



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ ΤΥΠΟΥ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Μεταπτυχιακή Εργασία

Φοίβος Γαλάτουλας

Επιβλέπων : Ιωάννης Ράπτης
Ερευνητής ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Αθήνα, Οκτώβριος 2015



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΧΗΜΙΚΟΥ ΑΙΣΘΗΤΗΡΑ ΤΥΠΟΥ ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Μεταπτυχιακή Εργασία

Φοίβος Γαλάτουλας

Επιβλέπων : Ιωάννης Ράπτης
Ερευνητής ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

.....
Δημήτριος Τσουκαλάς
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Ιωάννης Ράπτης
Ερευνητής ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

.....
Γιάννης Ράπτης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

.....
Φοίβος Ν. Γαλάτουλας

Διπλωματούχος Φυσικός Εφαρμογών Ε.Μ.Π.

Μπορείτε να:

Μοιραστείτε — αντιγράψετε και αναδιανέμετε το υλικό με κάθε μέσο και τρόπο

Προσαρμόστε — αναμείξτε, τροποποιήστε και δημιουργήστε πάνω στο υλικό

Υπό τους ακόλουθους όρους:

Αναφορά Δημιουργού — Θα πρέπει να καταχωρίσετε αναφορά στο δημιουργό , με σύνδεσμο της άδειας, και με αναφορά αν έχουν γίνει αλλαγές . Μπορείτε να το κάνετε αυτό με οποιονδήποτε εύλογο τρόπο, αλλά όχι με τρόπο που να υπονοεί ότι ο δημιουργός αποδέχεται το έργο σας ή τη χρήση που εσείς κάνετε.

Μη Εμπορική Χρήση — Δε μπορείτε να χρησιμοποιήσετε το υλικό για εμπορικούς σκοπούς.

Δεν υπάρχουν πρόσθετοι περιορισμοί — Δε μπορείτε να εφαρμόσετε νομικούς όρους ή τεχνολογικά μέτρα που να περιορίζουν νομικά τους άλλους από το να κάνουν ο,τιδήποτε επιτρέπει η άδεια.

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος" κατά το χρονικό διάστημα Απρίλιος 2015 - Σεπτέμβριος 2015, στα πλαίσια του διατμηματικού προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών "Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις" του τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Επιβλέπων καθηγητής ήταν ο Ερευνητής Δρ. Ιωάννης Ράπτης, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω για την υπόδειξη του θέματος και την ουσιαστική συνεργασία που είχα μαζί του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της εργασίας.

Εκφράζω τις θερμές ευχαριστίες μου στην Ερευνήτρια του Ινστιτούτου Φυσικοχημείας Δρ. Μερóπη Σανοπούλου για τις σημαντικές της υποδείξεις σε θέματα πολυμερών και Φυσικοχημείας, τη συνεχή ενθάρρυνση, την άμεση καθοδήγηση και για τη βοήθειά της στην περαίωση της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Δρ. Πέτρο Οικονόμου για την άψογη συνεργασία μας και την υποστήριξη του.

Ευχαριστώ τους μεταδιδακτορικούς Δρ. Βασιλική Τσούτη και Δρ. Γεώργιο Κόκκορη για τις χρήσιμες συζητήσεις και τις εύστοχες υποδείξεις τους σε ζητήματα της μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τους φίλους και συνυποψηφίους Βασίλη Λιακόπουλο, Γεώργιο Ψειρόπουλο και Μαρία Γιαμαλή για την ηθική τους συμπαράσταση σε όλο το διάστημα εκπόνησης της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους που με στήριξαν σε όλο το διάστημα περαίωσης της εργασίας.

Περίληψη

Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας αποτελεί η ανάπτυξη μιας μεθόδου προσομοίωσης της λειτουργίας ενός χημικού αισθητήρα αλληλεπικαλυπτόμενων κτενίων (IDC). Οι IDC's έχουν ενσωματωθεί σε πολλές διατάξεις αισθητήρων τις τελευταίες δεκαετίες και συνδυάζονται αποδοτικά με ισοτροπικά διηλεκτρικά υλικά στην πλειονότητα τους πολυμερή. Ο μηχανισμός αίσθησης τους στηρίζεται στην μεταβολή της χωρητικότητας τους λόγω μεταβολών στις διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών κατασκευής τους καθώς και στις φυσικές, χημικές και δομικές ιδιότητες τους.

Η ανάπτυξη εργαλείων προσομοίωσης λειτουργιών ενός αισθητήρα κρίνεται ωφέλιμη για την ελαχιστοποίηση του κόστους παρασκευής του διαδικασίας που απαιτεί χειρισμούς υλικών της ναοκλίμακας, τη βελτιστοποίηση των χρόνων απόκρισης όπως επίσης και για τη δυνατότητα πρόβλεψης της απόκρισης του αισθητήρα σε καθορισμένο περιβάλλον.

Στα θέματα που καλύπτονται περιλαμβάνονται η περιγραφή του συστήματος του αισθητήρα του εργαστηρίου, η διαδικασία λήψης των μετρήσεων, η μελέτη της αλληλεπίδρασης των μορίων αναλύτη με το πολυμερικό στρώμα. Εν συνεχεία γίνεται η περιγραφή της μεθόδου προσομοίωσης καθώς και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της σε σύγκριση με πειραματικές μετρήσεις. Επιχειρήθηκε μια πλήρης περιγραφή της λειτουργίας του αισθητήρα κατά την ρόφηση μορίων διαλύτη από το πολυμερικό στρώμα έως και την διαφορά που εμφανίζεται στην τελική τιμή της χωρητικότητας.

Η μεταβολή της χωρητικότητας αποδόθηκε στην μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς του αισθητηρίου υμενίου, φαινόμενο που οφείλεται στη ρόφηση των πτητικών ουσιών και προσεγγίζουμε με σχέσεις θεωριών μέσου πεδίου.

Τελικώς παρουσιάζονται δύο τεχνικές, μια για την εκτίμηση της τιμής χωρητικότητας για συνεχή τάση παρουσία ορισμένης συγκέντρωσης ατμών ενός οργανικού αναλύτη και μια για τον προσδιορισμό του χρόνου απόκρισης μέσω της προσομοίωσης της κινητικής ροφήσεως του αναλύτη από το πολυμερικό υμένιο. Η υλοποίηση της μεθόδου έγινε με το πακέτο λογισμικού COMSOL, ένα εμπορικό πακέτο επίλυσης μερικών διαφορικών εξισώσεων (ΜΔΕ) που επιτρέπει ταυτόχρονη επίλυση πολλαπλών φυσικών προβλημάτων. Το μοντέλο παράγει γραφικές παραστάσεις της μεταβολής της χωρητικότητας με τον χρόνο σύμφωνα με παραμέτρους που ορίζει ο χρήστης σχετικά με τις διαστάσεις, τη συγκέντρωση των ατμών και τη διηλεκτρική σταθερά του χημειοπυκνωτή.

Ως πρότυπο για το μοντέλο προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκε ο αισθητήρας του εργαστηρίου χημικών αισθητήρων του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας και Νανοεπιστημών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Πειραματικά δεδομένα του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν σε όλα τα στάδια της μελέτης.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγικά - Αισθητήρες.....	1
1.1 Ο Ρόλος των Αισθητήρων στην Ηλεκτρονική.....	1
1.2 Τα Μέρη ενός Αισθητήρα.....	2
1.3 Χαρακτηριστικά Αισθητήρων	4
1.3.1 Στατικά χαρακτηριστικά	4
1.3.2 Δυναμικά χαρακτηριστικά.....	6
1.4 Πεδία Εφαρμογών Αισθητήρων	8
1.5 Ταξινόμηση των Αισθητήρων	9
1.6 Πλεονεκτήματα Μικροαισθητήρων.....	12
1.7 Χημικοί Αισθητήρες.....	13
1.7.1 "Ηλεκτρονικές μύτες"	14
1.7.2 Κατηγορίες Χημικών Αισθητήρων	15
1.7.3 Πυκνωτές τύπου Αλληλοεπικαλυπτόμενων Κτενίων - Interdigital Capacitors (IDCs)	22
2. Αλληλεπιδράσεις Πολυμερών – Διαλυτών	32
2.1 Εισαγωγή	32
2.2 Προσόφηση.....	32
2.3 Ρόφηση Πολυμερούς	35
2.3.1 Ισόθερμες ρόφησης.....	35
2.4 Διάχυση.....	37
2.4.1 Πείραμα Ρόφησης.....	38
2.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη ρόφηση και τη διάχυση.....	40
3. Μέθοδος Πεπερασμένων Στοιχείων	44
3.1 Το πακέτο λογισμικού COMSOL Multiphysics.....	45
4. Ηλεκτροστατικό Μοντέλο στο COMSOL.....	47
4.1 Σχεδιασμός του Μοντέλου.....	48
4.2 Μοντελοποίηση Γεωμετρίας.....	49
4.2.1 Σχεδιασμός των ηλεκτροδίων αλληλεπικαλυπτόμενων κτενίων (IDE's)	50
4.2.2 Σχεδιασμός των τρισδιάστατων στρώσεων.....	54
4.3 Εναπόθεση Υλικών	56
4.4 Ρυθμίσεις Φυσικής.....	58
4.5 Κατασκευή του πλέγματος διακριτοποίησης (Meshing)	59
4.6 Επίλυση του προβλήματος.....	60
4.7 Υπολογισμός χωρητικότητας.....	61
5. Ηλεκτροστατική Προσομοίωση λειτουργίας χημικού αισθητήρα	63
5.1 Εισαγωγή	63
5.2 Εξαγωγή τιμών κλάσματος όγκου από πειραματικά δεδομένα διόγκωσης.....	64
5.3 Εφαρμογή κανόνων μίξης.....	69
5.4 Παραμετρική προσομοίωση πειράματος χωρητικότητας	70
5.4.1 Διείσδυση δυναμικών γραμμών	71

5.4.2 Ορισμός παραμέτρου	73
5.5 Μετα-επεξεργασία δεδομένων υπολογισμού χωρητικότητας	75
5.6 Αποτελέσματα.....	76
5.6.1 Πολυμεθυλοσιλοξάνιο PDMS.....	77
5.6.2 Πολυμεθακρυλικός-βουτυλεστέρας (PBMA).....	78
5.6.3 Πολυμεθακρυλικός-προπυλεστέρας (PPMA)	80
6. Μελέτη διάχυσης αναλύτη στο πολυμερές	83
6.1 Σχεδιασμός προσομοίωσης κινητικής ρόφησης	83
6.2 Μοντελοποίηση Γεωμετρίας.....	85
6.3 Επιλογή υλικού	87
6.4 Ρυθμίσεις Φυσικής.....	87
6.5 Κατασκευή του πλέγματος διακριτοποίησης (Meshing)	90
6.6 Ρυθμίσεις Μελέτης.....	92
6.7 Υπολογισμός συντελεστή διάχυσης.....	92
6.8 Αποτελέσματα - Επεξεργασία δεδομένων	94
6.8.1 Συγκέντρωση ανά χρονική στιγμή.....	95
6.8.2 Μετατροπή κινητικής ροφήσεως σε μεταβολή χωρητικότητας.....	98
7. Συμπεράσματα	102
8. Βιβλιογραφία	104

Εισαγωγικά - Αισθητήρες

1.1 Ο Ρόλος των Αισθητήρων στην Ηλεκτρονική

Η ραγδαία κι εκτεταμένη ανάπτυξη της τεχνολογίας των ηλεκτρονικών, όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό από την επαφή μας με τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, μεταβάλλει και το περιβάλλον μας, σε προσωπικό αλλά και μακροσκοπικό επίπεδο. Πλέον με όλο κι αυξανόμενη συχνότητα συναντάμε πολύπλοκα συστήματα ελέγχου και λήψεως αποφάσεων, όχι μόνον στη βιομηχανία, όπου οι αυτοματισμοί αποτελούν νευραλγικό γρανάζι στη σύγχρονη παραγωγική μηχανή, αλλά και στην απλή καθημερινότητά μας, από τον τετριμμένο θερμοστάτη του καλοριφέρ μας έως και εξεζητημένες διατάξεις όπως ο αυτοπρογραμματιζόμενος θερμοστάτης NEST [1] που επιτρέπει έλεγχο της θερμοκρασίας του σπιτιού μέσω κινητού τηλεφώνου.



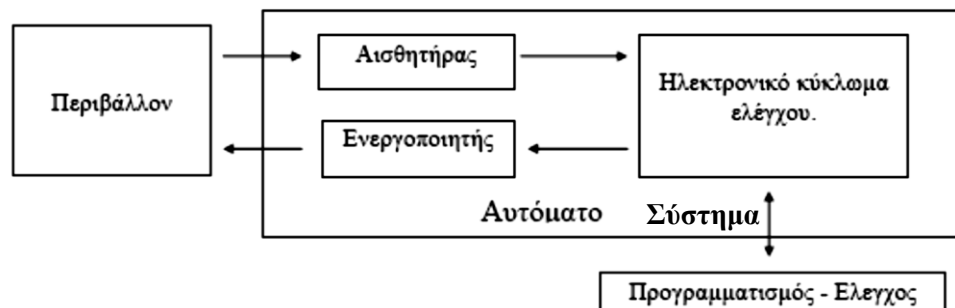
Σχήμα 1.1 Ο αισθητήρας NEST

Για την υλοποίηση των αυτοματισμών απαιτείται ένα κύκλωμα ελέγχου (Control Unit) το οποίο λαμβάνει δεδομένα από τον εξωτερικό χώρο (περιβάλλον), τα επεξεργάζεται και προβαίνει σε κατάλληλες ενέργειες, ανάλογα με τον προγραμματισμό του. Τα δεδομένα αυτά εισάγονται στο κύκλωμα ελέγχου σαν στοιχεία του προγραμματισμού του, είτε συλλέγονται αυτόνομα. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε απλά μια μηχανή η οποία εκτελεί μια αλληλουχία συγκεκριμένων βημάτων, ενώ στη δεύτερη έχουμε ένα Αυτόματο Σύστημα, ένα σύστημα ικανό να δράσει αυτόνομα, σύμφωνα με τα

δεδομένα που επικρατούν στο περιβάλλον του. Ο αυτοματισμός θα πρέπει να κατασκευαστεί με όσο το δυνατόν μικρότερες ανοχές ώστε να μην παρεκκλίνει από την αλληλουχία των βημάτων του, ενώ το αυτόματο σύστημα έχει την ικανότητα να ελέγχει και να προβαίνει σε διορθώσεις.

Απαραίτητη προϋπόθεση για τη συλλογή δεδομένων από το περιβάλλον ενός αυτόματου συστήματος είναι η παρουσία ενός ορισμένου πλήθους αισθητήρων (Sensors). **Αισθητήρας** είναι μια συσκευή η οποία θα μετατρέψει ένα μακροσκοπικό φυσικό μέγεθος ή χημική ποσότητα (φως, δύναμη, πίεση, θερμοκρασία κ.λ.π.) σε κάποιο ηλεκτρικά μετρήσιμο μέγεθος και στη συνέχεια αφού επεξεργαστεί αυτό το ηλεκτρικό σήμα θα το μετατρέψει σε κάποιο τυποποιημένο ηλεκτρικό σήμα με ορισμένα χαρακτηριστικά [2].

Η συσκευή εκείνη η οποία θα αλληλεπιδράσει με το περιβάλλον μετατρέποντας ένα είδος ενέργειας ή κάποιο φυσικό γνώρισμα σε άλλο για διάφορους σκοπούς, όπως για μέτρηση ή μεταφορά πληροφορίας επί παραδείγματι στους αισθητήρες πίεσης, ονομάζεται **Ενεργοποιητής** (Actuator). Ο ενεργοποιητής μπορεί να είναι μια συσκευή, συνήθως ηλεκτρική, ηλεκτρονική, ηλεκτρομηχανική, ηλεκτρομαγνητική, φωτονική ή φωτοβολταϊκή η οποία μετατρέπει μια μορφή ενέργειας (ή ένα φυσικό χαρακτηριστικό) σε μια άλλη (σ'ένα άλλο) για διάφορους σκοπούς, όπως μετρήσεις ή μεταφορά πληροφορίας. Στην ουσία, είναι μία διάταξη που τροφοδοτείται συνήθως από ένα ηλεκτρικό σήμα και το μετατρέπει σε μία άλλη μορφή ενέργειας, εκτελώντας παράλληλα μία συγκεκριμένη ενέργεια. Ενεργοποιητής μπορεί να είναι ένας ηλεκτροκινητήρας, ένας κινούμενος βραχίονας ή στιδήποτε μπορεί να προκαλέσει μια ενέργεια.



Σχήμα 1.2 Γενικό διάγραμμα λειτουργίας ενός αυτόματου συστήματος.

1.2 Τα Μέρη ενός Αισθητήρα

Ένας αισθητήρας αποτελείται από δύο διακριτά τμήματα:

- το πρώτο, είναι αυτό που αντιλαμβάνεται και μετατρέπει τη μετρήσιμη φυσική ή χημική ποσότητα σε ηλεκτρικά μετρήσιμο σήμα κι ονομάζεται *Μετατροπέας* (Transducer)

- το δεύτερο, ηλεκτρονικό τμήμα, είναι αυτό που μετατρέπει το σήμα του μετατροπέα σε κάποιο τυποποιημένης μορφής σήμα κι ονομάζεται *Κύκλωμα Οδήγησης* (Driving Circuit) [3].

Ο μετατροπέας είναι το δυσκολότερο και πιο κρίσιμο μέρος ενός αισθητήρα. Από την ποιότητα καθώς και από την αρχή λειτουργίας του θα καθοριστούν και τα χαρακτηριστικά του αισθητήρα (περιοχή λειτουργίας, ακρίβεια). Για να γίνει δυνατή η κατασκευή ενός μετατροπέα κάποιου μακροσκοπικού μεγέθους, θα πρέπει να υλοποιηθεί μια δομή σύμφωνα με την οποία είναι δυνατόν μεταβολές του μακροσκοπικού μεγέθους να επιφέρουν μεταβολή σε ένα ηλεκτρικά μετρήσιμο μέγεθος.

Οι αισθητήρες μας επιτρέπουν να συλλέγουμε πληροφορίες από απομακρυσμένα και πολλές φορές επικίνδυνα σημεία του περιβάλλοντος χώρου. Πρόκειται συνήθως για συμπαγείς μονάδες, οι οποίες θα τοποθετηθούν τις περισσότερες φορές μακριά από τη μονάδα ελέγχου-συλλογής δεδομένων (π.χ. κινητήρας μηχανής οχήματος, βιομηχανία). Θα πρέπει λοιπόν το σήμα να μπορεί να διανύσει όσο το δυνατόν μεγαλύτερες αποστάσεις με την ελάχιστη δυνατή παραμόρφωση. Το κύκλωμα οδήγησης ενός μετατροπέα επιβάλλεται αρχικά να μετατρέψει το συνήθως ευαίσθητο σήμα του (π.χ. μια χωρητικότητα ή μια μικρή τάση) σε κάποιο ηλεκτρικό σήμα πιο σταθερής μορφής, πρόκειται λοιπόν για ένα μεταλλάκτη σε συνδυασμό ίσως με κάποια ενισχυτική διάταξη.

Ένας μετατροπέας από μόνος του δεν αποτελεί μια ιδιαίτερα αξιόπιστη λύση σαν αισθητήρας. Τα ηλεκτρικά σήματα τα οποία συνήθως δίνει είναι πολύ μικρής έντασης και τις περισσότερες φορές δύσκολα μετρήσιμα. Σαν μια ελάχιστη διαμόρφωση θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ένα μετατροπέα μαζί με ένα μεταλλάκτη, ώστε να έχουμε ένα πιο σταθερό σήμα, αλλά εάν λάβουμε υπόψη μας τις διακυμάνσεις της τάσης ή την μεταβολή της θερμοκρασίας θα δούμε ότι ούτε αυτό είναι αρκετό. Συνεπώς σαν ελάχιστη διαμόρφωση θα πρέπει να θεωρηθεί ο μετατροπέας και το κύκλωμα οδήγησης το οποίο πρέπει να συμπεριλαμβάνει κάποια υποκυκλώματα σταθεροποίησης, έτσι ώστε ο αισθητήρας τελικά να μπορεί να εργαστεί με προβλεπόμενο τρόπο και χαρακτηριστικά μέσα στην περιοχή λειτουργίας του.

Το τελευταίο χαρακτηριστικό ενός αισθητήρα είναι το περίβλημα (package) μέσα στο οποίο θα συναρμολογηθεί. Το περίβλημα ενός αισθητήρα καθορίζεται από τις απαιτήσεις του περιβάλλοντος στο οποίο θα τοποθετηθεί. Τις περισσότερες φορές συνιστά όχι μόνο το φορέα του αισθητήρα αλλά και το μέσο προστασίας του από το περιβάλλον (υψηλή θερμοκρασία, διαβρωτική ατμόσφαιρα, ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές). Κατά συνέπεια, τα χαρακτηριστικά του περιβλήματος ενός αισθητήρα δύναται να έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην απόδοση του ίδιου του αισθητήρα, ιδίως στον χρόνο απόκρισής του. Τελικό κριτήριο για την τελική διαμόρφωση του αισθητήρα είναι το περιβάλλον μέσα στο οποίο θα τοποθετηθεί και η κρισιμότητα των μετρήσεων που πρόκειται να πραγματοποιηθούν.

Αξίζει ακόμη να αναφερθεί ότι το ηλεκτρικό σήμα από τον αισθητήρα συχνά χρειάζεται να τροποποιηθεί πριν μπορέσει να αξιοποιηθεί, όπως π.χ. για την απεικόνιση πληροφορίας σε κάποιον χειριστή, την καταγραφή του ή τη μετάδοσή του. Τα

περισσότερα σήματα που προέρχονται από ένα αισθητήριο στοιχείο είναι από τη φύση τους αναλογικά και απαιτείται ως εκ τούτου αναλογική επεξεργασία. Ως επεξεργαστή εννοούμε οποιαδήποτε διάταξη που τροποποιεί το προερχόμενο από έναν αισθητήρα ηλεκτρικό σήμα χωρίς να αλλάζει τη μορφή της ενέργειας του σήματος [4].

1.3 Χαρακτηριστικά Αισθητήρων

Η σχέση μεταξύ μιας μετρήσιμης φυσικής ποσότητας X και της μεταβλητής Y του σήματος εξόδου του αισθητήρα είναι θεμελιώδης για τη λειτουργία του. Βάσει αυτής της σχέσης καθορίζονται τα χαρακτηριστικά και γίνεται η βαθμονόμηση του αισθητήρα. Οι αισθητήρες βαθμονομούνται με μέτρηση γνωστών φυσικών μεγεθών και καταγραφή της απόκρισης του συστήματος. Τα χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα καθορίζουν την απόδοση του, τη σταθερότητα της λειτουργίας του και την ταχύτητα της απόκρισης του στα ερεθίσματα που δέχεται. Τα χαρακτηριστικά αυτά μπορεί να είναι είτε στατικά, είτε δυναμικά. [2,3]

1.3.1 Στατικά χαρακτηριστικά

Τα στατικά χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα καθορίζουν την απόδοσή του σε μια σταθερή κατάσταση και είναι τα ακόλουθα:

- **Ακρίβεια**

Η ακρίβεια είναι η ικανότητα ενός συστήματος να δίνει αποτελέσματα ταυτόσημα με την πραγματική τιμή της μετρήσιμης ποσότητας. Ως ανακρίβεια ορίζεται η απόκλιση της μέτρησης του αισθητήρα από την πραγματική τιμή του εξωτερικού ερεθίσματος. Είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα άλλων χαρακτηριστικών όπως της υστέρησης και των σφαλμάτων βαθμονόμησης. Μπορεί να εκφρασθεί σαν απόλυτη τιμή του σφάλματος μέτρησης, ποσοστό της κλίμακας εισόδου ή ποσοστό της κλίμακας εξόδου.

- **Διακριτική Ικανότητα (resolution)**

Ορίζεται ως η ελάχιστη μεταβολή της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας που χρειάζεται για να παρατηρηθεί ανιχνεύσιμη μεταβολή στο σήμα εξόδου. Η ελάχιστη μεταβολή της μετρήσιμης ποσότητας από το μηδέν ορίζεται ως όριο της διακριτικής ικανότητας.

- **Επαναληψιμότητα**

Είναι η ικανότητα ενός μετρητικού συστήματος να δίνει το ίδιο αποτέλεσμα όταν μετρά την ίδια φυσική ποσότητα υπό τις ίδιες συνθήκες. Σχετίζεται με τη στατιστική διακύμανση των μετρήσεων. Η πιστότητα είναι απαραίτητη αλλά όχι αρκετή συνθήκη για την ακρίβεια.

- ***Ικανότητα αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων***

Είναι η πιστότητα των μετρήσεων σε ένα μεγάλο χρονικό διάστημα, ή σε διαφορετικά εργαστήρια, ή χρησιμοποιώντας διαφορετικό εξοπλισμό.

- ***Ευαισθησία***

Η ευαισθησία ενός αισθητήρα είναι η παράγωγος της συνάρτησης μεταφοράς ως προς τη μετρήσιμη φυσική ποσότητα για μια ορισμένη τιμή της ποσότητας αυτής. Για μια γραμμική συνάρτηση μεταφοράς, η ευαισθησία του αισθητήρα είναι γραμμική. Ένας αισθητήρας με ιδανικά χαρακτηριστικά έχει μεγάλη και σταθερή ευαισθησία.

- ***Μονοτονικότητα***

Η μονοτονικότητα της συνάρτησης μεταφοράς ενός αισθητήρα σημαίνει ότι η καμπύλη της συνάρτησης μεταφοράς είναι πάντα αύξουσα ή πάντα φθίνουσα ως προς την αύξηση της μετρήσιμης ποσότητας.

- ***Πλήρης κλίμακα εισόδου***

Ορίζεται ως η μέγιστη μεταβολή της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας την οποία μπορεί να μετρήσει ο αισθητήρας με σχετική ακρίβεια.

- ***Πλήρης κλίμακα εξόδου***

Ορίζεται ως η αλγεβρική διαφορά μεταξύ των τιμών εξόδου ενός αισθητήρα που αντιστοιχούν στην μέγιστη και την ελάχιστη ανιχνεύσιμη τιμή της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας.

- ***Υστέρηση***

Είναι η απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων του αισθητήρα, όταν η μετρήσιμη φυσική ποσότητα προσεγγίζεται από αντίθετες κατευθύνσεις.

- ***Σφάλμα μη γραμμικότητας***

Ορίζεται μόνο για αισθητήρες με γραμμική συνάρτηση μεταφοράς, η οποία στην πράξη δεν είναι τελείως γραμμική. Για να έχει νόημα το σφάλμα αυτό, πρέπει να ορίσουμε την ευθεία γραμμή σε σχέση με την οποία θα το μετρήσουμε. Μια συνήθης επιλογή είναι η ευθεία που προκύπτει την ανάλυση των τιμών των μετρήσεων με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων. Το σφάλμα μη γραμμικότητας υπολογίζεται ως ποσοστό της μέγιστης τιμής εισόδου.

- ***Σφάλματα βαθμονόμησης***

Τα σφάλματα βαθμονόμησης οφείλονται στην κακή βαθμονόμηση του αισθητήρα. Έτσι αν η βαθμονόμηση δεν γίνει αναλυτικά (για κάθε σημείο της συνάρτησης μεταφοράς) αλλά για λίγα μόνο αντιπροσωπευτικά σημεία, προκύπτει ένα συστηματικό σφάλμα. Τα

σφάλματα βαθμονόμησης μπορεί επίσης να σχετίζονται με την ανακρίβεια στη γνώση της μετρήσιμης φυσικής ποσότητας κατά τη βαθμονόμηση ή την λανθασμένη καταγραφή της απόκρισης του αισθητήρα στην αλλαγή αυτής της ποσότητας.

