

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΔΜΠΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

«ΧΗΜΙΚΟΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ»

ΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ



ΜΑΓΓΙΝΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2015

Η ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας συγχρηματοδοτήθηκε μέσω του έργου «Υποτροφίες ΙΚΥ» από πόρους του ΕΠ «Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση» του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου (ΕΚΤ) του ΕΣΠΑ, 2007-2013.

Copyright © Γεώργιος Κ. Μαγγίνας, Αθήνα 2015

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος, All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Ξεκινώντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα μου, Καθηγητή ΕΜΠ, Δρ. Δημήτριο Τσουκαλά, για την καθοδήγηση και την βοήθεια που μου προσέφερε καθ'όλη τη διάρκεια της εργασίας μου, όπως και για την εφευρετικότητά του και υπομονή σε όλες τις στιγμές που συνάντησα δυσκολίες.

Ευχαριστώ ακόμα:

- Τον Αναπ. Καθηγητή ΕΜΠ, Δρ. Ιωάννη Ράπτη για τις γνώσεις που προσέφερε καθώς και για την συνεχή βοήθεια και στήριξη που μου παρείχε καθ'όλη την διάρκεια της εργασίας
- Τον Υπ. Διδάκτορα Λεωνίδα Μαδιανό για την συνεχή καθοδήγηση και επιμέλεια σε όλες τις φάσεις της πτυχιακής καθώς και για την μεθοδικότητα και εφευρετικότητά του.
- Τον Υπ. Διδάκτορα Παναγιώτη Μπούσουλα για τις υποδείξεις και το συνεχές ενδιαφέρον του

Όλο το επιστημονικό προσωπικό του εργαστηρίου ηλεκτρικών μετρήσεων του τομέα φυσικής του ΕΜΠ, υποψήφιους Διδάκτορες και προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές

Τους γονείς μου Ευαγγελία και Κωνσταντίνο για τη συνεχή καθημερινή στήριξη και καθοδήγηση και τον αδερφό μου Γιάννη.

Περίληψη

Η παρούσα εργασία ασχολείται με την κατασκευή και χαρακτηρισμό χημικών αισθητήρων με μεταλλικά νανοσωματίδια για την ανίχνευση υγρασίας και φυτοφαρμάκων. Επίσης τονίζεται η επιλεκτικότητα ορισμένων πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν για την απορρόφηση των ατμών μέσω της ποσοστιαίας μεταβολής της αντίστασης του αισθητήρα.

Πιο συγκεκριμένα στο πρώτο μέρος που είναι και το θεωρητικό γίνεται μία εισαγωγή στην έννοια των αισθητήρων και περιγράφεται η δομή και τα στατικά και δυναμικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος μέτρησης. Στη συνέχεια επικεντρωνόμαστε στους χημικούς αισθητήρες που μας ενδιαφέρουν στην παρούσα εργασία και την κατηγοριοποίηση τους αλλά και στην περιγραφή των νανοσωματιδίων και των ιδιοτήτων τους. Στην συνέχεια γίνεται μία συζήτηση γύρω από τα πολυμερή και την χρήση τους στους χημικούς αισθητήρες και περιγράφεται η διάταξη των λεγόμενων ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων. Στο τέλος του πρώτου κεφαλαίου γίνεται μία περιγραφή της χρήσης μεταλλικών νανοσωματιδίων σε αισθητήρες παραμόρφωσης και του μοντέλου ενεργοποιούμενου φαινομένου σήραγγας που κυριαρχεί σε αυτά.

Στο δεύτερο κεφάλαιο της εργασίας αυτής επικεντρωνόμαστε στο κατασκευαστικό κομμάτι των αισθητήρων με αναφορά στις τεχνικές ανάπτυξης των ηλεκτροδίων χρυσού αλλά και παρασκευής των νανοσωματιδίων πλατίνας και εναπόθεσης στρώσεων πολυμερούς.

Στο τρίτο μέρος γίνεται μία ανάπτυξη των τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη των διατάξεων μας όπως οι τεχνικές XRD, προφίλομετρίας, SEM, ηλεκτρικού χαρακτηρισμού και της πειραματικής διάταξης μετρήσεων απόκρισης των αισθητήρων.

Στο τέταρτο και τελευταίο μέρος παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διατριβής καθώς επίσης προτείνονται μελλοντικές εργασίες για περαιτέρω μελέτη του αντικειμένου.

Abstract

This paper deals with the construction and characterization of a special class of sensors, this of metal nanoparticles consisted sensors and their ability to detect certain substances in the form of gases such as water vapor H_2O and the pesticide dursban dissolved in H_2O . It also emphasizes in the selectivity of some polymers used for the absorption of vapor by the percentage change of the sensor's resistance.

In particular in the first part which is theoretical comes an introduction to the concept of sensors and we describe the structure and static and dynamic characteristics of a measuring system. Then we focus on chemical sensors of interest in this work and their classification and the description of the nanoparticles and their properties. Next there is a discussion about the polymers and their use in chemical sensors, and we describe the device of so-called interdigitated electrodes. At the end of the first chapter there is a description of the use of metal nanoparticles in strain sensors and the activated tunnel process model that prevails in them.

In the second chapter of this work we focus on the manufacturing part of the sensors with reference to the technical development of the gold electrodes and the preparation of platinum nanoparticles and the deposition of polymer layers.

The third part is the description of characterization techniques used for the study of our devices. Such techniques are XRD, profilometry, SEM, electrical characterization and the experimental setup for sensor response measurements.

The fourth part is the experimental study and presentation of the results that were analyzed and finally the conclusions and the discussion about the future.

Πίνακας περιεχομένων

1.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
1.1 Εισαγωγή	7
1.2 Οι αισθητήρες σε συστήματα μετρήσεως	8
1.3 Η δομή ενός συστήματος μέτρησης	9
1.4 Στατικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων	11
1.5 Δυναμικά χαρακτηριστικά αισθητήρων	19
1.6 Χημικοί αισθητήρες	21
1.7 Γενικά περί νανοσωματιδίων	23
1.8 Ιδιότητες νανοσωματιδίων	23
1.9 Γενικά περί πολυμερών	25
1.10 Χρήση των πολυμερών σε χημικούς αισθητήρες	26
1.11 IDE's (Ενδοδιαπλεκόμενα Ηλεκτρόδια)	29
1.12 Αισθητήρες παραμόρφωσης από στρώσεις μεταλλικών νανοσωματιδίων	30
Βιβλιογραφία 1ου μέρους	35
2. ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
2.1 Οπτική λιθογραφία.....	37
2.2 Φυσική Εναπόθεση από Εξάχνωση	38
2.3 DC Sputtering	41
2.4 Παραγωγή Νανοσωματιδίων	42
2.5 Ο εκτυπωτής ink-jet	46
Βιβλιογραφία 2ου μέρους	49
3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	50
3.1 XRD_X-Rays Diffractometer (Περιθλασίμετρο Ακτίνων-X)	50
3.2 Stylus Profilometer (Προφιλόμετρο)	53
3.3 SEM_ Scanning Electron Microscope (Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο)	58
3.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός	62
3.5 Πειραματική διάταξη μετρήσεων απόκρισης των αισθητήρων	64
Βιβλιογραφία 3ου μέρους.....	67

4. Πειραματικές Μετρήσεις	68
5. Συμπεράσματα-Συζήτηση για το μέλλον	79

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 Εισαγωγή

Η σημασία των αισθητήρων στη ζωή μας είναι αυτονόητη. Οι πρώτοι αισθητήρες εμφανίζονται μαζί με την εξέλιξη των έμβιων όντων και αποτελούν τα βασικά όργανά για την επιβίωσή τους. Ο άνθρωπος κατά την εξέλιξή του συνειδητοποίησε ότι χρειάζεται όργανα μέτρησης για να λύσει καθημερινά πρακτικά προβλήματα, όπως αυτό της μέτρησης του μήκους, του βάρους ή του όγκου κτλ. Οι πρώτοι αισθητήρες ήταν μηχανικοί (πχ. η αρχή λειτουργίας του πρώτου θερμόμετρου βασίζεται στη μεταβολή των διαστάσεων των σωμάτων με τη θερμοκρασία). Η συστηματική μελέτη του ηλεκτρισμού οδήγησε στην ανάπτυξη νέων ηλεκτρικών αισθητήρων, των οποίων η έξοδος ήταν ένα αναλογικό σήμα. Η ανάπτυξη των ημιαγωγών είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αισθητήρων ημιαγωγών αλλά και ψηφιακών οργάνων μέτρησης. Στη σημερινή εποχή η ανάπτυξη των μικρομηχανικών διεργασιών οδήγησε σε νέες μορφές αισθητήρων, πολύ μικρότερων σε διαστάσεις, ταχύτερους σε απόκριση και με χαμηλότερο κόστος κατασκευής. Έτσι ο άνθρωπος κατάφερε να μετρήσει ποσότητες που δεν ήταν αντιληπτές με τα δικά του μέσα. Λόγω του μεγέθους και των μικρομηχανικών ιδιοτήτων τους δημιουργήθηκαν νέοι αισθητήρες που εκμεταλλεύθηκαν αυτά τα χαρακτηριστικά. Τέτοιοι αισθητήρες είναι οι αισθητήρες επιταχύνσεως, οι πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες πίεσης, οι αισθητήρες ανίχνευσης κάμψης και παραμόρφωσης, οι κάμερες τύπου CCD και CMOS, οι αισθητήρες για χημική και βιολογική ανίχνευση κτλ.

1.2 Οι αισθητήρες σε συστήματα μετρήσεως

Μέτρηση (measurement) είναι ο προσδιορισμός ενός μεγέθους ή ποσού με βάση ένα μέγεθος αναφοράς του ίδιου τύπου, που χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης (measurement unit, πχ. το μέτρο, το κιλό κλπ.). Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιούνται τα κατάλληλα συστήματα μέτρησης (measurement systems). Οι μετρήσεις των φυσικών και των χημικών φαινομένων αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα πολλών ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Ο άνθρωπος από πολύ παλιά χρησιμοποίησε τη μέτρηση για να μπορέσει να εκφράσει ποσότητες (πχ. του λαδιού, της απόστασης κλπ.), ώστε να μπορέσει να επικοινωνήσει με τους άλλους ανθρώπους και να διεξάγει πλήθος δραστηριοτήτων (πχ. πωλήσεις και αγορές προϊόντων κλπ).

Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και της βιομηχανίας, οι μετρήσεις εκτός από την έκφραση του μεγέθους μιας ποσότητας άρχισαν να χρησιμοποιούνται ευρέως στα λεγόμενα συστήματα αυτόματου ελέγχου (automatic control systems). Στα συστήματα αυτά μετράται ένα μέγεθος, η μέτρηση συγκρίνεται με μια επιθυμητή τιμή και στη συνέχεια η διαφορά τους χρησιμοποιείται για να ελέγξει μια διαδικασία, έτσι ώστε το μετρούμενο μέγεθος να συμπέσει τελικά με την επιθυμητή τιμή. Στις μέρες μας δεν υπάρχει καμία βιομηχανική μονάδα χωρίς συστήματα αυτόματου ελέγχου, μέρος των οποίων είναι τα συστήματα μέτρησης[1].

Παλιότερα, πολλά συστήματα μέτρησης βασιζόταν σε χειροκίνητες, μηχανικές ή άλλες διαδικασίες για την πραγματοποίηση της μέτρησης (πχ. η μέτρηση των διαστάσεων ενός αντικειμένου με χάρακα, η μέτρηση του βάρους ενός αντικειμένου με ζυγό ισορροπίας και χρήση πρότυπων βαρών, η μέτρηση της θερμοκρασίας με θερμόμετρο υδραργύρου, κλπ.). Με την εξέλιξη όμως της τεχνολογίας των ηλεκτρονικών, η συντριπτική πλειοψηφία των μετρήσεων βασίζεται πλέον στην μετατροπή ενός φυσικού μεγέθους (πχ. θερμοκρασία, πίεση, κλπ.) στο αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα (συνήθως τάση). Ο λόγος είναι ότι το ηλεκτρικό σήμα είναι εύκολο να ενισχυθεί, να φιλτραριστεί (στην περίπτωση που επιδρούν διαταραχές στη μέτρηση του μεγέθους), να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις, να απεικονιστεί εύκολα και ευανάγνωστα, καθώς και να αποθηκευτεί για μελλοντική

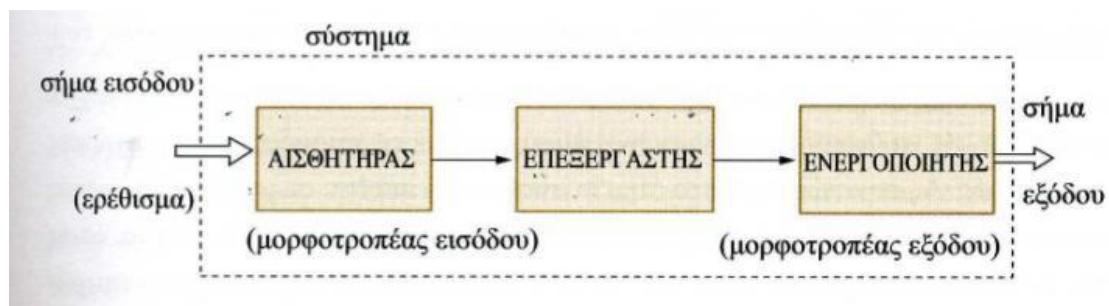
επεξεργασία και χρήση. Την μετατροπή του φυσικού μεγέθους στο αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα αναλαμβάνει μια μονάδα που ονομάζεται αισθητήρας (sensor). Σήμερα έχουν αναπτυχθεί αισθητήρες για πολύ μεγάλο αριθμό φυσικών μεγεθών και με διαρκείς ερευνητικές προσπάθειες προκύπτουν νέοι αισθητήρες για μεγέθη για τα οποία δεν υπήρχαν τέτοιοι, όπως επίσης βελτιώνονται διαρκώς οι υπάρχοντες αισθητήρες και οι αντίστοιχες ηλεκτρονικές διατάξεις που συνιστούν το σύστημα μέτρησης. Επακόλουθο της ραγδαίας ανάπτυξης της τεχνολογίας των αναλογικών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων ήταν και η ανάπτυξη των ψηφιακών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων (hardware) καθώς και του αντίστοιχου λογισμικού (software). Εξαιτίας των σημαντικών πλεονεκτημάτων που παρέχουν τα ψηφιακά ηλεκτρονικά συστήματα, το μεγαλύτερο μέρος των συστημάτων μέτρησης σήμερα βασίζεται σε ψηφιακά ηλεκτρονικά (CPUs, μικροεπεξεργαστές, μικροελεγκτές, PCs, κλπ).

Τα ψηφιακά συστήματα προσφέρουν εξαιρετική ακρίβεια, πολύ μεγάλες δυνατότητες επεξεργασίας του σήματος (σύνθετους αλγορίθμους φιλτραρίσματος και μετατροπής, στατιστική ανάλυση, κλπ.), δυνατότητα μεταφοράς της μέτρησης σε πολύ μεγάλες αποστάσεις (σε οποιοδήποτε σημείο της γης ή ακόμα και σε διαστημικές αποστάσεις), απεικόνιση με μεγάλη ανάλυση (πχ. πολλά δεκαδικά ψηφία) χωρίς να επεμβαίνει η υποκειμενικότητα του παρατηρητή, και αναλλοίωτη στο χρόνο αποθήκευση των μετρήσεων. Επίσης, το λογισμικό επαναπρογραμματίζεται εύκολα για την προσαρμογή του συστήματος μέτρησης σε νέες απαιτήσεις. Τα συστήματα μέτρησης αποτελούνται από αναλογικά ή /και ψηφιακά ηλεκτρονικά στοιχεία. Βασικά δομικά στοιχεία όλων των ηλεκτρονικών συστημάτων μέτρησης είναι οι αισθητήρες, οι οποίοι αποτελούν το συνδεδετικό κρίκο μεταξύ του μετρούμενου φαινομένου και του συστήματος μέτρησης.

1.3 Η δομή ενός συστήματος μέτρησης

Ένα οποιοδήποτε σύστημα ελέγχου μπορούμε να το φαντασθούμε ότι αποτελείται από τρία κύρια μέρη (υποσυστήματα). Ένα υποσύστημα με σκοπό την συλλογή πληροφορίας από το περιβάλλον, ένα υποσύστημα επεξεργασίας της πληροφορίας ώστε να λαμβάνεται η βέλτιστη απόφαση και τέλος ένα υποσύστημα εκτέλεσης της απόφασης [2]. Τα τρία αυτά υποσυστήματα τα ονομάζουμε αντίστοιχα αισθητήρα, επεξεργαστή και ενεργοποιητή (Σχ. 1.1).

Το ηλεκτρικό σήμα που αντιστοιχεί στη μετρούμενη φυσική ποσότητα παρέχεται από τον αισθητήριο μέρος (sensor) ή μορφοτροπέα εισόδου (transducer). Στη βιβλιογραφία οι δύο όροι χρησιμοποιούνται ελεύθερα για να περιγράψουν τη διάταξη μετατροπής του φυσικού μεγέθους. Εντούτοις, ένας πιο αυστηρός ορισμός θεωρεί, ως αισθητήριο μέρος αποκλειστικά τη διάταξη ανίχνευσης του φυσικού μεγέθους και μετατροπέα ένα πλήρες σύστημα που περιλαμβάνει εκτός από τη συσκευή ανίχνευσης πρόσθετα ηλεκτρονικά κυκλώματα προσαρμογής και μορφοποίησης του σήματος από το αισθητήριο.



Σχήμα 1.1: Σχηματική περιγραφή ενός ηλεκτρονικού συστήματος αποτελούμενου από αισθητήρα, επεξεργαστή και ενεργοποιητή [2].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η τάση των κατασκευαστών σήμερα είναι να παρέχουν ολοκληρωμένα μετρητικά στοιχεία, τα οποία περιλαμβάνουν τη διάταξη ανίχνευσης του φυσικού μεγέθους μαζί με ηλεκτρονικά κυκλώματα μορφοποίησης του ηλεκτρικού σήματος. Έτσι, τα δύο πρώτα μέρη στο γενικό σύστημα μέτρησης τείνουν να ενοποιηθούν. Το σύστημα προσαρμογής (conditioner), είτε είναι ενσωματωμένο με το αισθητήριο ή ανεξάρτητο συνδέεται από την πλευρά της

εισόδου με το αισθητήριο και παρέχει στην πλευρά της εξόδου ένα ηλεκτρικό σήμα κατάλληλο για τη μετάδοση στο σύστημα επεξεργασίας. Ένα σύστημα προσαρμογής περιλαμβάνει κυκλώματα ενίσχυσης, φιλτράρισματος, μείωσης του θορύβου, γραμμικοποίησης και ακόμη διατάξεις μετατροπής της τάσης σε ρεύμα, σε συχνότητα ή σε ψηφιακή μορφή. Το ηλεκτρικό σήμα σε αναλογική ή ψηφιακή μορφή από το σύστημα προσαρμογής μεταδίδεται στο σταθμό επεξεργασίας. Η μετάδοση γίνεται είτε ενσύρματα, με διάφορα είδη αγωγών ανάλογα με τη μορφή του σήματος, είτε ασύρματα. Χαρακτηριστικά που λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό ενός συστήματος μέτρησης είναι τα εξής:

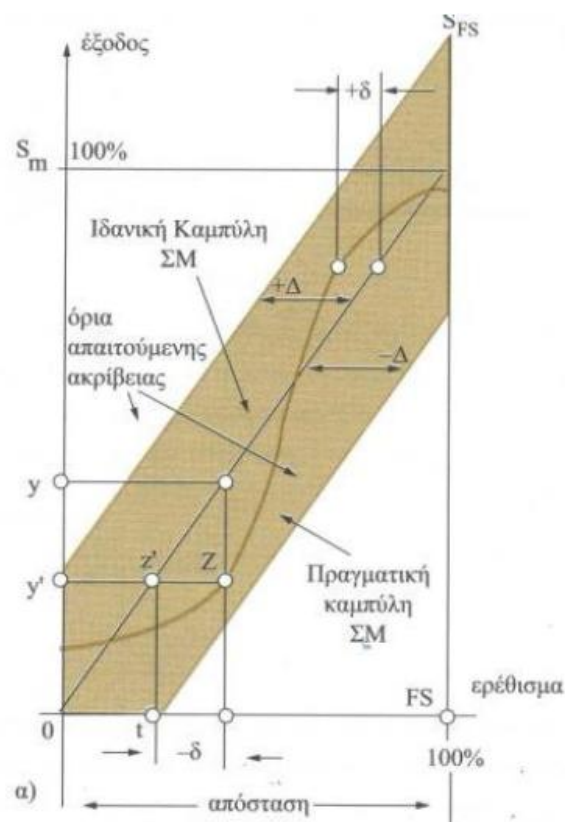
- Μεγάλη ευαισθησία
- Μικρή κατανάλωση ισχύος
- Μεγάλη ταχύτητα απόκρισης
- Εύκολη μετάδοση του σήματος εξόδου σε απόσταση
- Υψηλή αξιοπιστία

1.4 Στατικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων

Στατικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων ονομάζονται κάποιες παράμετροι που χαρακτηρίζουν τους αισθητήρες. Τα χαρακτηριστικά αυτά επιτρέπουν, (α) την αξιολόγηση της ποιότητας του αισθητήρα και (β) επιτρέπουν την επιλογή του κατάλληλου αισθητήρα για τη συγκεκριμένη εφαρμογή μέτρησης. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορούν να επεκταθούν και στα ηλεκτρονικά κυκλώματα που συνδέονται στην έξοδο του αισθητήρα για να επεξεργαστούν το σήμα του αισθητήρα (πχ. ενίσχυση, φιλτράρισμα, περιορισμός θορύβου, κλπ.). Σε αυτήν την περίπτωση το σήμα εισόδου είναι το σήμα εξόδου του αισθητήρα.

Ακρίβεια: Ορίζεται ως η απόκλιση της μέτρησης του αισθητήρα από την πραγματική τιμή του εξωτερικού ερεθίσματος (στην πραγματικότητα ορίζουμε την ανακρίβεια). Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η ιδεατή και η πραγματική συνάρτηση του αισθητήρα. Έστω μια διέγερση x που προκαλεί μια απόκριση y στην ιδεατή

καμπύλη. Στην πραγματική καμπύλη προκαλεί μια απόκριση y' η οποία στην ιδεατή καμπύλη αντιστοιχεί στην διέγερση x' . Το διάστημα $x-x'$ ορίζεται ως ανακρίβεια. Στην πράξη η ιδεατή και η πραγματική καμπύλη μπορούν να αντιπροσωπεύουν δυο πραγματικές μετρήσεις του ίδιου αισθητήρα.. Η ανακρίβεια είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα άλλων παραγόντων όπως της υστέρησης, των σφαλμάτων βαθμονόμησης. Η ανακρίβεια μπορεί να εκφρασθεί σε απόλυτη τιμή του σφάλματος μέτρησης, σε ποσοστό της κλίμακας εισόδου, σε ποσοστό του σήματος εξόδου.

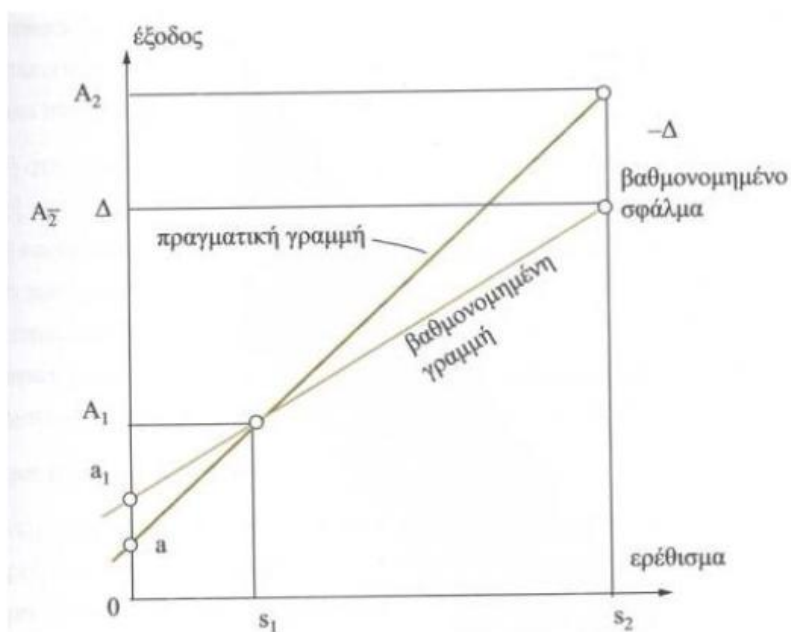


Σχήμα 1.2: Η συνάρτηση μεταφοράς για την επεξήγηση της έννοιας της ακρίβειας[2]

Πιστότητα: Η πιστότητα δε σχετίζεται με τον αριθμό των δεκαδικών ψηφίων με τον οποίο μπορεί να γίνει η μέτρηση, αλλά με το κατά πόσο το αποτέλεσμα που δίνει ο αισθητήρας πλησιάζει την φυσική πραγματικότητα, μέσα σε ένα λογικό εύρος τιμών. Η πιστότητα δίνεται συνήθως «ως ποσοστό επί του εύρους λειτουργίας του αισθητήρα»[1]. Για παράδειγμα εάν ένας αισθητήρας πίεσης, περιοχής λειτουργίας 0-10 bar έχει πιστότητα $\pm 1.0\%$ της πλήρους κλίμακας τότε η μέγιστη αβεβαιότητα του αισθητήρα θα είναι ίση με 0,1 bar. Αυτό σημαίνει ότι όταν ο αισθητήρας δίνει

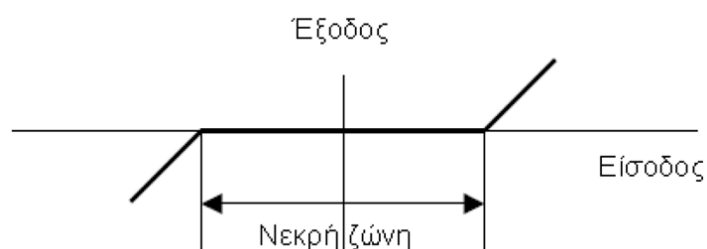
ως αποτέλεσμα 1 bar τότε η μέγιστη αναμενόμενη αβεβαιότητα θα είναι ίση με το 10% της τιμής αυτής. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει το εύρος λειτουργίας των αισθητήρων να είναι όσο το δυνατόν εγγύτερα στο εύρος των μετρούμενων τιμών, ώστε να εξασφαλίζεται η μέγιστη δυνατή πιστότητα των μετρήσεων. Αν δηλαδή έχουμε μία εφαρμογή στην οποία οι πιέσεις μεταβάλλονται στο διάστημα 0-1 bar είναι λάθος να επιλέξουμε αισθητήρα περιοχής λειτουργίας 0-10 bar.

