

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΠΜΣ - Μικροσυστήματα & Νανοδιατάξεις

Μελέτη αισθητήρων νανοδομημάτων με χρήση υπολογιστικών μεθόδων

Μεταπτυχιακή εργασία
του
Σπύρου Δημήτρη

Επιβλέπων: Τσουκαλάς Δημήτρης
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Αύγουστος 2015

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ & ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

Μελέτη αισθητήρων νανοσωματιδίων με χρήση υπολογιστικών μεθόδων

Διπλωματική εργασία

του

Σπύρου Δημήτρη

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή:

Τσουκαλάς Δημήτρης
Καθηγητής ΕΜΠ

Ράπτης Ιωάννης
Αν. Καθηγητής ΕΜΠ

Τσέτσερης Λεωνίδα
Αν. Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Αύγουστος 2015

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την διπλωματική μου εργασία θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς τους ανθρώπους που με ενέπνευσαν να ασχοληθώ με τη φυσική και με καθοδήγησαν όλα αυτά τα χρόνια ως μαθητή και μετέπειτα ως φοιτητή.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κύριο Δημήτρη Τσουκαλά για την καθοδήγηση κατά τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την ηθική και υλική υποστήριξη τους.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Βασιλική Τσούτη για την εποικοδομητική συνεργασία μας όλο αυτό το διάστημα, τις συμβουλές της και τη βοήθειά της στην επιμέλεια της διπλωματικής και τούς Αζίζ Μούσα και Δημήτρη Παναγιωτόπουλο για τις συμβουλές τους κατά την υλοποίηση των προγραμμάτων.

Περίληψη

Η εργασία αυτή είναι αφιερωμένη στη μελέτη μηχανισμών αγωγιμότητας σε διατάξεις νανοσωματιδίων με υπολογιστικές μεθόδους. Οι διατάξεις νανοσωματιδίων βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε διαφόρων τύπου αισθητήρες οπότε η κατανόηση των φυσικών αρχών που διέπουν τέτοιες διατάξεις συμβάλει στην καλύτερη λειτουργία των αισθητήρων. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται κάποιες εισαγωγικές έννοιες για τα χαρακτηριστικά και τα είδη των αισθητήρων, ενώ γίνεται αναφορά και στις βασικές ιδιότητες των μεταλλικών νανοσωματιδίων. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα βασικά φυσικά φαινόμενα που παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην αγωγιμότητα των διατάξεων και παρουσιάζονται οι κύριες θεωρίες που έχουν διατυπωθεί καθώς και τι προβλέπουν. Στο τρίτο κεφάλαιο, που αποτελεί και το βασικό μέρος της εργασίας, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που βασίστηκαν είτε σε μεθόδους Monte Carlo, είτε στο υπολογιστικό πρόγραμμα COMSOL, με στόχο τον υπολογισμό βασικών παραμέτρων των διατάξεων που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία τους. Τέλος, παρουσιάζονται επιγραμματικά τα συμπεράσματα που προέκυψαν συνολικά από την εργασία.

Abstract

This diploma thesis is dedicated to the study of conduction mechanisms in devices with nanoparticles with computational methods. The nanoparticle devices are widely used in various types of sensors, so the understanding of the physical principles governing such devices contribute to improving the functioning of the sensors. The first chapter presents some introductory concepts about the properties and types of sensors, while reference is made to the basic properties of metallic nanoparticles. The second chapter refers to the basic physical phenomena that play a dominant role in the conductivity of the devices and presents the main theories that have been formulated and what they provide. In the third chapter, which is the main part of the work, presents the results of the simulations based on either Monte Carlo methods, or on computer program COMSOL, in order to estimate the basic parameters of devices that play a significant role in their function. Finally, the conclusions are presented briefly in the last chapter.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή στους μικροαισθητήρες και τα νανοσωματίδια	3
1.1	Εισαγωγή στους αισθητήρες	3
1.1.1	Τι είναι αισθητήρας	3
1.1.2	Κατηγοριοποίηση αισθητήρων	4
1.1.3	Χαρακτηριστικά αισθητήρων	4
1.1.4	Χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες	7
1.2	Εισαγωγή στα νανοσωματίδια	8
1.2.1	Νανοτεχνολογία και νανοσωματίδια	8
1.2.2	Μεταλλικά νανοσωματίδια	9
1.2.3	Μέθοδοι παραγωγής νανοσωματιδίων	11
2	Μηχανισμοί αγωγιμότητας σε διατάξεις νανοσωματιδίων	15
2.1	Εισαγωγή	15
2.2	Αντίσταση φαινομένου σήραγγος	15
2.3	Φόρτιση ενός ηλεκτρονίου και φραγμός Coulomb	19
2.3.1	Προϋποθέσεις εμφάνισης του φαινομένου	19
2.3.2	Φυσική περιγραφή του φαινομένου	19
2.3.3	Ηλεκτροστατική ενέργεια συστήματος νανοσωματιδίων	25
2.3.4	Υπολογισμός χωρητικότητας	27
2.4	Απόκλιση από την συμπεριφορά Arrhenius	29
2.4.1	Δίκτυα τυχαίων αντιστάσεων	29
2.4.2	Cotunneling	30
3	Υπολογιστικές προσομοιώσεις διατάξεων νανοσωματιδίων	33
3.1	Εισαγωγή	33
3.1.1	Εναπόθεση νανοσωματιδίων μέσω της εκτύπωσής τους από εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης (ink-jet)	34
3.1.2	Εναπόθεση λεπτού φιλμ νανοσωματιδίων με ιοντοβολή	34
3.1.3	Σύγκριση των δυο μεθόδων	35
3.2	Προσομοίωση εναπόθεσης νανοσωματιδίων	37
3.2.1	Προφίλ εναπόθεσης νανοσωματιδίων και κατανομές της ελάχιστης απόστασης	37
3.2.2	Εξάρτηση της μέσης απόστασης από τις διαστάσεις της επιφάνειας	41
3.2.3	Εξάρτηση της μέσης απόστασης από το ποσοστό επιφανειακής κάλυψης	41
3.2.4	Εξάρτηση της μέσης απόστασης από την ακτίνα των νανοσωματιδίων	42

3.2.5	Εξάρτηση της μέσης απόστασης από τη διακύμανση της ακτίνας και από τη μεταβλητή al	43
3.3	Προσομοίωση μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων στο COMSOL	44
3.3.1	Η κεντρική ιδέα	44
3.3.2	Μελέτη για την αναγκαιότητα ύπαρξης ή όχι υποστρώματος	44
3.3.3	Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης από την ακτίνα των NPs.	46
3.3.4	Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από τις διαστάσεις του πολυμερούς	48
3.3.5	Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από τις οριακές συνθήκες της προσομοίωσης	49
3.3.6	Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από την θέση τους εντός του πολυμερούς	51
3.3.7	Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από το αν τα νανοσωματίδια θεωρούνται “πακτωμένα” στο υπόστρωμα ή όχι	52
3.3.8	Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από την θερμοκρασία	53
3.3.9	Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από τις διαστάσεις του προβλήματος	54
3.4	Θεωρητική ανάλυση αντίστασης και ευαισθησίας	55
3.5	Υπολογιστικές προσομοιώσεις μεταφοράς φορτίου με μεθόδους Monte Carlo	57
3.5.1	Αγωγιμότητα από ένα νανοσωματίδιο	58
3.5.2	Μονοδιάστατες περιπτώσεις	59
3.5.3	Δισδιάστατες περιπτώσεις	61
3.5.4	Επιδράσεις άλλων παραμέτρων	62
4	Συμπεράσματα και προοπτικές	65
Α΄	Κώδικας προσομοίωσης εναπόθεσης	67
Β΄	Πίνακες τιμών συγκέντρωσης-παραμορφώσεων-θερμοκρασίας	73
Γ΄	Κώδικας προσομοίωσης Monte Carlo	77
	Βιβλιογραφία	91

Κατάλογος σχημάτων

1.1	Σχηματική αναπαράσταση ενός αισθητήρα	3
1.2	Σχηματική αναπαράσταση του σφάλματος, $\pm\Delta$ ενός αισθητήρα	5
1.3	Σχηματική αναπαράσταση της υστέρησης ενός αισθητήρα	6
1.4	Σχηματική αναπαράσταση χημικών μικροαισθητήρων χωρητικότητας μικροδοκού και μεμβράνης	7
1.5	Δύο κυβοκταεδρικές δομές (α') 586 και (β') 561 ατόμων	10
1.6	Ποσοστό ατόμων στην επιφάνεια κυβοκταεδρικών νανοσωματιδίων N ατόμων	11
1.7	Θερμοκρασία τήξης νανοσωματιδίων χρυσού συναρτήσει της διαμέτρου D	12
1.8	Γενικές μέθοδοι παραγωγής νανοσωματιδίων.(a) Εναπόθεση από αέρια φάση, (b) με επιταξία, (c) με χημικές μεθόδους και (d) με EBL.	13
2.1	Ενεργειακό διάγραμμα για μια επαφή σήραγγας για a) $V_b = 0$ και b) $V_b > 0$. Οι κόκκινες γραμμές υποδηλώνουν τις ενεργειακές καταστάσεις που συμβάλουν στο tunneling. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την επίδραση της πόλωσης στο δυναμικό του φράγματος	16
2.2	Ισοδύναμο κύκλωμα μιας μεταλλικής νησίδας. Με n_1, n_2 συμβολίζονται τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται και εξέρχονται από αυτήν, από τις επαφές 1 και 2 αντίστοιχα	20
2.3	Ιδανική χαρακτηριστική I-V για ασύμμετρες επαφές ($C_1 = C_2 = C$ και $R_{t1} = R_t \geq R_{t2}$) με και χωρίς τον φραγμό Coulomb	22
2.4	Ισοδύναμο κύκλωμα ενός SED	22
2.5	Γραφικές παραστάσεις I-V πειραματικών δεδομένων (α') σε χαμηλές και (β') υψηλές τάσεις με $\zeta = 1,98$ και $V_T = 0,63 V$ [3]	25
2.6	(a) Νανοσωματίδιο ακτίνας R που περιβάλλεται από άλλα σε μέση απόσταση s εντός διηλεκτρικού με σχετική διηλεκτρική σταθερά ϵ_r .(b) Σφαιρικό νανοσωματίδιο που περιβάλλεται από αγώγιμο κέλυφος σε απόσταση s	27
2.7	Γραφική παράσταση της σειράς	29
2.8	Σχηματική αναπαράσταση ενός cotunneling.	30
3.1	Κάτοψη (α') και τομή (β') χημικού αισθητήρα	33
3.2	Σχηματική αναπαράσταση του coffee-ring effect	34
3.3	Η διάταξη του θαλάμου εναπόθεσης	35
3.4	Ευαίσθησια χημικών αισθητήρων κατασκευασμένοι με την μέθοδο (α') της ιοντοβολής και (β') της εκτύπωσης σταγόνας	36
3.5	Η χωρική κατανομή των νανοσωματιδίων με $\bar{r} = 2.5 nm$ για (α') SC = 30%, (β') SC = 40% και (γ') για SC = 60%.	38

3.6	Η χωρική κατανομή των νανοσωματιδίων με SC = 44% για (α') $\bar{r} = 5 \text{ nm}$, και (β') $\bar{r} = 10 \text{ nm}$ και με SC = 46% για (γ') $\bar{r} = 5 \text{ nm}$ και (δ') $\bar{r} = 10 \text{ nm}$	39
3.7	Ιστογράμματα νανοσωματιδίων με $\bar{r} = 5 \text{ nm}$ για (α') SC = 42%, και (β') για SC = 50%.	40
3.8	Ιστογράμματα συχνοτήτων θετικών ελαχίστων αποστάσεων για (α') SC = 36%, και (β') για SC = 50%.	40
3.9	Γράφημα της μέσης απόστασης συναρτήσει του εμβαδού της επιφάνειας με νανοσωματίδια ακτίνας $\bar{r} = 10 \text{ nm}$ για SC = 42%	41
3.10	Γράφημα της μέσης απόστασης συναρτήσει του SC για διάφορες ακτίνες νανοσωματιδίων	42
3.11	Γράφημα της μέσης απόστασης συναρτήσει της μέσης ακτίνας για διάφορες τιμές του SC	42
3.12	Γράφημα της μέσης απόστασης συναρτήσει του λόγου σ/\bar{r} για δυο τιμές της μέσης ακτίνας και SC=46%	43
3.13	Γράφημα της μέσης απόστασης συναρτήσει μεταβλητής al	43
3.14	Γεωμετρική αναπαράσταση των μοντέλων (α') με και (β') χωρίς υπόστρωμα	45
3.15	Διόγκωση του πολυμερούς για την περίπτωση χωρίς υπόστρωμα.	45
3.16	Διόγκωση του πολυμερούς για νανοσωματίδια ακτίνας (α') 10 και (β') 50 nm	46
3.17	Το Δd συναρτήσει της R_{NP} για (α') 1-10 nm και (β') 10-50 nm	47
3.18	Το Δd συναρτήσει (α') του μήκους και (β') του πάχους του πολυμερούς για ακτίνες 2.5 και 20 nm	48
3.19	Η παραμόρφωση του πολυμερούς κατά τον y άξονα ϵ_y για την περίπτωση (α') των ελεύθερων άκρων και (β') για τις υπόλοιπες περιπτώσεις	49
3.20	Η μετατόπιση Δd των νανοσωματιδίων συναρτήσει της ακτίνας για τις διαφορετικές συνοριακές συνθήκες	50
3.21	Η μετατόπιση Δd των νανοσωματιδίων συναρτήσει της ακτίνας για τις διαφορετικές συνοριακές συνθήκες	50
3.22	Το Δd συναρτήσει του X_{GC} (α') για ελεύθερα άκρα και (β') η σύγκριση με τις περιοδικές συνθήκες	51
3.23	Η μετατόπιση u_x των δυο αντικριστών σημείων των νανοσωματιδίων συναρτήσει του X_{GC}	51
3.24	Το Δd συναρτήσει του X_{GC} (α') για $R_{NP}=10 \text{ nm}$ και (β') $L=1050 \text{ nm}$	52
3.25	Η μετατόπιση Δd των νανοσωματιδίων για την περίπτωση ελεύθερου και πακτωμένου νανοσωματιδίου	53
3.26	Η μετατόπιση Δd συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας ΔT	53
3.27	Η μετατόπιση Δd συναρτήσει της ακτίνας για 2 και για 3 διαστάσεις στην περίπτωση ελεύθερων άκρων και περιοδικότητας μόνο στον x, μόνο στον y άξονα ή και στους δυο.	54
3.28	Τιμές αντίστασης για τρεις διαφορετικές τιμές ακτίνων νανοσωματιδίων	55
3.29	Γραφικές της ευαισθησίας του αισθητήρα για διαφορετικές (α') ακτίνες και (β') διηλεκτρικές σταθερές	56
3.30	Γραφική αναπαράσταση της διάταξης για τη (α') μονοδιάστατη και (β') τη διδιάστατη περίπτωση	57
3.31	Τιμές ρεύματος σύμφωνα με το θεωρητικό τύπο (I _{th}), από τη προσομοίωση με τη χρήση της Εξ.3.3 (Isim2) και χωρίς αυτήν (Isim1)	58
3.32	Αριθμός ηλεκτρονίων που βρίσκονται στο νανοσωματίδιο όταν $R_2 \rightarrow \infty$	59
3.33	Χαρακτηριστικές I-V για αυξανόμενο αριθμό νανοσωματιδίων στον άξονα x	59
3.34	Χαρακτηριστικές I-V για αυξανόμενο αριθμό νανοσωματιδίων στον άξονα y	60
3.35	Γραφική της V_{th} συναρτήσει του αριθμού νανοσωματιδίων στον άξονα x	60

3.36	Χαρακτηριστικές I-V για ένα και δύο νανოსωματίδια, κατά τον άξονα x, σε θερμοκρασία δωματίου	61
3.37	Χαρακτηριστικές I-V για 2D διατάξεις	62
3.38	Χαρακτηριστικές I-V για διάφορες θερμοκρασίες	62
3.39	Γραφική της $\ln(R)$ συναρτήσει του $1/T$ για τάση $V=1$ Volt	63
3.40	Χαρακτηριστικές I-V για 2D διατάξεις	63

Κατάλογος πινάκων

1.1	Ταξινόμηση αισθητήρων με βάση τη μορφή του σήματος	4
2.1	Πίνακας με κάποιες από τις τιμές της σειράς	28
3.1	Τιμές μετατόπισης	41
3.2	Τιμές μετατόπισης	45
3.3	Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων	47
3.4	Πίνακες με τις τιμές του Δd για (α') μεταβαλλόμενο μήκος και (β') πάχος του πολυμερούς για ακτίνες 2.5 και 20 nm	48
3.5	Τιμές αντιστάσεις για $V=1$ Volt	61
B'.1	PDMS-MOH ($L_0 = 250$ nm)	73
B'.2	PHEMMA-MOH ($L_0 = 500$ nm)	73
B'.3	PMMA-MOH ($L_0 = 200$ nm)	74
B'.4	PHEMMA- H_2O ($L_0 = 500$ nm)	74
B'.5	PDMS- H_2O ($L_0 = 250$ nm)	74
B'.6	PMMA- H_2O ($L_0 = 700$ nm)	74
B'.7	PDMS-EtOH ($L_0 = 250$ nm)	75
B'.8	PMMA-EtOH ($L_0 = 250$ nm)	75
B'.9	PHEMA-EtOH ($L_0 = 600$ nm)	75

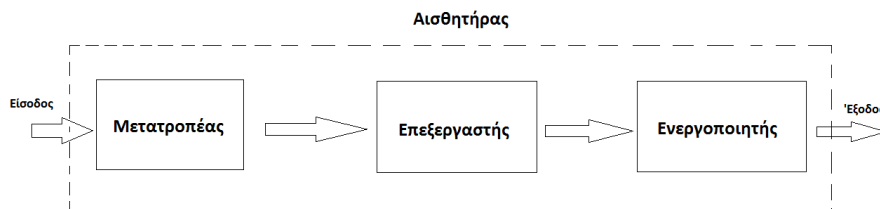
Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή στους μικροαισθητήρες και τα νανοσωματιδία

1.1 Εισαγωγή στους αισθητήρες

1.1.1 Τι είναι αισθητήρας

Ως αισθητήρας συχνά ορίζεται μια “ διάταξη που λαμβάνει και ανταποκρίνεται σε ένα σήμα ή ερέθισμα ”[2]. Αυτός ο ορισμός είναι τόσο ευρύς στην πραγματικότητα, ώστε να καλύπτει σχεδόν τα πάντα, από το ανθρώπινο μάτι μέχρι συσκευές που ανιχνεύουν την ύπαρξη μιας ουσίας σε ένα χώρο. Ο αισθητήρας αποτελείται συνήθως από τρία μέρη, τον μετατροπέα (transducer) ο οποίος μετατρέπει το αναλογικό σήμα σε κάποια άλλη μορφή, τον επεξεργαστή (CPU) που λαμβάνει το σήμα του μετατροπέα και το επεξεργάζεται και τέλος από τον ενεργοποιητή (actuator), ο οποίος εκτελεί κάποια εργασία (Σχ.1.1).



Σχήμα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός αισθητήρα

Ο μετατροπέας αποτελεί ίσως το πιο σημαντικό κομμάτι της διάταξης αφού μετατρέπει το αναλογικό σήμα σε κάποια μορφή που είναι εύκολο να επεξεργαστεί, συνήθως ηλεκτρική ή οπτική, οπότε

συχνά με τον όρο αισθητήρας αναφερόμαστε ουσιαστικά σε αυτόν.

1.1.2 Κατηγοριοποίηση αισθητήρων

Στη βιβλιογραφία η κατηγοριοποίηση των αισθητήρων γίνεται με διάφορους τρόπους, ανάλογα τον σκοπό της. Έτσι για παράδειγμα οι αισθητήρες μπορούν να διαχωρισθούν σε ενεργητικούς και παθητικούς ανάλογα με τον αν χρειάζονται εξωτερική τροφοδοσία για την λειτουργία τους ή όχι. Παράδειγμα ενεργητικού αισθητήρα είναι το *thermistor* (σχετίζει την αντίσταση με τη θερμοκρασία) ή οι αισθητήρες παραμόρφωσης (σχετίζει την αντίσταση με την παραμόρφωση), όπου και στις δύο περιπτώσεις χρειάζεται η εφαρμογή κάποιας τάσης. Οι παθητικοί αισθητήρες μετατρέπουν απευθείας τη διέγερση σε ηλεκτρικό σήμα και σε αυτήν την κατηγορία εντάσσονται τα θερμοζεύγη, οι φωτοδιόδοι και οι πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες. Ένας άλλος τρόπος κατηγοριοποίησης είναι ανάλογα με τη μορφή του σήματος και τα μετρήσιμα μεγέθη. Στον Πίν.1.1 φαίνονται κάποια παραδείγματα.

Πίνακας 1.1: Ταξινόμηση αισθητήρων με βάση τη μορφή του σήματος

Μορφή σήματος	Μετρήσιμα μεγέθη
Θερμική	Θερμοκρασία, θερμότητα, ροή, θερμοχωρητικότητα κλπ
Ακτινοβολία	Τύπος ακτινοβολίας, ενέργεια, ένταση κλπ
Μηχανική	Μετατόπιση, ταχύτητα, επιτάχυνση, δύναμη, παραμόρφωση, πίεση, μάζα, πλάτος ακουστικών κυμάτων κλπ
Χημική	Χημική σύσταση, pH, συγκεντρώσεις κλπ
Βιολογική	Σάκχαρα, πρωτεΐνες, αντιγόνα κλπ
Μαγνητική	Μαγνητικό πεδίο ή ροή, μαγνητική διαπερατότητα, μαγνήτιση, κλπ
Ηλεκτρική	Φορτίο, ένταση ρεύματος, τάση, αντίσταση, χωρητικότητα κλπ

1.1.3 Χαρακτηριστικά αισθητήρων

Όπως είδαμε και στην προηγούμενη παράγραφο οι περισσότεροι τύποι διεγέρσεων δεν είναι σε ηλεκτρική μορφή οπότε εντός του αισθητήρα γίνονται αρκετές μετατροπές του σήματος μέχρι την έξοδο. Για ευκολία λοιπόν θεωρούμε τον αισθητήρα ένα "μαύρο κουτί" και μελετούμε μόνο τη σχέση μεταξύ της εισόδου $x(t)$ και της εξόδου $y(t)$. Η σχέση αυτή καλείται συνάρτηση μεταφοράς (transfer function) και θεωρητικά υπάρχει για κάθε αισθητήρα.

Συνάρτηση μεταφοράς

Η γενική εξίσωση που περιγράφει τον αισθητήρα έχει την μορφή

$$y = \mathcal{H}(x) . \quad (1.1)$$

Η συνάρτηση μεταφοράς $\mathcal{H}(x)$ μπορεί να είναι είτε γνωστή και να προκύπτει από κάποιον φυσικό νόμο, είτε άγνωστη και να χρειάζεται να βρεθεί πειραματικά. Στην περίπτωση που η $\mathcal{H}(x)$ έχει την μορφή

$$\mathcal{H}(x) = Ax + B \quad (1.2)$$

οπού τα A και B είναι σταθερές, ο αισθητήρας καλείται γραμμικός. Βέβαια, αυτή δεν είναι η συνήθης περίπτωση και τις περισσότερες φορές ο αισθητήρας είναι μη γραμμικός με συνάρτηση μεταφοράς που έχει πολυωνυμική ή εκθετική μορφή.

Ευαισθησία

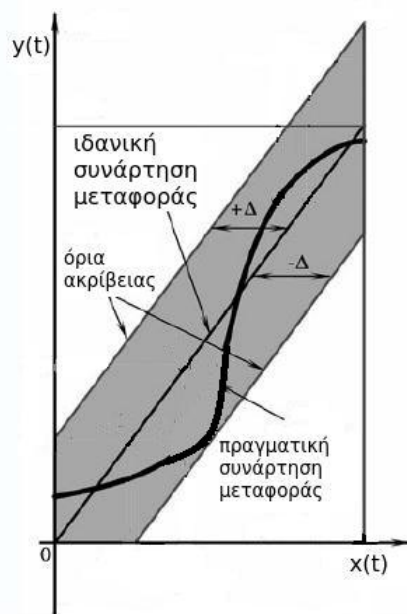
Ως ευαισθησία ορίζεται η μεταβολή του σήματος εξόδου ως προς τη μεταβολή του σήματος εισόδου ή αλλιώς

$$S = \frac{dy}{dx} = \frac{d\mathcal{H}}{dx} \quad (1.3)$$

Στην περίπτωση του γραμμικού αισθητήρα η ευαισθησία είναι σταθερή σε όλη την περιοχή λειτουργίας, ενώ στην ιδανική περίπτωση παραμένει χρονικά αμετάβλητη. Επίσης συχνά χρησιμοποιείται για την ευαισθησία η ποσοστιαία μεταβολή του αισθητήρα $\Delta y/y_0$

Ακρίβεια

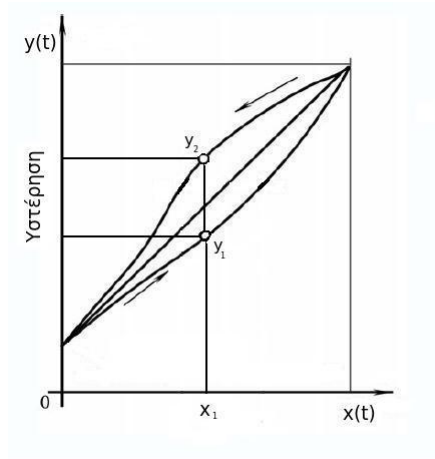
Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός αισθητήρα είναι η ακρίβεια. Ως ακρίβεια ορίζεται η μέγιστη διακύμανση της τιμής που δίνει ο αισθητήρας σε σχέση με την θεωρητική ή πραγματική τιμή της αντίστοιχης διέγερσης. Η ακρίβεια του αισθητήρα είναι συνολικό αποτέλεσμα άλλων παραγόντων, όπως τα σφάλματα βαθμονόμησης, της υστέρησης και άλλων.



Σχήμα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση του σφάλματος, $\pm\Delta$ ενός αισθητήρα

Υστέρηση

Όπως φαίνεται και στο Σχ.1.3 η υστέρηση είναι η διαφορά $h = y_2 - y_1$ που εμφανίζει ο αισθητήρας για κάποια διέγερση x_1 , όταν την προσεγγίζουμε από διαφορετικές κατευθύνσεις.



Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση της υστέρησης ενός αισθητήρα

Σφάλματα βαθμονόμησης

Τα σφάλματα βαθμονόμησης είναι συστηματικά σφάλματα που υπεισέρχονται κατά τη βαθμονόμηση του αισθητήρα όταν δεν είναι γνωστή η συνάρτηση μεταφοράς και προσδιορίζεται με πειραματικές μεθόδους.

Χρόνος απόκρισης

Ο χρόνος απόκρισης είναι ένα δυναμικό χαρακτηριστικό του αισθητήρα και ορίζεται ως ο χρόνος που χρειάζεται για να φτάσει η τιμή της εξόδου το 63% της τιμής στην μόνιμη κατάσταση[2].

Διακριτική ικανότητα

Ως διακριτική ικανότητα ορίζεται η ελάχιστη μεταβολή της διέγερσης που μπορεί να έχει μετρήσιμο αποτέλεσμα.

Επαναληψιμότητα

Είναι η ικανότητα του αισθητήρα να δώσει το ίδιο αποτέλεσμα για το ίδιο ερέθισμα κάτω από ακριβώς ίδιες συνθήκες.

Αξιοπιστία

Η πιθανότητα ο αισθητήρας να λειτουργεί χωρίς αστοχίες για ένα χρονικό διάστημα ή ύστερα από έναν αριθμό χρήσεων αποτελεί τον ορισμό για την αξιοπιστία.

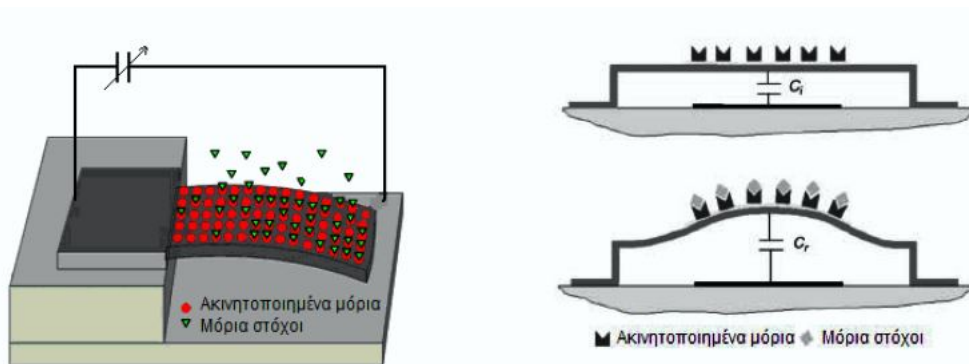
Πλήρης κλίμακα εισόδου-εξόδου

Ορίζονται ως η μέγιστη μεταβολή της διέγερσης που μπορεί να μετρηθεί και η διαφορά των τιμών της εξόδου του αισθητήρα για την μέγιστη και ελάχιστη τιμή της διέγερσης αντίστοιχα.

1.1.4 Χημικοί και βιολογικοί αισθητήρες

Οι χημικοί αισθητήρες συνήθως αποτελούνται από ένα ευαίσθητο προς την υπό ανίχνευση ουσία υλικό ή κάποια επικάλυψη και έναν μεταλλάκτη (transducer). Κατά την αλληλεπίδραση του αισθητήρα με διάφορους χημικούς αναλύτες (μέσω απορρόφησης, μεταφοράς φορτίου) οι φυσικές ιδιότητες του ευαίσθητου στρώματος μεταβάλλονται και η μεταβολές αυτές ανιχνεύονται από τον αντίστοιχο μεταλλάκτη και μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, το οποίο υπόκειται σε περαιτέρω επεξεργασία. Οι χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται κυρίως για την ανίχνευση της συγκέντρωσης διαφόρων ουσιών και βρίσκουν εφαρμογή στους τομείς της βιομηχανίας (ανίχνευση διοξειδίου του άνθρακα), στην βιομηχανία τροφίμων, στην ιατρική (ανίχνευση DNA ή άλλων βιολογικών ουσιών), και σε εφαρμογές ασφαλείας όπου απαιτούνται αισθητήρες για την ανίχνευση εκρηκτικών υλών ή βιολογικών παραγόντων. Τα πλεονεκτήματα των χημικών μικροαισθητήρων είναι το χαμηλό τους κόστος, το μικρό τους μέγεθος καθώς επίσης η υψηλή ακρίβεια και επιλεκτικότητα που παρουσιάζουν[2].

Μια ειδική κατηγορία χημικών αισθητήρων είναι οι βιολογικοί, οι οποίοι είναι ικανοί να ανιχνεύσουν συγκεντρώσεις διαφόρων πρωτεϊνών, λιπιδίων και κυττάρων καθώς επίσης και μεταβολές στο DNA. Οι τρόποι ανίχνευσης στηρίζονται σε διάφορες φυσικές μεθόδους όπως οπτική ή ηλεκτροχημική. Η ανίχνευση των παραπάνω ουσιών γίνεται όταν αυτά προσδένονται σε γνωστά ακινητοποιημένα μόρια που βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί μεταβολές στην χωρητικότητα ή στην αντίσταση της διάταξης οι οποίες αποτελούν το προς μέτρηση ηλεκτρικό σήμα[3].



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση χημικών μικροαισθητήρων χωρητικότητας μικροδοκού και μεμβράνης

Στην περίπτωση των βιολογικών αισθητήρων με νανοσωματίδια τα ακινητοποιημένα μόρια προσκολλούνται πάνω σε αυτά με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η αντίσταση της διάταξης, όταν αλληλεπιδρούν τα ακινητοποιημένα μόρια με τα μόρια που θέλουμε να ανιχνεύσουμε σύμφωνα με τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που θα αναλυθούν στο επόμενο κεφάλαιο.