▪ *Συστηματικά σφάλματα*

Τα συστηματικά σφάλματα είναι αποτέλεσμα διάφορων παραγόντων όπως:

1. Μεταβλητές που επηρεάζουν τη λειτουργία του αισθητήρα (π.χ. θερμοκρασία)
2. Αλλαγές στη χημική σύνθεση ή μηχανική τάση εξαρτημάτων του αισθητήρα
3. Επίδραση της μετρητικής διαδικασίας στη μετρήσιμη φυσική ποσότητα
4. Φαινόμενα εξασθένησης του σήματος
5. Τα συστηματικά σφάλματα μπορούν να διορθωθούν με τεχνικές αντιστάθμισης όπως η ανάδραση και το φιλτράρισμα.

▪ *Τυχαία σφάλματα*

Τα τυχαία σφάλματα, γνωστά και ως "θόρυβος" είναι ένα σήμα που δε μεταφέρει δεδομένα. Πραγματικά τυχαία σφάλματα όπως ο "λευκός θόρυβος" περιγράφονται από μια γκαουσιανή κατανομή. Μπορεί να οφείλονται σε περιβαλλοντικούς παράγοντες ή να σχετίζονται με τη μετρητική διαδικασία και τη μετάδοση του σήματος. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιπτώσεις τους, θα πρέπει ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο να είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας.

1.3.2 Δυναμικά χαρακτηριστικά

Η απόκριση ενός αισθητήρα σε ένα μεταβλητό σήμα εισόδου είναι διαφορετική από την απόκριση σε ένα σταθερό σήμα εισόδου. Η απόκριση χαρακτηρίζεται από μια δυναμική συμπεριφορά που δε μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω. Ο λόγος για αυτή τη δυναμική συμπεριφορά είναι η παρουσία εξαρτημάτων που συσσωρεύουν ενέργεια όπως μάζες, πυκνωτές, επαγωγικά ή θερμικά στοιχεία κ.α. Τα δυναμικά χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα προσδιορίζονται εξετάζοντας την απόκριση του σε διάφορες κυματομορφές του σήματος εισόδου. Αυτές μπορεί να είναι κυματομορφές ώθησης, βήματος, γραμμικές, ημιτονοειδείς ή θορύβου (σχήμα 1.3) [3].



Σχήμα 1.3 Κυματομορφές σήματος εισόδου

Χαρακτηριστικά	Ιδανική τιμή
Απόκριση Δy	Γραμμική και χωρίς "θόρυβο".
Αρχική τιμή εξόδου y_0	Σημείο Μηδέν
Χρόνος απόκρισης τ	Μηδενικό για στιγμιαία απόκριση
Εύρος συχνοτήτων	Άπειρο
Χρόνος ως το 90 % της τελικής τιμής, t_{90}	Μηδέν για στιγμιαία απόκριση
Ένδειξη πλήρους κλίμακας, y_{\max}	Βαθμονομημένη μέγιστη έξοδος
Περιοχή λειτουργίας, $y_{\max} - y_{\min}$	Άπειρη
Ευαισθησία, S	Υψηλή και σταθερή καθόλη την περιοχή λειτουργίας
Διακριτική ικανότητα	Άπειρη

Πίνακας 1.1 Επιθυμητά χαρακτηριστικά αισθητήρα [2]

Σε ένα πραγματικό αισθητήρα η συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά του πάντα αποκλίνουν από τον ιδανικό (πίνακας 1.1). Οι αιτίες είναι τόσο οι κατασκευαστικές ανοχές όσο και οι περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη λειτουργία του. Το

ηλεκτρονικό κύκλωμα που συνοδεύει έναν αισθητήρα μπορεί επίσης να επιβάλλει περιορισμούς στη λειτουργία του.

Χαρακτηριστικό	Σημασία
Μη γραμμικότητα	Η απόκριση δεν είναι ανάλογη προς το σήμα εισόδου.
Αργή απόκριση	Η έξοδος αργεί να φτάσει στην τιμή μόνιμης κατάστασης (δηλαδή μεγάλη τιμή του τ).
Μικρή περιοχή λειτουργίας	Η περιοχή λειτουργίας περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό.
Χαμηλή ευαισθησία	Ο αισθητήρας αποκρίνεται μόνο σε μεγάλα σήματα εισόδου (δηλαδή μικρό S).
Ολίσθηση της ευαισθησίας	Η έξοδος μεταβάλλεται με το χρόνο π.χ. μεταβάλλεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
Ολίσθηση της αναφοράς	Η έξοδος μεταβάλλεται με το χρόνο.
Αντιστάθμιση (Offset)	Συστηματικό λάθος στην έξοδο του αισθητήρα.
Ολίσθηση αντιστάθμισης	Μετατόπιση αντιστάθμισης με το χρόνο π.χ. λόγω γήρανσης.
Γήρανση	Η έξοδος του αισθητήρα μεταβάλλεται με το χρόνο.
Παρεμβολή	Η έξοδος είναι ευαίσθητη στις εξωτερικές συνθήκες π.χ. παρασιτική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, υγρασία.
Υστέρηση	Συστηματικά σφάλμα στην καμπύλη εισόδου – εξόδου.
Θόρυβος	Η έξοδος περιλαμβάνει ένα ανεπιθύμητο τυχαίο σήμα.

Πίνακας 1.2 *Ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά αισθητήρα [2]*

1.4 Πεδία Εφαρμογών Αισθητήρων

Οι μικροαισθητήρες έχουν ποικίλες εφαρμογές. Μερικά παραδείγματα συσκευών και συστημάτων περιλαμβάνουν εκτυπωτές μελάνης, φορητούς αναλυτές αίματος, συστήματα lab-on-a-chip και μικρο-ολοκληρωμένα συστήματα ανάλυσης. Οι εφαρμογές δεν περιορίζονται μόνο στη διαγνωστική, τη φαρμακευτική, τη βιοτεχνολογία και την περιβαλλοντολογική τεχνολογία, αλλά και σε εμπορικά ηλεκτρονικά, χημικές βιομηχανίες και βιομηχανίες αυτοκινήτων και τροφίμων. Συνοπτικά οι εφαρμογές των μικροαισθητήρων κατηγοριοποιούνται ως εξής:

- Διαγνωστική
 - ολοκληρωμένα συστήματα ανάλυσης
- Φαρμακευτική
 - ανίχνευση και έλεγχος φαρμάκων
- Ιατρική
 - παροχή φαρμάκων, διαγνωστική in vivo
- Βιομηχανία τροφίμων και αγροτική οικονομία
 - διαγνωστική τροφίμων
- Βιοτεχνολογία
 - ψηφίδες DNA, ψηφίδες πρωτεϊνών, ψηφίδες κυττάρων
- Χημεία
 - lab-on-a-chip, μικροαντιδράσεις
- Τεχνολογία περιβάλλοντος
 - μετρήσεις αποβλήτων, ποιότητας του νερού και του αέρα
- Αυτοκινητοβιομηχανία
 - έλεγχος της ποιότητας των καυσίμων, ανάλυση αερίων, αερόσακοι
- Εμπορικά ηλεκτρονικά
 - εκτυπωτές μελάνης, συστήματα ισχύος ρευστών

1.5 Ταξινόμηση των Αισθητήρων

Οι αισθητήρες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με τη λειτουργία που επιτελούν (όπως για παράδειγμα τη μέτρηση της πίεσης, θερμοκρασίας κλπ) ή τη φυσική αρχή στην οποία στηρίζεται η λειτουργία τους (όπως για παράδειγμα η μαγνητική αντίσταση, τα οπτικά ηλεκτρονικά κλπ). Η συνηθέστερη μέθοδος ταξινόμησης των αισθητήρων στην εποχή μας εξετάζει την κύρια μορφή ενέργειας που μεταφέρει το σήμα τους. Με βάση αυτό το χαρακτηριστικό διακρίνουμε τους παρακάτω τύπους [2]:

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

Μηχανικοί μικροαισθητήρες

Οι μηχανικοί μικροαισθητήρες αποτελούν ίσως τη μεγαλύτερη τάξη αισθητήρων εξαιτίας της ευρύτητας των εφαρμογών τους. Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μηχανικών

μετρήσιμων ποσοτήτων προς εξέταση, εκ των οποίων οι κυριότερες είναι οι εξής: μετατόπιση, ταχύτητα, επιτάχυνση, δύναμη, ροπή στρέψης, τάση, πίεση, ροή, πυκνότητα, συχνότητα, ελαστικότητα, παραμόρφωση, τραχύτητα. Η εξέλιξη τους υπήρξε ραγδαία λόγω της ήδη υπάρχουσας τεχνολογίας επεξεργασίας ημιαγωγών.

Το πυρίτιο είναι το κύριο τρέχον υλικό κατασκευής μικροδομών εξαιτίας της ανθεκτικότητας και των καλών ηλεκτρικών ιδιοτήτων του. Επίσης μπορεί εύκολα να επικαλυφθεί με άλλα υλικά που του επιτρέπουν να χρησιμοποιηθεί σε οξειδωτικά περιβάλλοντα. Τέλος η παράλληλη διαδικασία κατασκευής και η υπάρχουσα υποδομή έχουν ως αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση του κόστους και την προώθηση του πυριτίου για μικρομηχανικές εφαρμογές.

Οι μικρομηχανικοί αισθητήρες περιλαμβάνουν κάποια μηχανική δομή της οποίας οι ιδιότητες εξαρτώνται από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες. Γενικά η μηχανική δομή αυτή παραμορφώνεται με κάποιο τρόπο και είναι αυτή η παραμόρφωση που μας επιτρέπει να μετρήσουμε το φυσικό μέγεθος που την προκαλεί. Ο τρόπος που παραμορφώνονται οι μηχανικές δομές, εξαρτάται όχι μόνο από την μορφή αλλά και από τις μηχανικές ιδιότητες, την συνδεσμολογία και κάποια περιβαλλοντική παράμετρο. Παραδείγματα τέτοιων δομών είναι οι δοκοί, τα διαφράγματα, οι μεμβράνες κ.ά.

Το φυσικό μέγεθος που παραμορφώνει αυτές τις δομές μπορεί να είναι μηχανική τάση, στατικός ηλεκτρισμός, θερμοκρασία, πίεση και πλήθος άλλων αιτιών. Μερικά παραδείγματα μηχανικών αισθητήρων είναι: ταχύμετρα, επιταχυνσιόμετρα, δυναμόμετρα, μετρητές ροής, γυροσκόπια, αισθητήρες τύπου πιεζοαντίστασης, αισθητήρες τύπου χωρητικότητας.

Θερμικοί αισθητήρες

Η λειτουργία των θερμικών αισθητήρων βασίζεται στο μετασχηματισμό της θερμικής ενέργειας (ή των αποτελεσμάτων της θερμικής ενέργειας) σε μια αντίστοιχη ηλεκτρική ποσότητα που μπορεί να επεξεργασθεί περαιτέρω. Γενικά, ένα μη θερμικό σήμα μετατρέπεται σε μια ροή θερμότητας. Η ροή θερμότητας μεταφράζεται σε αλλαγή της θερμοκρασίας και τελικά μετατρέπεται σε ένα ηλεκτρικό σήμα.

Οι θερμικοί αισθητήρες ταξινομούνται σε ηλεκτρικούς και μη ηλεκτρικούς ανάλογα με το σήμα εξόδου. Ηλεκτρικοί είναι τα θερμοζεύγη, τα θερμίστορ, οι θερμοδιακόπτες, οι θερμοδιόδοι, τα θερμοtransistor και τα θερμιδόμετρα. Μη ηλεκτρικοί αισθητήρες είναι τα θερμόμετρα, οι θερμοδείκτες οργανικών κρυστάλλων που αλλάζουν χρώμα ανάλογα με την αλλαγή θερμοκρασίας, οι θερμικοί αισθητήρες οπτικών ινών και οι αισθητήρες επιφανειακών ακουστικών κυμάτων.

Η εφαρμογή τους εστιάζεται κυρίως στη μέτρηση της θερμοκρασίας. Έτσι έχουν αξιοποιηθεί στη βιομηχανία, την ιατρική, την επιστήμη του περιβάλλοντος και σε πολλούς τομείς της καθημερινής μας ζωής. Οι θερμικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται επίσης στη μέτρηση ροής βάσει της αρχής της ψύξης των θερμών αντικειμένων από τη

ροή ενός ρευστού. Μπορούν επίσης να εφαρμοστούν στη θερμική αποτύπωση και σε μετρήσεις θερμοχωρητικότητας στα ρευστά.

Ηλεκτρικοί αισθητήρες

Η ιδιαιτερότητα των ηλεκτρικών αισθητήρων είναι ότι δεν υπάρχει μετατροπή της ενεργειακής μορφής του σήματος, για το λόγο αυτό ταξινομούνται μάλλον ως ηλεκτρικοί μεταλλάκτες ή επεξεργαστές. Οι ηλεκτρικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν ποσότητες όπως φορτίο, ένταση, τάση, αντίσταση, αγωγιμότητα, χωρητικότητα, επαγωγή, διηλεκτρική σταθερά, πόλωση, συχνότητα. Η μέτρηση ισχύος, ένα σημαντικό μέτρο της συμπεριφοράς πολλών διαδικασιών κατασκευής, συμπεριλαμβάνεται επίσης εδώ.

Μαγνητικοί αισθητήρες

Ένας μαγνητικός αισθητήρας μετατρέπει τη μεταβολή της έντασης ενός μαγνητικού πεδίου σε ηλεκτρικό σήμα. Εφαρμόζονται άμεσα ως μαγνητόμετρα και στην ανάγνωση δεδομένων (κεφαλές για τις μαγνητικές συσκευές αποθήκευσης δεδομένων) ή έμμεσα σαν μέσο ανίχνευσης μη μαγνητικών σημάτων (π.χ. μέτρηση γωνιακής ορμής ή μέτρηση ταχύτητας) ή ως αισθητήρες εγγύτητας. Οι περισσότεροι μαγνητικοί αισθητήρες χρησιμοποιούν τη δύναμη Lorentz παράγοντας μια συνιστώσα ρεύματος κάθετη στο διάνυσμα της μαγνητικής επαγωγής για να ανιχνεύσουν το μαγνητικό πεδίο.

Οι μαγνητικοί αισθητήρες ταξινομούνται ανάλογα με την αρχή λειτουργίας τους σε μαγνητογαλβανικούς, ακουστικούς και κβαντικούς. Οι μαγνητογαλβανικοί περιλαμβάνουν τις μαγνητοαντιστάσεις, τις μαγνητοδιόδους, τα μαγνητικά transistor (διπολικά, CMOS) και τις συσκευές που βασίζονται στο φαινόμενο Hall. Στους ακουστικούς μαγνητικούς αισθητήρες, η εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου μπορεί να τροποποιήσει τα ακουστικά χαρακτηριστικά ενός μαγνητοελαστικού υλικού. Τέλος, στους κβαντικούς μαγνητικούς αισθητήρες περιλαμβάνεται η υπεραγώγιμη συσκευή κβαντικής συμβολής (SQUID) η οποία είναι το πιο ευαίσθητο μαγνητόμετρο ικανό να μετρήσει εξαιρετικά ασθενή μαγνητικά πεδία.

Αισθητήρες ακτινοβολίας

Οι αισθητήρες ακτινοβολίας μετατρέπουν την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια. Η χρησιμότητά τους είναι προφανής αφού τα πάντα γύρω μας εκπέμπουν κάποια μορφή ακτινοβολίας. Οι αισθητήρες ακτινοβολίας βοηθούν στην ανίχνευση και την καταγραφή ακτινοβολίας που δε γίνεται αντιληπτή δια γυμνού οφθαλμού. Ταξινομούνται συνήθως σε αισθητήρες πυρηνικών σωματιδίων και αισθητήρες ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Οι ανιχνευτές σωματιδίων α και β , και ακτίνων γ και X ανήκουν στην πρώτη κατηγορία ενώ οι φωτοαγώγιμοι, φωτοβολταϊκοί

και πυροηλεκτρικοί ανιχνευτές στη δεύτερη. Τέλος, οι φωτοδιόδοι, οι κάμερες CCD και τα φωτοtransistor είναι χαρακτηριστικοί αισθητήρες ακτινοβολίας πυριτίου επί μονωτικού που βασίζονται στη λειτουργία κρυσταλλολυχνιών.

1.6 Πλεονεκτήματα Μικροαισθητήρων

Βελτίωση των τρεχόντων αισθητήρων αναμένεται να οδηγήσει σε καλύτερη απόδοση, μεγαλύτερη αξιοπιστία και μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών. Επίσης, αναμένεται βελτίωση της ακρίβειας και της ανθεκτικότητας λόγω της μελέτης νέων υλικών. Τέλος, νέοι σχεδιασμοί συνδυασμένοι με την υπάρχουσα τεχνολογία (lab-on-a-chip, συστοιχίες αισθητήρων), θα προκαλέσουν την αύξηση του ενδιαφέροντος και τη διεύρυνση της αγοράς των αισθητήρων.

Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση των μικροαισθητήρων συνοπτικά είναι:

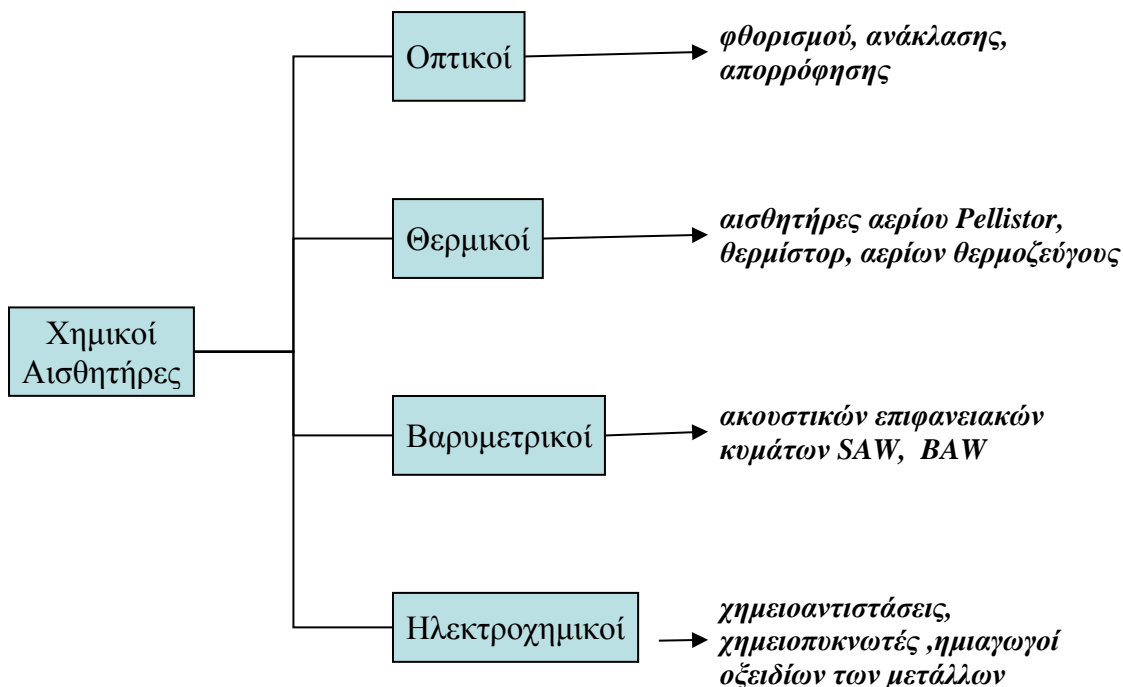
- Μικρότερο μέγεθος, χαρακτηριστικό κρίσιμο σε αρκετές εφαρμογές (εμφυτεύματα).
- Μειωμένο κόστος κατασκευής (εξαρτώμενο από τον όγκο της παραγωγής).
- Ελαττωμένη κατανάλωση ενέργειας, χαρακτηριστικό κρίσιμης σημασίας για εφαρμογές όπου η διάρκεια λειτουργίας περιορίζεται από τη διάρκεια ζωής της ενεργειακής πηγής.
- Μικρότερες ποσότητες ακριβών χημικών αντιδραστηρίων όπως επίσης και σε περιπτώσεις στις οποίες το δείγμα δεν είναι διαθέσιμο σε αρκετά μεγάλες ποσότητες.
- Βελτιωμένη απόδοση.
- Μεγαλύτερη παραγωγή λόγω παράλληλων και ταχύτερων διαδικασιών.
- Ολοκλήρωση και πολυλειτουργικότητα.
- Αυτοματοποιημένη προετοιμασία δείγματος, σύνθεση σε ψηφίδα.
- Ένας μεγάλος αριθμός παραμέτρων ελέγχεται από συστήματα παρακολούθησης.
- Νέες λειτουργίες εξαιτίας νέων φαινομένων που προκύπτουν από τον παράγοντα σμίκρυνσης.
- Αυξημένη ασφάλεια.

Σε αυτό σημείο θα σταθούμε για να παρουσιάσουμε την κατηγορία αισθητήρων στην οποία υπάγεται και ο αισθητήρας που αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.

1.7 Χημικοί Αισθητήρες

Ο χημικός ή βιοχημικός αισθητήρας είναι μια συσκευή, η οποία είναι ικανή να μετατρέψει μία χημική ή βιολογική ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Η αρχιτεκτονική ενός τυπικού χημικού αισθητήρα αποτελείται από μια θέση επιλεκτικής αναγνώρισης μιας ατομικής, μοριακής ή ιοντικής ουσίας συνδυαζόμενη με έναν τύπο μετατροπέα (*transducer*). Ο σκοπός του είναι η αναγνώριση μιας αναλυόμενης ουσίας η οποία είναι παρούσα είτε μέσα στην αέρια είτε μέσα στην υγρή φάση πιθανότατα συνδυασμένη με μεγάλη ποικιλία άλλων ουσιών. Η ίδια η παρουσία της αναλυόμενης ουσίας στην επιφάνεια της συσκευής θα μεταφέρει ποιοτική αναλυτική πληροφορία, ενώ με κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων μπορεί να αποδώσει ένα ποσοτικό αποτέλεσμα. Ο ρόλος του μετατροπέα είναι η μετάφραση της παρουσίας της επιλεγμένης αναλυόμενης ουσίας σε ένα ανιχνεύσιμο φυσικό σήμα το οποίο θα μπορεί με τη σειρά του να συλλεχθεί και να ερμηνευθεί. Η δομή μιας τέτοιας συσκευής μπορεί να περιλαμβάνει ευθεία αλληλεπίδραση τμήματος της αναλυόμενης ουσίας με ένα πραγματικό συστατικό του ίδιου του μετατροπέα ή σύνθεση μιας ειδικής μεμβράνης ή υμενίου για σκοπούς αναγνώρισης που δεν είναι απαραίτητο να συνεισφέρει στο μετατρεπόμενο σήμα. Οι πιθανές εφαρμογές της τεχνολογίας του χημικού αισθητήρα καλύπτουν τεράστιο εύρος. Παραδείγματα αποτελούν η μελέτη του εξωτερικού περιβάλλοντος όσον αφορά την ανίχνευση δηλητηριωδών αερίων, η ανάλυση αερίων καυσίμων, ο καθορισμός των ιόντων στο πόσιμο νερό, κ.ά.

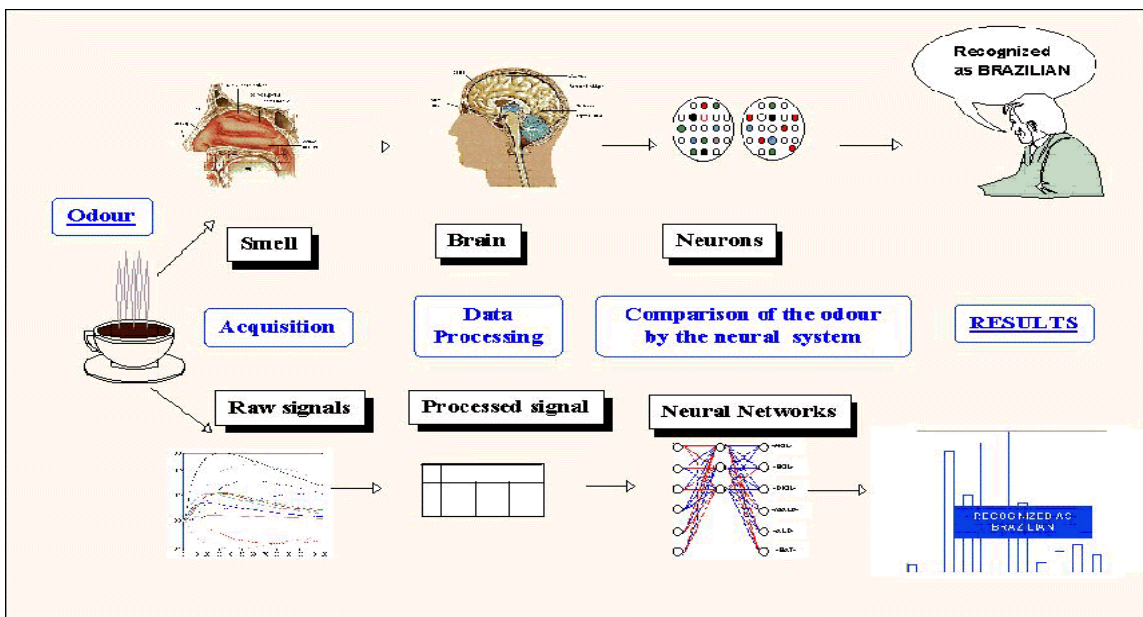
Μια συγκεκριμένη μορφή του χημικού αισθητήρα, ο βιοαισθητήρας, αποτελεί ένα ξεχωριστό ερευνητικό πεδίο λόγω της σημαντικότητας και του εύρους των εφαρμογών όσον αφορά την ανάλυση των βιοχημικών δειγμάτων. Παρά το ότι η γενική αρχιτεκτονική της συσκευής είναι ίδια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω, το μοριακά επιλεκτικό συστατικό είναι ένα βιομόριο, όπως ένα αντίσωμα, ένα ένζυμο, ένας κλώνος νουκλεϊκού οξέος, ή ένας μοριακός αποδέκτης.



Πίνακας 1.3 *Είδη χημικών αισθητήρων*

1.7.1 "Ηλεκτρονικές μύτες"

Οι χημικοί αισθητήρες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ανάλυση οργανικών πτητικών ουσιών. Η διάκριση των χημικών ουσιών με τη χρήση συστοιχιών χημικών αισθητήρων βασίζεται στο βαθμό της ευαισθησίας και της επιλεκτικότητας κάθε στοιχείου της συστοιχίας. Αυτά τα συστήματα είναι γνωστά ως **"ηλεκτρονικές μύτες"** (**electronic noses**) (σχήμα 1.4). Μερικές από τις εφαρμογές των ηλεκτρονικών μυτών περιλαμβάνουν, τη βιομηχανία τροφίμων, ποτών και αρωμάτων, την ιατρική βιομηχανία και τον έλεγχο του περιβάλλοντος. Σε όλες αυτές τις βιομηχανίες η χρήση αισθητήρων αερίων θα μπορούσε να φέρει σημαντικά οφέλη στη βελτίωση του ελέγχου ποιότητας, του ελέγχου της διεργασίας και του σχεδιασμού των προϊόντων. Τεχνικές ανίχνευσης ουσιών, όπως η χρωματογραφία αερίου και η φασματοσκοπία μάζας, είναι δαπανηρές, πολύπλοκες και χρονοβόρες, κατά συνέπεια η ιδέα της ηλεκτρονικής μύτης χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικά ελκυστική.



