανσης στο υλικό ανίχνευσης, ώστε να ενεργοποιηθούν οι μηχανισμοί ανίχνευσης που πραγματοποιούνται στην επιφάνειά του. Σε υψηλότερες όμως θερμοκρασίες παρατηρείται μια πτώση της απόκρισης στο αέριο και αυτό οφείλεται στο ότι διευκολύνεται η εκρόφιση των αντιδρώντων πριν την ενεργοποίηση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των υμενίων και έτσι παρεμποδίζουν την ανίχνευση [13,75]. Τέλος, σχετικά με τη θερμοκρασία λειτουργίας του αισθητήρα είναι επιθυμητό να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη για τη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και συνεπώς για μεγαλύτερη οικονομία. Αυτό όμως δεν θα πρέπει να επιδρά αρνητικά στην ευαισθησία του αισθητήρα.

Ένα άλλο βασικό χαρακτηριστικό των αισθητήρων είναι το κατώτερο όριο ανίχνευσης του αερίου. Σκοπός κατά τη μελέτη ενός δείγματος αισθητήρα είναι η καταγραφή της απόκρισής του σε όσο το

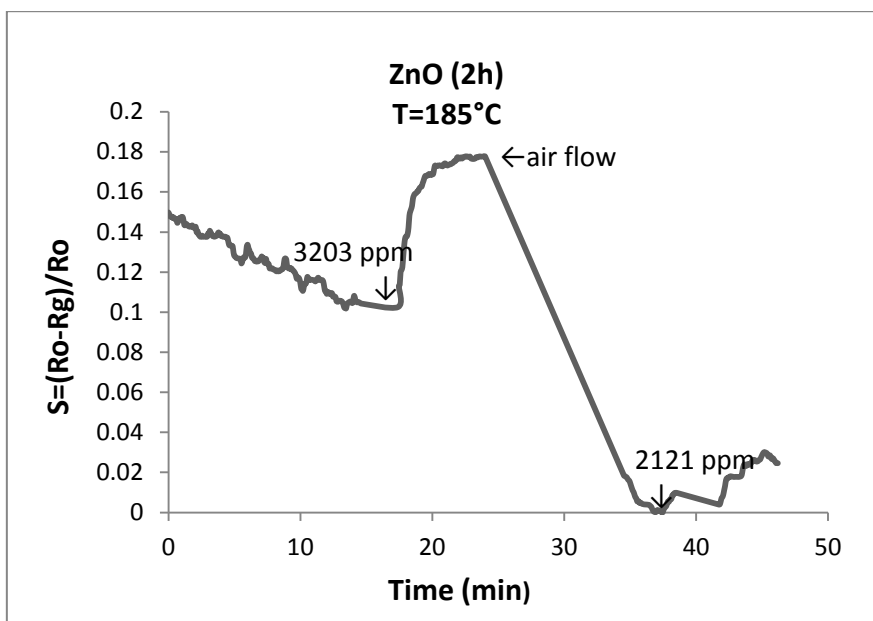
δυνατό μικρότερες συγκεντρώσεις του αερίου. Η αναγκαιότητα αυτή οφείλεται στο ότι σε πραγματικές εφαρμογές η ανίχνευση ενός επικίνδυνου αερίου πρέπει να πραγματοποιείται όσο το δυνατόν γρηγορότερα μετά από μια τυχόν διαρροή για λόγους ασφαλείας. Στην παρούσα εργασία η μικρότερη συγκέντρωση που ανιχνεύτηκε ήταν τα 26 ppm στους 200°C. Παρά το γεγονός ότι στη βιβλιογραφία οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες χρησιμοποιούν δυναμική πίεση στο θάλαμο δοκιμών, η παρούσα διάταξη πλεονεκτεί, διότι σε πραγματικές συνθήκες, το προς ανίχνευση αέριο διαχέεται πρώτα στο χώρο και έπειτα φτάνει στην επιφάνεια του αισθητήρα. Ο όγκος του θαλάμου δοκιμών της διάταξης μελέτης είναι αρκετά μεγάλος (3L) ώστε να λαμβάνεται υπόψη και η διάχυση της ακετόνης, η οποία προηγείται της προσρόφησης του στην επιφάνεια ανίχνευσης.

4.2.1. Αποτελέσματα ανίχνευσης ακετόνης.

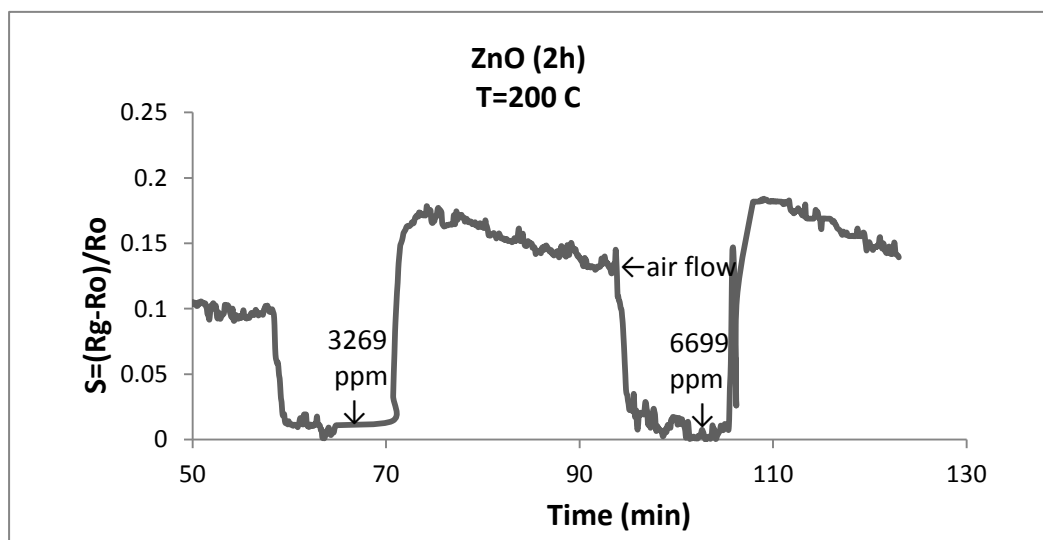
Αρχικά μελετήσαμε την απόκριση που παρουσίασε το δείγμα που δημιουργήθηκε με 2h εναπόθεση ZnO κρατώντας σταθερή την θερμοκρασία λειτουργίας.



Σχήμα 62 : Καμπύλες απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO (2h) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=175°C

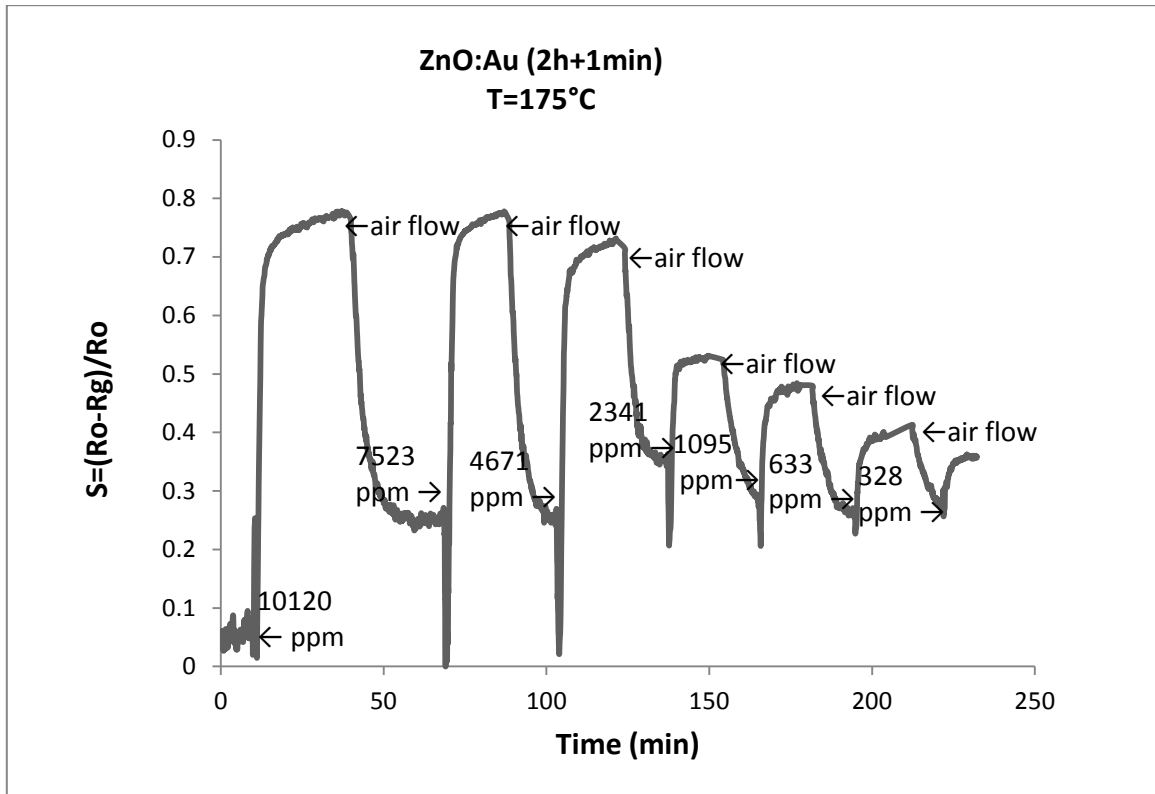


Σχήμα 63: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO (2h) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας $T=185^{\circ}\text{C}$

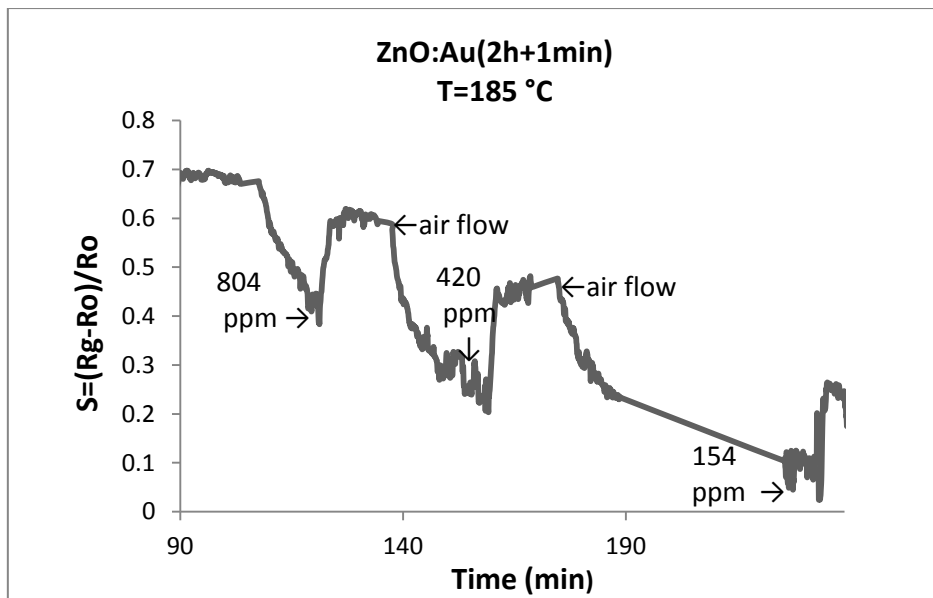


Σχήμα 64: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO (2h) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας $T=200^{\circ}\text{C}$