1.2 Εισαγωγή στα νανοσωματίδια

1.2.1 Νανοτεχνολογία και νανοσωματίδια

Από το 1980, υπάρχει μια ταχεία ανάπτυξη των νανοεπιστημών. Η περιοχή έρευνας περιλαμβάνει τους τομείς της φυσικής, της χημείας, της βιολογίας, της μηχανικής, την ιατρική και την επιστήμη των υλικών, και έχει επιπτώσεις σε πολλούς άλλους κλάδους. Οι νανοεπιστήμες βρίσκουν εφαρμογή ένα μεγάλο αριθμό σημαντικών θεμάτων, όπου πολλά από αυτά έχουν τη δυνατότητα για περαιτέρω τεχνολογικές εφαρμογές. Όταν το ενδιαφέρον φεύγει από τις βασικές επιστήμες και μετατοπίζεται προς τις εφαρμογές, τότε χρησιμοποιείται ο όρος νανοτεχνολογία. Ως νανοεπιστήμη ορίζεται η μελέτη των φαινομένων στην κλίμακα των 1-100 nm, αν και συχνά το εύρος της κλίμακας επεκτείνεται μέχρι την τάξη των μικρών (μm)[1]. Η νανοτεχνολογία είναι η ικανότητα της δημιουργίας, ελέγχου και χρήσης αντικειμένων σε αυτή την κλίμακα με στόχο την παραγωγή νέων υλικών, που έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες.

Όπως ορίζεται παραπάνω, οι νανοεπιστήμες δεν είναι κάτι καινούργιο. Ο Faraday μελέτησε σωματίδια κolloειδούς χρυσού και έδωσε διαλέξεις σχετικές με την έρευνά του το 1857. Το κίνητρο για τη μελέτη του ήταν το κόκκινο χρώμα των σωματιδίων χρυσού, μια εντυπωσιακή αντίθεση σε σχέση με τη κίτρινη εμφάνιση του χρυσού στην συνηθισμένη μορφή του. Με ένα παρόμοιο επιχείρημα, η χρήση μικρών μεταλλικών σωματιδίων (μικρότερα από 100 nm) για την παραγωγή διακοσμητικών χρωματιστών γυαλιών (vitre) για τα παράθυρα των εκκλησιών ή για διακοσμητικά δοχεία, η νανοτεχνολογία χρονολογικά έγκειται στον μεσαίωνα ή και νωρίτερα. Ωστόσο, είναι πρόσφατη η εφεύρεση μιας ποικιλίας εργαλείων για τη μελέτη συστημάτων σε ατομικό επίπεδο, όπου σε συνδυασμό με την ανάπτυξη τεχνικών για την παραγωγή νανοσωματιδίων, έχουν οδηγήσει στην εμφάνιση των νανοεπιστημών ως ένα νέο πεδίο μελέτης. Πρωταρχικής σημασίας είναι τα μικροσκόπια σάρωσης (scanning probe microscopes) που καθιστούν εφικτό όχι μόνο να βλέπουμε μεμονωμένα άτομα και μόρια στις επιφάνειες των υλικών, αλλά και να τα μετακινούμε στη ναοκλίμακα. Το μικροσκόπιο σάρωσης σήραγγος (scanning tunnelling microscope STM), το πρώτο μικροσκόπιο σάρωσης εμφανίστηκε το 1982 και το 1986, από τους Gerd Binnig και Heinrich Rohrer οι οποίοι τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής για το σχεδιασμό του.

Σημαντική είναι επίσης η δυνατότητα μελέτης των ιδιοτήτων των απομονωμένων νανοσυσσωμάτων ή νανοσωματιδίων (nanoclusters ή nanoparticles). Ακόμα κι αν το τεχνολογικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στα νανοσωματίδια πάνω σε μία επιφάνεια ή ενσωματωμένα σε ένα υλικό, η έρευνα στην απομονωμένη κατάσταση τους χωρίς να επηρεάζονται από το υλικό του υποστρώματος είναι το απαραίτητο πρώτο βήμα για την κατανόηση των ιδιοτήτων τους. Νέες τεχνικές για την παραγωγή νανοσωματιδίων από την αέρια κατάσταση αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960 και του 1970, αλλά και κατά την δεκαετία του 1980 όπου έγινε η πρώτη παραγωγή συσσωματωμάτων από αλκαλικά μέταλλα με 100 περίπου άτομα και μελετήθηκαν συστηματικά οι ιδιότητες τους.

Τα νανοσωματίδια αποτελούνται από μερικά άτομα (ή μόρια) έως και μερικές δεκάδες χιλιάδες από αυτά. Ακόμα και για νανοσωματίδια των 1000 ατόμων, περισσότερο από το ένα τέταρτο των ατόμων βρίσκεται στην επιφάνεια, με αποτέλεσμα οι ιδιότητες τους να είναι πολύ διαφορετικές από εκείνες των ατόμων ή των συμπαγών (bulk) υλικών. Οι ιδιότητες ποικίλουν ανάλογα με το μέγεθος, το σχήμα και η σύνθεση των νανοσωματιδίων. Αυτό έχει αξιοποιηθεί, κυρίως από το 1960, στην ετερογενή κατά-

λυση. Οι καταλύτες μπορούν τώρα να χαρακτηρισθούν πλήρως χρησιμοποιώντας τις διαθέσιμες τεχνικές νανοεπιστημών. Πιο πρόσφατα, υπήρξαν εξελίξεις προς την κατεύθυνση βιολογικών και ιατρικών χρήσεων των νανοσωματιδίων. Ο εγκλωβισμός των αντικαρκινικών φαρμάκων σε νανοσωματίδια, και η επικάλυψη της επιφάνειας των σωματιδίων με μοριακούς συνδέτες (ligands) για τη στόχευση των καρκινικών κυττάρων, προσφέρει την προοπτική μιας πιο αποτελεσματικής θεραπείας του καρκίνου με μειωμένες παρενέργειες. Επίσης, μια εναλλακτική στρατηγική για τη χρήση των νανοσωματιδίων στη θεραπεία του καρκίνου είναι η φωτοθερμική αποκόλληση του όγκου. Τα νανοσωματίδια απορροφούν το φως, που προέρχεται από μια πηγή λέιζερ, σε μια χαρακτηριστική συχνότητα με αποτέλεσμα αυτά να θερμαίνονται γεγονός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καταστρέψει στερεούς όγκους. Ο στόχος θα είναι να συντονιστεί το σωματίδιο σε μια συχνότητα για την οποία η απορρόφηση από τον ιστό που περιβάλλει τον όγκο είναι χαμηλή.

Η πρόσδεση των βιολογικών μορίων (DNA, πρωτεΐνες κ.α.) σε μεταλλικά νανοσωματίδια παρέχει τη βάση για έναν αριθμό πιθανών εφαρμογών. Το DNA είναι προγραμματιζόμενο και αυτό το χαρακτηριστικό μπορεί, κατ' αρχήν, να αξιοποιηθεί για να μεταβούμε από διατάξεις αυτοοργανωμένων ενεργών¹ νανοσωματιδίων (self-assembled functionalised nanoparticles) σε δομές με πιο σύνθετη αρχιτεκτονική. Μια πιθανή χρήση, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι ως αισθητήρες των βιολογικών ή χημικών μορίων.

Υπάρχουν, επιπλέον, σημαντικές δυνατότητες για την αξιοποίηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων στην σπιντρονική (γνωστή και ως μαγνητοηλεκτρονική). Ένας από τους στόχους είναι υψηλής πυκνότητας δεδομένων αποθηκευτικές συσκευές, αλλά διερευνώνται και τα πιθανά συστήματα για συσκευές κβαντικής πληροφόρησης, τα οποία βασίζονται σε φαινόμενα κβαντικής διέλευσης μέσα από ένα ανισοτροπικό μαγνητικό φράγμα που οφείλεται στον μαγνητισμό των νανοσωματιδίων. Η πιο επιτυχημένη συσκευή σπιντρονικής μέχρι σήμερα είναι η βαλβίδα περιστροφής. Αυτή βασίζεται σε δύο μαγνητικά στρώματα, ένα μαγνητικά σκληρό και ένα μαλακό². Εφαρμόζοντας ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο μπορεί να αλλάξει κανείς την κατεύθυνση της μαγνήτισης του μαλακού στρώματος, αφήνοντας εκείνη του άλλου στρώματος αμετάβλητη. Η αλλαγή συνοδεύεται από μια απότομη αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης λόγω σκέδασης ηλεκτρονίων που εξαρτάται από το σπιν τους.

1.2.2 Μεταλλικά νανοσωματίδια

Τα νανοσωματίδια χωρίζονται σε μεταλλικά και ημιαγώγια αναλόγως τα χημικά στοιχεία από τα οποία αποτελούνται, εμφανίζοντας διαφορές στην ηλεκτρονική δομή τους, που σχετίζονται με το μέγεθός τους, και κατ' επέκταση και στις ιδιότητές τους. Το πιο απλό μοντέλο για την περιγραφή του μεγέθους ενός νανοσωματιδίου είναι εκείνο της υγρής σταγόνας (Liquid Drop Model, LDM). Σε αυτό αγνοούμε την εσωτερική δομή του νανοσωματιδίου και το αναπαριστούμε σαν μια σφαίρα ακτίνας R , που το μέγεθός της εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων N . Η σχέση μπορεί να γραφτεί συναρτήσει της ακτίνας Wigner-Seitz r_s . Η ακτίνα Wigner-Seitz προέρχεται από φυσική στερεάς κατάστασης και ορίζεται ως η ακτίνα της σφαίρας όγκου V , ο οποίος είναι ίσος με τον όγκο που καταλαμβάνεται από ένα άτομο όταν το υλικό είναι στη στερεά φάση. Πιο αυστηρά, είναι ο όγκος ανά ηλεκτρόνιο σθένους, αλλά η διάκριση αυτή είναι αδιάφορη για μονοσθενή μέταλλα. Επομένως για ένα κυβικό πλέγμα θα έχουμε

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi j}\right)^{1/3} a \quad (1.4)$$

¹Με την έννοια ότι στην επιφάνειά τους έχουν εναποτεθεί κάποιοι συνδέτες

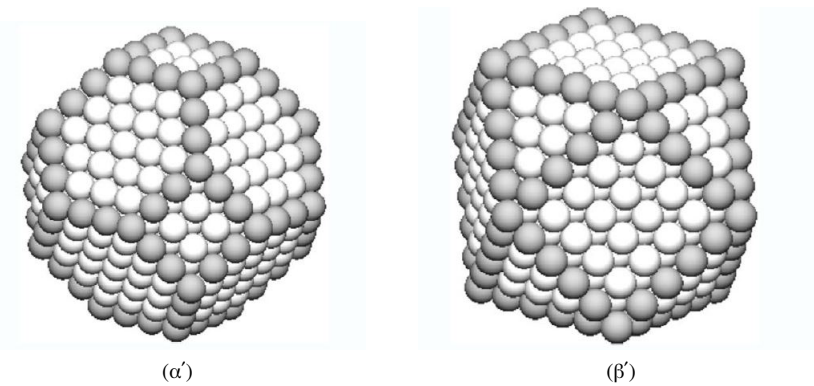
²Εννοούμε ότι μαγνητίζονται και απομαγνητίζονται δύσκολα ή εύκολα αντίστοιχα

όπου a είναι η σταθερά πλέγματος και $j = 1, 2, 4$ για τις περιπτώσεις των απλών, χωροκεντρωμένων και εδροκεντρωμένων κυβικών πλεγμάτων αντίστοιχα. Έτσι, θέτοντας τον όγκο του νανοσωματιδίου ως $N \cdot V$ προκύπτει ότι

$$R = N^{1/3} \cdot r_s$$

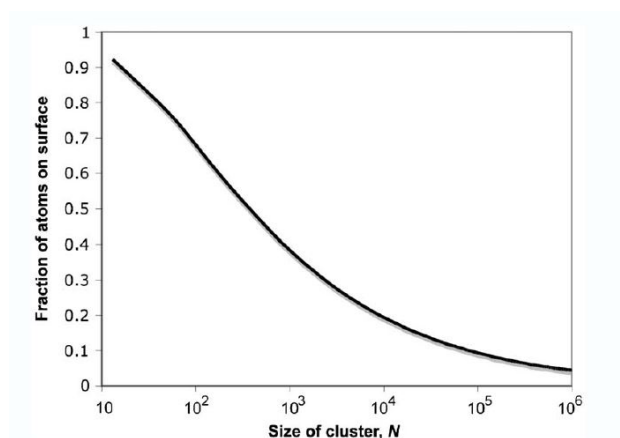
Οι ακτίνες Wigner-Seitz συνήθως εκφράζονται σε ατομικές μονάδες (au). Η ατομική μονάδα μέτρησης είναι η ακτίνα Bohr, δηλαδή $1\text{au} = 0.05292\text{ nm}$. Το μοντέλο της υγρής σταγόνας δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για μεταλλικά νανοσωματίδια με ακτίνα μεγαλύτερη του 1nm , όπου ο αριθμός των ατόμων είναι $N > 100$. Για μικρότερη ακτίνα υπάρχουν περιπτώσεις όπως αυτή του χρυσού που δεν σχηματίζουν καν τρισδιάστατη δομή, αλλά επίπεδη.

Η επιφάνεια ενός νανοσωματιδίου είναι το πιο προφανές χαρακτηριστικό που το διακρίνει από το συμπαγές υλικό. Το ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται επί της επιφάνειας είναι ένα μέτρο του πόσο το νανοσωματίδιο διαφέρει από το συμπαγές υλικό. Για να πάρουμε μια εκτίμηση, μπορούμε να κόψουμε ένα αντικείμενο που κρυσταλλώνεται σε fcc πλέγμα και να μετρήσουμε τον αριθμό των ατόμων στην επιφάνεια του για διαφορετικά μεγέθη νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια που σχηματίζονται έτσι μοιάζουν με αυτά του σχήματος 1.5.



Σχήμα 1.5: Δύο κυβοοκταεδρικές δομές (α') 586 και (β') 561 ατόμων

Το ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Για $N \approx 300$ τα μισά από τα άτομα βρίσκονται στην επιφάνεια και το ποσοστό δεν πέφτει



Σχήμα 1.6: Ποσοστό ατόμων στην επιφάνεια κυβοοκταεδρικών νανοσωματιδίων N ατόμων

κάτω από 10% μέχρι το $N \approx 80000$.

Τα νανοσωματίδια αντιπροσωπεύουν μια κατάσταση μεταξύ των ατόμων και της στερεάς ή υγρής φάσης, με ιδιότητες που εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος, το σχήμα και το υλικό από το οποίο αποτελείται, καθώς επίσης και από το περιβάλλον του. Στην απλούστερη περίπτωση θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι μια αυθαίρετη ιδιότητα ενός νανοσωματιδίου που περιέχει N άτομα μπορεί να εκφραστεί από τον τύπο

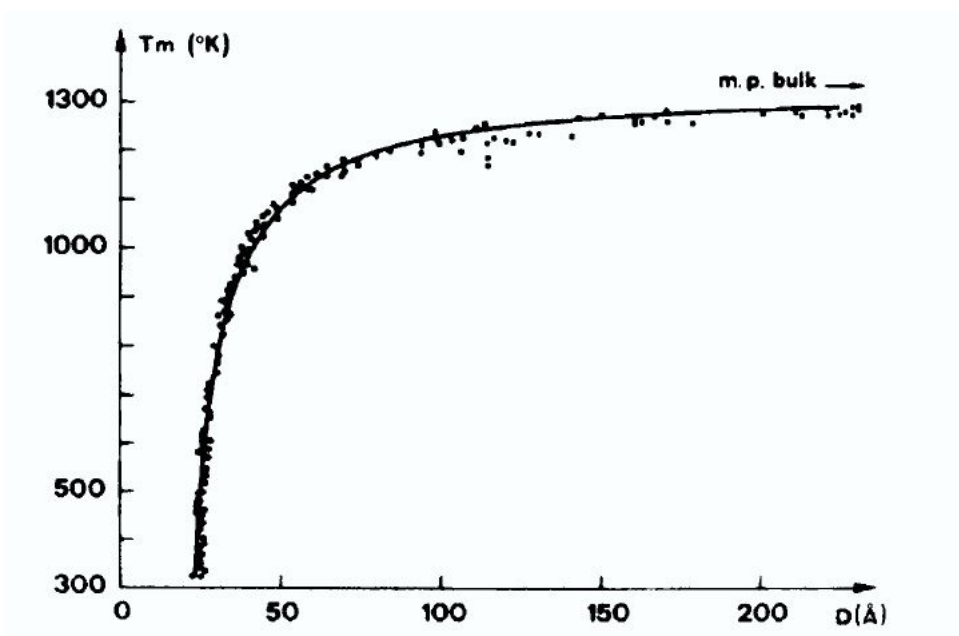
$$X = aN + bN^{2/3} \quad (1.5)$$

όπου ο πρώτος όρος σχετίζεται με τον όγκο του υλικού που αυξάνεται αναλόγως με αυτόν και ο δεύτερος είναι ο “επιφανειακός” όρος και αντιπροσωπεύει την απόκλιση από τη συμπεριφορά του συμπαγούς υλικού.

Παρόλο που η εξίσωση 1.5 αποτελεί μια γενική τάση, η συμπεριφορά των ιδιοτήτων εμφανίζει διακυμάνσεις που οφείλονται σε κβαντικά φαινόμενα. Μια πρώιμη κβαντική θεωρία των μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι το μοντέλο ηλεκτρονιακών σιβάδων. Σε αυτό, τα ηλεκτρόνια σθένους αντιμετωπίζονται ως ελεύθερα σωματίδια μέσα σε ένα σφαιρικό κουτί ακτίνας R . Αυτό είναι ανάλογο με την θεωρία των ελευθέρων ηλεκτρονίων στα στερεά, εκτός από το γεγονός ότι λόγω της νανοκλίμακας τα ενεργειακά επίπεδα είναι διακριτά. Το μοντέλο αυτό δουλεύει αρκετά καλά για μεταλλικά νανοσωματίδια με $N < 100$. Άλλες μελέτες για την ηλεκτρονιακή δομή των νανοσωματιδίων βασίζονται στη θεωρία συνάρτησης πυκνότητας (DFT, Density Functional Theory), όπου λαμβάνονται υπόψη οι ατομικές λεπτομέρειες. Φαινόμενα όπως η μετάβαση μετάλλου-μονωτή μελετώνται με βάση αυτό το μοντέλο. Συμπερασματικά, αυτό που έχει ιδιαίτερη σημασία να θυμάται κανείς είναι ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια με ακτίνα μεγαλύτερη του 1nm μπορούν να θεωρηθούν σφαιρικά και οι ιδιότητές τους είναι αυτές του συμπαγούς υλικού.

1.2.3 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωματιδίων

Από πειραματική σκοπιά, θα ήθελε κανείς να παράγει νανοσωματίδια με τρόπο που να ελέγχει το μέγεθός τους ώστε να μελετήσει φαινόμενα που εξαρτώνται από αυτό. Οι τέσσερις πιο βασικές μέθοδοι για την παραγωγή τους αναφέρονται παρακάτω [1,3,4]:



Σχήμα 1.7: Θερμοκρασία τήξης νανοσωματιδίων χρυσού συναρτήσει της διαμέτρου D

1. Εναπόθεση από την αέρια φάση (Physical Vapor Deposition, PVD)

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι παραγωγής νανοσωματιδίων που βρίσκονται στην αέρια φάση αλλά όλες περιλαμβάνουν τη δημιουργία υπερκορεσμένων ατμών που συμπυκνώνονται σε νανοσωματίδια. Πριν την εναπόθεση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια, υπάρχει η δυνατότητα να επιλεγθούν νανοσωματίδια συγκεκριμένου μεγέθους με μικρή διασπορά, μέσω τεχνικών φασματοσκοπίας μάζας. Η δημιουργία των υπερκορεσμένων ατμών επιτυγχάνεται είτε με μεθόδους ιοντοβολής (sputtering), είτε με τη χρήση ακτινοβολίας laser (laser ablation).

2. Εναπόθεση με επιταξία και αυτοοργάνωση σε επιφάνειες

Η πιο απλή μέθοδος είναι η Volmer-Weber, στην οποία γίνεται ανάπτυξη ενός στρώματος νανοσωματιδίων σε ένα υλικό χαμηλής επιφανειακής ενέργειας όπως ο γραφίτης όπου ο βαθμός ελέγχου του μεγέθους επιτυγχάνεται ελέγχοντας παραμέτρους όπως είναι η επιφανειακή κάλυψη, ο ρυθμός εναπόθεσης και η θερμοκρασία του υποστρώματος. Με αυτές τις μεθόδους μπορούν να αναπτυχθούν νανοσωματίδια ή μεταλλικές νησίδες σε προκαθορισμένες θέσεις και με πολύ καλή οργάνωση.

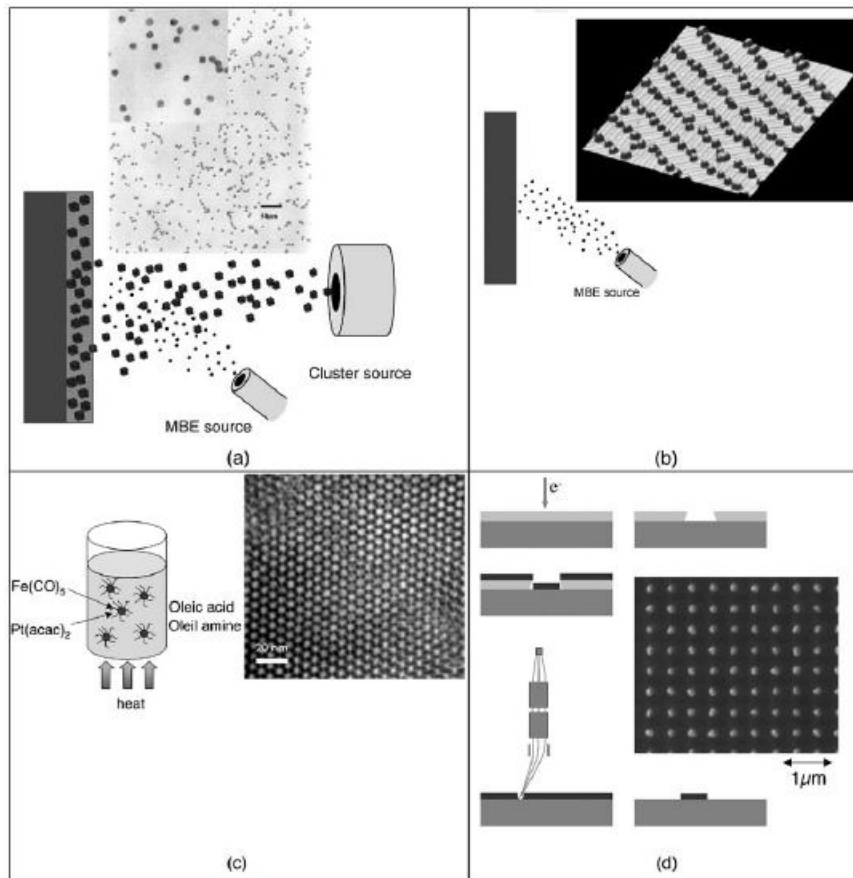
3. Υγρές χημικές μέθοδοι

Η γενική ιδέα της μεθόδου είναι από μεταλλικά άλατα (π.χ. $PtCl_4$, $AgNO_3$) να δημιουργήσουμε συμπυκνώματα με αναγωγή που θα εξελιχθούν σε νανοσωματίδια εντός ενός διαλύματος. Με αυτό τον τρόπο εναποθέτοντας μια σταγόνα του διαλύματος και εξατμίζοντας την, δημιουργούμε διασπασμένες δομές τυχαίως κατανομημένων νανοσωματιδίων. Επίσης δίνεται η δυνατότητα με τη χρήση χημικών μορίων εντός του διαλύματος να ελεγχθεί το μέγεθος των νανοσωματιδίων ή

να χρησιμεύσουν ως συνδέτες μεταξύ αυτών. Τέλος, υπάρχει και η μέθοδος Langmuir-Blodgett που με τη χρήση υδροφοβικών μορίων επιτυγχάνεται η δημιουργία οργανωμένων διατάξεων.

4. Μέθοδοι top-down

Σε αυτές τις μεθόδους δημιουργούμε νανοσωματίδια από μεγαλύτερες δομές με τεχνικές ηλεκτρονικής λιθογραφίας (EBL, Electron Beam Lithography) και βομβαρδισμό με ιοντική δέσμη (Focused Ion Beam-FIB milling). Σε αντίθεση με τις προηγούμενες μεθόδους που μπορούμε να δημιουργήσουμε νανοσωματίδια ακτίνας μεγαλύτερης του 1nm, οι top-down μέθοδοι δεν μπορούν να δημιουργήσουν νανοσωματίδια ακτίνας μικρότερης των 20 nm, αλλά παρέχουν πολλές δυνατότητες όσον αφορά το σχήμα το νανοσωματιδίων.



Σχήμα 1.8: Γενικές μέθοδοι παραγωγής νανοσωματιδίων. (a) Εναπόθεση από αέρια φάση, (b) με επιταξία, (c) με χημικές μεθόδους και (d) με EBL.

Κεφάλαιο 2

Μηχανισμοί αγωγιμότητας σε διατάξεις νανοσωματιδίων

2.1 Εισαγωγή

Οι κατανομές νανοσωματιδίων αντιπροσωπεύουν μια νέα κατηγορία νανοδομών, που διαθέτουν ηλεκτρικές ιδιότητες που εξαρτώνται από τη διάταξη και τη σύνθεση των υλικών. Σε γενικές γραμμές θα μπορούσε κανείς να διακρίνει τρεις ξεχωριστές περιοχές όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες[5]

1. Μια περιοχή που λειτουργεί ως μονωτής όπου τα νανοσωματίδια είναι απομονωμένα μεταξύ τους
2. Μια περιοχή που λειτουργεί ως αγωγός όπου τα νανοσωματίδια είναι αρκετά συγκεντρωμένα και η αγωγιμότητα είναι ίδια με αυτή του συμπαγούς υλικού.
3. Μια ενδιάμεση περιοχή μετάβασης όπου η αγωγιμότητα εξαρτάται από τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων μέχρι κάποια κρίσιμη τιμή (percolation threshold)

Παρόλο που η γνώση μας πάνω στους μηχανισμούς αγωγιμότητας ακόμα βελτιώνεται, υπάρχουν φαινόμενα τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο και έχουν μελετηθεί και κατανοηθεί σε βάθος. Τέτοια είναι το φαινόμενο σήραγγος (tunneling), η φόρτιση μονού ηλεκτρονίου (single-electron charging) και άλλα τα οποία θα αναπτυχθούν στο παρόν κεφάλαιο.

2.2 Αντίσταση φαινομένου σήραγγος

Το φαινόμενο σήραγγος επιτρέπει την μεταφορά φορτίων μεταξύ ασθενώς συζευγμένων νησίδων¹, δηλαδή όταν η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου είναι εντοπισμένη και αποτελεί τον βασικό μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων. Παρακάτω θα μελετήσουμε λεπτομερώς ένα σύστημα δύο μεταλλικών νησίδων που χωρίζονται από ένα πολυμερές σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_r και υπόκεινται σε μια διαφορά δυναμικού.

¹Πρόκειται για έναν άλλο όρο που αφορά τα νανοσωματίδια

Αρχικά, πρέπει να τονισθεί ότι το φαινόμενο σήραγγος είναι μια ελαστική διαδικασία, δηλαδή η αρχική και τελική ενέργεια είναι ίσες. Επίσης, λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli, τα ηλεκτρόνια πρέπει να μεταβούν από μια κατειλημμένη κατάσταση σε μια κενή. Η πιθανότητα να βρεθεί μια κατειλημμένη ενεργειακή κατάσταση σε κάποιο μέταλλο βρίσκεται από την κατανομή Fermi-Dirac.

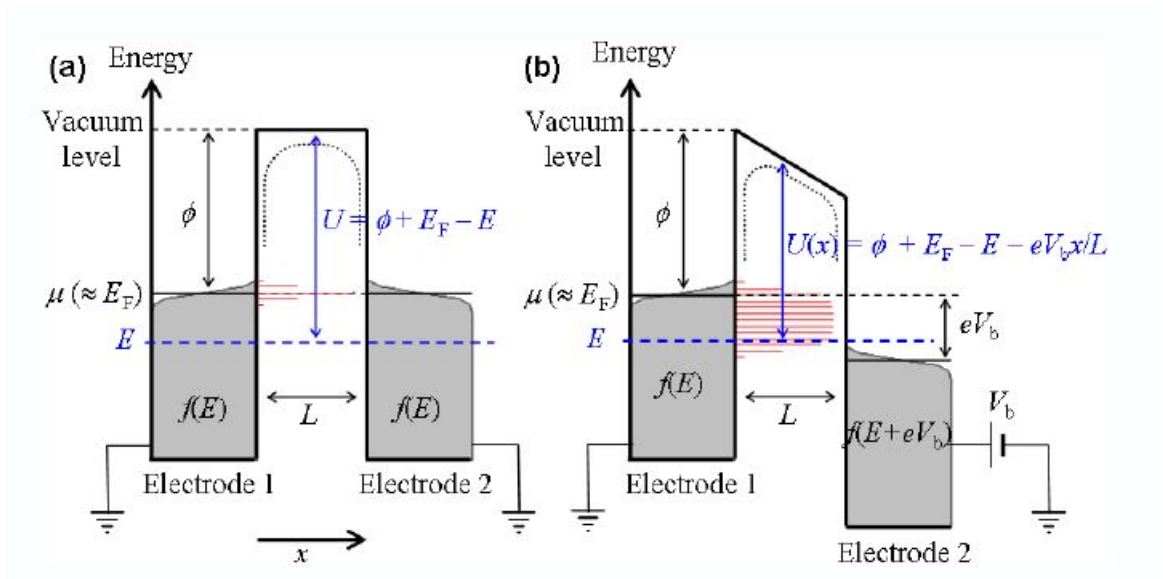
$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}}$$

όπου E_F η ενέργεια Fermi (για τον χρυσό $E_F^{Au} = 5,53eV$ και για την πλατίνα $E_F^{Pt} = 8,63eV$).

Έτσι η πιθανότητα να βρεθεί μια κατειλημμένη κατάσταση στο ένα νανοσωματίδιο και μια κενή στο άλλο είναι $P = f(E) \cdot [1 - f(E)]$, υποθέτοντας ότι αποτελούνται από το ίδιο υλικό. Όταν εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού μεταξύ τους ($V_b > 0$) τότε η κατανομή Fermi-Dirac γίνεται

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-eV_b)/k_B T}} = f(E + eV_b)$$

οπότε η πιθανότητα P γίνεται $P = f(E) \cdot [1 - f(E + eV_b)]$. Το Σχήμα 2.1 δείχνει το ενεργειακό διάγραμμα μιας επαφής νανοσωματιδίων.