Σχήμα 1.4 Χαρακτηριστική εικόνα της λειτουργίας μιας ηλεκτρονικής μύτης για την αναγνώριση ποικιλίας καφέ

Οι Persaud και Dodd [7] ήταν οι πρώτοι στη βιβλιογραφία που σχεδίασαν μια ηλεκτρονική μύτη το 1982, χρησιμοποιώντας χημικούς αισθητήρες και αναγνώριση προτύπων. Χρησιμοποίησαν μια συστοιχία αντιστρεπτών αλλά ημι-επιλεκτικών στρωμάτων με διαφορετικές χημικές ιδιότητες. Η επιλεκτικότητα επιτεύχθηκε μέσω της εφαρμογής τεχνικών αναγνώρισης προτύπων στις αποκρίσεις της συστοιχίας. Από τότε που προτάθηκε αρχικά η ιδέα της ηλεκτρονικής μύτης, έχει δημοσιευθεί πλειάδα σχετικών άρθρων.

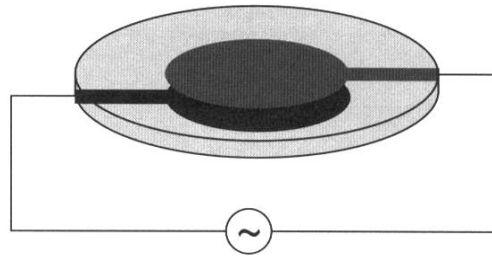
1.7.2 Κατηγορίες Χημικών Αισθητήρων

Πλήθος τεχνικών αισθητήρων αερίων έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές των ηλεκτρονικών μυτών. Ο πίνακας 1.3 συνοψίζει τις αρχές ανίχνευσης και τους τύπους αισθητήρων που εφαρμόζονται πιο εκτεταμένα και για τους οποίους γίνεται παρακάτω. [2,6]

1.7.2.1 Βαρυμετρικοί Αισθητήρες

Οι αισθητήρες μάζας χωρίζονται στους αισθητήρες α) διατμητικού τρόπου πάχους, β) επιφανειακών ακουστικών κυμάτων, γ) κυμάτων καμπτικής πλάκας. Οι αισθητήρες *διατμητικού τρόπου πάχους* (*Thickness Shear Model, TSM*) ονομάζονται επίσης και αισθητήρες *ακουστικών κυμάτων κύριας μάζας* (*Bulk Acoustic Waves, BAW*) ή *μικροζυγαριές χαλαζία* (*Quartz Crystal Microbalances, QMB ή QCM*). Οι συσκευές αυτές ήταν οι πρώτες που παρουσιάστηκαν. Η συσκευή ενός συνηθισμένου τύπου TSM φαίνεται στο σχήμα 1.5. Το πιεζοηλεκτρικό υπόστρωμα είναι ένας λεπτός δίσκος χαλαζία

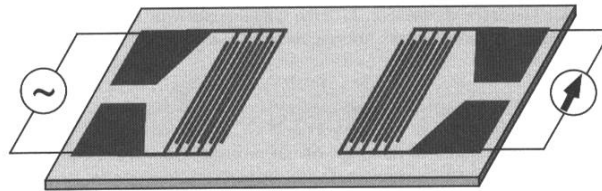
και το ταλαντούμενο ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται με την χρήση δυο μεταλλικών μετατροπέων (ηλεκτρόδια) σε αντίθετες πλευρές του υποστρώματος. Τα ηλεκτρόδια συνήθως τοποθετούνται πάνω στον χαλαζία με τη μέθοδο της ιοντοβολής και κονιορτοποίησης στόχου (sputtering) και μπορεί να συντίθενται από χρυσό, άργυρο, αλουμίνιο, παλλάδιο ή άλλα μέταλλα. Από ηλεκτρικής απόψεως, η δομή αποτελεί μια συσκευή μονής πύλης. Η επιλεκτικότητα και η ευαισθησία προς ένα ορισμένο αέριο επιτυγχάνονται μέσω των επιστρώσεων με διαφορετικά πολυμερικά υλικά τα οποία επιλέγονται σύμφωνα με την αλληλεπίδρασή τους με το προς ανίχνευση αέριο.



Σχήμα 1.5 Τυπικός αισθητήρας TSM με συνδέσεις ηλεκτροδίων.

Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κίνηση των σωματιδίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι παράλληλη με το επίπεδο των πρόσθετων χημικώς επιλεκτικών στρωμάτων. Η κίνηση της συσκευής είναι ένα εξασθενημένο κύμα καθώς διαδίδεται στο ενδιάμεσο. Συνεπώς οι φυσικοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια μπορεί να διαταράξουν τη μετάδοση της ακουστικής ενέργειας η οποία μεταφέρεται στο υγρό και διαδοχικά χάνεται λόγω δυνάμεων ιξώδους.

Στους αισθητήρες *επιφανειακών ακουστικών κυμάτων* (*Surface Acoustic Waves, SAW*) ή Rayleigh κυμάτων, ένας μετατροπέας αλληλοεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων (interdigital transducer, IDT) ο οποίος κατασκευάζεται από ένα μέταλλο, εναποτίθεται πάνω σε ένα πλακίδιο χαλαζία (ή άλλων κατάλληλων υλικών) πολύ μεγαλύτερου πάχους από το ακουστικό μήκος κύματος (της τάξης των δεκάδων μm).

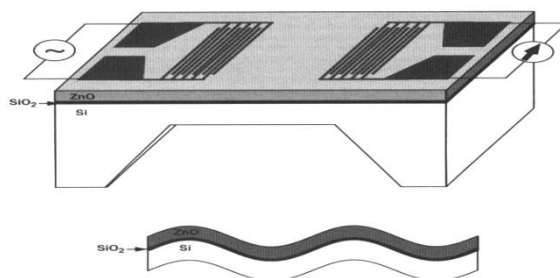


Σχήμα 1.6 Τυπική συσκευή κύματος Rayleigh με «δακτυλοειδή» ηλεκτρόδια τα οποία δημιουργούν και λαμβάνουν τα ακουστικά κύματα.

Το σχήμα 1.6 απεικονίζει ένα σχεδιάγραμμα των «δακτύλων» που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή κυμάτων Rayleigh στην δομή SAW. Τα κύματα διαδίδονται και στις δυο κατευθύνσεις από τον μετατροπέα και περιορίζονται σε ένα ακουστικό μήκος κύματος

από την πιεζοηλεκτρική επιφάνεια του υποστρώματος. Υπάρχουν δύο είδη ακουστικών διατμητικών δονήσεων το κάθετο διατμητικό (SV) και το οριζόντιο διατμητικό (SH) κύμα. Οι όροι οριζόντιο και κάθετο καθορίζονται σε σχέση με ένα συγκεκριμένο συνοριακό πλακίδιο.

Τέλος, στην κατηγορία αυτή ανήκουν και οι κυματικές συσκευές πλάκας, οι οποίες δημιουργήθηκαν με τη μείωση του πάχους της συσκευής κυμάτων Rayleigh σε μέγεθος ανάλογης τάξης με το μήκος κύματος των ακουστικών κυμάτων. Πιο συγκεκριμένα αναφέρονται ως *κύματα καμπτικής πλάκας* (*Flexural Plate Waves, FPW*) και αισθητήρες διατμητικής κατάστασης οριζόντιας πλάκας (SH – APM). Αυτοί θεωρούνται ως συσκευές επιφανειακών ακουστικών κυμάτων καθώς η ακουστική ενέργεια ερευνάται με τρόπο ανάλογο με ένα κύμα Rayleigh. Θα πρέπει να σημειωθεί όμως ότι τα κύματα αυτά διαδίδονται μέσω της κύριας μάζας του αισθητήρα. Η συσκευή FPW αρχικά εισήχθηκε από τον White και στους συνεργάτες του τη δεκαετία του '80. Μια συνήθης δομή (σχήμα 1.7) κατασκευάζεται με διεργασίες μικροηλεκτρονικής. Ένας εγχαράκτης ελεγχόμενου προσανατολισμού χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση Si από την πίσω πλευρά του υποστρώματος. Έπειτα γίνεται η εναπόθεση λεπτών μεταλλικών υμενίων (Au, Cr) για την καλύτερη πρόσφυση, ακολουθούμενη από RF επίπεδο μαγνητρονικό sputtering για το σχηματισμό ενός στρώματος από πιεζοηλεκτρικό υλικό (ZnO). Τα IDTs σχηματίζονται πάνω σε αυτό το στρώμα με συμβατική οπτική λιθογραφία.



Σχήμα 1.7 Αισθητήρας κύματος καμπτικής πλάκας και διατομή που δείχνει την κίνηση της πλάκας.

1.7.2.2 Θερμικοί Αισθητήρες

Στους θερμικούς χημικούς αισθητήρες ο μηχανισμός ανίχνευσης αερίου έχει ως εξής: το υπό ανίχνευση αέριο αντιδρά στην επιφάνεια του καταλυτικού υλικού του αισθητήρα με το O₂ του περιβάλλοντος. Η θερμότητα που παράγεται κατά την αντίδραση καύσης προκαλεί μεταβολή της θερμοκρασίας. Η μεταβολή της θερμοκρασίας μετράται με ένα θερμικό στοιχείο (π.χ. αντίσταση Pt ή πολυκρυσταλλικού πυριτίου) Για την επίτευξη της μέγιστης καταλυτικής αντίδρασης ο αισθητήρας λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία (350-450 °C). Υπάρχουν τρία κύρια είδη θερμικών χημικών αισθητήρων: το *θερμίστορ*, το *pellistor* και η *θερμοστήλη* [4]. Ο όρος θερμίστορ (thermistor) χρησιμοποιείται γενικά για την ταξινόμηση των ημιαγωγών θερμοαντιστάσεων που κατασκευάζονται από κεραμικά

υλικά. Το pellistor είναι ένα μικροσκοπικό θερμιδόμετρο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της θερμότητας, που απελευθερώνεται κατά την οξείδωση καυσίμων αερίων. Επίσης, μικροεπεξεργασμένα μικροθερμιδόμετρα έχουν αναπτυχθεί με χρήση θερμοστήλης για τη μέτρηση σε υγρό ή αέριο περιβάλλον.

1.7.2.3 Οπτικοί Αισθητήρες

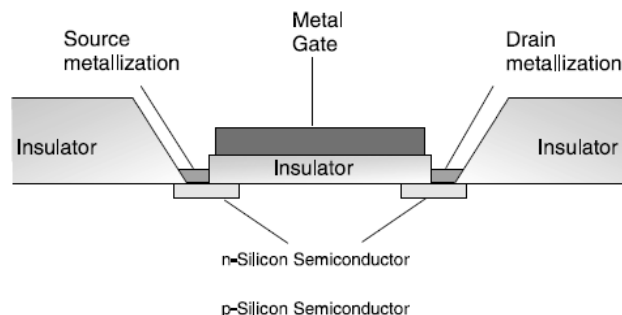
Οι οπτικοί αισθητήρες έχουν πολλαπλές χρήσεις καθώς επιτρέπουν ταυτόχρονη συλλογή πληροφοριών της έντασης και του μήκους κύματος και περιλαμβάνουν μια πλειάδα οπτικών χαρακτηριστικών σχετικών με ιδιότητες όπως η απορρόφηση, η ανάκλαση, ο φθορισμός, η μεταβολή του δείκτη διάθλαση. Οι τεχνικές φθορισμού γενικώς χρησιμοποιούν οπτικές ίνες για να κατευθύνουν την πηγή του φωτός στο στοιχείο του αισθητήρα. Ο ολικός εσωτερικός φθορισμός ανάκλασης και οι αισθητήρες οπτικών ινών κύματος διαφυγής (fibre optic evanescent wave) βασίζονται στη διέγερση του πεδίου διαφυγής, η οποία λαμβάνει χώρα σε ένα γυμνό περιφερειακά επιστρωμένο τοίχο της ίνας. Η περισσότερη έρευνα γύρω από συστοιχίες οπτικών αισθητήρων χωρίς τη χρήση φθορισμού αφορούν την απορρόφηση ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί κι άλλες τεχνικές, όπως η ανακλαστική συμβολομετρική φασματοσκοπία για ανίχνευση αερίων.

Στην κατηγορία των οπτικών αισθητήρων συγκαταλέγονται οι εξής κατηγορίες: i) Φθορισμού (Fluorescence), ii) Συμβολομετρικοί (Interferometric), iii) Συντονισμού επιφανειακών πλασμονίων (Surface plasmon resonance), iv) Ελλειψομετρικοί (Ellipsometric).

1.7.2.4 Ηλεκτρικοί Αισθητήρες

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες διακρίνονται σε: α) αμπερομετρικούς, β) ποτενσιομετρικούς, γ) χημειοαντίστασης και δ) χημειοπυκνωτών. Οι **αμπερομετρικοί** αισθητήρες αερίων συνδέουν τη μέτρηση ρεύματος δια μέσου ενός ηλεκτροδίου εργασίας και ενός αντισταθμιστικού ηλεκτροδίου ως μια συνάρτηση της συγκέντρωσης προς ανάλυση σε ένα ηλεκτροχημικό κελί. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι συνήθως από χρυσό ή λευκόχρυσο με μια επίστρωση με πόρους στην πλευρά ανίχνευσης επιτρέποντας το αέριο να διαχυθεί μέσω της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, η οποία δρα ως ένας καταλύτης για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Είναι ευαίσθητοι σε μια μικρή περιοχή συστατικών ενεργών για οξειδοαναγωγή. Αλλάζοντας τον καταλύτη του ηλεκτροδίου ή το δυναμικό μεταβάλλεται και η ευαισθησία.

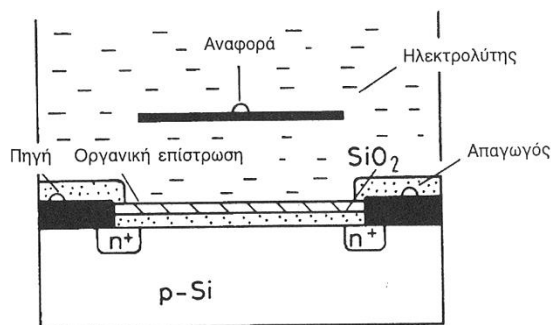
Στους **ποτενσιομετρικούς** αισθητήρες περιλαμβάνονται τα transistor τύπου **MOSFET** (Metal Oxide Semiconductor Field Effect transistor), δηλαδή ημιαγωγού μετάλλου-οξειδίου επίδρασης πεδίου και τα transistor τύπου ISFET (Ion Selective FET). Οι αισθητήρες αερίων τύπου MOSFET έχουν τη δομή ενός ημιαγωγού μεταλλικού μονωτή (σχήμα 1.8).



Σχήμα 1.8 Σχηματική αναπαράσταση ενός αισθητήρα αερίων τύπου MOSFET.

Ο αισθητήρας είναι MOSFET εάν ο μονωτής είναι ένα οξείδιο, συνήθως διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Το MOS transistor λειτουργεί ως διακόπτης, καθώς το ρεύμα διέρχεται μέσω του ηλεκτροδίου «πηγή» (source) στο ηλεκτρόδιο «απαγωγός» (drain). Η ένταση του ρεύματος εξαρτάται από την τάση που εφαρμόζεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και των φορέων του ρεύματος που υπάρχουν στη μεταξύ τους περιοχή. Για την περίπτωση του MOS transistor, όπου οι φορείς του ρεύματος είναι ηλεκτρόνια χαρακτηρίζεται ως NMOS. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων καθορίζεται από την τάση ενός τρίτου ηλεκτροδίου που ονομάζεται πύλη (gate).

Ο αισθητήρας **ISFET** είναι δομικά σαν ένα FET, στο οποίο το ηλεκτρόδιο πύλης διαχωρίζεται από το υπόστρωμα με ένα ηλεκτρολύτη (σχήμα 1.9). το ηλεκτρόδιο πύλης γίνεται το ηλεκτρόδιο αναφοράς σε ένα ηλεκτροχημικό κελί. Μία επίστρωση SiO_2 συχνά καλύπτεται με μεμβράνη εκλεκτική σε ιόντα για να αυξήσει την εκλεκτικότητα του ISFET. Η μετατόπιση της τάσης κατωφλίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων στον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 1.9 Σχηματικό διάγραμμα ενός ISFET.

Η ιδέα της ενσωμάτωσης πολυμερικών υλικών σε παραδοσιακά τρανζίστορ, τεχνολογίας πυριτίου, έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια στην ανάπτυξη των λεγόμενων **οργανικών τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Organic Field Effect Transistor-OFET)** [7]. Εκτός από τη χρησιμοποίησή τους σε συσκευές εκπομπής φωτός, οι παραπάνω διατάξεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε εφαρμογές αίσθησης αερίων [8] με την ενσωμάτωση ενός ευαίσθητου σε αέρια πολυμερικού υλικού. Στα πλεονεκτήματά τους συγκαταλέγεται το γεγονός ότι μπορούν να δώσουν περισσότερες πληροφορίες για τον αναλύτη, μέσω των

μεταβολών της αγωγιμότητας, της τάσης κατωφλίου (threshold voltage), της αγωγιμότητας που εισάγεται από το πεδίο, και της ευκινησίας επίδρασης πεδίου (field effect mobility). Άλλο πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η ενίσχυση του σήματος είναι ενδογενές χαρακτηριστικό των τρανζίστορ οδηγώντας σε αύξηση της ευαισθησίας και μείωση του λόγου σήματος προς θόρυβο (signal to noise ratio).

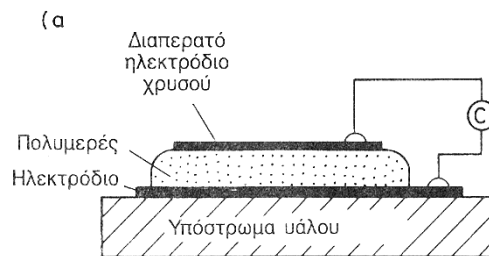
Σε αυτούς, ένα αγώγιμο υπόστρωμα χρησιμοποιείται ως το ηλεκτρόδιο πύλης (gate electrode), πάνω στο οποίο εναποτίθεται μονωτικό στρώμα διηλεκτρικού υλικού. Στη συνέχεια γίνεται η ανάπτυξη του ευαίσθητου πολυμερικού υμενίου, ενώ ακολουθεί η ανάπτυξη των ηλεκτροδίων της πηγής (source) και της υποδοχής (drain) με τρόπο που να αφήνεται ελεύθερη επιφάνεια πολυμερούς για την αλληλεπίδραση του με τα μόρια του αναλύτη. Κατά τη λειτουργία του OFET, εφαρμόζεται τάση στην πύλη με αποτέλεσμα τη δημιουργία καναλιού για τη διέλευση φορτίου επίδρασης πεδίου στη διεπιφάνεια ανάμεσα στο διηλεκτρικό υλικό και το υμένιο του πολυμερούς. Η εφαρμογή διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια πηγής και υποδοχής έχει αποτέλεσμα τη διέλευση ρεύματος από το παραπάνω κανάλι. Η αλληλεπίδραση του ευαίσθητου υμενίου με τον αναλυτή έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της πυκνότητας του ρεύματος που διέρχεται από το κανάλι. Η κύρια διαφορά με τους αισθητήρες τύπου αντίστασης είναι ότι το ρεύμα μπορεί να καθοριστεί από την τάση που εφαρμόζεται στην πύλη, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα ρύθμισης της ευαισθησίας.

Οι αισθητήρες **χημειοαντίστασης** περιλαμβάνουν τους αισθητήρες τύπου ημιαγωγού μετάλλου-οξειδίου (MOS) και τους αισθητήρες αγώγιμων πολυμερών. Οι **MOS** αποτελούν μια από τις κοινώς χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες ηλεκτρονικής μύτης. Οι εμπορικοί αισθητήρες Taguchi της κατηγορίας αυτής, αποτελούνται από ένα κεραμικό κύλινδρο που περιέχει ένα θερμαινόμενο πηνίο. Εξωτερικά ο σωλήνας είναι επιστρωμένος με οξείδιο μετάλλου, συνήθως οξείδιο του κασσιτέρου (SnO_2) εμπλουτισμένο με μια μικρή ποσότητα παλλαδίου. Επίσης μπορούν να εφαρμοστούν και άλλα οξείδια όπως ZnO , WO_3 και TiO_2 . Παρουσία πτητικών οργανικών ουσιών μεταβάλλεται η αντίσταση λόγω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του MOS. Στο στάδιο της οξείδωσης, οξυγόνο από την ατμόσφαιρα προσροφάται, παγιδεύοντας ελεύθερα ηλεκτρόνια από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού και αυξάνοντας την αντίσταση του αισθητήρα. Στο στάδιο της αναγωγής το οξυγόνο αντιδρά με τις πτητικές ουσίες, μειώνοντας την πυκνότητα της επιφάνειας, κατά συνέπεια μειώνεται το φαινόμενο της παγίδευσης των ηλεκτρονίων και τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στη ζώνη αγωγιμότητας.

Οι αισθητήρες αερίων βασισμένοι στις μετρήσεις των αλλαγών της ειδικής αντίστασης των **αγώγιμων πολυμερών** όταν εκθέτονται σε ορισμένα αέρια. Η πολυπυρρόλη και η πολυανιλίνη είναι τα πιο εκτενώς μελετημένα πολυμερή. Τα αγώγιμα πολυμερή περιγράφονται τυπικά ως ημιαγωγοί δεδομένου ότι παρουσιάζουν ενεργειακό

χάσμα ζωνών στην ηλεκτρονική δομή τους σε θερμοκρασία δωματίου. Η αγωγιμότητα του πολυμερούς μετράται σε σταθερό ρεύμα ή τάση μέσα από έναν αντιστάτη. Η ρόφηση των αερίων στην πολυμερή μήτρα και η αλληλεπίδραση με τη μήτρα προκαλεί μια αλλαγή στην αγωγιμότητα του πολυμερούς σώματος. Η απόκριση των αισθητήρων είναι συνήθως, αλλά όχι απαραίτητως, μια γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης του αερίου και της αγωγιμότητας. Επίσης η αγωγιμότητα συμβατικών μονωτικών πολυμερών μπορεί να αυξηθεί, συνδυάζοντάς τα με αγωγή πολυμερή ή με άλλες αγωγίμες διασπορές (σκόνη μετάλλων, άμορφου άνθρακα ή γραφίτη).

Οι *χημειοπυκνωτές* ανήκουν στην κατηγορία των ηλεκτρικών χημικών αισθητήρων, όπου η μετρούμενη ποσότητα μπορεί να προκαλέσει μία μεταβολή στη χωρητικότητα της συσκευής μέτρησης. Οι μεταβολές της χωρητικότητας είναι τυπικά στην περιοχή των pF, nF και εξαρτώνται από τη συχνότητα λειτουργίας και τις συνθήκες του περιβάλλοντος, όπως η θερμοκρασία και η υγρασία. Σήμερα υπάρχουν πολλά εμπορικά υγρόμετρα, τα οποία χρησιμοποιούν λεπτή επικάλυψη πολυμερούς σε πυκνωτή. Στο σχήμα 1.10 παρουσιάζεται η δομή ενός εμπορικού πολυμερικού αισθητήρα.



Σχήμα 1.10 Σχηματική αναπαράσταση ενός χωρητικού αισθητήρα.

Η αρχή λειτουργίας των αισθητήρων τύπου χωρητικότητας έχει ως εξής: η χωρητικότητα C της συσκευής μέτρησης αποτελεί μέτρο της ποσότητας του αποθηκευμένου φορτίου q για δεδομένη τάση V , όπου $C = q/V$. Η χωρητικότητα μιας συσκευής εξαρτάται από τη γεωμετρική διάταξη των ηλεκτροδίων της και από το διηλεκτρικό υλικό που υπάρχει μεταξύ τους. Για ένα επίπεδο πυκνωτή, παράλληλων οπλισμών, η χωρητικότητα C δίνεται από τη σχέση:

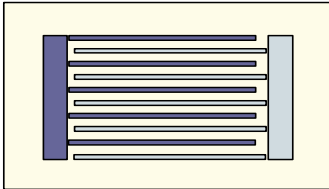
$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

όπου ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού (8.85 pF/m), ϵ η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού μεταξύ των οπλισμών, A το εμβαδόν των οπλισμών και d η απόστασή τους. Κατά συνέπεια, κάθε φαινόμενο που μεταβάλλει τη διηλεκτρική σταθερά, το εμβαδόν ή την απόσταση των οπλισμών του πυκνωτή θα προκαλέσει μια μεταβολή στη χωρητικότητα δC .

Η διάταξη της οποίας η λειτουργία προσομοιώνεται στην παρούσα μελέτη βασίζεται σε μια αρχιτεκτονική που βρίσκει εφαρμογή στους χημειοπυκνωτές, τους **πυκνωτές τύπου αλληλοεπικαλυπτόμενων κτενίων**, (*Interdigital Capacitors, IDCs*)

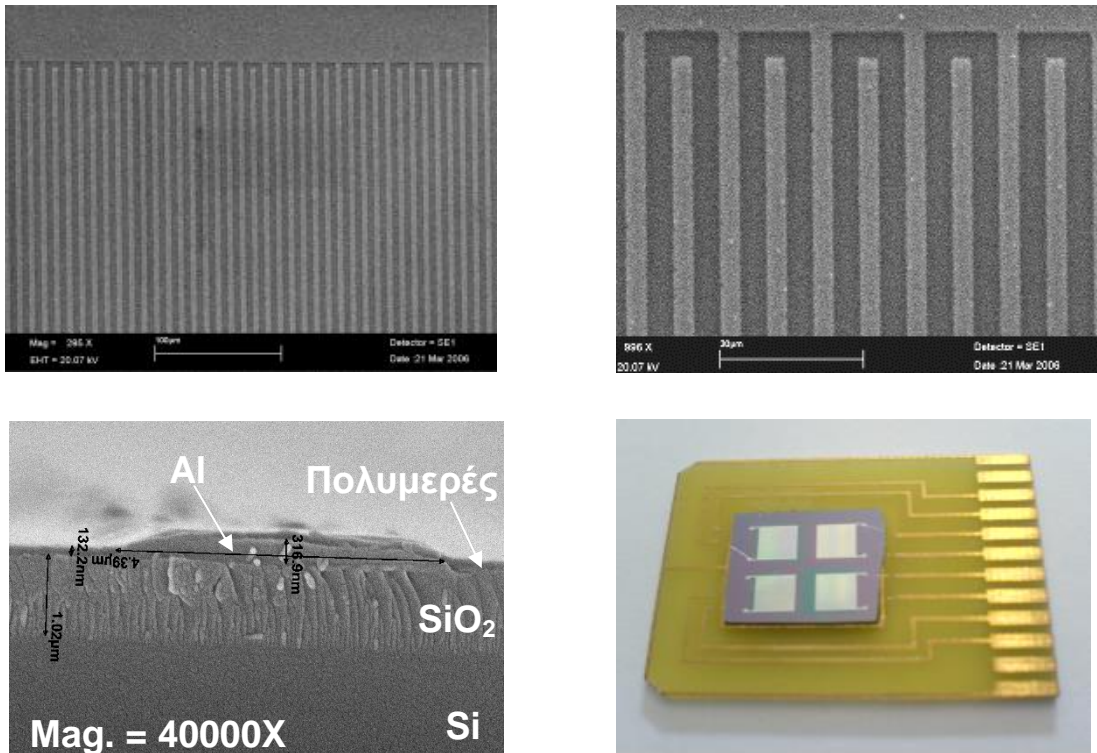
1.7.3 Πυκνωτές τύπου Αλληλοεπικαλυπτόμενων Κτενίων - Interdigital Capacitors (IDCs)

Οι πυκνωτές με δομή αλληλοεπικαλυπτόμενων κτενίων (IDCs) (σχήμα 1.11) έχουν μελετηθεί από αρκετούς συγγραφείς από τη δεκαετία του '70. Μερικές από τις εφαρμογές των δομών τύπου IDC περιλαμβάνουν ολοκληρωμένα κυκλώματα μικροκυμάτων [9, 10] διατάξεις επιφανειακών ακουστικών κυμάτων [11] και διηλεκτρικές μελέτες λεπτών υμενίων[12]. Πιο πρόσφατα, έχουν γίνει μελέτες για τη χρήση των IDCs σε χημικούς αισθητήρες [13,14,15].