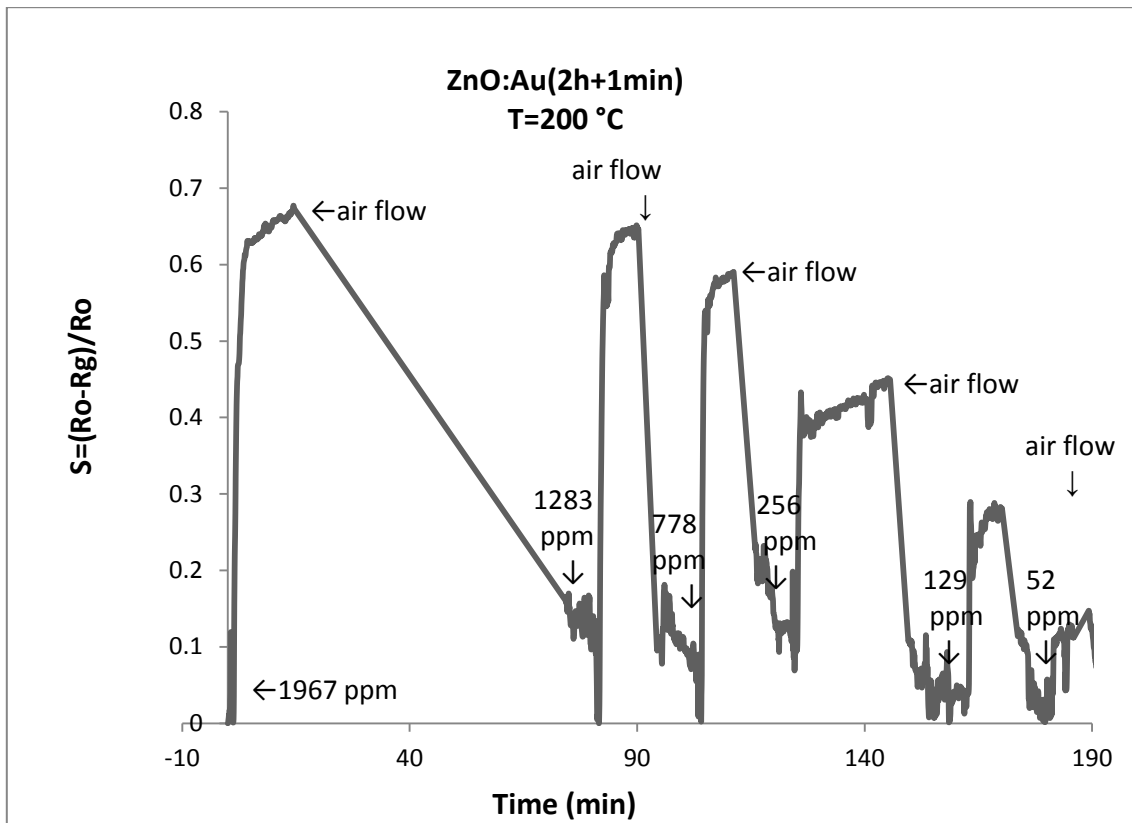
Στη συνέχεια μελετήσαμε το δείγμα που δημιουργήθηκε μετά από 2 ώρες εναπόθεση Zn και 1 λεπτό εναπόθεση χρυσού ZnO:Au, κρατώντας κάθε φορά σταθερή την θερμοκρασία λειτουργίας.



Σχήμα 65: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (2h+1min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας $T=175^{\circ}\text{C}$

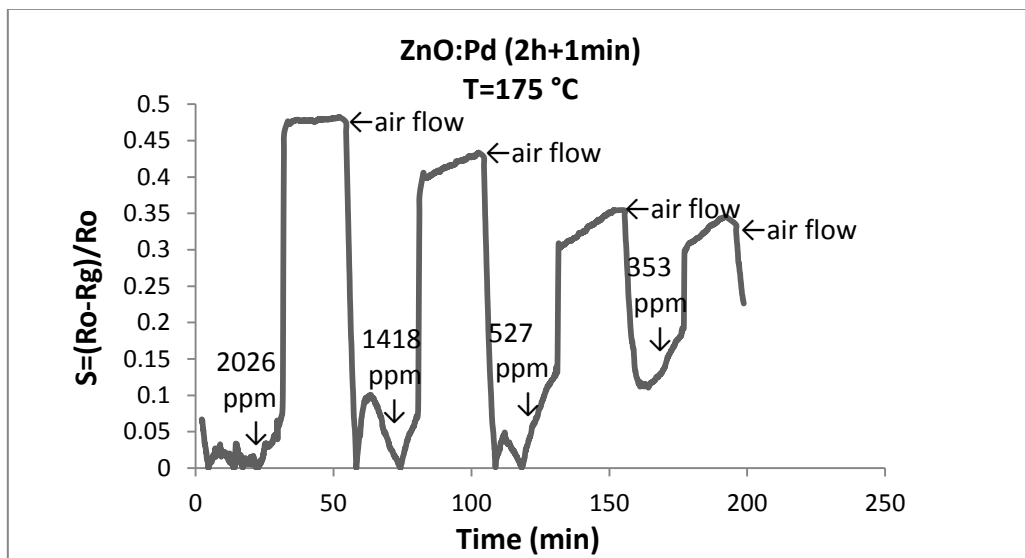


Σχήμα 66: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (2h+1min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας $T=185^{\circ}\text{C}$

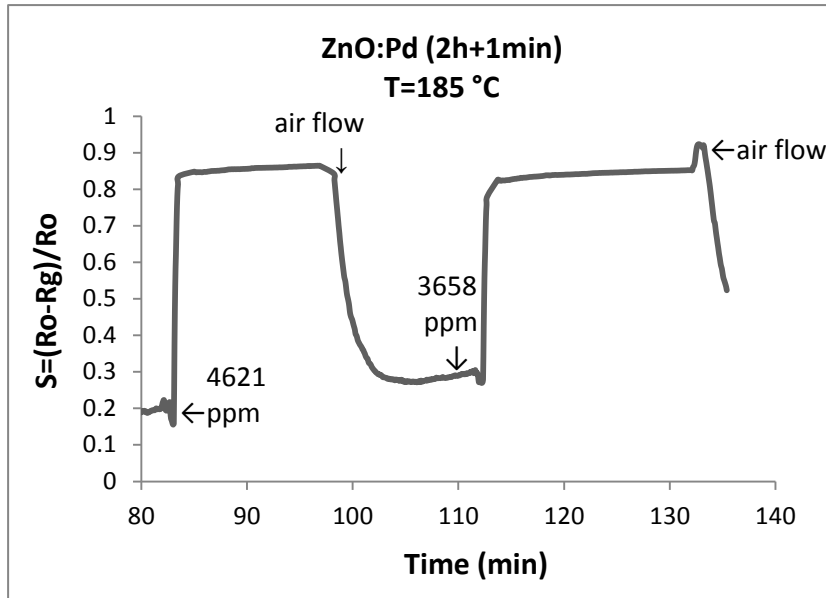


Σχήμα 67: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα που έγινε με ZnO:Au (2h+1min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=200°C

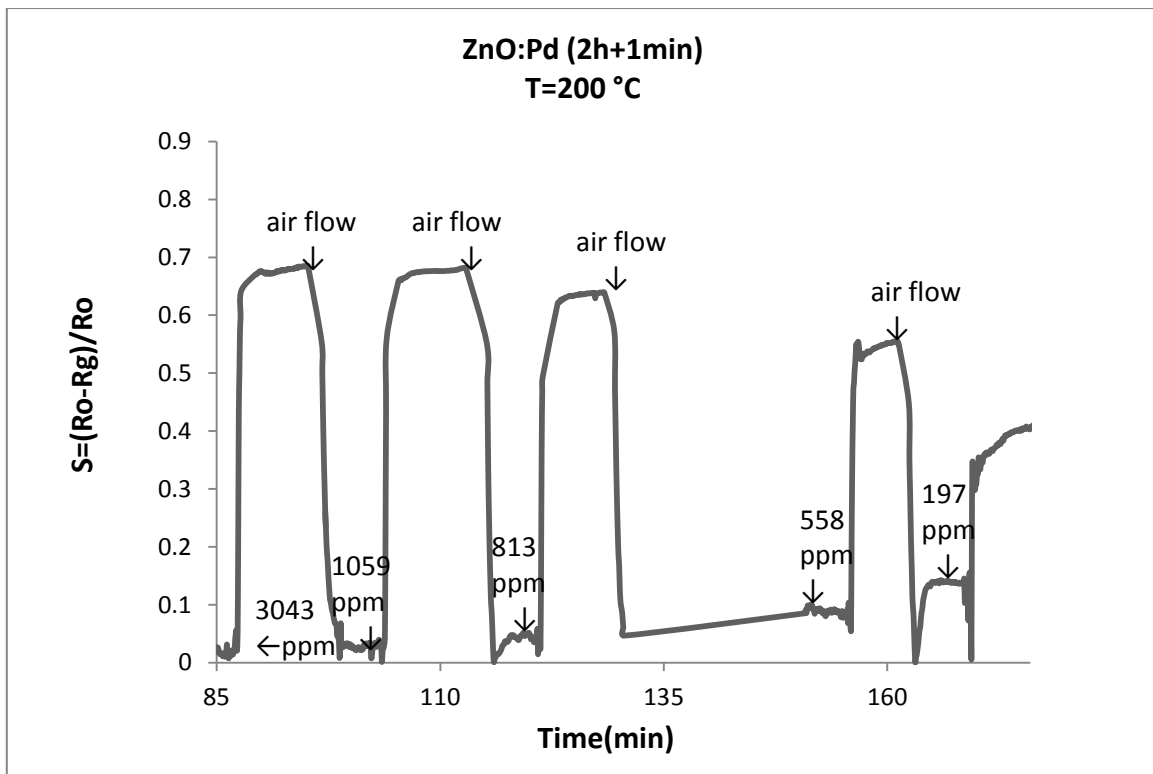
Στην συνέχεια μελετήσαμε το δείγμα που δημιουργήθηκε με 2 ώρες εναπόθεση Zn και 1 λεπτό παλλάδιο, κρατώντας κάθε φορά σταθερή την θερμοκρασία λειτουργίας.



Σχήμα 68: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (2h+1min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=175°C

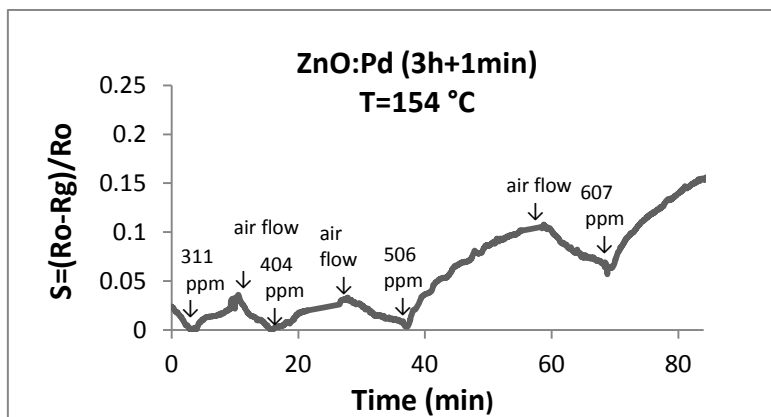


Σχήμα 69: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (2h+1min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας $T=185^{\circ}\text{C}$