Σχήμα 2.1: Ενεργειακό διάγραμμα για μια επαφή σήραγγας για α) $V_b = 0$ και β) $V_b > 0$. Οι κόκκινες γραμμές υποδηλώνουν τις ενεργειακές καταστάσεις που συμβάλουν στο tunneling. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την επίδραση της πόλωσης στο δυναμικό του φράγματος

Όταν $V_b = 0$ τα ηλεκτρόνια πρέπει να διέλθουν δια μέσω ενός φραγμού δυναμικού που το ύψος του δίνεται από τη σχέση

$$U = \phi + E_F - E \quad (2.1)$$

όπου ϕ το έργο εξόδου του μετάλλου ($\phi_{Au} = 5,1 - 5,47eV$, $\phi_{Pt} = 5,12 - 5,33eV$), ενώ για $V_b > 0$ δίνεται από τον τύπο

$$U(x) = \phi + E_F - E - \frac{eV_b x}{L}, \quad 0 \leq x \leq L \quad (2.2)$$

όπου L η απόσταση μεταξύ νανοσωματιδίων. Επίσης στην παραπάνω δυναμική ενέργεια προστίθεται ένας επιπλέον όρος που οφείλεται στην πόλωση που δημιουργείται στα μεταλλικά νανοσωματίδια όταν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο προστεθεί σε αυτά και πολώνει την επιφάνεια τους και υπολογίζεται μέσω της μεθόδου των ειδώλων ως

$$U_{pol}(x) = -1,15 \frac{e^2 \ln 2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{L}{x(L-x)} \quad (2.3)$$

Έτσι έχουμε τελικά για τον φραγμό δυναμικού ότι

$$U(x) = \phi + E_F - E - \frac{eV_b x}{L} - 1,15 \frac{e^2 \ln 2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{L}{x(L-x)} \quad (2.4)$$

Σε θερμοκρασία δωματίου οι θερμικές διακυμάνσεις στην ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι της τάξης $k_B T \approx 25 meV$ πολύ μικρότερες από το ύψος του φραγμού ($\sim eV$). Για αυτό εκτός από τις περιπτώσεις υψηλών θερμοκρασιών ή τάσεων, η μεταφορά ηλεκτρονίων απαγορεύεται κλασικά. Ωστόσο, λύνοντας κάποιος την μονοδιάστατη εξίσωση Schrödinger για σωματίδιο ενέργειας και φραγμό δυναμικού U βρίσκει ότι η πιθανότητα μετάβασης μέσω tunneling θα είναι

$$|T(E)|^2 = \frac{4EU}{(U+E)^2 \sin U + 4EU} \quad (2.5)$$

Για την περίπτωση του λεπτού φραγμού ($L \ll 1$)

$$|T|^2 \simeq \exp(-2L\sqrt{2m\bar{U}}/\hbar) \quad (2.6)$$

ενώ όταν ο φραγμός δυναμικού είναι συνάρτηση της απόστασης δίνεται από τον τύπο

$$|T|^2 \simeq \exp\left(-2 \int_0^L \frac{\sqrt{2mU(x)}}{\hbar} dx\right) \quad (2.7)$$

Επειδή το παραπάνω ολοκλήρωμα υπολογίζεται μόνο αριθμητικά, ορίζουμε προσεγγιστικά το μέσο ύψος του φραγμού²

$$\bar{U}(E) = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) dx$$

οπότε έχουμε για την πιθανότητα μετάβασης

$$|T|^2 \simeq e^{-2\kappa L}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m\bar{U}}}{\hbar} \quad (2.8)$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου. Επιπλέον η ενέργεια των ηλεκτρονίων που κυριαρχεί είναι $E = E_F$ ³ έχουμε ότι για καθαρά νανοσωματίδια χρυσού και πλατίνας (με $\phi \approx 5,1 eV$) $\kappa = 1,1 \text{ \AA}^{-1} \simeq 11 nm^{-1}$.

Ο ρυθμός τώρα, με τον οποίο τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το ένα νανοσωματίδιο (1) στο άλλο (2) βρίσκεται χρησιμοποιώντας τον χρυσό κανόνα του Fermi

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E) \rho(E + eV_b) |T(E)|^2 f(E) [1 - f(E + eV_b)] \quad (2.9)$$

² Όπως αντιλαμβάνεται κανείς στον υπολογισμό του ολοκλήρωματος τα άκρα ολοκλήρωσης στην ουσία είναι τα σημεία x_1, x_2 για τα οποία $U(x) > 0$ $x \in (x_1, x_2)$ αφού το $U(x)$ είναι εντός της ρίζας

³ Υπολογίζουμε το κ μέσω της Εξίσωσης (2.6), όπου το $U(x)$ δίνεται από την (2.1)

όπου $\varrho(E)$ είναι η πυκνότητα καταστάσεων και ο παράγοντας 2 προκύπτει από τον εκφυλισμό του spin. Για να υπολογίσουμε τον συνολικό ρυθμό ολοκληρώνουμε ως προς την ενέργεια και έχουμε

$$\Gamma_{1 \rightarrow 2} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^\infty \varrho(E) \varrho(E + eV_b) |T(E)|^2 f(E) [1 - f(E + eV_b)] dE \quad (2.10)$$

ενώ αντίστοιχα βρίσκουμε ότι

$$\Gamma_{2 \rightarrow 1} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} \int_0^\infty \varrho(E) \varrho(E + eV_b) |T(E)|^2 [1 - f(E)] f(E + eV_b) dE \quad (2.11)$$

Έτσι, για το ολικό ρεύμα tunneling μεταξύ των δύο νανοσωματιδίων έχουμε

$$I = e\Gamma = e(\Gamma_{1 \rightarrow 2} - \Gamma_{2 \rightarrow 1}) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^\infty \varrho(E) \varrho(E + eV_b) |T(E)|^2 [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (2.12)$$

Για χαμηλές τάσεις ($eV_b \ll E_F$) και θερμοκρασία δωματίου στο tunneling θα κυριαρχήσουν ενεργειακές καταστάσεις κοντά στην ενέργεια Fermi, οπότε η παραπάνω έκφραση μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής

$$I \approx \frac{4\pi e}{\hbar} \varrho(E_F)^2 |T(E_F)|^2 \int_0^{+\infty} [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad (2.13)$$

Για το ολοκλήρωμα έχουμε

$$\begin{aligned} \int_0^\infty [f(E) - f(E + eV_b)] dE &= \int_0^\infty \left[\frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}} - \frac{1}{1 + e^{(E + eV_b - E_F)/k_B T}} \right] dE \\ &= k_B T \int_0^\infty \left[\frac{1}{1 + y} - \frac{1}{1 + e^{eV_b/k_B T} \cdot y} \right] \frac{dy}{y} \\ &= k_B T (e^{eV_b/k_B T} - 1) \int_0^\infty \frac{dy}{(1 + y)(1 + e^{eV_b/k_B T} \cdot y)} = \\ &= k_B T (e^{eV_b/k_B T} - 1) \frac{eV_b/k_B T}{e^{eV_b/k_B T} - 1} = eV_b \end{aligned}$$

όπου $y = \exp[(E - E_F)/k_B T]$ και $\exp(-E_F/k_B T) \approx 0$ Συνεπώς

$$I \approx \frac{4\pi e^2}{\hbar} \varrho(E_F)^2 \cdot |T(E_F)|^2 V_b = \frac{V_b}{R_{tun}} \quad (2.14)$$

όπου

$$R_{tun} = \left[\frac{4\pi e^2}{\hbar} \varrho(E_F)^2 |T(E_F)|^2 \right]^{-1} \quad (2.15)$$

η αντίσταση του φαινομένου σήραγγος. Παρατηρούμε ότι η χαρακτηριστική I-V είναι γραμμική και ότι η αντίσταση της διάταξης εξαρτάται εκθετικά από την απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων, ενώ είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας ($R_{tun} \propto \exp(\beta L)$ όπου $\beta = 2\kappa$). Για μεγαλύτερες τάσεις όπου τροποποιείται η $|T(E)|^2$, διότι η τάση μειώνει αρκετά το ύψος του φραγμού⁴ βρίσκει κανείς ότι

$$I(V_b) \propto e^{-2\kappa_0 L} \sinh\left(\frac{eV_b}{2\xi}\right)$$

⁴ Αυτό σημαίνει ότι υπολογίζουμε το $|T(E)|^2$ από την Εξίσωση (2.7), όπου το $U(x)$ δίνεται από την (2.2)

όπου $\kappa_0 \equiv (2m\phi)^{1/2}/\hbar$ και $\xi \equiv \phi/\kappa_0 L$.

Τέλος, στην περίπτωση που ανάμεσα στα νανοσωματίδια βρίσκεται κάποιο μόριο, τότε ο ενεργός φραγμός δυναμικού που πρέπει να περάσουν τα φορτία προκύπτει από την ευθυγράμμιση της στάθμης Fermi των μετάλλων με το ψηλότερο κατειλημμένο ή χαμηλότερο ελεύθερο τροχιακό του μορίου (HOMO, LUMO). Αν στην μεταφορά κυριαρχούν ηλεκτρόνια (ή οπές) τότε $\phi_{eff} = E_{LUMO} - E_F$ (ή $E_F - E_{HOMO}$). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το β να είναι μικρότερο⁵ και συνεπώς η αγωγιμότητα μεγαλύτερη.

2.3 Φόρτιση ενός ηλεκτρονίου και φραγμός Coulomb

2.3.1 Προϋποθέσεις εμφάνισης του φαινομένου

Καθ' όλη την ιστορία των SED (Single-Electron Devices), καθοριστικό ρόλο στη μελέτη τους διαδραμάτισε η 'ορθόδοξη θεωρία' (orthodox theory). Αυτή αναπτύχθηκε αρχικά από τους Kulik και Shekhter για μια συγκεκριμένη περίπτωση, την οποία θα αναλύσουμε παρακάτω, και γενικεύθηκε από τους Averin και Likharev. Η θεωρία βασίζεται στις παρακάτω υποθέσεις.

- Εντός της νησίδας, το ενεργειακό φάσμα του ηλεκτρονίου είναι συνεχές. Αυτό ισχύει στην περίπτωση που $E_K \ll E_C$ (E_K : κινητική ενέργεια, E_C : ενέργεια φόρτισης). Η συνθήκη αυτή ισχύει για μεταλλικά νανοσωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη του 1nm.
- Ο χρόνος που χρειάζεται το ηλεκτρόνιο να διασχίσει το φράγμα δυναμικού (τ_i) πρέπει να είναι μικρός σε σχέση με άλλες χρονικές κλίμακες, όπως το χρονικό διάστημα μεταξύ δύο γειτονικών φαινομένων σήραγγας. Αυτό ισχύει για $\tau_i \sim 10^{-15}$ sec.
- Τέλος, κβαντικά φαινόμενα όπως, ταυτόχρονα φαινόμενα σήραγγος ή του cotunneling αμελούνται. Αυτό ισχύει όταν το ηλεκτρόνιο είναι καλά εντοπισμένο εντός της νησίδας, δηλαδή όταν ο χρόνος παραμονής του σε αυτή είναι

$$t \gg \Delta t \geq h/\Delta E$$

Θέτοντας $t = e/I$ και $\Delta E = eV_b$ τότε έχουμε

$$R_{tun} = V_b/I \gg h/e^2 = 25,8k\Omega$$

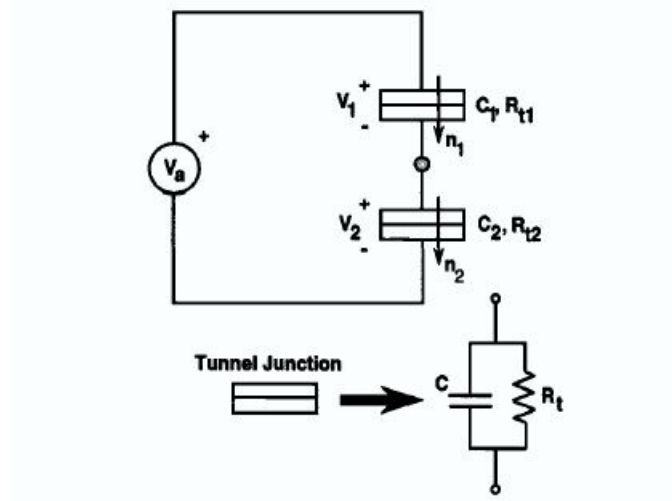
Άρα για $R_{tun} > 26k\Omega$ το ηλεκτρόνιο είναι εντοπισμένο.

2.3.2 Φυσική περιγραφή του φαινομένου

Όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται από την πηγή σε μια κβαντική κηλίδα, δημιουργεί μια ανακατανομή του φορτίου του που δημιουργεί με τη σειρά της μια αλλαγή στο ηλεκτρικό δυναμικό. Σε ένα μεγάλο σύστημα μια τέτοια αλλαγή είναι ανεπαίσθητη και σχετίζεται με το θόρυβο (shot noise) της διάταξης. Αντίθετα σε ένα μικρό σύστημα, η αλλαγή στο δυναμικό, λόγω μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου, μπορεί να είναι μεγαλύτερη από τη θερμική ενέργεια και να δημιουργήσει κενά στο ενεργειακό φάσμα της νησίδας, οδηγώντας στο φαινόμενο του φραγμού Coulomb (Coulomb blockade), κατά το οποίο εμποδίζεται η περαιτέρω διέλευση ηλεκτρονίων, μέχρι η ενέργεια που δίνεται από την εξωτερική πηγή να υπερβεί την ενέργεια φόρτισης.

⁵Χαρακτηριστικά αναφέρονται τιμές στην όπου $\beta \approx 0,4 - 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ [5]

Για να κατανοήσουμε καλύτερα το φαινόμενο ας μελετήσουμε το ηλεκτρικό ανάλογο μιας μεταλλικής νησίδας ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια που έχουν μια διαφορά δυναμικού όπως στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.2: Ισοδύναμο κύκλωμα μιας μεταλλικής νησίδας. Με n_1, n_2 συμβολίζονται τα ηλεκτρόνια που εισέρχονται και εξέρχονται από αυτήν, από τις επαφές 1 και 2 αντίστοιχα

Υποθέτουμε ότι οι ζεύξεις συμπεριφέρονται σαν τέλειοι πυκνωτές από τους οποίους το φορτίο διαφεύγει αργά. Για το κύκλωμα στο σχήμα έχουμε

$$Q_1 = C_1 V_1 \quad (2.16)$$

$$Q_2 = C_2 V_2 \quad (2.17)$$

Το φορτίο Q στην νησίδα είναι η διαφορά των δύο αυτών φορτίων. Όταν δεν υπάρχει επιπλέον φορτίο $Q = 0$ και η νησίδα είναι ουδέτερη. Ένας ακέραιος αριθμός εξωτερικών ηλεκτρονίων μπορεί να παραμείνει στην νησίδα ώστε

$$Q = Q_1 = Q_2 = -ne$$

όπου $n = n_1 - n_2$ είναι ο ολικός αριθμός ηλεκτρονίων στη νησίδα. Η σύμβαση είναι τέτοια ώστε αύξηση του n_1 ή του n_2 να ισοδυναμεί με αύξηση των Q_1 ή Q_2 αντίστοιχα.

Η πτώση τάσης τώρα σε κάθε ζεύξη είναι

$$V_1 = \frac{1}{C_{tot}} (C_2 V_a + ne) \quad (2.18)$$

$$V_2 = \frac{1}{C_{tot}} (C_1 V_a - ne) \quad (2.19)$$

όπου $C_{tot} = C_1 + C_2$ είναι η χωρητικότητα της νησίδας.

Η ηλεκτροστατική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη στις χωρητικότητες είναι

$$E_c^{tot} = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2} = \frac{1}{2C_{tot}} (C_1 C_2 V_a^2 + Q^2) \quad (2.20)$$

Επιπλέον πρέπει να λάβουμε υπόψιν το έργο της πηγής κατά τη μεταφορά φορτίου στην κηλίδα.

$$W = \int V_a I(t) dt = V_a \Delta Q \quad (2.21)$$

όπου ΔQ είναι το ολικό φορτίο που μεταφέρεται από την πηγή, συμπεριλαμβανομένων του ακέραιου αριθμού ηλεκτρονίων που εγκαθίσταται στην νησίδα αλλά και της συνεχούς κατανομής φορτίου λόγω της πόλωσης που οφείλεται στις αλλαγές του ηλεκτροστατικού δυναμικού της κηλίδας. Αν γίνει μια αλλαγή στην 2^η επαφή, δηλαδή $n'_2 = n_2 + 1$ θα αλλάξει το φορτίο στην νησίδα σε $Q' = Q + e$ και $n' = n - 1$. Η πτώση τάσης στην 1^η επαφή θα είναι $V'_1 = V_1 - e/C_{tot}$. Έτσι προσφέρεται από την πηγή φορτίο (λόγω πόλωσης) $\Delta Q = -eC_1/C_{tot}$ για να το ισοσταθμίσει. Το έργο που έγινε λοιπόν είναι

$$W(n_2) = -n_2 e V_a \frac{C_1}{C_{tot}} \quad (2.22)$$

Αντίστοιχα για μια αλλαγή στην 1^η επαφή θα έχουμε

$$W(n_1) = -n_1 e V_a \frac{C_2}{C_{tot}} \quad (2.23)$$

Έτσι έχουμε για την ολική ενέργεια του κυκλώματος συμπεριλαμβανόντας και την πηγή

$$E_{tot}(n_1, n_2) = E_C^{tot} + W = \frac{1}{2C_{tot}} (C_1 C_2 V_a^2 + Q^2) - \frac{eV_a}{C_{tot}} (n_2 C_1 + n_1 C_2) \quad (2.24)$$

Μπορούμε να βρούμε τη συνθήκη για τον φραγμό Coulomb βασιζόμενοι στην αλλαγή της ηλεκτροστατικής ενέργειας. Η μεταβολή της ενέργειας κατά την διέλευση ενός ηλεκτρονίου από τις συνδέσεις είναι

$$\Delta E_1^\pm = E(n_1, n_2) - E(n_1 \pm 1, n_2) = \frac{e}{C_{tot}} \left[-\frac{e}{2} \mp (en - V_a C_2) \right] \quad (2.25)$$

$$\Delta E_2^\pm = E(n_1, n_2) - E(n_1, n_2 \pm 1) = \frac{e}{C_{tot}} \left[-\frac{e}{2} \pm (en + V_a C_1) \right] \quad (2.26)$$

Είναι προφανές ότι οι μόνες μεταβάσεις που είναι επιτρεπτές είναι αυτές με $\Delta E_i^\pm > 0$. Αν υποθέσουμε ότι η μεταλλική νησίδα είναι αρχικά ουδέτερη, δηλαδή $n = 0$, τότε θα έχουμε

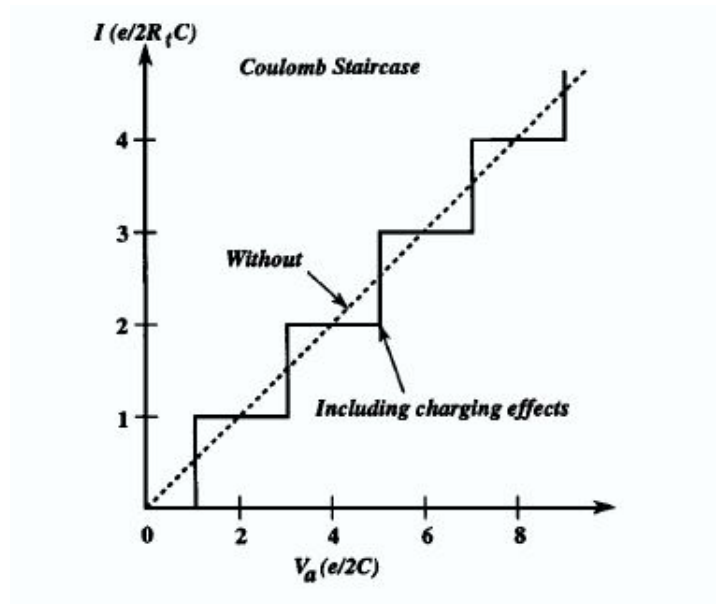
$$\Delta E_i^\pm = -\frac{e^2}{2C_{tot}} \pm \frac{eV_a C_2}{C_{tot}} > 0 \quad (2.27)$$

Από την Εξίσωση (2.27) προκύπτει ότι ο πρώτος όρος που συνδέεται με την ενέργεια Coulomb οδηγεί σε $\Delta E < 0$ μέχρις ότου η V_a υπερβεί ένα όριο που εξαρτάται από την μικρότερη χωρητικότητα. Αν για απλοποίηση (που είναι και η συνήθης περίπτωση στην πράξη) θεωρήσουμε $C_1 = C_2 = C$ τότε η συνθήκη γίνεται

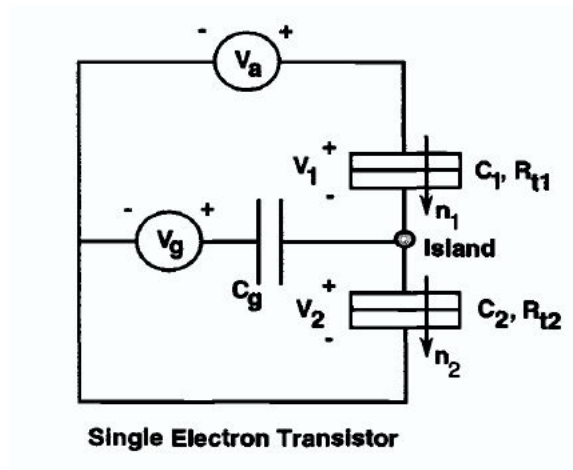
$$|V_a| > e/2C \quad (2.28)$$

Βλέπουμε ότι ο φραγμός Coulomb είναι αποτέλεσμα της ηλεκτροστατικής ενέργειας Coulomb που πρέπει να υπερβεί το ηλεκτρόνιο ώστε να εισέλθει ή να διαφύγει από την κηλίδα. Το αποτέλεσμα στην χαρακτηριστική I-V φαίνεται στο Σχήμα 2.3.

Στις διάφορες εφαρμογές, συνήθως οι κατανομές νανοσωματιδίων εναποτίθενται πάνω σε κάποιο πολυμερές οπότε εμφανίζεται μια επιπλέον χωρητικότητα όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4. Η επιπλέον



Σχήμα 2.3: Ιδανική χαρακτηριστική I-V για ασύμμετρες επαφές ($C_1 = C_2 = C$ και $R_{t1} = R_t \geq R_{t2}$) με και χωρίς τον φραγμό Coulomb



Σχήμα 2.4: Ισοδύναμο κύκλωμα ενός SED

χωρητικότητα οδηγεί σε ένα ακόμα φορτίο πόλωσης

$$Q_g = C_g (V_g - V_2)$$

Έτσι το φορτίο της νησίδας γίνεται

$$Q = Q_2 - Q_1 - Q_g = -ne + Q_p$$

όπου το Q_p αντιπροσωπεύει τα φορτία που δημιουργούνται κατά την κατασκευή της διάταξης λόγω ατελειών (φορτία που παγιδεύονται στο υπόστρωμα κ.α.)

Η τάση τώρα σε κάθε επαφή είναι

$$V_1 = \frac{1}{C_{tot}} [(C_g + C_2)V_a - C_g V_g + ne - Q_p] \quad (2.29)$$

$$V_2 = \frac{1}{C_{tot}} [C_1 V_a + C_g V_g - ne + Q_p] \quad (2.30)$$

όπου $C_{tot} = C_1 + C_2 + C_g$. Η ηλεκτροστατική ενέργεια λόγω χωρητικότητας είναι

$$E_C^{tot} = \frac{1}{2C_{tot}} [C_g C_2 (V_a - V_g)^2 + C_1 C_2 V_a^2 + C_g V_2 V_g^2 + Q^2] \quad (2.31)$$

ενώ το έργο της πηγής για να διέλθει κάποιο ηλεκτρόνιο από τις επαφές είναι

$$W(n_1) = -n_1 \left[\frac{C_2}{C_{tot}} eV_a + \frac{C_g}{C_{tot}} e(V_a - V_g) \right] \quad (2.32)$$

$$W(n_2) = -n_2 \left[\frac{C_1}{C_{tot}} eV_a + \frac{C_g}{C_{tot}} eV_g \right] \quad (2.33)$$

Καταλήγουμε λοιπόν στις παρακάτω εξισώσεις για τις μεταβολές της ενέργειας

$$\begin{aligned} \Delta E_1^\pm &= \frac{Q^2}{2C_{tot}} - \frac{(Q \mp e)^2}{2C_{tot}} \pm \frac{e}{C_{tot}} [(C_g + C_2)V_a - C_g V_g] \\ &= \frac{e}{C_{tot}} \left(-\frac{e}{2} \mp [en - Q_p - (C_2 + C_g)V_a + C_g V_g] \right) \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_2^\pm &= \frac{Q^2}{2C_{tot}} - \frac{(Q \pm e)^2}{2C_{tot}} \pm \frac{e}{C_{tot}} [C_1 V_a + C_g V_g] \\ &= \frac{e}{C_{tot}} \left(-\frac{e}{2} \pm [en - Q_p + C_1 V_a + C_g V_g] \right) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις δείχνουν ότι η τάση V_g ελέγχει την περιοχή που εμφανίζεται ο φραγμός Coulomb αλλάζοντας το φορτίο της νησίδας. Όπως και προηγουμένως για να επιτρέπεται το φαινόμενο σήραγγος θα πρέπει $\Delta E_i^\pm > 0$. Τέλος να αναφέρουμε ότι δίνεται μεγάλη έμφαση στην μελέτη των παραπάνω διατάξεων διότι μπορούν να λειτουργήσουν ως transistors, ενώ οι παραπάνω τύποι γενικεύονται για μια οποιαδήποτε διάταξη N νανοσωματιδίων όπως θα δούμε και παρακάτω κάτι που βοηθάει ιδιαίτερα σε μια υπολογιστική μοντελοποίηση[8].

Τώρα, λαμβάνοντας κανείς υπόψιν την αντίσταση που προκύπτει από το φαινόμενο σήραγγος καθώς και τις μεταβολές της ενέργειας που υπολογίσαμε πιο πάνω, μπορεί να υπολογιστεί εκ νέου ο ρυθμός tunneling από τον τύπο

$$\Gamma_j^\pm = \frac{1}{e^2 R_j} \int_0^{+\infty} f(E) [1 - f(E + \Delta E_j^\pm)] dE \quad (2.36)$$

όπου ΔE_j^\pm η μεταβολή της ενέργειας (το \pm αναφέρεται σε tunneling προς/από το νανοσωματίδιο). Έτσι έχουμε

$$\begin{aligned} \Gamma_j^\pm &= \frac{1}{e^2 R_j} \int_0^{+\infty} \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/k_B T}} \left[1 - \frac{1}{1 + \exp[(E + \Delta E_j^\pm - E_F)/k_B T]} \right] dE \\ &\approx \frac{k_B T}{e^2 R_j} \int_0^{+\infty} \frac{1}{1 + y} \left[1 - \frac{1}{1 + y \exp(\Delta E_j^\pm / k_B T)} \right] \frac{dy}{y} \\ &= \frac{k_B T e^{\Delta E_j^\pm / k_B T}}{e^2 R_j} \int_0^{+\infty} \frac{dy}{(1 + y) [1 + y \exp(\Delta E_j^\pm / k_B T)]} \\ &= \frac{k_B T e^{\Delta E_j^\pm / k_B T}}{e^2 R_j} \frac{\Delta E_j^\pm / k_B T}{\exp(\Delta E_j^\pm / k_B T) - 1} \\ &= \frac{1}{e^2 R_j} \frac{\Delta E_j^\pm}{1 - \exp(-\Delta E_j^\pm / k_B T)} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Για $T \rightarrow 0 \text{ } ^\circ K$ παίρνει την απλή μορφή

$$\Gamma_j^\pm(0 \text{ } ^\circ K) = \begin{cases} \frac{\Delta E_j^\pm}{e^2 R_j}, & \Delta E_j^\pm > 0 \\ 0, & \Delta E_j^\pm \leq 0 \end{cases} \quad (2.38)$$

Για υψηλότερες θερμοκρασίες (αλλά για $k_B T \ll E_F$, το οποίο ισχύει και για θερμοκρασίες δωματίου) η Εξίσωση (2.37) δίνει για $V_b = 0 V$

$$\Gamma_j^\pm = \frac{E_C}{e^2 R_j} \exp(-E_C / k_B T) \quad (2.39)$$

Ο όρος $\exp(-E_C / k_B T)$ προκύπτει από τον αριθμό ηλεκτρονίων που έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από $E_F + E_C$. Έτσι θα έχουμε για την αγωγιμότητα την γενική σχέση

$$g \propto e^{-\beta L} e^{-E_C / k_B T} \quad (2.40)$$

Ο τύπος (2.40)⁶ μας δίνει το μοντέλο του θερμικά ενεργοποιημένου φαινομένου σήραγγος το οποίο έχει εξάρτηση από τη θερμοκρασία τύπου Arrhenius με ενέργεια ενεργοποίησης $E_C = e^2 / C_{tot}$

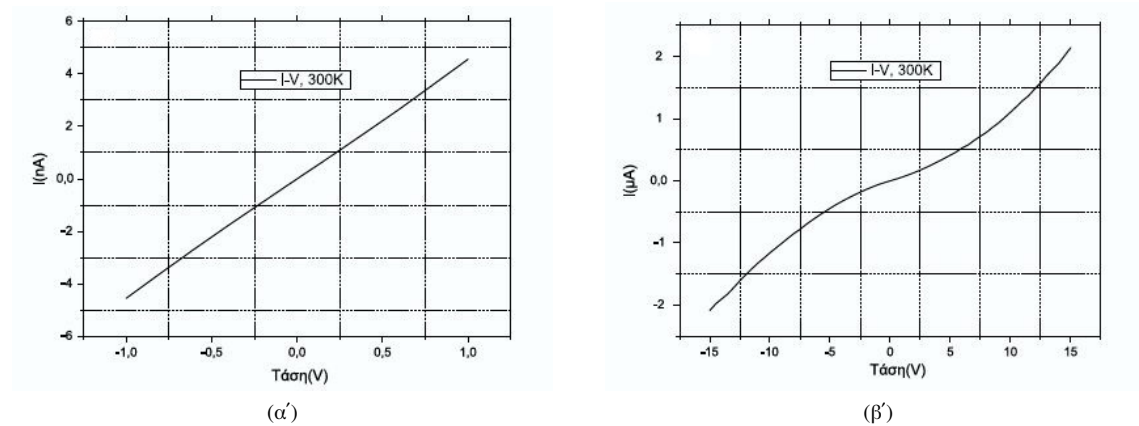
⁶Μια πιο προσεκτική προσέγγιση στο θέμα δίνει ότι

$$I = \frac{4\pi e}{h} |T(E_F)|^2 \varrho^2(E_F) \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ f(E - eV_b) [1 - f(E - E_C)] - f(E) [1 - f(E - eV_b - E_C)] \right\} dE$$

Όπως μπορεί να διαπιστώσει κανείς σε μια διάταξη τυχαία κατανεμημένων φορτίων, η τοπική αγωγιμότητα διαφέρει λόγω διαφορετικών αποστάσεων L μεταξύ των νανοσωματιδίων και διαφορετικών E_C . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η χαρακτηριστική I-V να έχει τη μορφή

$$I \propto (V - V_T)^\zeta$$

όπου V_T είναι η τάση κατωφλίου που σχετίζεται με τον φραγμό Coulomb και κάτω από την οποία το ρεύμα είναι 0 και ζ ένας εκθέτης κλίμακας που σχετίζεται με τη διάσταση των διατάξεων. Από τη θεωρία προβλέπεται ότι $\zeta = 1$ και $\zeta = 5/3$ για άπειρες μονοδιάστατες και διδιάστατες διατάξεις νανοσωματιδίων, ενώ υπολογιστικές μελέτες δείχνουν ότι $\zeta \simeq 2$ για πεπερασμένες διδιάστατες διατάξεις.