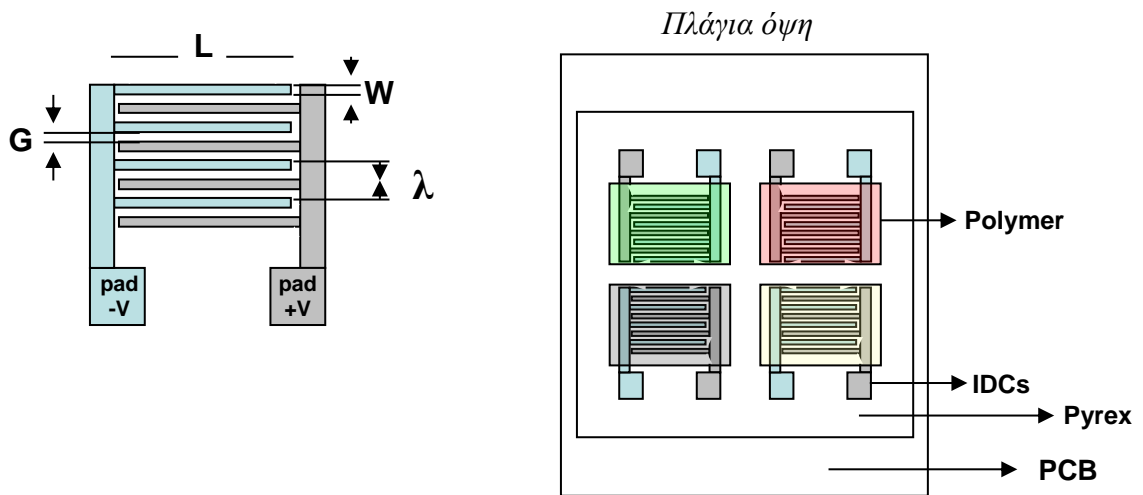
Σχήμα 1.11 Σχηματική αναπαράσταση δομής αλληλοεπικλυπτόμενων ηλεκτροδίων τύπου κτενίων (IDEs).

Οι δομές των αλληλοεπικαλυπτόμενων κτενίων προτιμώνται στους χημικούς αισθητήρες καθώς η διαμόρφωση των ηλεκτροδίων είναι επίπεδη και τα ηλεκτρόδια δεν εμποδίζουν τη διάχυση των αναλυτών με αποτέλεσμα τη γρήγορη απόκριση της διάταξης. Τυπικοί αισθητήρες χωρητικότητας τέτοιου τύπου κατασκευάζονται σε αδρανές υπόστρωμα, πάνω στο οποίο σχηματίζονται τα δύο ηλεκτρόδια σχήματος κτενίων. Στη συνέχεια ένα χημικά ευαίσθητο στρώμα (συνήθως πολυμερές) εναποτίθεται πάνω στα ηλεκτρόδια. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση οργανικών ατμών καθώς παρουσιάζουν ταχεία και αντιστρεπτή ρόφηση ατμών και η εναπόθεσή τους μπορεί να πραγματοποιηθεί με αρκετές τεχνικές.



Σχήμα 1.12 Όψεις της συστοιχίας IDC

Η γεωμετρία του πυκνωτή είναι τετραγωνική και τα δύο ηλεκτρόδια αποτελούνται από ένα αριθμό "δακτύλων" μήκους L τα οποία διεισδύουν το ένα ανάμεσα στο άλλο (Σχήμα 1.12). Το κενό μεταξύ των ηλεκτροδίων έχει πλάτος G , τα δάχτυλα των ηλεκτροδίων έχουν πλάτος W , ενώ η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών δακτύλων του ίδιου ηλεκτροδίου λέγεται χωρικό μήκος κύματος $\lambda = 2(W + G)$.

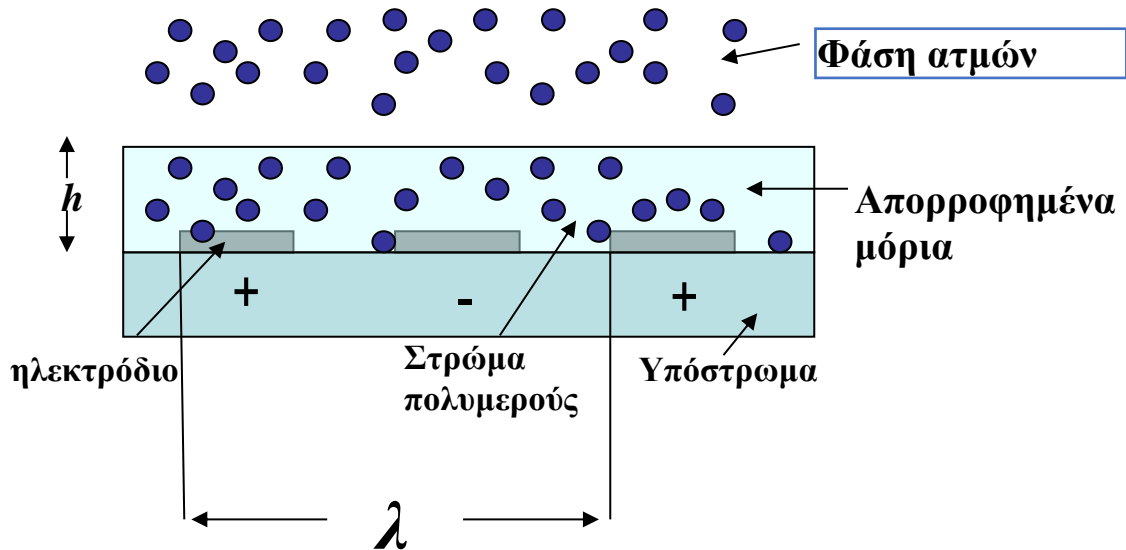


Σχήμα 1.13 Γεωμετρία της συστοιχίας αισθητήρων

Ο αριθμός των δαχτύλων N για το τετραγωνικό πυκνωτή προκύπτει από το λόγο: $N = L/(W + G) = 2L/\lambda$, όπου στη συγκεκριμένη εργασία επιλέχθηκε $W = G$. Κάθε ηλεκτρόδιο συνδέεται μέσω μιας μεταλλικής προέκτασης (pad) με το όργανο μέτρησης της χωρητικότητας. Η κάθε συστοιχία αποτελείται από οκτώ αισθητήρες χωρητικότητας, όπου γίνεται εναπόθεση οκτώ διαφορετικών πολυμερικών υμενίων.

1.7.3.1 Το πολυμερικό υμένιο

Στον τομέα της ανίχνευσης αερίων, οι αρχές λειτουργίας των αισθητήρων στηρίζονται σε φαινόμενα ρόφησης και διαλυτότητας (ή αναμειξιμότητας). Κατανοώντας τις δύο αυτές διεργασίες μπορούμε να κατασκευάσουμε αισθητήρες ικανούς να συλλέγουν και να προσδιορίζουν ποσότητες αερίων. Η ρόφηση των οργανικών ατμών γίνεται από κατάλληλα επιλεγμένα υλικά τα οποία εναποθέτουμε στην επιφάνεια των αισθητήρων. Οι φυσικοχημικές μεταβολές θα δίνουν διαφορετικό (ηλεκτρικό, οπτικό, κ.ο.κ.) σήμα στο όργανο ανίχνευσης.



Σχήμα 1.14 Σχηματική απεικόνιση της ρόφησης στον αισθητήρα

Από τα πλέον δημοφιλή υλικά που χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε αισθητήρες μάζας, θερμικούς, πίεσης, χημικούς και διηλεκτρικούς είναι τα πολυμερή. Στους χημικούς αισθητήρες και στον τομέα της ανίχνευσης αερίων η γενική αρχή προσδιορισμού βασίζεται στη διάχυση αερίου μέσα στο πολυμερές και τη μέτρηση των μεταβολών κάποιας φυσικής ιδιότητας όπως της μάζας, της διηλεκτρικής σταθεράς, του δείκτη διάθλασης ή του πάχους. Λόγω της ρόφησης του αερίου προκαλείται αλλαγή της διηλεκτρικής σταθεράς αλλά και του πάχους του πολυμερικού υμενίου που οδηγεί σε

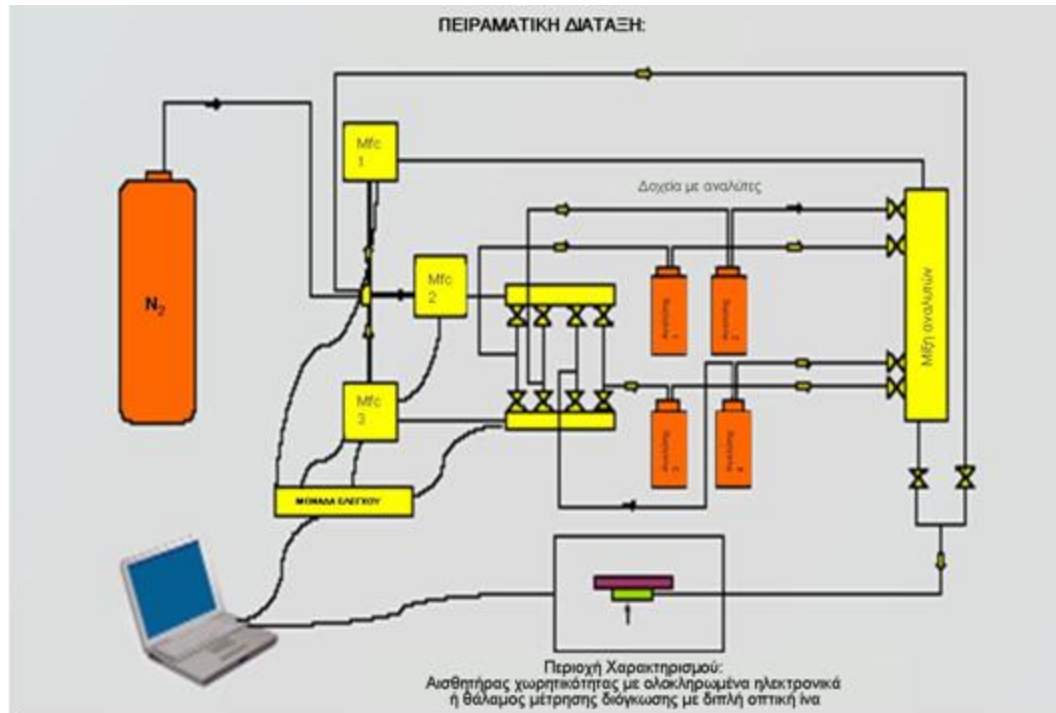
μεταβολή της χωρητικότητας των οπλισμών. Τα πολυμερή πληρούν τις προϋποθέσεις για την εφαρμογή της ανίχνευσης αερίων, καθώς μπορούν να ροφήσουν επιλεκτικά κι επιπλέον η συμπεριφορά τους έχει μελετηθεί διεξοδικά σε πολυάριθμα πειράματα διάχυσης και ρόφησης.

Αξίζει να συμπληρώσουμε πως τα υλικά που επιλέγονται επηρεάζουν όπως είναι ευνόητο άμεσα βασικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων, μεταξύ των οποίων βρίσκεται και η ευαισθησία. Οι σχετικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ευαισθησία ενός αισθητήρα είναι : η ικανότητα με την οποία το πολυμερικό υμένιο προσροφά το αέριο, η διόγκωση του φιλμ και κατά πόσο μπορούν να γίνουν αντιληπτές οι μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων των πολυμερικών υλικών που οφείλονται στην ρόφηση. Επίσης άμεσα με τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στο πολυμερές και το αέριο σχετίζεται και η ταχύτητα με την οποία διαχέεται το αέριο καθώς και το βαθμό στον οποίο διογκώνεται το πολυμερές.

1.7.3.2 Διαδικασία μετρήσεων χωρητικότητας

Όπως αναφέραμε και πρωτύτερα οι μετρήσεις μας στηρίζονται στη μεταβολή της χωρητικότητας της συστοιχίας πυκνωτών, εξαιτίας της αλλαγής της διηλεκτρικής σταθεράς και της διόγκωσης που υφίστανται τα πολυμερικά υμένια που έχουν εναποτεθεί στη συστοιχία, παρουσία ατμών πτητικών ουσιών και υδρατμών.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των αερίων της επιθυμητής συγκέντρωσης κατά τις μετρήσεις χωρητικότητας -δυναμικές μετρήσεις- απεικονίζεται στο σχήμα . Αποτελείται από τρία ανεξάρτητα υπο-συστήματα:



Σχήμα 1.15 Η πειραματική διάταξη [16]

α) Το θάλαμο δημιουργίας ατμών σταθερής συγκέντρωσης που περιέχει: τα δοχεία με τους διαλύτες, τους διαφορετικούς ρυθμιστές ροής μάζας αερίων (Mass Flow Controllers-Mfc 1-3) και θάλαμο στον οποίο αναμιγνύεται το μίγμα αζώτου και πτητικής ένωσης. Για την παρασκευή της επιθυμητής συγκέντρωσης των πτητικών ατμών του κάθε διαλύτη, αέριο άζωτο διοχετεύεται στα δοχεία που περιέχουν κορεσμένους ατμούς των διαλυτών σε θερμοκρασίες $24-30^{\circ}\text{C}$, ανάλογα με το προς εξέταση αέριο. Η διεξαγωγή του πειράματος πραγματοποιείται υπό ατμοσφαιρική πίεση. Το μίγμα κορεσμένων ατμών και αζώτου αναμιγνύεται σε διάφορες αναλογίες, ανάλογα με την συγκέντρωση που επιθυμούμε, με καθαρό άζωτο και οδηγείται στο θάλαμο μέτρησης του δείγματος. Ο θάλαμος είναι κοινός και για τις δυναμικές μετρήσεις χωρητικότητας [16].

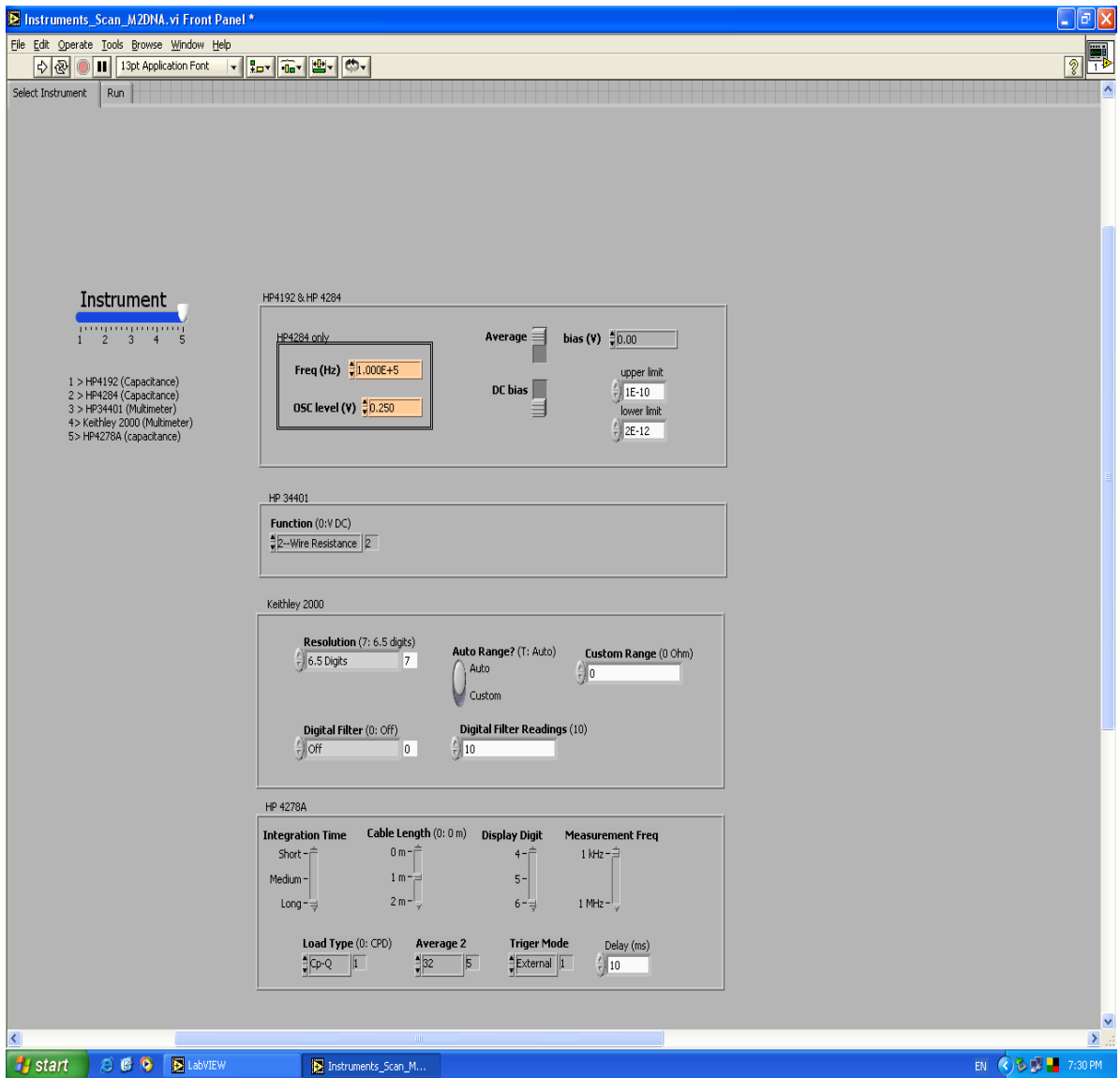
β) Την περιοχή χαρακτηρισμού του δείγματος. Πρόκειται για μια μεταλλική κατασκευή που συνδέεται με θερμαντικό και ψυκτικό σώμα ώστε να ελέγχεται η θερμοκρασία του κάθε στιγμή. Το δείγμα τοποθετείται στην μεταλλική θερμαινόμενη πλάκα η οποία καλύπτεται από ένα περίβλημα πολυπροπυλενίου έτσι ώστε να διατηρούνται σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Στον επάνω μέρος του πλαστικού θαλάμου προσαρμόζεται η οπτική ίνα ανάκλασης (reflection probe). Ο θάλαμος διαθέτει και κατάλληλες διασυνδέσεις για τη διοχέτευση/απαγωγή των αερίων. Τέλος, υπάρχει πρόβλεψη για την αποφυγή της υπερθέρμανσής της θερμαινόμενης πλάκας καθώς και για την γρήγορη επαναφορά του δείγματος σε χαμηλότερη θερμοκρασία αν αυτό επιθυμείται.

γ) Το χώρο που περιλαμβάνει το φασματοφωτόμετρο, τη λάμπα ορατού-εγγύς υπερύθρου και τον ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου καταγράφονται τα δεδομένα και γίνεται η επεξεργασία των μετρήσεων σε πραγματικό χρόνο

Για μέτρηση χωρητικότητας η διάταξη τροποποιείται και αποτελείται από:

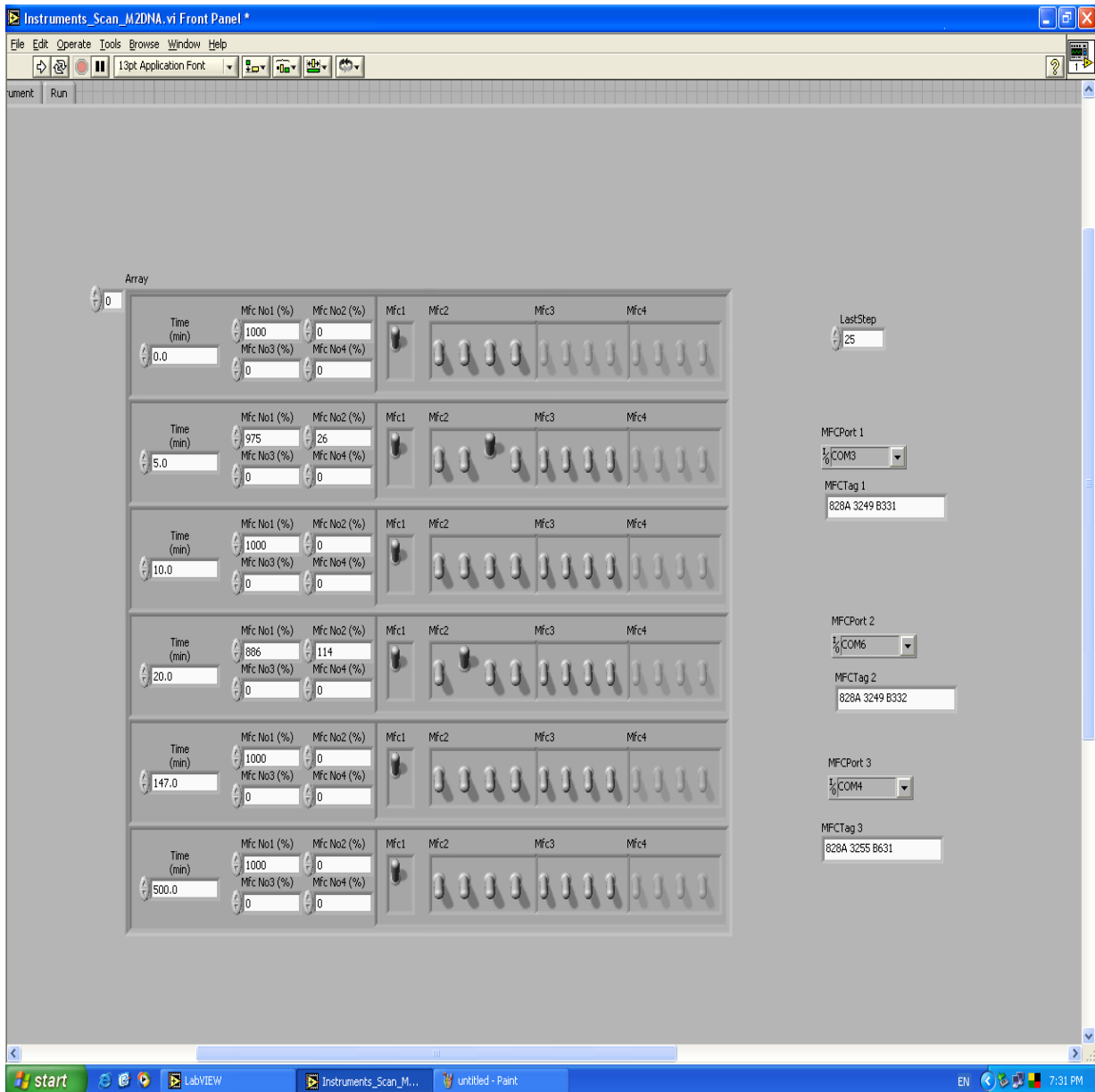
1. Το θάλαμο παρασκευής των ατμών. Για την παραγωγή των επιθυμητών συγκεντρώσεων διαλυτών που εκτίθεται η συστοιχία των αισθητήρων χρησιμοποιείται ο ίδιος θάλαμος παραγωγής ατμών που περιγράφηκε προηγουμένως.
2. Θάλαμος τοποθέτησης της συστοιχίας με όγκο $V=10\text{cm}^3$
3. Ηλεκτρονική πλακέτα οκτώ καναλιών όπου τοποθετείται το δείγμα ώστε να σαρώνονται οι 8 αισθητήρες της συστοιχίας ταυτόχρονα (8-Channel Switch Board).
4. Ο αντίστοιχος μετρητής χωρητικότητας. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί το υβριδικό σύστημα με ενσωματωμένο μετατροπέα χωρητικότητας/ τάσης, τότε δεν χρειάζεται η ηλεκτρονική πλακέτα και μειώνεται αισθητά ο όγκος της συνολικής αισθητήριας περιοχής σε 10cm^3 ~ θάλαμο εισροής-εκροής αερίων.

Όλες οι μετρήσεις συλλέγονται σε περιβάλλον λογισμικού Labview. Το πρόγραμμα Labview είναι μια πλατφόρμα ειδικά σχεδιασμένη ώστε να συλλέγουμε δεδομένα από διατάξεις. Επιτελεί δύο νευραλγικές λειτουργίες:



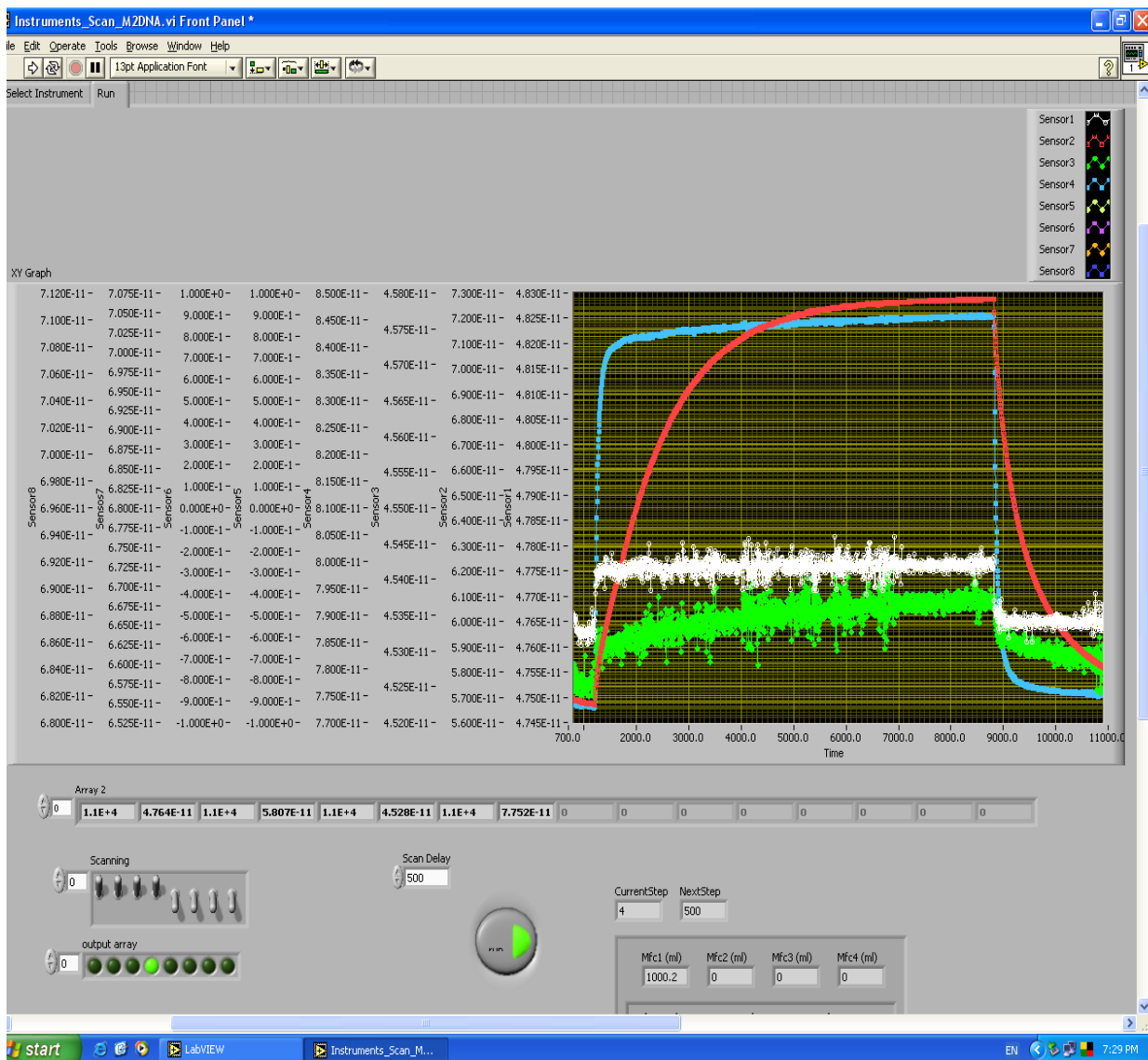
Σχήμα 1.16 Μενού ρυθμίσεων του οργάνου μέτρησης (Labview)

Μας παρέχει τη δυνατότητα να δημιουργήσουμε αέριο μείγμα ενός ή παραπάνω εκ των τεσσάρων αερίων που βρίσκονται στα δοχεία, να καθορίσουμε μέσω των mass flow controllers την επιθυμητή συγκέντρωση του αερίου μείγματος, καθώς επίσης τη χρονική στιγμή έναρξης και τη χρονική διάρκεια των παραπάνω ενεργειών. Έτσι είμαστε ικανοί να δρομολογήσουμε πλήρως και εν συνεχεία να ελέγξουμε όλες τις επιθυμητές για το πείραμά μας διαδικασίες.