Βαθμονόμηση: Η βαθμονόμηση (calibration) είναι η διαδικασία καθορισμού της συνάρτησης μεταφοράς ενός αισθητήρα ή γενικότερα ενός συστήματος μέτρησης. Η γνώση της συνάρτησης μεταφοράς του αισθητήρα είναι απαραίτητη κατά τη διαδικασία των μετρήσεων, έτσι ώστε μετρώντας την τιμή του ηλεκτρικού σήματος εξόδου που παράγει ο αισθητήρας να υπολογίζεται μέσω της συνάρτησης μεταφοράς και η αντίστοιχη τιμή του μετρούμενου μεγέθους. Κατά τη διαδικασία της βαθμονόμησης εφαρμόζονται γνωστές τιμές του μετρούμενου φυσικού μεγέθους στον αισθητήρα και μετρώνται οι αντίστοιχες τιμές του ηλεκτρικού σήματος εξόδου του. Η ακρίβεια με την οποία έχει καθοριστεί η συνάρτηση μεταφοράς του αισθητήρα επηρεάζει σημαντικά την ακρίβεια των μετρήσεων, που λαμβάνονται κατά τη χρήση του αισθητήρα σε ένα σύστημα μέτρησης (Σχ.1.3).



Σχήμα 1.3: Επεξηγηματικό διάγραμμα του σφάλματος βαθμονόμησης ενός αισθητήρα [2].

Νεκρή ζώνη: Νεκρή ζώνη (dead-zone, dead-band), αποκαλείται η περιοχή μετρήσεων (συνήθως γύρω από το μηδέν) για την οποία ο αισθητήρας δεν αποκρίνεται στις μεταβολές της μετρούμενης ποσότητας. Το σχήμα 1.4 δείχνει τα χαρακτηριστικά μίας νεκρής ζώνης. Δεν είναι απαραίτητο να υπάρχει νεκρή ζώνη καθ' όλο το εύρος ενός οργάνου και συχνά οι υπολογίσιμες νεκρές ζώνες εμφανίζονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες[3].



Σχήμα 1.4: Νεκρή ζώνη ενός αισθητήρα

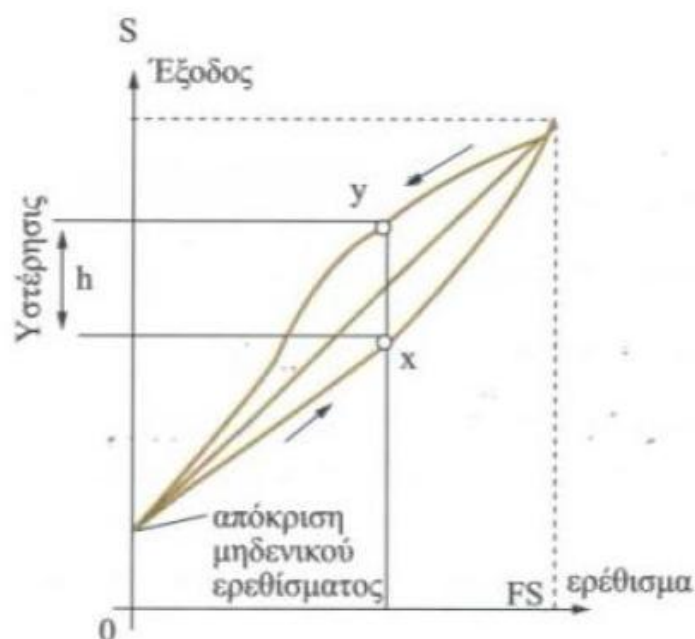
Διαστάσεις: Οι διαστάσεις ενός αισθητήρα ή συστήματος μέτρησης είναι το μέτρο του φυσικού του μεγέθους και αναγράφονται σχεδόν πάντοτε στις προδιαγραφές του[3].

Ολίσθηση: Ολίσθηση (drift) είναι η αργή μεταβολή του σήματος εξόδου του αισθητήρα, ενώ το μετρούμενο φυσικό μέγεθος παραμένει σταθερό. Μπορεί να οφείλεται σε παράγοντες, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας, υγρασία κλπ. Η μακροχρόνια ολίσθηση(long term drift) είναι η μεταβολή των χαρακτηριστικών του αισθητήρα με την πάροδο μεγάλου χρονικού διαστήματος και μπορεί να οφείλεται σε παράγοντες, όπως η διάβρωση τμημάτων του αισθητήρα, η ρύπανση του αισθητήρα, η γήρανση των υλικών κατασκευής κλπ.[4]

Σφάλμα: Το σφάλμα ισούται με τη διαφορά ανάμεσα στη μετρούμενη τιμή και την πραγματική τιμή μίας ποσότητας. Τα σφάλματα μπορούν συχνά να εκφράζονται επί τοις εκατό (%), οπότε τότε αντιπροσωπεύουν την ακρίβεια του συστήματος[3].

Υστέρηση: Η υστέρηση προκαλεί διαφορές στην έξοδο που δίνει ένας αισθητήρας, όταν η κατεύθυνση μεταβολής της εισόδου αντιστραφεί. Με τον τρόπο αυτό παράγεται σφάλμα και επηρεάζεται η ακρίβεια της συσκευής. Το σχήμα 1.5 που

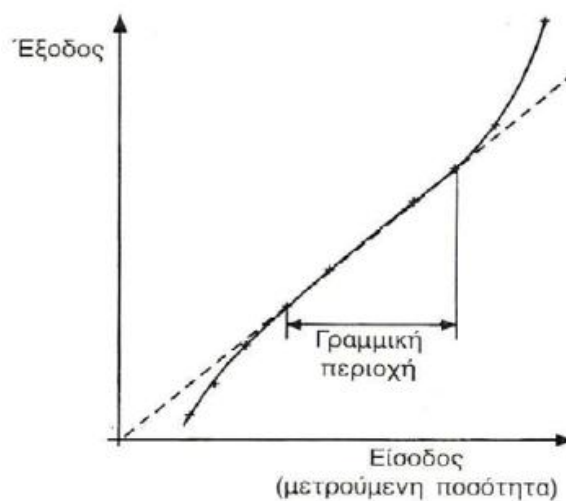
ακολουθεί παρουσιάζει την επίδραση της υστέρησης με την βοήθεια μίας γραφικής παράστασης. Η είσοδος του αισθητήρα, δηλαδή η μετρούμενη ποσότητα αυξάνεται με σταθερό βήμα. Όταν φτάσει τη μέγιστη δυνατή τιμή μειώνεται με το ίδιο σταθερό βήμα έως ότου λάβει ξανά την τιμή μηδέν. Η γραφική παράσταση δείχνει τη διαφορά που υπάρχει στην έξοδο του αισθητήρα, όταν η μετρούμενη ποσότητα αυξάνεται ή μειώνεται. Αυτό το γεγονός ονομάζεται υστέρηση του συστήματος. Δεν εμφανίζουν υστέρηση όλοι οι αισθητήρες και τα συστήματα μέτρησης. Η υστέρηση προκαλείται από διάφορους παράγοντες, ειδικότερα τη μηχανική τάση και την τριβή. Η χαλάρωση των συστημάτων γραναζιών και ο «τζόγος» σε συστήματα κοχλιών αποτελούν επίσης σημαντικά αίτια. Τα συστήματα μέτρησης που είναι πιθανό να εμφανίσουν υστέρηση πρέπει να περιέχουν μηχανικά γρανάζια, ρουλεμάν και άλλα κινητά μέρη, τα οποία να τείνουν να είναι ελαστικά, όπως είναι το λάστιχο, τα πλαστικά και κάποια μέταλλα[3].



Σχήμα 1.5: Τυπικός βρόγχος υστέρησης ενός αισθητήρα [2]

Καθυστέρηση: Καθυστέρηση (lag) ονομάζεται η καθυστέρηση της αλλαγής της τιμής εξόδου ενός αισθητήρα ως προς την αλλαγή της εισόδου του. Μετριέται σε δευτερόλεπτα ή συνηθέστερα σε κλάσματα του δευτερολέπτου. Σε μερικές εφαρμογές, όπως είναι ο έλεγχος η καθυστέρηση μπορεί να επηρεάζει αποφασιστικά την απόδοση[3].

Γραμμικότητα: Η γραμμικότητα (linearity) ενός αισθητήρα αποτελεί το βαθμό στον οποίο η γραφική παράσταση της εξόδου ως προς την είσοδο του αισθητήρα προσεγγίζει μία ευθεία γραμμή. Ένας αισθητήρας μπορεί να είναι γραμμικός σε μία περιοχή τιμών εισόδου όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.6. Επίσης, η γραμμικότητα μπορεί να εκφράζεται ως προς το μέγιστο βαθμό απόκλισης από την ευθεία γραμμή σε όλο το εύρος τιμών εισόδου και τότε αναφέρεται ως ποσοστό επί του εύρους λειτουργίας[3].



Σχήμα 1.6: Αναπαράσταση γραμμικότητας ενός αισθητήρα

Χρόνος λειτουργίας: Ο χρόνος λειτουργίας (operating life) ενός αισθητήρα αποτελεί ένδειξη του χρόνου κατά τον οποίο αυτός αναμένεται να λειτουργεί στα πλαίσια των προδιαγραφών του. Εκφράζεται σε μονάδες χρόνου ή με τον αριθμό των λειτουργιών ή των κύκλων λειτουργίας που μπορεί να διεκπεραιώσει με επιτυχία[3].

Επαναληψιμότητα: Η επαναληψιμότητα μίας συσκευής είναι ο βαθμός στον οποίο αυτή παράγει το ίδιο αποτέλεσμα, όταν σε διαφορετικές χρονικές στιγμές τροφοδοτείται με ακριβώς την ίδια είσοδο. Στα αγγλικά αποδίδεται με τη λέξη «precision», η οποία συχνά συγχέεται με την καθημερινή έννοια της ακρίβειας (accuracy). Εντούτοις, στην ορολογία των συστημάτων μέτρησης ένας αισθητήρας μπορεί να έχει υψηλή επαναληψιμότητα και να δίνει παρόμοια έξοδο όταν μετρά

πολλές φορές μία συγκεκριμένη είσοδο, αλλά, εάν υπάρχει σημαντικό σφάλμα στην έξοδο τότε η έξοδος δεν είναι ακριβής[3].

Εύρος: Το εύρος λειτουργίας (operating range) μίας συσκευής ισούται με τα όρια, στα οποία μπορεί η συσκευή να λειτουργεί αξιόπιστα. Το εύρος λειτουργίας ενός αισθητήρα εκφράζεται συνήθως με την ελάχιστη και μέγιστη τιμή που είναι ικανός να μετρά. Άλλες έννοιες του εύρους που αναγράφονται συχνά στις προδιαγραφές είναι το «θερμοκρασιακό εύρος», δηλαδή η περιοχή θερμοκρασιών στην οποία μπορεί να λειτουργεί ο αισθητήρας. Συχνά αναφέρονται επίσης το εύρος τιμών πίεσης και το εύρος τιμών υγρασίας.

Απόκριση: Η απόκριση (response) μίας συσκευής ισούται με το χρόνο που απαιτεί η συσκευή για να λάβει την τελική τιμή εξόδου της για μια δεδομένη είσοδο. Μπορεί να εκφραστεί σε δευτερόλεπτα ή κλάσματα του δευτερολέπτου, ή κάποιες φορές ως ποσοστό επί της τελικής τιμής εξόδου. Για παράδειγμα, εάν οι προδιαγραφές ορίζουν ότι ο χρόνος απόκρισης 95% είναι 3 sec αυτό σημαίνει, ότι η συσκευή χρειάζεται 3 sec για να λάβει η έξοδος της το 95% της τελικής τιμής[3].

Διακριτική ικανότητα: Η διακριτική ικανότητα (resolution) με την οποία μία συσκευή ή ένας αισθητήρας ανιχνεύει ή εμφανίζει μία τιμή αναφέρεται στην μικρότερη είσοδο ή αλλαγή εισόδου που μπορεί αυτός να ανιχνεύσει. Εκφράζεται συνήθως ως προς το μικρότερο διάστημα που μπορεί να ανιχνευθεί ή μετρηθεί. Όσο μεγαλύτερη είναι η διακριτική ικανότητα ενός ενδείκτη, τόσο μικρότερο είναι το βήμα που μπορεί ο αισθητήρας να μετρήσει[3].

Ευστάθεια: Η ευστάθεια (stability) αποτελεί το μέτρο της μεταβολής της εξόδου μίας συσκευής, όταν η είσοδος και οι συνθήκες παραμένουν σταθερά, κατά τη διάρκεια μίας μεγάλης χρονικής περιόδου[8].

Στατικό σφάλμα: Το στατικό σφάλμα (static error) είναι ένα σταθερό σφάλμα που υπεισέρχεται καθ' όλο το εύρος τιμών εισόδου μίας συσκευής. Εάν αυτό το σφάλμα είναι γνωστό, τότε μπορεί να αντισταθμιστεί χωρίς να υπάρξει υποβάθμιση της ακρίβειας του συστήματος[3].

Ανοχή: Η ανοχή (tolerance) μίας συσκευής είναι το μέγιστο ποσό σφάλματος που μπορεί να υπάρξει κατά τη διάρκεια λειτουργίας της. Ανάλογα με τη φύση της συσκευής μπορεί συχνά να αναφέρεται η ανοχή αντί της ακρίβειας στις προδιαγραφές[3].

Ευαισθησία: Η ευαισθησία (sensitivity) εκφράζει τη σχέση ανάμεσα στην αλλαγή της εξόδου και την αντίστοιχη αλλαγή της εισόδου, κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Η ευαισθησία ενός αισθητήρα είναι ίση με τη διαφορά των τιμών εξόδου προς τη διαφορά των αντίστοιχων τιμών της εισόδου, δηλαδή της μετρούμενης ποσότητας[3].

$$\text{Ευαισθησία} = \frac{\text{μέγιστη τιμή εξόδου} - \text{ελάχιστη τιμή εξόδου}}{\text{μέγιστη τιμή εισόδου} - \text{ελάχιστη τιμή εισόδου}}$$

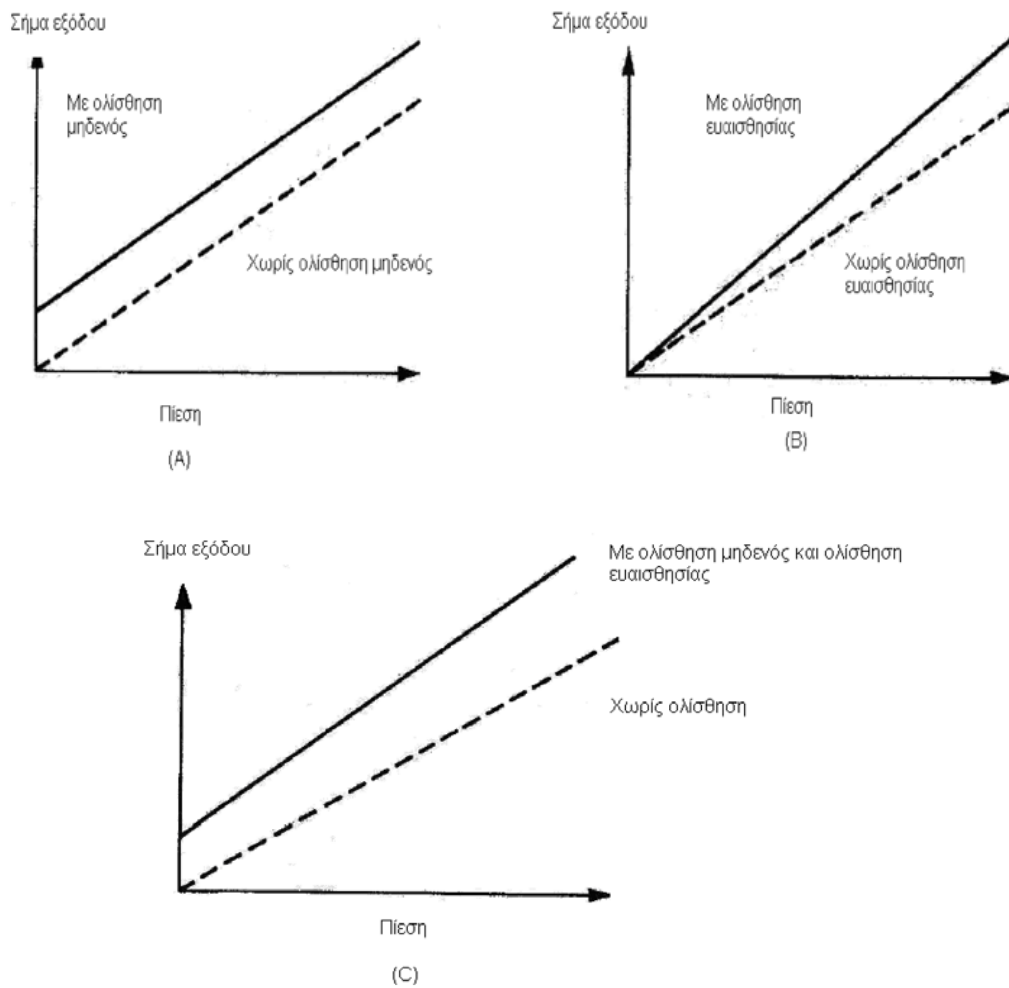
Οι μονάδες στις οποίες μετριέται η ευαισθησία ορίζονται από την παραπάνω εξίσωση και επομένως διαφέρουν ανάλογα με τη φύση του αισθητήρα και τη μετρούμενη ποσότητα. Για παράδειγμα, υπάρχουν αισθητήρες που μετρούν μικρές αποστάσεις όπου κινείται κάποιο αντικείμενο και παρέχουν τάση. Στην περίπτωση αυτή η ευαισθησία θα εκφράζεται σε volt ανά mm. Εάν η σχέση ανάμεσα στη μετρούμενη ποσότητα και την έξοδο είναι γραμμική, η ευαισθησία μπορεί να εκφράζεται ως προς το όλο εύρος. Εάν δεν είναι γραμμική, τότε η ευαισθησία της συσκευής θα διαφέρει από περιοχή και θα αναφέρεται ως προς συγκεκριμένες περιοχές τιμών εισόδου[3].

Ευαισθησία στη διαταραχή: Η βαθμονόμηση και τα χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα ισχύουν, όταν αυτό λειτουργεί εντός συγκεκριμένου εύρους περιβαλλοντικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η σχετική υγρασία κ.λ.π. Το εύρος καθορίζεται από τον κατασκευαστή του αισθητήρα. Μεταβολή κάποιας από τις παραμέτρους αυτές ενδέχεται να μεταβάλλει κάποιο από τα στατικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα. Η μεταβολή αυτή ορίζεται ως η ευαισθησία στη διαταραχή. Τα χαρακτηριστικά του αισθητήρα που μεταβάλλονται είναι κυρίως δύο

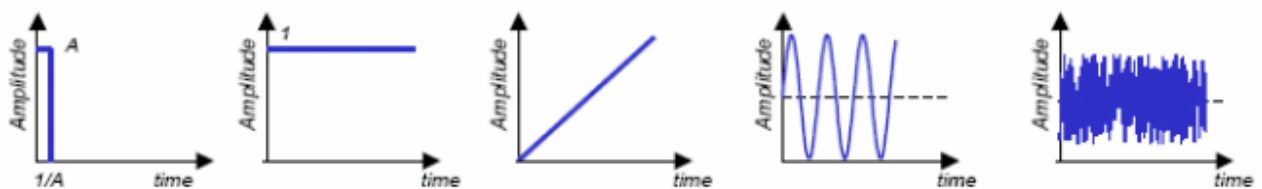
και είναι γνωστά ως ολίσθηση του μηδενός (zero drift) και ολίσθηση ευαισθησίας (sensitivity drift). Η ολίσθηση του μηδενός είναι το μη μηδενικό σήμα εξόδου του αισθητήρα, όταν το σήμα εισόδου είναι μηδέν, λόγω μεταβολής των περιβαλλοντικών συνθηκών. Μετριέται συνήθως σε $^{\circ}\text{C}^{-1}$ στην περίπτωση (π.χ. βολτόμετρου το οποίο έχει επηρεαστεί από τη μεταβολή της θερμοκρασίας). Αν ένας αισθητήρας επηρεάζεται από περισσότερες από μία περιβαλλοντικές παραμέτρους, τότε αυτός χαρακτηρίζεται από αντίστοιχες σε αριθμό ολισθήσεις του μηδενός[3]. Χαρακτηριστική ολίσθηση μηδενός αισθητήρα πίεσης, φαίνεται στο Σχήμα 1.7.

1.5 Δυναμικά χαρακτηριστικά αισθητήρων

Η απόκριση ενός αισθητήρα σε ένα μεταβαλλόμενο σήμα εισόδου είναι διαφορετική από την απόκριση του σε ένα σταθερό ή αργά μεταβαλλόμενο σήμα εισόδου. Η απόκριση χαρακτηρίζεται από μια δυναμική συμπεριφορά που δε μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά από τα στατικά χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι λόγοι αυτής της διαφοροποίησης είναι ότι οι αισθητήρες περιλαμβάνουν στοιχεία που συσσωρεύουν ενέργεια όπως μάζες, πυκνωτές, επαγωγικά ή θερμικά στοιχεία κ. α. Τα δυναμικά χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα προσδιορίζονται εξετάζοντας την απόκριση του σε διάφορες κυματομορφές του σήματος εισόδου. Αυτές μπορεί να είναι κυματομορφές ώθησης, βήματος, γραμμικές, ημιτονοειδείς ή θορύβου όπως στο σχήμα 1.8.



Σχήμα 1.7: α) Ολίσθηση μηδενός, β) Ολίσθηση ευαισθησίας και γ) Συνδυασμένη επίδραση των δύο ολισθήσεων



Σχήμα 1.8: Κυματομορφές του σήματος εισόδου

1.6 Χημικοί αισθητήρες

Ως χημικό αισθητήρα ορίζουμε την διάταξη η οποία μετατρέπει μια χημική πληροφορία σε ένα αναλυτικώς χρήσιμο σήμα . Οι χημικές πληροφορίες μπορεί να προέρχονται από μια χημική αντίδραση του αναλύτη ή από μια φυσική ιδιότητα του υπό εξέταση συστήματος [5]. Οι χημικοί αισθητήρες προορίζονται κυρίως για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των χημικών ουσιών που βρίσκονται κυρίως στην αέρια και την υγρή φάση και λιγότερο στην στερεά.

Οι περισσότεροι χημικοί αισθητήρες περιγράφονται με τα γενικά κριτήρια και τα χαρακτηριστικά όλων των αισθητήρων όπως η σταθερότητα, η γραμμικότητα, η επαναληψιμότητα αλλά υπάρχουν 2 χαρακτηριστικά που απευθύνονται αποκλειστικά στους χημικούς αισθητήρες. Αυτά είναι η επιλεκτικότητα και η ευαισθησία στην επιθυμητή χημική ουσία “στόχο” από το σύνολο των χημικών ουσιών που μπορεί να υπάρχουν σε ένα δείγμα.

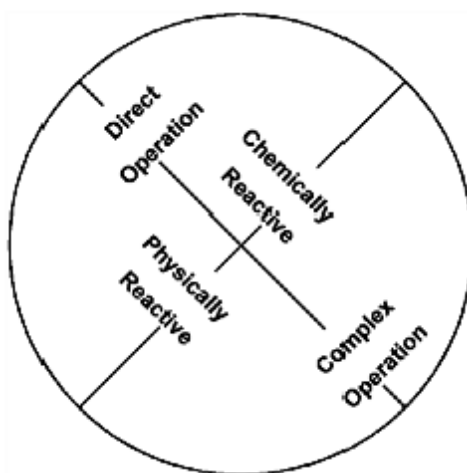
Η **επιλεκτικότητα** περιγράφει το βαθμό στον οποίο ένας αισθητήρας αποκρίνεται μόνο σε έναν αναλύτη, με ελάχιστη ή καθόλου παρέμβαση από χημικές ουσίες που δεν αποτελούν τον “στόχο”. Είναι φανερή η δυσκολία του να κατασκευαστεί ένας απόλυτα επιλεκτικός αισθητήρας ο οποίος να μην δέχεται παρεμβολές οι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

Οι σημαντικότερες δυσκολίες που αντιμετωπίζουν οι χημικοί αισθητήρες είναι ότι πολλές φορές δεν μπορούν να είναι αναστρέψιμοι διότι οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα προκαλούν μεταβολές στην αρχική δομή τους. Επίσης πολύ συχνά εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές και αυτό συμβαίνει διότι είναι εκτεθειμένοι σε πολύ μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων οι οποίες παρεμβαίνουν στη μέτρηση και αλλοιώνουν το αποτέλεσμα. Τέλος επειδή είναι εκτεθειμένοι στο περιβάλλον (τουλάχιστον η επιλεκτική τους επιφάνεια) παρουσιάζουν μειωμένη αντοχή στο χρόνο [1].