Σχήμα 2.5: Γραφικές παραστάσεις I-V πειραματικών δεδομένων (α') σε χαμηλές και (β') υψηλές τάσεις με $\zeta = 1,98$ και $V_T = 0,63$ V [3]

2.3.3 Ηλεκτροστατική ενέργεια συστήματος νανοσωματιδίων

Θα περιγράψουμε τώρα την γενίκευση των παραπάνω για την περίπτωση μιας τυχαίας διάταξης N νανοσωματιδίων. Με βάση όσα έχουμε αναφέρει μέχρι τώρα το φορτίο που βρίσκεται στο i -οστό νανοσωματίδιο είναι [9]

$$Q_i = \sum_j C_{ij}(V_i - V_j) + \sum_\mu C_{i,\mu}(V_i - V_\mu), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.41)$$

όπου V_i , η τάση του i -οστού νανοσωματιδίου, C_{ij} η χωρητικότητα μεταξύ δύο νανοσωματιδίων i και j , $C_{i,\mu}$ η χωρητικότητα μεταξύ του i -οστού νανοσωματιδίου και του ηλεκτροδίου μ και V_μ η τάση αυτού,

όπου οδηγεί σε

$$R \propto e^{\beta L} \frac{(1 - e^{E_C/k_B T})^2}{1 - \left(1 - \frac{E_C}{k_B T}\right) e^{E_C/k_B T}}$$

για $k_B T \ll E_F$ και $eV_b \ll E_C$

όπου το μ μπορεί να είναι το θετικό, το αρνητικό ή το ηλεκτρόδιο της πύλης (gate). Η εξίσωση μπορεί να γραφτεί με τη μορφή πινάκων και να λυθεί ως προς το διάνυσμα των τάσεων \mathbf{V}

$$\mathbf{Q} = \mathbf{M}\mathbf{V} - C_\mu V^\mu \Rightarrow \mathbf{V} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{Q} + \mathbf{M}^{-1}C_\mu V^\mu \quad (2.42)$$

όπου \mathbf{M} ο πίνακας χωρητικοτήτων που ορίζεται ως

$$M_{ij} = \delta_{ij} \left(\sum_n C_{in} + \sum_\mu C_{i,\mu} \right) - C_{i,j} \quad (2.43)$$

Η ηλεκτροστατική ενέργεια του συστήματος είναι τώρα η

$$E = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{M}^{-1} \mathbf{Q} + \mathbf{Q} \mathbf{V}^{ext} + Q_\mu V^\mu \quad (2.44)$$

όπου το δυναμικό κάθε νανοσωματιδίου είναι

$$\mathbf{V}^{ext} = \mathbf{M}^{-1} C_\mu V^\mu \quad (2.45)$$

και Q_μ το φορτίο του μ ηλεκτροδίου⁷

Μπορούμε τώρα να περιγράψουμε την μεταβολή της ενέργειας ενός συστήματος όπου ο αριθμός ηλεκτρονίων σε κάθε νανοσωματίδιο είναι $\{n\} \equiv \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ ως

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = E \{n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_j + 1, \dots, n_N\} - E \{n_1, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots, n_N\} \quad (2.46)$$

Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις, αυτήν για το tunneling μεταξύ δύο νανοσωματιδίων a, b και μεταξύ νανοσωματιδίων και ηλεκτροδίου. Για την πρώτη περίπτωση έχουμε

$$\begin{aligned} \Delta E(a \rightarrow b) &= \frac{1}{2} \sum_{ij} Q_i M_{ij}^{-1} Q_j + \sum_i Q_i V_i^{ext} - \frac{1}{2} \sum_{ij} (Q_i + \delta_{bi} - \delta_{ai}) M_{ij}^{-1} (Q_j + \delta_{bj} - \delta_{aj}) - \\ &\quad - \sum_i (Q_i + \delta_{bi} - \delta_{ai}) V_i^{ext} = \\ &= \sum_i Q_i (M_{ia}^{-1} - M_{ib}^{-1}) - \frac{1}{2} (M_{aa}^{-1} + M_{bb}^{-1} - 2M_{ab}^{-1}) + V_a^{ext} - V_b^{ext} \end{aligned} \quad (2.47)$$

όπου χρησιμοποιήσαμε την ιδιότητα $M_{ij}^{-1} = M_{ji}^{-1}$ και δ_{ij} το δέλτα του Kronecker το οποίο υποδηλώνει την αύξηση ή μείωση του φορτίου ενός νανοσωματιδίου κατά μια μονάδα ηλεκτρικού φορτίου⁸. Για την δεύτερη θα είναι

$$\begin{aligned} \Delta E(a \rightarrow \pm) &= \frac{1}{2} \sum_{ij} Q_i M_{ij}^{-1} Q_j + \sum_i Q_i V_i^{ext} + Q_\mu V^\mu - \frac{1}{2} \sum_{ij} (Q_i - \delta_{ai}) M_{ij}^{-1} (Q_j - \delta_{aj}) - \\ &\quad - \sum_i (Q_i - \delta_{ai}) V_i^{ext} - (Q_\mu + \delta_{a\mu}) V^\mu = \\ &= \sum_i Q_i M_{ia}^{-1} - \frac{1}{2} M_{aa}^{-1} + V_a^{ext} - V^\pm \end{aligned} \quad (2.48)$$

⁷Οι δύο τελευταίοι όροι της Εξίσωσης (2.44) οφείλονται στο έργο της πηγής, ενώ ο τελευταίος όρος υπολογίζεται μόνο για tunneling μεταξύ νανοσωματιδίων και ηλεκτροδίου

⁸Έχουμε υποθέσει δηλαδή ότι $q_e = 1$

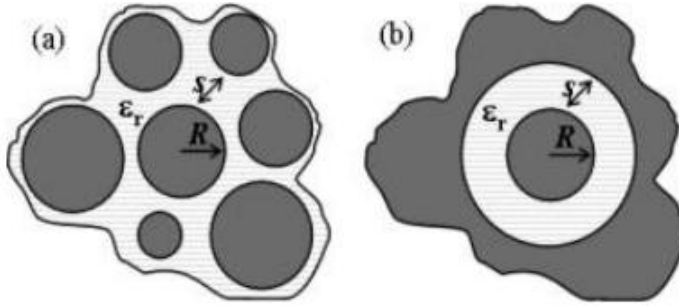
και

$$\begin{aligned}\Delta E(\pm \rightarrow a) &= \frac{1}{2} \sum_{ij} Q_i M_{ij}^{-1} Q_j + \sum_i Q_i V_i^{ext} + Q_\mu V^\mu - \frac{1}{2} \sum_{ij} (Q_i + \delta_{ai}) M_{ij}^{-1} (Q_j + \delta_{aj}) - \\ &\quad - \sum_i (Q_i + \delta_{ai}) V_i^{ext} - (Q_\mu - \delta_{a\mu}) V^\mu = \\ &= - \sum_i Q_i M_{ia}^{-1} - \frac{1}{2} M_{aa}^{-1} - V_a^{ext} + V^\pm\end{aligned}\quad (2.49)$$

2.3.4 Υπολογισμός χωρητικότητας

Όπως έγινε σαφές στην προηγούμενη ενότητα η χωρητικότητα που αναπτύσσει ένα νανοσωματίδιο με τα γειτονικά του παίζει καθοριστικό ρόλο στην αγωγιμότητα μιας κατανομής, καθώς επηρεάζει τόσο την ενέργεια φόρτισης και την τάση κατωφλίου, όσο και τον ρυθμό του tunneling. Ωστόσο ο ακριβής υπολογισμός της συνολικής χωρητικότητας μιας διάταξης είναι ένα πολύπλοκο πρόβλημα που απαιτεί αριθμητικούς υπολογισμούς και δεν είναι κατ' ανάγκη σε αναλυτική μορφή και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται πιο απλοϊκές προσεγγίσεις.

Η πιο συνηθισμένη είναι να θεωρούνται τα γειτονικά νανοσωματίδια ως ένα συνεχές αγωγίμο περιβάλλον το οποίο διαχωρίζεται από το νανοσωματίδιο με κάποιο μονωτή όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6. Σε αυτήν, η χωρητικότητα του νανοσωματιδίου δίνεται από τη σχέση⁹



Σχήμα 2.6: (α) Νανοσωματίδιο ακτίνας R που περιβάλλεται από άλλα σε μέση απόσταση s εντός διηλεκτρικού με σχετική διηλεκτρική σταθερά ϵ_r . (β) Σφαιρικό νανοσωματίδιο που περιβάλλεται από αγωγίμο κέλυφος σε απόσταση s.

$$C = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R+s} \right)^{-1}\quad (2.50)$$

⁹Η Εξίσωση (2.50) προκύπτει θεωρώντας ότι η αυτοχωρητικότητα σφαίρας είναι

$$C_R = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r R$$

οπότε η ολική χωρητικότητα είναι

$$C = \frac{1}{\frac{1}{C_R} - \frac{1}{C_{R+s}}}$$

και η ενέργεια φόρτισης είναι

$$E_C = \frac{e^2}{2C} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R+s} \right) \quad (2.51)$$

Μια άλλη προσέγγιση, η οποία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε υπολογιστικές εφαρμογές είναι να βρει κανείς, μέσω της μεθόδου των ειδώλων, την χωρητικότητα μεταξύ δύο σφαιρών και μεταξύ σφαίρας και επιπέδου. Έτσι έχουμε ότι

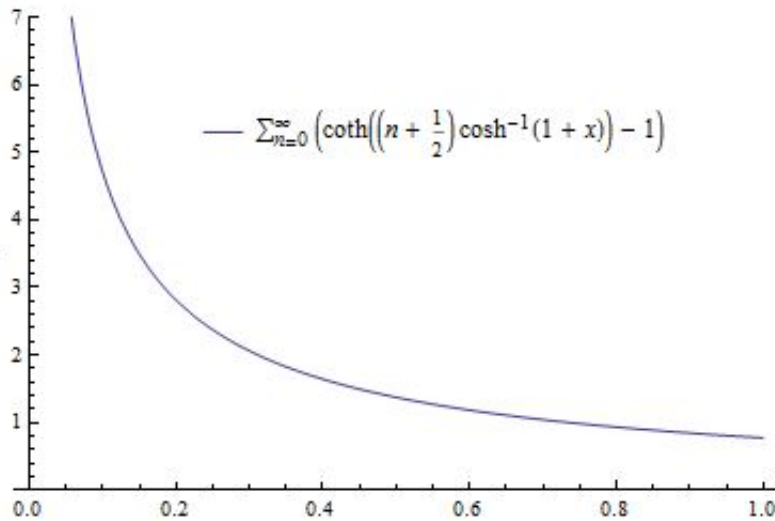
$$C_{sp-sp} = \pi\epsilon_0\epsilon_r \sqrt{(2R+d)^2 - (2R)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\coth \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \operatorname{arccosh} \left(1 + \frac{d}{2R} \right) \right] - 1 \right) \quad (2.52)$$

$$C_{sp-pl} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r \sqrt{(2R+d)^2 - (2R)^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\coth \left[\left(n + \frac{1}{2} \right) \operatorname{arccosh} \left(1 + \frac{d}{2R} \right) \right] - 1 \right) \quad (2.53)$$

όπου R η ακτίνα της σφαίρας και d η απόσταση μεταξύ των σφαιρών ή σφαίρας και επιπέδου αντίστοιχα.

Πίνακας 2.1: Πίνακας με κάποιες από τις τιμές της σειράς

$d/2R$	Sum	$d/2R$	Sum
0.10	4.703	0.22	2.615
0.13	3.881	0.25	2.371
0.14	3.674	0.26	2.301
0.15	3.490	0.28	2.172
0.18	3.045	0.35	1.825



Σχήμα 2.7: Γραφική παράσταση της σειράς

Τέλος πρέπει να τονισθεί ότι η Εξίσωση (2.50) δίνει τη συνολική χωρητικότητα του ναοσωματιδίου με τον περιβάλλοντα χώρο, ενώ η (2.52) με κάθε ναοσωματίδιο ξεχωριστά.

2.4 Απόκλιση από την συμπεριφορά Arrhenius

Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 2.3.2 η αγωγιμότητα μιας διάταξης ναοσωματιδίων εμφανίζει εξάρτηση από την θερμοκρασία τύπου Arrhenius. Ωστόσο, υπάρχουν φαινόμενα που σχετίζονται με άλματα ηλεκτρονίων μεταξύ ναοσωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις που οδηγούν σε απόκλιση από αυτή τη συμπεριφορά με αποτέλεσμα να εμφανίζεται στις διατάξεις αυτές μια σχέση της μορφής

$$g \approx \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\nu \right]$$

όπου T_0 μια σταθερά και το $\nu \approx 1/2, 1/4$. Παρακάτω αναλύονται κάποιοι μηχανισμοί που οδηγούν σε τέτοια συμπεριφορά ως προς τη θερμοκρασία.

2.4.1 Δίκτυα τυχαίων αντιστάσεων

Ένα φιλμ ναοσωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα δίκτυο τυχαίων αντιστάσεων, όπου κάθε ζεύγος ναοσωματιδίων (i, j) ισοδυναμεί με μια αντίσταση

$$R_{ij} = R_0 e^{2\kappa d_{ij}} e^{E_{ij}/k_B T}$$

όπου d_{ij} οι αποστάσεις μεταξύ των ναοσωματιδίων και E_{ij} η ενέργεια ενεργοποίησης. Διακυμάνσεις των d_{ij} και E_{ij} μπορεί να οδηγήσουν σε μεγάλες μεταβολές της αντίστασης R_{ij}

Η αντίσταση του δικτύου μπορεί να εκτιμηθεί βρίσκοντας μια διαδρομή ελάχιστης αντίστασης, η οποία βρίσκεται ως εξής. Πρώτα επιλέγουμε μια τιμή R για την αντίσταση και θεωρούμε ότι 2 νανοσωματίδια συνδέονται αν $R_{ij} \leq R$. Το ποσοστό των συνδεδεμένων νανοσωματιδίων συμβολίζεται με p . Είναι εμφανές ότι καθώς $R \rightarrow 0$ τότε $p \rightarrow 0$, ενώ για $R \rightarrow \infty$ $p \rightarrow 1$. Υπάρχει μια κρίσιμη αντίσταση R_c για την οποία τα νανοσωματίδια σχηματίζουν μια διαδρομή καθ' όλο το μήκος της διάταξης και μια αντίστοιχη τιμή p_c (percolation threshold) που είναι χαρακτηριστική της διάταξης και εξαρτάται από τη γεωμετρία και υπολογίζεται από την εξίσωση

$$\int_0^{R_c} f(R_{ij}) dR_{ij} = p_c,$$

όπου $f(R_{ij})$ η κατανομή της R_{ij} . Η τελευταία υπολογίζεται από τον τύπο

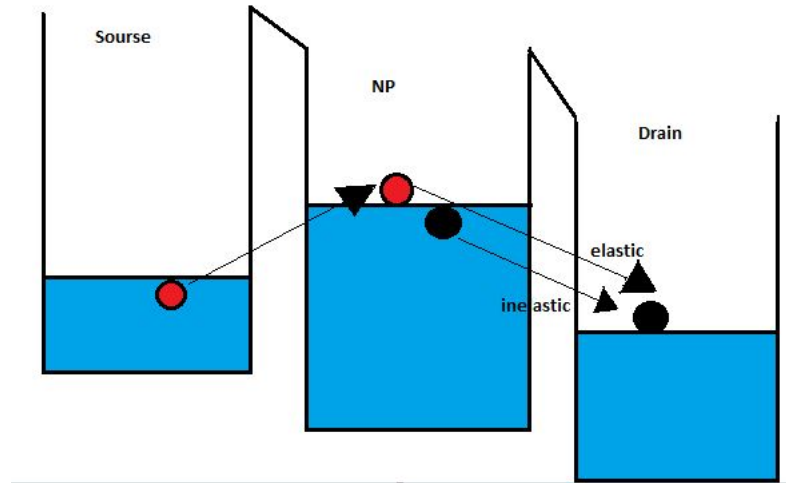
$$f(R_{ij}) = (1 - p_v) \int_0^\infty \int_0^\infty f(\lambda_{ij}) f(\epsilon_{ij}) \delta \left(\lambda_{ij} + \epsilon_{ij} - \ln \left(\frac{R_{ij}}{R_0} \right) \right) d\lambda_{ij} d\epsilon_{ij},$$

όπου $\lambda_{ij} = 2\kappa d_{ij}$, $\epsilon_{ij} = \frac{E_{ij}}{k_B T}$ και $f(\lambda_{ij})$, $f(\epsilon_{ij})$ οι αντίστοιχες κατανομές. Για ευρείς ομοιόμορφες κατανομές $R \sim \exp(T^{-1/2})$, ενώ για στενές έχει συμπεριφορά Arrhenius

2.4.2 Cotunneling

Το cotunneling είναι μια διεργασία 2^{ης} τάξης η οποία παίζει σημαντικό ρόλο όταν ο ρυθμός του απλού tunneling είναι πολύ μικρός (σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες) οπότε τα φαινόμενα μεγαλύτερης τάξης πρέπει να ληφθούν υπόψη και αποτελεί σημαντική πηγή σφαλμάτων για διατάξεις SETs (Single Electron Transistors).

Υπάρχουν δύο είδη cotunneling το ανελαστικό, όπου οι ενέργειες του εισερχόμενου και του διερχόμενου ηλεκτρονίου είναι διαφορετικές και το ελαστικό, όπου οι ενέργειες είναι ίδιες. Στην πρώτη



Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση ενός cotunneling.

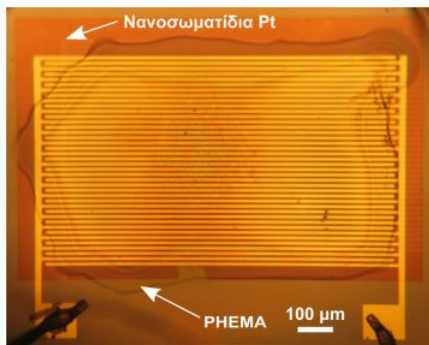
περίπτωση ένα ηλεκτρόνιο από την πηγή (source) ξεπερνά τον φραγμό δυναμικού και εισέρχεται στο νανοσωματίδιο, παραβιάζοντας την διατήρηση ενέργειας για ένα μικρό χρονικό διάστημα σύμφωνα με την αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg. Αν κατά το ίδιο χρονικό διάστημα ένα άλλο ηλεκτρόνιο περάσει από στον απαγωγό (drain), τότε συνολικά πέρασε ένα ηλεκτρόνιο από τις δύο επαφές δημιουργώντας στην πορεία ένα ζεύγος οπής-ηλεκτρονίου στο νανοσωματίδιο. Στην δεύτερη είναι το ίδιο ηλεκτρόνιο που μπαίνει και βγαίνει από το νανοσωματίδιο μέσω μιας ενδιάμεσης κατάστασης. Τέλος να αναφερθεί ότι το ανελαστικό cotunneling κυριαρχεί του ελαστικού, ενώ η παραπάνω διαδικασία γενικεύεται για N επαφές όπου συμβαίνουν N ταυτόχρονα άλματα.

Κεφάλαιο 3

Υπολογιστικές προσομοιώσεις διατάξεων νανοσωματιδίων

3.1 Εισαγωγή

Στα προηγούμενα κεφάλαια αναφέρθηκαν κάποια στοιχεία για τις διατάξεις νανοσωματιδίων καθώς και οι πιο χαρακτηριστικοί μηχανισμοί αγωγιμότητας που τους διέπουν. Βασισμένοι στα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την αντίσταση και την χωρητικότητά τους (μεταξύ τους αποστάσεις, θερμοκρασία κλπ.) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες παραμόρφωσης ή χημικοί/βιολογικοί όπου το μετρούμενο σήμα είναι η αντίσταση ή η χωρητικότητα της διάταξης. Οι βασικές τεχνικές κατασκευής τέτοιων αισθητήρων είναι μέσω εκτύπωσης σταγόνων, κολλοειδών διαλυμάτων που περιέχουν νανοσωματίδια, είτε με εναπόθεση νανοσωματιδίων -παραγόμενων με ιοντοβολή- και μετέπειτα εναπόθεση πολυμερούς μέσω του ink-jet τις οποίες θα περιγράψουμε παρακάτω.



(α')

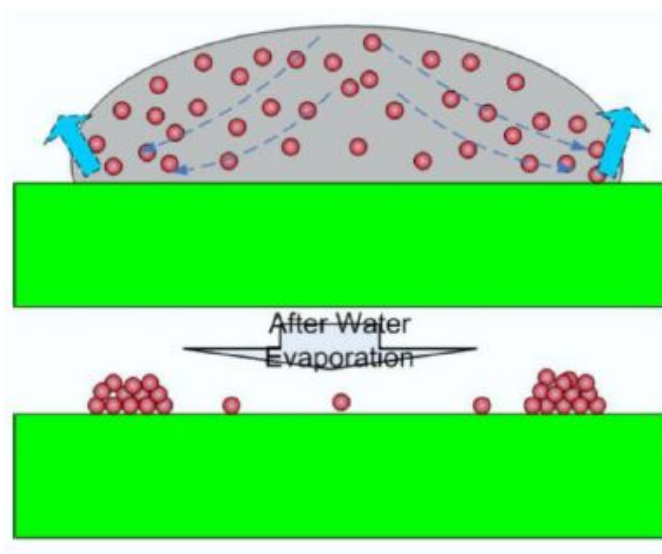


(β')

Σχήμα 3.1: Κάτοψη (α') και τομή (β') χημικού αισθητήρα

3.1.1 Εναπόθεση νανοσωματιδίων μέσω της εκτύπωσής τους από εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης (ink-jet)

Η εκτύπωση σταγόνας μέσω ψεκασμού είναι μια απλή οικονομική μέθοδος, με καλή επαναληψιμότητα και δυνατότητα ψεκασμού ενός μεγάλου φάσματος υγρών με ιξώδες που κυμαίνεται από 0.5 έως 10.000 mPas. Η παραγόμενη σταγόνα έχει όγκο μεταξύ 30 και 500 plit, ενώ η διάμετρος της σταγόνας εξαρτάται από τη διάμετρο του ακροφυσίου και μπορεί να είναι από 30 έως 100 μm . Το μέγεθος των νανοσωματιδίων ποικίλει και υπάρχουν διάφορα διαλύματα στο εμπόριο (διάμετρος από 5 έως 100 nm) στα οποία συνήθως τα νανοσωματίδια έχουν τροποποιημένες επιφάνειες (με τοποθέτηση κάποιου μορίου) ώστε να μην δημιουργούνται συσσωματώματα εντός του διαλύματος. Κατά τη διάρκεια της εξάτμισης του διαλύτη εμφανίζεται μια τοπολογία νανοσωματιδίων όπου η επιφανειακή πυκνότητά τους είναι μικρή στο μέσο της διάταξης και μεγαλύτερη στην περιφέρεια (coffee-ring effect). Τέλος ο



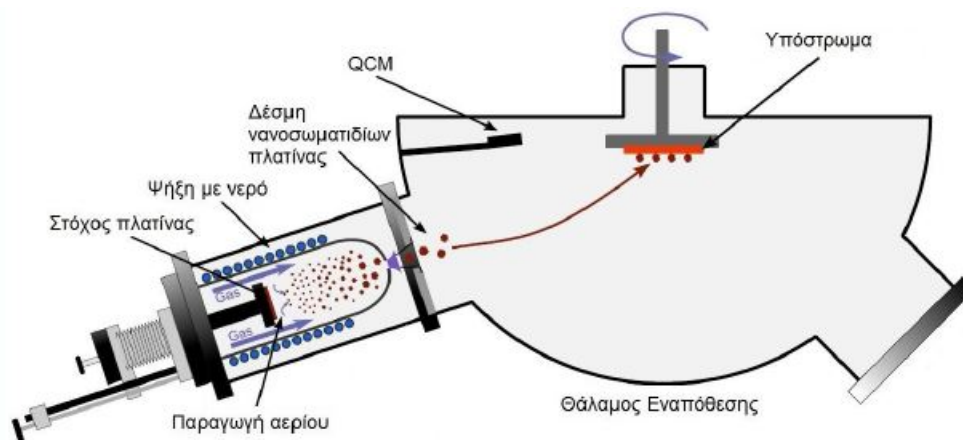
Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση του coffee-ring effect

συνολικός αριθμός των νανοσωματιδίων άρα και η επιφανειακή πυκνότητά τους εξαρτάται από τον συνολικό αριθμό των εκτυπωμένων σταγόνων με αποτέλεσμα να υπάρχουν διαφορές στην αντίσταση της διάταξης ανάλογα με τον αριθμό των σταγόνων.

3.1.2 Εναπόθεση λεπτού φιλμ νανοσωματιδίων με ιοντοβολή

Η δεύτερη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ομοιόμορφη εναπόθεση νανοσωματιδίων είναι μια τροποποιημένη μέθοδος μαγνητικής ιοντοβολής. Η μαγνητική ιοντοβολή ανήκει στην γενικότερη κατηγορία της εναπόθεσης με ιοντοβολή, η οποία με τη σειρά της είναι μια μέθοδος φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD – Physical Vapor Deposition). Η μαγνητική ιοντοβολή έχει εξελιχθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια, με την εμφάνιση διαφόρων παραλλαγών της και προτιμάται έναντι άλλων τεχνικών επιφανειακής εναπόθεσης κυρίως σε εφαρμογές που απαιτούν επιστρώσεις υλικών με συγκεκριμένες οπτικές, ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες και επιστρώσεις ανθεκτικές στη φθορά και την οξείδωση. Η

βασική μέθοδος μαγνητικής ιοντοβολής περιλαμβάνει τον βομβαρδισμό ενός στόχου (κάθοδος) από ενεργειακά ιόντα που παράγονται από πλάσμα αερίου. Η διαδικασία αυτή προκαλεί την απόσπαση ατόμων από την επιφάνεια του στόχου, τα οποία κατευθύνονται και εναποτίθενται σε ένα υπόστρωμα (άνοδος). Από τον βομβαρδισμό, εκπέμπονται από το στόχο και ηλεκτρόνια τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση του πλάσματος. Μαγνήτες τοποθετημένοι κοντά στο στόχο δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο παράλληλο στην επιφάνεια του, το οποίο δεσμεύει τα ηλεκτρόνια στην περιοχή γύρω από αυτόν. Το φαινόμενο αυτό αυξάνει τον ρυθμό εναπόθεσης στο υπόστρωμα. Η προς εναπόθεση επιφάνεια τοποθετείται μέσα σε ένα θάλαμο υψηλού κενού με Θετικά φορτισμένα ιόντα αργού βομβαρδίζουν τον στόχο - στην περίπτωση μας πλατίνα - προκαλώντας αποκόλληση των ατόμων της επιφάνειας. Εξαιτίας της διαφοράς πίεσης μεταξύ του θαλάμου παραγωγής των νανοσωματιδίων και του θαλάμου που βρίσκεται το υπόστρωμα, τα νανοσωματίδια κατευθύνονται προς το υπόστρωμα όπου και τελικά εναποτίθενται. Η διάμετρος των νανοσωματιδίων μπορεί να ελεγχθεί μεταβάλλοντας την απόσταση του στόχου από το άνοιγμα που χωρίζει τους δύο θαλάμους και κυμαίνεται μεταξύ 2 και 12 nm. Κρατώντας τη ροή των παραγόμενων νανοσωματιδίων και την απόσταση στόχου-υποστρώματος

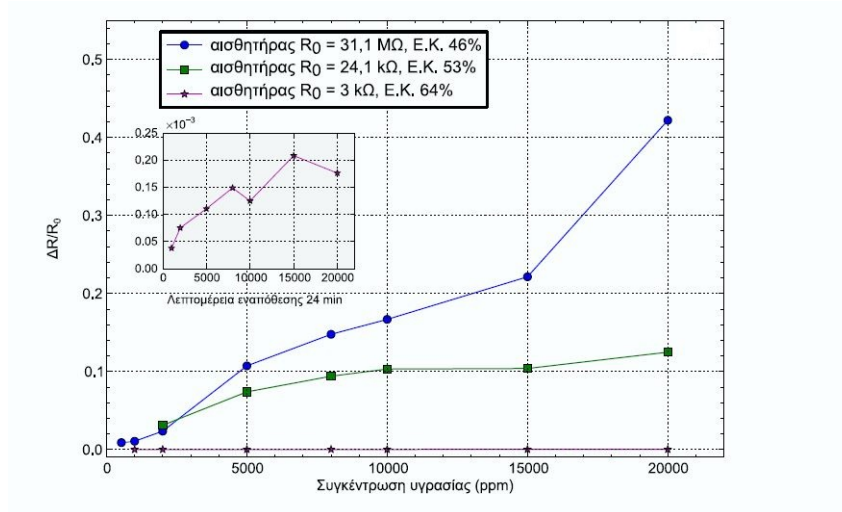


Σχήμα 3.3: Η διάταξη του θαλάμου εναπόθεσης

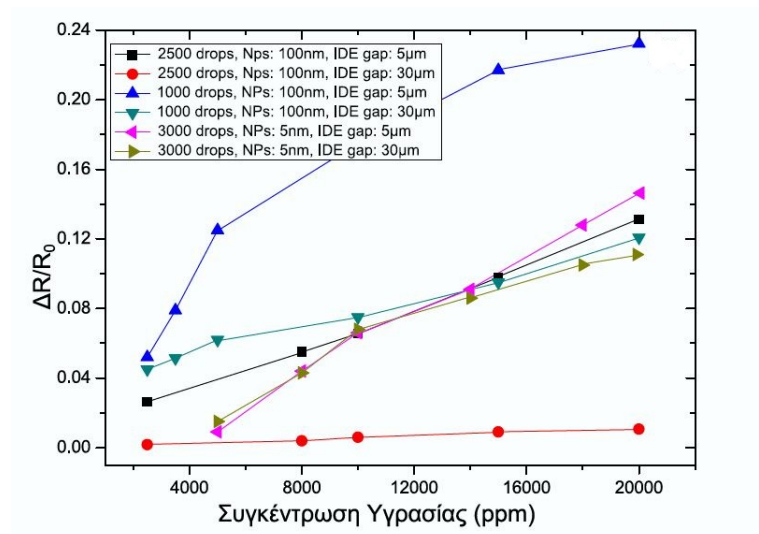
σταθερή, ο συνολικός χρόνος εναπόθεσης είναι ο μόνος παράγοντας που επηρεάζει την πυκνότητα των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η ροή των νανοσωματιδίων μπορεί να παρακολουθηθεί με τη μέθοδο QCM (quartz crystal microbalance) και το μέγεθος της μπορεί να προσαρμοστεί από τη ροή του αργού μέσα στο θάλαμο υψηλού κενού. Έτσι μπορούμε να ελέγξουμε την επιφανειακή πυκνότητα του στρώματος των νανοσωματιδίων που δημιουργείται πάνω στο υπόστρωμα, διαμορφώνοντας με αυτό τον τρόπο την ηλεκτρική του απόκριση.

3.1.3 Σύγκριση των δυο μεθόδων

Όπως γνωρίζουμε η αντίσταση των αισθητήρων εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων και τη μεταβολή αυτής. Κατ' επέκταση εξαρτάται από την επιφανειακή πυκνότητα των νανοσωματιδίων η οποία ελέγχεται καλύτερα με την κατασκευή του αισθητήρα με την μέθοδο ιοντοβολής. Επίσης φαίνεται η ευαισθησία των αισθητήρων να είναι μεγαλύτερη για αυτούς που κατασκευάζονται με ιοντοβολή (Σχ.3.3).[3]



(α')



(β')

Σχήμα 3.4: Ευαισθησία χημικών αισθητήρων κατασκευασμένοι με την μέθοδο (α') της ιοντοβολής και (β') της εκτύπωσης σταγόνας

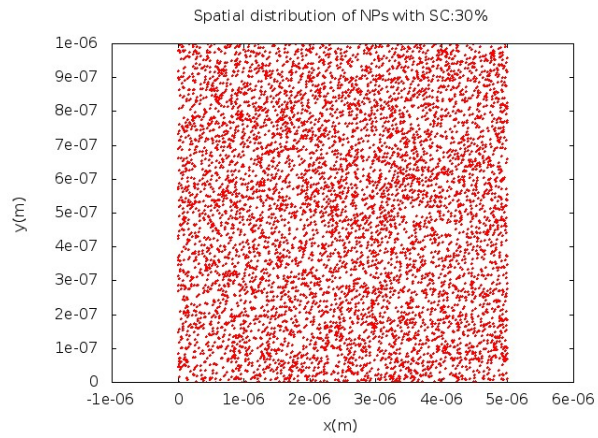
Παρακάτω θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα προσομοιώσεων με σκοπό να γνωρίζουμε τη σχέση μεταξύ επιφανειακής κάλυψης και μέσης απόστασης μεταξύ νανοσωματιδίων, καθώς επίσης και από ποιες άλλες παραμέτρους εξαρτάται. Επίσης γίνεται προσπάθεια να εκτιμηθεί η μεταβολή της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων στους χημικούς αισθητήρες.