Σχήμα 1.17 Οθόνη ρύθμισης των βημάτων (Labview)

Οι μετρούμενες από το μετρητή χωρητικότητας τιμές απεικονίζονται στο χρόνο με τη μορφή γραφικών παραστάσεων και αποθηκεύονται στο Labview. Τα δεδομένα που έχουν ληφθεί μπορούμε να τα υποβάλουμε σε περαιτέρω επεξεργασία με οποιοδήποτε λογισμικό επιθυμούμε. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης είναι δυνατή η μεταβολή των παραμέτρων για τα επόμενα βήματα. Επίσης, έχοντας άμεση εποπτεία μέσω των γραφικών παραστάσεων των λαμβανομένων μετρήσεων είμαστε σε θέση να αντιληφθούμε μια ανεπιθύμητη εξέλιξη στη διαδικασία μέτρησης ώστε να επέμβουμε σε αυτήν, ακόμα και να τη διακόψουμε.



Σχήμα 1.18 Απεικόνιση των μετρήσεων συναρτήσει του χρόνου (Labview)

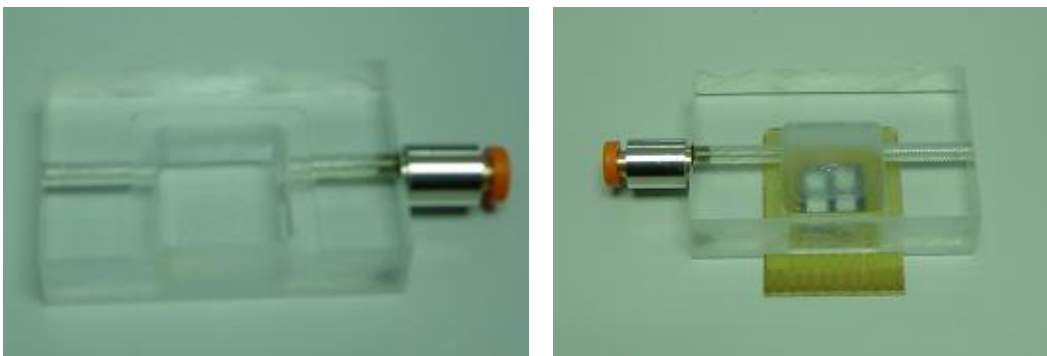
Οι mass flow controllers είναι υπεύθυνοι για τη μέτρηση και τον έλεγχο της ροής των αερίων. Οι bubblers δεν είναι τίποτα άλλο παρά τα δοχεία στα οποία φυλάσσονται τα αερίά μας: νερό, αιθανόλη, μεθανόλη και οξικός αιθυλεστέρας. Ως αδρανές αέριο χρησιμοποιείται το άζωτο. Αυτό σημαίνει ότι δεν προσροφάται από τα συγκεκριμένα πολυμερή που ενσωματώνονται στους αισθητήρες μας. Παροχετεύουμε λοιπόν σε αέρια μορφή το άζωτο στη διάταξή μας ώστε να αποδιογκωθούν πλήρως τα πολυμερή, τόσο μετά από τη διεξαγωγή των μετρήσεων, όσο και πριν καθώς συχνά απορροφάται υγρασία.

Βασιζόμενοι στην ίδια ιδιότητα του αζώτου το χρησιμοποιούμε και σαν carrier gas στη διάλυση των αερίων για να ρυθμίζουμε τις επιθυμητές συγκεντρώσεις τους στο μείγμα που θα περάσουμε στην αισθητήρια διάταξη. Η χρήση συνθετικού αέρα (εξομοίωση

μίγματος ατμοσφαιρικού αέρα) αποφευγεται καθώς τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούμε εμφανίζουν επιλεκτικότητα στο οξυγόνο και ανακλύπει θέμα ρόφησης του στην επιφάνεια τους.

1.7.3.3 Βασικά βήματα της διαδικασίας μέτρησης

- Η θερμοκρασία του θαλάμου σχηματισμού ατμών ρυθμίζεται και διατηρείται στους 30° C (θερμοκρασία περιβάλλοντος).
- Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό θάλαμο από plexiglass και συνδέεται σε μια μεταλλική βάση PCB .Ο θάλαμος έχει κατάλληλη εσοχή για τη διοχέτευση του αερίου αζώτου και των ατμών.
- Τα βήματα του σχηματισμού και της παροχής των μειγμάτων στο θάλαμο παραμετροποιούνται ως προς το χρόνο έναρξης, τη διάρκεια και τη συγκέντρωση τους στον υπολογιστή με τη βοήθεια του λογισμικού Labview.
- Έχοντας προγραμματίσει τα βήματα και καθορίσει τις επιθυμητές παραμέτρους οι mass flow controllers ενεργοποιούν τις ηλεκτρομαγνητικές βαλβίδες στις προκαθορισμένες χρονικές στιγμές για την επιθυμητή χρονική διάρκεια και η επιλεγμένη συγκέντρωση αερίου εισέρχεται στο σχηματιζόμενο μείγμα ατμών.
- Το μείγμα διοχετεύεται στο θάλαμο μέτρησης δειγμάτων όπου οι χωρητικοί αισθητήρες του IDC αποκρίνονται στην παρουσία του.
- Οι μεταβολές στη χωρητικότητά των αισθητηρίων πολυμερών μέσω ενός 8-κάναλου matrix switch board μεταφέρονται στο μετρητή χωρητικότητας. Το οκτακάναλο matrix switch board επιτρέπει και στους 8 αισθητήρες να βρίσκονται σε λειτουργία και να μετράνε ταυτόχρονα.
- Το Labview αποθηκεύει τις λαμβανόμενες αποκρίσεις ενώ τις απεικονίζει γραφικά συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 1.19 Θάλαμος μέτρησης του δείγματος

Αλληλεπιδράσεις Πολυμερών – Διαλυτών

2.1 Εισαγωγή

Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την απόκριση ενός αισθητήρα είναι κατ' ουσίαν κινητικής φύσεως. Κατά τη διάρκεια μιας τυπικής μέτρησης σε ένα χημικό αισθητήρα, η αναλυόμενη ουσία αρχικά μεταφέρεται στην επιφάνεια μέσω του φαινομένου της διάχυσης, και στη συνέχεια μπορεί να υπάρξει μεταφορά από την επιφάνεια στο εσωτερικό του υλικού. Όποτε, για την ερμηνεία της συμπεριφοράς των πολυμερών κατά τη διόγκωση τους παρουσία αερίων, πρέπει να είναι κατανοητές οι διεργασίες της προσρόφησης, ρόφησης και διάχυσης.

Οι συνθήκες μέτρησης διαχωρίζονται σε δυο κύριες κατηγορίες: τη στατική, όπου η έκθεση στην αναλυόμενη ουσία – στόχο λαμβάνει χώρα για μια σταθερή ποσότητα ουσίας σε συγκεκριμένο όγκο αερίων και τη δυναμική, όπου η αρχική φάση μεταφέρεται συνεχώς δια μέσω της επιφάνειας του αισθητήρα. Επιπροσθέτως η δυναμική περίπτωση μπορεί να διαχωριστεί στις περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση της ουσίας είναι σταθερή κατά τη διάρκεια της μέτρησης (σταθερή κατάσταση) και σε αυτήν όπου η συγκέντρωση της ουσίας διαφοροποιείται από το μηδέν σε ένα μέγιστο και μετά πάλι στο μηδέν (μεταβατική κατάσταση). Η ίδια ανάλυση εφαρμόζεται και στην περίπτωση υγρής φάσης παρά το γεγονός ότι οι συντελεστές διάχυσης είναι διαφορετικοί και η διαδικασία θα είναι βραδύτερη από αυτήν της αέριας φάσης.

2.2 Προσρόφηση

Προσρόφηση [17] είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα μόρια ή άτομα αερίου ή υγρού δεσμεύονται πάνω σε μια στερεή επιφάνεια. Η δέσμευση αυτή μπορεί να οφείλεται σε φυσικές ή χημικές δυνάμεις και η ρόφηση καλείται αντίστοιχα φυσική ή χημική.

Στη φυσική ρόφηση οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ στερεού και των προσροφούμενων σωματιδίων είναι μάλλον ασθενείς δεσμοί με ενέργεια της τάξεως των 20-50 kJ/mol. Η θερμότητα της φυσικής απορρόφησης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη θερμότητα της υγροποίησης, υποδεικνύοντας ότι η φυσική απορρόφηση είναι παρόμοια με την συμπύκνωση. Η φυσική απορρόφηση επομένως θα λαμβάνει χώρα υπό συνθήκες που ευνοούν την υγροποίηση. Η φυσική απορρόφηση χαρακτηρίζεται από αλληλεπιδράσεις δεσμών Van der Waals και υδρογόνου, οι οποίοι είναι εύκολα αντιστρέψιμοι.

Στη **χημική προσρόφηση** (ή χημειορόφηση) οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και των ατόμων της προσροφούσης επιφάνειας είναι ισχυροί χημικοί δεσμοί με ενέργεια της τάξεως των 200-400 kJ/mol. Η χημική προσρόφηση έχει συνήθως ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μονοστοιβάδας και λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και υψηλότερες πιέσεις από τη φυσική, ενώ είναι λιγότερο εύκολα αντιστρέψιμη. Μερικά παραδείγματα αποτελούν οι διαδικασίες προσρόφησης διαχωρισμού που απαντώνται σε επιφανειακά οξείδια μετάλλων και η δημιουργία υμενίου υβριδίου, όπου στις επιφάνειες αυτές το νερό δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς. Άλλες πιθανές αλληλεπιδράσεις οι οποίες υπάγονται μεταξύ χημικής και φυσικής απορρόφησης είναι οι αλληλεπιδράσεις Brønsted-Lowry και οι αλληλεπιδράσεις οξέος-βάσης κατά Lewis.

Η ισόθερμος της αναλυόμενης ουσίας, δηλαδή η καμπύλη που δείχνει τον όγκο V του προσροφημένου αερίου (ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) συναρτήσει της πίεσεως σχετίζεται με τη φύση του ζεύγους αέριο-επιστρωμένη επιφάνεια αισθητήρα. Η απλούστερη περιγραφή για την προσρόφηση αερίου σε μια επιφάνεια αντιστοιχεί στην **ισόθερμο Langmuir**. Μια ισόθερμη προσρόφησης είναι μια γραφική παράσταση του ποσοστού επικάλυψης της επιφάνειας, θ , ως προς την πίεση. Η ισόθερμη Langmuir στηρίζεται σε τρεις παραδοχές:

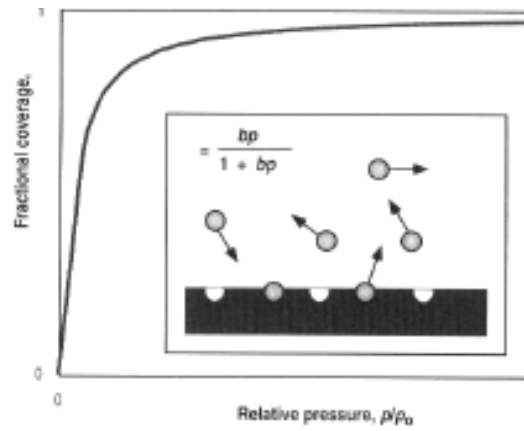
- Η προσρόφηση δεν μπορεί να προχωρήσει πέρα από μονοστρωματική επικάλυψη.
- Όλες οι θέσεις είναι ισοδύναμες και η επιφάνεια είναι ομοιόμορφη.
- Η ικανότητα ενός μορίου να προσροφάται σε μια δεδομένη θέση είναι ανεξάρτητη από την κατάληψη γειτονικών θέσεων. (σχήμα 2.1).

Η υπόθεση που γίνεται είναι ότι τα μόρια που χτυπούν στην επιφάνεια απορροφώνται σε συγκεκριμένα σημεία ή «τοποθεσίες» με τέτοιο τρόπο ώστε ένα μόριο να καταλαμβάνει μια θέση κάθε φορά και δεν υπάρχει πλευρική αλληλεπίδραση μεταξύ απορροφούμενων μορίων σε γειτονικές θέσεις. Θα ισχύει επομένως η σχέση:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

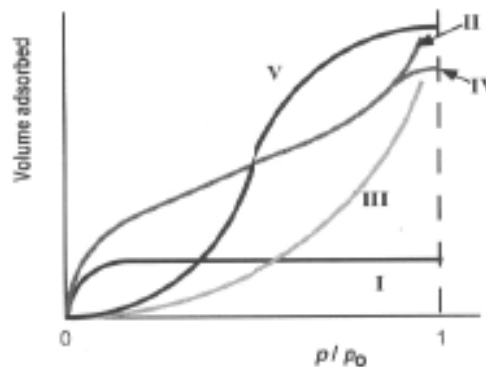
όπου θ είναι το κλάσμα των κατειλημμένων θέσεων στην ισορροπία για δεδομένη μερική πίεση p . Η σταθερά b αναφέρεται στους σχετικούς ρυθμούς απορρόφησης και εκρόφησης και στο κλάσμα των μορίων τα οποία καταλαμβάνονται από την επιφάνεια από στο σύνολο των μορίων που χτυπούν σε αυτή. Εκτός της αρχικής ισόθερμης υπάρχουν πολλές παραλλαγές οι οποίες είναι διαθέσιμες, όμως είναι ελλιπείς, καθώς από αυτές συνεπάγεται ομοιογένεια της επιφάνειας (όλες οι θέσεις πάνω σε αυτές

επιδεικνύουν την ίδια προσκόλληση ως προς την απορροφούμενη ουσία), ενώ επίσης δε λαμβάνονται καθόλου υπ' όψιν οι πλευρικές αλληλεπιδράσεις.



Σχήμα 2.1 Ισόθερμος *Langmuir* για μονοστρωματική απορρόφηση κλασματική κάλυψη ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης των ατμών. Ένθετο: μοντέλο με βάση το οποίο προκύπτει η ισόθερμος *Langmuir*.

Ένα άλλο πρόβλημα αποτελεί το γεγονός ότι στη φυσική απορρόφηση η σταδιακή δημιουργία πολλαπλών στοιβάδων είναι συνήθης. Το αποτέλεσμα μπορεί να είναι η δημιουργία ισόθερμων εκθετικής απορρόφησης οι οποίες μπορεί να απαιτούν αρχική απορρόφηση *Langmuir* και μπορεί να περιορίζονται σε ένα μέγιστο n στοιβάδων στην πίεση κορεσμού των ατμών (p_0). Τέτοιου είδους ισόθερμες καμπύλες έχουν κατηγοριοποιηθεί από τους Brunauer, Emmett και Teller ως τύποι I-V και μπορούν να περιγραφούν μαθηματικά μέσω των ισόθερμων BET ή BET n -στοιβαδών [18]. Τέτοιου τύπου ισόθερμες μπορούν να επιτρέψουν την προσέγγιση-εκτίμηση συγκεκριμένων επιφανειακών περιοχών και του πορώδους, το οποίο εκφράζεται από την υστέρηση που εμφανίζεται μεταξύ της ανερχόμενης και της κατερχόμενης ισόθερμης καμπύλης.



Σχήμα 2.2 Σχήματα των διάφορων ισόθερμων όπως ταξινομούνται από τον Brunauer et al.

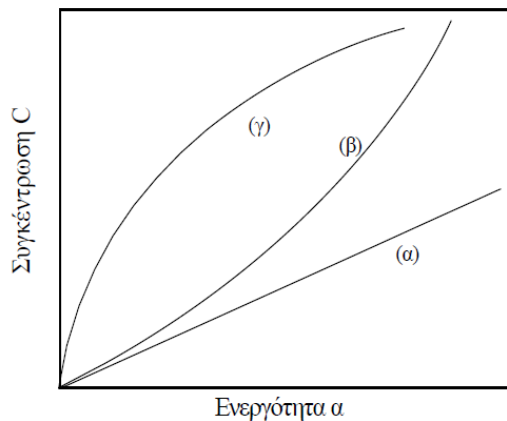
2.3 Ρόφηση Πολυμερούς

Ο όρος ρόφηση αναφέρεται γενικά στην εισχώρηση και τη διασπορά ενός διαλύτη σε μια πολυμερική μήτρα, ο δε συντελεστής ροφήσεως ή **διαλυτότητας** S (*solubility coefficient*) χαρακτηρίζει την κατανομή του διαλύτη μεταξύ της πολυμερικής φάσεως και μια εξωτερικής (π.χ καθαρός διαλύτης) στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Με σπάνιες εξαιρέσεις η ρόφηση ενός διαλύτη είναι εφικτή μόνο στις άμορφες περιοχές ενός πολυμερούς.

Η ποσότητα του διαλύτη που εισροφάται μετά το πέρας της αποκατάστασης της ισορροπίας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως τη φύση του διαλύτη και του μέσου διάχυσης, τη θερμοκρασία και την πίεση. Αν σε ένα δεδομένο σύστημα πολυμερούς – αέριου διαλύτη διατηρήσουμε την θερμοκρασία σταθερή και υπολογίσουμε το ποσοστό ροφήσεως σε σχέση με την μεταβολή της πίεσης (ή της ενεργότητας $\alpha = P/P_{\text{κορεσμου}}$), η καμπύλη που θα προκύψει θα είναι η γνωστή ισόθερμη ρόφησης.

2.3.1 Ισόθερμες ροφήσεως

Στα συστήματα πολυμερών απαντώνται τρεις βασικοί τύποι ισοθέρμων: α) ισόθερμη κατά Henry, β) ισόθερμη Flory - Huggins, γ) ισόθερμη Langmuir (σχήμα 2.3), [19. 20]



Σχήμα 2.3 Διάγραμμα των τριών μορφών ισοθέρμων: α) Henry, β) Flory-Huggins, γ) διττή ρόφηση Langmuir.

▪ Ισόθερμος τύπου (α)

Η απλούστερη μορφή ισοθέρμου είναι αυτή που αναφέρεται στη συμπεριφορά ιδανικού διαλύματος και περιγράφεται από το νόμο του Henry. Αποτελεί την οριακή περίπτωση άλλων ισοθέρμων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Απαντάται κατά τη ρόφηση μη

συμπυκνώσιμων αερίων όπως O₂, N₂, H₂, He σε πολυμερή σε χαμηλές πιέσεις για την περίπτωση των πολυμερών.

▪ *Ισόθερμη τύπου (β)*

Η ισόθερμη αυτή απαντάται κυρίως σε συστήματα που υπάρχουν μεν αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη με αποτέλεσμα το πολυμερές να διογκώνεται σημαντικά λόγω ροφήσεως, οι αλληλεπιδράσεις αυτές όμως δεν είναι ισχυρές (π.χ μη πολικά ή ασθενώς πολικά συστήματα ελαστομερών, οργανικών ατμών ή υγρών). Ερμηνεύεται από τη θεωρία Flory-Huggins, η οποία είναι ένα προσεγγιστικό μοντέλο πλέγματος για διαλύματα υγρών στα οποία υπάρχει μεγάλη διαφορά ανάμεσα στα μεγέθη των μορίων των συστατικών. Το ένα συστατικό (διαλύτης) μπορεί να θεωρηθεί ότι καταλαμβάνει μεμονωμένες πλεγματικές θέσεις, ενώ το άλλο συστατικό (N-μερές = πολυμερές) N-διαδοχικές θέσεις σε ποικιλία σχημάτων.

Για την γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια μίξης ισχύει:

$$\overline{\Delta F}_{\text{mix}} = RT \ln a_s$$

όπου a_s η ενεργότητα του διαλύτη. Σύμφωνα με την θεωρία Flory-Huggins η σχέση γίνεται

$$\ln a_2 = \ln \phi_2 + (1 - \phi_2) + \chi(1 - \phi_2)^2$$

(2) όπου χ ο παράγοντας αλληλεπίδρασης Flory-Huggins και ϕ_2 το κλάσμα όγκου του διαλύτη.

▪ *Ισόθερμος τύπου (γ)*

Η ισόθερμη αυτή απαντάται κυρίως σε συστήματα όπου η ρόφηση αρχικώς λαμβάνει χώρα σε ειδικές θέσεις μέσα στην πολυμερική μήτρα. Η πιο χαρακτηριστική περίπτωση που ενδιαφέρει εδώ είναι η ρόφηση αερίων σε υαλώδη πολυμερή.

$$C_{\text{surf}}(p_i) = k_D p_i + C'_H \frac{b p_i}{1 + b p_i}$$

Για την ερμηνεία της ισόθερμης τύπου (γ) χρησιμοποιείται κυρίως η θεωρία της διττής ροφήσεως (dual mode sorption), η οποία αρχικά προτάθηκε για τη ρόφηση αερίων σε πολυμερή. Η σχετική θεωρία της διττής ροφήσεως βασίζεται στην ύπαρξη δύο πληθυσμών ροφούμενων μορίων διαλύτη. Ο ένας πληθυσμός ροφάται κατά Henry (k_D η σταθερά Henry) στις άμορφες περιοχές της πολυμερικής μήτρας. Ο δεύτερος πληθυσμός ροφάται στις προϋπάρχουσες οπές της υαλώδους μήτρας και η ρόφηση περιγράφεται από την εξίσωση Langmuir (η οποία ισχύει για την ρόφηση μονομοριακής στοιβάδας σε στερεή επιφάνεια). Η θεωρία αυτή επεκτείνεται και για συστήματα όπου ο διαλύτης

διογκώνει σημαντικά το πολυμερές και η ρόφηση στην άμορφη περιοχή θεωρείται κατά Flory-Huggins.

2.4 Διάχυση

Ο ρυθμός μεταφοράς μιας ουσίας σε ένα ομογενές υλικό είναι ανάλογος της βαθμίδας συγκέντρωσης και εκφράζεται από τον πρώτο νόμο του Fick [21]

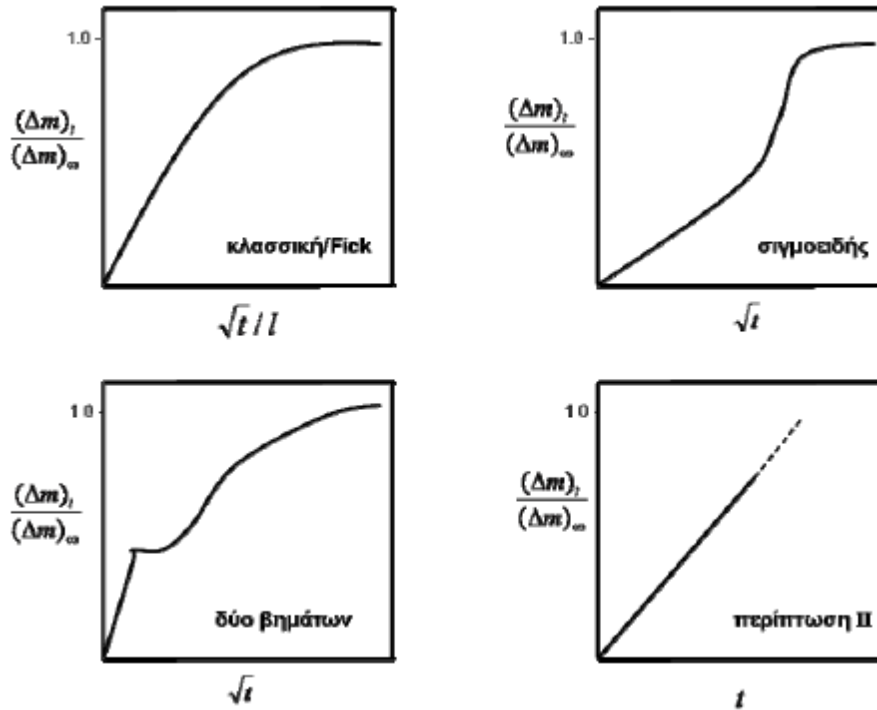
$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

όπου F είναι ο ρυθμός μεταφοράς ανά μονάδα επιφανείας της τομής, C είναι η συγκέντρωση της ουσίας που διαχέεται, x είναι η απόσταση κάθετα στην τομή και D είναι ο συντελεστής διάχυσης. Το μείον στην εξίσωση δηλώνει ότι η μεταφορά γίνεται από περιοχές υψηλότερες συγκέντρωσης προς εκείνες χαμηλότερης. Σε πολλά πολυμερή το D εξαρτάται από τη συγκέντρωση. Ο δεύτερος νόμος του Fick, για μονοδιαστατη διάχυση κατά την διεύθυνση x , περιγράφει τη μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο t

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά μέσω της αύξησης ή της ελάττωσης της μάζας συναρτήσει του χρόνου. Τον υπολογισμό διευκολύνει η θεώρηση ότι η διάχυση συμβαίνει σε μία διάσταση κατά τη διεύθυνση που είναι κάθετη στην επιφάνεια του υλικού πάχους l . Η καμπύλη ρόφησης παριστάνει την ποσότητα του αερίου $(\Delta m)t$ που απορροφάται ανά μονάδα μάζας ή όγκου του ξηρού υλικού συναρτήσει της ρίζας του χρόνου \sqrt{t} . Μετά την παρέλευση ικανού χρόνου, το σύστημα φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας. Τότε, η ποσότητα αερίου που έχει απορροφηθεί παραμένει σταθερή και συμβολίζεται Δm_{∞} . Η θεωρητική ανάλυση (αφού λυθεί η παραπάνω εξίσωση θεωρώντας τις κατάλληλες συνθήκες) διευκολύνεται αν παρασταθεί ο λόγος $(\Delta m)_t / (\Delta m)_{\infty}$ συναρτήσει της ποσότητας \sqrt{t} οπότε λαμβάνεται η ανηγμένη καμπύλη ρόφησης. Από την καμπύλη αυτή αντλούνται πληροφορίες σχετικά με τη διαδικασία διάχυσης, ενώ για περιπτώσεις διάχυσης κατά Fick είναι δυνατός ο προσδιορισμός του συντελεστή διάχυσης από την κλίση της. Τα κριτήρια που χαρακτηρίζουν τη διάχυση κατά Fick είναι: α) Οι καμπύλες ρόφησης και εκρόφησης είναι γραμμικές στο αρχικό στάδιο της διαδικασίας τυπικά μέχρι το 60 % της τιμής του $(\Delta m)_{\infty}$. β) Μετά τη γραμμική περιοχή η καμπύλη εμφανίζει κοίλα προς τον άξονα των τετμημένων. γ) Για ίδιες αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις c_i και c_f οι καμπύλες

ρόφησης για το ίδιο υλικό είναι ανεξάρτητες του πάχους l του δοκιμίου. Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται παραδείγματα ανηγμένων καμπυλών ρόφησης, όπου φαίνεται η κλασσική περίπτωση διάχυσης κατά Fick και άλλες που αποκλίνουν από την παραπάνω συμπεριφορά (non-Fickian) [22].