Εδώ και πολλά χρόνια χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση και την παρακολούθηση της συγκέντρωσης ενός μεγάλου πλήθους πτητικών αερίων όπως τοξικά ή εκρηκτικά αέρια, υγρασία και οσμές, με τα κύρια πεδία εφαρμογής τους να συνοψίζονται παρακάτω [6]:

- Στην αυτοκινητοβιομηχανία, στον βιομηχανικό και στον αεροναυπηγικό τομέα χημικοί αισθητήρες απαιτούνται για την ανίχνευση NO_x , O_2 , NH_3 , SO_2 , O_3 , υδρογονανθράκων ή CO_2 στα καυσαέρια για περιβαλλοντική προστασία.
- Στην βιομηχανία τροφίμων όπου χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται π.χ. για τον ακριβή έλεγχο της διαδικασίας ζύμωσης [7]
- Σε οικιακές εφαρμογές όπου η ανίχνευση του CO_2 , της υγρασίας και εύφλεκτων αερίων κρίνεται κρίσιμη [8]
- Στον ιατρικό τομέα όπου χημικοί αισθητήρες βρίσκουν εφαρμογή στην διαγνωστική και στην παρακολούθηση ασθενών [9]
- Σε εφαρμογές ασφάλειας όπου απαιτούνται αισθητήρες για την ανίχνευση εκρηκτικών υλών και βιολογικών παραγόντων [10]

Οι χημικοί αισθητήρες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους άμεσους (Direct) και τους έμμεσους (Indirect) στις οποίες εντάσσονται και δύο υποκατηγορίες που σχετίζονται με το αν ο αισθητήρας δέχεται ερεθίσματα από φυσικά ή χημικά φαινόμενα. Οι άμεσοι μπορούν να ανιχνεύσουν μια σειρά φαινομένων που επηρεάζουν άμεσα το ηλεκτρικό μετρήσιμο σήμα, ενώ οι αισθητήρες έμμεσου τύπου χρειάζονται έναν μετατροπέα, δηλαδή μία συσκευή που θα μετατρέψει την μορφή ενέργειας που προκαλεί το εξωτερικό ερέθισμα σε ένα ηλεκτρικό σήμα (Σχήμα 1.9) [1]



Σχήμα 1.9: Κατηγοριοποίηση χημικών αισθητήρων

1.7 Γενικά περί νανοσωματιδίων

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

1.8 Ιδιότητες νανοσωματιδίων

Οι δύο βασικότερες διαφορές των νανουλικών και των συμβατικών υλικών είναι ότι στα πρώτα κάνουν την εμφάνιση τους κβαντικά φαινόμενα αλλά και φαινόμενα επιφάνειας τα οποία είναι υπεύθυνα για την μεταβολή της χημικής τους δραστηριότητας, όπως επίσης και των μηχανικών, οπτικών και ηλεκτρικών τους

ιδιοτήτων. Μεγάλο ενδιαφέρον υπάρχει επίσης και για τις κβαντικές τελείες οι οποίες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα άτομα ή τα μικρά μόρια αφού περιγράφονται και αυτές από κβαντικά φαινόμενα, συχνά τις αποκαλούν ως τεχνητά μόρια [11].

Οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων μπορούν να ταξινομηθούν ως εξής:

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

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

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

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

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

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

Στην περίπτωση των μεταλλικών νανοσωματιδίων εκμεταλλευόμενος κανείς τα φαινόμενα μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου και τροποποιώντας συνήθως με χημικές μεθόδους τα νανοσωματίδια, μπορεί να παράγει χημικούς αισθητήρες αντίστασης. Μεταβολή στην απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων ή στην ενέργεια ενεργοποίησης των φορέων μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση ή μείωση της αντίστασης του αισθητήρα. Για να μπορέσει να επιβληθεί μια αλλαγή στην τιμή της αντίστασης τα νανοσωματίδια περιβάλλονται από ηλεκτροστατικά περιβλήματα, κατάλληλα χημικά μόρια διασύνδεσης ή από πολυμερή.

1.9 Γενικά περί πολυμερών

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

Στην περίπτωση που ένα πολυμερές απαρτίζεται από δύο ή και περισσότερα διαφορετικά μονομερή τότε ονομάζεται συμπολυμερές, ενώ ορισμένα που εμφανίζουν αυξημένη ελαστικότητα λέγονται, ελαστομερή. Τα ελαστομερή εκτός απ την ιδιότητα ότι αντέχουν παραμορφώσεις ως και τέσσερις φορές το αρχικό τους μήκος, εμφανίζουν και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες γίνονται εύθραυστα. Αυτό συμβαίνει όταν μεταβαίνουν από την ελαστική κατάσταση στην υαλώδη. Η τιμή της θερμοκρασίας που λαμβάνει χώρα αυτή η μετάβαση ονομάζεται,

θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε υψηλές θερμοκρασίες οι δεσμοί άνθρακα έχουν την ικανότητα να περιστρέφονται και άρα να αντέχουν σε μεγαλύτερες παραμορφώσεις, κάτι που δεν συμβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου χάνουν αυτή την ικανότητα με αποτέλεσμα τα πολυμερή να γίνονται εύθραυστα [12].

1.10 Χρήση των πολυμερών σε χημικούς αισθητήρες

Αρκετά απ τα πολυμερή εμφανίζουν ένα ποσοστό κρυσταλλικότητας κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Μπορεί δηλαδή ένα μέρος του να είναι άμορφο και το υπόλοιπο να παρουσιάζει καθορισμένη διάταξη. Αν οι κρύσταλλοι αυτοί έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό τότε πιθανόν το πολυμερές να είναι αγώγιμο, αφού δίνεται η δυνατότητα στους φορείς αγωγιμότητας να μεταπηδούν από την μία πολυμερική αλυσίδα στην επόμενη. Λόγω λοιπόν των προαναφερθέντων ιδιοτήτων, τα πολυμερή παρουσιάζουν αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον και στον τομέα των υλικών αλλά και στην μικρο και νανο-ηλεκτρονική [12].

Συνήθως τα πολυμερή, δεν εμφανίζουν αυξημένη επιλεκτικότητα σε έναν μόνο αναλύτη, παρόλο αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως ως επιλεκτικό στρώμα στους αισθητήρες διότι, έχουν την τάση να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση όταν παρέλθει το προς ανίχνευση ρευστό, γεγονός σημαντικό αφού καθιστά τους αισθητήρες αναστρέψιμους και επαναλήψιμους. Άλλες σημαντικές ιδιότητες είναι ότι όταν τα πολυμερή απορροφήσουν τον αναλύτη μεταβάλλεται ο όγκος τους, η διηλεκτρική σταθερά τους, η αντίστασή τους κ.α , οι μεταβολές αυτές είναι εύκολο να μετρηθούν και να μετατραπούν σε σήμα εξόδου.

Το φαινόμενο που παρατηρείται κατά την ρόφηση του αναλύτη από ένα πολυμερές ονομάζεται, διάχυση. Ουσιαστικά ένα μόριο εισέρχεται εντός του πολυμερούς όπου κινείται τυχαία και ακαθόριστα μέχρις ότου να εγκλωβιστεί μεταξύ δύο πολυμερικών αλυσίδων και να παραμείνει εκεί μέχρι αυτές να μετακινηθούν λόγω θερμικών κινήσεων. Ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από την συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και από την φύση του διαχυτή και του πολυμερούς (πυκνότητα,

ευκαμψία, κ.α). Η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης D από την θερμοκρασία περιγράφεται από μια σχέση Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_d / RT) ,$$

όπου E_d είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης. Προφανώς όταν μικραίνει το μοριακό βάρος του αναλύτη, θα μεγαλώνει ο συντελεστής διάχυσης αφού μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_d .

Έχει παρατηρηθεί ότι για λεπτά υμένια πολυμερών πάχους κάτω από 150 nm, ο συντελεστής διάχυσης είναι μικρότερος απ' ό τι για το ίδιο πολυμερές μεγαλύτερου πάχους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση του πολυμερούς με το υπόστρωμα που για μικρά πάχη πολυμερούς δεν θεωρείται αμελητέα [13].

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

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

Τα φαινόμενα της ρόφησης από πολυμερή αλλά και βιολογικά μόρια περιγράφονται από πολλά θεωρητικά μοντέλα. Όταν ένα πολυμερές απορροφά ατμούς διογκώνεται και παρατηρείται το φαινόμενο της διάχυσης που υπακούει τον δεύτερο νόμο του Fick όπου ο συντελεστής διάχυσης είναι χρονοεξαρτώμενος [14]. Πρόκειται για μονοδιάστατο μοντέλο με l το μήκος του υμενίου:

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

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

Οι συντελεστές A, B, a και b εξαρτώνται από τις εκάστοτε ιδιότητες του πολυμερούς όπως για παράδειγμα το μοριακό βάρος το ιξώδες του κ.α. τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και την φύση της απορροφημένης ουσίας. Η λύση της διαφορικής εξίσωσης έχει την μορφή:

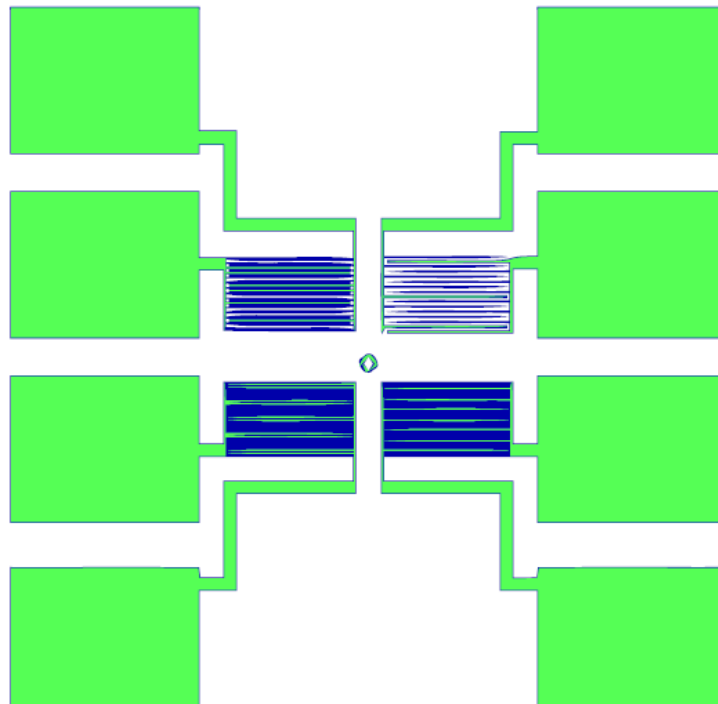
$$\frac{C(t)}{C(0)} = 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sum_1^{\infty} \left\{ \frac{\sin^2(n\pi/2)}{n} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \cdot \frac{RT}{N} \cdot f(t)\right] \right\} \quad 1.3$$

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

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

1.11 IDE's (Ενδοδιαπλεκόμενα Ηλεκτρόδια)

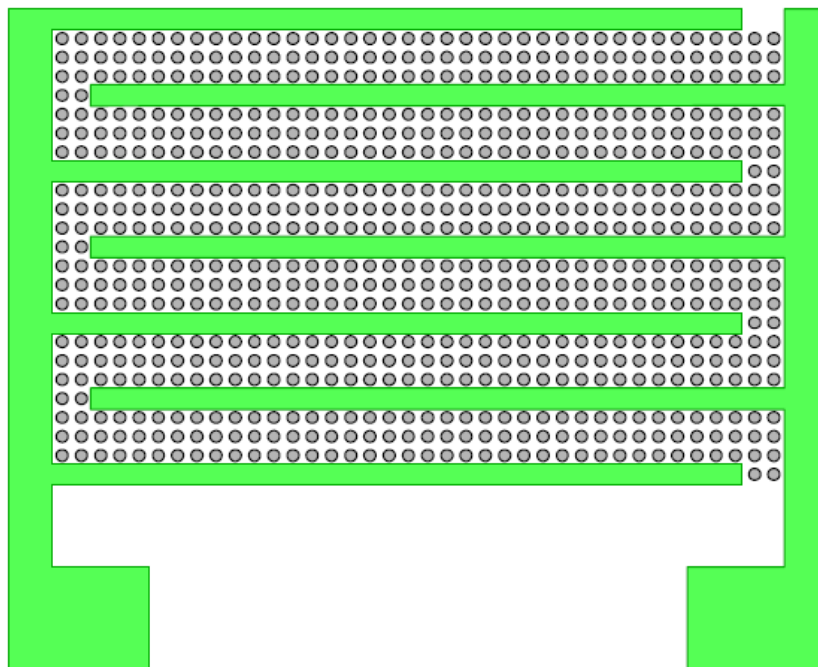
Μια σημαντική απόφαση που πάρθηκε ήταν ότι τα ηλεκτρόδια της διάταξης θα είχαν την δομή των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων (IDEs, interdigitated electrodes) (σχήμα 1.10), μία δομή με επίπεδα ηλεκτρόδια που δεν εμποδίζουν την διάχυση των αναλυτών με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η απόκριση του αισθητήρα. Εκτός από τους χημικούς αισθητήρες η τεχνική των IDE's βρίσκει εφαρμογή στα ολοκληρωμένα κυκλώματα μικροκυμάτων, στις διατάξεις επιφανειακών ακουστικών κυμάτων, στις διηλεκτρικές μελέτες λεπτών υμενίων κ.α. Τα ηλεκτρόδια τροποποιήθηκαν κατά τέτοιο τρόπο ώστε η σύνδεσή τους με κάποιο όργανο μέτρησης να είναι ευκολότερη



Σχήμα 1.10: Τετράδα ηλεκτροδίων με αποστάσεις ηλεκτροδίων 30,10,5,2 μm [15]

Στην συνέχεια μετά την επιλογή των συγκεκριμένων ηλεκτροδίων έγινε εναπόθεση νανοσωματιδίων στις θέσεις ανάμεσα στα ηλεκτρόδια ώστε να σχηματιστεί ο αισθητήρας νανοσωματιδίων και να επιτευχθεί η επιλεγμένη αντίσταση αλλά και χωρητικότητα του αισθητήρα (Σχήμα 1.11). Το στάδιο αυτό πραγματοποιείται ώστε τα νανοσωματίδια να εναποτεθούν στη συνέχεια μόνο τις περιοχές των

ηλεκτροδίων για να αποφευχθούν παρασιτικά ρεύματα κατά τις ηλεκτρικές μετρήσεις.



Σχήμα 1.11: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτροδίων μετά από εναπόθεση νανοσωματιδίων [15]

1.12 Αισθητήρες παραμόρφωσης από στρώσεις μεταλλικών νανοσωματιδίων

Ο τρόπος λειτουργίας του αισθητήρα στηρίζεται στην μεταβολή της απόστασης των νανοσωματιδίων καθώς το υπόστρωμα κάμπτεται [16] (Εικόνα 1.14). Επάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (με SiO₂ για τελευταίο στρώμα ώστε να αποφεύγονται τα βραχυκυκλώματα ή άλλα παρασιτικά ρεύματα) ή σε εύκαμπτο υμένιο από πολυιμίδιο, αναπτύσσονται ηλεκτρόδια από χρυσό και τα μεταξύ τους κενά καλύπτονται από μια στρώση μεταλλικών νανοσωματιδίων (στην συγκεκριμένη περίπτωση από πλατίνα) μέσης διαμέτρου 5nm. Η απόσταση μεταξύ των

νανοσωματιδίων είναι ο βασικότερος παράγοντας για τον σχηματισμό «μονοπατιών» αγωγιμότητας, ώστε τα ηλεκτρόνια που φεύγουν από το ένα ηλεκτρόδιο να βρίσκουν δρόμους διέλευσης και να περνάνε στο άλλο ηλεκτρόδιο.

Τα νανοσωματίδια γενικά εμφανίζουν διακριτές ενεργειακές στάθμες λόγω κβαντικού εντοπισμού των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων των ατόμων τους. Πιο συγκεκριμένα καθώς το μέγεθος του νανοσωματιδίου μειώνεται, η απόσταση ανάμεσα στις ενεργειακές καταστάσεις αυξάνεται (δηλαδή το χάσμα Kubo [17], (Εικόνα 1.12). Τα νανοσωματίδια, όταν σχηματίσουν μια στρώση επάνω σε μια επιφάνεια (μοντέλο 2D), λειτουργούν ως διακριτές κβαντικές νησίδες χωρισμένες από ένα φράγμα δυναμικού μειώνοντας έτσι την ικανότητα διέλευσης ηλεκτρονίων σε σχέση με τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζει το αντίστοιχο συμπαγές υλικό (μοντέλο 3D)[18].

Τα τελευταία χρόνια έχουν βρεθεί αρκετοί μηχανισμοί αγωγιμότητας για νανοσωματιδιακές δομές οι οποίοι έχουν επιβεβαιωθεί και πειραματικά[19-21]. Οι επικρατέστεροι ανάμεσά τους είναι: η διέλευση ρεύματος λόγω του φαινομένου σήραγγας (tunneling effect) και η διαδικασία αλμάτων ηλεκτρικού φορτίου (thermally activated electron exchange). Ο μηχανισμός της αγωγιμότητας μέσω φαινομένου σήραγγας κυριαρχεί όταν οι μεταξύ αποστάσεις των νανοσωματιδίων είναι από μερικά Angstrom[17] έως 10nm. Ο μηχανισμός της αγωγιμότητας μέσω αλμάτων φορτίου εξαρτάται έμμεσα από την απόσταση και το μέγεθος των νανοσωματιδίων (λόγω της ενέργειας ενεργοποίησης) αλλά κυρίως από την θερμοκρασία. Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν ένας χαρακτηριστικός μηχανισμός αγωγιμότητας για μια στρώση νανοσωματιδίων επάνω σε μια επιφάνεια είναι αυτός που δίνεται από την σχέση :

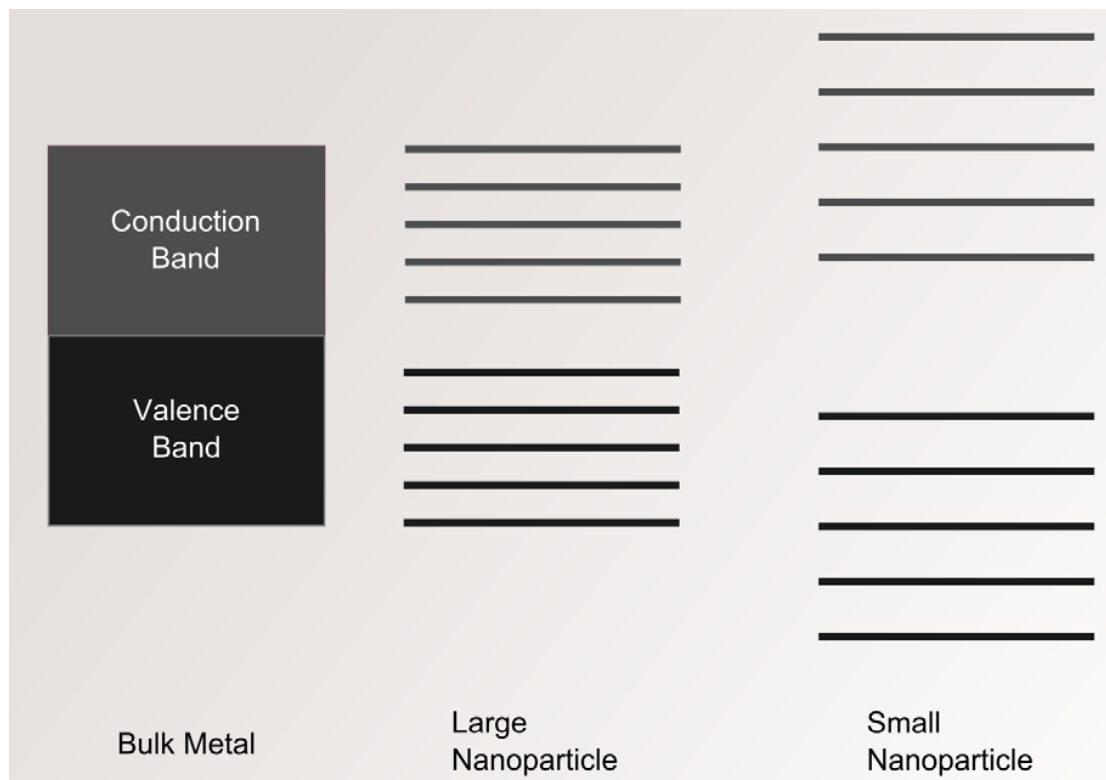
$$\sigma \sim \exp(-\beta\delta)\exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right)$$

Όπου β η σταθερά εξασθένησης λόγω του φαινομένου σήραγγας, δ η απόσταση που διαχωρίζει τα μεταλλικά νανοσωματίδια, T η θερμοκρασία, k_B η σταθερά Boltzmann και E_A η ενέργεια ενεργοποίησης. Και

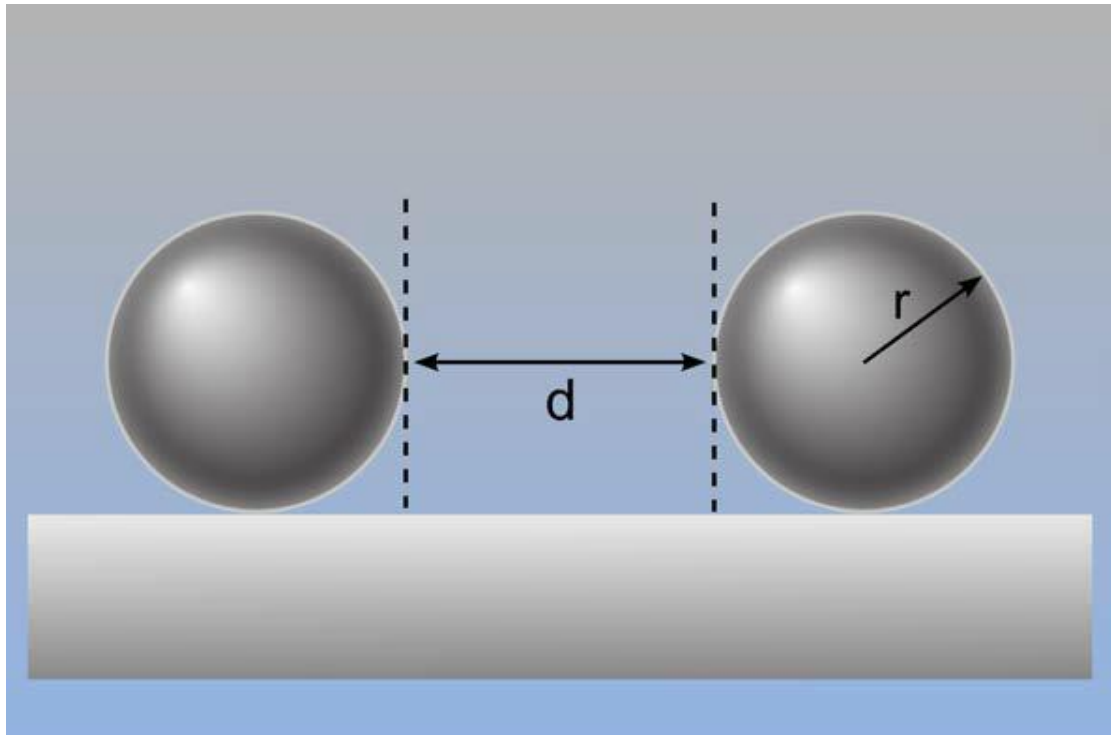
$$E_A = 0.5e^2 \frac{r^{-1} - (r + d)^{-1}}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}$$

Όπου r μια μέση ακτίνα των νανοσωματιδίων, d η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ_r η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού μέσου που παρεμβάλλεται μεταξύ στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Η παραπάνω εξίσωση δίνεται σε μονάδες ενέργειας και μπορεί κανείς να παρατηρήσει μετά από κάποια βήματα, πως ισούται με το γινόμενο του φορτίου με την διαφορά δυναμικού που συναντά ένα ηλεκτρόνιο για να μεταβεί από την θέση $r+d$ στην θέση r .

$$E_A = 0.5e^2 \frac{r^{-1} - (r + d)^{-1}}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} = 0.5e * \left\{ \frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} - \frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 (r + d)} \right\} = 0.5e * (V_r - V_{r+d})$$

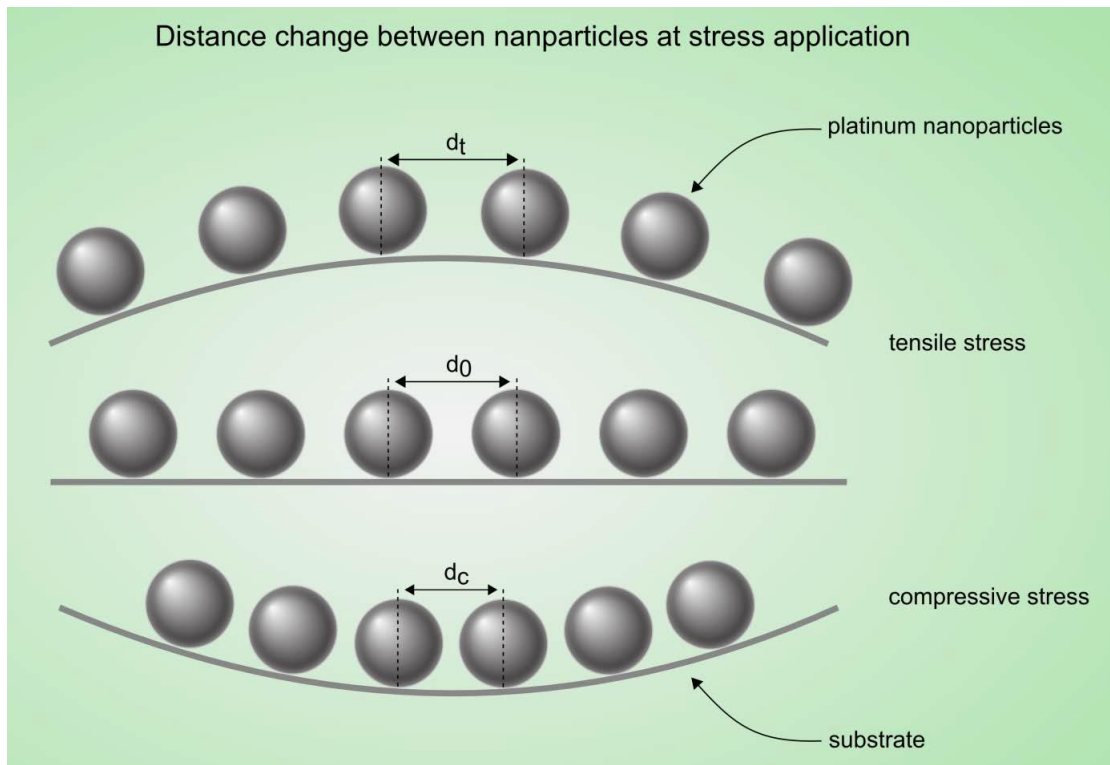


Εικόνα 1.12 Αναπαράσταση ενεργειακών σταθμών καθώς μειώνεται το μέγεθος των νανοσωματιδίων[15]



Εικόνα 1.13: Σχηματική αναπαράσταση απόστασης και μεγέθους δύο νανοσωματιδίων
[15]

Βάση αυτού του μοντέλου ενεργοποιούμενου φαινομένου σήραγγας (activated tunnel process model) για την αγωγιμότητα, περιμένουμε να αναλύσουμε και κάποια από τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μας μετρήσεων αλλά κυρίως να εξηγήσουμε την λειτουργία των διατάξεών μας ως αισθητήρες παραμόρφωσης εξαρτώμενοι από την αντίσταση. Οι παράγοντες οι οποίοι και παίζουν ρόλο συνεπώς όπως και γίνεται φανερό και από την παραπάνω σχέση, είναι η απόσταση ανάμεσα στα μεταλλικά νανοσωματίδια αλλά και το μέγεθος των νανοσωματιδίων [23,24] (Εικόνα 1.13). Με την αύξηση του μεγέθους των νανοσωματιδίων αναμένουμε και ταυτόχρονα την αύξηση της αγωγιμότητας ενώ με την αύξηση της μεταξύ τους απόστασης αναμένουμε την μείωσή της.