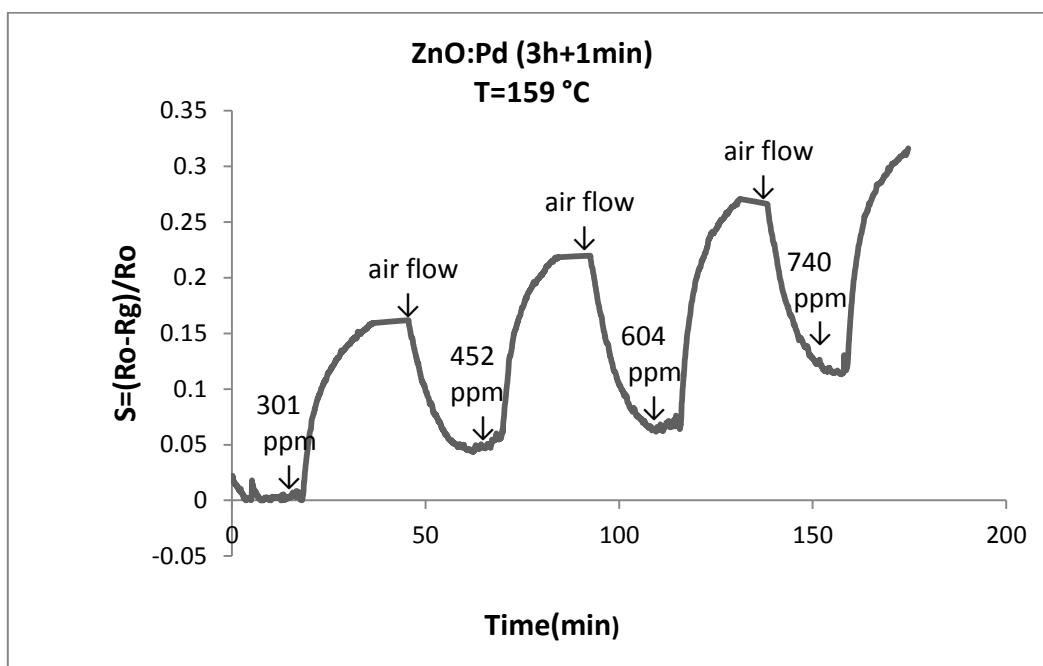


Σχήμα 70: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (2h+1min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας $T=200^{\circ}\text{C}$

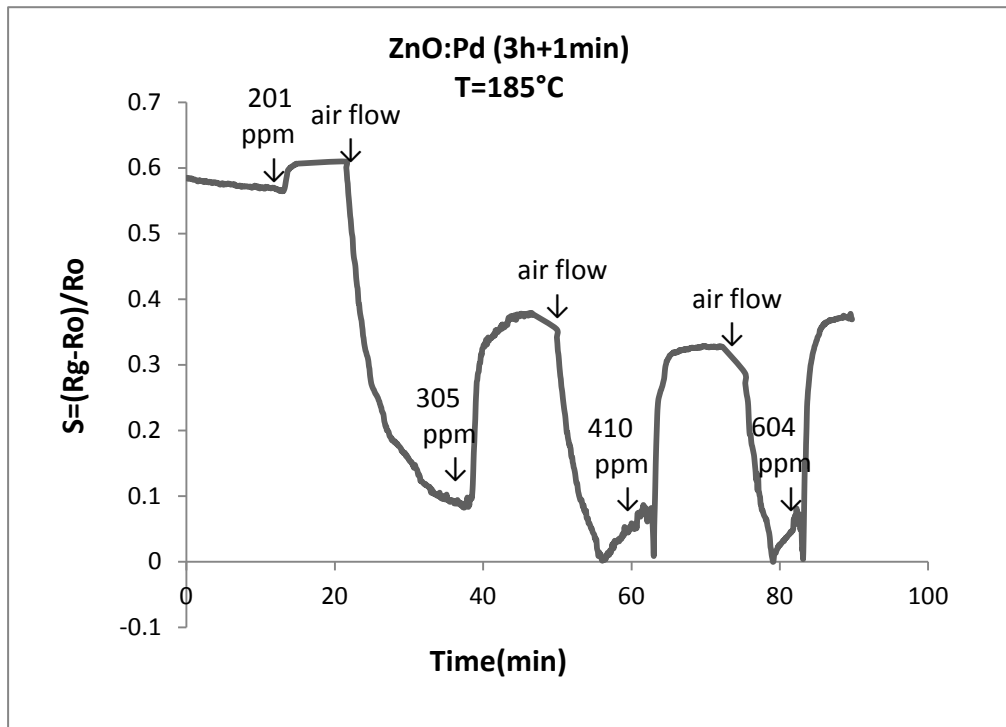
Παρουσιάζονται οι μετρήσεις που πήραμε από το δείγμα που κατασκευάστηκε μετά από 3 ώρες εναπόθεση Zn και 1 λεπτό εναπόθεση παλλαδίου, κρατώντας κάθε φορά σταθερή την θερμοκρασία λειτουργίας.



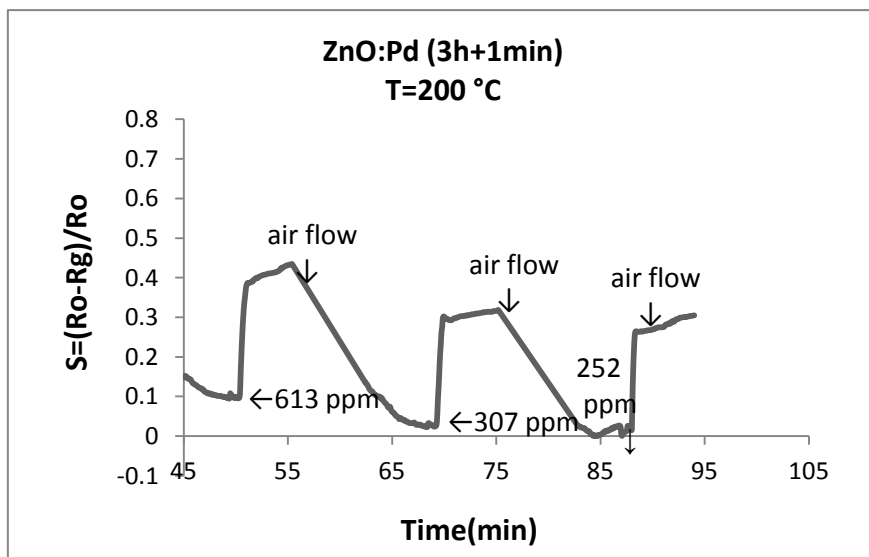
Σχήμα 71: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (3h+1min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=154°C



Σχήμα 72: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (3h+1min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=159°C

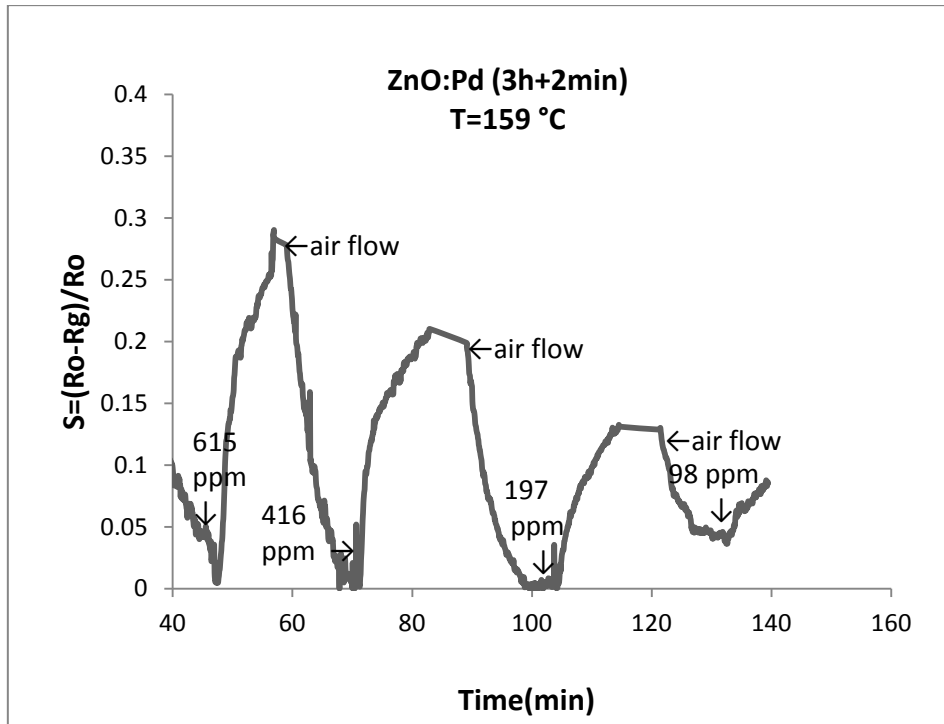


Σχήμα 73: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (3h+1min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=185°C

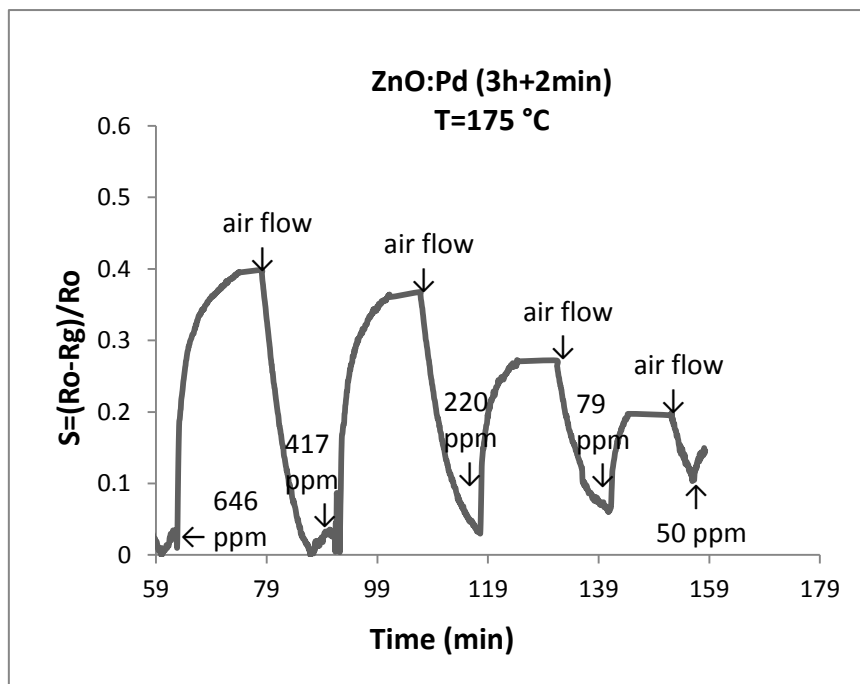


Σχήμα 74: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (3h+1min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=200°C

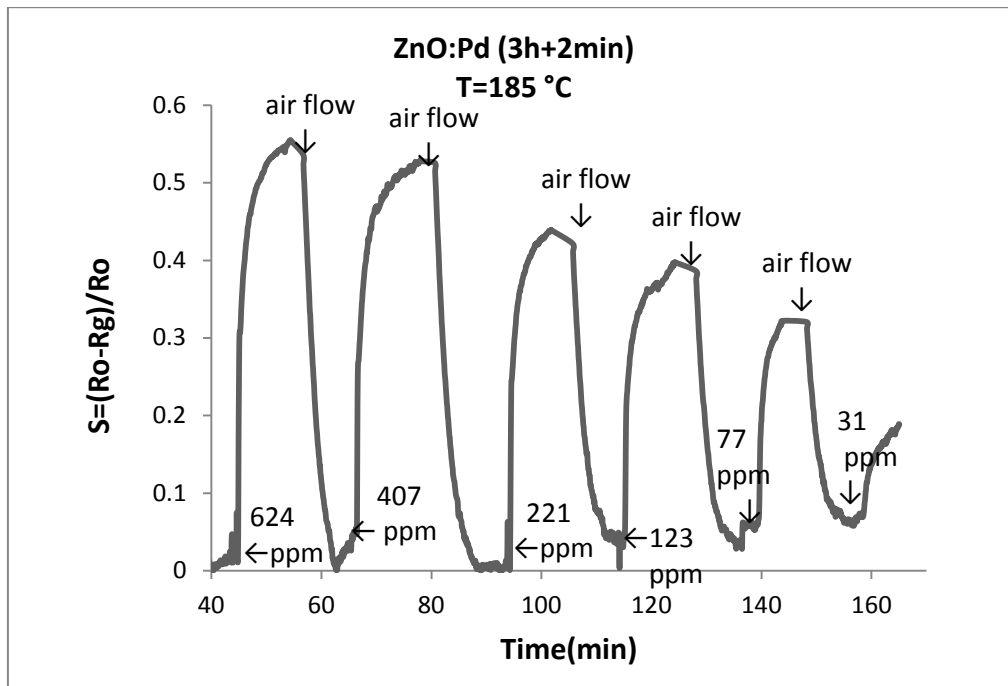
Παρουσιάζονται οι μετρήσεις απόκρισης του δείγματος που δημιουργήθηκε μετά από τρεις ώρες εναπόθεσης οξειδίου του ψευδαργύρου και 2 λεπτών παλλαδίου, κρατώντας κάθε φορά σταθερή την θερμοκρασία λειτουργίας.