Σχήμα 2.4 Παραδείγματα ανηγμένων καμπυλών ρόφησης

2.4.1 Πείραμα Ρόφησης

Μια από τις βασικές πειραματικές μεθόδους στη μελέτη της διάχυσης είναι η κινητική ροφήσεως. Σε ένα πείραμα ροφήσεως, η μεμβράνη του πολυμερούς προεξισορροπείται σε σταθερή συγκέντρωση διαλύτη c_1 σε δυο δεξαμενές. Ο διαλύτης κινείται από την περιοχή της υψηλής συγκέντρωσης στην περιοχή χαμηλότερης έως ότου αποκατασταθεί ισορροπία. Συμπεραίνεται ότι πρόκειται για μια αυθόρμητη και αμφίδρομη διεργασία.

Στο πείραμα ροφήσεως προσδιορίζεται η ποσότητα Q_t του διαλύτη που εισροφάται ή εκροφάται από την μεμβράνη σε διάφορους χρόνους t . Αυτό μπορεί να γίνει είτε άμεσα (μετρώντας την μεταβολή του βάρους ή των διαστάσεων της μεμβράνης) είτε έμμεσα (μετρώντας την αύξηση ή την ελάττωση του διαλύτη στις δεξαμενές). Πρέπει να φροντίζουμε οι μεταβολές της συγκέντρωσης του διαλύτη να περιοριστούν σε μικρό ποσοστό ώστε να μην παραβιάζεται η συνθήκη σταθερής συγκέντρωσης στην επιφάνεια, όπως επίσης και η συγκέντρωση C_1 στην επιφάνεια να αποκαθίσταται ακαριαία [21].

Κατά τα αρχικά στάδια του πειράματος (μικροί χρόνοι) η αναλυτική λύση της εξίσωσης της διαχύσεως, για τις οριακές συνθήκες του πειράματος ρόφησης, απλοποιείται στην εξής προσεγγιστική σχέση :

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi L_0^2}}$$

για $0 < Q_t/Q_\infty < 0,5$

όπου Q_∞ το συνολικό ποσό του διαλύτη για $t \rightarrow \infty$ και L_0 το πάχος της μεμβράνης. Η εξίσωση ισχύει στην περίπτωση όπου και οι δύο επιφάνειες της μεμβράνης είναι εκτεθειμένες στο διαλύτη.

Στην περίπτωση επιστρωμένων υμενίων, όπου μόνο η μία επιφάνεια έρχεται σε επαφή με το διαλύτη ισχύει η σχέση :

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi L_0^2}}$$

Έτσι από την κλίση του αρχικά ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης Q_t/Q_∞ ως προς t μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης D σε μικρούς χρόνους. Στα ιδανικά συστήματα οι τιμές του D που υπολογίζονται σε μικρούς και μεγάλους χρόνους ταυτίζονται.

Τα βασικά χαρακτηριστικά των καμπυλών Q_t/Q_∞ ως προς t , που έχουν διερευνηθεί από τους Crank 2,3 [20,21] και τους συνεργάτες του μέσω μαθηματικής ανάλυσης του δευτέρου νόμου του Fick είναι:

- Η εισρόφηση και η εκρόφηση είναι ευθύγραμμες σε μικρούς χρόνους. Για την εισρόφηση, όταν ο D είναι σταθερός, το ευθύγραμμο τμήμα, εκτείνεται μέχρι $Q_t/Q_\infty = 0,5$, ενώ όταν ο D αυξάνει με την συγκέντρωση, φθάνει σε ακόμη μεγαλύτερες τιμές Q_t/Q_∞ .
- 2. Μετά το ευθύγραμμο τμήμα, τόσο η εισρόφηση όσο και η εκρόφηση είναι κυρτές ως προς την τετμημένη.
- 3. Οι καμπύλες εισρόφησης και εκρόφησης Q_t/Q_∞ ως προς t/L_0 , μεμβρανών διαφορετικού πάχους που αναφέρονται σε πειράματα ίδιων αρχικών και τελικών συγκεντρώσεων, ταυτίζονται.
- 4. Η εισρόφηση βρίσκεται πάντα ψηλότερα από την αντίστοιχη εκρόφηση, εφόσον ο D είναι αύξουσα συνάρτηση της συγκέντρωσης. Η διαφοροποίηση των δύο καμπυλών, γίνεται πιο εμφανής όσο μεγαλύτερη είναι η εξάρτηση του D από την συγκέντρωση.

- 5. Η αρχική κλίση εισροφήσεως, της ίδιας C2 και διαφορετικών C1 , αυξάνει όσο αυξάνει το βήμα συγκέντρωσης (C1 - C2), με την προϋπόθεση ότι ο D αυξάνει μονότονα.

Στην παρούσα εργασία, έχουμε λεπτό πολυμερικό υμένιο προσκολλημένο από τη μια πλευρά σε υπόστρωμα δισκίου πυριτίου. Το υμένιο έχει αρχικό πάχος L_0 για $t=0$ και μηδενική συγκέντρωση σε διαχύτη $C1=0$. Για το πείραμα διόγκωσης (εισρόφησης), η επιθυμητή συγκέντρωση των ατμών C2 δημιουργείται με ανάμειξη αζώτου και κορεσμένου ατμού στους 30°C σε ατμοσφαιρική πίεση και ροή του μίγματος στο χώρο που βρίσκεται το επιστρωμένο υμένιο. Το υμένιο έχει εκτεθειμένη μόνο τη μία επιφάνεια στους ατμούς.

2.4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη ρόφηση και τη διάχυση

Η ρόφηση και η διάχυση μορίων μπορεί να εξεταστεί στα πλαίσια διαφόρων θεωριών με χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτές του ελευθέρου όγκου [23] και των θεωριών διάλυσης [24]. Στην κάθε περίπτωση δίνεται έμφαση σε διαφορετικούς παράγοντες και εξετάζεται η επίδραση τους με διαφορετικό φορμαλισμό. Η θεωρία διάλυσης χρησιμοποιεί κυρίως όρους θερμοδυναμικής για να περιγράψει την αναμειξιμότητα ανάμεσα στο πολυμερές και το διαλύτη στην υγρή ή την αέρια φάση. Η διάλυση αναλύεται με βάση τις μεταβολές στην ενθαλπία και την εντροπία του συστήματος. Κεντρικό ρόλο στις θεωρίες διάλυσης κατέχουν ο παράγοντας αλληλεπίδρασης χ που εισήχθει από τους Flory-Huggins, καθώς και η έννοια των παραμέτρων διαλυτότητας του Hansen, οι οποίοι συνοψίζουν τις πιθανές αλληλεπιδράσεις (μη πολικές, πολικές και δεσμού υδρογόνου) ανάμεσα στα συστατικά ενός διαλύματος σε τρεις παραμέτρους (δ_d , δ_p και δ_h). Ο κάθε διαλύτης χαρακτηρίζεται από μια τριάδα παραμέτρων και η σχέση τους με τους αντίστοιχους του υπό διάλυση υλικού δίνει πληροφορίες για τις αλληλεπιδράσεις που καθορίζουν την αναμειξιμότητα των δυο υλικών.

Στις θεωρίες ελευθέρου όγκου κεντρικό ρόλο κατέχει η υαλώδης μετάβαση του πολυμερούς και η θερμοκρασία T_g που τη χαρακτηρίζει. Καθώς ένα άμορφο υλικό που βρίσκεται στην ελαστική φάση ψύχεται, η κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων γίνεται ολοένα και πιο περιορισμένη, ενώ ο ρυθμός ψύξης γίνεται ταχύτερος από το ρυθμό αποκατάστασης του όγκου του πολυμερούς [25, 26]. Το αποτέλεσμα είναι μια κατάσταση μη-ισορροπίας που αναφέρεται ως υαλώδης φάση, ενώ η όλη διαδικασία είναι γνωστή σαν υαλώδης μετάβαση. Η παραπάνω μετάβαση είναι δυναμικό φαινόμενο και συμβαίνει σε ένα εύρος θερμοκρασιών, που εξαρτάται από τη θερμική ιστορία του δοκιμίου. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_g , οι πολυμερικές αλυσίδες είναι σε θέση να αποκτήσουν διαμορφώσεις σε ισορροπία, ενώ τα πολυμερικά τμήματα στην υαλώδη φάση δεν έχουν την απαραίτητη κινητικότητα για την επίτευξη ισορροπίας σε χρόνο που

να μπορεί να προσδιοριστεί. Ως αποτέλεσμα, πρόσθετος ελεύθερος όγκος παγιδεύεται μέσα στο πολυμερές κατά την υαλώδη μετάβαση.

Θερμοκρασία

Οι μεταβολές των συντελεστών διάχυσης D και ρόφησης S με τη θερμοκρασία ακολουθούν εξάρτηση Arrhenius [27]

$$D = D_0(e^{-E_D/RT})$$
$$S = S_0(e^{-\Delta H_s/RT})$$

όπου E_D είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης, ΔH_s είναι η ενθαλπία διάλυσης του μορίου στο πολυμερές, ενώ D_0 και S_0 είναι προεκθετικοί παράγοντες. Σημειώνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης E_D υπόκειται μια αλλαγή βήματος κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς, ενώ για δεδομένο πολυμερές η παραπάνω αλλαγή είναι εντονότερη για μεγαλύτερα διαχεόμενα μόρια. Η ασυνέχεια του E_D κατά την υαλώδη μετάβαση, έχει σαν συνέπεια την εμφάνιση δυο γραμμών στο διάγραμμα Arrhenius με διαφορετικές κλίσεις: μιας πριν και μια δεύτερης μετά την T_g , με την ενέργεια ενεργοποίησης να είναι μικρότερη στη δεύτερη περίπτωση [28].

Φύση του πολυμερούς

Η διάχυση ενός δεδομένου μορίου που διεισδύει στο κύριο σώμα ενός πολυμερούς διαφέρει από πολυμερές σε πολυμερές και εξαρτάται από τον ελεύθερο όγκο και την κινητική των αλυσίδων του. Η τελευταία εξαρτάται από το μοριακό βάρος, την πυκνότητα σταυροδεσμών, το ποσοστό κρυσταλλικότητας και τη φύση των δομικών μονάδων του πολυμερούς. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παρουσιάζει κυρίαρχο ρόλο στις ιδιότητες μεταφοράς στα πολυμερή. Τα πολυμερή με χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, που βρίσκονται στην ελαστική φάση κατά τη διάχυση, παρουσιάζουν αυξημένη κινητικότητα, γεγονός που διευκολύνει τη διάχυση μορίων. Επιπλέον, η προσθήκη πολικών αντικαταστατών στην πολυμερική αλυσίδα είναι πιθανόν να επιβραδύνει τη διάχυση πολικών μορίων. Επίσης, το μοριακό βάρος του πολυμερούς επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες μεταφοράς δια μέσω του κυρίως όγκου του. Καθώς ελαττώνεται το μοριακό βάρος, ο αριθμός των σημείων που διακόπτεται η πολυμερική αλυσίδα αυξάνει. Τα σημεία αυτά αποτελούν ασυνέχειες με αποτέλεσμα να αποτελούν θέσεις στις οποίες τα διαχεόμενα μόρια μπορούν να απορροφηθούν.

Συνήθως η εξέταση των φαινομένων διάχυσης περιορίζεται σε άμορφα πολυμερή. Πολλά πολυμερή όμως, είναι σε θέση να παρουσιάζουν σημαντικό βαθμό κρυσταλλικότητας. Η παρουσία κρυσταλλικών περιοχών, διεσπαρμένων στην άμορφη φάση του πολυμερούς, επιβραδύνουν τη διάχυση καθώς δρουν σαν εμπόδια στη μεταφορά των μορίων. Επίσης, ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται καθώς αυξάνει η πυκνότητα σταυροδεσμών, με την επίδραση αυτή να είναι περισσότερο εμφανής κατά τη διάχυση μεγαλύτερων μορίων. Επιπρόσθετα, η ενσωμάτωση πλαστικοποιητών, κατά τη διαδικασία παρασκευής, οδηγεί σε αύξηση της κινητικότητας των αλυσίδων και σε ενίσχυση της διάχυσης. Τέλος, τα ίδια τα μόρια που διαχέονται μπορούν να δρουν σαν πλαστικοποιητές με χαρακτηριστικό παράδειγμα την ελάττωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που προκαλείται από τη ρόφηση νερού από υδρόφιλα πολυμερή.

Φύση του διαχεόμενου μορίου

Το μέγεθος και το σχήμα του μορίου που διαχέεται επηρεάζει τη διαδικασία διάχυσης στο πολυμερές. Είναι προφανές ότι για τη διάχυση μεγαλύτερων μορίων απαιτούνται μεγαλύτερες ελεύθερες περιοχές ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς. Οι παραπάνω απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια για το σχηματισμό τους, ενώ απαιτείται υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση μεγαλύτερων μορίων. Έτσι, η διάχυση επιβραδύνεται με αύξηση του μεγέθους των μορίων που διαχέονται, παρότι δεν υφίσταται κάποια έκφραση που να συνδέει τον συντελεστή διάχυσης με τη διάμετρο τους. Επίσης, το σχήμα του διαχεόμενου μορίου έχει αξιοσημείωτη επιρροή στη διαδικασία μεταφοράς δια μέσω του πολυμερούς, με επιμήκη μόρια να παρουσιάζουν μεγαλύτερους συντελεστές διάχυσης συγκρινόμενους με εκείνους περισσότερο σφαιρικών μορίων που κατέχουν παρόμοιο μοριακό όγκο. Σημειώνεται ότι το σχήμα του μορίου που διαχέεται έχει μεγαλύτερη επίπτωση στη διάχυση μορίων μεγαλύτερου μεγέθους. Γενικά, η επίδραση του σχήματος και του μεγέθους γίνεται περισσότερη έκδηλη σε πολυμερή που βρίσκονται στην υαλώδη φάση.

Παρουσία εγκλεισμάτων

Η διάχυση σε σύνθετα πολυμερών, στα οποία έχει ενσωματωθεί κάποιο εγκλείσμα, εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εγκλείσματος, το σχήμα και το μέγεθος του, καθώς και από τη διαβροχή και τη συμβατότητα ανάμεσα στο πολυμερές και το εγκλείσμα. Τα σωματίδια που διασπείρονται στην πολυμερική μήτρα, εκτός από το ότι καταλαμβάνουν μέρος του ελεύθερου όγκου του πολυμερούς, λειτουργούν και ως εμπόδια της κίνησης των μορίων μέσα στο πολυμερές. Το γεγονός αυτό προκαλεί επιμήκυνση της διαδρομής των μορίων κατά τη μεταφορά τους, που οδηγεί σε ελάττωση του συντελεστή διάχυσης. Ο βαθμός της στρέβλωσης της διαδομής εξαρτάται από την περιεκτικότητα του εγκλείσματος, το μέγεθος του, τη διασπορά και την κατευθυντικότητα του. Κατάλληλη ρύθμιση των παραπάνω παραγόντων μπορεί να

οδηγήσει και σε επιλεκτική απαγόρευση διέλευσης ορισμένων μορίων γεγονός που μπορεί να εκμεταλλευτεί για την παρασκευή πολυμερικών μεμβρανών με ιδιότητες φραγμού. Επίσης, η παρουσία των εγκλεισμάτων επηρεάζει τη διόγκωση του πολυμερούς, επιδρώντας έτσι έμμεσα στις διαδικασίες ρόφησης και διάχυσης.

Για τη διάχυση μικρών μορίων διαλύτη μέσα στη μάζα του πολυμερούς μια απλή εικόνα είναι ότι για τις αλλαγές θέσης τα μόρια αξιοποιούν με κάποιο τρόπο τα κενά της διατάξεως των αλυσίδων. Η διάχυση των μορίων μιας ουσίας γίνεται από τα διάκενα ανάμεσα στα μεγαλομόρια του πολυμερούς. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, η διάχυση ενός μακρομορίου θεωρείται ως μια σειρά διαδοχικών τυχαίων μοριακών αλμάτων. Συγκεκριμένα, το ροφήμενο μόριο είναι εγκλωβισμένο σε μια θέση ανάμεσα στα τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων, μέχρις ότου τα τελευταία μετατεθούν (λόγω θερμικών κινήσεων), κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ανοίξει μια οπή ικανού μεγέθους για να μεταπηδήσει το μικρομόριο σε αυτή. Το άλμα της διάχυσης ολοκληρώνεται με το κλείσιμο της οπής που δημιουργήθηκε κατά την μετακίνηση του μικρομορίου, έτσι ώστε αυτό να εγκλωβίζεται στη νέα θέση.

Μέθοδος Πεπερασμένων Στοιχείων

Είναι γεγονός ότι για την επίλυση εκείνων των προβλημάτων του πεδίου στα οποία η πολυπλοκότητα είτε της υφιστάμενης γεωμετρίας είτε του θεωρούμενου μέσου καθιστά αδύνατη την αναλυτική επίλυσή τους, συχνά καταφεύγουμε στη χρήση διαφόρων αριθμητικών μεθόδων. Μία από τις γνωστότερες και περισσότερο χρησιμοποιούμενες σήμερα αριθμητικές μεθόδους είναι η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων.

Η μέθοδος των Πεπερασμένων Στοιχείων είναι μια εξέλιξη των μητρωϊκών μεθόδων που έγινε από επιστήμονες όπως ο Αργύρης I., ο Clough, ο Ritz και άλλοι. Οι βασικές ιδέες προήλθαν στις αρχές της δεκαετίας του 40, από εξελίξεις στην δομική ανάλυση αεροσκαφών. Αρχικά ο Hrenikoff χρησιμοποίησε τη “Μέθοδο των δικτυωμάτων”, αργότερα ο Turner δημιούργησε μητρώα ακαμψίας για δικτυώματα, δοκούς και άλλα στοιχεία. Ο όρος πεπερασμένα στοιχεία χρησιμοποιήθηκε το 1960. Οι μαθηματικές, βέβαια, βάσεις για την σημερινή μορφή της μεθόδου μπήκαν την δεκαετία του 70 [29]. Πλέον αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο για την αριθμητική επίλυση ενός μεγάλου φάσματος προβλημάτων μηχανικού. Οι εφαρμογές εκτείνονται από την παραμόρφωση και ανάλυση τάσεων σε αυτοκίνητα, αεροπλάνα, κτίρια και γέφυρες, μέχρι την ανάλυση πεδίων ροής θερμότητας, ροής υγρών, μαγνητικής ροής, κ.α. Με την εξέλιξη των υπολογιστικών συστημάτων και των συστημάτων CAD, σύνθετα προβλήματα μπορούν να μοντελοποιηθούν πολύ εύκολα.

Με αυτή τη μέθοδο μια πολύπλοκη περιοχή, διακριτοποιείται σε απλά γεωμετρικά σχήματα, τα οποία ονομάζονται Πεπερασμένα Στοιχεία (Finite Elements). Αυτά τα στοιχεία μπορεί να έχουν σχήμα τετραπλεύρου, τριγώνου και όλα μαζί συνθέτουν ένα πλέγμα, στους κόμβους του οποίου υπολογίζονται οι προσεγγιστικές τιμές των μεγεθών του πεδίου. Ο χώρος στον οποίο εκτείνεται το πεδίο θεωρείται ότι απαρτίζεται από πολλά μικρά στοιχεία πεπερασμένων διαστάσεων. Οι εξισώσεις από τις οποίες υπολογίζονται τα ζητούμενα πεδιακά μεγέθη στους κόμβους του συστήματος προκύπτουν συνήθως, μέσα από διαδικασίες ελαχιστοποίησης κάποιων ενεργειακών συναρτησιακών εκφράσεων, που περιλαμβάνουν τα ζητούμενα πεδιακά μεγέθη. Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αριθμητική επίλυση προβλημάτων πεδίου, τόσο σε μόνιμες, όσο και σε μεταβατικές καταστάσεις.

Για να εφαρμοστεί η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων απαιτούνται τα εξής στάδια:

1. Εισάγεται η γεωμετρία της κατασκευής σε ένα πρόγραμμα CAD και δημιουργείται το τρισδιάστατο μοντέλο.
2. Χωρίζεται το μοντέλο σε πεπερασμένα στοιχεία και αφού ετοιμαστεί το πλέγμα επιλέγεται το είδος της επίλυσης και εισάγονται τα επιπλέον δεδομένα που απαιτούνται. Αυτή η διαδικασία γίνεται με προγράμματα που αποκαλούνται pre processor.
3. Όταν ετοιμαστούν τα δεδομένα για επίλυση, εισάγονται σε ένα πρόγραμμα το οποίο θα κάνει την επίλυση του προβλήματος. Τέτοιου είδους προγράμματα λέγονται solvers και χρησιμοποιούνται για την επίλυση αριθμητικών μεθόδων.
4. Όταν τελειώσει η επίλυση πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα πρόγραμμα, που αποκαλείται post processor, για να μπορέσει ο μελετητής να δει τα αποτελέσματα.

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας των Η/Υ οδήγησε στη δημιουργία εμπορικών πακέτων λογισμικού πεπερασμένων στοιχείων τα οποία παρέχουν μια ευελιξία στη χρήση της μεθόδου λόγω του φιλικού ως προς τον χρήστη περιβάλλοντος και της ποικιλίας των εργαλείων για την κατασκευή της γεωμετρίας και την εκτέλεση της προσομοίωσης. Τα πιο διαδεδομένα είναι το ANSYS και η εξέλιξη του FEMLAB, το COMSOL.

3.1 Το πακέτο λογισμικού COMSOL Multiphysics

Για τη προτυποποίηση του προβλήματος προσομοίωσης της λειτουργίας του αισθητήρα χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα προσομοίωσης Comsol Multiphysics 4.5 [30]. Αυτό το πρόγραμμα χρησιμοποιεί τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (Finite Element Method – FEM) για διάφορες φυσικές και μηχανικές εφαρμογές, ειδικά σε συνδυασμό με φαινόμενα μεταφοράς, για την επίλυση διαφορικών εξισώσεων μερικών παραγώγων (Partial Differential Equations PDEs) με τις συνοδευτικές αρχικές και συνοριακές συνοριακές συνθήκες (ΣΣ).

Το Comsol Multiphysics είναι ένα λογισμικό που βασίζεται σε προηγμένες αριθμητικές μεθόδους για την μοντελοποίηση, προσομοίωση και επίλυση σύνθετων τεχνικών προβλημάτων μέσω της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων. Διαθέτει ένα σύνολο φυσικών εφαρμογών όπως δομική ανάλυση, στρωτή ροή, ακουστική πίεση, ηλεκτοστατική, ηλεκτρικά ρεύματα, και μεταφορά θερμότητας μέσα τα οποία το καθιστούν κατάλληλο για μοντελοποίηση και σχεδιασμό εφαρμογών όπως αισθητήρες,

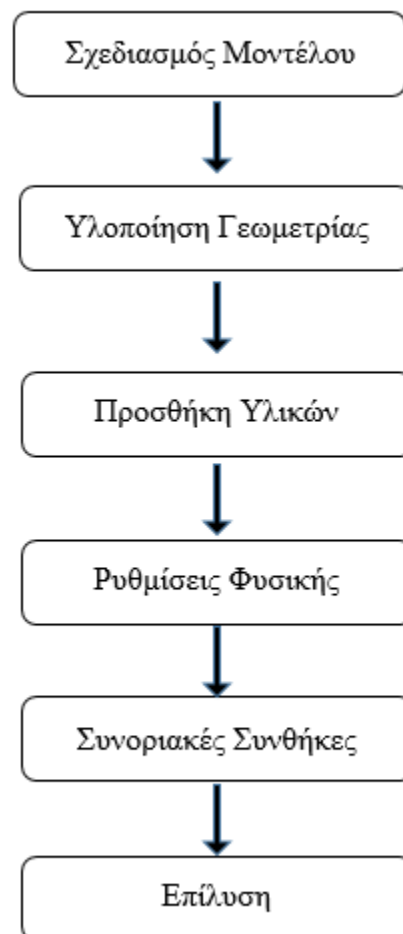
ακουστικές συσκευές, ηλεκτρομηχανολογικές συσκευές, αντιδραστήρες, εναλλάκτες θερμότητας, ανάλυση κατασκευών και γενικά οποιουδήποτε προβλήματος συζευγμένων φυσικών φαινομένων. Αποτελείται από διάφορα υποπρογράμματα το κάθε ένα εκ των οποίων αποτελεί ένα αυτοτελές μοντέλο με εξισώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για την επίλυση του προβλήματος όταν αυτό οριστεί πλήρως από το χρήστη. Για να οριστεί πλήρως ένα πρόβλημα (αφού σχεδιαστεί η μελετώμενη γεωμετρία στην επιφάνεια εργασίας) πρέπει για το κάθε μοντέλο να οριστούν οι εξισώσεις χωρίου, οι συνοριακές συνθήκες, οι αρχικές τιμές και οι σταθερές που περιέχονται στις εξισώσεις κάθε μοντέλου.

Παρέχει στον μηχανικό κατάλληλο σχεδιαστικό περιβάλλον για τη δημιουργία του προς εξέταση μοντέλου σε δύο (2D) ή και τρεις διαστάσεις (3D) αλλά και τη δυνατότητα αλληλεπίδρασης με ευρέως χρησιμοποιούμενα προγράμματα όπως το PRO Engineer , το AutoCAD και η MATLAB [31].

Ηλεκτροστατικό Μοντέλο στο COMSOL

Στο κεφάλαιο αυτό επιχειρούμε να αναπτύξουμε τη μεθοδολογία για το σχεδιασμό μιας διάταξης χημικού αισθητήρα αλληλεπικαλυπτόμενων κτενίων καθώς και τη μέτρηση της χωρητικότητας του.