Εικόνα 1.14: Σχηματική αναπαράσταση μεταβολής απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων καθώς το υπόστρωμα κάμπτεται [15]

Κατά την εφαρμογή συμπιεστικής τάσης κάθετης προς τα ηλεκτρόδια οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων μικραίνουν και ως συνέπεια αυτού η πιθανότητα μεταπήδησης ενός ηλεκτρονίου από το ένα στο άλλο αυξάνεται οπότε παρουσιάζεται πτώση της αντίστασης. Κατά την εφαρμογή εφελκυστικής τάσης η απόσταση αυτή μεγαλώνει και έτσι η πιθανότητα διέλευσης μειώνεται οπότε η αντίσταση του αισθητήρα αυξάνεται.

Βιβλιογραφία 1^{ου} μέρους

- [1] Fraden J. Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications. Third ed: Springer; 2003.
- [2] Δ. Τσουκαλας “Σημειώσεις Μαθήματος Μικρο-νανο αισθητήρες”. Εκδόσεις ΕΜΠ; 2010
- [3] Elgar P. Αισθητήρες Μέτρησης και Ελέγχου. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2000.
- [4] Καλαϊτζάκης Κ. Ηλεκτρικές Μετρήσεις και Αισθητήρες. Κλειδάριθμος Ε.Π.Ε, Αθήνα, 2010.
- [5] A. Hierlemann “Integrated Chemical Microsensor Systems in CMOS Technology” Microtechnology and MEMS series, Springer 2005
- [6] M.E. Franke, T.J. Koplin, U. Simon, Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: does the nanoscale matter?, Small, 2 (2006),36-50.
- [7] D. Kohl, Function and applications of gas sensors, J. Phys. D, 34 (2001), 125–149.
- [8] G. Tschulena, A. Lahrmann, Sensors in Household Applications: in Sensors Application, Vol. 5 (Eds.: J. Hesse, J. Gardner, W. Göpel), Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [9] P. H. Iberg, T. Togawa, F. A. Spelman, Sensors in Medicine and Health Care in Sensors Application, Vol. 3 (Eds.: J. Hesse, J. Gardner, W. Göpel), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [10] V.K.K. Upadhyayula, Functionalized gold nanoparticle supported sensory mechanisms applied in detection of chemical and biological threat agents: A review, Anal. Chim. Acta, 715 (2012), 1–18.
- [11] Roduner E 2006 Size matters: why nanomaterials are different Chem. Soc. Rev. 35 583-592
- [12] R. Turton “The Physics of Solids” Oxford University Press 2000

- [13] R.A.L Jones “The dynamics of thin polymer films” *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4 (1999) 153-158
- [14] P.I. Zubov, Yu.I. Matveyev, A.A. Askadskii, and T.A. Andryuschchenko. On the swelling of polymers in vapours of low molecular liquids as exemplified by block copolymers of polystyrene with polybutadiene. *Polymer Science U.S.S.R.*, 22(6):1478–1492, 1980.
- [15] Δ. Μουσαδάκος «Διπλωματική Εργασία», εκδόσεις ΕΜΠ, 2011
- [16] Herrmann J, Muller KH, Reda T, Baxter GR, Raguse B, de Groot GJJB, et al. Nanoparticle films as sensitive strain gauges. *Applied Physics Letters* 2007, **91**: 183103-183105.
- [17] Rao C.N.R. GUK, P.J Thomas and P.P. Edwards. Metal nanoparticles and their assemblies. *Chemical Society* 2000,**29** 27-35.
- [18] Neugebauer CA, Webb MB. Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films. *Journal of Applied Physics* 1962,**33**:74-82.
- [19] Kretshmer R. aWF. Pearl Chain Formation of Nanoparticles in microelectrode gaps by DEP. *Langmuir* 2004,**20**:11797 - 11801.
- [20] Davies J.H. *The Physics of low dimensional semiconductors*: Cambridge University Press 1998
- [21] Hanson G.W. *Fundamentals of nanoelectronics*: Pearson Education International, 2008.
- [22] Abeles B, Sheng P, Coutts MD, Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films. *Advances in Physics* 1975,**24**:407-461.
- [23] Snow Arthur W. aHW. Size-Induced Metal to Semiconductor Transition in a Stabilized Gold Cluster Ensemble. *Chemistry of Materials* 1998,**10**:947-949.
- [24] Swanson JG, Campbell DS, Anderson JC. A study of electrical conduction in island structure nickel and 80:20 nickel-chromium films. *Thin Solid Films* 1968,**1**:325-342

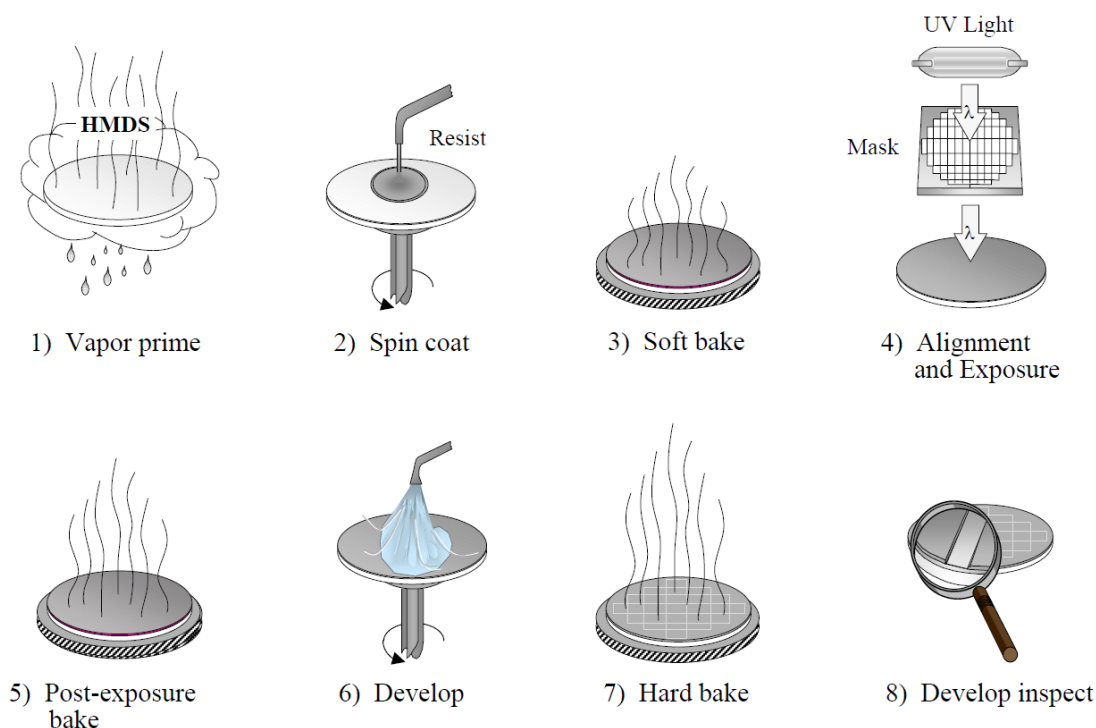
2. ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Οπτική λιθογραφία

Λιθογραφία (lithography) είναι η διαδικασία αποτύπωσης (patterning) ορισμένων δομών, δηλαδή γεωμετρικών σχημάτων, πάνω σε μια επιφάνεια. Για να αποτυπωθούν αυτές οι δομές απαιτείται η χρήση μιας πρότυπης μάσκας, η οποία να έχει αποτυπωμένη πάνω της τη μήτρα αυτών των δομών. (Ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται, η λιθογραφία διακρίνεται σε οπτική λιθογραφία, λιθογραφία με ακτίνες Χ και λιθογραφία ηλεκτρονικής δέσμης). Κατά την οπτική λιθογραφία (φωτολιθογραφία) η αποτύπωση γίνεται με τη διέλευση φωτός μέσα από τη μάσκα, η οποία είναι κατασκευασμένη συνήθως από χαλαζία ή πλαστικό. Ο σχεδιασμός της μάσκας γίνεται με κλασικά προγράμματα σχεδίασης (L-Edit, AUTOCAD κτλ), για τις απλές διατάξεις. Η μάσκα διαθέτει σκοτεινές (μη διαπερατές από το φως) και φωτεινές (διαπερατές από το φως) περιοχές [1,2].

Τα βήματα της οπτικής λιθογραφίας είναι τα εξής: α) Λεπτό στρώμα φωτοευαίσθητου πολυμερούς αποτίθεται στο δισκίο, το οποίο στη συνέχεια περιστρέφεται με υψηλή ταχύτητα, έτσι ώστε να εξαπλωθεί το πολυμερές, μέσω της φυγόκεντρου δύναμης. Ακολουθεί θέρμανση για την πλήρη απομάκρυνση του διαλύτη του πολυμερούς. β) Το φωτοευαίσθητο πολυμερές ακτινοβολείται μέσα από τη μάσκα με τις διαφανείς και αδιαφανείς περιοχές, η οποία περιέχει το επιθυμητό σχήμα αποτύπωσης στο δισκίο. Το φως που περνά από τις διαφανείς περιοχές, προκαλεί χημικές αλλαγές στο φωτοευαίσθητο πολυμερές, οι οποίες ενισχύονται και με τη θέρμανση του δείγματος. Συγκεκριμένα, η ρητίνη όταν δέχεται το φως μπορεί είτε να φωτοαποικοδομείται είτε να σταθεροποιείται. Οπότε στην πρώτη περίπτωση το πολυμερές καταστρέφεται στις φωτεινές περιοχές της μάσκας, ενώ σταθεροποιείται στις σκοτεινές και το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει στη δεύτερη περίπτωση. γ) Ακολουθεί η εμφάνιση του πολυμερούς σε κατάλληλο εμφανιστή (συνήθως αραιό διάλυμα βάσης) που απομακρύνει το φωτοαποικοδομημένο πολυμερές. Έτσι, απομακρύνονται οι φωτισμένες περιοχές αφήνοντας άθικτες τις σκοτεινές (διεργασία θετικού τόνου), είτε οι σκοτεινές

περιοχές αφήνοντας άθικτες τις φωτισμένες (διεργασία αρνητικού τόνου). Μετά το τέλος της εμφάνισης, στο πολυμερές έχει αποτυπωθεί είτε το σχήμα της μάσκας είτε το αρνητικό του [1,2].



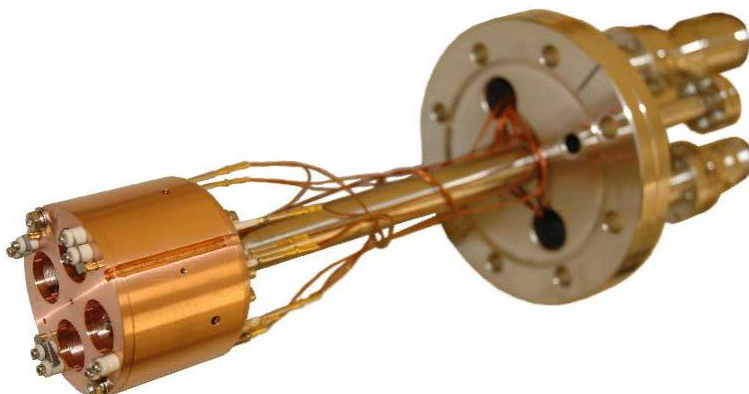
Σχήμα 2.1: Αναπαράσταση των βημάτων της λιθογραφίας [4]

2.2 Φυσική Εναπόθεση από Εξάχνωση

Η Φυσική εναπόθεση από ατμό χωρίζεται σε δυο υποκατηγορίες ανάλογα με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται:

Εξάχνωση υπό κενό: Η εξάχνωση υπό κενό είναι η πιο κοινή μέθοδος επιμετάλλωσης κατά την οποία θερμαίνουμε το υλικό υπό συνθήκες υψηλού κενού. Η υψηλή θερμοκρασία και το υψηλό κενό, δημιουργεί μεγάλη κινητικότητα στα μόρια του υλικού τα οποία έχουν την τάση να κατευθύνονται προς ψυχρότερες περιοχές. Ψύχοντας έτσι το υπόστρωμα πάνω στο οποίο γίνεται η εναπόθεση πετυχαίνουμε την ανάπτυξη του υμενίου [3]. Η εξάχνωση πραγματοποιείται είτε με θέρμανση του προς εξάχνωση υλικού μέσω διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος, είτε με

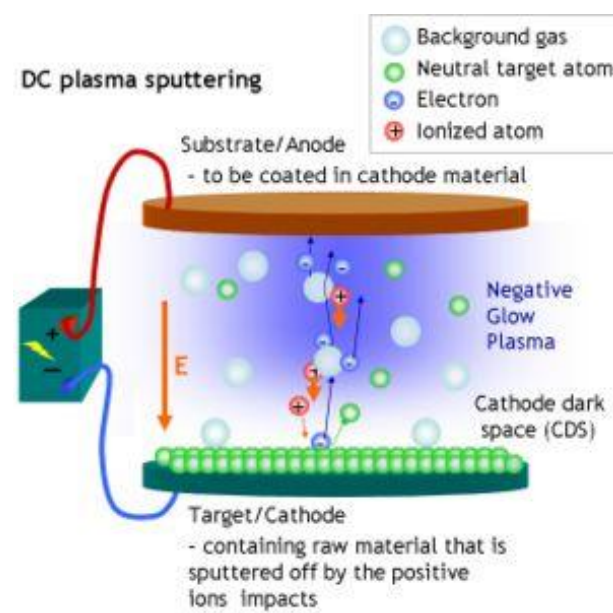
τον βομβαρδισμό του υλικού με ηλεκτρόνια, από μια κατευθυνόμενη δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun). Με εξάχνωση υπό κενό εναποτίθενται αγωγιμα υλικά με εύκολο τρόπο. Πιο δύσκολη είναι η εξάχνωση κραμάτων λόγω των διαφορετικών ρυθμών εξάχνωσης των συστατικών τους.



Σχήμα 2.2:Κεφαλή του e-gun με τέσσερις θέσεις για τοποθέτηση υλικού [4]

Ιοντοβολή (Sputtering): Όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα ιόντα) τότε τα άτομα της επιφάνειας του στερεού οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων μεταξύ προσπιπτόντων ιόντων και επιφανειακών ατόμων (Σχήμα 2.3). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ιοντοβολή (sputtering). Όταν ένα λεπτό φύλλο βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια κάποια από τα σκεδαζόμενα άτομα εισέρχονται στο φύλλο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται “transmission - sputtering”. Στην περίπτωση που το ενεργητικό ιόν εισχωρήσει μέσα στο στερεό τότε έχουμε την εμφύτευσή του (implantation). Στον ενδιάμεσο χώρο, μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος, δημιουργείται πλάσμα αδρανούς υλικού (συνήθως αργού), το οποίο μέσω των κρούσεων του με το στόχο αποκολλά μόρια του, που επικάθονται πάνω στο υπόστρωμα. Το σύστημα ευρίσκεται μέσα σε ένα θάλαμο κενού εντός του οποίου διοχετεύεται το αέριο. Με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων (της τάξεως των kV) ξεσπά ηλεκτρική

εκκένωση στο αέριο και δημιουργείται το πλάσμα. Με τον όρο πλάσμα εννοούμε αέριο που περιέχει ηλεκτρόνια καθώς και ιόντα θετικά και αρνητικά. Καθώς ο στόχος βομβαρδίζεται με ιόντα, λαμβάνουν χώρα μια σειρά από διαδικασίες: (i) Απελευθέρωση ουδέτερων ατόμων (ii) Ουδετεροποίηση και οπισθοσκέδαση των προσπιπτόντων ιόντων (backscattered particles) (iii) Εκπομπή ακτινών χ (X – ray emission) (iv) Παραγωγή – γένεση φωτονίων (photon generation) (v) Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electron emission) (vi) Διασκορπισμός των ατόμων του αερίου που βρίσκονται στην επιφάνεια του στόχου (gas desorption) [5].



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας της ιοντοβολής (sputtering) [5].

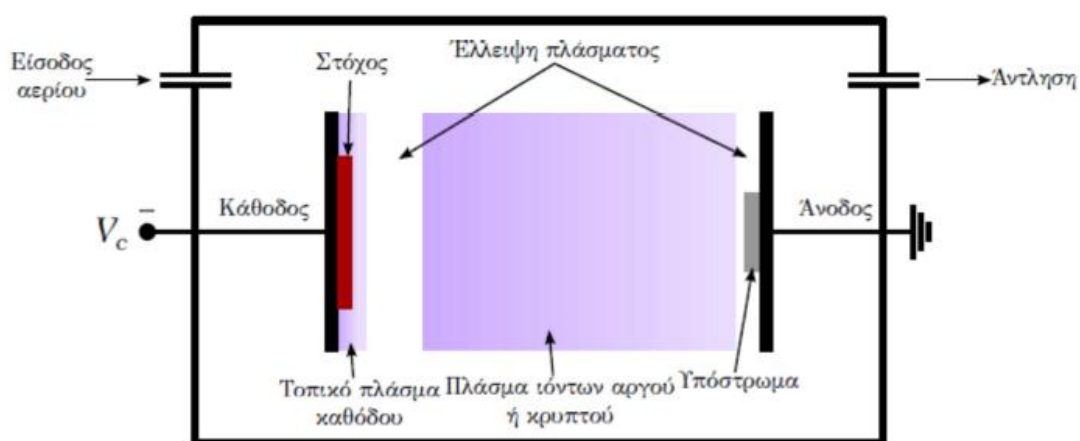
Το sputtering χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον καθαρισμό επιφανειών και την αφαίρεση υλικού από ένα στερεό σώμα (etching), στην εναπόθεση λεπτών υμενίων, στην ανάλυση επιφανειών και επιφανειακών στρώσεων, και σε τεχνικές sputtering με πηγές ιόντων. Οι τεχνικές sputtering είναι από τις πιο γνωστές και διαδεδομένες μεθόδους εναπόθεσης. Αυτό οφείλεται στην απλότητα των φυσικών διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα, στην ευκολία χρήσης, προσαρμογής και τροποποίησης

αυτών των τεχνικών. Οι τεχνικές sputtering χρησιμοποιούνται ευρέως για την παραγωγή ημιαγωγών, ημιαγωγικών και φωτοβολταϊκών διατάξεων καθώς και σε διάφορες άλλες βιομηχανικές χρήσεις. Υλικά με υψηλό σημείο τήξης όπως κεραμικά ή πυρίμαχα μέταλλα, τα οποία είναι δύσκολο να εναποτεθούν με τεχνικές εξάχνωσης, μπορούν να εναποτεθούν με την τεχνική sputtering. Οι τεχνικές sputtering εκτείνονται από το απλό dc discharge sputtering που περιορίζεται στο sputtering των αγώγιμων στόχων, στο RF sputtering, όπου οποιοσδήποτε στόχος ανεξάρτητα από την αγωγιμότητά του μπορεί να εναποτεθεί, μέχρι και την εξεζητημένη τεχνική ion beam sputtering που είναι μια πολύ καλά ελεγχόμενη διαδικασία εναπόθεσης υλικών.

2.3 DC Sputtering

Με την εφαρμογή της τάσης ανάμεσα στην κάθοδο και την άνοδο ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση στο αδρανές αέριο και δημιουργείται πλάσμα. Στο πλάσμα διακρίνονται δύο περιοχές: α) ο κύριος όγκος του πλάσματος που είναι σχεδόν ουδέτερος και β) οι οριακές στοιβάδες ή «φράκτες» ηλεκτρονίων που αναπτύσσονται όταν το πλάσμα έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια [5]. Η θερμοκρασία του αερίου είναι περίπου αυτή του περιβάλλοντος και περίπου ίση με αυτή των αυτών των ιόντων στον κύριο όγκο του πλάσματος (ψυχρό πλάσμα). Αντίθετα, τα ηλεκτρόνια είναι πολύ θερμά (δεκάδες χιλιάδες K). Η αυξημένη θερμοκρασία (ενέργεια) των ηλεκτρονίων οφείλεται στο ότι ενώ επιταχύνονται (κερδίζουν ενέργεια) από τα πεδία που αναπτύσσονται στο πλάσμα, μεταφέρουν πολύ λίγη ενέργεια στο αέριο κατά τις ελαστικές συγκρούσεις με τα βαρύτερα ουδέτερα σωματίδια. Από την άλλη πλευρά, τα ιόντα έχουν χαμηλή θερμοκρασία διότι μεταφέρουν σχεδόν όλη τους την ενέργεια σε μια ελαστική σύγκρουση με ουδέτερα μόρια. Όταν η ενέργεια των ηλεκτρονίων αυξηθεί πολύ, τότε αυτά υφίστανται και μη ελαστικές συγκρούσεις κατά τις οποίες χάνουν ενέργεια, με αποτέλεσμα η ενέργειά τους να μην αυξάνεται επ' άπειρον. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετείται ο στόχος του υλικού προς εναπόθεση, ενώ στην άνοδο τοποθετείται το υπόστρωμα στο οποίο εναποτίθεται το υλικό του στόχου. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος επιταχύνονται προς το αρνητικά

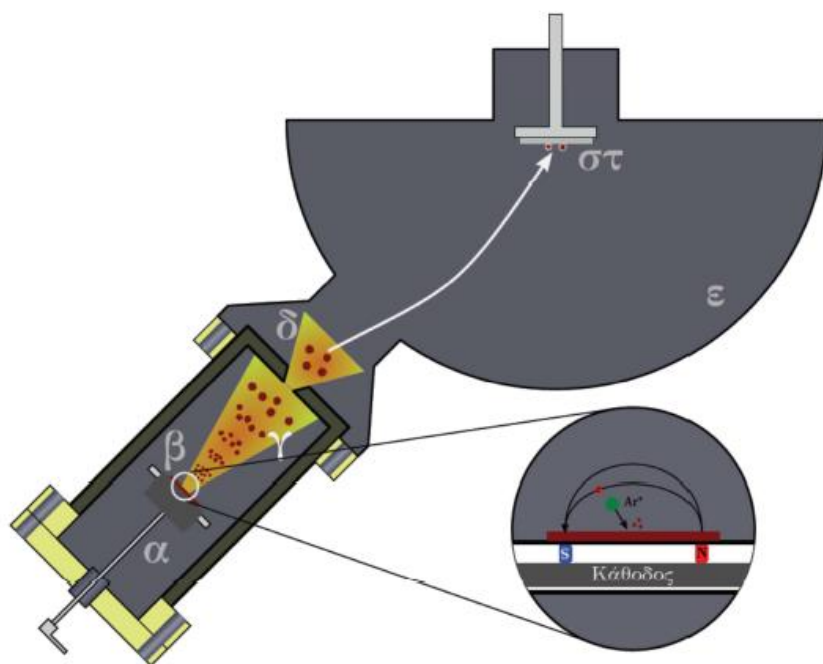
πολωμένο ηλεκτρόδιο. Η τάση η οποία εφαρμόζεται στην άνοδο μπορεί να φέρει τα ιόντα να έχουν ενέργειες ακόμα και αρκετές χιλιάδες eV καθώς προσπίπτουν στον στόχο. Καθώς τα ιόντα προσπίπτουν στο στόχο, εξάγουν άτομα του στόχου τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να κινηθούν μέσα στο πλάσμα και να συμπυκνωθούν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Λόγω της φύσης της διαδικασίας επιβάλλεται ότι το υλικό του στόχου πρέπει να είναι αγώγιμο. Για την περίπτωση μη αγώγιμων υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί το RF sputtering.