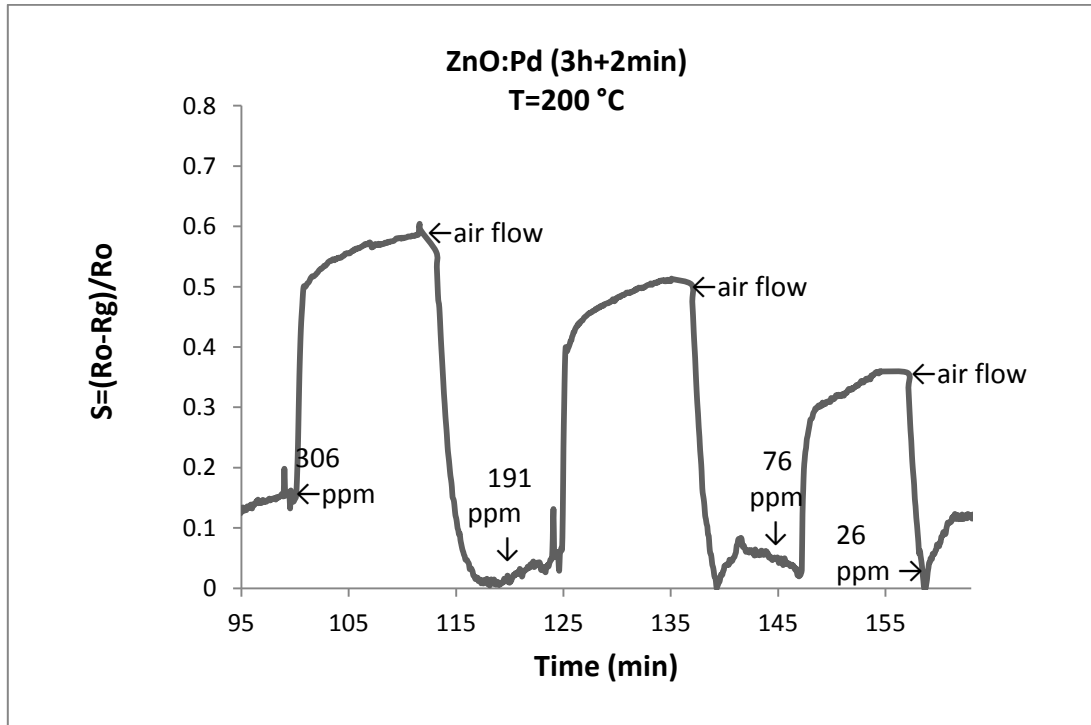
Σχήμα 75: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα που έγινε ZnO:Pd (3h+2min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=159°C



Σχήμα 76: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (3h+2min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=175°C



Σχήμα 77: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (3h+2min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=185°C

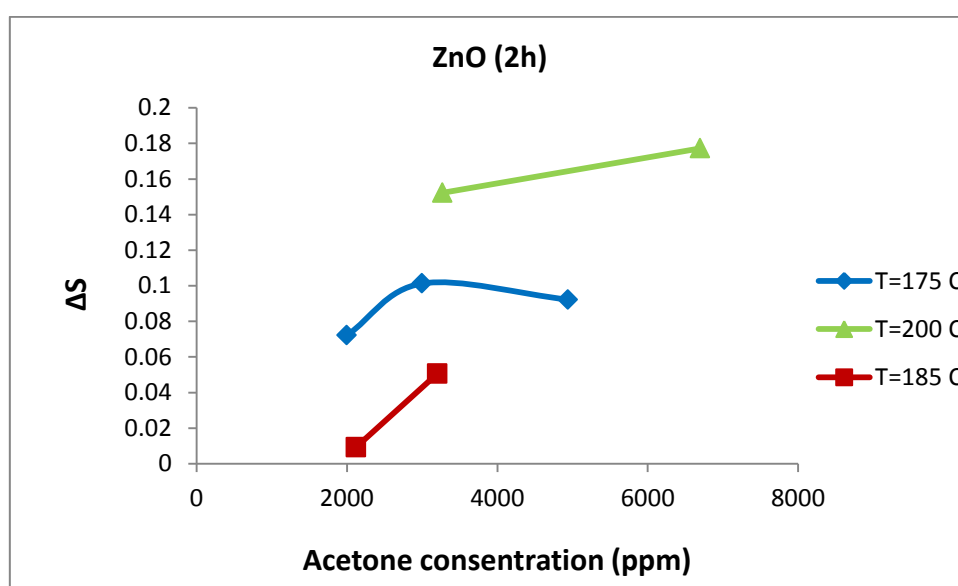


Σχήμα 78: Καμπύλη απόκρισης- χρόνου για το δείγμα ZnO:Pd (3h+2min) υπό σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας T=200°C

Η απόκριση σε όλα τα δείγματα είναι γραμμική (όσο αύξανετε η συγκέντρωση ακετόνης τόσο αυξάνεται και η απόκριση και το αντίστροφο όταν μειώνεται η συγκέντρωση της ακετόνης) γεγονός αρκετά σημαντικό για την εφαρμογή τους σαν αισθητήρες αερίων. Παρατηρείται επίσης ότι σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες είναι δυνατή η ανίχνευση μικροτέρων ποσοτήτων ακετόνης.

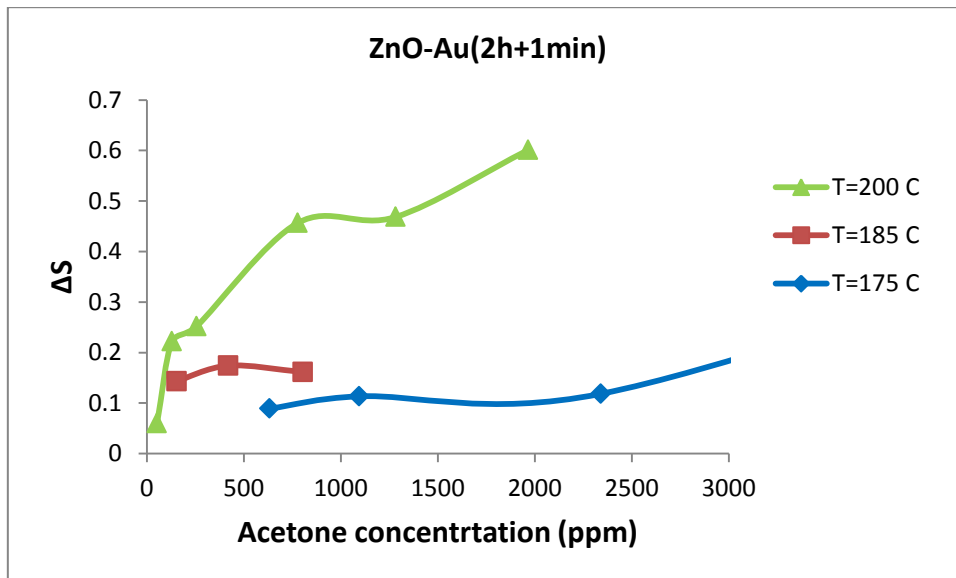
4.2.2. Επίδραση θερμοκρασίας λειτουργίας στην απόκριση του αισθητήρα.

Στις παρακάτω καμπύλες φαίνονται οι διακυμάνσεις της απόκρισης στην εκάστοτε συγκέντρωση ακετόνης για κάθε δείγμα (υπό σταθερή θερμοκρασία).



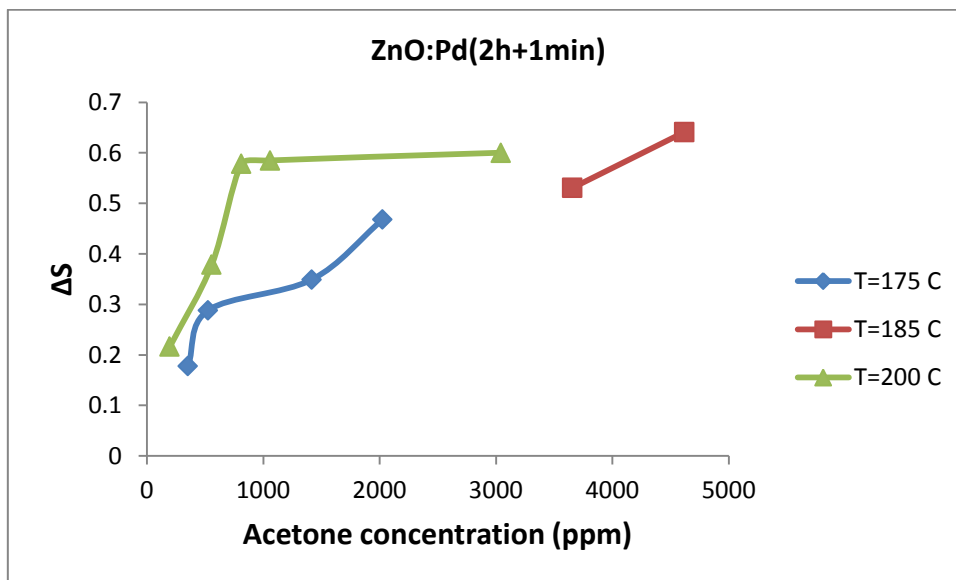
Σχήμα 79: Καμπύλη απόκρισης (ΔS) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ακετόνης (ppm) για το δείγμα που έγινε με 2h εναπόθεση Ζημε PLD για θερμοκρασίες λειτουργίας $T=175^{\circ}\text{C}$, $T=185^{\circ}\text{C}$ και $T=200^{\circ}\text{C}$

Την μεγαλύτερη απόκριση σε αυτό το δείγμα την έχουμε στους 200°C .



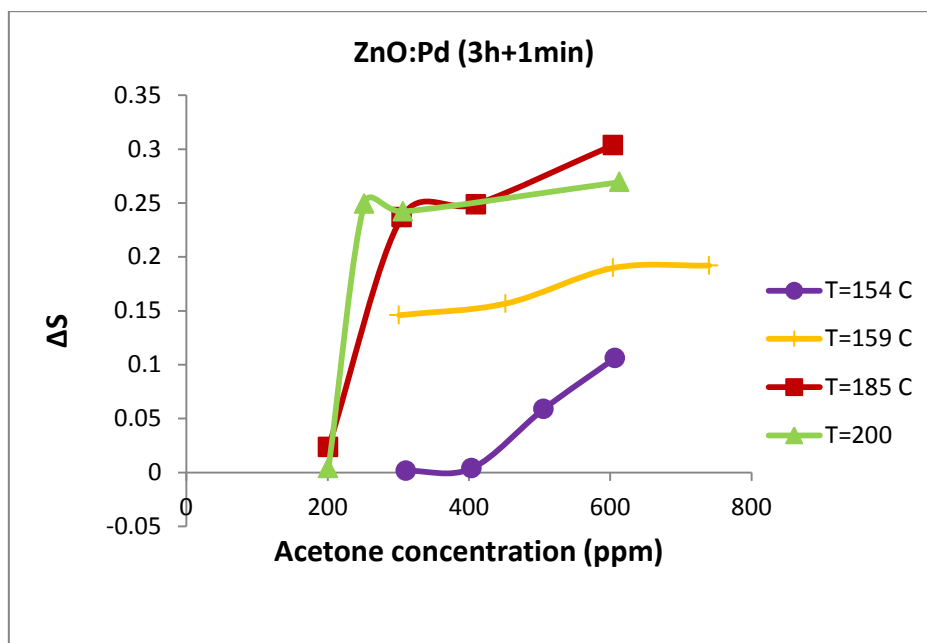
Σχήμα 80: Καμπύλη απόκρισης (ΔS) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ακετόνης (ppm) για το δείγμα που έγινε εναπόθεση με 2h εναπόθεση Zn και 1 min Au με PLD για θερμοκρασίες λειτουργίας $T=175^{\circ}\text{C}$, $T=185^{\circ}\text{C}$ και $T=200^{\circ}\text{C}$

Και σε αυτό το δείγμα οι μεγαλύτερες αποκρίσεις δίνονται στους 200°C η απόκριση μειώνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία.