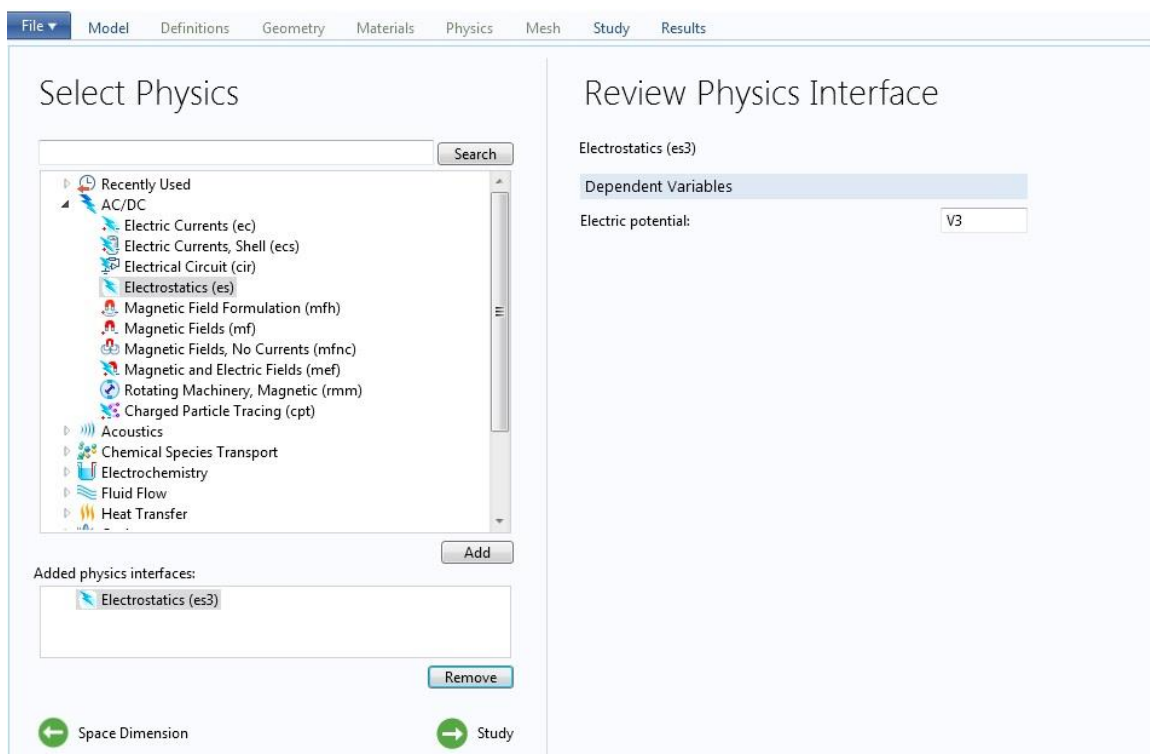
Διάγραμμα ροής



4.1 Σχεδιασμός του Μοντέλου

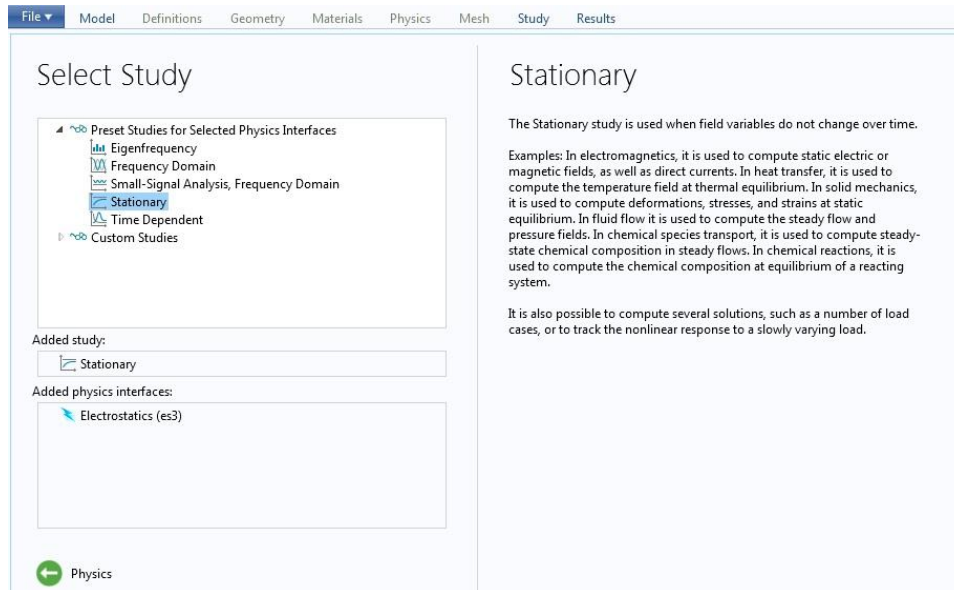
Για την υλοποίηση ενός μοντέλου αισθητήρα τύπου χωρητικότητας στο πακέτο λογισμικού COMSOL είναι απαραίτητη η εκτέλεση των παρακάτω βημάτων [32].

1. Ανοίγουμε τον πλοηγό **Model Wizard** αφού τρέξουμε το COMSOL
2. Επιλέγουμε το σύστημα συντεταγμένων του μοντέλου **Select Space Dimension** → **3D**
3. Από τις ενότητες Φυσικής **AC/DC** διαλέγουμε την ενότητα **Electrostatics** όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 4.1: Το μενού επιλογής ενότητας Φυσικής

4. Στη συνέχεια ορίζουμε τον τύπο μελέτης που θέλουμε να ακολουθήσουμε. Αφού ο υπολογισμός της χωρητικότητας γίνεται στατικά, ο προτεινόμενος τύπος μελέτης είναι **Stationary**.

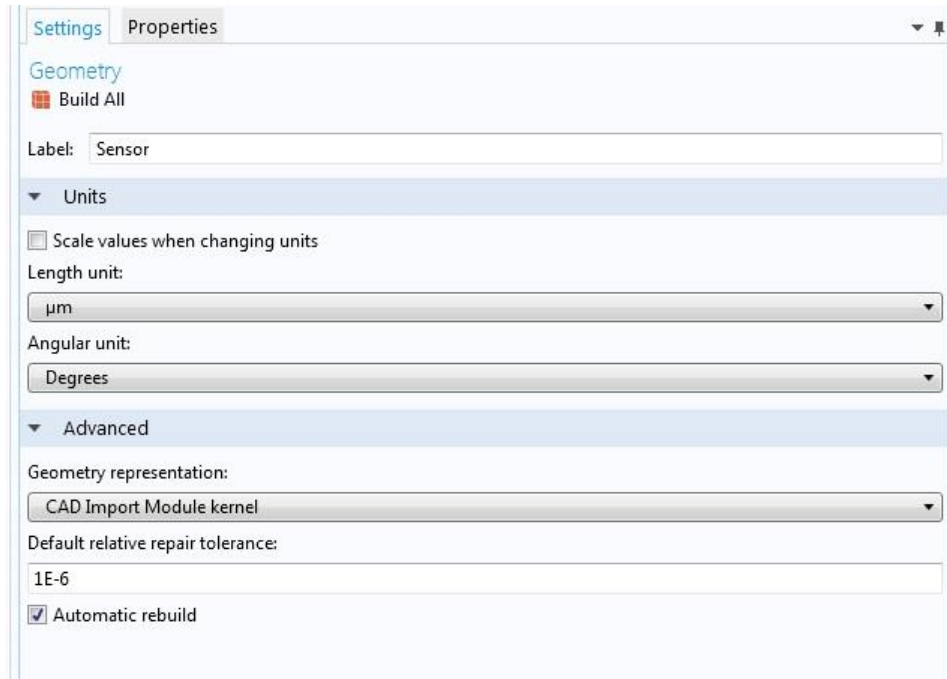


Εικόνα 4.2: Το μενού επιλογής τύπου μελέτης για το μοντέλο

4.2 Μοντελοποίηση Γεωμετρίας

Για να σχεδιάσουμε τη Γεωμετρία του αισθητήρα, αρχικά ρυθμίζουμε τις μονάδες του προγράμματος στην κλίμακα που θα εργαστούμε. Επειδή δεν λειτουργούμε το COMSOL σε LiveLink με άλλες εφαρμογές (π.χ. MATLAB, Solidworks κ.ά) η επιλογή της κλίμακας μμ είναι δικαιολογημένη στην αντίθετη περίπτωση η συνιστώμενη μέθοδος σχεδιασμού Γεωμετρίας απαιτεί την τήρηση της κλίμακας των m με την εισαγωγή των δεκαδικών παραγόντων.

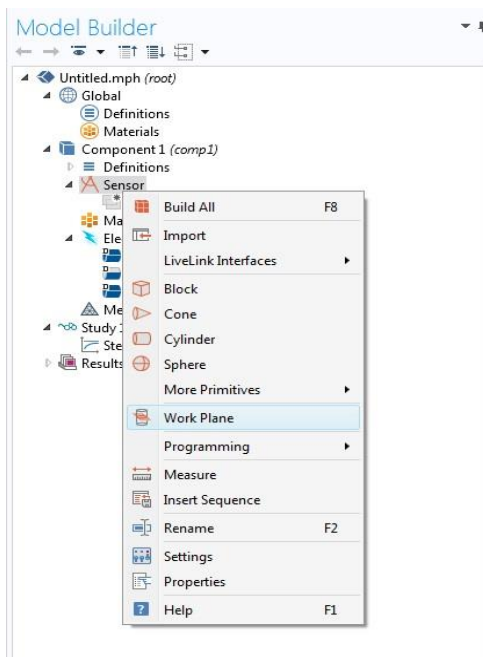
Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν δυο μοντέλα του αισθητήρα του εργαστηρίου, ένα 100μm x 100 μm και το δεύτερο 200μm x 200 μm, αφού η μοντελοποίηση στις πραγματικές του διαστάσεις δεν καθίσταται εφικτή λόγω υψηλών απαιτήσεων μνήμης. Επιπλέον με τον έλεγχο των τιμών χωρητικότητας από δύο γεωμετρίες δοκιμάζεται και η αξιοπιστία της μεθόδου.



Εικόνα 4.3: Παράθυρο ρυθμίσεων γενικής γεωμετρίας του μοντέλου και κλίμακας

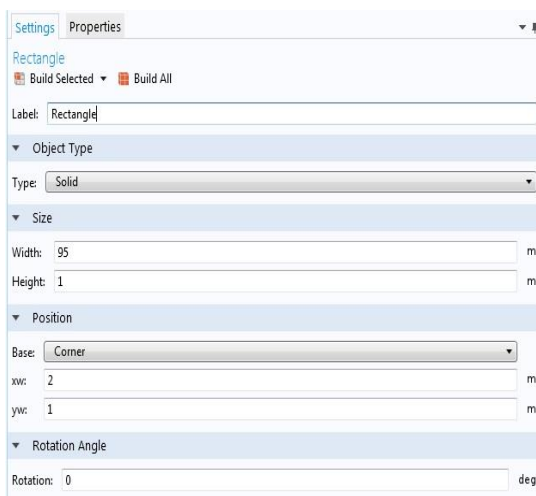
4.2.1 Σχεδιασμός των ηλεκτροδίων αλληλεπικαλυπτόμενων κτενίων (IDE's)

1. Για να σχεδιάσουμε μια 2D γεωμετρία, όπως είναι το περίγραμμα των ηλεκτροδίων, πηγαίνουμε στην ενότητα Γεωμετρία του μοντέλου και με δεξί κλικ διαλέγουμε **Work Plane**. Η συντεταγμένη z του επιπέδου ορίζεται ίση με 0 μm και αργότερα όταν προστεθούν τα επιπλέον στρώματα είμαστε ελεύθεροι να την μεταβάλουμε στο επιθυμητό ύψος [33].



Εικόνα 4.4: Η πλοήγηση στις ενότητες του μοντέλου γίνεται από την αριστερή πλαϊνή εργαλειοθήκη. Εδώ έχουμε μια ολιστική άποψη του μοντέλου και εύκολα μεταβάλλονται χαρακτηριστικά του.

2. Από την εργαλειοθήκη σχεδιασμού του επιπέδου εισάγουμε το πρώτο ηλεκτρόδιο με κλικ στο **Work Plane** → **Plane Geometry** → **Rectangle**. Κατασκευάζεται με διαστάσεις όπως φαίνονται στην εικόνα



Εικόνα 4.5 : Το παράθυρο δημιουργίας ενός ορθογωνίου παραλληλογράμμου στη δισδιάστατη δομή

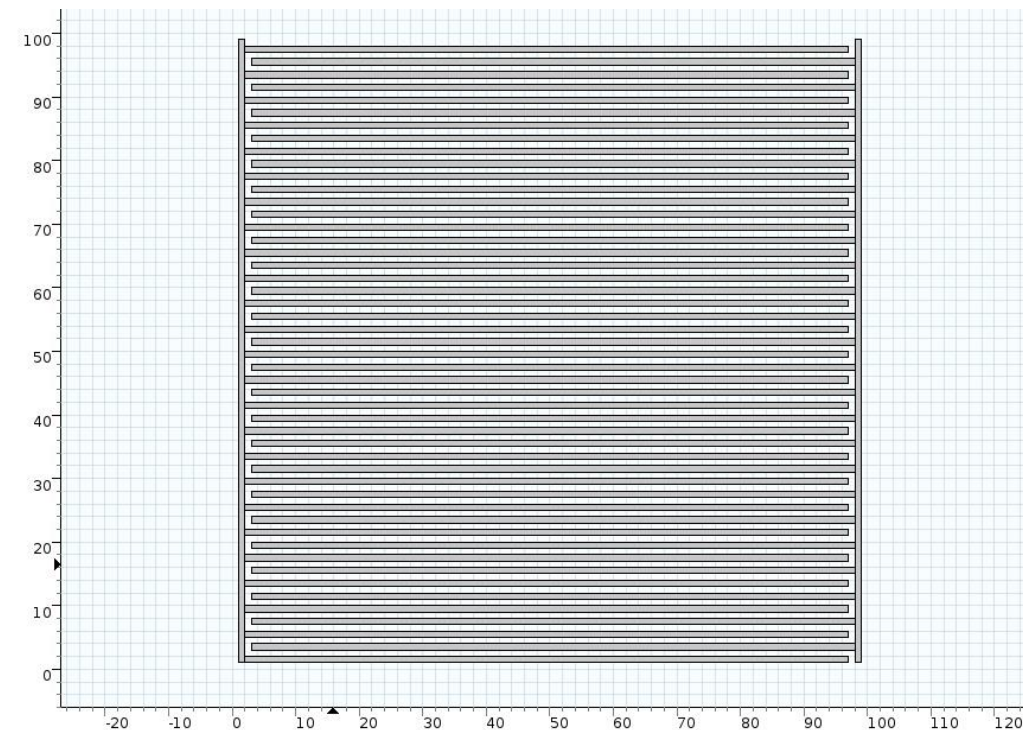
Το ηλεκτρόδιο που κατασκευάζεται αποτελεί το πρώτο από τη συστοιχία των ηλεκτροδίων γείωσης. Έχει πλάτος 1 μm και μήκος 95 μm . Το μήκος υπολογίζεται από το συνολικό μήκος του μοντέλου αφαιρώντας τα πλάτη των δύο κάθετων ηλεκτροδίων.

3. Για να σχεδιάσουμε τα υπόλοιπα, υπολογίζουμε βάσει των διαστάσεων του μοντέλου (100 μm μήκος, 100 μm πλάτος) πόσα χρειαζόμαστε και με την επιλογή **Work Plane** → **Plane Geometry** → **Transforms** → **Array** προγραμματίζουμε την αναπαραγωγή του σχήματος ανάλογα με το πόσο καλύπτει την κάθετη διάσταση. Κάθε ηλεκτρόδιο της ίδιας συστοιχίας θέλουμε να απέχει 4 μm από το άλλο ώστε το κενό μεταξύ ηλεκτροδίων διαφορετικών συστοιχιών να ισούται με 1 μm .



Εικόνα 4.6: Καθορισμός των διαστάσεων της συστοιχίας

4. Παρομοίως κατασκευάζονται τα οριζόντια ηλεκτρόδια της έτερης συστοιχίας και εν συνέχεια προσθέτουμε τα δύο κάθετα ηλεκτρόδια.



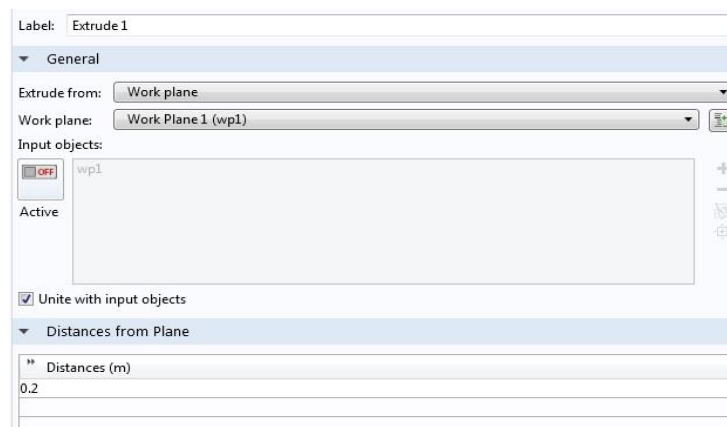
Εικόνα 4.7: Ολοκληρωμένο επίπεδο των αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων

5. Ομαδοποιούμε τα ηλεκτρόδια σε κτένια, το ένα πύλης (σε αυτό θα εφαρμόζεται τάση Port) και το άλλο γείωσης (δεν θα εφαρμόζεται τάση Ground) με τη διαδικασία του **Work Plane → Plane Geometry → Selections → Explicit Selections**.
6. Συγχωνεύουμε τα ηλεκτρόδια των ομάδων που δημιουργήσαμε με τη ρύθμιση **Work Plane → Plane Geometry → Booleans and Partitions → Union**. Για να μειώσουμε την πολυπλοκότητα του προβλήματος καταργούμε τα εσωτερικά όρια των κτενίων (απενεργοποίηση του κουτιού **Keep interior boundaries**) γεγονός που απλοποιεί τις συνοριακές συνθήκες που έχει να επιλύσει το πρόγραμμα.



Εικόνα 4.8: Διαχωρισμός των συστοιχιών ηλεκτροδίων σε πύλης και γης.

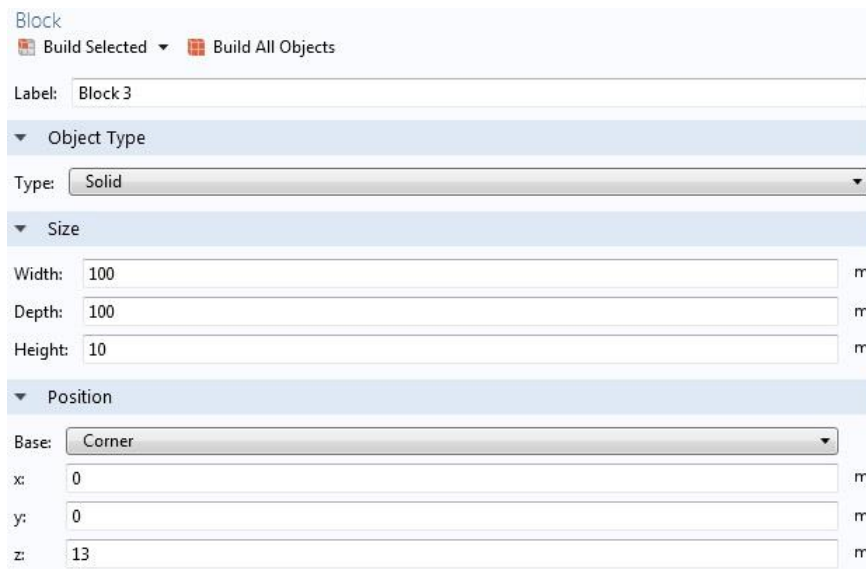
7. Με χρήση της επιλογής **Geometry** → **Extrude** μετασχηματίζουμε την επίπεδη γεωμετρία σε τρισδιάστατη, με πάχος που ρυθμίζουμε στα 200 nm, σύμφωνα με το μοντέλο του εργαστηρίου.



Εικόνα 4.9: Απόδοση του πάχους των αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων και ενσωμάτωση τους στις στρώσεις

4.2.2 Σχεδιασμός των τρισδιάστατων στρώσεων

Σε αυτό το βήμα με βάση τις διαστάσεις των πειραματικών αισθητήρων του εργαστηρίου θα προσθέσουμε τα στρώματα του πυριτίου (πάχους 10 μm) , διοξειδίου του πυριτίου (πάχους 3 μm) και του πολυμερούς (πάχους 10 μm) στο μοντέλο. Θα αλλάξουμε και την z συντεταγμένη του επιπέδου των ηλεκτροδίων ώστε να τοποθετηθεί μεταξύ του στρώματος του διοξειδίου και του πολυμερούς. Οι τιμές για τα πάχη των στρωμάτων προκύπτουν ύστερα από μελέτη του βάθους διείσδυσης των δυναμικών γραμμών των ηλεκτροδίων. Η προσθήκη γίνεται μέσω του **Geometry** \rightarrow **Block** όπου σημειώνονται οι διαστάσεις των στρώσεων και οι συντεταγμένες της βάσης τους.



Section	Parameter	Value	Unit
Size	Width	100	m
	Depth	100	m
	Height	10	m
Position	x	0	m
	y	0	m
	z	13	m

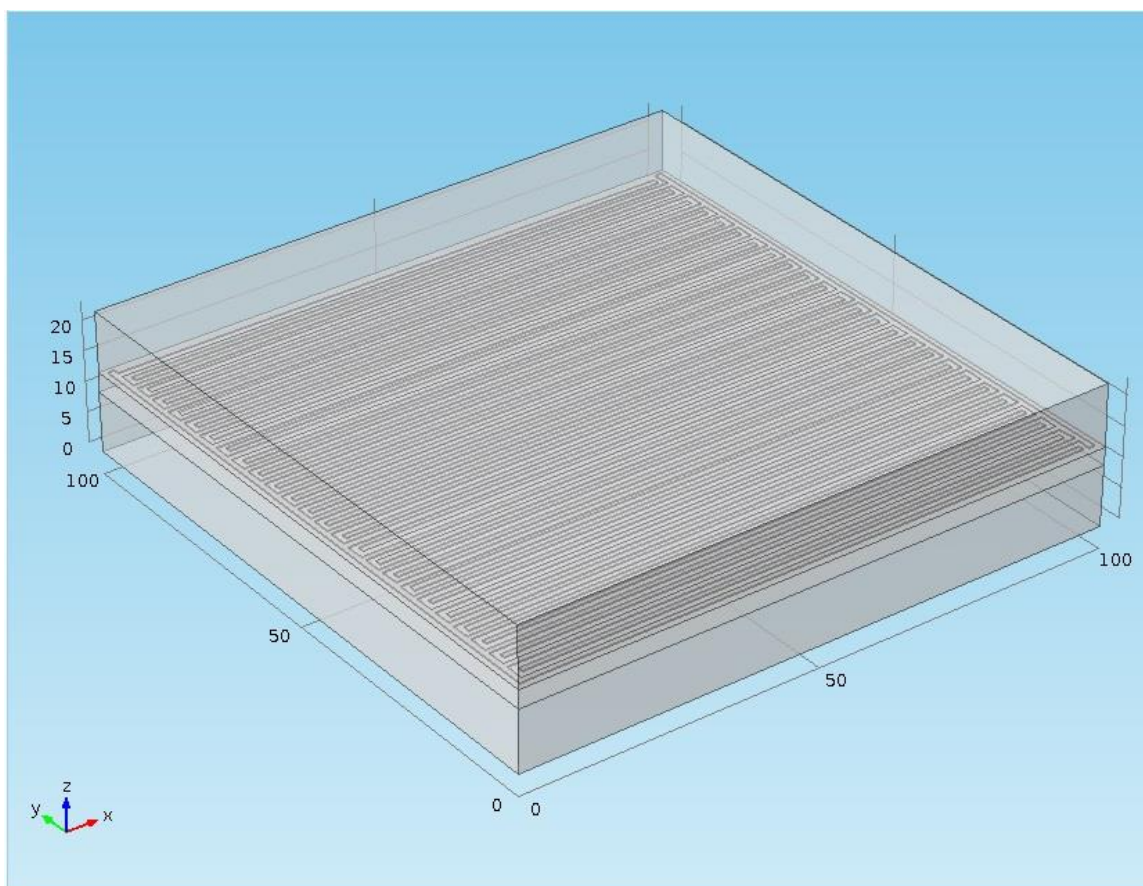
Εικόνα 4.10: Παράθυρο κατασκευής στρώματος με χαρακτηριστικές διαστάσεις

Στον πίνακα περιγράφεται η τελική δομή και οι διαστάσεις των επιμέρους στρώσεων του αισθητήρα. Αξίζει να σημειωθεί πως ο όγκος των ηλεκτροδίων απλώνεται εντός του πολυμερικού στρώματος μιμούμενο το πραγματικό σύστημα όπου το υμένιο του αισθητήριου υλικού (πολυμερές) καλύπτει τα ηλεκτρόδια του αισθητήρα.

Πίνακας 4.1: Συνοπτική παρουσίαση των διαστάσεων του μοντέλου του αισθητήρα.

Στρώμα	Μήκος (μm)	Πλάτος (μm)	Ύψος (μm)
Πυρίτιο (Si)	100	100	10
Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO ₂)	100	100	3
Αλουμίνιο (Al)	100	100	0.2
Πολυμερές	100	100	10
Αισθητήρας	100	100	23

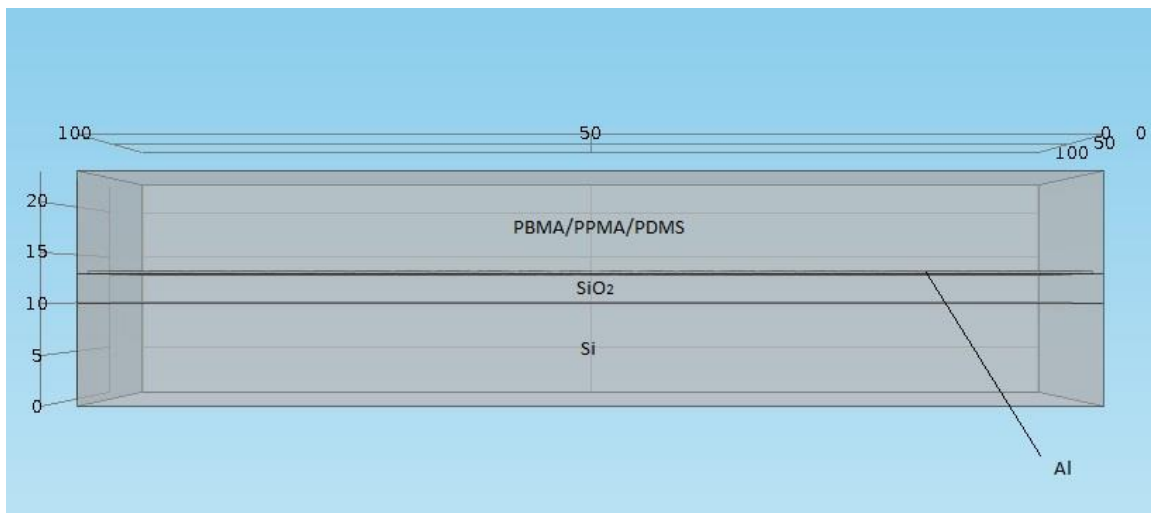
Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η ολοκληρωμένη 3D γεωμετρική δομή του μοντέλου του αισθητήρα.



Εικόνα 4.11: Η τελική μορφή της γεωμετρίας του αισθητήρα με το ευαίσθητο υλικό να καλύπτει το επίπεδο των ηλεκτροδίων.

4.3 Επιλογή Υλικών

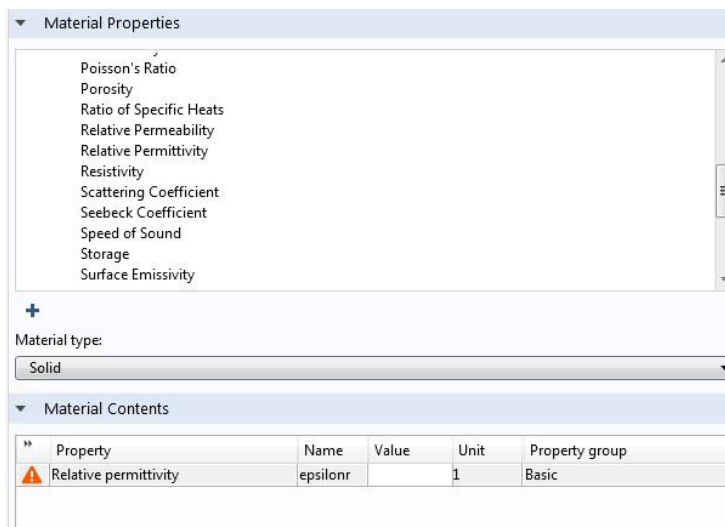
Ένα από τα πλεονεκτήματα του COMSOL είναι η ενημερωμένη βιβλιοθήκη υλικών[34]. Ανάλογα με την ενότητα Φυσικής που προσομοιώνεται έχει γίνει κατάλληλη αρχειοθέτηση βασικών ιδιοτήτων από συνήθη υλικά. Σε ό,τι αφορά το εν λόγω μοντέλο, παράμετρος που θα διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στους υπολογισμούς είναι η διηλεκτρική σταθερά των υλικών που θα αναθέσουμε σε κάθε στρώση του αισθητήρα.