Σχήμα 2.4: Η αρχή λειτουργίας μιας διάταξης DC Sputtering [6]

2.4 Παραγωγή Νανοδομικών

Η μέθοδος σύνθεσης νανοδομικών στο εργαστήριο για την παραγωγή των δειγμάτων μπορεί να περιγραφεί ως μια τεχνική “διακοπτόμενης συμπύκνωσης αερίου”. Τα νανοδομικά παράγονται από dc magnetron sputtering ακολουθούμενη από συμπύκνωση αέριας φάσης (Σχήμα 2.5 και 2.6). Τελικά τα νανοδομικά που παράγονται τείνουν να κατέχουν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο. Το πλεονάζον ηλεκτρόνιο επιτρέπει τον ηλεκτροστατικό χειρισμό των νανοδομικών. Τα νανοδομικά μπορούν να επιταχυνθούν προς το υπόστρωμα παράγοντας μια μεγάλη ποικιλία μορφολογιών, όπως μεμονωμένες νησίδες του υλικού εναπόθεσης μέχρι πολύ λεπτά στρώματα επικάλυψης (υμένια).



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος magnetron sputtering του εργαστηρίου. Τα μέρη του συστήματος είναι τα εξής: α) Βραχίονας ρύθμισης θέσης του στόχου, β) στόχος με τη διάταξη magnetron, γ) ζώνη συμπύκνωσης νανοσωματιδίων, δ) διάφραγμα εξόδου, ε) θάλαμος εναπόθεσης, στ) υπόστρωμα [6].

Το σχήμα των νανοσωματιδίων επηρεάζεται από αρκετές διαφορετικές παραμέτρους. Η κεφαλή του magnetron sputtering μπορεί να μετακινηθεί μέσα στην ζώνη συμπύκνωσης. Μειώνοντας την απόσταση από την κεφαλή μέχρι το πρώτο άνοιγμα εκτόνωσης, μειώνεται η απόσταση και ο χρόνος όπου συμβαίνει η συμπύκνωση και επομένως ελαττώνεται το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων. Η πηγή επιτρέπει την εισαγωγή αερίου (ήλιο ή αργό) που θα λειτουργήσει ως φορέας των παραγόμενων νανοσωματιδίων. Αυξάνοντας τον ρυθμό ροής του αερίου παρατηρείται μείωση του μέσου μεγέθους των παραγόμενων νανοσωματιδίων, εξαιτίας μείωσης του χρόνου παραμονής τους στην ζώνη συσσωμάτωσης. Η πίεση στη ζώνη άντλησης των νανοσωματιδίων είναι περίπου 1×10^{-3} mbar ενώ η πίεση στο θάλαμο εναπόθεσης είναι περίπου 5×10^{-5} mbar. Λόγω αυτή της βαθμίδας στην πίεση, τα νανοσωματίδια παρασύρονται στον θάλαμο εναπόθεσης και επικάθονται στο δείγμα.



Σχήμα 2.6: Το σύστημα για την παραγωγή νανοσωματιδίων του εργαστηρίου [6]

Η ανάπτυξη στερεών από ατμούς (συμπύκνωση) στηρίζεται στο μετασχηματισμό φάσης από μια μη – κρυσταλλική σε μια κρυσταλλική κατάσταση. Η συμπύκνωση αρχίζει με την δημιουργία πυρήνων. Αφού παραχθούν οι ατμοί, κατά την διάρκεια της διαστολής ψύχονται, ξεπερνούν το όριο συνύπαρξης υγρού / στερεού και γίνονται υπέρκοροι. Εκτός από τη δημιουργία υπέρκορων ατμών, σημαντικό φαινόμενο είναι η συσσωμάτωση σωματιδίων. Αν η πυκνότητα των σωματιδίων είναι σχετικά μικρή και ο χρόνος, πριν συλληθούν τα σωματίδια, είναι σχετικά μικρός, τότε το ποσοστό συσσωμάτωσης τους είναι μικρό. Με την πάροδο του χρόνου, αφού σχηματιστούν τα σωματίδια, συγκρούονται και είτε ενώνονται το ένα με το άλλο για να σχηματίσουν ένα μεγαλύτερο σωματίδιο, είτε θρομβώνονται. Το ποια από τις δύο διαδικασίες θα προκύψει εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την διαθέσιμη ενέργεια. η κατάσταση dc πλάσματος προκαλείται με το αδρανές αέριο Ar να είναι περιορισμένο κοντά στον στόχο χάρη στο μαγνητικό πεδίο του DC magnetron sputtering. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία υπέρκορων ατμών του στόχου που περιέχουν άτομά του. Τυπικά, παρασύρονται στην ζώνη συσσωμάτωσης από το αδρανές αέριο όπου υφίστανται την διαδικασία της

συμπύκνωσης και της πυρηνοποίησης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας κατανομής νανοσωματιδίων με ποικιλία μεγέθους. Άτομα του στόχου με πολύ υψηλές κινητικές ενέργειες ψύχονται από το αέριο (ισοδύναμα οδηγούνται σε καταστάσεις χαμηλότερης κινητικής ενέργειας) προκαλώντας την πυρηνοποίηση των σωματιδίων (σμήνη σωματιδίων) του στόχου. Η πυρηνοποίηση αυτών των μικρών σωματιδίων (κόκκων) ακολουθείται από την ανάπτυξη κόκκων σε μεγαλύτερα σωματίδια (σμήνη). Η ανάπτυξη των σμηνών εξαρτάται έντονα από τις διατομικές συγκρούσεις (εδώ γίνεται φανερή η παρουσία του αδρανούς αερίου) [6]. Μόλις τα σμήνη μεγαλώσουν και υπερβούν μια κρίσιμη ακτίνα, μεγαλύτερα σμήνη μεγαλώνουν από κόκκους που ήδη έχουν αναπτυχθεί πάνω σε σμήνη, με μεγαλύτερο ρυθμό απ' ότι νέοι κόκκοι σχηματίζονται. Αφού το αδρανές αέριο είναι πρωτίστως υπεύθυνο για τη διεργασία δημιουργίας σμηνών (συμπύκνωση), η πίεση του χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της κατανομής του μεγέθους των σμηνών.

Η ανάπτυξη και η πυρηνοποίηση των σμηνών διακόπτεται καθώς τα σμήνη εισέρχονται μέσω μιας μικρής οπής στη ζώνη φιλτραρίσματος, όπου επικρατεί σημαντικά χαμηλότερη πίεση. Σε αυτή τη φάση προκύπτουν τα νανοσωματίδια που θα εναποτεθούν στο υπόστρωμα. Οι συνθήκες εναπόθεσης που επηρεάζουν την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων και την κατανομή του μεγέθους τους, είναι η θερμοκρασία του υποστρώματος, ο χρόνος εναπόθεσης, η ισχύς της εναπόθεσης και ο ρυθμός ροής του αδρανούς αερίου [6].

2.5 Ο εκτυπωτής ink-jet.

Τα πειράματα εκτύπωσης διεξήχθησαν μέσω ενός εκτυπωτή ψεκασμού σταγόνας της εταιρίας microdrop Technologies. Η διαδικασία εκτύπωσης των παραπάνω διαλυμάτων αποτελεί μια καλά ελεγχόμενη διαδικασία η οποία υπερτερεί από άλλες τεχνικές για την μεταφορά διαλυμάτων υγρής μορφής σε διάφορα υποστρώματα (χρήση πιπέτας κ.α.). Πιο συγκεκριμένα το μέγεθος της σταγόνας που εκτυπώνεται είναι σαφέστατα πιο ελεγχόμενο, καθιστώντας την συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία πιο συστηματική και συνεπή από άλλες εφάμιλλες με αυτήν. Η εκτύπωση μέσω ink-jet μπορεί να οδηγήσει στην εκτύπωση υπερμικρών δομών (της τάξης μεγέθους της διαμέτρου μιας εκτυπωμένης σταγόνας μια και κατά την διάρκεια των πειραμάτων μας υλοποιήθηκαν και δομές με συχνότητα ρίψης σταγόνας ενός Hz) και αποτελεί μια πειραματική διαδικασία μέσω της οποίας μπορεί να εκτυπωθεί σε οποιοδήποτε υπόστρωμα μια πληθώρα διαλυμάτων [5].

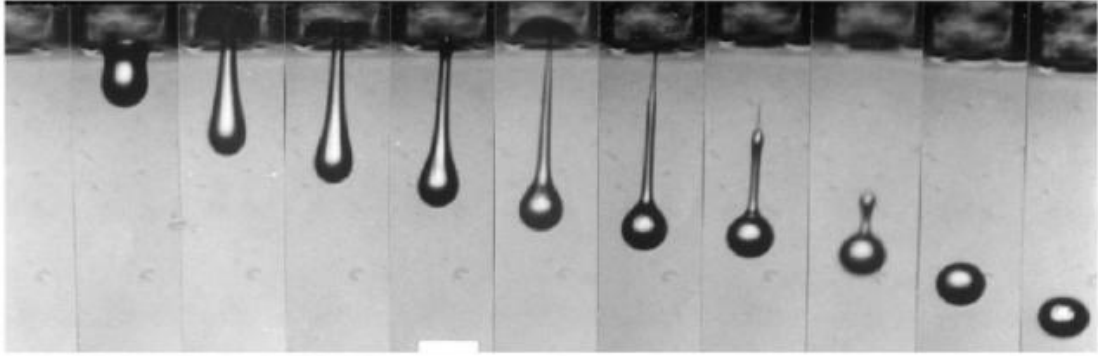
Πιο συγκεκριμένα ο εκτυπωτής της Micro Drop σχεδιάστηκε για την εκτύπωση υγρών σε ένα ευρύ φάσμα τιμών ιξώδους: 0.5 – 10000 mPas. Η παραγόμενη σταγόνα έχει όγκο ο οποίος εμπίπτει στο φάσμα 30 με 500 picoliters (10-12 l). Τα μόνα υλικά για τα οποία ο εκτυπωτής δεν αποτελεί μια ενδεδειγμένη λύση είναι πάστες, ουσίες που με την αύξηση της θερμοκρασίας αναπτύσσουν ιδιότητες προσκόλλησης στα τοιχώματά των διαφόρων μερών του ink-jet και υγρά τα οποία αντιδρούν με τον αέρα.

Τα ηλεκτρονικά οδήγησης της κεφαλής ελέγχουν την μορφή της παραγόμενης σταγόνας και την συχνότητα ρίψης ενώ μέσω μιας στροβοσκοπικής διόδου (strobe diode) μπορεί να φωτιστεί η εξερχόμενη σταγόνα από την κεφαλή του ink-jet σε διάφορα χρονικά σημεία μετά την έξοδό της από την κεφαλή (Σχήμα 2.7). Το πειραματικό setup του ink-jet αποτελείται επίσης από έναν μεταλλικό σκελετό στήριξης της κεφαλής και της φιάλης αποθήκευσης του ink-jet, της ccd κάμερας και της στροβοσκοπικής διόδου φωτισμού (strobe diode) αλλά και ενός μεταλλικού βραχίονα συνδεδεμένου με τον μεταλλικό σκελετό με μια αναρτημένη σε αυτόν κάμερα για την παρακολούθηση της διαδικασίας της εκτύπωσης στο υπόστρωμα.

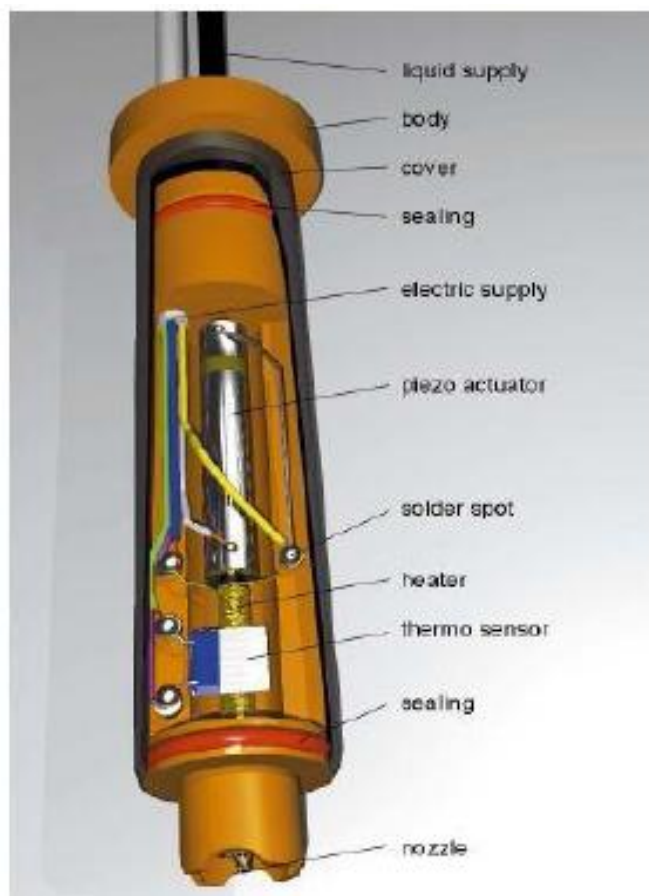
Τέλος το πειραματικό setup περιλαμβάνει μία μεταλλική τράπεζα με ελευθερία κίνησης σε δυο άξονες μέσω δύο βερνιέρων.

Η αρχή λειτουργίας του εκτυπωτή Microdispenser είναι βασισμένη στην ήδη γνωστή λειτουργία των εκτυπωτών ink-jet. Ένα ακροφύσιο γεμάτο με υγρό υποβάλλεται σε πίεση μέσω ενός πιεζοηλεκτρικού συστήματος. Το πιεζοηλεκτρικό αυτό σύστημα τροφοδοτείται με βραχείς ηλεκτρικούς παλμούς οι οποίοι μεταφράζονται και σε βραχείς παλμούς πίεσης. Αυτοί οι παλμοί πίεσης διαδίδονται μέσω του υγρού έως και το ακροφύσιο, όπου και μεταφράζονται σε κίνηση. Εκεί ακριβώς το υγρό επιταχύνεται έως και με 100000g. Σε ένα σύντομο χρονικό διάστημα το υγρό αναπτύσσει μια ταχύτητα της τάξης των αρκετών μέτρων ανά δευτερόλεπτο κάτι που επιτρέπει τον σχηματισμό ενός υγρού jet το οποίο αρχίζει να αναδύεται από το ακροφύσιο. Μετά από ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα το υγρό επιβραδύνεται εξαιτίας της απώλειας πίεσης μέσα στο ακροφύσιο αλλά και την διαστολή του actuator. Λόγω δυνάμεων αδράνειας αλλά και επιφανειακών τάσεων ένας μικρός όγκος υγρού διαχωρίζεται σχηματίζοντας μια σφαίρα κινούμενη με μια ταχύτητα τυπικά γύρω στα 2-3 m/sec, ελεύθερα εντός του αέρα [5]. Στην κεφαλή του Microdrop dispenser το τελευταίο τμήμα του ακροφυσίου αποτελείται από έναν γυάλινο σωλήνα το οποίο περιβάλλεται από τα κυλινδρικού σχήματος πιεζοηλεκτρικά στοιχεία. Στο τέλος αυτού του γυάλινου σωλήνα είναι και το ακροφύσιο. Εφόσον ο γυάλινος σωλήνας είναι γεμάτος με υγρό εάν ένας ηλεκτρικός παλμός εφαρμοστεί στον πιεζοηλεκτρικό ενεργοποιητή προκαλείται μία σύσπαση του τελευταίου η οποία πιέζει τον γυάλινο σωλήνα το οποίο και τελικά μεταφράζεται στον επιθυμητό παλμό πίεσης.

Τέλος το μέγεθος της παραγόμενης σταγόνας εξαρτάται από την διάμετρο του ακροφυσίου και μπορεί να είναι από 30-100 μm σε διάμετρο ενώ ο όγκος της σταγόνας επηρεάζεται επίσης από το ιξώδες του υγρού και σε μεγάλο βαθμό από τις εξής παραμέτρους των ηλεκτρονικών οδήγησης του πιεζοηλεκτρικού συστήματος: το εύρος του παλμού τάσης και το μέτρο του παλμού τάσης. Αν όλες οι παραπάνω παράμετροι κρατηθούν σταθερές η όλη διαδικασία είναι εξαιρετικά αναπαραξίμη (αποκλίσεις μικρότερες του 1%).



Σχήμα 2.7 : Διαδοχικά στιγμιότυπα του ακροφυσίου κατά τον σχηματισμό της σταγόνας [7]



Σχήμα 2.8: Ανάλυση της κεφαλής του δοσομετρητή [7]

Βιβλιογραφία 2^{ου} μέρους

[1] Plummer JD, Deal, M.D., Griffin, P.B. Silicon VLSI Technology, Prentice Hall Upper Saddle River NJ. 2000.

[2] Campbell SA. The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication, Oxford University Press. 2001.

[3] Jie-Qiong Bao QW, Xin Liu, Liang Ding. Site-selective deposition of copper by controlling surface reactivity of SAMs with UV-irradiation. Surface Science 2008, **602** 2250–2255.

[4] Δ. Μουσαδάκος, Διπλωματική εργασία ειδίκευσης, εκδόσεις ΕΜΠ, 2011.

[5] Ε. Σκοτάδης, Διδακτορική διατριβή, εκδόσεις ΕΜΠ, 2013.

[6] Εργαστηριακές σημειώσεις Thin Layer Deposition, ΕΜΠ

[7] Λ. Μαδιανός, Διπλωματική εργασία ειδίκευσης, εκδόσεις ΕΜΠ, 2013.

3. ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

3.1 XRD_X-Rays Diffractometer (Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ)

A) Η Συσκευή

Η συσκευή περιλαμβάνει την διάταξη στην οποία τοποθετούνται τα προς ανάλυση δείγματα και τον υπολογιστή όπου αποθηκεύονται και επεξεργάζονται τα διαγράμματα και ταυτοποιούνται τα δείγματα μέσω της βάσης δεδομένων που υπάρχει στην μνήμη του (Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1: Φωτογραφική απεικόνιση μιας χαρακτηριστικής διάταξης περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ.

B) Αρχή Λειτουργίας

Οι ακτίνες-Χ είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξης των Å, που στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα εκτείνονται μεταξύ της περιοχής των ακτίνων γ και του υπεριώδους. Η ενεργειακή περιοχή των ακτίνων-Χ είναι ίσως η περισσότερο χρησιμοποιούμενη για χαρακτηρισμό στερεών και μελέτες δομών. Εκτός από την περίθλαση οι κύριοι τρόποι χρήσης των ακτίνων-Χ που εμπίπτουν στο πεδίο της φασματοσκοπίας είναι η εκπομπή και η απορρόφηση [1].

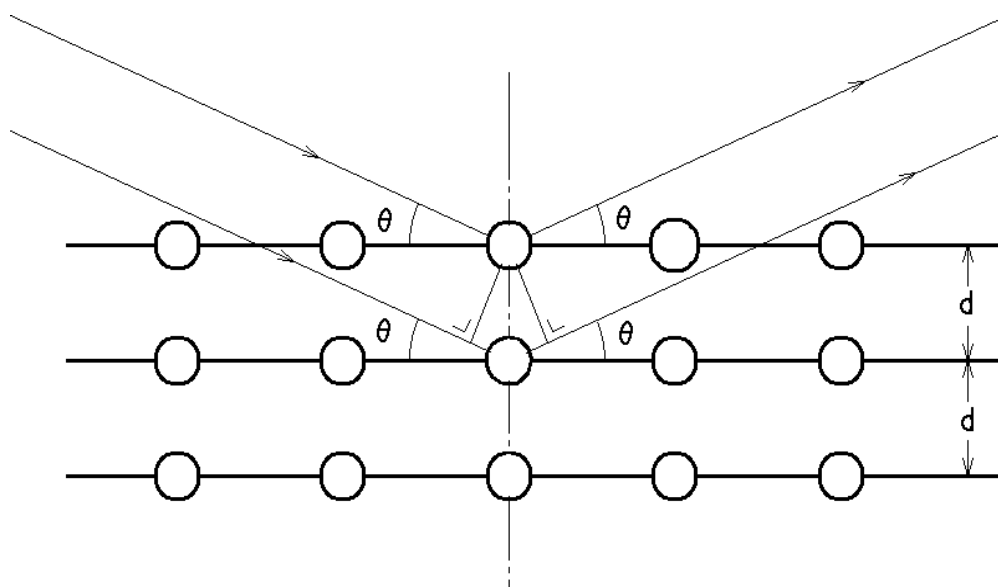
Γενικά η αλληλεπίδραση ενός σωματιδίου με ακτινοβολία Χ όχι ιδιαίτερα μεγάλης ενέργειας δίνει ένα αποτέλεσμα συμφασικής ελαστικής σκέδασης, η οποία

γίνεται αντιληπτή ως δευτερογενής δέσμη εκπομπής προς όλες τις κατευθύνσεις με μέγιστη ένταση στην διεύθυνση της προσπίπτουσας. Με ένα στερεό υλικό όμως η κατάσταση είναι διαφορετική. Εκεί η πρωτογενής δέσμη σκεδάζεται ταυτόχρονα από πολλά σωματίδια και οι δευτερογενείς δέσμες μπορεί σε κάποιες διευθύνσεις μέσα στη μάζα του στερεού να συμβάλλουν και να υπερτεθούν ενισχυτικά. Αυτό συμβαίνει εάν το στερεό χαρακτηρίζεται από περιοδική δομή. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται φαινόμενα ατομικής περίθλασης [1].

Ο Bragg προσέγγισε το θέμα θεωρώντας ότι τα στρώματα των ατόμων σε ένα υλικό συνιστούν κρυσταλλικά επίπεδα που συμπεριφέρονται ως ημιδιαφανή κάτοπτρα στην ακτινοβολία Χ. Όταν μία προσπίπτουσα δέσμη ακτίνων-Χ συγκεκριμένου μήκους κύματος λ αλληλεπιδράσει με το κρυσταλλικό πλέγμα ενός υλικού τότε μέσω του φαινομένου της περίθλασης θα ενισχυθούν εκείνες οι ανακλώμενες ακτίνες που ικανοποιούν τον νόμο του Bragg ενώ οι υπόλοιπες θα υποστούν καταστροφική συμβολή. Ο νόμος του Bragg δίνεται από την σχέση

$$2d_{hkl}(\sin\theta) = n\lambda_0$$

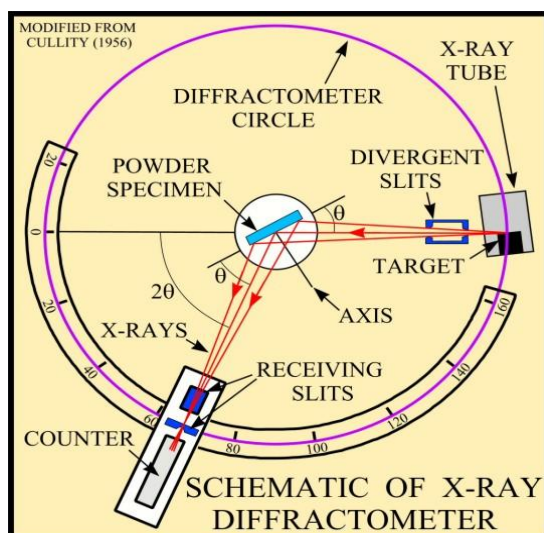
όπου d_{hkl} η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών επιπέδων μίας οικογένειας πλεγματικών επιπέδων hkl , το μήκος κύματος της μονοχρωματικής ακτινοβολίας Χ, n η τάξη της περίθλασης και θ η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας ως προς το κρυσταλλικό επίπεδο. Η γεωμετρία της ανάκλασης και η παραγωγή της παραπάνω σχέσης δίνεται στην Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2: Σχηματική παράσταση της περίθλασης μίας δέσμης ακτίνων Χ από διαδοχικά παράλληλα επίπεδα ατομικών στρωμάτων. Για να είναι σε φάση οι δύο ακτίνες θα πρέπει η διαφορά δρόμου τους ($2d_{hkl}\sin\theta$) να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο (n) του μήκους κύματος (λ_0) της ακτινοβολίας [2].

Για κάθε κρυσταλλικό υλικό με μία συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή προκύπτει και ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα περίθλασης. Τώρα αν είναι γνωστό και το σύστημα στο οποίο κρυσταλλώνεται το υλικό, μπορούν να βρεθούν και οι δείκτες Miller (hkl) που αντιστοιχούν στα επίπεδα όπου παρατηρούνται οι κορυφές στο διάγραμμα περίθλασης.