3.2 Προσομοίωση εναπόθεσης νανοσωματιδίων

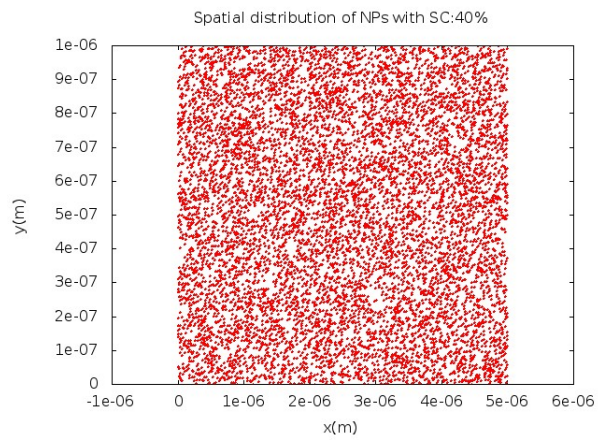
Για την προσομοίωση της διδιάστατης εναπόθεσης των νανοσωματιδίων γράφηκε κώδικας σε γλώσσα C++. Το πρόγραμμα (αναλυτική περιγραφή και επεξήγηση υπάρχει στο Παράρτημα Α) δημιουργεί νανοσωματίδια (κύκλοι) που το καθένα έχει τυχαία ακτίνα – η ακτίνα ακολουθεί κανονική κατανομή με μέση τιμή και διασπορά που επιλέγουμε εμείς – και εναποτίθενται σε μια περιοχή, οι διαστάσεις τις οποίας επιλέγονται από το χρήστη. Οι συντεταγμένες του σημείου εναπόθεσης επιλέγονται τυχαία μέσω της συνάρτησης `rand()` που παρέχει η γλώσσα. Ο αριθμός των νανοσωματιδίων που δημιουργούνται εξαρτάται από το ποσοστό επικάλυψης που θέλουμε να έχει η επιφάνεια. Κάθε φορά που δημιουργείται ένα νανοσωματίδιο υπολογίζεται το εμβαδόν του, προστίθεται στο συνολικό εμβαδόν τους και ελέγχεται αν αυτό έχει ξεπεράσει την επιθυμητή τιμή, δηλαδή το εμβαδόν της επιφάνειας επί το ποσοστό κάλυψης. Οι συντεταγμένες και η ακτίνα κάθε νανοσωματιδίου αποθηκεύονται σε αρχείο και χρησιμοποιούνται για την δημιουργία εικόνας της κατανομής. Τέλος το πρόγραμμα υπολογίζει την απόσταση του πλησιέστερου γείτονα κάθε νανοσωματιδίου και επιστρέφει την μέση τιμή τους καθώς και την μέση τιμή μόνο των θετικών αποστάσεων. Η απόσταση d των νανοσωματιδίων υπολογίζεται από την απόσταση των συντεταγμένων των κέντρων ($\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}$) τους αφαιρώντας τις ακτίνες r_1 και r_2 . Ως εκ τούτου η απόσταση μπορεί να είναι αρνητική αν τα νανοσωματίδια επικαλύπτονται, πράγμα το οποίο επιτρέπεται στο πρόγραμμα. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι λόγω της δυσκολίας να υπολογίσει κανείς το εμβαδόν της επιφάνειας που τέμνονται δύο δίσκοι, η οποία θα έπρεπε να αφαιρείται κατά τον υπολογισμό του εμβαδού, το πρόγραμμα παράγει λιγότερα σωματίδια από όσο θα έπρεπε θεωρητικά με αποτέλεσμα οι μέσες τιμές των αποστάσεων που υπολογίζονται να είναι μεγαλύτερες από τις πραγματικές, ειδικά όταν η μέση τιμή της ακτίνας των νανοσωματιδίων μεγαλώνει. Ο τρόπος να λυθεί το πρόβλημα είναι είτε αν μην επιτρέπουμε την επικάλυψη των δίσκων είτε να επιτρέπουμε μια μικρή επικάλυψη (αυτό γίνεται ελέγχοντας αν η απόσταση δύο δίσκων βρίσκεται μέσα σε ένα επιθυμητό εύρος τιμών που επιλέγουμε ορίζοντας στο πρόγραμμα μια μεταβλητή με το όνομα `al`). Παρακάτω θα παρουσιάσουμε τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.

3.2.1 Προφίλ εναπόθεσης νανοσωματιδίων και κατανομές της ελάχιστης απόστασης

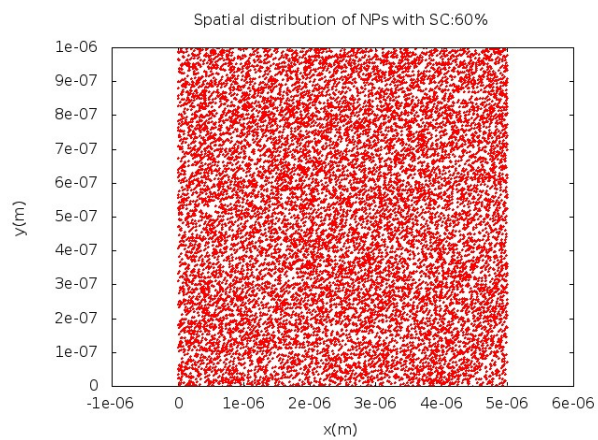
Αρχικά, έγινε μια γραφική αναπαράσταση των χωρικών κατανομών των νανοσωματιδίων για να ελεγχθεί κυρίως αν όντως η γεννήτριες ψευδοτυχαίων αριθμών λειτουργούν σωστά αλλά και για να υπάρχει μια αίσθηση του πώς είναι η κατανομές που δημιουργούνται. Έτσι, μέσω του προγράμματος κατασκευάστηκε μια περιοχή διαστάσεων $5 \mu m \times 1 \mu m$ για μέση ακτίνα νανοσωματιδίων $\bar{r} = 2.5, 5$ και 10 nm και για διάφορες επιφανειακές πυκνότητες (Σχ.3.4-3.5).



(α')

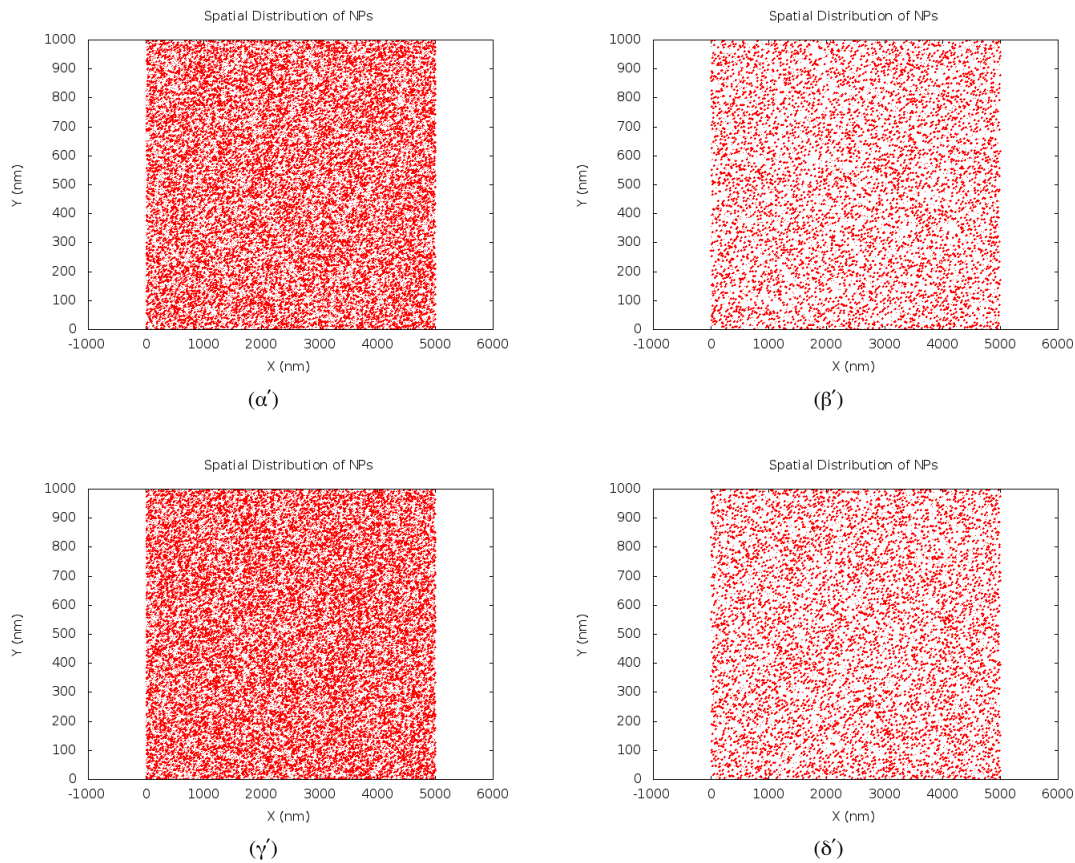


(β')



(γ')

Σχήμα 3.5: Η χωρική κατανομή των νανοσωματιδίων με $\bar{r} = 2.5 \text{ nm}$ για (α') SC = 30%, (β') SC = 40% και (γ') για SC = 60%.

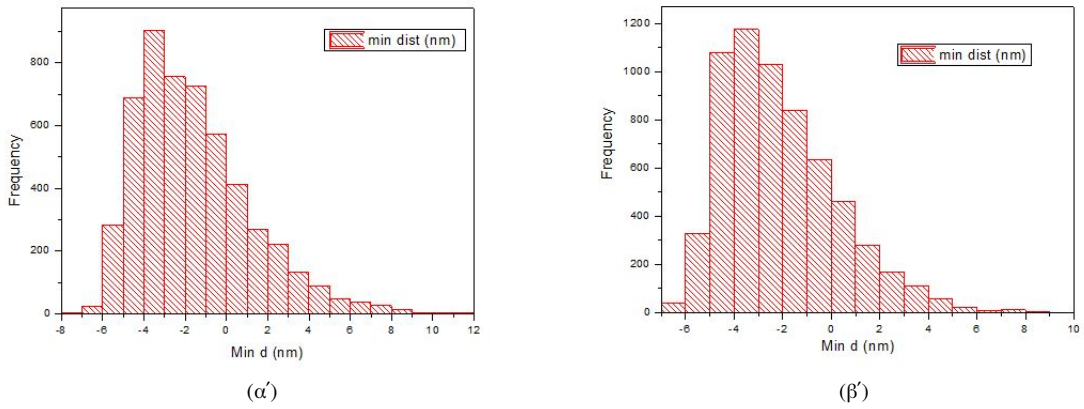


Σχήμα 3.6: Η χωρική κατανομή των νανοσωματιδίων με $SC = 44\%$ για (α') $\bar{r} = 5 \text{ nm}$, και (β') $\bar{r} = 10 \text{ nm}$ και με $SC = 46\%$ για (γ') $\bar{r} = 5 \text{ nm}$ και (δ') $\bar{r} = 10 \text{ nm}$

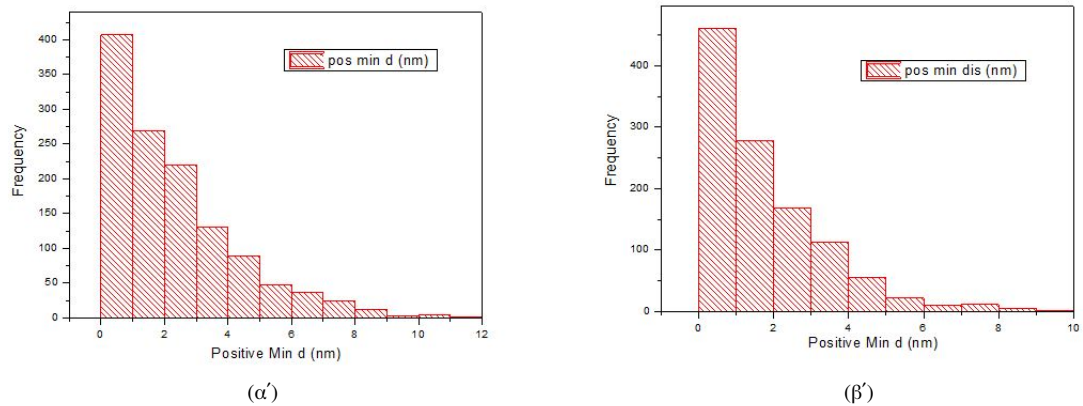
Από τις εικόνες συμπεραίνουμε ότι οι γεννήτριες τυχαίων αριθμών λειτουργούν καλά, ενώ γίνεται εμφανές ότι υπάρχει μεγάλος αριθμός αλληλοκαλυπτόμενων νανοσωματιδίων και ότι για μεγάλες ακτίνες σε σχέση με μικρότερες, για το ίδιο ποσοστό επιφανειακής κάλυψης, το εμβαδόν που καλύπτεται είναι μικρότερο (Σχ.3.5). Αυτό οφείλεται στον τρόπο υπολογισμού του εμβαδού, όπως αναφέρθηκε πιο πάνω, που έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία λιγότερων Particles απ' ό τι θα ανέμενε κανείς.

Έπειτα κατασκευάστηκαν τα ιστογράμματα συχνότητων των ελαχίστων αποστάσεων που μετρήθηκαν. Ο αριθμός των διαστημάτων (bin) είναι 20 και αντιστοιχεί για εύρος διαστήματος 1 nm. Όπως φαίνεται από το Σχ.3.6 η κατανομή των ελαχίστων αποστάσεων μοιάζει με μια κανονική κατανομή αν και είναι πιο ασύμμετρη,¹ με το μεγαλύτερο μέρος της να βρίσκεται στις αρνητικές τιμές που σημαίνει ότι το μεγαλύτερο ποσοστό νανοσωματιδίων τέμνονται. Η μέση τιμή προκύπτει αρνητική, αλλά επειδή δεν μας δίνει κάποια πληροφορία αυτό, στο πρόγραμμα υπολογίζουμε και τη μέση τιμή μόνο των θετικών ελαχίστων αποστάσεων που θα συμβάλλουν στην αντίσταση της διάταξης σύμφωνα με όσα αναλύθηκαν στο 2⁰ κεφάλαιο.

¹Πιο ορθό είναι να ισχυριστεί κανείς ότι είναι μια κατανομή X^2 ή κάποια άλλη αυτής της οικογενείας



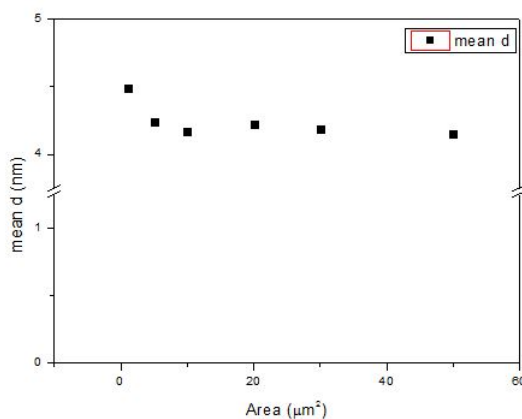
Σχήμα 3.7: Ιστογράμματα νανοσωματιδίων με $\bar{r} = 5 \text{ nm}$ για (α') SC = 42%, και (β') για SC = 50%.



Σχήμα 3.8: Ιστογράμματα συχνοτήτων θετικών ελαχίστων αποστάσεων για (α') SC = 36%, και (β') για SC = 50%.

3.2.2 Εξάρτηση της μέσης απόστασης από τις διαστάσεις της επιφάνειας

Επίσης, μελετήθηκε η μεταβολή της μέσης απόστασης από τις διαστάσεις της επιφάνειας εναπόθεσης. Στις προσομοιώσεις που έγιναν μεταβαλλόταν είτε η απόσταση στον άξονα x , είτε στον y είτε και στους δυο, ενώ οι άλλες παράμετροι παρέμεναν σταθερές. Από τη γραφική (Σχ. 3.8) φαίνεται ότι η μέση απόσταση δεν εξαρτάται άμεσα από το μέγεθος της επιφάνειας και οι τυχόν μεταβολές της οφείλονται στην διακύμανσή της. Αυτό μας διευκολύνει διότι τα αποτελέσματα που προκύπτουν για μικρές επιφάνειες - όπου ο χρόνος εκτέλεσης του προγράμματος είναι μικρός - γενικεύονται άμεσα για οποιαδήποτε επιφάνεια. Όλα τα αποτελέσματα πιο κάτω είναι για επιφάνεια $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.



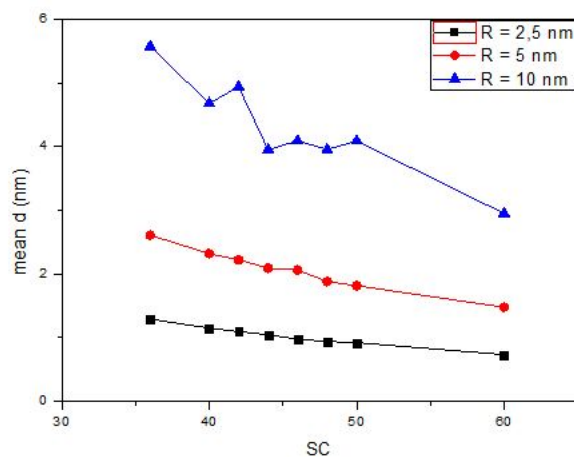
Σχήμα 3.9: Γράφημα της μέσης απόστασης συναρτήσει του εμβαδού της επιφάνειας με νανοσωματίδια ακτίνας $\bar{r} = 10 \text{ nm}$ για $SC = 42\%$

3.2.3 Εξάρτηση της μέσης απόστασης από το ποσοστό επιφανειακής κάλυψης

Για την εξάρτηση της μέσης απόστασης από την επιφανειακή κάλυψη έγινε εκτέλεση του προγράμματος για μέση ακτίνα $\bar{r} = 2.5, 5$ και 10 nm για ποσοστά επιφανειακής κάλυψης από 36%-60%. Όπως φαίνεται η μέση απόσταση μειώνεται καθώς αυξάνεται η επιφανειακή κάλυψη, πράγμα που περιμένει κανείς, με γραμμικό τρόπο. Επίσης φαίνεται και πάλι η μεγάλη διακύμανσή της που προκύπτει για μεγάλες ακτίνες.

Πίνακας 3.1: Τιμές μετατόπισης

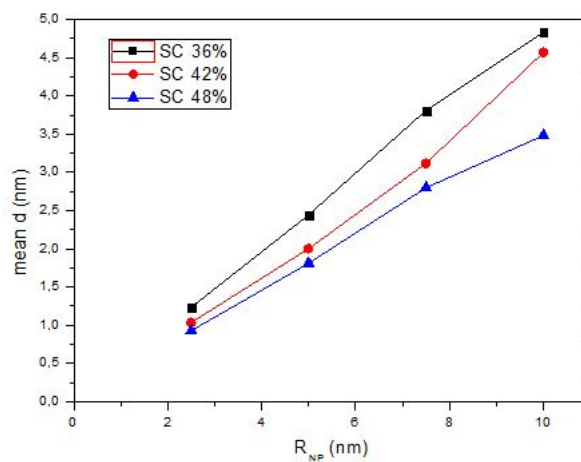
\bar{r} (nm) \ SC (%)	36	40	42	44	46	48	50	60
2, 5	1, 288	1, 147	1, 092	1, 044	0, 970	0, 937	0, 918	0, 728
5	2, 609	2, 318	2, 222	2, 089	2, 059	1, 878	1, 814	1, 474
10	5, 575	4, 683	4, 944	3, 950	4, 094	3, 956	4, 089	2, 950



Σχήμα 3.10: Γράφημα της μέσης απόστασης συναρτήσει του SC για διάφορες ακτίνες νανοσωματιδίων

3.2.4 Εξάρτηση της μέσης απόστασης από την ακτίνα των νανοσωματιδίων

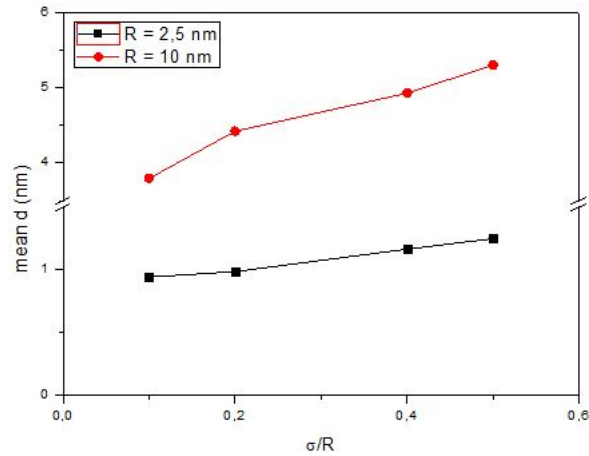
Από τις τιμές της μέσης απόστασης που υπολογίστηκαν τρέχοντας το πρόγραμμα για μέση ακτίνα από 2.5-10 nm και για τρία διαφορετικά ποσοστά επιφανειακής κάλυψης προέκυψε το Σχ.3.10. Από αυτό φαίνεται η γραμμική εξάρτηση των δύο μεγεθών.



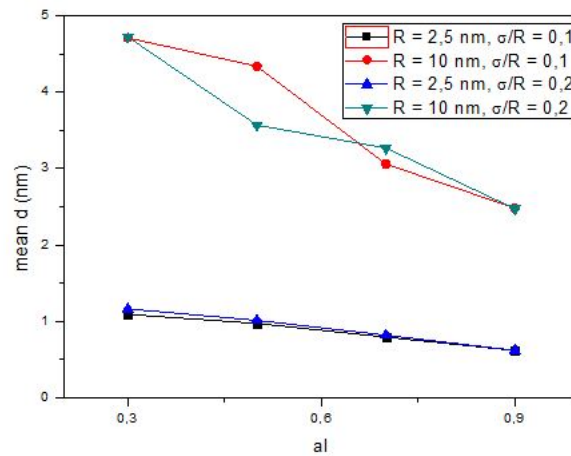
Σχήμα 3.11: Γράφημα της μέσης απόστασης συναρτήσει της μέσης ακτίνας για διάφορες τιμές του SC

3.2.5 Εξάρτηση της μέσης απόστασης από τη διακύμανση της ακτίνας και από τη μεταβλητή al

Τέλος, μελετήθηκε η μεταβολή της \bar{d} για διάφορες τιμές διακύμανσης και από τη μεταβλητή al που καθορίζει πόσο μπορούν να πλησιάσουν τα κέντρα δυο νανοσωματιδίων. Στα Σχ.3.11 και 3.12 μπορούμε να παρατηρήσουμε τη γραμμική σχέση ανάμεσα στα διάφορα μεγέθη. Επίσης παρατηρείται ότι καθώς $al \rightarrow 1$ οι τιμές της μέσης απόστασης συγκλίνουν ανεξαρτήτως από τη διασπορά της ακτίνας.



Σχήμα 3.12: Γράφημα της μέσης απόστασης συναρτήσει του λόγου σ/\bar{r} για δυο τιμές της μέσης ακτίνας και $SC=46\%$



Σχήμα 3.13: Γράφημα της μέσης απόστασης συναρτήσει μεταβλητής al

3.3 Προσομοίωση μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων στο COMSOL

Στην παράγραφο αυτή θα αναλύσουμε τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις προσομοιώσεις που έγιναν με το πρόγραμμα COMSOL, με σκοπό να γίνει κατανοητό ποιες παράμετροι επηρεάζουν την λειτουργία των αισθητήρων που μελετάμε και από τι εξαρτώνται, με απώτερο στόχο την εύρεση συνθηκών βέλτιστης λειτουργίας για αυτούς.

3.3.1 Η κεντρική ιδέα

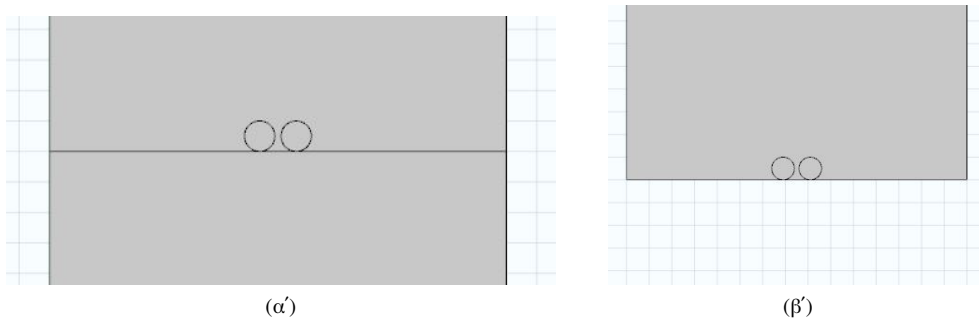
Ο σκοπός της προσομοίωσης είναι να μελετήσουμε πώς μεταβάλλεται η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων κατά τη διάρκεια της προσρόφησης ουσιών από κάποιο πολυμερές. Για λόγους απλοποίησης του μοντέλου έγινε προσπάθεια να συσχετιστεί η παραμόρφωση του πολυμερούς λόγω προσρόφησης με την θερμική διόγκωση. Με τη βοήθεια πειραματικών δεδομένων από το Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “Δημόκριτος” που παρουσιάζουν την παραμόρφωση του πολυμερούς στην επιφάνειά του συναρτήσει της προσρόφησης από αυτό διάφορων ουσιών, μπορούμε να βρούμε σε τι θερμοκρασιακή μεταβολή αντιστοιχεί η κάθε μία μέσω της σχέσης $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \cdot \Delta T$, όπου α ο θερμικός συντελεστής διόγκωσης του πολυμερούς. Στο Παράρτημα Β' παρουσιάζονται πίνακες για 3 διαφορετικά πολυμερή (PDMS, PMMA, PHEMMA) και 3 αναλύτες (μεθανόλη, αιθανόλη και υγρασία) με το αρχικό πάχος του πολυμερούς L_0 , ενώ ο θερμικός συντελεστής διόγκωσης θεωρήθηκε σταθερός και ίσος με αυτόν του PMMA $\alpha = 7 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ και για τις τρεις περιπτώσεις.

Με τη βοήθεια του προγράμματος COMSOL δημιουργήθηκε ένα 2D, αρχικά και ένα 3D μετέπειτα, Electromechanics (emi) μοντέλο δύο νανοσωματιδίων - για απλοποίηση - από πλατίνα με επίστρωση από πολυμερές PMMA όπου μελετήθηκε πώς μεταβάλλεται η μεταξύ τους απόσταση όταν αυτό διογκώνεται συναρτήσει διαφόρων παραμέτρων όπως το πάχος και το μήκος του πολυμερούς, την ακτίνα των νανοσωματιδίων και τη θέση τους μέσα σε αυτό, τις διαστάσεις του προβλήματος (2D/3D), ενώ τέλος μελετήθηκε και το πως μπορεί οι οριακές συνθήκες του προβλήματος να την επηρεάσουν με σκοπό την εξαγωγή πιο ρεαλιστικών συμπερασμάτων.

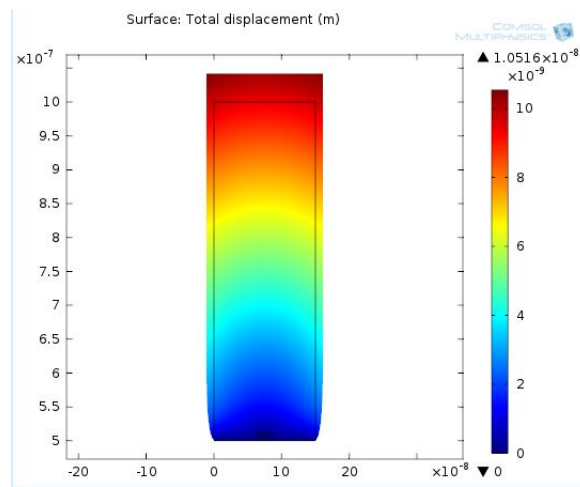
3.3.2 Μελέτη για την αναγκαιότητα ύπαρξης ή όχι υποστρώματος

Αρχικά, καταστρώθηκαν δύο μοντέλα, στο μεν πρώτο χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου πάχους 500 nm και μήκους 150 nm ενώ στο δεύτερο έχουμε μόνο το πολυμερές ίδιων διαστάσεων με τα νανοσωματίδια ακτίνας 5 nm να βρίσκονται στο κέντρο της διάταξης, όπως φαίνεται στο Σχ.3.13. Και στις δύο περιπτώσεις θεωρήσαμε ότι το κάτω άκρο των νανοσωματιδίων είναι “πακτωμένο” στο πολυμερές, το πολυμερές αφέθηκε ελεύθερο να διογκωθεί και πλευρικά ενώ η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι ίση με $\Delta T = 300^\circ\text{K}$ και η αρχική απόσταση μεταξύ των δύο νανοσωματιδίων είναι 2 nm.

Τρέχοντας το πρόγραμμα υπολογίζουμε την μεταβολή της αρχικής απόστασης των νανοσωματιδίων. Το πρόγραμμα μας παρέχει τη δυνατότητα να υπολογίζουμε την μετατόπιση ενός σημείου. Παίρνοντας τα δύο γειτονικά σημεία στα νανοσωματίδια και ελέγχοντας αν απομακρύνονται ή πλησιάζουν μεταξύ τους υπολογίζουμε το Δd σύμφωνα με τους τύπους $\Delta d = d_1 + d_2$ ή $\Delta d = |d_1 - d_2|$ αντίστοιχα, όπου d_1 και d_2 η μετατόπιση των νανοσωματιδίων στα σημεία που επιλέξαμε. Παρατηρούμε ότι η υπάρχει μια μικρή διαφορά ανάμεσα στις δύο τιμές περίπου 5,5%, η οποία μπορεί να οφείλεται στις αντιδράσεις που δέχεται το πολυμερές, κατά τη διόγκωση του και κατ'επέκταση τα νανοσωματίδια από το υπόστρωμα. Στα επόμενα δεν χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα στις προσομοιώσεις με το σκεπτικό



Σχήμα 3.14: Γεωμετρική αναπαράσταση των μοντέλων (α') με και (β') χωρίς υπόστρωμα



Σχήμα 3.15: Διόγκωση του πολυμερούς για την περίπτωση χωρίς υπόστρωμα.

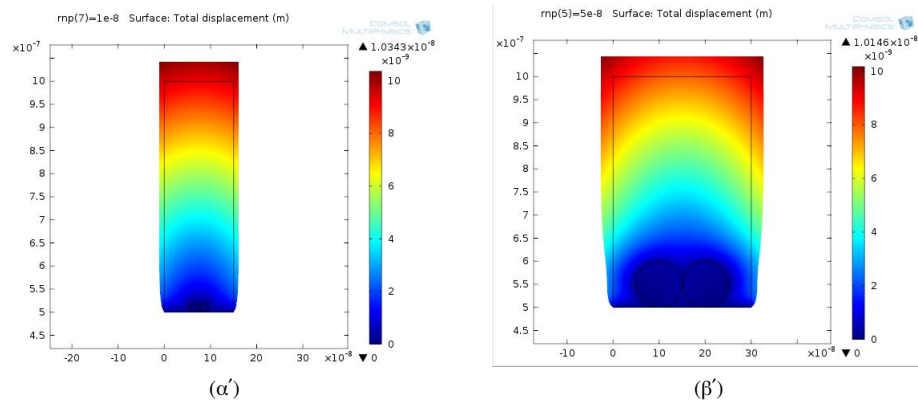
Πίνακας 3.2: Τιμές μετατόπισης

$\Delta d = d_1 + d_2$ (nm) χωρίς υπόστρωμα	$\Delta d = d_1 + d_2$ (nm) με υπόστρωμα
0.074	0.078

να μην υπερεκτιμηθεί η μεταβολή της απόστασης και διότι εμφανιζόντουσαν προβλήματα κατά την προσομοίωση ειδικά στα 3D μοντέλα.

3.3.3 Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης από την ακτίνα των NPs.