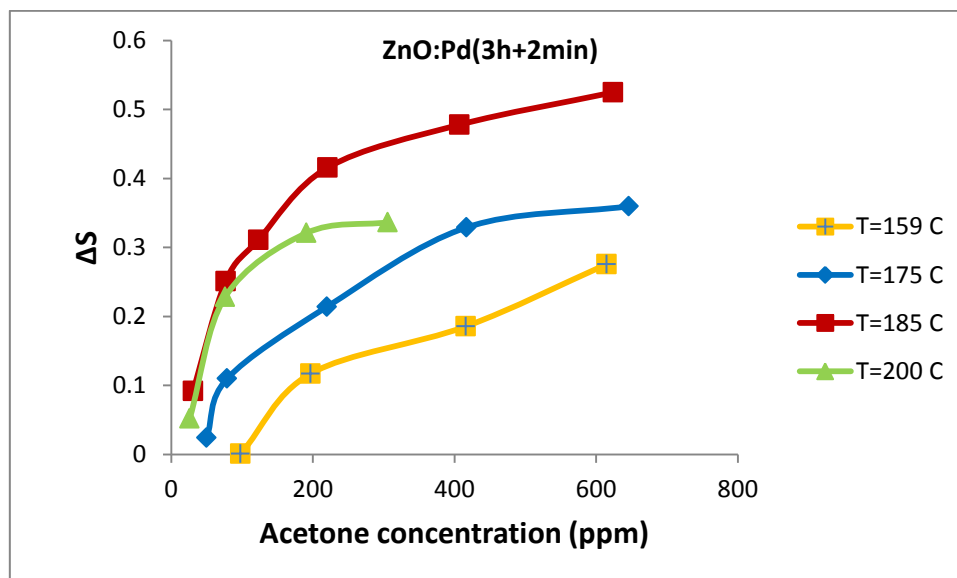
Σχήμα 81: Καμπύλη απόκρισης (ΔS) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ακετόνης (ppm) για το δείγμα που έγινε εναπόθεση με 2h εναπόθεση Zn και 1 min Au με PLD για θερμοκρασίες λειτουργίας $T=175^{\circ}\text{C}$, $T=185^{\circ}\text{C}$ και $T=200^{\circ}\text{C}$

Σε αυτό το δείγμα, η απόκριση αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία λειτουργίας.



Σχήμα 82: Καμπύλη απόκρισης (ΔS) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ακετόνης (ppm) για το δείγμα που έγινε εναπόθεση με 3h εναπόθεση ZnO και 1 min Pd με PLD για θερμοκρασίες λειτουργίας $T=154^{\circ}\text{C}$, $T=159^{\circ}\text{C}$, $T=185^{\circ}\text{C}$ και $T=200^{\circ}\text{C}$

Παρομοίως, και σε αυτό το δείγμα μειώνεται η απόκριση με την μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας.



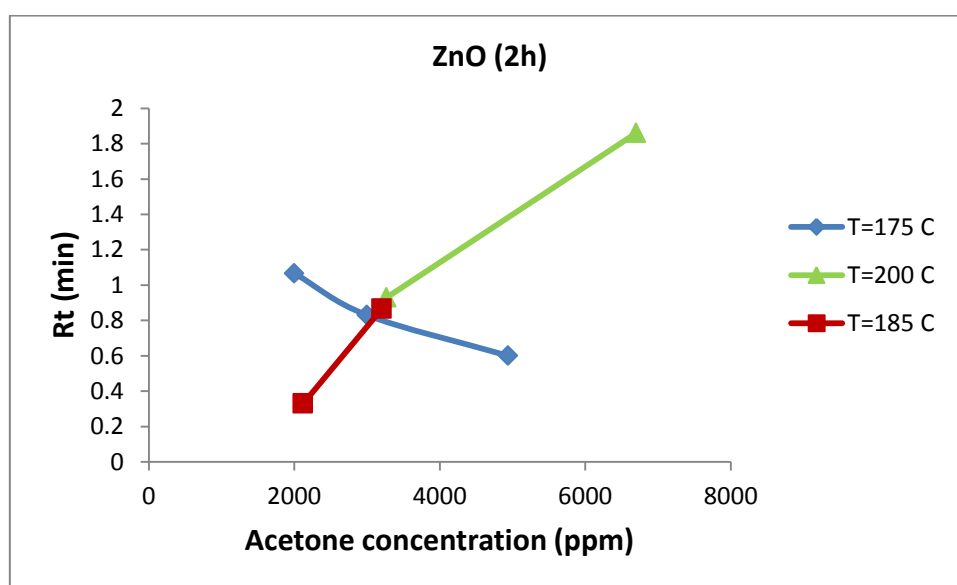
Σχήμα 83: Καμπύλη απόκρισης (ΔS) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ακετόνης (ppm) για το δείγμα που έγινε εναπόθεση με 3h εναπόθεση Zn και 2min Pd με PLD για θερμοκρασίες λειτουργίας $T=159^{\circ}\text{C}$, $T=175^{\circ}\text{C}$, $T=185^{\circ}\text{C}$ και $T=200^{\circ}\text{C}$

Σε αυτό το δείγμα, ενώ τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά των προηγούμενων φαίνεται μια μικρή διαφοροποίηση στις 2 υψηλότερες θερμοκρασίες. Για θερμοκρασία λειτουργίας στους 185°C η απόκριση του δείγματος αυξάνεται σε σχέση με αυτήν στους 200°C.

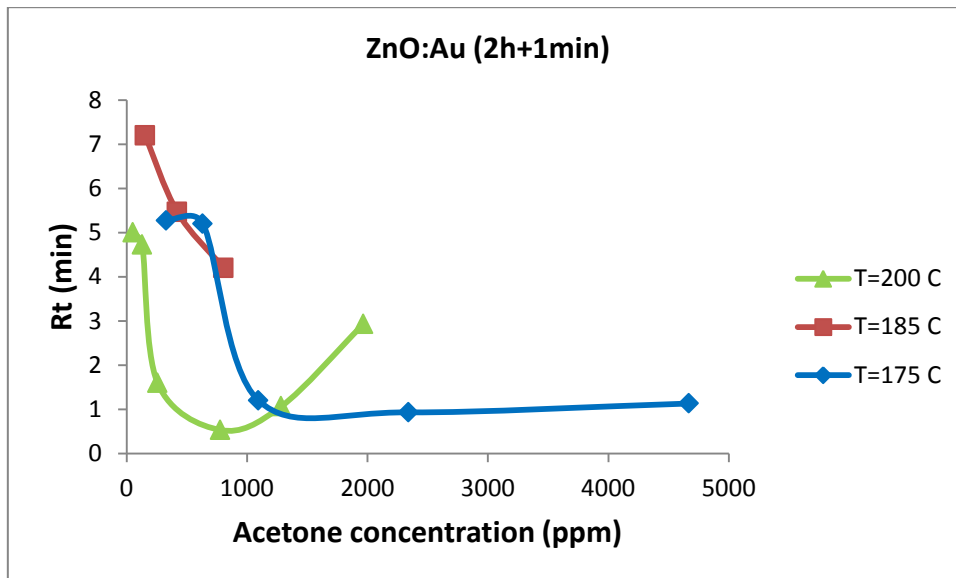
Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται ότι όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία λειτουργίας, τόσο μεγαλώνει η απόκριση του δείγματος στην ανίχνευση ίδιων ποσοτήτων ακετόνης.

4.2.3. Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας στον χρόνο απόκρισης του αισθητήρα.

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η επίδραση στον χρόνο απόκρισης του αισθητήρα της θερμοκρασίας λειτουργίας του αισθητήρα.

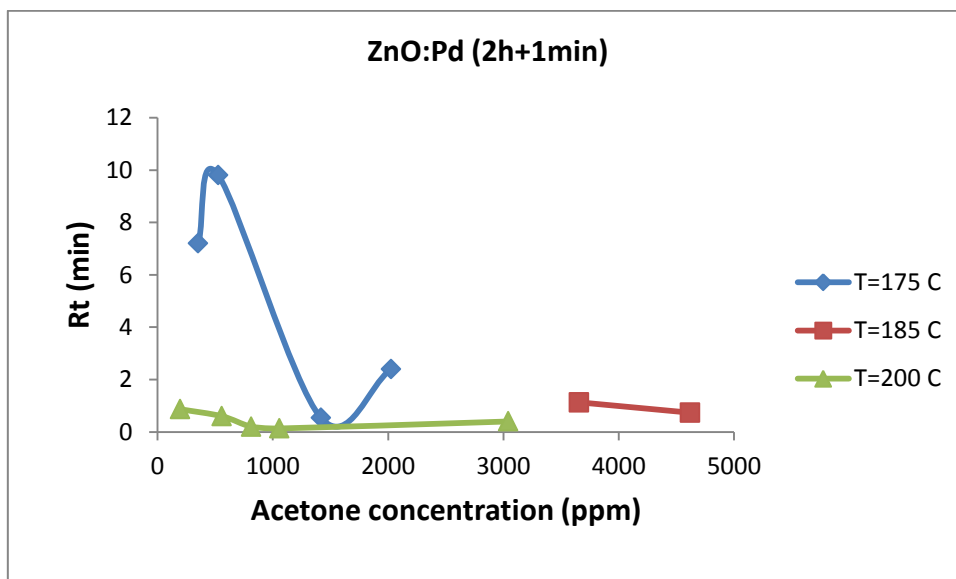


Σχήμα 84: Καμπύλη χρόνου απόκρισης (Rt) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ακετόνης(ppm) για το δείγμα που έγινε εναπόθεση με 2h εναπόθεση Zn με PLD για θερμοκρασίες λειτουργίας T=185°C, T=175°C και T=200°C

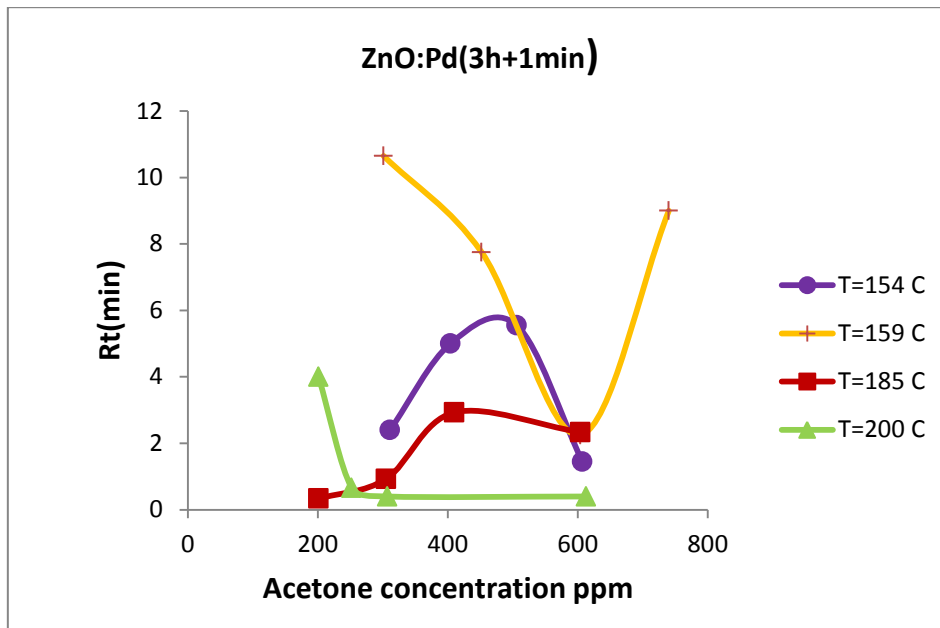


Σχήμα 85: Καμπύλη χρόνου απόκρισης (Rt) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ακετόνης (ppm) για το δείγμα που έγινε εναπόθεση με 2h εναπόθεση Zn και 1 min Au με PLD για θερμοκρασίες λειτουργίας T=175°C, T=185°C και T=200°C

Ο χρόνος απόκρισης είναι μικρός για μεγάλες συγκεντρώσεις ακετόνης αλλά για μικρότερες αυξάνεται κατά πολύ.