Η διάταξη με την οποία χαρακτηρίσαμε δομικά τα δείγματα περιλαμβάνει την πηγή μονοχρωματικών ακτίνων-Χ με $\lambda_0=1.54\text{\AA}$ σε σταθεροποιημένη βάση, τον ανιχνευτή τοποθετημένο στην περιφέρεια ενός διαβαθμισμένου κύκλου και τον υποδοχέα του δείγματος στο κέντρο αυτού. Η γωνιακή σχέση του δείγματος με τον ανιχνευτή είναι τέτοια ώστε για στροφή του δείγματος ως προς την πηγή κατά θ να αντιστοιχεί στροφή του ανιχνευτή κατά 2θ (Εικόνα 3.3)



Εικόνα 3.3: Σχηματικό διάγραμμα σύγχρονου περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ [2]

3.2 Stylus Profilometer (Προφιλόμετρο)

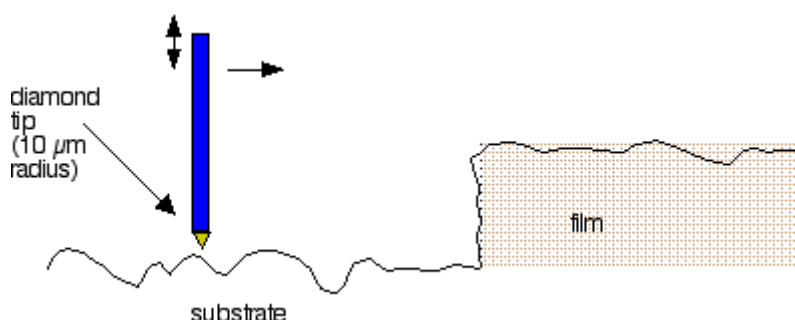
A) Η Συσκευή

Τα κύρια μέρη της συσκευής είναι μία αντικραδασμική βάση μέσα σε ένα διάφανο κουτί όπου τοποθετείται το δείγμα, η μονάδα μέτρησης που αποτελείται από την βελόνα και τον μετατροπέα LVDT που μετατρέπει την κίνηση της μύτης της βελόνας σε ηλεκτρικό σήμα και τέλος ο υπολογιστής που κάνει την επεξεργασία της πληροφορίας και δίνει την απεικόνιση του διαγράμματος πάχους (Εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.4: Φωτογραφική απεικόνιση ενός τυπικού προφιλόμετρου [2]

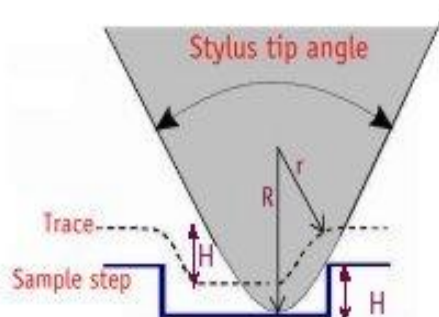
Το όργανο αυτό παρέχει την δυνατότητα ταχείας μέτρησης του φυσικού πάχους λεπτών στρώσεων διαφόρων υλικών μέσω της κάλυψης ενός βήματος πάχους. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε σαν εργαλείο εξαγωγής του ρυθμού εναπόθεσης του κάθε υλικού ξεχωριστά μέσω της μέτρησης του φυσικού πάχους λεπτών στρωμάτων που παρασκευάστηκαν υπό προκαθορισμένο χρόνο εναπόθεσης. Οι λεπτές αυτές στρώσεις εναποτέθηκαν σε υπόστρωμα όπου σκόπιμα είχε επικαλυφθεί σε μία περιοχή μόνο για να επιτευχθεί ένα τεχνητό βήμα. Έτσι στην συνέχεια καλύπτοντας η βελόνα μία περιοχή του υποστρώματος όπου υπάρχει επιστρωμένο υλικό και περνώντας σε μια περιοχή χωρίς υλικό μας δίνει το φυσικό πάχος της στρώσης (Εικόνα 3.5). Αυτό το γεγονός μας δίνει την δυνατότητα στην συνέχεια της ασφαλούς εναπόθεσης λεπτών υμενίων μετρώντας μόνο τον χρόνο εναπόθεσης για να επιτύχουμε τα επιθυμητά πάχη στα πολυστρωματικά δείγματα, αφού έχουμε υπολογίσει τον ρυθμό εναπόθεσης του κάθε υλικού ξεχωριστά με αρκετή ακρίβεια.



Εικόνα 3.5: Σχηματική παράσταση της πορείας της βελόνας προς την κάλυψη του βήματος υποστρώματος-εναποτιθέμενου υλικού και την μέτρηση του πάχους της στρώσης του μετρούμενου υλικού για τον υπολογισμό του ρυθμού εναπόθεσης στην συνέχεια [2].

B) Αρχή Λειτουργίας

Η λειτουργία του συγκεκριμένου οργάνου βασίζεται στην λειτουργία μιας βελόνας που στην άκρη του έχει μία ακίδα από διαμάντι που έρχεται σε επαφή με την επιφάνεια του προς εξέταση υλικού υπό μία μικρή ασκούμενη κάθετη δύναμη για τον τοπογραφικό χαρακτηρισμό της επιφάνειας αυτής. Η κίνηση της ακίδας ενεργοποιεί τον μετατροπέα LVDT (Linear Variable Differential Transducer) που μετατρέπει την κίνηση αυτή σε ηλεκτρικό σήμα. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.6 η ακίδα δεν είναι απειροστά λεπτή, αλλά έχει ένα πεπερασμένο καμπύλο σχήμα το οποίο αλληλεπιδρά με το μετρούμενο δείγμα στις οξείες γωνίες και δίνει ένα ίχνος στον μετατροπέα πιο ομαλό από το πραγματικό, παρ'όλο που αυτός είναι αρκετά ευαίσθητος στις διάφορες μεταβολές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, ενώ η κατακόρυφη ανάλυση στο δείγμα να είναι αρκετά υψηλή, να μην μπορούν να απεικονιστούν επακριβώς οξείες μεταβολές στα πάχη. Ακόμα μικρότερες ακίδες θα έδιναν καλύτερο αποτέλεσμα, αλλά με τον παραμικρό λάθος στο χειρισμό είναι πιο πιθανό να καταστραφούν.

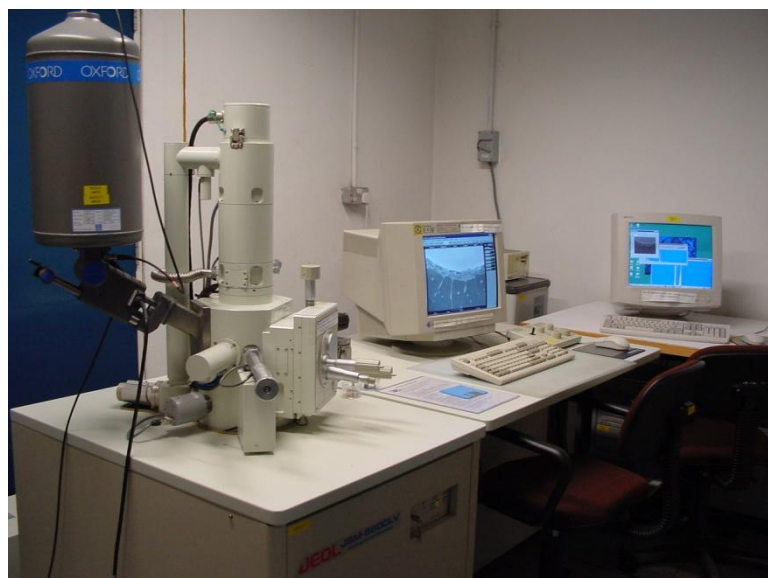


Εικόνα 3.6: Σχηματικό διάγραμμα του μετρούμενου ίχνους που αφήνει η ακίδα της βελόνας σε ένα προφιλόμετρο σε σχέση με το πραγματικό βήμα στο πάχος του υλικού.

3.3 SEM_ Scanning Electron Microscope (Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο)

A) Η Συσκευή

Η συσκευή αποτελείται από το κύριο μέρος της όπου τοποθετούνται τα προς μελέτη δείγματα και σαρώνονται από την δέσμη ηλεκτρονίων και από τον υπολογιστή όπου επεξεργάζεται το σήμα και δίνεται η απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος (Εικόνα 3.10). Στο κύριο μέρος που είναι ο θάλαμος όπου επιτυγχάνεται κενό περιέχονται η κάθοδος από όπου πραγματοποιείται θερμιοκική εκπομπή των ηλεκτρονίων, η άνοδος όπου και επιταχύνονται τα ηλεκτρόνια, οι ηλεκτρομαγνήτες που παίζουν το ρόλο των φακών και εστιάζουν την δέσμη, τα πηνία που βοηθούν στην κατεύθυνση της δέσμης και την σάρωση αλλά και από τους ανιχνευτές και τον δειγματοφορέα.

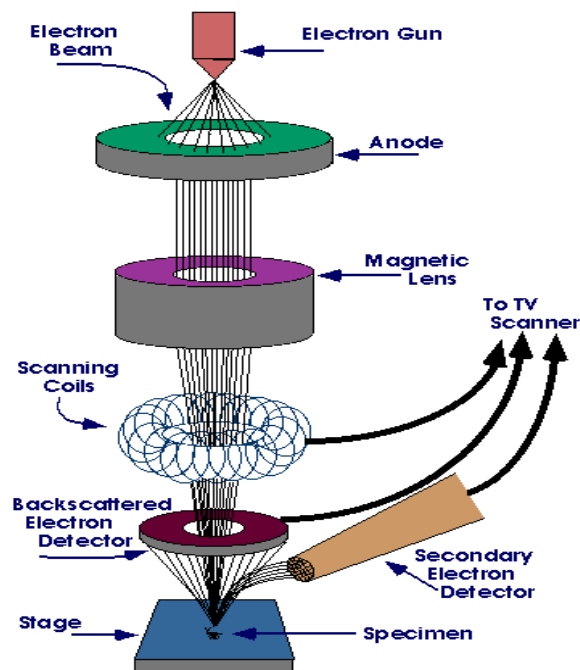


Εικόνα 3.10: Φωτογραφική απεικόνιση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM)

B) Αρχή Λειτουργίας

Το SEM είναι ένα μικροσκόπιο το οποίο χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια στη θέση της οπτικής ακτινοβολίας με την οποία λειτουργούν τα οπτικά μικροσκόπια για να σχηματίσει μία εικόνα της επιφάνειας του προς εξέταση δείγματος. Το SEM παράγει πολύ καθαρές εικόνες με υψηλή ανάλυση αλλά και μεγάλες μεγεθύνσεις λόγω της χρήσης των ηλεκτρομαγνητών για την εστίαση της δέσμης αλλά και του μικρότερου μήκους κύματος της δέσμης ηλεκτρονίων σε σχέση με αυτό του φωτός.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.11 σε μία τυπική συσκευή SEM τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από την κάθοδο με θερμιονική εκπομπή και επιταχύνονται μέσω της ανόδου. Η δέσμη αυτή των ηλεκτρονίων ακολουθεί μία κάθετη διαδρομή στο εσωτερικό του θαλάμου που βρίσκεται υπό συνθήκες κενού. Έχει τυπικές τιμές ενέργειας από μερικές εκατοντάδες eV έως τα 50 keV και εστιάζεται στην συνέχεια από ένα ή δύο ηλεκτρομαγνήτες σε μία δέσμη πολύ μικρής διαμέτρου της τάξεως του ενός έως τα πέντε nm. Στην συνέχεια περνάει από τα πηνία σάρωσης που κατευθύνουν την δέσμη μέσα από ένα αντικειμενικό φακό που αποκλίνει την δέσμη πάνω από μία ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας. Καθώς η δέσμη με τα πρωτεύοντα ηλεκτρόνια φτάνει στο δείγμα, αυτά σκεδάζονται ανελαστικά από τα άτομα του δείγματος. Μέσα από αυτή την διαδικασία των διαδοχικών σκεδάσεων η δέσμη των ηλεκτρονίων απλώνεται καταλαμβάνοντας μια περιοχή του υλικού γνωστή και ως περιοχή αλληλεπίδρασης με έκταση λιγότερη των 100 nm έως και 5μm στην επιφάνεια. Οι αλληλεπιδράσεις σε αυτήν την περιοχή προκαλούν εκπομπή δευτερευόντων ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του δείγματος αλλά και ακτίνων X που συλλέγονται από τους αντίστοιχους ανιχνευτές.



Εικόνα 3.11: Σχηματική παράσταση της πορείας των ηλεκτρονίων μέσα στο θάλαμο αλλά και του τρόπου λειτουργίας ενός SEM [2]

Ο πιο συνήθης τρόπος απεικόνισης των επιφανειών σε ένα SEM είναι μέσω της συλλογής δευτερευόντων ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (<50 eV). Λόγω της χαμηλής τους ενέργειας αυτά τα ηλεκτρόνια προέρχονται από ένα βάθος μόλις μερικών νανόμετρων από την επιφάνεια του υλικού. Συλλέγονται από έναν ειδικό φωτοπολλαπλασιαστή και το τελικό σήμα που προκύπτει οδηγείται σε μία φθορίζουσα οθόνη όπου τα ηλεκτρόνια σχηματίζουν μία εικόνα όπως στην λειτουργία της τηλεόρασης. Η ένταση του σήματος και άρα η λαμπρότητα στην απεικόνιση εξαρτάται από τον αριθμό των δευτερευόντων ηλεκτρονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή. Όταν η αρχική δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια του δείγματος απελευθερώνονται λιγότερα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια απ'ότι εάν θα έπεφτε υπό μία γωνία. Αυτό έχει σαν συνέπεια άγριες, οξείες επιφάνειες να δίνουν περισσότερα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια και άρα πιο ανοιχτή, λαμπρή απόχρωση στην απεικόνιση. Σαν αποτέλεσμα λαμβάνουμε τελική εικόνα με μία ψευδο-τριδιάστατη εμφάνιση. Χρησιμοποιώντας αυτήν την τεχνική μπορεί κανείς να πετύχει ανάλυση κάτω από 1nm.

Εκτός των δευτερευόντων ηλεκτρονίων, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να ανιχνευτούν όπως αναφέραμε και πιο πριν. Αυτά τα ηλεκτρόνια χρησιμοποιούνται για να εντοπίσει κανείς διαφορές στη χημική σύσταση διαφορετικών περιοχών του υλικού. Επειδή τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι γενικά πολύ λιγότερα από τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια και επιπλέον επιστρέφουν σε τροχιές όχι κάθετες ως προς το υπόστρωμα αλλά λίγο αποκλίνουσες, χρησιμοποιείται μία διάταξη ανιχνευτή σε σχήμα “ντόνατ” πάνω από το δείγμα για να τα συλλέξει (Εικόνα 3.11).

Σε αυτό το σημείο και επειδή στην παρούσα εργασία λήφθηκαν απεικονίσεις της τοπογραφίας των αισθητήρων είναι χρήσιμο να παρατεθεί μία σύγκριση της τεχνικής AFM με αυτήν του SEM.

Το AFM έχει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι του SEM. Το AFM μπορεί να απεικονίσει περιοχές ενός υλικού που φτάνουν ακόμα και το 1nm ενώ το SEM περιορίζεται σε διαστάσεις γύρω από τα 100nm. Σε αντίθεση με το SEM που λαμβάνει δυσδιάστατες εικόνες τοπογραφικής απεικόνισης ή έστω ψευδο-τρισδιάστατες λόγω της διαφοράς στην λαμπρότητα όπως αναφέραμε πιο πριν, το AFM έχει την δυνατότητα να δίνει πραγματικά τρισδιάστατες απεικονίσεις. Επιπλέον δείγματα τα οποία εξετάζονται με AFM δεν χρειάζονται την αντίστοιχη προεργασία σε σχέση με αυτήν που γίνεται σε μία SEM μέτρηση και η οποία θα μπορούσε να βλάψει ενδεχομένως το δείγμα. Τέλος, ενώ στο SEM χρειάζεται να προηγηθεί επίτευξη κενού για να γίνει μία μέτρηση, οι περισσότερες λειτουργίες ενός AFM μπορούν να πραγματοποιηθούν με επιτυχία υπό κανονικές συνθήκες ή ακόμα και σε υγρό περιβάλλον.

Από την άλλη το SEM υπερτερεί έναντι του AFM όσον αφορά το μέγεθος της ληφθείσας εικόνας. Το SEM μπορεί να απεικονίσει μια περιοχή της τάξεως των mm×mm σε ένα βάθος πεδίου της τάξης των χιλιοστών. Η μέγιστη περιοχή απεικόνισης που μπορεί τώρα να απεικονισθεί από ένα AFM είναι γύρω στα 150×150 μm με μέγιστο ύψος της τάξης των μm. Ένα άλλο αρνητικό στοιχείο όσον αφορά το AFM είναι η ταχύτητα λήψης μίας εικόνας. Παραδοσιακά ένα AFM απαιτεί ένα ελάχιστο χρόνο κάποιων λεπτών για να ολοκληρώσει μία τυπική

μέτρηση ενώ ένα SEM χρειάζεται πολύ λιγότερο χρόνο, αν και η ποιότητα είναι συνήθως χειρότερη. Ωστόσο έχει γίνει αρκετή πρόοδος όσον αφορά τη ταχύτητα στα AFM.

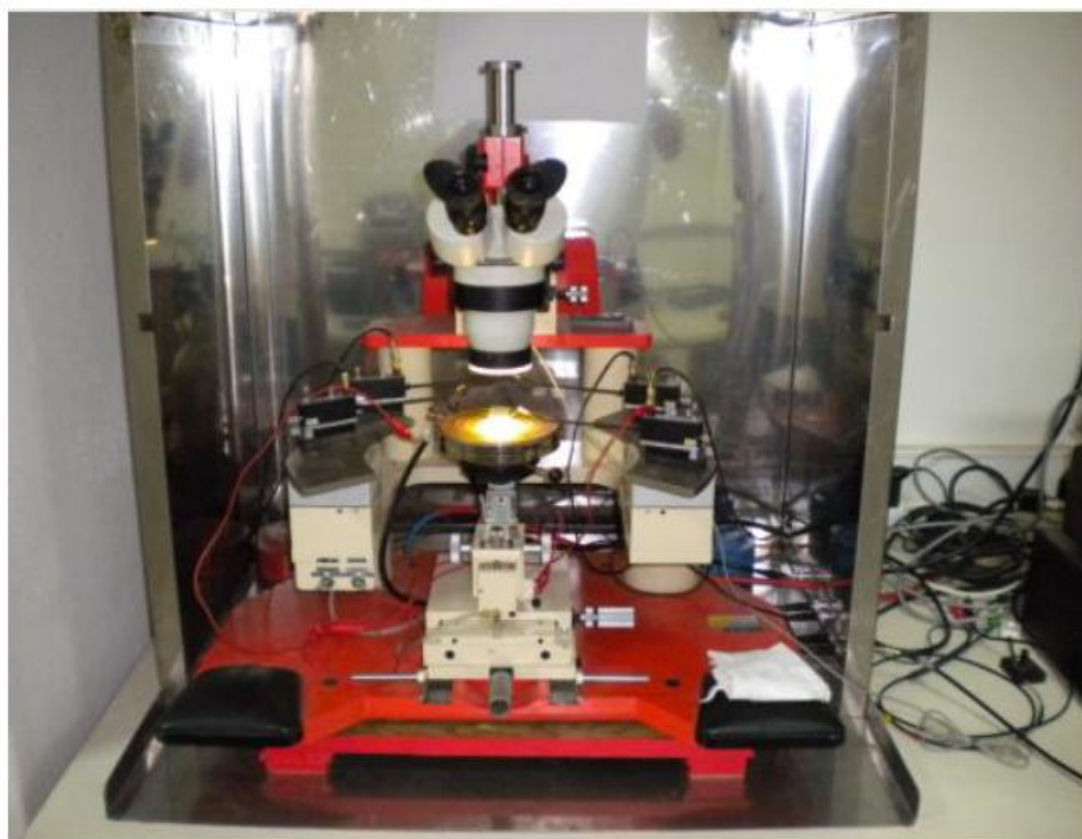
3.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των παρασκευασθέντων αισθητήρων χρησιμοποιήσαμε το πικοαμπερόμετρο 4140B pA meter/DC Voltage Source της Hewlett – Packard. Το όργανο αυτό χρησιμοποιείται για να μετρήσουμε τις στατικές χαρακτηριστικές I - V. Αυτό γίνεται επιλέγοντας την λειτουργία “staircase mode” η οποία αυξάνει την εφαρμοζόμενη τάση στη πύλη με σταθερό βήμα το οποίο επιλέγεται από το χρήστη μετρώντας στη συνέχεια την ένταση του ρεύματος (I) έπειτα από χρονική καθυστέρηση (καθορίζεται και αυτή από τον χρήστη). Η χρονική αυτή καθυστέρηση εξασφαλίζει την εξασθένηση του μεταβατικού χαρακτήρα του ρεύματος που προκαλεί η μεταβολή της τάσης.

Για τη λήψη των μετρήσεων, το δείγμα με τους αισθητήρες τοποθετείται σε μία μεταλλική βάση. Περιφερειακά της βάσης υπάρχουν μετακινούμενες ακίδες βολφραμίου με τρεις βαθμούς ελευθερίας, στην άλλη άκρη των οποίων συνδέονται τα όργανα μέτρησης. Με αυτό τον τρόπο, οι ακίδες μπορούν να ακουμπήσουν στις επαφές των ηλεκτροδίων, ώστε να λαμβάνεται το σήμα. Η μεταλλική βάση, στην οποία είναι τοποθετημένο το δείγμα, συνδέεται και αυτή στα όργανα μέτρησης ώστε να αποτελέσει την επαφή του υποστρώματος. Στη διάταξη είναι προσαρτημένο οπτικό μικροσκόπιο, το οποίο διευκολύνει την τοποθέτηση των ακίδων. Ολόκληρη η διάταξη (Σχήμα 3.12) εδράζεται μέσα σε μεταλλικό σκοτεινό θάλαμο, ο οποίος βοηθά στη θωράκιση από παρασιτικά ρεύματα ηλεκτροστατικής φύσεως και στην αποφυγή φωτισμού του δείγματος κατά τη διάρκεια μέτρησης.

Η σύνδεση των ακίδων και της βάσης με τα όργανα μέτρησης γίνεται με ομοαξονικά καλώδια BNC (Bayonet Neill Concelman), με το κεντρικό σύρμα να συνδέεται με την ακίδα και το εξωτερικό να συνδέεται με το θάλαμο, ο οποίος γειώνεται. Το δείγμα συγκρατείται στη μεταλλική βάση με τη βοήθεια κενού, που αναπτύσσεται μέσω

άντλησης από οπές που έχουν ανοιχθεί εκεί. Τα όργανα είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσα από θύρα GPIB (General Purpose Interface Bus) και ελέγχονται με ρουτίνες του προγράμματος LabView™ 7.0 της National Instruments.



Εικόνα 3.12: Ο θάλαμος μέτρησης με το σύστημα των τεσσάρων ακίδων. [3]

3.5 Πειραματική διάταξη μετρήσεων απόκρισης των αισθητήρων

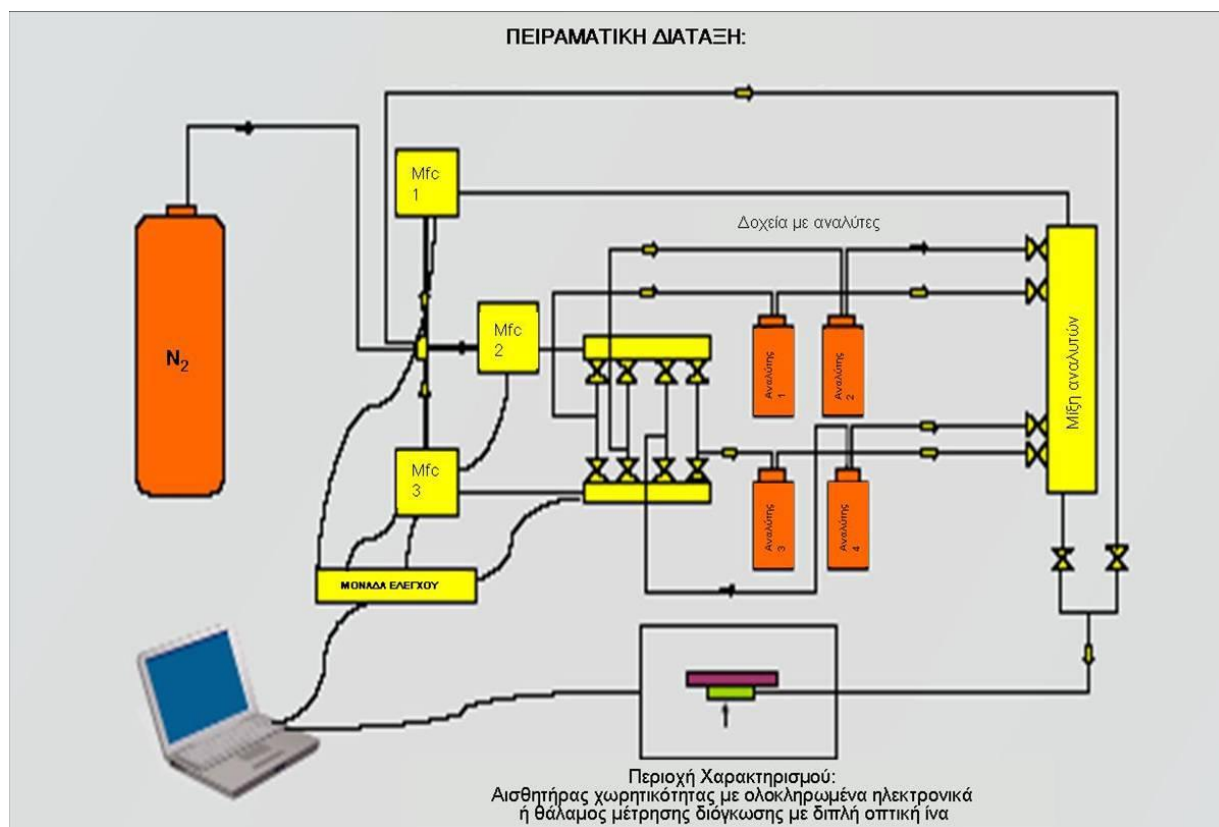
Οι πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ούτως ώστε να γίνουν οι μετρήσεις απόκρισης της ηλεκτρικής αντίστασης των χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον

διαφορετικών συγκεντρώσεων ατμών υγρασίας, H₂O με ξυλένιο και φυτοφάρμακου dursban διαλυμένο σε H₂O αποτελείται κυρίως από τρία μέρη :

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

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

γ) Το τρίτο μέρος με την σειρά του περιλαμβάνει ένα σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο είναι εγκατεστημένο ένα πρόγραμμα ελέγχου του συστήματος (Labview). Στο σχήμα 3.13 που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η πειραματική διάταξη.



Εικόνα 3.13: Σχηματική αναπαράσταση της μικροροϊκής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε

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

Οι μεταβολές των ηλεκτρικών αντιστάσεων υπολογίζονται από το μετρητικό όργανο και μέσω της ειδικής πλακέτας μεταφέρονται στον υπολογιστή όπου και αποθηκεύονται, ενώ ταυτόχρονα σε πραγματικό χρόνο το Labview τις απεικονίζει γραφικά συναρτήσει του χρόνου. Επωφελούμενοι από αυτό και από τις

δυνατότητες του λογισμικού μπορούμε ανά πάσα στιγμή να επέμβουμε και να αναπρογραμματίσουμε τα βήματα και τις παραμέτρους που εμείς επιθυμούμε.