Σε αυτήν την περίπτωση τρέξαμε δύο φορές το πρόγραμμα, μία με μεταβαλλόμενη ακτίνα από 1-10 nm με βήμα 1,5 nm και μήκος πολυμερούς 150 nm και μία άλλη με ακτίνα από 10-50 nm με βήμα 10 nm για μήκος πολυμερούς 300 nm. Οι υπόλοιπες παράμετροι καθώς και οι οριακές συνθήκες είναι ίδιες με την προηγούμενη περίπτωση. Παρατηρούμε ότι υπάρχουν μεταβολές στην μετατόπιση του πολυμερούς



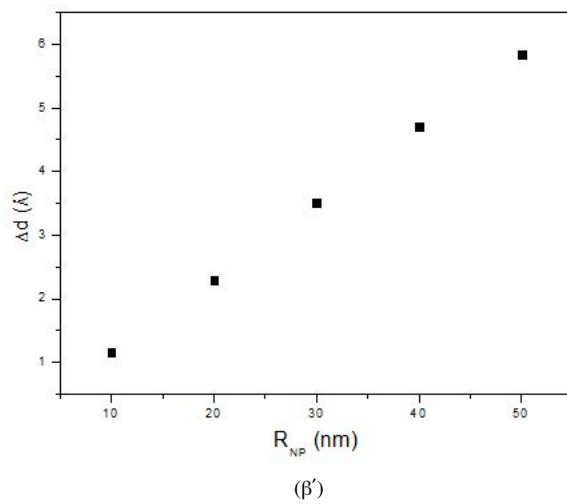
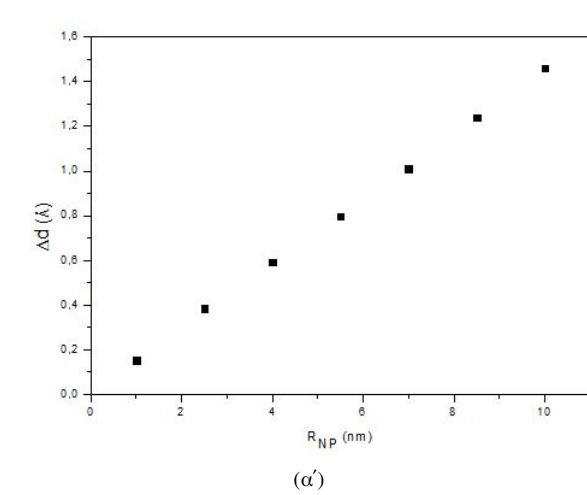
Σχήμα 3.16: Διόγκωση του πολυμερούς για νανοσωματίδια ακτίνας (α') 10 και (β') 50 nm

που οφείλεται πέρα από την αύξηση της ακτίνας και στην αλλαγή του μήκους του πολυμερούς όπως θα φανεί και παρακάτω. Όσον αφορά τις μετατοπίσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων τα οποία και σε αυτήν την περίπτωση απομακρύνονται μεταξύ τους έχουμε τις γραφικές του Σχ.3.16. Και στις δύο περιπτώσεις η εξάρτηση της μετατόπισης από την ακτίνα είναι γραμμική και προσεγγίζεται από τις εξισώσεις

$$\Delta d(nm) = (0.0144 \pm 0.0001) \cdot R_{NP}(nm) + (0.0013 \pm 0.0007) \text{ και}$$

$$\Delta d(nm) = (0.0118 \pm 0.0001) \cdot R_{NP}(nm) + (0.003 \pm 0.003)$$

αντίστοιχα. Οι διαφορές που υπάρχουν στην κλίση και την σταθερά των εξισώσεων που οφείλονται στο διαφορετικό μήκος που έχουμε θέσει για το πολυμερές.



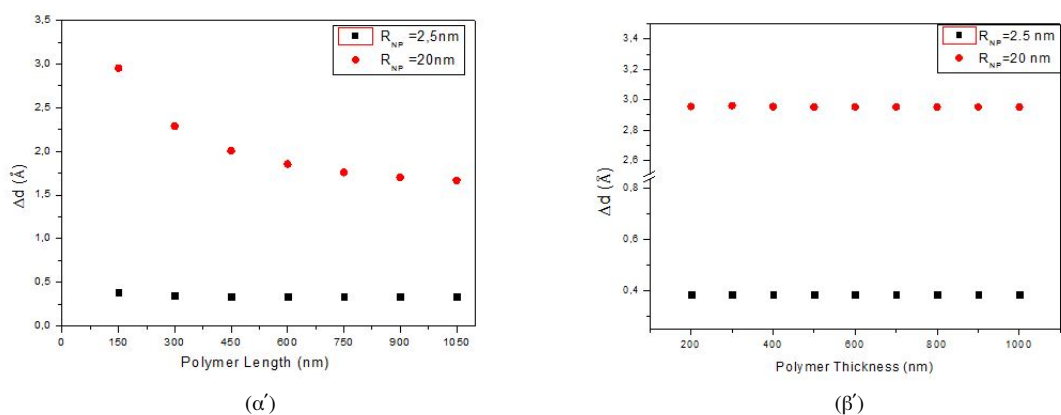
Σχήμα 3.17: Το Δd συναρτήσει της R_{NP} για (α') 1-10 nm και (β') 10-50 nm

Πίνακας 3.3: Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων

R_{NP} (nm)	Δd (Å)	R_{NP} (nm)	Δd (Å)
1.0	0.15	10.0	1.16
2.5	0.39	20.0	2.29
4.0	0.59	30.0	3.51
5.5	0.60	40.0	4.71
7.0	1.01	50.0	5.84
8.5	1.24	-	-
10.0	1.46	-	-

3.3.4 Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από τις διαστάσεις του πολυμερούς

Τρέξαμε στο COMSOL δύο προσομοιώσεις, την πρώτη με μεταβλητό μήκος από 150-1050 nm, με βήμα 150 nm, ακτίνα νανοσωματιδίων 2,5 και 20 nm και όλες τις άλλες παραμέτρους ίδιες με τις προηγούμενες προσομοιώσεις και την δεύτερη με μεταβλητό πάχος πολυμερούς από 200-1000 nm, με βήμα 100 nm με τις υπόλοιπες συνθήκες ίδιες με παραπάνω. Στην πρώτη περίπτωση μετά από κάποια τιμή του μήκους του πολυμερούς η μεταβολή της απόστασης παραμένει ανεξάρτητη από την παράμετρο και φαίνεται η τιμή αυτή να εξαρτάται από την ακτίνα των νανοσωματιδίων, ενώ είναι ανεξάρτητη του πάχους όπως φαίνεται και στις εικόνες παρακάτω.



Σχήμα 3.18: Το Δd συναρτήσει (α') του μήκους και (β') του πάχους του πολυμερούς για ακτίνες 2.5 και 20 nm

Πίνακας 3.4: Πίνακες με τις τιμές του Δd για (α') μεταβαλλόμενο μήκος και (β') πάχος του πολυμερούς για ακτίνες 2.5 και 20 nm

(α')

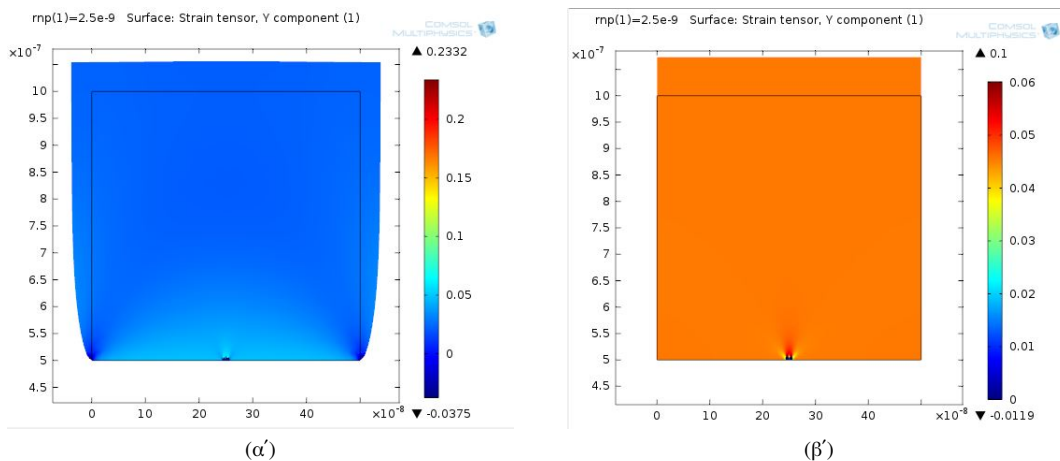
Μήκος Πολυμερούς (nm)	Δd (Å) για R=2,5 nm	Δd (Å) για R=20 nm
150.0	0.385	2.952
300.0	0.350	2.290
450.0	0.339	2.008
600.0	0.333	1.854
750.0	0.331	1.760
900.0	0.331	1.702
1050.0	0.331	1.668

(β')

Πάχος Πολυμερούς (nm)	Δd (Å) για R=2,5 nm	Δd (Å) για R=20 nm
200.0	0.396	2.956
300.0	0.386	2.962
400.0	0.386	2.954
500.0	0.385	2.953
600.0	0.385	2.953
700.0	0.385	2.953
800.0	0.385	2.953
900.0	0.385	2.953
1000.0	0.385	2.953

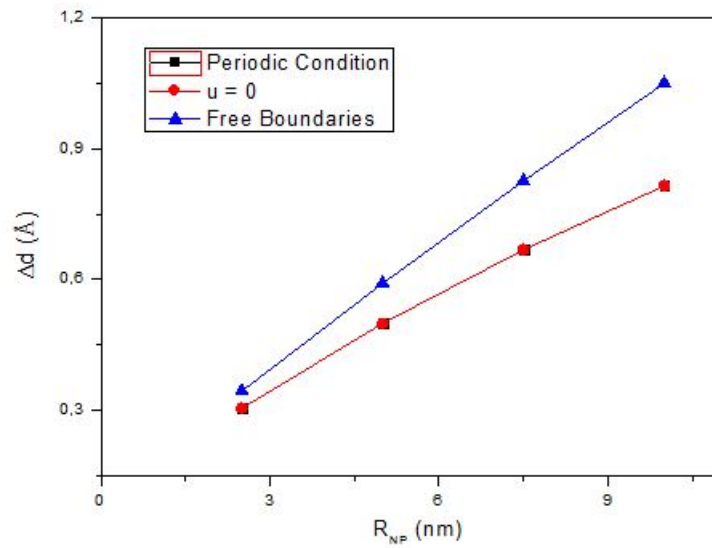
3.3.5 Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από τις οριακές συνθήκες της προσομοίωσης

Ένα άλλο ζήτημα που εξετάστηκε με τη βοήθεια του COMSOL είναι το κατά πόσο το Δd εξαρτάται από τις υποθέσεις που μπορούν να γίνουν σχετικά με τη συμπεριφορά του πολυμερούς στα άκρα του. Μελετήθηκαν τρεις περιπτώσεις, στην πρώτη θεωρήθηκε ότι τα άκρα μπορούν να κινηθούν ελεύθερα, στην δεύτερη τα άκρα θεωρήθηκαν ελεύθερα να κινηθούν μόνο κατά τον y άξονα ($u_x = 0$) και στην τρίτη θεωρήθηκαν περιοδικές συνθήκες στα άκρα του με την λογική να εξεταστούν τα αποτελέσματα στον κύριο όγκο του πολυμερούς αγνοώντας εντελώς τα συνοριακά φαινόμενα. Το μήκος και το πάχος του πολυμερούς είναι 500 nm. Αυτό που προκύπτει από την γραφική επεξεργασία των αποτελεσμάτων είναι η πλήρης ταύτιση των περιπτώσεων των περιοδικών συνθηκών και αυτής με $u_x = 0$. Επίσης για ελεύθερα άκρα οι μεταβολές της απόστασης είναι μεγαλύτερες, πράγμα λογικό αφού το πολυμερές αφήνεται να διογκωθεί περισσότερο και άρα να συμπαρασύρει μαζί του τα νανοσωματίδια. Επίσης

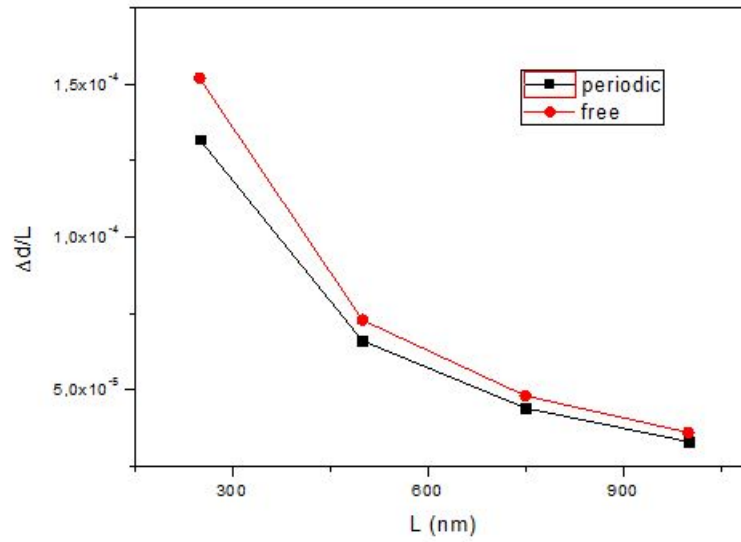


Σχήμα 3.19: Η παραμόρφωση του πολυμερούς κατά τον y άξονα ϵ_y για την περίπτωση (α') των ελεύθερων άκρων και (β') για τις υπόλοιπες περιπτώσεις

μελετήθηκε ο λόγος $\Delta d/L$ συναρτήσει του μήκους του πολυμερούς για διαφορετικές οριακές συνθήκες. Βρέθηκε ότι καθώς το μήκος του πολυμερούς μεγαλώνει η μεταβολή Δd γίνεται ανεξάρτητη από τις οριακές συνθήκες που επιλέγουμε.



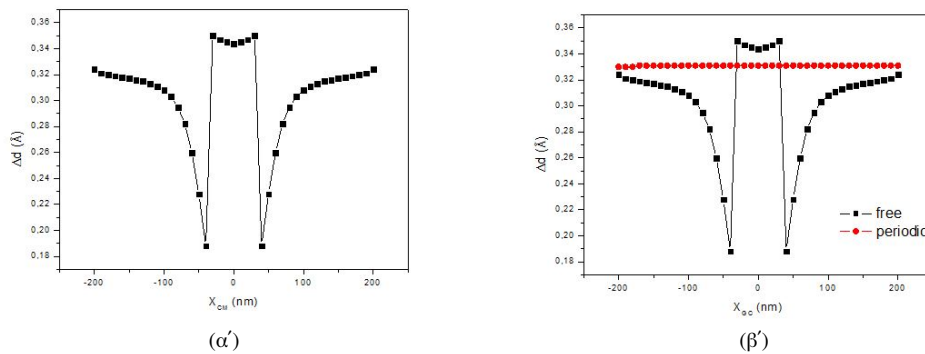
Σχήμα 3.20: Η μετατόπιση Δd των νανοσωματιδίων συναρτήσει της ακτίνας για τις διαφορετικές συνοριακές συνθήκες



Σχήμα 3.21: Η μετατόπιση Δd των νανοσωματιδίων συναρτήσει της ακτίνας για τις διαφορετικές συνοριακές συνθήκες

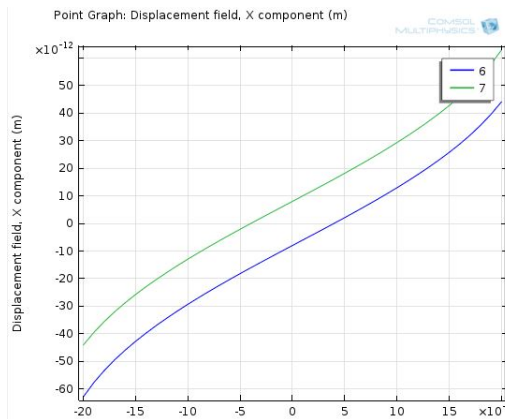
3.3.6 Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από την θέση τους εντός του πολυμερούς

Το επόμενο ζήτημα που εξετάστηκε είναι το κατά πόσο το Δd εξαρτάται από τη θέση των νανοσωματιδίων εντός του πολυμερούς. Μέσω του COMSOL έγινε προσομοίωση δύο νανοσωματιδίων ακτίνας 2.5 nm όπου μεταβάλλεται η απόσταση του γεωμετρικού κέντρου (ως γεωμετρικό κέντρο θεωρήθηκε το μέσο του ευθυγράμμου τμήματος που ενώνει τα κέντρα των δυο νανοσωματιδίων) κατά τον x άξονα στο διάστημα $[-200, 200]$ με βήμα 10 nm (για $X_{GC} = 0$ το κέντρο μάζας βρίσκεται στο κέντρο της διάταξης). Το μήκος και το πάχος του πολυμερούς είναι 500 nm και τα δύο, ενώ για τις οριακές συνθήκες έγιναν οι επιλογές των ελεύθερων άκρων και των περιοδικών συνθηκών. Παρακάτω φαίνεται η γραφική παράσταση από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης (Σχ. 3.21). Αυτό που είναι σημαντικό



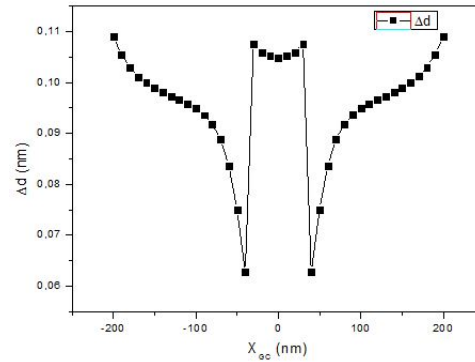
Σχήμα 3.22: Το Δd συναρτήσει του X_{GC} (α') για ελεύθερα άκρα και (β') η σύγκριση με τις περιοδικές συνθήκες

να σημειωθεί είναι ότι ενώ στην περιοχή του κέντρου τα νανοσωματίδια κινούνται προς αντίθετες κατευθύνσεις στα άκρα του πολυμερούς κινούνται προς την ίδια όπως φαίνεται από το Σχ.3.22. Επίσης

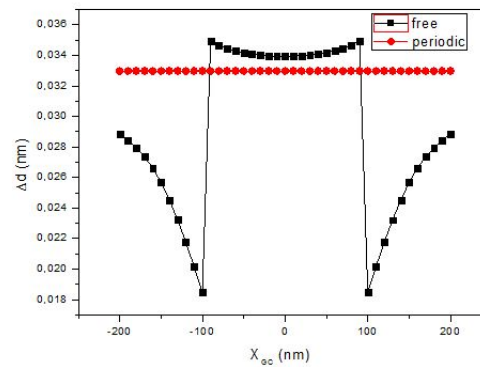


Σχήμα 3.23: Η μετατόπιση u_x των δυο αντικριστών σημείων των νανοσωματιδίων συναρτήσει του X_{GC}

μελετήθηκε πως μεταβάλλεται το Δd συναρτήσει της θέσης για ακτίνα νανοσωματιδίων 10 nm και για μήκος πολυμερούς 1050 nm. Οι τιμές του Δd αλλάζουν σύμφωνα με τα προηγούμενα, ενώ στην πρώτη περίπτωση επειδή τα νανοσωματίδια φτάνουν πιο κοντά στην άκρη έχουν μεγαλύτερες μεταβολές σε εκείνη την περιοχή και στη δεύτερη το εύρος της περιοχής που τα νανοσωματίδια απομακρύνονται μεγαλώνει.



(α')



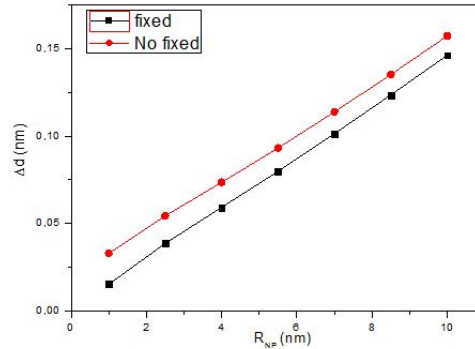
(β')

Σχήμα 3.24: Το Δd συναρτήσει του X_{GC} (α') για $R_{NP}=10$ nm και (β') $L=1050$ nm

3.3.7 Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από το αν τα νανοσωματίδια θεωρούνται “πακτωμένα” στο υπόστρωμα ή όχι

Ένα επιπλέον ζήτημα που εξετάστηκε είναι αν υπάρχει διαφορά στην μετατόπιση στην περίπτωση που τα νανοσωματίδια είτε μπορούν να αποκολληθούν από την επιφάνεια είτε δεν είναι προσκολλημένα σε αυτήν. Το μήκος του πολυμερούς τέθηκε ίσο με 150 nm, το πάχος ίσο με 500 nm για ελεύθερα άκρα και για ακτίνες νανοσωματιδίων 2.5 και 20 nm. Πάντως να σημειωθεί ότι υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις ότι τα νανοσωματίδια που κάθονται στην επιφάνεια του υποστρώματος δεν αποκολλώνται εύκολα από

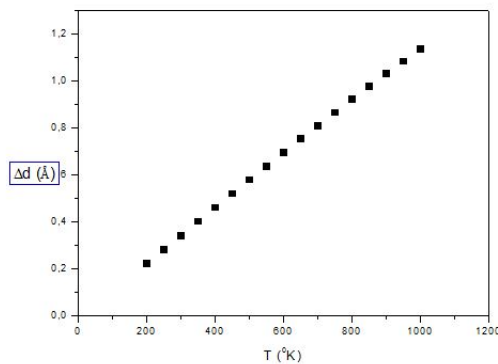
αυτήν (Σχ.3.24). Η διαφορά μεταξύ των τιμών κυμαίνεται από 117% για ακτίνα 1 nm μέχρι 7,6 % για 10 nm, οπότε φαίνεται οι τιμές να συγκλίνουν καθώς αυξάνεται η ακτίνα των νανοσωματιδίων.



Σχήμα 3.25: Η μετατόπιση Δd των νανοσωματιδίων για την περίπτωση ελεύθερου και πακτωμένου νανοσωματιδίου

3.3.8 Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από την θερμοκρασία

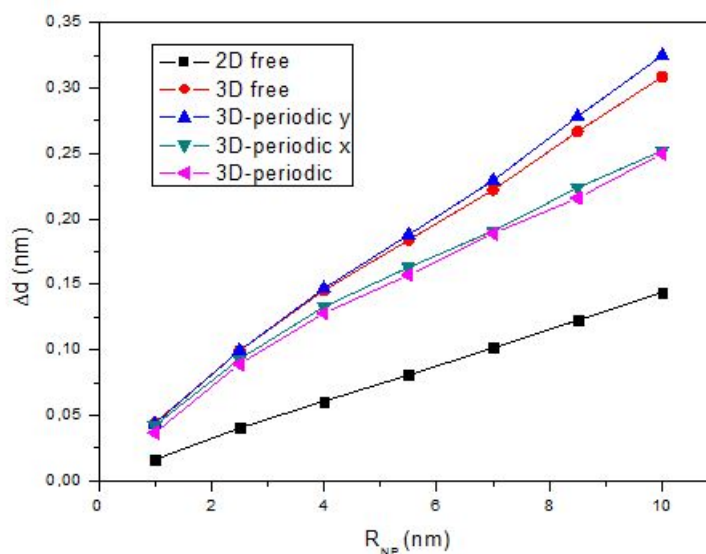
Τέλος έγινε προσομοίωση για μεταβαλλόμενη θερμοκρασία από 200 έως 1000 $^{\circ}K$ με βήμα 100 $^{\circ}K$ με μήκος και πάχος πολυμερούς 500 nm, ακτίνα νανοσωματιδίων 2.5 nm και ελεύθερα άκρα. Παρακάτω φαίνεται η γραφική αναπαράσταση αποτελεσμάτων (Σχ.3.25). Η ευθεία που προκύπτει με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων είναι $\Delta d(nm) = (0.000115 \pm 0.0000001) \cdot \Delta T(^{\circ}K) + (0.0004 \pm 0.0004)$



Σχήμα 3.26: Η μετατόπιση Δd συναρτήσει της μεταβολής της θερμοκρασίας ΔT

3.3.9 Μελέτη για την εξάρτηση της μεταβολής της απόστασης των νανοσωματιδίων από τις διαστάσεις του προβλήματος

Έγιναν δύο προσομοιώσεις μια σε 2 και μια σε 3 διαστάσεις για σφαιρικά νανοσωματίδια με ακτίνα από 1 έως 10 nm με πάχος πολυμερούς 500 nm και οι υπόλοιπες διαστάσεις (μήκος για 2D και μήκος – πλάτος για 3D) είναι 150 nm, ενώ η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι $300^{\circ}K$. Τέλος διερευνήθηκε για τη 3D περίπτωση η επίδραση των οριακών συνθηκών στο Δd . Παρατηρούμε ότι υπάρχει διαφορά του Δd ανάμεσα στη 2D και στις 3D περιπτώσεις, όπου είναι μεγαλύτερη η μεταβολή. Επίσης η περίπτωση για τρεις διαστάσεις με περιοδικότητα στον y άξονα δεν συμπίπτει με δισδιάστατη περίπτωση όπως πιθανόν να ανέμενε κάποιος.



Σχήμα 3.27: Η μετατόπιση Δd συναρτήσει της ακτίνας για 2 και για 3 διαστάσεις στην περίπτωση ελεύθερων άκρων και περιοδικότητας μόνο στον x , μόνο στον y άξονα ή και στους δύο.

Συμπεράσματα από την προσομοίωση με το COMSOL

Από τις τιμές που προέκυψαν με τη βοήθεια του COMSOL φαίνεται ότι οι μετατοπίσεις των νανοσωματιδίων και άρα οι μεταβολές των μεταξύ τους αποστάσεων εντός του πολυμερούς στους χημικούς αισθητήρες κυμαίνεται από 0.1 \AA έως 1 nm περίπου, αναλόγως των υπολοίπων συνθηκών της προσομοίωσης, ενώ το εύρος αυτό καλύπτει τόσο τη 2D περίπτωση όσο και τη 3D. Τέλος αναδείχθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν το Δd και αυτοί είναι :

- (i) η ακτίνα των νανοσωματιδίων μεγαλώνει το Δd καθώς αυτή αυξάνεται
- (ii) η θέση των νανοσωματιδίων εντός του πολυμερούς και
- (iii) το εύρος της επιφάνειας που καλύπτει το πολυμερές

Για την τελευταία παράμετρο ιδιαίτερα, φάνηκε από τις προσομοιώσεις ότι ανάλογα με την ακτίνα των νανοσωματιδίων το Δd γίνεται ανεξάρτητο αυτής από ένα μήκος πολυμερούς και πάνω.

3.4 Θεωρητική ανάλυση αντίστασης και ευαισθησίας

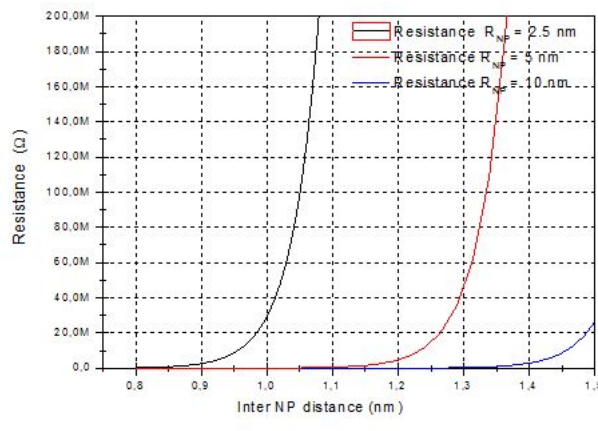
Έχοντας, από τις δύο προηγούμενες ενότητες, εκτιμήσεις για την μέση απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων καθώς και τη μεταβολή αυτής μπορούμε να προχωρήσουμε τώρα στην εύρεση τιμών για την αντίσταση και την ευαισθησία των διατάξεων μέσω των θεωρητικών τύπων. Για τον λόγο αυτό θα χρησιμοποιήσουμε για την αντίσταση τον τύπο

$$R = R_0 \exp(\beta \bar{d}) \exp(E_C/k_b T) \quad (3.1)$$

όπου

$$R_0 = \frac{\hbar}{4\pi e^2} \rho(E_F)^{-2} \quad \text{και} \quad E_C = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{\bar{r} + \bar{d}} \right)$$

Είναι σημαντικό να επισημάνουμε ότι το R_0 εξαρτάται από την ακτίνα των νανοσωματιδίων και έχει τιμές $0.3404m\Omega$, $5.4\mu\Omega$ και $85n\Omega$ για ακτίνες 2.5 , 5 και 10 nm, ενώ $\beta = 2\kappa = 22 \text{ nm}^{-1}$.



Σχήμα 3.28: Τιμές αντίστασης για τρεις διαφορετικές τιμές ακτίνων νανοσωματιδίων

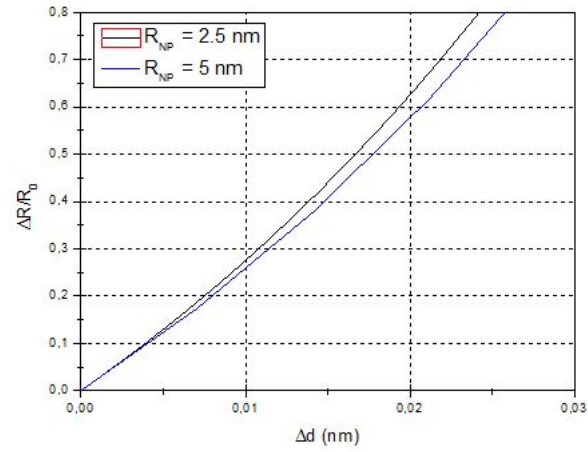
Από το Σχ.3.28 μπορεί κανείς να βρει τις τιμές της αντίστασης για τις μέσες αποστάσεις που υπολογίστηκαν στην πρώτη ενότητα. Φαίνεται ότι για ακτίνα 2.5 nm η αντίσταση κυμαίνεται γύρω στα $30M\Omega$, που είναι μια λογική τιμή, ενώ για τα 10 nm με την αντίστοιχη μέση απόσταση έχουμε τιμή της τάξης των $T\Omega$. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι ο τύπος (3.1) δεν είναι κατάλληλος για να περιγράψει συνολικά την αντίσταση ενός αισθητήρα παρά μόνο τις ενδοαντιστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων.

Αντίστοιχα για την ευαισθησία, λόγω μεταβολής της απόστασης θα έχουμε, κάνοντας κάποιους υπολογισμούς, ότι

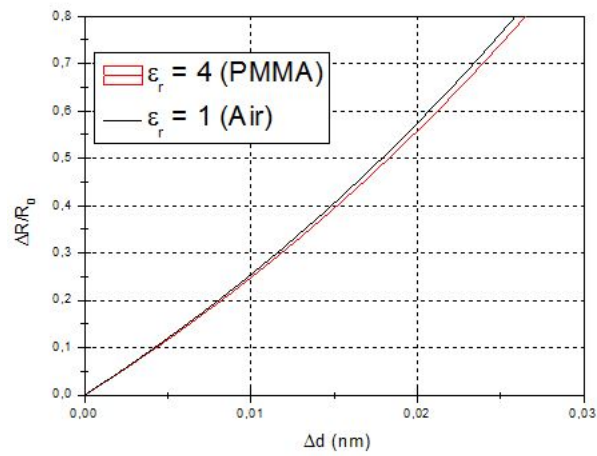
$$\Delta R/R_0 = \exp \left(\Delta d \cdot \left(22 + \frac{8355.58}{\epsilon_r T (\bar{r} + \bar{d})(\bar{r} + \bar{d} + \Delta d)} \right) \right) - 1 \quad (3.2)$$

όπου η θερμοκρασία μετριέται σε Kelvin, οι αποστάσεις σε νανόμετρα και ϵ_r η σχετική διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος.