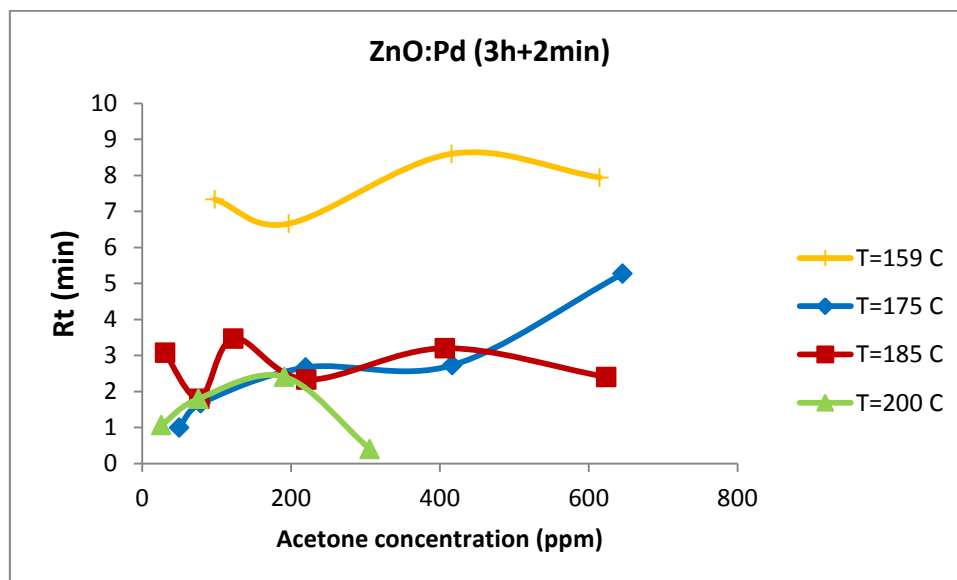


Σχήμα 86: Καμπύλη χρόνου απόκρισης (Rt) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ακετόνης (ppm) για το δείγμα που έγινε εναπόθεση με 2h εναπόθεση Zn και 1min Pd με PLD για θερμοκρασίες λειτουργίας T=175°C, T=185°C και T=200°C



Σχήμα 87: Καμπύλη χρόνου απόκρισης (Rt) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ακετόνης (ppm) για το δείγμα που έγινε εναπόθεση με 3h εναπόθεση Zn και 1 min Pd με PLD για θερμοκρασίες λειτουργίας T=154°C, T=159°C, T=185°C και T=200°C

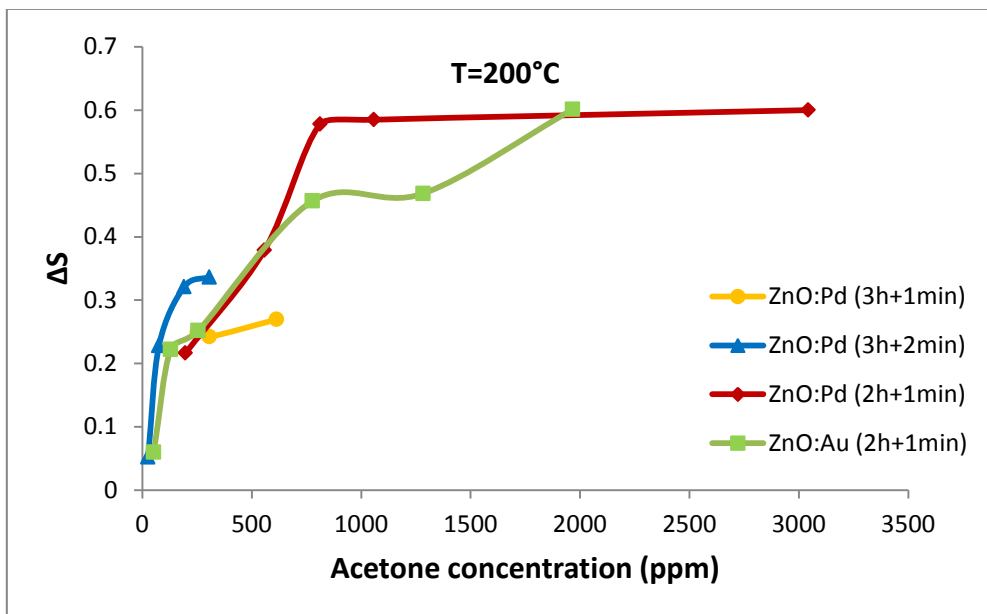
Σε αυτή τη γραφική παράσταση φαίνεται χαρακτηριστικά ότι ο χρόνος απόκρισης του δείγματός μας μειώνεται στην μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας, T=200°C.



Σχήμα 88: Καμπύλη χρόνου απόκρισης (Rt) σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της ακετόνης (ppm) για το δείγμα που έγινε εναπόθεση με 3h εναπόθεση Zn και 2min Pd με PLD για θερμοκρασίες λειτουργίας T=159°C, T=175°C, T=185°C και T=200°C

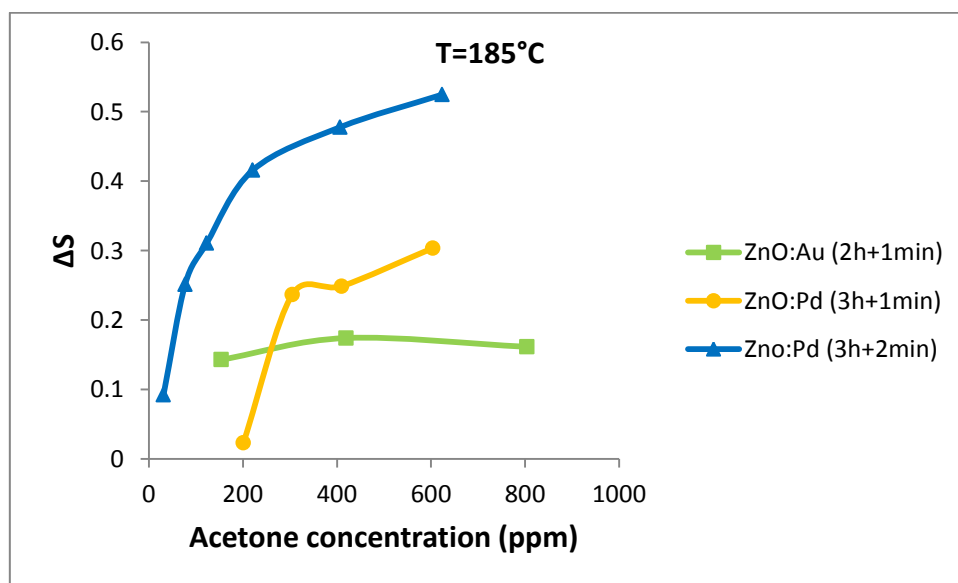
Ο χρόνος απόκρισης κατά βάση μειώνεται όσο ανεβαίνει η θερμοκρασία και αυξάνεται όσο αυτή μειώνεται.

4.2.4. Επίδραση νανοσωματιδίων χρυσού και παλλαδίου στην απόκριση του αισθητήρα



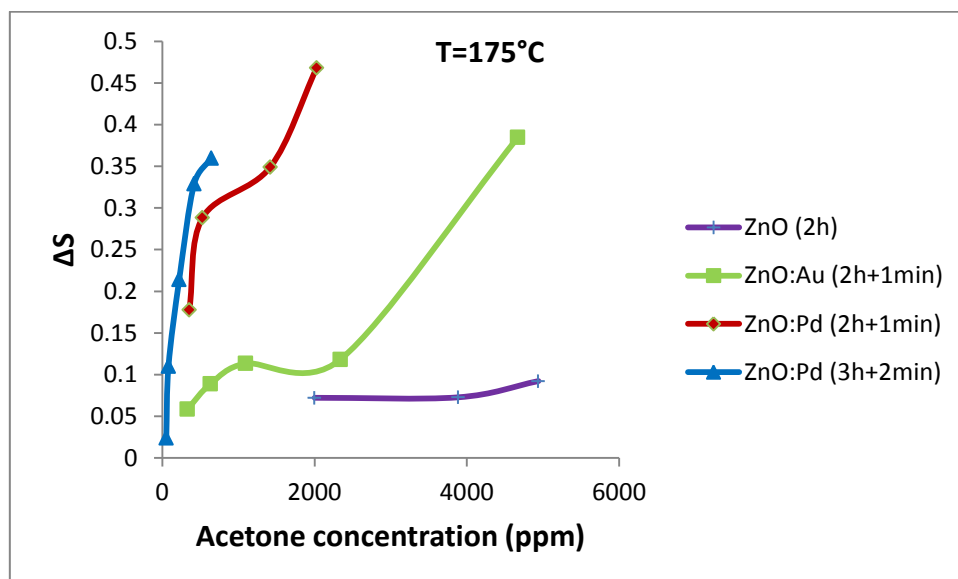
Σχήμα 89: Απόκριση όλων των δειγμάτων σε θερμοκρασία λειτουργίας $T=200^{\circ}\text{C}$

Την μεγαλύτερη απόκριση σε αυτή την θερμοκρασία παρουσιάζουν τα δείγματα ZnO:Au (2h+1min) και ZnO:Pd (3h+2min) με το τελευταίο να υπερτερεί ελάχιστα. Το ZnO (2h) δεν συμπεριλαμβάνεται στο γράφημα γιατί δεν μπορούσε να ανιχνεύσει τόσο μικρές συγκεντρώσεις ακετόνης.