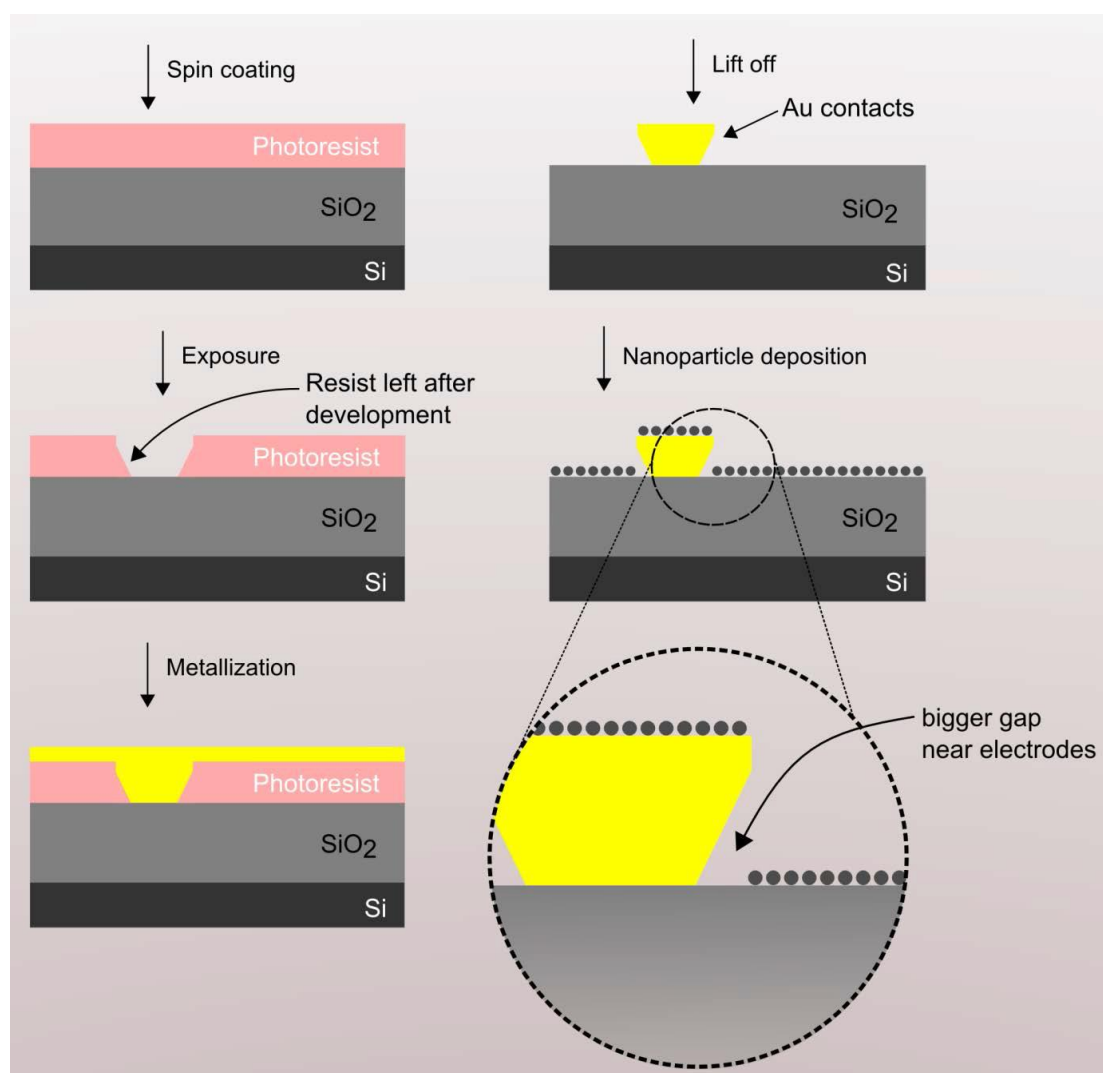
Όπως προδίδει και το όνομα τους οι ελεγκτές ροής μάζας (MFC) ελέγχουν την ποσότητα των αερίων που θα εισέλθουν τελικά στον θάλαμο. Ο MFC1 έχει καθοριστεί να ελέγχει την ροή του αζώτου η οποία ήταν πάντα σταθερή και ίση με 1000 ml/min. Όταν επιθυμούσαμε να εισάγουμε ροή αναλύτη μικρότερη των 100ml/min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

Βιβλιογραφία 3^{ου} μέρους

- [1] Μ. Σ. Μπουρουσιάν, *Χημεία Στερεάς Κατάστασης*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2004.
- [2] Μαγγίνας Γεώργιος, *Διπλωματική εργασία*, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2007
- [3] Μπούσουλας Παναγιώτης, *Διπλωματική εργασία ειδίκευσης*, Εκδόσεις ΕΜΠ, 2012

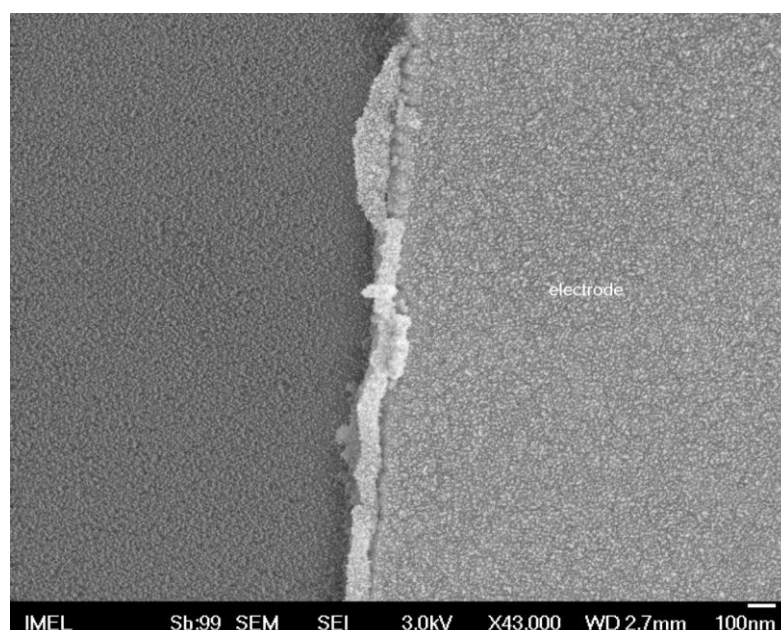
4. Πειραματικές Μετρήσεις

Αρχικά μετά την εναπόθεση των ηλεκτροδίων χρυσού με την μέθοδο του e-gun και τον σχηματισμό των ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων αλλά και την εναπόθεση των νανοσωματιδίων πλατίνας, έγινε ένας έλεγχος της μορφολογίας και της ποιότητας των ηλεκτρικών επαφών μέσω μικροσκοπίας SEM. Αυτό έγινε για να δούμε αν η μετάβαση από το υπόστρωμα στο ηλεκτρόδιο είναι ομαλή και αν σε κάποια δείγματα όπως και αποδείχτηκε παίρναμε πολύ υψηλές τιμές της αντίστασης λόγω του φαινομένου σκίασης και την μη κάθετη απομάκρυνση της ρητίνης στο κατασκευαστικό κομμάτι. Αποτέλεσμα ήταν το ηλεκτρόδιο να παρουσιάζει μία κλίση ως προς το υπόστρωμα και τα νανοσωματίδια να μην κάνουν καλή επαφή μετέπειτα (Εικόνα 4.1).

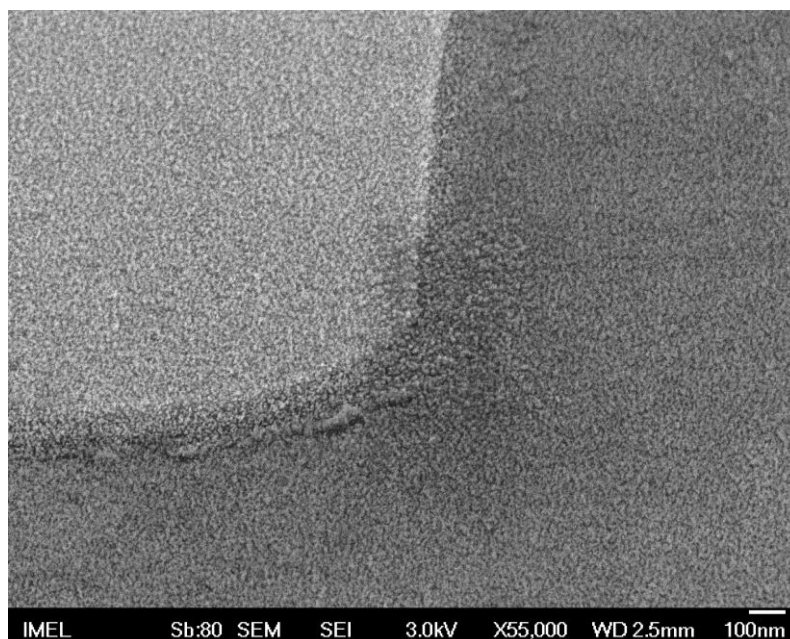


Εικόνα 4.1: Φαινόμενο σκίασης κατά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων

Στην συνέχεια παραθέτουμε μία χαρακτηριστική εικόνα SEM από δείγματα που δεν λειτούργησαν λόγω κακής μετάβασης από το υπόστρωμα στο ηλεκτρόδιο και μία καλή εικόνα με πιο ομαλή μετάβαση. Σημαντικό ρόλο στην δημιουργία ανωμαλιών στα άκρα των ηλεκτροδίων παίζει και το πάχος του ίδιου του ηλεκτροδίου. Όσο πιο παχύ είναι το ηλεκτρόδιο τόσο πιο πιθανό να έχει ατέλειες κατά την απομάκρυνση της ρητίνης. Απτήν άλλη όμως αν οι επαφές που βάζουμε τις ακίδες για να μετρήσουμε είναι πολύ λεπτές υπάρχει το ενδεχόμενο κατά την επαφή των ακίδων να απομακρυνθεί, να γδαρθεί το υλικό (χρυσός) και να μην μετράμε σωστά, να παίρνουμε δηλαδή μέτρηση από το υπόστρωμα. Για αυτό το λόγο αντί να σχηματίσουμε απευθείας ηλεκτρόδια πάχους 50nm σχηματίζουμε τα ηλεκτρόδια πάχους πχ 20nm αρχικά και μετά με δεύτερη λιθογραφία προσθέτουμε πάχος χρυσού άλλα 30nm μόνο στις επαφές. Έτσι με αυτή τη διαδικασία παίρνουμε ηλεκτρόδια επιθυμητού μικρότερου πάχους της τάξεως των 20nm και επαφές πάχους 50nm για να μετράμε με ασφάλεια με τις ακίδες.

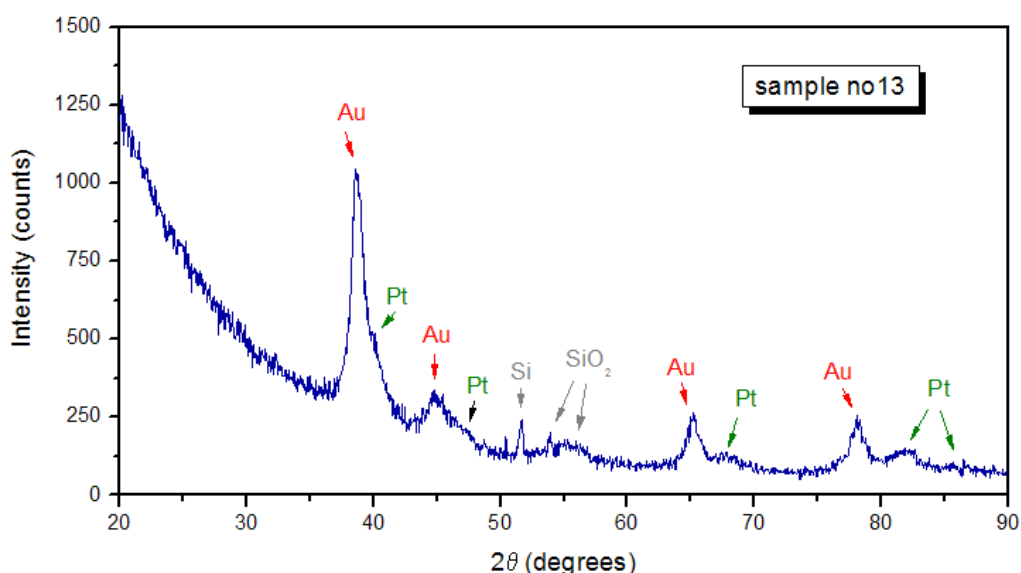


Εικόνα 4.2 α): Εικόνα SEM που αναδεικνύει τις ατέλειες κατά την μετάβαση από το ηλεκτρόδιο στο υπόστρωμα



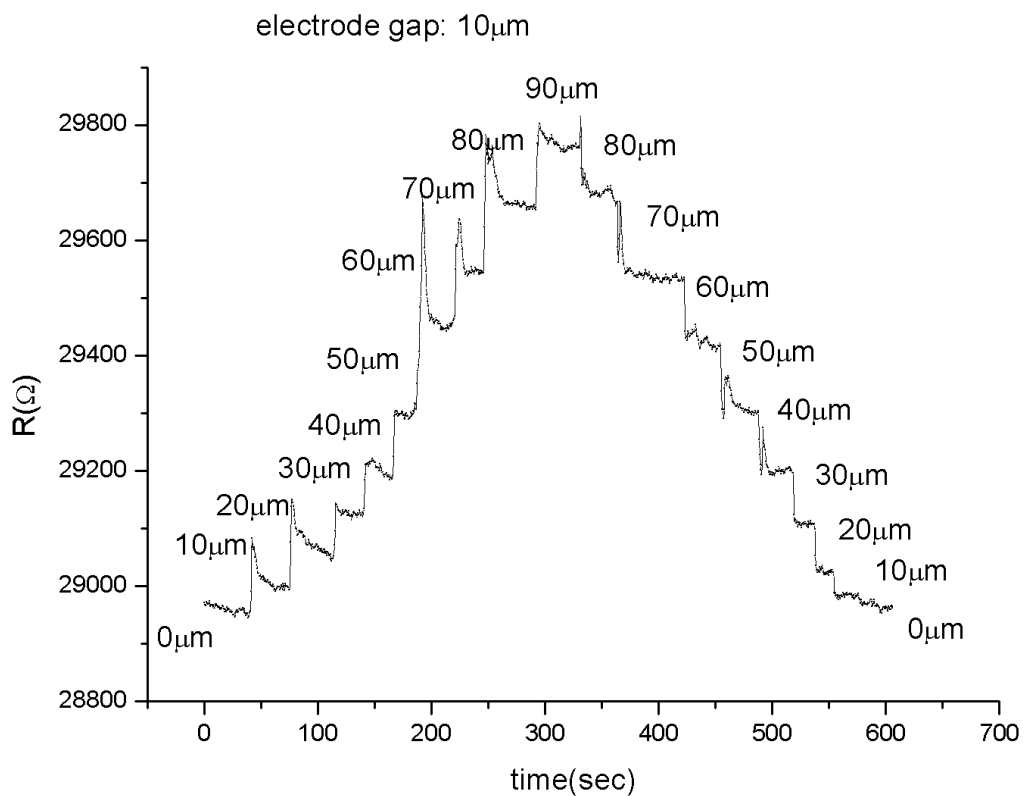
Εικόνα 4.2 β): Εικόνα SEM που δείχνει μία πιο ομαλή μετάβαση από το ηλεκτρόδιο στο υπόστρωμα χωρίς φαινόμενα σκίασης των νανοσωματιδίων

Προς επιβεβαίωση του γεγονότος ότι το δείγμα μας αποτελείται από τα υλικά που χρησιμοποιήσαμε και ότι δεν είχα προσμίξεις άλλων υλικών κατά την διάρκεια της κατασκευής των δειγμάτων προχωρήσαμε κάνοντας έναν στοιχειομετρικό χαρακτηρισμό XRD τα αποτελέσματα του οποίου παρουσιάζονται στο παρακάτω γράφημα.



Εικόνα 4.3: Γράφημα XRD στο οποίο φαίνονται οι κουρυφές των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δειγμάτων

Στην συνέχεια αφού επιλέχθηκαν τα δείγματα με κατάλληλες και λειτουργικές αντιστάσεις της τάξεως μερικών μέγα Ohm (MΩ) επιλέχτηκαν κάποια να ελεγχθούν σε συνθήκες παραμόρφωσης, για να δούμε αν είναι λειτουργικοί. Εφαρμόζοντας μία κάθετη, στο υπόστρωμα, δύναμη μέσω ενός εμβόλου, μετρήθηκε, παράλληλα, σε πραγματικό χρόνο η αντίσταση του κάθε δείγματος. Το μέγεθος της παραμόρφωσης ελέγχεται μέσω ενός βερνιέρου, μέσω του οποίου καθορίζουμε την κάθετη μετατόπιση του εμβόλου, συνεπώς και την παραμόρφωση. Το βήμα μετατόπισης του βερνιέρου αυξανόταν σταδιακά με βήμα 10 μm και αφού παρέμενε εκεί για κάποια δευτερόλεπτα μπορούσαμε να παίρνουμε μετρήσεις της αντίστασης κάθε 0,5sec. Έτσι παραθέτουμε ένα διάγραμμα της αντίστασης του αισθητήρα R, συναρτήσει της παραμόρφωσης του υποστρώματος. Αυτό έγινε για κάθετη μετατόπιση από 0μm μέχρι 90μm και μετά επαναφέραμε τον αισθητήρα σε συνθήκες μηδενικής παραμόρφωσης ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με αρνητικό βήμα -10μm έως τα 0μm (Εικόνα 4.4).

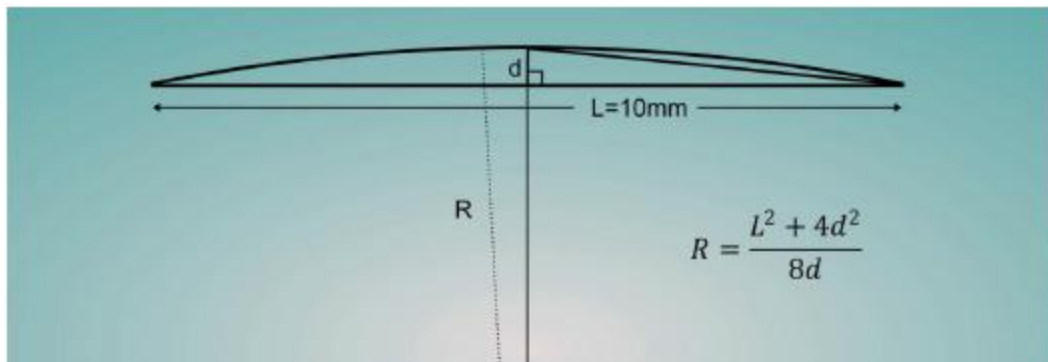


Εικόνα 4.4: Διάγραμμα μεταβολής αντίστασης με τον χρόνο καθώς μετατοπίζουμε κάθετα τον βερνιέρο με βήμα 10μm για διάταξη με απόσταση ηλεκτροδίων 10μm

Όπως αναμένεται, η αντίσταση αυξάνεται όσο παραμορφώνεται το υπόστρωμα (αύξηση απόστασης νανοδομικών), και όπως θα δούμε παρακάτω η εξάρτηση αυτών των δύο μεγεθών είναι γραμμική.

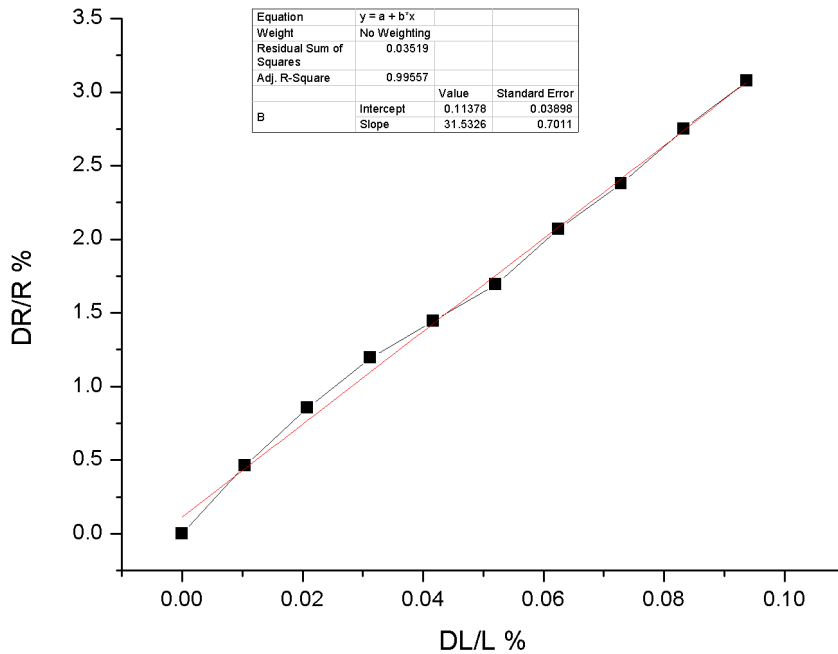
Για τον υπολογισμό των της παραμόρφωσης ϵ , θεωρούμε ότι το υπό μελέτη δείγμα βρίσκεται στην γραμμική περιοχή.

Έτσι μέσω της σχέσης $\epsilon = \frac{d}{2\langle R \rangle}$ όπου d το πάχος του υποστρώματος και R η ακτίνα καμπυλότητας που δίνεται από $R = \frac{L^2 + 4d^2}{8d}$ όπου εδώ d η κάθετη μετατόπιση του βερνιέρου και L το αρχικό μήκος του δείγματος (Εικόνα 4.5) συνδέσαμε την κάθετη μετατόπιση με την παραμόρφωση $\epsilon = d/l$.



Εικόνα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση θεωρητικού υπολογισμού της ακτίνας καμπυλότητας από την ένδειξη του μικρομετρικού κοχλία

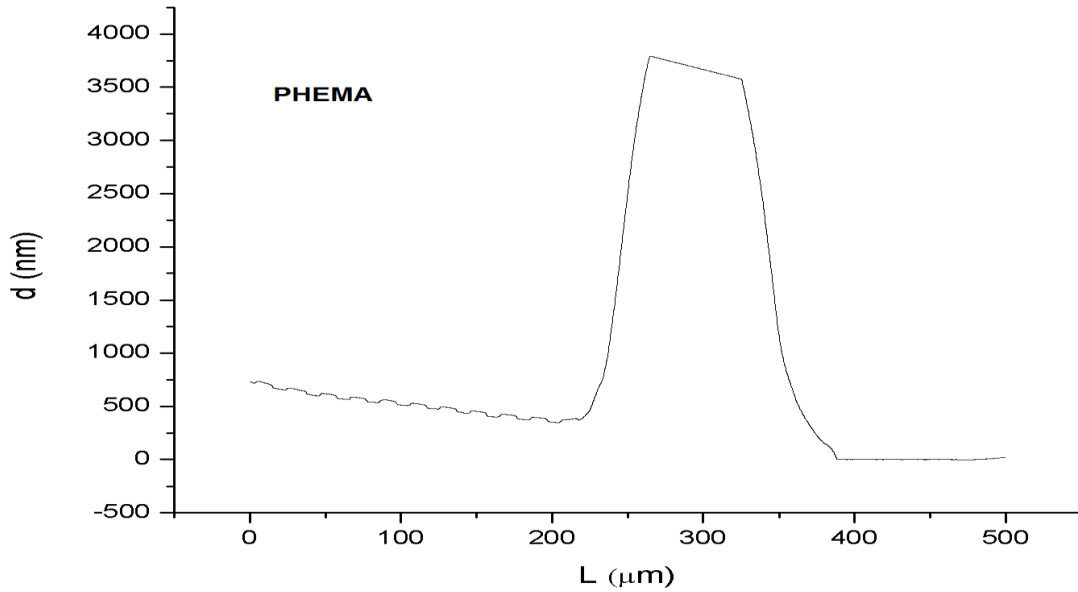
Στη συνέχεια, υπολογίζουμε για κάθε βήμα τη μέση τιμή της αντίστασης και τελικά την ποσοστιαία μεταβολή, ως προς την αρχική τιμή της. Με δεδομένα την ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης και την ποσοστιαία μεταβολή του μήκους, κατασκευάζουμε διάγραμμα (Εικόνα 4.6), όπου η γραφική παράσταση προσεγγίζει τη μορφή ευθείας. Η κλίση της δηλώνει την ευαισθησία του αισθητήρα παραμόρφωσης στο εξωτερικό ερέθισμα της παραμόρφωσης, που είναι ο Gauge factor g .



Εικόνα 4.6: Διάγραμμα ποσοστιαίας μεταβολής αντίστασης ως προς ποσοστιαία μεταβολή παραμόρφωσης και υπολογισμός gauge factor από την κλίση

Από την κλίση υπολογίστηκε το
$$g = \frac{\Delta R/R}{\Delta l/l} = \frac{\Delta R/R}{\varepsilon} = 31.5326$$

Στην συνέχεια πάνω στην διάταξη με τα ηλεκτρόδια στάξαμε πολυμερές PMMA, PDMA και PHEMA με την τεχνική εκτύπωσης μελάνης (ink-jet) το οποίο θα λειτουργεί ως ανιχνευτικό μέσο για τους αναλύτες. Ακολούθησε μία διερεύνηση του πάχους του πολυμερούς PHEMA με το προφιλόμετρο (Εικόνα 4.7). Προέκυψε ότι η μορφολογία του εναποτιθέμενου πολυμερούς παρουσιάζει το “ φαινόμενο του δακτυλιδιού του καφέ ” (coffee ring effect). Το συγκεκριμένο φαινόμενο παρομοιάζει την τάση των υγρών που περιέχουν αιωρούμενα σωματίδια να συγκεντρώνονται πιο πολύ στα άκρα της έκτασης που καταλαμβάνουν αφού εξατμιστεί ο διαλύτης με το φαινόμενο ενός λεκέ από καφέ ο οποίος όταν εξατμιστεί θα αφήσει πίσω του ένα υπόλειμμα κατά μήκος της περιμέτρου του. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην τριχοειδή ροή των σωματιδίων του υγρού. Ο ρυθμός εξάτμισης στα άκρα είναι μεγαλύτερος από ότι στην υπόλοιπη έκταση με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται δυνάμεις που οδηγούν το υγρό προς τα άκρα. Κατά τα άλλα το πάχος του πολυμερούς υπολογίστηκε γύρω στα 500nm.