Παρ' όλο που φαίνεται από τις εικόνες του Σχ.3.29 το εύρος τιμών του $\Delta R/R_0$ να είναι εντός των παρατηρούμενων, εντούτοις και πάλι φαίνεται ο τύπος (3.2) να μην μπορεί να προβλέψει ικανοποιητικά



(α')



(β')

Σχήμα 3.29: Γραφικές της ευαισθησίας του αισθητήρα για διαφορετικές (α') ακτίνες και (β') διηλεκτρικές σταθερές

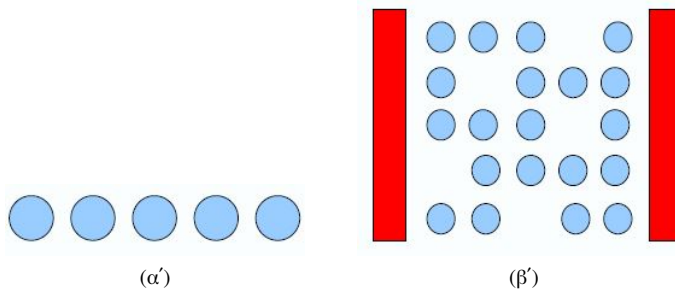
την ευαισθησία συνολικά της διάταξης παρά μόνο τοπικά, ενώ γίνεται αντιληπτό ότι η μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των νανοσωματιδίων κυμαίνεται από $0 - 0.5 \text{ \AA}$ αναλόγως την περίπτωση και άρα οι τιμές των 3D προσομοιώσεων του COMSOL δεν είναι λογικές και πρέπει να απορριφθούν. Επίσης είναι ορθότερο, ειδικά για τους χημικούς αισθητήρες, να χρησιμοποιείται για την ευαισθησία ο τύπος που συνυπολογίζει και τη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του πολυμερούς λόγω προσρόφησης κάποιου αναλύτη, ο οποίος είναι

$$\left(\frac{\Delta R}{R_0}\right) = \exp\left(22\Delta d + \frac{8355.58}{T}\left(\frac{1}{(d+r)\varepsilon_r} + \frac{1}{r(\varepsilon_r + \delta\varepsilon_r)} - \frac{1}{r\varepsilon_r} - \frac{1}{(d+r+\Delta d)(\varepsilon_r + \delta\varepsilon_r)}\right)\right) - 1$$

Τέλος, καταλαβαίνει κανείς ότι δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα, γενικά για την διάταξη, σχετικά με τον αν κατασκευαστικές αλλαγές στον αισθητήρα (μέγεθος νανοσωματιδίων $\pi\chi$) θα οδηγήσουν σε συνολικές αλλαγές στην ευαισθησία του αισθητήρα. Αυτό που είναι πιο σωστό να εξετάσει κανείς, είναι οι αλλαγές που συμβαίνουν στους αγωγίμους δρόμους της διάταξης και από αυτές να εξαχθούν πιο ασφαλή αποτελέσματα και αυτό μπορεί να γίνει μόνο με υπολογιστικές μεθόδους που θα προσομοιώνουν τις τοπικές συνθήκες του αισθητήρα και τις μεταβολές αυτών.

3.5 Υπολογιστικές προσομοιώσεις μεταφοράς φορτίου με μεθόδους Monte Carlo

Όπως φάνηκε από τα παραπάνω είναι αναγκαία η δημιουργία προγράμματος για την καλύτερη μελέτη και εκτίμηση των χαρακτηριστικών ενός αισθητήρα νανοσωματιδίων. Έτσι γράφτηκε κώδικας που ως βασικό στόχο έχει τον υπολογισμό της χαρακτηριστικής I-V ενός αισθητήρα (βλ. Παράρτημα Γ'). Σε πρώτη φάση ο κώδικας κατασκευάζει απλά, διακριτά μονοδιάστατα ή διδιάστατα μοντέλα² χωρίζοντας την επιφάνεια σε κελιά, δίνοντας την δυνατότητα να μην καταλαμβάνονται όλα και κατασκευάζει τις συνδέσεις μεταξύ των γειτονικών νανοσωματιδίων. (βλ. Σχ.3.30) Το πρόγραμμα υπολογίζει



Σχήμα 3.30: Γραφική αναπαράσταση της διάταξης για τη (α') μονοδιάστατη και (β') τη διδιάστατη περίπτωση

το ρεύμα για κάθε τάση μετρώντας τα ηλεκτρόνια που φτάνουν στο αρνητικό ηλεκτρόδιο (δεξιά) και διαιρώντας τον αριθμό αυτό με τον συνολικό χρόνο που έκαναν τα ηλεκτρόνια να φτάσουν σε αυτό. Ο συνολικός χρόνος υπολογίζεται αθροίζοντας τα επιμέρους χρονικά διαστήματα που συμβαίνει ένα

²Ο άξονας x υποδηλώνει την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων και ο άξονας y το μήκος τους

γεγονός (tunneling). Για να βρεθεί σε ποια σύνδεση θα συμβεί το tunneling και τότε, κάτι το οποίο είναι στοχαστικό γεγονός, υπολογίζουμε την ενεργειακή διαφορά που θα επέφερε στο σύστημα για κάθε σύνδεση μέσω των τύπων (2.47-2.49). Έχοντας υπολογίσει το ΔE_{ij} βρίσκουμε έπειτα το ρυθμό tunneling μέσω των σχέσεων (2.37) ή (2.38) αναλόγως την περίπτωση που εξετάζουμε. Το χρονικό διάστημα που επιλέγουμε, άρα και η σύνδεση που θα γίνει το tunneling, είναι το μικρότερο και δύνεται από τον τύπο

$$\Delta t_{ij} = \frac{-\ln(1 - x_{ij}) - \sum_{k>k_0} \Delta t_k \Gamma_{ij}(t_k)}{\Gamma_{ij}(t)} \quad (3.3)$$

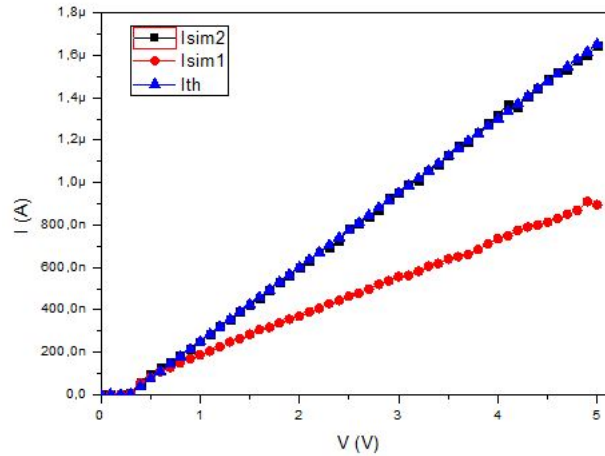
όπου ο τυχαίος αριθμός $x_{ij} \in [0, 1]$ [9]. Η χρήση του παραπάνω τύπου είναι αναγκαία για την εξαγωγή σωστών αποτελεσμάτων όπως θα δούμε.

3.5.1 Αγωγιμότητα από ένα νανοσωματίδιο

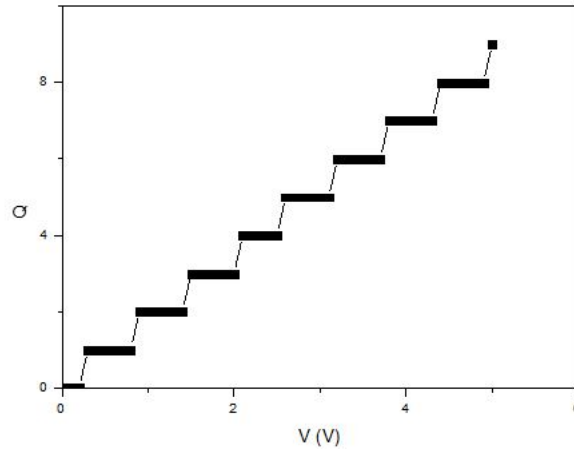
Στην αρχή, για να ελέγξουμε το πρόγραμμα δημιουργήθηκε μια διάταξη με ένα νανοσωματίδιο ακτίνας $r=2.5$ nm με απόσταση από τα ηλεκτρόδια $d=1$ nm. Για να φανεί και η επίδραση του φραγμού Coulomb επιλέχθηκε θερμοκρασία $T = 1$ $^{\circ}K$. Θεωρητικά η χαρακτηριστική I-V δύνεται από τον τύπο

$$I(V) = \frac{V}{2R_{tun}} - \frac{e}{4R_{tun}C} \text{ για } V > V_{th}$$

όπου $V_{th} = e^2/2C$. Όπως φαίνεται και στο Σχ.3.30 υπάρχει πλήρης ταύτιση της θεωρητικής καμπύλης με αυτήν που προκύπτει από την προσομοίωση, ενώ η αντίσταση της διάταξης είναι όπως αναμενόταν $R = 2R_{tun} = 2.85$ M Ω



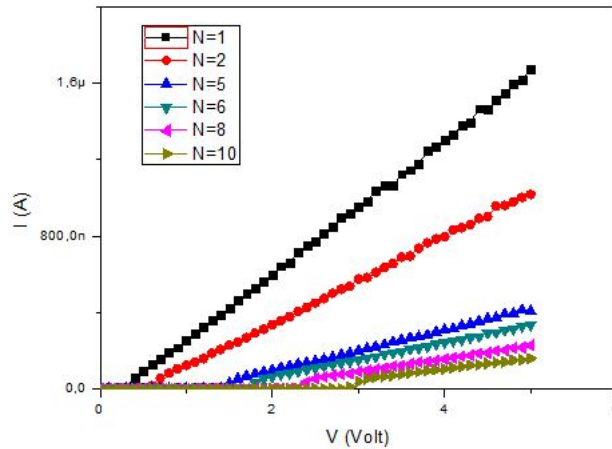
Σχήμα 3.31: Τιμές ρεύματος σύμφωνα με το θεωρητικό τύπο (I_{th}), από τη προσομοίωση με τη χρήση της Εξ.3.3 (I_{sim2}) και χωρίς αυτήν (I_{sim1})



Σχήμα 3.32: Αριθμός ηλεκτρονίων που βρίσκονται στο νανοσωματίδιο όταν $R_2 \rightarrow \infty$

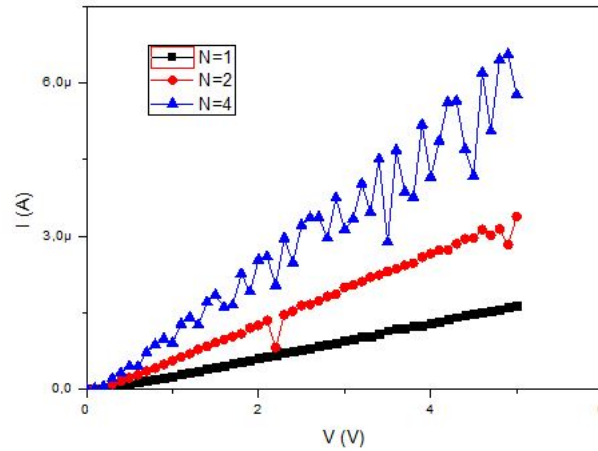
3.5.2 Μονοδιάστατες περιπτώσεις

Εξετάσαμε έπειτα μονοδιάστατες περιπτώσεις, όπου προσθέτονταν νανοσωματίδια είτε στον άξονα x είτε στον y , ενώ μελετήθηκαν τόσο σε χαμηλή θερμοκρασία όσο και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για



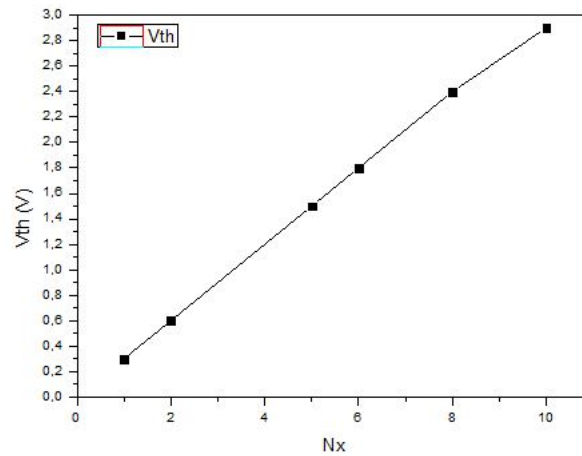
Σχήμα 3.33: Χαρακτηριστικές I-V για αυξανόμενο αριθμό νανοσωματιδίων στον άξονα x

χαμηλή θερμοκρασία, όπως αναμενόταν καθώς αυξάνονται τα νανοσωματίδια στον άξονα x αυξάνεται και η αντίσταση (σε σειρά συνδεσμολογία) και ακολουθεί τον κανόνα $R \approx (N_x + 1)R_{tun}$, ενώ παρατηρείται επίσης και η αύξηση της V_{th} (βλ Σχ.3.34). Αντίστοιχα, καθώς αυξάνουμε τα νανοσωματίδια στον άξονα y παρατηρούμε ότι η αντίσταση μειώνεται (παράλληλη συνδεσμολογία) και ισχύει η σχέση $R \approx 2R_{tun}/N_y$. Στις περιπτώσεις αυτές εμφανίζεται και μια ατέλεια του προγράμματος. Όπως φαίνεται για διατάξεις που εκτείνονται στον άξονα y υπάρχουν τάσεις που δίνουν σημαντικά μικρότερο



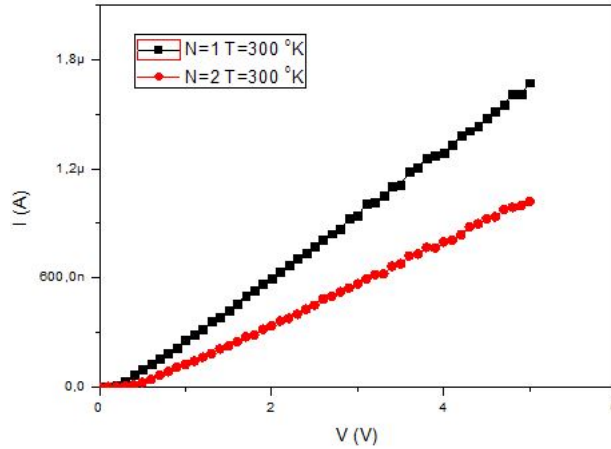
Σχήμα 3.34: Χαρακτηριστικές I-V για αυξανόμενο αριθμό νανοσωματιδίων στον άξονα y

ρεύμα από το αναμενόμενο. Οι διαφορές αυτές δεν μπορούν να ερμηνευτούν ως στατιστικά σφάλματα και πιθανότατα οφείλονται στο γεγονός ότι τα δεν γίνεται σωστή δειγματοληψία στις καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί η διάταξη με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να περνούν περισσότερο χρόνο εντός της διάταξης και ο αριθμός αυτών που φτάνουν στο αρνητικό ηλεκτρόδιο να είναι μειωμένος.



Σχήμα 3.35: Γραφική της V_{th} συναρτήσεως του αριθμού νανοσωματιδίων στον άξονα x

Για θερμοκρασίες περιβάλλοντος τα συμπεράσματα που εξάγονται είναι ίδια με τη μόνη διαφορά ότι οι τιμές του ρεύματος για τάσεις μικρότερες της τάσης κατωφλίου δεν είναι μηδενικές αλλά είναι της τάξεως των $10^{-10} - 10^{-15} A$.



Σχήμα 3.36: Χαρακτηριστικές I-V για ένα και δύο νανοσωματίδια, κατά τον άξονα x, σε θερμοκρασία δωματίου

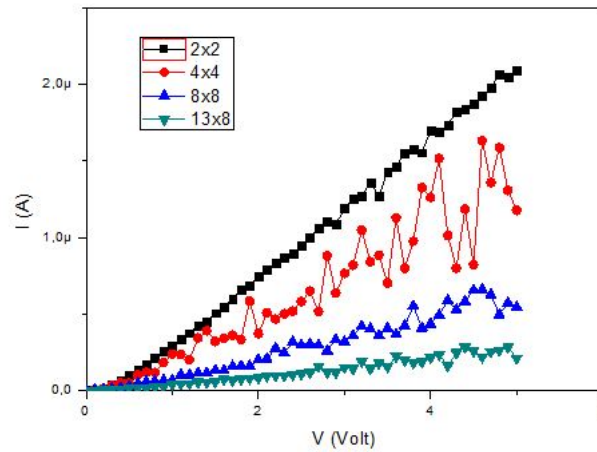
3.5.3 Δισδιάστατες περιπτώσεις

Για δισδιάστατες διατάξεις και σε θερμοκρασίες δωματίου οι χαρακτηριστικές I-V είναι αυτές του Σχ.3.36. Λόγω του προβλήματος του αναφέρθηκε στην προηγούμενη υποενότητα για την εύρεση των

Πίνακας 3.5: Τιμές αντιστάσεις για V=1 Volt

$L_x \times L_y$ (nm x nm)	$N_x \times N_y$	R (MΩ)
16x16	2x2	2.37
10x27	4x4	4.14
49x49	8x8	8.87
80x50	13x8	21.99

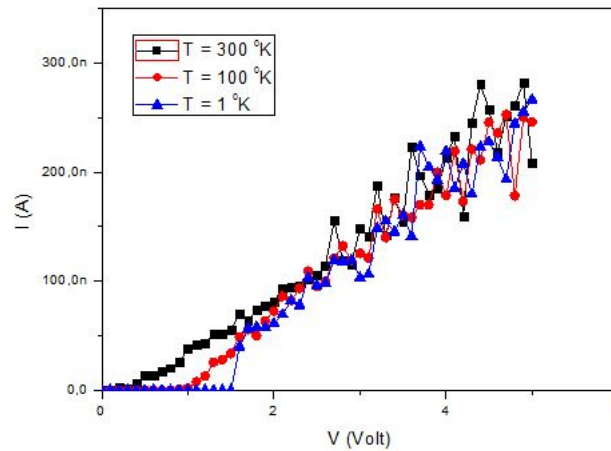
αντιστάσεων έγινε προσαρμογή των υπολογιστικών δεδομένων σε μια εξίσωση της μορφής $I(V) = a(V - V_{th})^\zeta$ και έπειτα χρησιμοποιήθηκε ο τύπος $R = 1/(dI/dV)$, εκτός από την περίπτωση για 2x2 νανοσωματίδια που λόγω γραμμικότητας υπολογίστηκε από τον τύπο $R = \Delta V/\Delta I$. Οι τιμές του ζ που βρέθηκαν είναι από 1.22-1.26. Παρατηρείται αύξηση της αντίστασης καθώς αυξάνονται οι διαστάσεις της διάταξης με ίσο αριθμό νανοσωματιδίων, όπου η αντίσταση περίπου διπλασιάζεται και μια αύξηση όταν $L_x > L_y$. Αντίστοιχα θα αναμένεται μια μείωση της αντίστασης για τις περιπτώσεις με $L_y > L_x$. Τέλος να αναφέρουμε ότι για τις αντιστάσεις προκύπτουν σφάλματα του 5%-10%, όπως αυτά προκύπτουν από τη στατιστική της προσαρμογής.



Σχήμα 3.37: Χαρακτηριστικές I-V για 2D διατάξεις

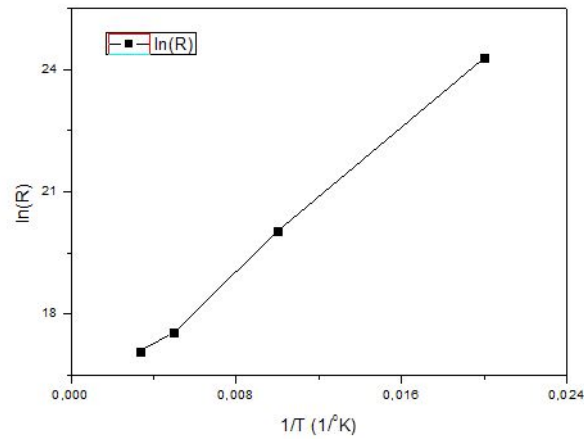
3.5.4 Επιδράσεις άλλων παραμέτρων

Μελετήθηκε η επίδραση παραμέτρων του προγράμματος όπως η θερμοκρασία και η πιθανότητα κάλυψης ενός κελιού στην χαρακτηριστική ρεύματος-τάσης. Για μια διάταξη διαστάσεων 80nmx50nm και για θερμοκρασίες 300, 100 και 1 °K. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία έχουμε μείωση της αντίστασης και μείωση και της V_{th} . Επίσης επιβεβαιώνεται η συμπεριφορά Arrhenius για την αντίσταση,



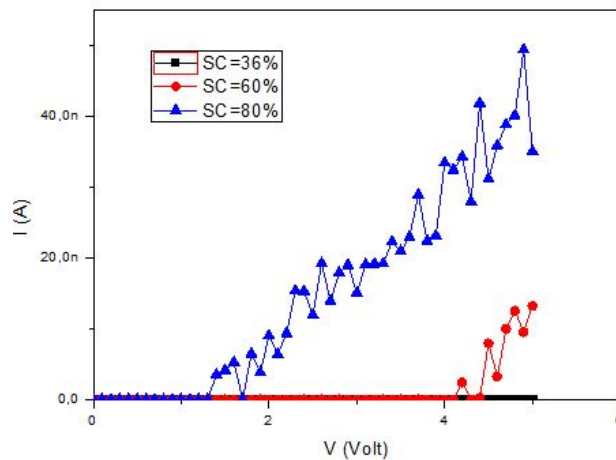
Σχήμα 3.38: Χαρακτηριστικές I-V για διάφορες θερμοκρασίες

καθώς η εξάρτησή της από την $1/T$ είναι γραμμική.



Σχήμα 3.39: Γραφική της $\ln(R)$ συναρτήσει του $1/T$ για τάση $V=1$ Volt

Για την πιθανότητα κάλυψης δημιουργήθηκε μια διάταξη με διαστάσεις $170\text{nm} \times 100\text{nm}$ (28×16). Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι για να υπάρξουν αγωγίμοι δρόμοι (2-4) το ποσοστό έπρεπε να ξεπεράσει το 60%, ενώ ήταν αυξημένη και η τάση κατωφλίου διότι οι δρόμοι που σχηματίστηκαν περιείχαν αριθμό νανοσωματιδίων μεγαλύτερο του 30. Τέλος παρατηρήθηκε και εξάρτηση της πιθανότητας κάλυψης από τις διαστάσεις της διάταξης. Για αυξανόμενο L_y το ποσοστό κάλυψης που χρειάζεται για να δημιουργηθούν αγωγίμοι δρόμοι μειώνεται, ενώ για αυξανόμενο L_x αυξάνεται.



Σχήμα 3.40: Χαρακτηριστικές I-V για 2D διατάξεις

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα και προοπτικές

Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε τους μηχανισμούς αγωγιμότητας σε διατάξεις με νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται ως χημικοί ή μηχανικοί αισθητήρες και πως αυτοί επηρεάζονται από διάφορες παραμέτρους αλλά και πως μεταβάλλονται βασικά χαρακτηριστικά του αισθητήρα. Ο κύριος μηχανισμός με τον οποίο ασχοληθήκαμε είναι αυτός των κβαντικών αλμάτων των ηλεκτρονίων (tunneling) μεταξύ των νανοσωματιδίων όπου σημαντικό ρόλο παίζουν οι αποστάσεις μεταξύ τους και το μέγεθός τους. Λόγω των διακυμάνσεων τόσο των αποστάσεων όσο και των ακτίνων που έχουν τα νανοσωματίδια κατά την κατασκευή των αισθητήρων είναι δύσκολο να προβλεφθεί η συμπεριφορά τους και για αυτό απαιτείται η χρήση υπολογιστικών μεθόδων για την περαιτέρω διερεύνηση των χαρακτηριστικών τους. Για αυτό έγιναν τρεις προσομοιώσεις, δύο με κώδικα που γράφτηκε και μία με έτοιμο υπολογιστικό πρόγραμμα.

Η προσομοίωση για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων έγινε με στόχο την εύρεση των αποστάσεων μεταξύ τους, επειδή είναι χρονοβόρα διαδικασία ο υπολογισμός τους πειραματικά, ενώ υπολογίστηκε και η μέση απόσταση των πλησιέστερων νανοσωματιδίων υποθέτοντας ότι τα κβαντικά άλματα των ηλεκτρονίων γίνονται μεταξύ αυτών. Με την βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος COMSOL μελετήθηκε το πως μεταβάλλεται η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων κατά τη λειτουργία των χημικών αισθητήρων, όπου η προσρόφηση των ουσιών οδηγεί σε διόγκωση του πολυμερούς και κατ'επέκταση μετατοπίζονται τα νανοσωματίδια με αποτέλεσμα να αλλάζει η αντίσταση της διάταξης. Επιπλέον, έγιναν υπολογιστικές προσομοιώσεις με μεθόδους Monte Carlo με στόχο τη εύρεση της χαρακτηριστικής I-V των διατάξεων και την πρόβλεψη της αντίστασής τους. Τέλος, έγιναν θεωρητικοί υπολογισμοί ώστε να ελεγχθεί αν είναι εφικτό να προβλεφθεί η ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης των χημικών αισθητήρων και από τις παραμέτρους που αυτή εξαρτάται.

Από τις προσομοιώσεις για την εναπόθεση των νανοσωματιδίων πάνω στο υπόστρωμα προέκυψε ότι οι αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων εξαρτώνται από την ακτίνα των νανοσωματιδίων και τη διασπορά αυτής, την επιφανειακή πυκνότητα, ενώ είναι ανεξάρτητη από τις διαστάσεις της επιφάνειας. Πιο συγκεκριμένα

1. η απόσταση αυξάνεται καθώς μεγαλώνει η ακτίνα και η διασπορά της
2. μειώνεται με την αύξηση της επιφανειακής κάλυψης

Για τους χημικούς αισθητήρες, η μεταβολή της απόστασης μεταξύ των νανοσωματιδίων εξαρτάται κυρίως από την ακτίνα αυτών, τη θέση τους εντός του πολυμερούς και το ποσοστό προσρόφησης του αναλύτη από το πολυμερές. Πιο αναλυτικά

1. η ακτίνα των νανοσωματιδίων μεγαλώνει το Δd καθώς αυτή αυξάνεται
2. τα νανοσωματίδια που βρίσκονται σε πιο κεντρικό σημείο του πολυμερούς έχουν μικρότερο Δd από αυτά τις περιφέρειας
3. μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης οδηγεί σε μεγαλύτερο Δd

Τέλος, οι μεταβολές κυμαίνονται από $0 - 0.5 \text{ \AA}$. Η ποσοστιαία μεταβολή της αντίστασης των χημικών αισθητήρων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες οι οποίοι δεν έχουν όλοι την ίδια τιμή σε όλο το εύρος της διάταξης (έλλειψη ομοιογένειας) οπότε είναι δύσκολο να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα συνολικά. Εντούτοις, κρίσιμο ρόλο στην ευαισθησία του αισθητήρα παίζει το $\beta = 2\kappa$ το οποίο εξαρτάται από το έργο εξόδου του μετάλλου που είναι κατασκευασμένα τα νανοσωματίδια. Άρα, υλικά με μεγαλύτερο έργο εξόδου αναμένεται να έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία.

Τέλος, οι προσομοιώσεις MC σε γενικές γραμμές δίνουν μια καλή εικόνα για το πως γίνεται η μεταφορά ηλεκτρονίων σε διατάξεις νανοσωματιδίων αφού προβλέπουν ικανοποιητικά την αντίσταση μιας διάταξης και μπορεί το πρόγραμμα να χρησιμοποιηθεί ως βάση για επιπλέον έρευνα στο κομμάτι αυτό. Χρειάζεται σίγουρα να λυθεί το πρόβλημα που παρουσιάζεται όταν αυξάνεται η διάσταση στον L_y , ενώ μπορούν να γίνουν βελτιώσεις ώστε να λαμβάνεται υπόψιν, η τυχαιότητα που υπάρχει τόσο στο μέγεθος των νανοσωματιδίων όσο και στις μεταξύ τους αποστάσεις που θα επηρεάσουν με τη σειρά τους την αντίσταση και την χωρητικότητα κάθε σύνδεσης και άρα το ρεύμα που διέρχεται από τη διάταξη. Επίσης, μπορούν να προσομοιωθούν περιπτώσεις όπου τα νανοσωματίδια δεν είναι αρχικά ουδέτερα αλλά έχουν κάποιο φορτίο, ενώ μπορούν να μελετηθούν και διατάξεις με διαφορετική γεωμετρική δομή, όπως εξαγωνική. Τέλος, θα μπορούσε να λαμβάνουν χώρα και φαινόμενα μεγαλύτερης τάξης όπως το cotunneling.

Με τη βοήθεια των προσομοιώσεων ανοίγονται νέοι δρόμοι στην μελέτη για την αγωγιμότητα διατάξεων με νανοσωματίδια. Επομένως, είναι σκόπιμο να γίνουν περαιτέρω πειράματα ώστε να υπάρξει επιβεβαίωση ή ακόμα και απόρριψη των συμπερασμάτων της εργασίας, κάτι που θα οδηγήσει σίγουρα στην καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας των αισθητήρων και των βασικών αρχών που τη διέπουν αλλά και στη βελτίωση του υπάρχοντος κώδικα αφού σε αυτόν θα συμπεριληφθούν τα νέα δεδομένα. Τέλος, καλό θα ήταν να διεξαχθούν πειράματα ώστε να μετρηθεί ο ρυθμός tunneling (β) αφού παίζει σημαντικό ρόλο στην ευαισθησία των αισθητήρων και στις εκτιμήσεις που κάνουμε.