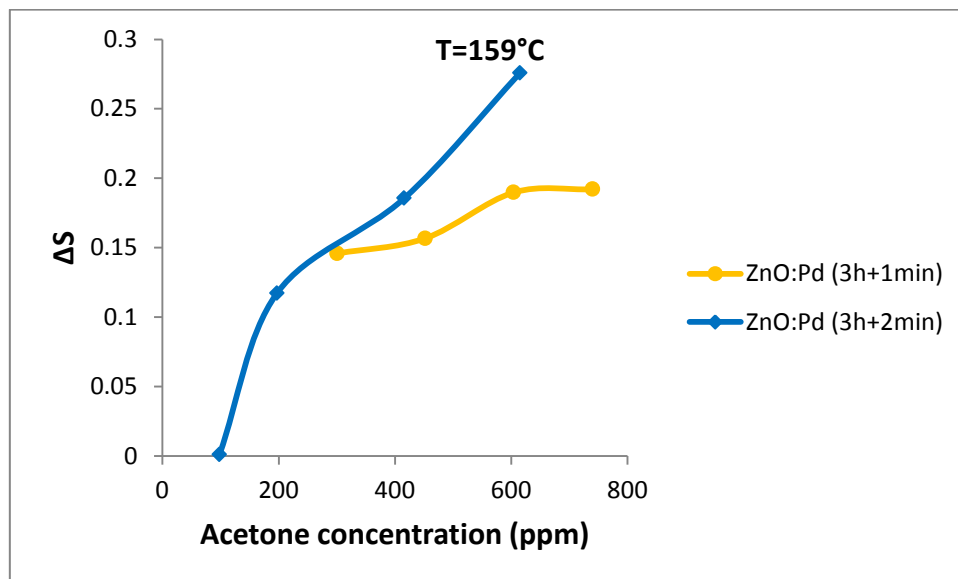
Σχήμα 90: Απόκριση όλων των δειγμάτων σε θερμοκρασία λειτουργίας $T=185^{\circ}\text{C}$

Σε αυτή την θερμοκρασία το δείγμα ZnO:Pd (3h+2min) παρουσιάζει την μεγαλύτερη απόκριση. Αυτό υποδεικνύει ότι η βέλτιστη θερμοκρασία λειτουργίας του δείγματος αυτού είναι η $T=185^{\circ}\text{C}$ γεγονός που συνάδει με τα συμπεράσματα του Σχήματος 83.



Σχήμα 91: Απόκριση όλων των δειγμάτων σε θερμοκρασία λειτουργίας $T=175^{\circ}\text{C}$

Στην παραπάνω θερμοκρασία το δείγμα με την μεγαλύτερη απόκριση ήταν το ZnO:Pd (2h+1min) με το ZnO:Pd (3h+2min) να μπορεί να ανιχνεύσει μικρότερες συγκεντρώσεις ακετόνης.



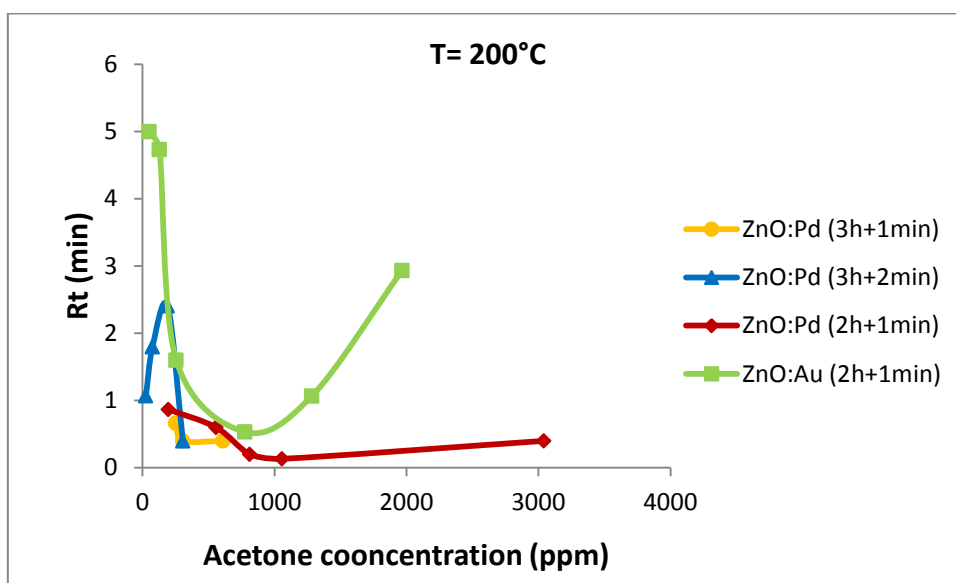
Σχήμα 92: Απόκριση των δειγμάτων με 3h εναπόθεση Zn σε θερμοκρασία λειτουργίας $T=159^{\circ}\text{C}$

Σε αυτή την θερμοκρασία το δείγμα που παρουσίασε την μεγαλύτερη απόκριση ήταν το ZnO:Pd (3h+2min).

Από τα δείγματα που έγιναν με δύο ώρες εναπόθεση ψευδαργύρου και από ένα λεπτό χρυσό και παλλάδιο υπερτέρησε ως προς τον χρόνο απόκρισης αυτό με την εναπόθεση παλλάδιου. Αντίθετα, από τα δείγματα με τρεις ώρες εναπόθεση ψευδαργύρου με ένα και δύο λεπτά εναπόθεσης

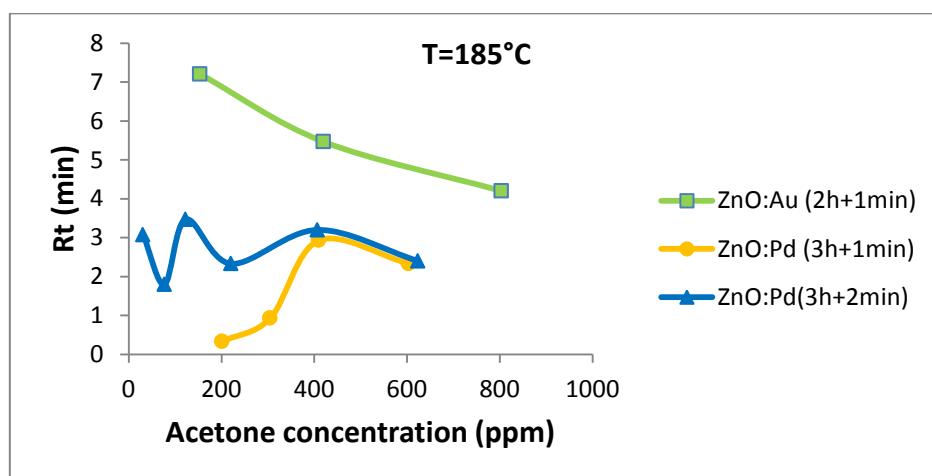
παλλαδίου υπερτέρησε αυτό με την μεγαλύτερη συγκέντρωση παλλαδίου. Συμπερασματικά η προσθήκη νανοσωματιδίων χρυσού και παλλαδίου επέδρασε θετικά, αυξάνοντας την απόκριση του αισθητήρα. Όσο περισσότερη ποσότητα εναποτεθεί τόσο μεγαλώνει η απόκριση.

4.2.5. Επίδραση των νανοσωματιδίων χρυσού και παλλαδίου στον χρόνο απόκρισης του αισθητήρα.

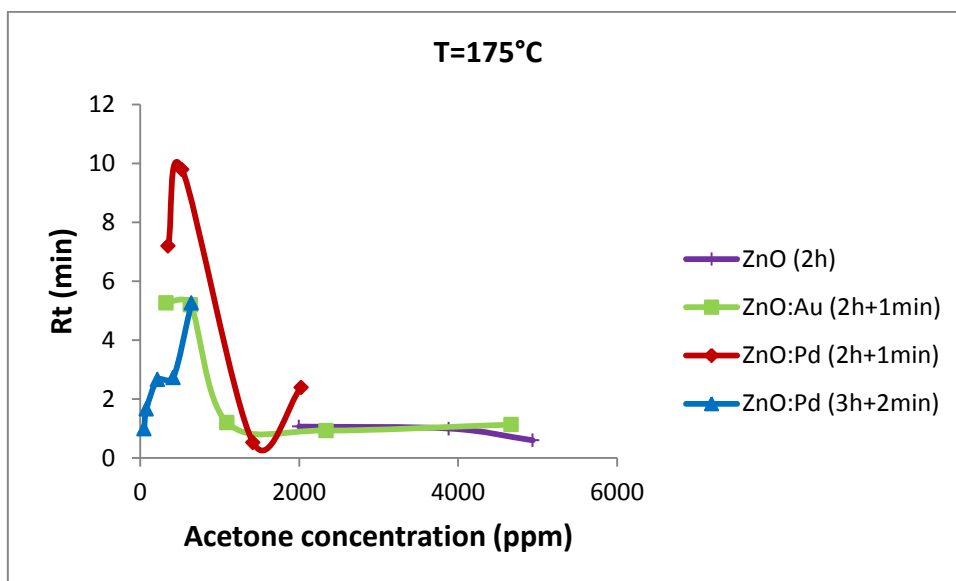


Σχήμα 93: Χρόνος απόκρισης των δειγμάτων σε θερμοκρασία T=200°C

Σε αυτή τη θερμοκρασία τον μικρότερο χρόνο απόκρισης τον παρουσίασε το δείγμα ZnO:Pd (2h+1min)

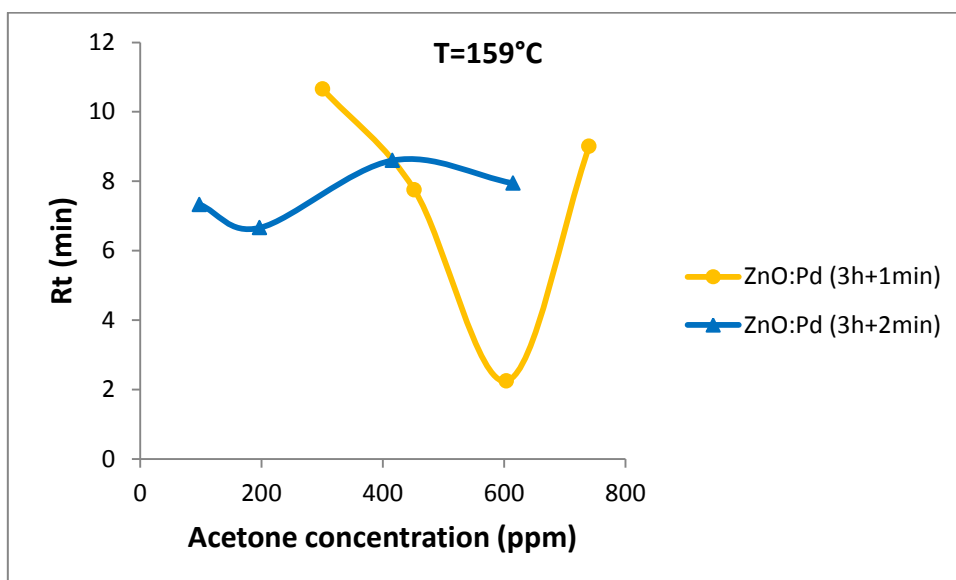


Σχήμα 94: Χρόνος απόκρισης των δειγμάτων σε θερμοκρασία T=185°C



Σχήμα 95: Χρόνος απόκρισης των δειγμάτων σε θερμοκρασία T=175°C

Σε αυτή τη θερμοκρασία μικρότερο χρόνο απόκρισης είχε το ZnO:Pd (2h+1min).



Σχήμα 96: Χρόνος απόκρισης των δειγμάτων σε θερμοκρασία T=159°C

Ως προς τον χρόνο απόκρισης στους 159°C υπερτερεί το ZnO:Pd (3h+1min) για την ανίχνευση μεγάλων ποσοτήτων ακετόνης ενώ το ZnO:Pd (3h+2min) υπερτερεί ως προς το χρόνο απόκρισης, όταν πρόκειται για την ανίχνευση μικρών ποσοτήτων.

Συμπερασματικά, η προσθήκη νανοσωματιδίων χρυσού και παλλαδίου επέδρασε θετικά στη μείωση του χρόνου απόκρισης του αισθητήρα, με την προσθήκη παλλαδίου να παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα.

4.2.6. Περιγραφή του μηχανισμού επίδρασης νανοσωματιδίων Χρυσού και Παλλαδίου στις ιδιότητες του ZnO.