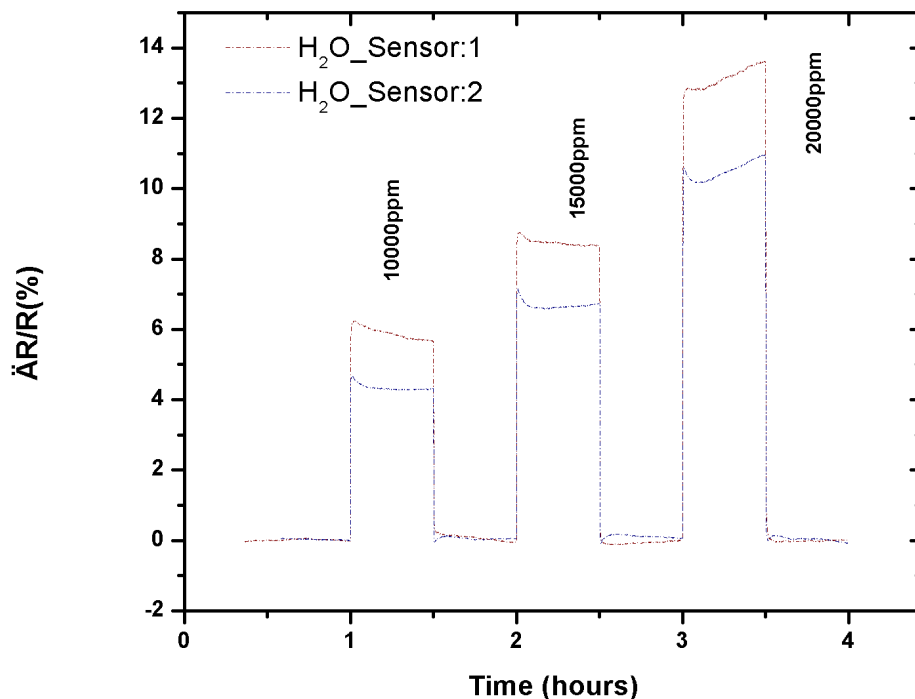
Εικόνα 4.7: Διάγραμμα πάχους πολυμερούς PHEMA

Στην συνέχεια εκτελέσαμε πειράματα σε περιβάλλον υγρασίας, δηλαδή H_2O σε αέρια μορφή (Εικόνα 4.8).

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

1. Τοποθέτηση του δείγματος εντός ενός θαλάμου του οποίου η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή στους $25\text{ }^\circ\text{C}$.
2. Ξήρανση των αισθητήρων περνώντας εντός του θαλάμου ξηρό άζωτο μέχρις ότου σταθεροποιηθεί η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης.
3. Εισαγωγή στο θάλαμο του δείγματος μείγμα αζώτου και ατμών του αναλύτη με συγκέντρωση 10000 ppm. Περιμένουμε να σταθεροποιηθεί εκ νέου η τιμή της αντίστασης, εν συνεχεία ακολουθούσε εκ νέου ξήρανση του δείγματος με ροή αζώτου και επανάληψη της διαδικασίας για τις συγκεντρώσεις 15000 ppm και 20000 ppm.

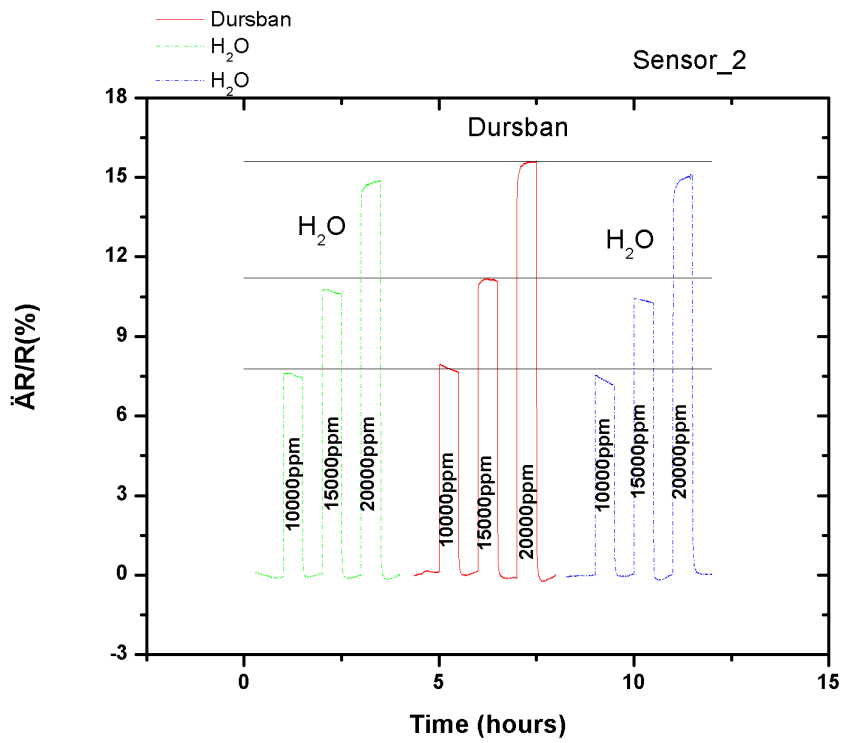
Τέλος εισάγουμε στο θάλαμο ξηρό άζωτο με σκοπό να επανέλθουν οι αισθητήρες στην αρχική τους κατάσταση.



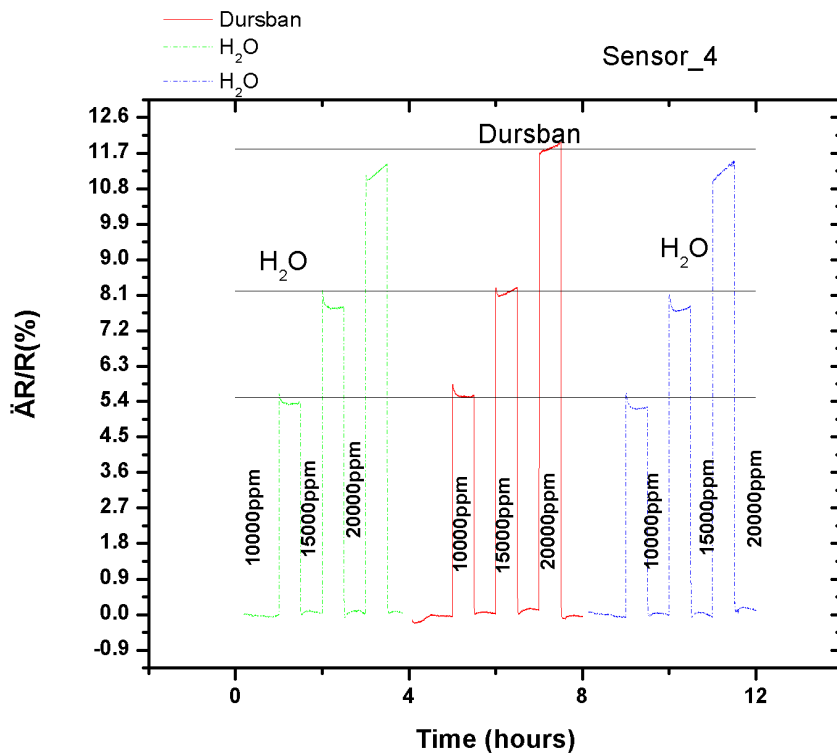
Εικόνα 4.8: Ανταπόκριση αισθητήρα 1 και 2 σε υγρασία

Στην εικόνα 4.8 παρατηρούμε την απόκριση δύο αισθητήριων διατάξεων παρουσία διαφόρων συγκεντρώσεων υγρασίας. Όπως ήταν αναμενόμενο καθώς αυξάνουμε την συγκέντρωση του αναλύτη το πολυμερές απορροφούσε όλο και περισσότερα μόρια νερού διογκωνόταν με αποτέλεσμα να απομακρύνονται τα υποκείμενα νανοσωματίδια και να αυξάνεται η συνολική αντίσταση των διατάξεων.

Στην συνέχεια ελέγξαμε την απόκριση των ίδιων διατάξεων σε περιβάλλον ενός πτητικού φυτοφαρμάκου με εμπορική ονομασία dursban παρουσία υγρασίας. Αρχικά δημιουργήσαμε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις υγρασίας (10000,15000 και 20000 ppm) και καταγράψαμε τις αντίστοιχες μεταβολές της αντίστασης των διατάξεων. Εν συνεχεία εισάγαμε στο θάλαμο όπου είναι τοποθετημένες οι διατάξεις μας το φυτοφάρμακο dursban σε συγκεντρώσεις 8,11 και 15 ppb παρουσία ατμών υγρασίας και τέλος αφού πρώτα ξηράναμε τους αισθητήρες επαναλάβαμε το πρώτο βήμα με σκοπό να επιβεβαιώσουμε τον ισχυρισμό μας ότι οι αισθητήρες μας επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση. Ακολουθούν δύο ενδεικτικά διαγράμματα που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα του παραπάνω πειράματος. Οι ποσοστιαίες μεταβολές της αντίστασης κυμαίνονται από 0.5 έως 2.5%.



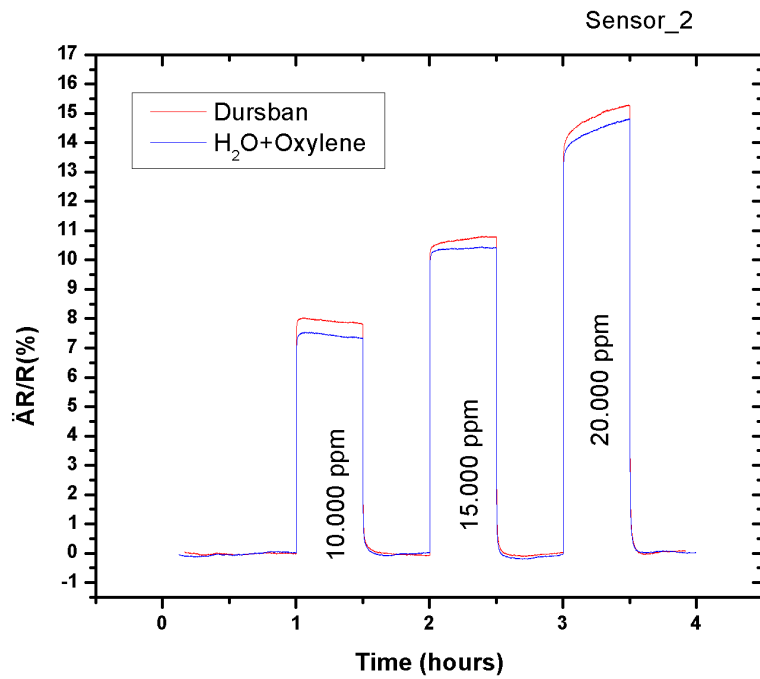
Εικόνα 4.9: Ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης κατά την μετάβαση από H₂O σε dursban και πάλι σε H₂O



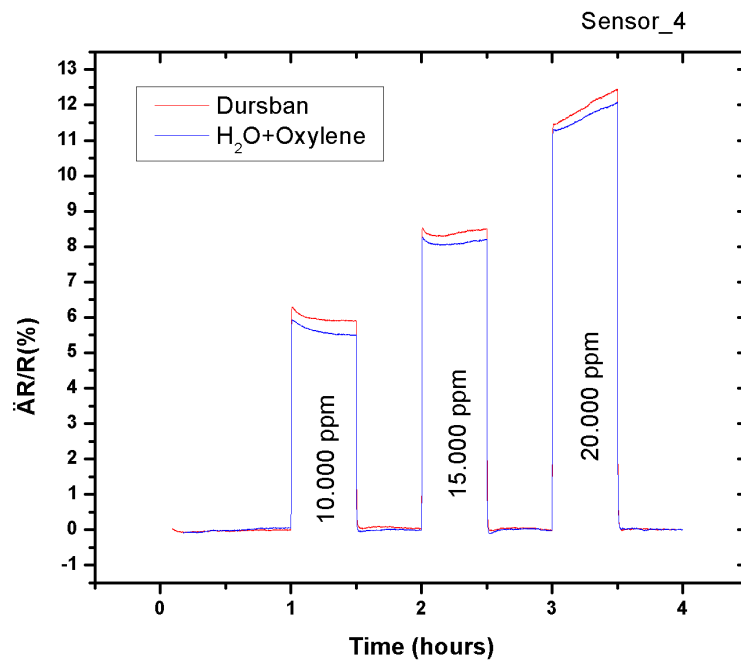
Εικόνα 4.10: Ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης κατά την μετάβαση από H₂O σε dursban και πάλι σε H₂O

Στην συνέχεια επαναλάβαμε την παραπάνω πειραματική διαδικασία για το πολυμερές PMMA, μόνο που τώρα οι αμοί υγρασίας εμπειρεύσαν και μόρια

ξυλενίου, μίας ουσίας την οποία φέρει το μόριο του φυτοφαρμάκου και αυξάνει την διαλυτότητα του στο νερό.



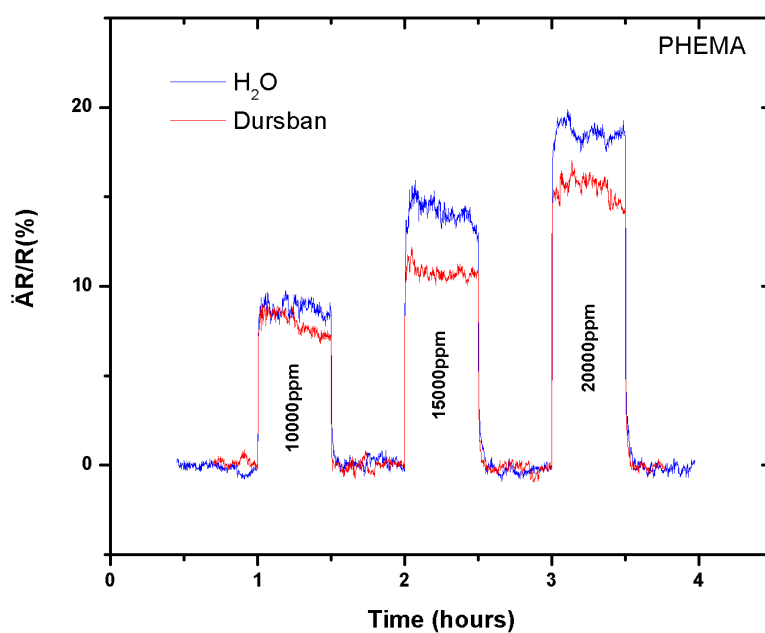
Εικόνα 4.11: Απόκριση ενός αισθητήρα σε H₂O με ξυλένιο και διαλυμένο dursban σε νερό για διάφορες συγκεντρώσεις



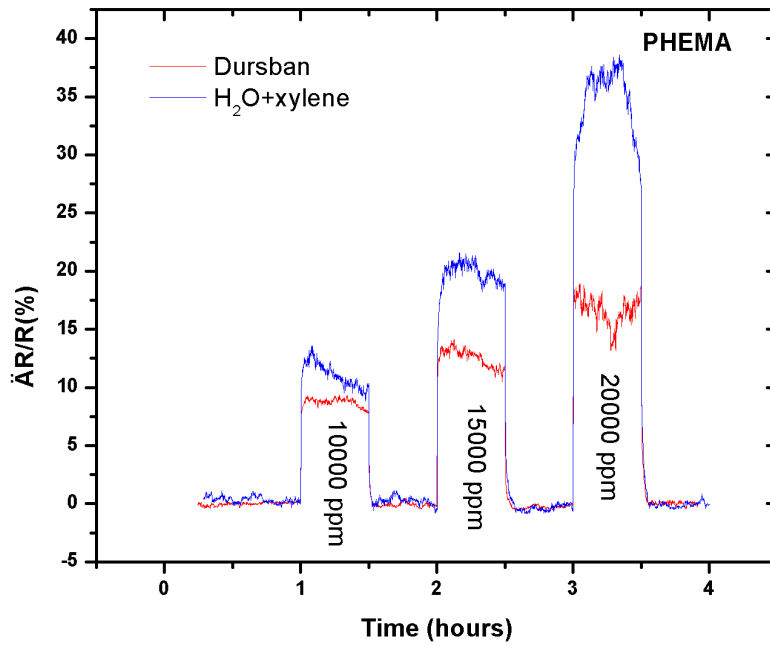
Εικόνα 4.12: Απόκριση ενός αισθητήρα σε H₂O με ξυλένιο και διαλυμένο dursban σε νερό για διάφορες συγκεντρώσεις

Παρατηρούμε ελάχιστα καλύτερες αποκρίσεις, κυρίως σε χαμηλές συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκου στην περίπτωση που οι ατμοί υγρασίας εμπεριέχουν ξυλένιο.

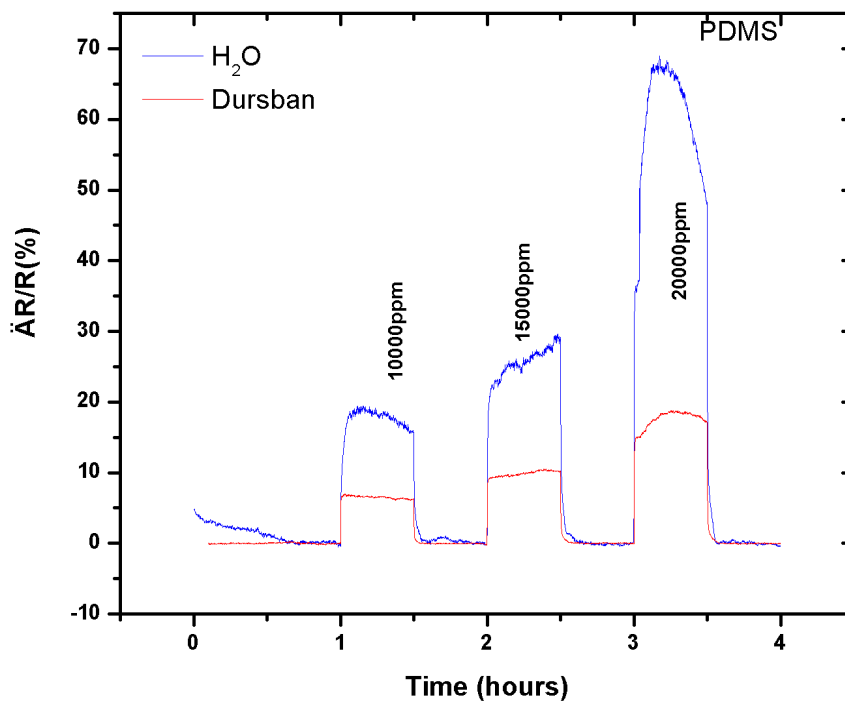
Στην συνέχεια μετά την εξέταση της συμπεριφοράς του PMMA πολυμερούς ως ανιχνευτικό μέσω θελήσαμε να εξετάσουμε πως συμπεριφέρεται στην απορρόφηση του φυτοφαρμάκου τόσο το PHEMA όσο και το PDMS. Εναποθέσαμε λοιπόν 500 nm πολυμερικών στρωμάτων και επαναλάβαμε τις παραπάνω πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για τις αισθητήριες διατάξεις με πολυμερικό επιλεκτικό στρώμα το PMMA. Ακολουθούν ενδεικτικά διαγράμματα για την συμπεριφορά των διατάξεων παρουσία ατμών υγρασίας (με ή χωρίς ξυλένιο) καθώς επίσης και τριών συγκεντρώσεων dursban (8, 11 και 15 ppb).



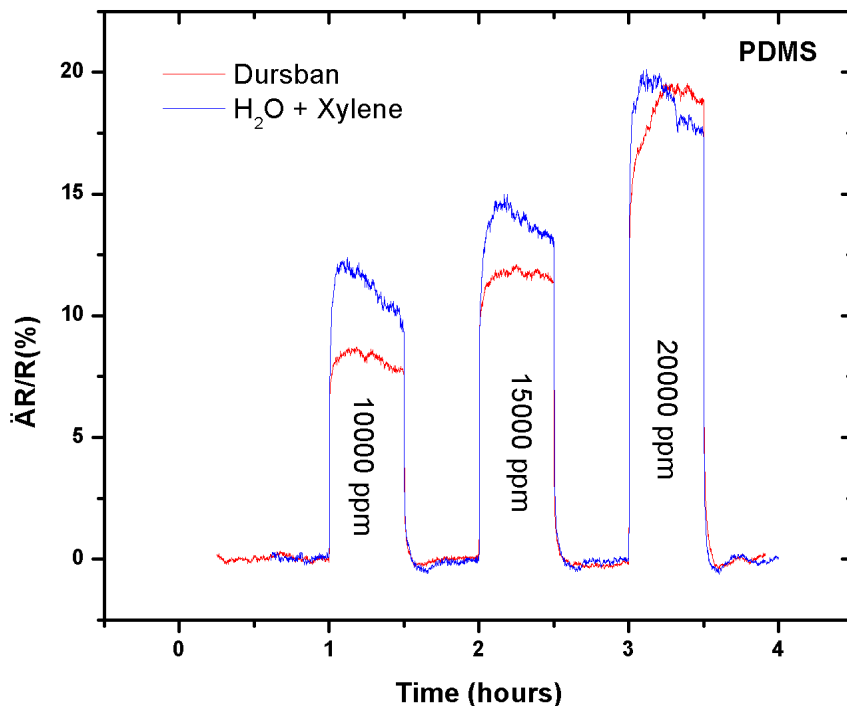
Εικόνα 4.13: ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης για διάφορες συγκεντρώσεις υγρασίας και dursban



Εικόνα 4.14: ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης για διάφορες συγκεντρώσεις υγρασίας και dursban



Εικόνα 4.15: ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης για διάφορες συγκεντρώσεις υγρασίας και dursban



Εικόνα 4.16: ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης για διάφορες συγκεντρώσεις υγρασίας και dursban

Το συμπέρασμα που μπορούμε να βγάλουμε είναι ότι σε αντίθεση με το PMMA, τα πολυμερή PDMS και PHEMA είναι λιγότερο επιλεκτικά στο φυτοφάρμακο dursban γι'αυτό και όταν εισέρχεται στο θάλαμο ο αισθητήρας παρουσιάζει πτώση στην αντίσταση του απ'ότι μόνο στο νερό είτε στο νερό με ξυλένιο.

5. Συμπεράσματα και προτάσεις για το μέλλον

Κατά την εργασία μελετήθηκε η ικανότητα των αισθητήρων μεταλλικών νανοσωματιδίων να ανιχνεύουν συγκεκριμένες ουσίες σε αέρια μορφή όπως υδρατμούς H₂O και το φυτοφάρμακο dursban διαλυμένο σε H₂O. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν είναι τα εξής:

- Ο συνδυασμός των παραπάνω αισθητήριων διατάξεων με διάφορα πολυμερή τα οποία το καθένα από αυτά παρουσιάζει διαφορετική επιλεκτικότητα στους αναλύτες που περιέχει το περιβάλλον στο οποίο θα χρησιμοποιηθούν θα μπορούσε να οδηγήσει στην δημιουργία μιας συστοιχίας αισθητήρων οι οποίοι θα λειτουργούν συνεργατικά με σκοπό την ανίχνευση ενός φυτοφαρμάκου αλλά και άλλων ουσιών που συνυπάρχουν στο ίδιο περιβάλλον όπως για παράδειγμα

η υγρασία και το ξυλένιο. Βεβαίως για να επιτευχθεί αυτό χρειάζονται περαιτέρω εργασίες και πιο εκτενής μελέτη.

- Τροποποιώντας την διαδικασία κατασκευής των διατάξεων εισάγοντας την διαδικασία της δεύτερης λιθογραφίας και κατασκευάζοντας λεπτότερα ηλεκτρόδια της τάξης των 20 nm επιτυγχάνουμε καλύτερη ηλεκτρική σύνδεση των ηλεκτροδίων μέσω των νανοσωματιδίων πλατίνας, αποφεύγοντας το φαινόμενο σκίασης ή τα υπολείμματα ρητίνης πάνω στο υπόστρωμα.
- Οι διατάξεις ενδοδιαπλεκόμενων ηλεκτροδίων με την μεγαλύτερη ευαισθησία και απόκριση στην μεταβολή της αντίστασης ήταν για αντιστάσεις R της τάξεως μερικών $M\Omega$. Για να επιβεβαιωθεί αυτός ο ισχυρισμός προτείνεται στο μέλλον να γίνει μια πιο εκτενής μελέτη που θα περιλαμβάνει διατάξεις με μεγάλο εύρος αντιστάσεων και αριθμό δειγμάτων που θα είναι ικανοποιητικός για μια έγκυρη στατιστική μελέτη.
- Ο μέσος όρος των gauge factor που προέκυψαν απ τα πειράματα είναι της τάξεως των $g=35$ γεγονός που θέτει τις βάσεις για την προσαρμογή αυτών των αισθητήρων σε εμπορικές εφαρμογές που χρησιμοποιούν αισθητήρες παραμόρφωσης.
- Περαιτέρω μελέτη των πολυμερικών υποστρωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως για παράδειγμα η χρήση μοριακών υποτυπωμένων πολυμερών τα οποία φαίνεται να παρουσιάζουν υψηλή επιλεκτικότητα, απλοποιώντας με αυτό τον τρόπο το πρόβλημα του διαχωρισμού των ουσιών που περιέχονται σε ένα περιβάλλον.