Παράρτημα Α΄

Κώδικας προσομοίωσης εναπόθεσης

```
# include <iostream>
# include <limits>
# include <string>
# include <sstream>
# include <stdlib.h>
# include <time.h>
# include <vector>
# include <iostream>
# include <fstream>
```

```
using namespace std;
```

```
*****
```

Δημιουργία κλάσης Area που δέχεται ως όρισμα το μήκος της επιφάνειας στον άξονα x και y (maxX, maxY αντίστοιχα), τη μέση τιμή της ακτίνας (mean) και το ποσοστό επιφανειακής κάλυψης (pososto). Οι συναρτήσεις get επιστρέφουν την τιμή της αντίστοιχης μεταβλητής.

```
*****
```

```
class Area
{
private:
    double maxX;
    double maxY;
    double mean;
    double pososto;
public :
    Area(double, double, double, double);
    double get_maxX() { return maxX; }
    double get_maxY() { return maxY; }
    double get_mean() { return mean; }
    double gets_pososto() { return pososto; }
};
```

```

*****
Κατασκευαστής αντικειμένων τύπου Area που θέτει στα ορίσματα τις τιμές που έχουμε βάλει
*****
Area::Area(double x, double y, double m, double perc)
{
    maxX = x; maxY = y; mean = m; pososto = perc;
    cout << "Area costructor!" << endl;
}
*****
Δημιουργία κλάσης Particle που δέχεται ως όρισμα τις συντεταγμένες του κέντρου του δίσκου (x, y) που
αντιστοιχεί σε ένα νανοσωματίδιο, την ακτίνα (r) του και την απόσταση του κοντινότερου νανοσωμα-
τιδίου (d). Οι συναρτήσεις get επιστρέφουν την τιμή της αντίστοιχης μεταβλητής.
*****

class Particle
{
private:
    double x;
    double y;
    double r;
    double d;
public:
    Particle(double, double, double);
    double get_x() { return x; }
    double get_y() { return y; }
    double get_r() { return r; }
    double get_d() { return d; }
    void set_d( double a) { d = a; }
};
*****
Κατασκευαστής αντικειμένων τύπου Particle που δέχεται σαν όρισμα τη μέση τιμή της ακτίνας (mean)
και δίνει τυχαίες τιμές στα x, y, r.
*****
Particle::Particle(double mean, double maxX, double maxY)
{
    x = ((double)rand() / (double)(RAND_MAX)) * maxX; // τυχαία τιμή στο διάστημα [0, maxX] σε nm
    y = ((double)rand() / (double)(RAND_MAX)) * maxY; // τυχαία τιμή στο διάστημα [0, maxY] σε nm
    d = maxX * maxY
    // Γεννήτρια τυχαίων αριθμών από κανονική κατανομή
    double PI2 = 6.2831853071795864769;
    double phi = PI * ((double)rand() / (double)(RAND_MAX));
    if ((r = (double)rand() / (double)(RAND_MAX)) == 0.0)
        r = (double)rand() / (RAND_MAX);
    r = 0.1 * mean * sqrt((- 2.0) * log(r)); // std σ = 0.1 * mean
    r = mean + r*cos(phi);
}

```

Κύριο πρόγραμμα. Στο πρώτο μέρος του προγράμματος αρχικοποιούνται οι μεταβλητές που χρησιμοποιούνται στο πρόβλημα και δημιουργείται η επιφάνεια εναπόθεσης. Έπειτα αρχίζει η κατασκευή των Particles και η τυχαία τοποθέτησή τους στην επιφάνεια. Οι ιδιότητες των αντικειμένων Particle αποθηκεύονται σε ένα διάνυσμα ώστε να είναι εύκολη η επεξεργασία αυτών όπου απαιτείται. Η μεταβλητή **al** παίρνει τιμές στο διάστημα $(0, \infty)$ και εκφράζει τη δυνατότητα που έχουν δύο Particles να επικαλύπτονται. Για $al \rightarrow 0$, υπάρχει δυνατότητα πλήρους κάλυψης, για $0 < al < 1$ υπάρχει δυνατότητα μερικής κάλυψης, για $al = 1$ τα Particles μπορούν μόνο να εφάπτονται και για $1 < al$ δεν μπορούν να πλησιάσουν από μια ορισμένη απόσταση και κάτω. Ενδείκνυνται τιμές $0 < al < 1$ με $al \rightarrow 1$ καθώς η μέση ακτίνα των Particles αυξάνεται. Τέλος από το διάνυσμα των Particles βρίσκεται ο πλησιέστερος γείτονας και υπολογίζεται η μέση τιμή της απόστασης αυτών.

```
void main()
{
    srand((unsigned) time(0));
    Area area(1000, 1000, 5, 10); // Ορίζει τα maxX, maxY, r σε nm και το ποσοστό %
    vector<Particle> list; // Δημιουργεί ένα διάνυσμα από αντικείμενα τύπου Particle με το όνομα list
    vector<Particle> ::iterator ii, jj; // Ορίζει δυο μεταβλητές μετρητές, ii και jj
    double sunoliko = 0; // sunoliko είναι το ολικό εμβαδόν που έχουν καλύψει τα νανοσωματίδια
    int flag = 0;
    int totNPs = 0;
    int boing = 0;
    int al = 0.5;
    double PI = 3.1415926535897;
    ofstream myfile;
    myfile.open("particles.dat");
    myfile << "x-cord (nm) \t \t y-cord (nm) \t \t r (nm)" << endl;
    do {
        Particle particle(area.get_mean(), area.get_maxX(), area.get_maxY());
        // Έλεγχος στο διάνυσμα list για το αν επικαλύπτεται το Particle που δημιουργήθηκε με κάποιο
        // υπάρχον
        for (ii = list.begin(); ii != list.end(); ii++)
        {
            if ( (sqrt( (ii->get_x() - particle.get_x())*(ii->get_x() - particle.get_x()) + (ii->get_y() -
            particle.get_y())*(ii->get_y() - particle.get_y())) < (ii->get_r() + particle.get_r()) * al
            && flag == 0 )
            {
                flag = 1;
                boing++;
            }
        }
    }
    if (flag == 0)
    {
        totNPs++;
        sunoliko = sunoliko + particle.get_r() * particle.get_r() * PI;
        list.push_back(particle);
    }
}
```



```

myfile << std::fixed;
myfile << particle.get_x() << "\t\t" << particle.get_y() << "\t\t" << particle.get_r() << endl;
}
else
{
    flag = 0;
}
} while(area.get_maxX() * area.get_maxY() * area.get_pososto()/100 > sunoliko);
myfile.close();
cout << "Total NPs created = " << totNPs << "\t # of NPs overlaped= " << boing << endl;
cout << "Total Area = " << sunoliko << " nm2" << endl;
// Εύρεση απόστασης πλησιέστερου νανοσωματιδίου και μέσης τιμής
double temp;
double sum_d = 0;
double sum_d_pos = 0; // για ti mesh timi
int plithos_d = 0;
int plithos_d_pos = 0;
ofstream myfile2;
myfile2.open("distance.dat");
myfile2 << std::fixed;
myfile2 << "min dist (nm)" << endl;
ofstream myfile3;
myfile3.open("pos_distance.dat");
myfile3 << std::fixed;
myfile3 << "min pos.dist (nm)" << endl;
for (ii = list.begin(); ii != list.end(); ii++)
{
    for (jj = list.begin(); jj != list.end(); jj++)
    {
        if ( (jj->get_x() != ii->get_x()) || (jj->get_y() != ii->get_y()) ) // Αν δεν πρόκειται για το ίδιο Particle
        {
            temp = sqrt( (ii->get_x() - jj->get_x())*(ii->get_x() - jj->get_x()) + (ii->get_y() - jj->get_y())*(ii->get_y() - jj->get_y()) ) - ii->get_r() - jj->get_r();
            if (temp < ii->get_d())
            {
                ii->set_d(temp);
            }
        }
    }
}
myfile2 << ii->get_d() << endl;
sum_d += ii->get_d();
plithos_d++;
if (ii->get_d() > 0)
{
    myfile3 << ii->get_d() << endl;
    sum_d_pos += ii->get_d();
}
}
}

```

```
        plithos_d_pos++;
    }
}
myfile2.close();
myfile3.close();
cout << "Mean minimum dist = " << sum_d / plithos_d << " nm" << "\t Mean minimum dist_pos = " <<
sum_d_pos / plithos_d_pos << " nm" << endl;
cout << "done!" << endl;
}
```


Παράρτημα Β'

Πίνακες τιμών συγκέντρωσης- παραμορφώσεων-θερμοκρασίας

Πίνακας Β'.1: PDMS-MOH ($L_0 = 250 \text{ nm}$)

Συγκέντρωση (ppm)	ϵ	ΔT ($^{\circ}K$)
22000	0.011	159
44000	0.019	276
65000	0.027	383
87000	0.034	491
110000	0.042	599
130000	0.049	700
150000	0.055	790

Πίνακας Β'.2: PHEMMA-MOH ($L_0 = 500 \text{ nm}$)

Συγκέντρωση (ppm)	ϵ	ΔT ($^{\circ}K$)
5000	0.018	253
10000	0.021	296
15000	0.024	339
20000	0.027	378
22000	0.032	450
44000	0.048	686
65000	0.057	811
87000	0.071	1028
110000	0.089	1265
130000	0.109	1551
150000	0.123	1762

Πίνακας Β'.3: PMMA-MOH ($L_0 = 200 \text{ nm}$)

Συγκέντρωση (ppm)	ϵ	ΔT ($^{\circ}K$)
20000	0.008	118
40000	0.012	176
65000	0.018	251
70000	0.019	268
90000	0.023	325
110000	0.027	385
125000	0.032	456

Πίνακας Β'.4: PHEMMA- H_2O ($L_0 = 500 \text{ nm}$)

Συγκέντρωση (ppm)	ϵ	ΔT ($^{\circ}K$)
3500	0.016	226
6800	0.023	329
10000	0.030	435
13000	0.037	533
16500	0.047	676
20000	0.059	836
23000	0.070	1004
27000	0.090	1285

Πίνακας Β'.5: PDMS- H_2O ($L_0 = 250 \text{ nm}$)

Συγκέντρωση (ppm)	ϵ	ΔT ($^{\circ}K$)
3500	0.0010	15
6800	0.0015	22
10000	0.0017	24
13000	0.0021	31
16500	0.0025	35
20000	0.0029	41
23000	0.0031	44
27000	0.0036	51

Πίνακας Β'.6: PMMA- H_2O ($L_0 = 700 \text{ nm}$)

Συγκέντρωση (ppm)	ϵ	ΔT ($^{\circ}K$)
3500	0.001	19
6800	0.002	29
10000	0.003	40
13000	0.004	51
16500	0.005	65
20000	0.006	82
23000	0.007	98
27000	0.008	118

Πίνακας Β'.7: PDMS-EtOH ($L_0 = 250 \text{ nm}$)

Συγκέντρωση (ppm)	ϵ	$\Delta T (^{\circ}K)$
11000	0.020	285
21000	0.031	435
31000	0.043	615
42000	0.060	852
52000	0.079	1123
62000	0.099	1407

Πίνακας Β'.8: PMMA-EtOH ($L_0 = 250 \text{ nm}$)

Συγκέντρωση (ppm)	ϵ	$\Delta T (^{\circ}K)$
11000	0.010	141
21000	0.016	226
31000	0.022	313
42000	0.030	427
52000	0.041	578

Πίνακας Β'.9: PHEMA-EtOH ($L_0 = 600 \text{ nm}$)

Συγκέντρωση (ppm)	ϵ	$\Delta T (^{\circ}K)$
11000	0.034	492
21000	0.046	654
31000	0.060	851
42000	0.078	1115

Παράρτημα Γ'

Κώδικας προσομοίωσης Monte Carlo

```
package gr.ntua.nanoscale;
import java.io.*;
import gr.ntua.nanoscale.model.Junction;
import gr.ntua.nanoscale.model.Tunneling;
import gr.ntua.nanoscale.model.TunnelingHistory;
import java.util.ArrayList;
import java.util.Arrays;
import java.util.HashMap;
import java.util.List;
import java.util.Map;
import java.util.Random;
import org.ojalgo.matrix.BasicMatrix;
import org.ojalgo.matrix.PrimitiveMatrix;

public class ChargeTransportSim
{
    public static final int PLUS_ELECTRODE = Integer.MAX_VALUE;
    public static final int MINUS_ELECTRODE = Integer.MIN_VALUE;
    final double e = 1.602 * Math.pow(10, -19); // σε Coulomb
    final double kb = 8.617 * Math.pow(10, -5); // σε eV/K
    public int coverage; // πιθανότητα κάλυψης κελιού
    public double r; // ακτίνα νανοσωματιδίου
    public double d; // απόσταση νανοσωματιδίων
    public double Lx; // απόσταση ηλεκτροδίων
    public double Ly; // μήκος ηλεκτροδίων
    public double Vmax; // μέγιστη τάση θετικού ακροδέκτη (αριστερού)
    public double k; // σταθερά tunnelling
    public double Vstep; // βήμα μεταβολής τάσης
    public double er; // σχετική διηλεκτρική σταθερά περιβάλλοντος
```



```

public double T; // θερμοκρασία
private double C; // χωρητικότητα
private double Rtij; // αντίσταση σύνδεσης
private int noOfParticles; αριθμός νανοσωματιδίων
private List<Junction> junctionList;
private int [][]neighbors;
private double[] Qi;
private BasicMatrix MijInv;
private BasicMatrix VextNoFm;
private ArrayList<ArrayList<Integer>> paths;

public static void main (String[] args) throws Exception
{
    long start = System.currentTimeMillis();
    ChargeTransportSim mc = new ChargeTransportSim();
    mc.Lx = 8; \\ σε nm
    mc.Ly = 8; \\ σε nm
    mc.r = 2.5; \\ σε nm
    mc.d = 1; \\ σε nm
    mc.coverage = 100;
    mc.Vmax = 5.0;
    mc.Vstep = 0.1;
    mc.k = 11; \\ σε nm-1;
    mc.er = 1; \\ αέρας
    mc.T = 1;

    mc.run();

    System.out.println("TotalTime: " + (System.currentTimeMillis()—start)/1000 + "sec ");
}

public void run()throws Exception
{
    buildGraph();
    buildPaths();
    calculateMatrices();
    try
    {
        mainLoop();
    }
    catch(Exception ex)
    {
        ex.printStackTrace();
    }
}

```

```

*****
*****
Συνάρτηση που κατασκευάζει τη διάταξη των νανοσωματιδίων και δημιουργεί τις συνδέσεις μεταξύ
των πρώτων γειτόνων και βρίσκει ποιοι είναι αυτοί
*****
*****

    private void buildGraph(throws IOException
    {
//r+d : mean distance kentron somatidion apo ilektrodio
//2r+d : mean distance metaksi kentron dio particle
//Lx = (r+d) + (r+d) + (2r+d)*(n-1)
//x_cells = (Lx - d)/(2r+d)
    int x_cells = (int) ((Lx - d)/(2 * r + d));
    int y_cells = (int) ((Ly + d)/(2 * r + d));
    FileWriter Num = new FileWriter(new File("N.dat"));
    Num.write("NumOfXCells: " + x_cells + "\r\n");
    Num.write("NumOfYCells: " + y_cells + "\r\n");
    int [][] particleGrid = new int [y_cells][x_cells];
    for (int i=0; i<y_cells; i++)
    {
        for(int j=0; j<x_cells; j++)
        {
            particleGrid[i][j] = -1;
        }
    }
    Random random = new Random();
    double tempKalipsi = 0;
    noOfParticles = 0;
    while (tempKalipsi < coverage)
    {
        int j = (int) (random.nextDouble() * x_cells);
        int i = (int) (random.nextDouble()* y_cells);
        if (particleGrid[i][j]== -1)
        {
            particleGrid[i][j] = noOfParticles;
            noOfParticles ++;
            tempKalipsi = (double) (noOfParticles/(x_cells*y_cells));
            tempKalipsi * = 100;
        }
    }
    Num.write(noOfParticles+ "\r\n");
    Num.close();
    Neighbors = new int [noOfParticles][3];
//[x][0] is valid if upper junction exists
//[x][1] is valid if right junction exists (it may lead to the minus electrode)
//[x][2] is valid if lower junction exists

```

```

for (int i=0; i<noOfParticles; i++)
{
    for (int j=0; j<3; j++)
    {
        Neighbors[i][j] = -1;
    }
}
junctionList = new ArrayList<Junction>();
for(int i=0; i<y_cells; i++)
{
    for (int j=0; j<x_cells; j++)
    {
        if (particleGrid[i][j]>-1)
        {
            if (j==0)
            {
                int particleAAA = particleGrid[i][j];
                junctionList.add(new Junction(particleAAA,Junction.PLUS_ELECTRODE));
                junctionList.add(new Junction(Junction.PLUS_ELECTRODE,particleAAA));
            }
            if(j==x_cells-1)
            {
                int particleAAA = particleGrid[i][j];
                neighbors[particleAAA][1] = MINUS_ELECTRODE;
                junctionList.add(new Junction(particleAAA,Junction.MINUS_ELECTRODE));
                junctionList.add(new Junction(Junction.MINUS_ELECTRODE,particleAAA));
            }
            if(j<x_cells-1 && particleGrid[i][j+1]> -1)
            {
                int particleAAA = particleGrid[i][j];
                int particleBAA = particleGrid[i][j+1];
                Neighbors[particleAAA][1] = particleBAA;
                junctionList.add(new Junction(particleAAA,particleBAA));
                junctionList.add(new Junction(particleBAA,particleAAA));
            }
            if (i<y_cells-1 && particleGrid[i+1][j]> -1)
            {
                int particleAAA = particleGrid[i][j];
                int particleBAA = particleGrid[i+1][j];
                neighbors[particleAAA][2] = particleBAA;
                neighbors[particleBAA][0] = particleAAA;
                junctionList.add(new Junction(particleAAA,particleBAA));
                junctionList.add(new Junction(particleBAA,particleAAA));
            }
        }
    }
}

```

```

    }
}

*****
*****
Συνάρτηση που κατασκευάζει τα αγωγή μονοπάτια μεταξύ των νανοσωματιδίων χρησιμοποιώντας
αναδρομικό αλγόριθμο
*****
*****

private void buildPaths()
{
    paths = new ArrayList<ArrayList<Integer>>();
    List<Integer>initialParticles = new ArrayList<Integer>();
    for (Junction junction : junctionList)
    {
        if (junction.from == Junction.PLUS_ELECTRODE)
        {
            initialParticles.add(junction.to);
        }
    }
    if (initialParticles.isEmpty())
    {
        System.out.println("Valid paths do not exist");
    }
    for (int x : initialParticles)
    {
        ArrayList<Integer> currentList = new ArrayList<Integer>();
        currentList.add(x);
        for(int j=0; j<3; j++)
        {
            if (neighbors[x][j] != -1)
            {
                ArrayList<Integer> toPassList = (ArrayList<Integer>) currentList.clone();
                if(neighbors[x][j] == MINUS_ELECTRODE)
                {
                    paths.add(toPassList);
                    continue;
                }
                toPassList.add(neighbors[x][j]);
                buildsubPaths(toPassList, x, neighbors[x][j]);
            }
        }
    }
    System.out.println(paths.size());

private void buildsubPaths(ArrayList<Integer> passedList, int from, int to)

```

```

    {
        for(int j=0; j<3; j++)
        {
            if(neighbors[to][j] != -1)
            {
                if(from == neighbors[to][j])
                {
                    continue;
                }
                ArrayList<Integer> toPassList = (ArrayList<Integer>) passedList.clone();
                if(neighbors[to][j] == MINUS_ELECTRODE)
                {
                    paths.add(toPassList);
                    continue;
                }
                toPassList.add(neighbors[to][j]);
                buildsubPaths(toPassList, to, neighbors[to][j]);
            }
        }
    }
}

```

```

*****
*****

```

Συνάρτηση που κατασκευάζει τον πίνακα M των χωρητικότητων και υπολογίζει την αντίσταση και χωρητικότητα κάθε σύνδεσης. Οι χωρητικότητες διαιρούνται με το φορτίο του ηλεκτρονίου και μετριούνται σε V^{-1} ώστε οι ενέργειες να μετριούνται σε eV ή V αφού θεωρούμε ότι $e=1$.

```

*****
*****

```

```

private void calculateMatrices()throws Exception
{
    C = 1.11 * er * r * Math.pow(10, -19)/ e; \\ V-1 (self-capacitance of sphere radius r)
    \\ C = 1.11 * er * r * Math.pow(10, -19) * Math.sqrt((d/r)*(d/r) + 4 * d/r) * 2.81187/(4*e); \\ V-1
    \\(cap of two spheres with radius r=2.5nm and distance d = 1nm)
    Rtij= 0.3979 * Math.pow(10, -3) * Math.pow(Math. E, 2 * d * k); \\ Ω
    FileWriter rc = new FileWriter(new File("R-C.dat"));
    rc.write("R_tun = " + Rtij + " Ω " + " Cap = " + C + " V^(-1)");
    rc.close();
    double[][] Mij = new double[noOfParticles][noOfParticles];
    double[][] Cim = new double[noOfParticles][2];
    for (Junction junction : junctionList)
    {
        int i = junction. from;
        int j = junction. to;
        if (i==Junction. PLUS_ELECTRODE)

```

```

    {
        Mij[j][j] += C / 2;
        Cim[j][0] = C;
    }
    else if (i==Junction. MINUS_ELECTRODE)
    {
        Mij[j][j] += C / 2;
        Cim[j][1] = C;
    }
    else if (j==Junction. PLUS_ELECTRODE || j==Junction. MINUS_ELECTRODE)
    {
        Mij[i][i] += C / 2;
    }
    else
    {
        Mij[i][j] = -C;
        Mij[i][i] += C / 2;
        Mij[j][j] += C / 2;
    }
}
MijInv = PrimitiveMatrix. FACTORY.rows(Mij).invert();
VextNoFm = MijInv.multiplyRight(PrimitiveMatrix. FACTORY.rows(Cim));
}

```

```

*****
*****

```

Συνάρτηση που εκτελεί τις κύριες διεργασίες της προσομοίωσης και υπολογίζει το ρεύμα

```

*****
*****

```

```

private void mainLoop()throws Exception
{
    double currentFm = 0;
    int Nitermax = 10000;
    FileWriter V = new FileWriter(new File("V.dat"));
    FileWriter I = new FileWriter(new File("I.dat"));
    V.write("V (V) ***** \r \n");
    I.write("I (A) ***** \r \n");
    while (currentFm <= Vmax)
    {
        Qi = new double[noOfParticles];
        TunnelingHistory tunnelingHistory == new TunnelingHistory();
        double[] Fm = currentFm, 0;
        int Niter = 0;
        BasicMatrix Vext = VextNoFm.multiplyRight(PrimitiveMatrix. FACTORY.columns(Fm));
    }
}

```

\\ assign xij to junctions

```

Random random = new Random();
Map<Junction,Double> xij = new HashMap <Junction,Double>();
for (Junction junction : junctionList)
{
    xij.put(junction, random.nextDouble());
}
boolean convergence = false;
double relaxationT = 0;
int ElectronsGoToMinus = 0;
int ElectronsGoToPlus = 0;
double relaxationCurrent = 0;
while (!convergence)
{
    Map<Junction,Double> DEij = new HashMap<Junction,Double>();
    //*****DEij calculation(eV)*****
    //*****CAUTION*****
    //*****
    //*****
    for (Junction junction : junctionList)
    {
        if (junction.from == Junction.PLUS_ELECTRODE)
        {
            int i = junction.to;
            double Vi = calculateVc(i);
            double DEplusiVal = - Vext.doubleValue(i) - Vi - MijInv.doubleValue(i,i)/2 + currentFm;
            DEij.put(junction, DEplusiVal);
        }
        else if (junction.to == Junction.PLUS_ELECTRODE)
        {
            int i = junction.from;
            double Vi = calculateVc(i);
            double DEplusiVal = Vext.doubleValue(i) + Vi - MijInv.doubleValue(i,i)/2 - currentFm;
            DEij.put(junction, DEplusiVal);
        }
        else if (junction.from == Junction.MINUS_ELECTRODE)
        {
            int i = junction.to;
            double Vi = calculateVc(i);
            double DEiminiusVal = - Vext.doubleValue(i) - Vi - MijInv.doubleValue(i,i)/2;
            DEij.put(junction, DEiminiusVal)
        }
        ;
        else if (junction.to == Junction.MINUS_ELECTRODE)
        {
            Int i = junction.from;
            Double Vi = calculateVc(i);
            Double DEiminiusVal = Vext.doubleValue(i) + Vi - MijInv.doubleValue(i,i)/2;

```

```

        DEij.put(junction, DEiminusVal);
    }
    else
    {
        int i = junction.from;
        int j = junction.to;
        double Vi = calculateVc(i);
        double Vj = calculateVc(j);
        double DEijValue = - Vi - (MijInv.doubleValue(i,i) + MijInv.doubleValue(j,j) -
        MijInv.doubleValue(i,j) - MijInv.doubleValue(j,i))/2;
        DEij.put(junction, DEijValue);
    }
}
}
\\ start to calculate dt
Map<Junction,Double> Gtij = new HashMap<Junction,Double>();
for (Junction junction : junctionList)
{
    double GtijValue = 0;
    if(kb*T*2 * C < 0.001)
    {
        if (DEij.get(junction)> 0)
        {
            GtijValue = Math.abs(DEij.get(junction)) /(e * junction.R);
        }
    }
    else
    {
        GtijValue = (DEij.get(junction))/((e*junction.R)*(1 - Math.pow(Math.E, - DEij.get(junction)/
        (kb*T))));
    }
    Gtij.put(junction, GtijValue);
}
Map <Junction,Double> dtij = new HashMap < Junction,Double>();
Tunneling minTunneling = new Tunneling(null, null, Double. MAX_VALUE);
for(Junction junction : junctionList)
{
    double tunnelingTimeSum = 0;
    Integer k0 = tunnelingHistory.getLastTunneling(junction);
    if (k0 != null)
    {
        for (int i=k0 +1; i<tunnelingHistory.history.size(); i++)
        {
            Tunneling tunneling = tunnelingHistory.history.get(i);
            tunnelingTimeSum += tunneling.Gtij.get(junction) * tunneling.DtValue;
        }
    }
}
}

```



```

if(Gtij.get(junction)! =0)
{
    double dtijValue = (- Math.log(1 - xij.get(junction)) - tunnelingTimeSum)/Gtij.get(junction);
    if (dtijValue > 0)
    {
        dtij.put(junction, dtijValue);
    }
    else
    {
        dtijValue = Double. MAX_VALUE;
        dtij.put(junction, dtijValue);
    }
}
else
{
    double dtijValue = Double. MAX_VALUE;
    dtij.put(junction, dtijValue);
}
if(dtij.get(junction) < minTunneling. DtValue)
{
    minTunneling = new Tunneling(junction, Gtij, dtij.get(junction));
}
}
\\ perform tunneling
if (minTunneling. junction != null)
{
    tun.write(minTunneling. junction.toString() + " \ r \ n");
    tunnelingHistory.addTunneling(minTunneling);
}
\\ update to
if (minTunneling. junction.to == Junction. MINUS_ELECTRODE)
{
    ElectronsGoToMinus ++;
}
else if (minTunneling. junction.to == Junction. PLUS_ELECTRODE)
{
    ElectronsGoToPlus ++;
}
else
{
    Qi [minTunneling. junction.to] + = 1;
}
\\ update from
if (minTunneling. junction.from == Junction. MINUS_ELECTRODE)
{
    ElectronsGoToMinus --;
}
}

```

```

        else if (minTunneling.junction.from == Junction.PLUS_ELECTRODE)
        {
            ElectronsGoToPlus--;
        }
        else
        {
            Qi [minTunneling.junction.from] - = 1;
        }
    }
    relaxationT += minTunneling.DtValue;
    xij.put(minTunneling.junction, random.nextDouble());
}
}
if (relaxationT != 0)
{
    relaxationCurrent = (ElectronsGoToMinus * e)/relaxationT;
}
if (Niter == Nitermax)
{
    convergence = true;
}
else
{
    Niter++;
}
}
V.write(currentFm + " \ r \ n ");
I.write(relaxationCurrent + " \ r \ n ");
currentFm += Vstep;
}
V.close();
I.close();
}

private double calculateVc(int c)
{
    double Vc = 0;
    for (int i0; i < Qi.length ; i++)
    {
        Vc += Qi[i] * MijInv.doubleValue(i, c);
    }
    return Vc;
}
}
}

```

```

package gr.ntua.nanoscale.model;
import java.util.Map;
public class Tunneling
{
    public Junction junction;
    public Map<Junction,Double> Gtij;
    public double DtValue;
    public Tunneling(Junction junc, Map<Junction,Double> Gt, double Dt)
    {
        this.junction = junc;
        this.Gtij = Gt;
        this.DtValue = Dt;
    }
}

```

```

package gr.ntua.nanoscale.model;
public class Junction
{
    public static final int PLUS_ELECTRODE = Integer.MAX_VALUE;
    public static final int MINUS_ELECTRODE = Integer.MIN_VALUE;
    public int from;
    public int to;
    public double R;
    public Junction(int fr, int to)
    {
        this.from = fr;
        this.to = to;
    }
    public Boolean equals(Object obj)
    {
        Junction junct = (Junction) obj;
        return junct.from == from && junct.to == to;
    }
    public String toString()
    {
        return toString(from) + " - > " + toString(to);
    }
    private String toString(int from)
    {
        String toReturnStr;
        if (from==PLUS_ELECTRODE)
        {
            toReturnStr = "+";
        }
        else if (from== MINUS_ELECTRODE)
        {

```

```

        toReturnStr = "-";
    }
    else
    {
        toReturnStr = from + " ";
    }
    return toReturnStr;
}
}

package gr.ntua.nanoscale.model;
import java.util.ArrayList;
import java.util.HashMap;
import java.util.List;
import java.util.Map;
public class TunnelingHistory
{
    public List<Tunneling> history = new ArrayList <Tunneling>();
    private Map <Junction,Integer > lastTunnelingPerJunction = new HashMap <Junction,Integer>();
    public void addTunneling(Tunneling tunneling)
    {
        History.add(tunneling);
        lastTunnelingPerJunction.put(tunneling. junction, history.size()-1);
    }
    public Integer getLastTunneling(Junction junction)
    {
        return lastTunnelingPerJunction.get(junction);
    }
}
}

```


Βιβλιογραφία

- [1] J. Blackman *Metallic Nanoparticles*, Elsevier, 2009.
- [2] J. Fraden *Handbook of Modern Sensors Physics, Designs, and Applications* , Springer, 2010.
- [3] E. Σκοτάδης *Διδακτορική Διατριβή, "Αυτοοργάνωση Νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε Χημικούς Αισθητήρες"*, Αθήνα, 2014.
- [4] Β. Τσούτη *Διδακτορική Διατριβή, "Κατασκευή σειράς νανοδοκών πυριτίου για αποτελεσματική αντίχνευση χημικών ενώσεων"*, Αθήνα, 2009.
- [5] Amir Zabet-Khosousi, Al-Amin Dhiran, *Charge Transport in Nanoparticle Assemblies*, Chem. Rev. 2008, 108, 4072–4124
- [6] K.-H. Müller, J. Herrmann, G. Wei, B. Raguse and L. Wiczorek *Electron transport in nanoparticle assemblies*, IEEE 2010
- [7] F. Ruffino, A.M. Piro, G. Piccitto, M.G. Grimaldi, C. Bongiorno, C. Spinella, *Tuning the electron transport mechanism in metal nanoparticles arrays by the manipulation of the electronic coupling and structural disorder*, Appl Phys A (2009) 97: 63-72
- [8] David K. Ferry, Stephen M. Goodnick *Transport in Nanostructures*, Cambridge University Press 1997
- [9] Milovan Suvakov and Bosiljka Tadic *Modeling collective charge transport in nanoparticle assemblies*, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 163201 (23pp)
- [10] B. Abeles, P. Sheng, M. Coutts, Y. Arie, *Hopping conductivity in granular disordered systems*. Adv. Phys., 24 (1975), 407.
- [11] B. Abeles, P. Sheng, M. Coutts, Y. Arie, *Structural and electrical properties of granular metal films* Adv. Phys. (1975) 24:3, 407-461,
- [12] Jun Tang , E. Skotadis , S. Stathopoulos , V. Roussi , V. Tsouti , D. Tsoukalas *PHEMA functionalization of gold nanoparticles for vapor sensing: Chemi-resistance, chemi-capacitance and chemi-impedance* Sensors and Actuators B: Chemical (2011)
- [13] E. Skotadis, J.L. Tanner , S. Stathopoulos, V. Tsouti, D. Tsoukalas *Chemical sensing based on double layer PHEMA polymer and platinum nanoparticle films* Sensors and Actuators B: Chemical (2012)
- [14] Guannan Roger Wang, Lingyan Wang, Qiang Rendeng, Jianguo Wang, Jin Luo and Chuan-Jian Zhong *Correlation between nanostructural parameters and conductivity properties for molecularly-mediated thin film assemblies of gold nanoparticles* Journal of Materials Chemistry (2006)

- [15] J L Tanner, D Mousadakos, K Giannakopoulos, E Skotadis and D Tsoukalas¹, *High strain sensitivity controlled by the surface density of platinum nanoparticles* Nanotechnology 23 (2012) 285501 (6pp)
- [16] J. Herrmann, K.-H. Müller, T. Reda, G. R. Baxter, B. Raguse, G. J. J. B. de Groot, R. Chai, M. Roberts, and L. Wiczorek *Nanoparticle films as sensitive strain gauges* Applied Physics Letters 91, 183105 (2007)
- [17] Helena Moreira, Jeremie Grisolia, Neralagatta M Sangeetha, Nicolas Decorde, Cosmin Farcau, Benoit Viallet, Ke Chen, Guillaume Viau and Laurence Ressler *Electron transport in gold colloidal nanoparticle-based strain gauges* Nanotechnology 24 (2013) 095701 (9pp)
- [18] C.A. Neugebauer and M.B. Webb *Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films* Journal of Applied Physics Vol. 33 (1962)
- [19] David P. Landau, Kurt Binder *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* Cambridge University Press 2009
- [20] J.G. Simmons *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film* J. Appl. Phys., 34 (1963), 1793-1803.
- [21] H.O. Mueller, K. Katayama, H. Mizuta, *Effects of disorder on the blockade voltage of two-dimensional quantum dot arrays* J. Appl. Phys., 84 (1998), 5603-5609.
- [22] N.F. Mott *Metal-insulator transitions* Proc. R. Soc. London, Ser. A, 382 (1982), 1-24
- [23] T.B. Tran et al *Multiple cotunneling in large quantum dot arrays* Phys. Rev. Lett., 95 (2005), art. no. 076806.