Ο μηχανισμός της αύξησης της απόκρισης με την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του χρυσού και του παλλαδίου δεν είναι απλός. Ο καταλύτης (Au, Pd) επιταχύνει την οξείδωση της ακετόνης στην επιφάνειά του. Το προϊόν χάνεται στο περιβάλλον. Δεν είναι ξεκάθαρο αν η αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καταλύτη, επηρεάζει την αντίσταση της διεπαφής ανάμεσα στους κόκκους. Αρχικά, κάποιος θα μπορούσε να υποθέσει ότι ο καταλύτης θα κατέστρεφε την ευαισθησία στην ακετόνη καίγοντάς την με αποτέλεσμα να μην υπάρχει άλλη να αντιδράσει με την διεπιφάνεια των κόκκων. Υπάρχουν όμως τρόποι με τους οποίους ο καταλύτης επηρεάζει τη διεπιφάνεια επαφής των κόκκων και συνεπώς την ηλεκτρική αντίσταση του υμενίου. Ο ένας τρόπος είναι η διάχυση (spillover) και ο άλλος η αλλαγή της ενέργειας της ζώνης Fermi.

Η διάχυση (spillover) είναι ένα γνωστό φαινόμενο στην ετερογενή κατάλυση. Ο όρος διάχυση αναφέρεται στη διαδικασία κατά την οποία ο μεταλλικός καταλύτης διασπά το μόριο και αυτό εν συνεχεία διαχέεται στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Ο καταλύτης βοηθά τη διάσπαση της ακετόνης επιταχύνοντας την αντίδραση. Τότε, όσο η διάχυση του οξυγόνου και της ακετόνης οδηγούν σε μια αντίδραση σταθερής κατάστασης (steady state reaction) του αναγωγικού μέσου και των ιόντων O^- στην επιφάνεια του ημιαγωγού, τόσο μεγαλύτερη είναι η διάχυση τόσο χαμηλότερη είναι η αντίσταση του υμενίου.

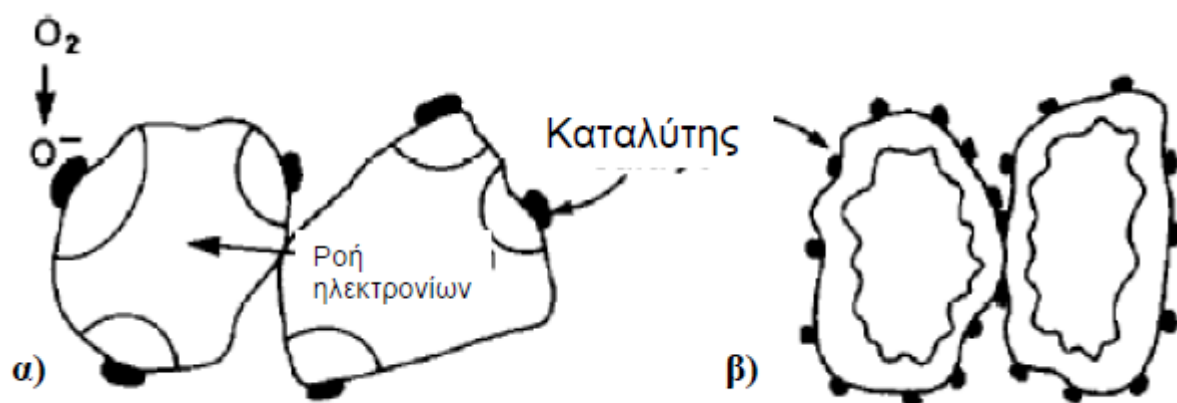
Για να κυριαρχήσουν αυτές οι διαδικασίες στην ηλεκτρική αντίσταση του υμενίου τα διαχεόμενα είδη πρέπει να μπορούν να κινούνται μεταξύ της διεπαφής των κόκκων. Για τον λόγο αυτό ένας καταλύτης είναι αποτελεσματικός όταν είναι αρκετά διεσπαρμένος έτσι ώστε τα σωματίδια να βρίσκονται ανάμεσα σε όλες τις διεπαφές μεταξύ των κόκκων του ημιαγωγού. Μόνο τότε ο καταλύτης μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ηλεκτρική αντίσταση της διεπιφάνειας των κόκκων {74}.

Ο άλλος τρόπος κατά τον οποίο μπορεί να επηρεαστεί η ηλεκτρική αντίσταση της διεπαφής των κόκκων είναι η αλλαγή της ενέργειας Fermi. Αυτό σημαίνει ότι η ρόφηση του οξυγόνου στον καταλύτη αφαιρεί ηλεκτρόνια από τον ημιαγωγό. Αν οι επιφανειακές καταστάσεις που σχετίζονται με τον καταλύτη είναι περισσότερες από 10^{12} cm^{-2} και τα άλλα είδη στην επιφάνεια του ημιαγωγού

αγνοηθούν, ο καταλύτης ελέγχει το δυναμικό της επιφάνειας. Στο μοντέλο αυτό τα ροφημένα ιόντα οξυγόνου απ' ευθείας από τον ημιαγωγό θεωρούνται αμελητέα σε σχέση με αυτά στον καταλύτη (την ενέργεια Fermi του καταλύτη). Στο Σχήμα 97 απεικονίζεται η διαδικασία αυτή. Ο καταλύτης ελέγχοντας την ενέργεια Fermi καθορίζει την κίνηση των ηλεκτρονίων μέσα στον ημιαγωγό, ενώ η μικρή διασπορά του καταλύτη αποκλείει οποιαδήποτε αλλαγή στην αντίσταση της διεπιφάνειας των κόκκων. Αν υπάρχουν λίγα σωματίδια καταλύτη στον κόκκο του ημιαγωγού, τότε μόνο ένα μικρό μέρος της επιφάνειας του ημιαγωγού ελεγχεται από τον καταλύτη (Σχήμα α). Στο ίδιο Σχήμα (β) φαίνεται η περίπτωση κατά την οποία υπάρχει καλή διασπορά του καταλύτη έτσι ώστε οι ζώνες απογύμνωσης-περίσσειας ιόντων (depletion zone) στην επιφάνεια του ημιαγωγού να αλληλεπικαλύπτονται και η επιρροή του καταλύτη να εκτείνεται μέχρι την επιφάνεια των κόκκων. Γνωρίζοντας ότι οι ζώνες απογύμνωσης στην επιφάνεια του ημιαγωγού έχουν πλάτος συνήθως μέχρι 200 nm, το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη πρέπει να είναι της τάξης των 50 nm.

Ο όρος "έλεγχος της ενέργειας Fermi" αναφέρεται στο γεγονός ότι όταν επέλθει ισορροπία στη μεταφορά φορτίου η ενέργεια αυτή στο σύστημα είναι σταθερή. Έτσι η μεγάλη συγκέντρωση οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα η ενέργεια Fermi του ημιαγωγού και του καταλύτη να μειώνονται. Η χαμηλή ενέργεια Fermi στην επιφάνεια του ημιαγωγού αυξάνει το δυναμικό της επιφάνειας.

Τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα περιγράφονται καλύτερα με τον δεύτερο τρόπο (ενέργεια Fermi) όταν η ανάλυση είναι ποσοτική ή όταν το οξυγόνο της ατμόσφαιρας επηρεάζει την στοιχειομετρία του καταλύτη παρά απλά να ροφηθεί σε αυτόν. {54}



Σχήμα 97: Έλεγχος της ενέργειας της ζώνης Fermi όταν υπάρχει (α) μικρή και (β) μεγάλη διασπορά καταλύτη.

4.3. Συμπεράσματα και Μελλοντικοί στόχοι

Όλα τα δείγματα έδειξαν ότι στη μεγαλύτερη θερμοκρασία λειτουργίας τους (200°C), όχι μόνο είχαν συγκριτικά την μεγαλύτερη απόκριση και τους μικρότερους χρόνους απόκρισης, αλλά μπορούσαν να ανιχνεύσουν και μικρότερες συγκεντρώσεις ακετόνης. Σε T=200°C τα υμένια με το μεγαλύτερο πάχος είχαν μεγαλύτερη απόκριση και μικρότερους χρόνους απόκρισης. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων παλλαδίου επέδρασε θετικά στις ιδιότητες του αισθητήρα.

Η μικρότερη συγκέντρωση ακετόνης που ανιχνεύτηκε ήταν τα 25 ppm στους 200°C από το δείγμα ZnO:Pd (3h+2min). Είναι πιθανόν να μπορούσε να ανιχνεύσει μέχρι και 1 ppm. Η διάταξη όμως δεν επέτρεψε τέτοια ακρίβεια. Η βιβλιογραφική ανασκόπηση που έγινε στην παράγραφο 2.1.9. (σελ. 54-55) υπέδειξε ότι ο αισθητήρας ZnO:Pd (3h+2min) υπερτερεί των περισσότερων αισθητήρων που έχουν κατασκευαστεί μια και λειτούργησε σε θερμοκρασίες πολύ μικρότερες από αυτούς {40,41,42,43,45,46,47,48,50,51,53,75}. Αν και ο αισθητήρας που φτιάχτηκε από WO₃:Si λειτούργησε σε μεγαλύτερη θερμοκρασία (T=350°C) και κατάφερε να ανιχνεύσει τη συγκέντρωση των 20 ppb {44}, η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε δεν επέτρεψε να ανιχνευτεί τόσο μικρή ποσότητα ακετόνης. Υπερτερούν ελάχιστα οι αισθητήρες που φτιάχτηκαν από φύλλα και λουλούδια ZnO {49,52} αφού κατάφεραν να ανιχνεύσουν 50 και 100 ppm στους 180°C και 150°C αντίστοιχα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αυτοί οι αισθητήρες οξειδίου του ψευδαργύρου είχαν το σχήμα λουλουδιού {52} και φύλλων {49} με αποτέλεσμα η ενεργός επιφάνειά τους να είναι μεγαλύτερη και να αντιδρούν πιο εύκολα με την ακετόνη. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δεν απέχουν πολύ από αυτά των προαναφερθεισών. Στην παρούσα εργασία δεν συμπεριλήφθηκε στις μετρήσεις η θερμοκρασία λειτουργίας των 180°C αλλά των 185°C στην οποία ανιχνεύτηκαν 31 ppm ακετόνης. Τέλος, ο αισθητήρας ZnO:Pd (3h+2min) ανίχνευσε την ίδια ποσότητα ακετόνης στην ίδια θερμοκρασία με έναν αισθητήρα που κατασκευάστηκε επίσης από ZnO αλλά ήταν ντοπαρισμένος με In {54}.

Πλεονέκτημα της παρούσας εργασίας αποτελεί η στατική πίεση του θαλάμου γεγονός που προσομοιάζει στις πραγματικές συνθήκες λειτουργίας των αισθητήρων καθώς λαμβάνεται υπόψη η διάχυση του αερίου στην ατμόσφαιρα πριν φτάσει στην επιφάνεια του αισθητήρα. Στα πλεονεκτήματα θα μπορούσε να προστεθεί και η δυνατότητα των αισθητήρων να δουλεύουν σε χαμηλές θερμοκρασίες, συγκριτικά με άλλες αναφορές πράγμα που τους κάνει οικονομικούς. Επίσης η χρήση παλλαδίου είναι αποδοτικότερη από αυτή του χρυσού γεγονός που μειώνει ακόμα περισσότερο το κόστος τους. Οι αισθητήρες πληρούσαν τα κριτήρια της ευαισθησίας και της σταθερότητας αλλά η επιλεκτικότητα ήταν μια παράμετρος που δεν μελετήθηκε.

Μελλοντικός στόχος είναι η ανάπτυξη πιο παχιών υμενίων και η εναπόθεσή τους με ευγενή μέταλλα. Ακόμη, πρέπει να τονιστεί ότι η ενέργεια παλμού που χρησιμοποιήσαμε προκειμένου να φτιαχτεί το δείγμα είναι μια παράμετρος που δεν την αλλάξαμε καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματός και θα άξιζε να μελετηθεί. Τέλος θα ήταν παράλειψη να μην αναφερθεί ότι στόχος αποτελεί και η μελέτη της επιλεκτικότητας μια και στη διάταξη μπορεί εύκολα να ενσωματωθεί και άλλο αέριο.