Εικόνα 4.12: Πλάγια τομή της δομής με αναγραφόμενα υλικά ανά στρώμα.

Για να προστεθεί ένα υλικό στο μοντέλο, από τον πλαϊνό πλοηγό επιλέγουμε **Materials → Add Material**. Εκεί βρίσκονται κατηγοριοποιημένα υλικά ανά ενότητα Φυσικής. Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το μοντέλο ανήκουν στην ενότητα MEMS (microelectromechanical systems).

Επειδή χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή με διαφορετική διηλεκτρική σταθερά, για τη στρώση του πολυμερούς εισάγουμε ένα κενό υλικό **Materials → Add Blank Material** και ακολούθως του ορίζουμε διηλεκτρική σταθερά.



Εικόνα 4.13: Σε ένα κενό υλικό προσθέτουμε την ιδιότητα που θα επηρεάσει τη Φυσική του μοντέλου εν προκειμένω τη διηλεκτρική σταθερά (*relative permittivity*).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζουμε τα υλικά, τις περιοχές που καταλαμβάνουν στο μοντέλο καθώς και τις τιμές των παραμέτρων.

Πίνακας 4.2: Περιγραφή των διηλεκτρικών σταθερών των υλικών του αισθητήρα

Υλικό	Περιοχή	ϵ_r (διηλ.σταθερά)
Πυρίτιο (Si)	Κάτω Στρώση (1)	11.7
Διοξείδιο του Πυριτίου (SiO ₂)	Ενδιάμεση Στρώση (2)	4.2
Αλουμίνιο (Al)	Ηλεκτρόδια πύλης (5) Ηλεκτρόδια γής (4)	1.7
<u>Πολυμερές</u>		
<ul style="list-style-type: none"> • Πολυμεθακρυλικός-βουτυλεστέρας (PBMA) • Πολυμεθακρυλικός-προπυλεστέρας (PPMA) • Πολυμεθυλοσιλοζάνιο (PDMS) 	Άνω Στρώση (3)	2.2
		2.5
		2.3

4.4 Ρυθμίσεις Φυσικής

Σκοπός της προσομοίωσης είναι η επίλυση της εξίσωσης του Poisson στον χώρο που ορίζεται από τη Γεωμετρία που κατασκευάστηκε. Από τη λύση της μερικής διαφορικής εξίσωσης ανά πεπερασμένο στοιχείο λαμβάνουμε την τιμή του ηλεκτρικού δυναμικού σε όλο τον χώρο.

Αρχικά ορίζεται η διατήρηση του φορτίου σε όλο τον χώρο δια του **Electrostatics** → **Charge Conservation** με προεπιλογμένες όλες τις περιοχές (*domains*).

Προκειμένου να προχωρήσει η επίλυση πρέπει να οριστούν οι συνοριακές συνθήκες. Οι πρώτες σχετίζονται με τα όρια (*boundaries*) που υπάρχει γείωση, οι δεύτερες με τα όρια στα οποία εφαρμόζεται η τάση πύλης και οι τελευταίες με τα όρια που θεωρούμε μηδενική τη συγκέντρωση φορτίου.

$$-\nabla \epsilon_0 \epsilon_p \nabla V = \rho$$

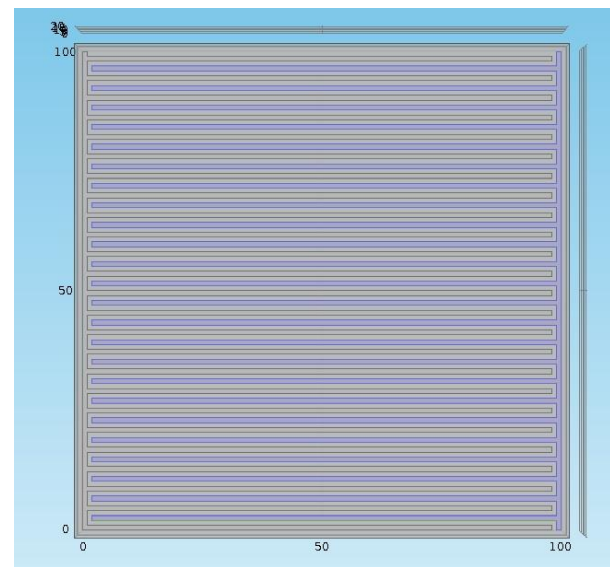
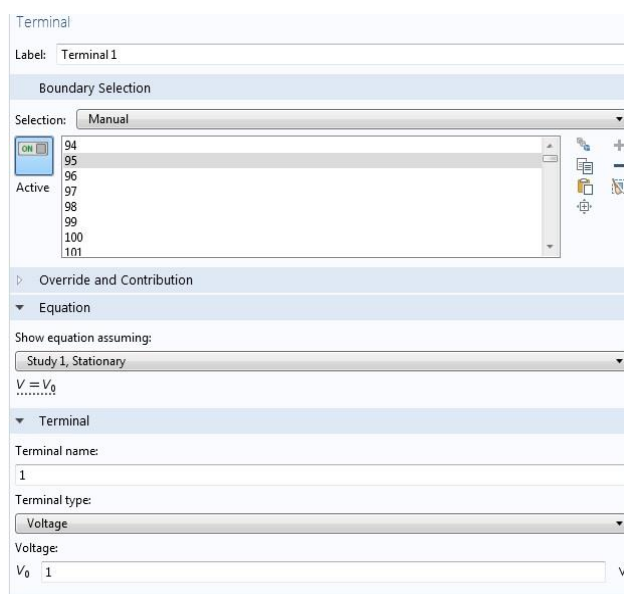
Όπου

$$E = -\nabla V$$

Πίνακας 4.3: Οι συνοριακές συνθήκες της εξίσωσης Poisson για την προσομοίωση.

Ρύθμιση	Όρια εξωτερικά του αισθητήρα	Κτένιο ηλεκτροδίων Γής	Κτένιο ηλεκτροδίων πύλης
Συνοριακή Συνθήκη	Μηδενικό φορτίο/ Συμμετρία	Γείωση V= 0V	V= 1V

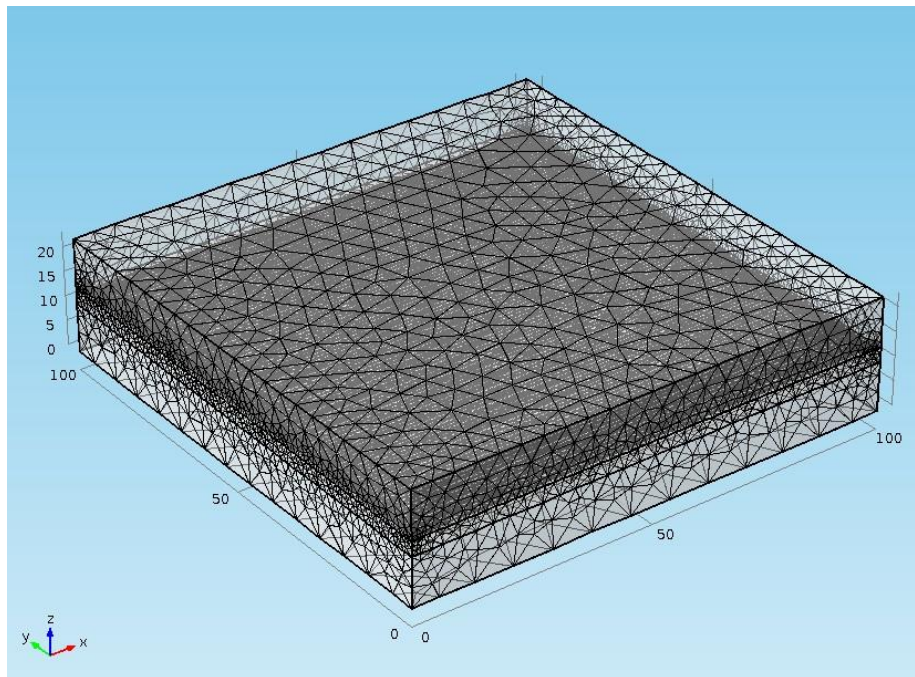
Αφού ορίσουμε τις συνοριακές συνθήκες, επιλέγοντας **Electrostatics** → **Terminal** προσφέρουμε μια αρχική τάση $V_0 = 1V$ στα ηλεκτρόδια που αποτελούν το κτένιο πύλης.



Εικόνα 4.14: Φόρτιση των ηλεκτροδίων πύλης με τάση V_0 .

4.5 Κατασκευή του πλέγματος διακριτοποίησης (Meshing)

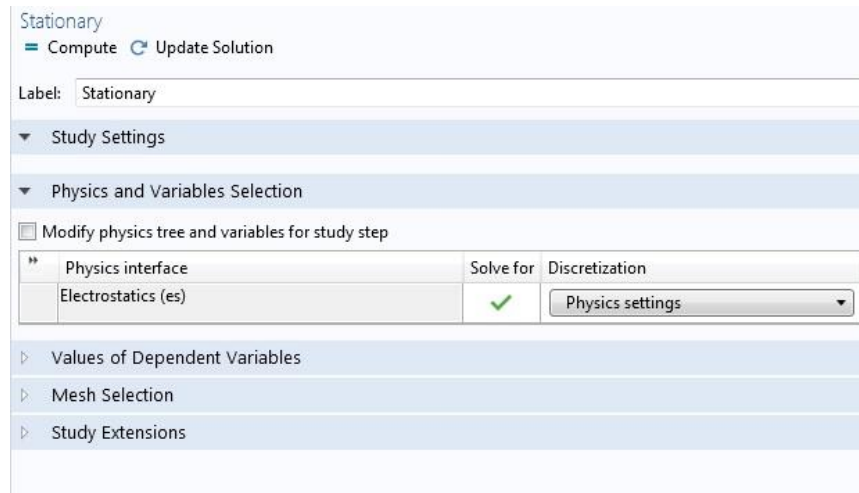
Όταν προστίθεται ένα νέο μοντέλο αυτόματα το πρόγραμμα παράγει ένα πλέγμα. Στην περίπτωση του αισθητήρα ανατέθηκε στο πρόγραμμα να παράξει αυτόματα ένα πλέγμα σε συμφωνία με τις απαιτήσεις του φυσικού προβλήματος. Η ανάλυση στη διακριτοποίηση είναι μια από τις βασικότερες παραμέτρους στην κατανάλωση μνήμης RAM της υπολογιστικής μονάδας επομένως επηρεάζει σημαντικά και τον χρόνο της προσομοίωσης.



Εικόνα 4.15: Το πλέγμα των πεπερασμένων στοιχείων για τα οποία θα επιλυθεί το πρόβλημα του ηλεκτρικού δυναμικού.

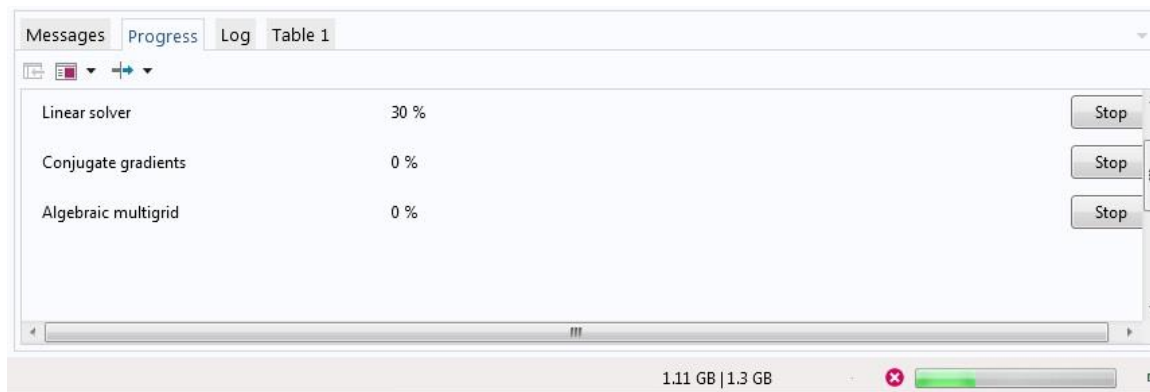
4.6 Επίλυση

Προκειμένου να επιλυθεί η μερική διαφορική εξίσωση στην ενότητα **Study** του μοντέλου επιλέγουμε **Compute**.



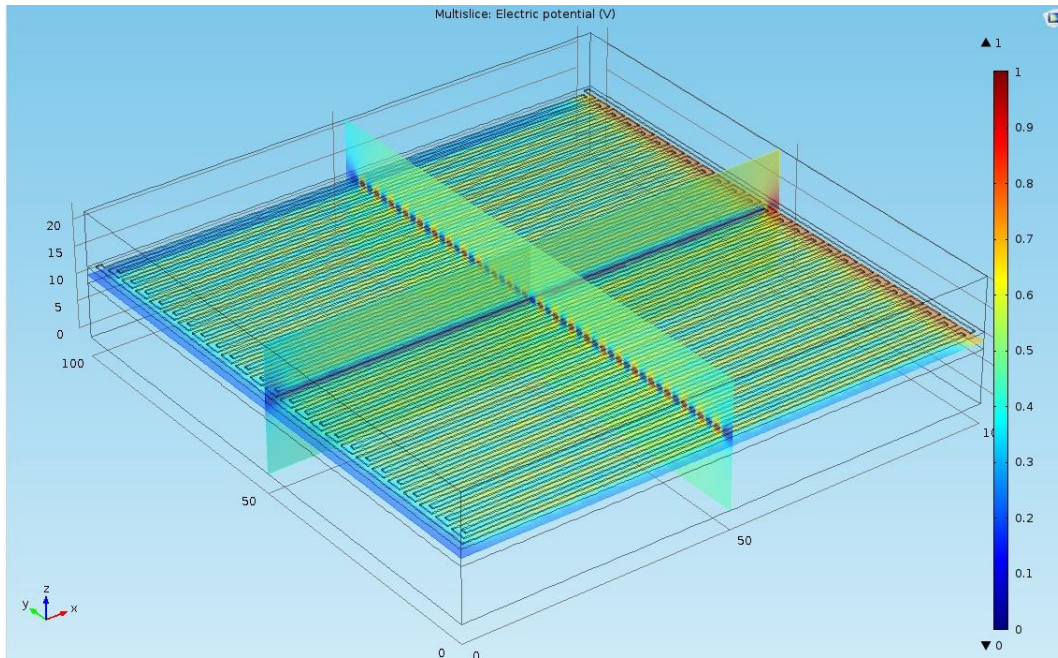
Εικόνα 4.16: Προσδιορισμός των πεδίων επίλυσης της μελέτης. Για συζητημένα μοντέλα παρέχεται η δυνατότητα απειλολής ορισμένων προβλημάτων.

Η πρόοδος της επίλυσης μπορεί να ελεγχθεί από την μπάρα κάτω δεξιά στο γραφικό περιβάλλον του προγράμματος. Παράλληλα εμφανίζονται τα μεγέθη των διατμήσεων την που έχουν παραχθεί από την διακριτοποίηση του πλέγματος καθώς και τα υποπρογράμματα που τρέχουν.



Εικόνα 4.17: Η πρόοδος της προσομοίωσης *real time*.

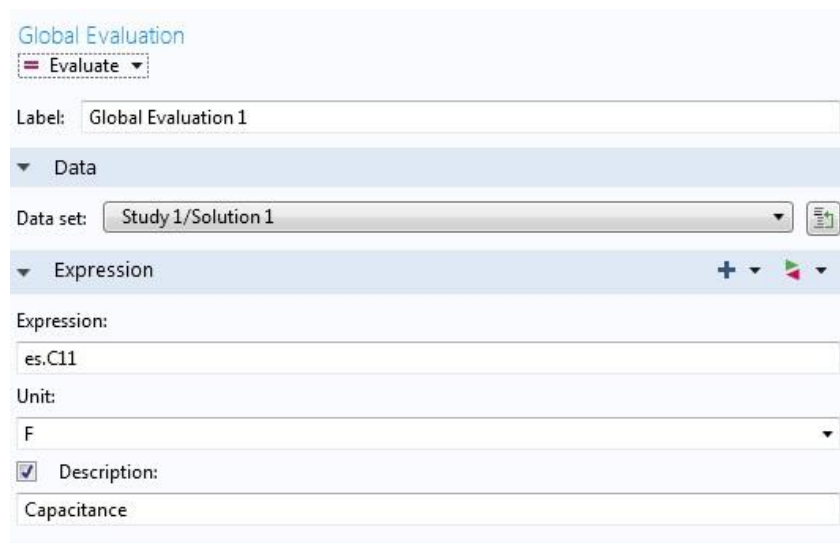
Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται με τη μορφή ενός τρισδιάστατου χάρτη θερμότητας του ηλεκτρικού δυναμικού στη δομή του αισθητήρα.



Εικόνα 4.18: Το κόκκινο χρώμα δείχνει την υψηλή τάση (1V) και το μπλε την χαμηλή τάση (γείωση).

4.7 Υπολογισμός χωρητικότητας

Για να λάβουμε την τιμή της χωρητικότητας του αισθητήρα, από την ενότητα **Results** του μοντέλου ακολουθούμε τις επιλογές **Derived Values** → **Global Evaluation**. Στο παράθυρο που ανοίγει ρυθμίζουμε το φυσικό μέγεθος που επιθυμούμε να υπολογιστεί σε όλο τον όγκο της προσομοίωσης.



Εικόνα 4.19: Καθορισμός της φυσικής ποσότητας που καλείται να υπολογίσει στο μοντέλο.

Το αποτέλεσμα εμφανίζεται σε πίνακα που μπορούμε να καθορίσουμε την ακρίβεια της εμφάνισης του σε πλήρη (*full precision*).

Capacitance (F)
1.9269661209416193E-13

Εικόνα 4.20: Η ευρεθείσα τιμή εμφανίζεται με πλήρη ακρίβεια.

Επομένως η χωρητικότητα του αισθητήρα είναι 0.1927 pF

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εξαγωγή της τιμής της χωρητικότητας υπολογίζει το χωρικό ολοκλήρωμα της πυκνότητας ηλεκτρικής ενέργειας από τη σχέση [35]:

$$C = \frac{2}{V_{port}^2} \int_{\Omega} W_e d\Omega$$

Στην οποία C είναι η χωρητικότητα, $V_{port} = 1$ V η τάση ηλεκτροδίων πύλης και W_e η ενέργεια που χρειάζεται για να φορτιστεί ο πυκνωτής και είναι με τη σειρά της ίση με την ενέργεια του ηλεκτροστατικού πεδίου η οποία δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$W_e = \int_{\Omega} (\vec{D} \cdot \vec{E}) d\Omega$$

Εδώ τα διανύσματα \vec{D} , \vec{E} συμβολίζουν την διηλεκτρική μετατόπιση και την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Οι τιμές τους προκύπτουν από τις σχέσεις:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$$

Και

$$\vec{E} = -\nabla V$$

αντίστοιχα.

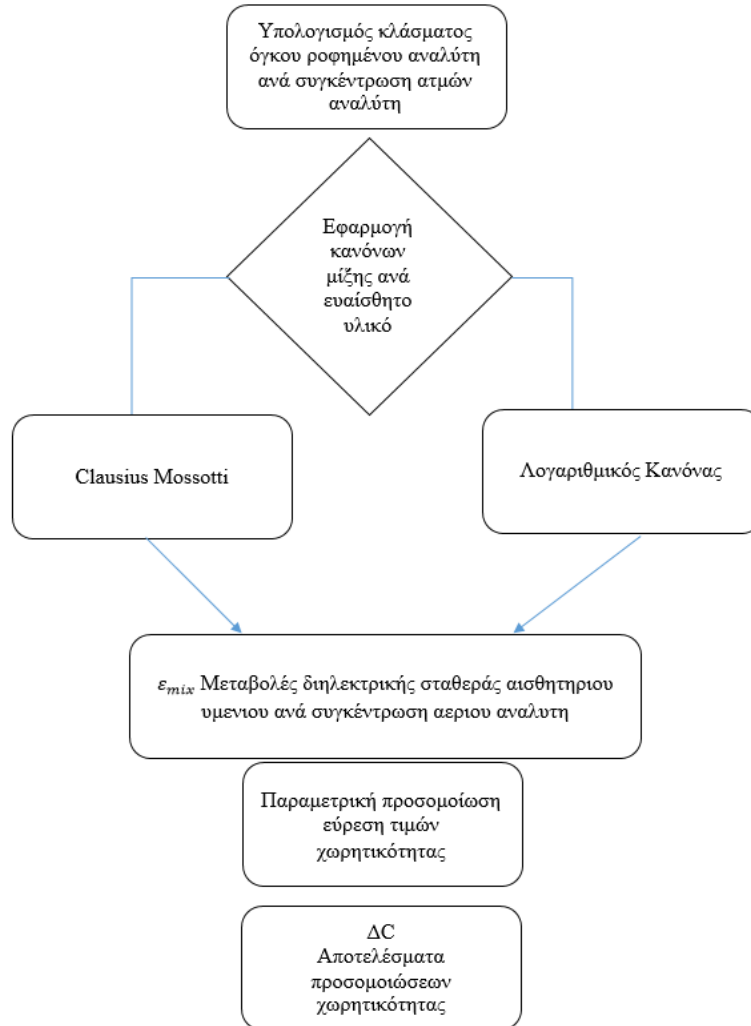
Ηλεκτροστατική Προσομοίωση λειτουργίας χημικού αισθητήρα

5.1 Εισαγωγή

Στο προηγούμενο κεφάλαιο περιγράψαμε τη διαδικασία σχεδιασμού ενός μοντέλου υπολογισμού της χωρητικότητας για έναν αισθητήρα αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων στο COMSOL. Η διαδικασία αυτή αποτελεί το θεμέλιο λίθο της προσομοίωσης της λειτουργίας του αισθητήρα καθότι ανεξαρτήτως αιτίου μεταβολής στη διηλεκτρική σταθερά του πολυμερικού υμενίου, η χωρητικότητα υπολογίζεται με την παραπάνω μέθοδο.

Όπως έχει αναφερθεί στην εισαγωγή, η αλληλεπίδραση αναλύτη – πολυμερικού αισθητήριου υμενίου προκαλεί μεταβολές στις τιμές της χωρητικότητας λόγω ακριβώς της ρόφησης μορίων αναλύτη στο πολυμερικό υμένιο. Το φαινόμενο που επιδιώκουμε να προσομοιώσουμε είναι η μεταβολή της τιμής της χωρητικότητας της διάταξης για σταθερές συγκεντρώσεις αναλύτη σε διαφορετικά ευαίσθητα στρώματα. Για την εκτέλεση των υπολογισμών είναι απαραίτητη η αρχικοποίηση των τιμών της διηλεκτρικής σταθεράς του υμενίου με τους προσροφημένους ατμούς. Οι τιμές του σύνθετου πλέον υλικού μέσου προκύπτουν από εφαρμογή κατάλληλων κανόνων μίξης με μοναδική παράμετρο το κλάσμα όγκου της συγκέντρωσης αναλύτη στον όγκο του υμενίου. Πειραματικά δεδομένα αντλήθηκαν από εργαστηριακές μετρήσεις της διάταξης χαρακτηρισμού ηλεκτρονικής μύτης που βρίσκεται στο εργαστήριο αισθητήρων του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας και Νανοεπιστημών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος και ελήφθησαν από το Δρ. Πέτρο Οικονόμου.

Τέλος παρουσιάζεται μια σύγκριση των εκτιμήσεων του μοντέλου με τις πειραματικές μετρήσεις χωρητικότητας για κάθε πολυμερικό υλικό.



5.2 Εξαγωγή τιμών κλάσματος όγκου από πειραματικά δεδομένα διόγκωσης

Η χρήση των πολυμερών ως υλικών επίστρωσης σε μορφή υμενίου είναι αρκετά διαδεδομένη στον τομέα της μικροηλεκτρονικής. Από αρκετές μελέτες, έχει διαπιστωθεί ότι τα λεπτά πολυμερικά υμένια παρουσιάζουν διαφορές σε θερμοδυναμικές και κινητικές ιδιότητες σε σχέση με τα πολυμερή κύριας μάζας (bulk). Για τα δε επιστρωμένα υμένια, οι ιδιότητες τους εξαρτώνται και από το υπόστρωμα.

Επιπλέον τυχόν μεταβολές της κινητικότητας των μακρομοριακών αλυσίδων στα λεπτά φιλμ σχετίζονται άμεσα με τα φαινόμενα ρόφησης και διάχυσης. Με την μελέτη τέτοιων φαινομένων μπορούμε να πάρουμε σημαντικές πληροφορίες για την συμπεριφορά των φιλμ και για το αν αλλάζουν οι ιδιότητές τους.

Είναι απαραίτητο , στο σημείο αυτό να αναφερθούμε στις οριακές συνθήκες που επικρατούν στο πείραμα διόγκωσης. Στην περίπτωση αυτή , έχουμε λεπτό πολυμερικό υμένιο προσκολλημένο από τη μια πλευρά σε υπόστρωμα πάνω σε δισκίο πυριτίου (υμένιο). Το υμένιο έχει αρχικό πάχος L_0 για $t=0$ και μηδενική συγκέντρωση σε διαχύτη $c_1=0$. Για το πείραμα διόγκωσης (εισρόφησης), η επιθυμητή συγκέντρωση των ατμών C_2 δημιουργείται με ανάμιξη αζώτου και κορεσμένου ατμού στους 30°C σε ατμοσφαιρική πίεση και ροή του δημιουργούμενου μίγματος (η οποία ελέγχεται από ροόμετρο) στο χώρο που βρίσκεται το επιστρωμένο φιλμ. Το υμένιο έχει εκτεθειμένη μόνο την μία επιφάνεια στους ατμούς. Θεωρούμε ότι η δυναμική μέτρηση έχει ολοκληρωθεί στο σημείο όπου όπου δεν παρατηρούνται μεταβολές στο πάχος του υμενίου και θεωρείται ότι το πολυμερές έχει κορεστεί από τους ατμούς του διαχύτη και δεν μπορεί να ροφήσει επιπλέον ποσότητα.

Για την μέτρηση της μεταβολής του πάχους του υμενίου χρησιμοποιείται η μέθοδος συμβολομετρίας ανάκλασης ευρέος φάσματος. Η αρχή της μεθόδου στην οποία στηρίζεται η μέτρηση είναι η ακόλουθη: η ακτινοβολία που εκπέμπει η πηγή προσπίπτει κάθετα στην επιφάνεια του υμενίου. Αρχικά συναντά το στρώμα του πολυμερούς μέσα στο οποίο διαθλάται έως ότου συναντήσει την αδιαφανή επιφάνεια του πυριτίου, όπου συμβαίνει πλήρης ανάκλαση. Σε ένα φασματοφωτόμετρο συμβάλουν οι ανακλώμενες ακτίνες κάθε στρώματος. Από τις μεταβολές των οπτικών ιδιοτήτων μπορεί να μετρηθεί έμμεσα η αλλαγή στο πάχος ενός πολυμερούς, λόγω της διόγκωσης που υφίσταται. Με την τεχνική αυτή παρακολουθείται η ένταση του ανακλώμενου φωτός σε συνάρτηση με το μήκος κύματος στο ορατό-εγγύς υπέρυθρο φάσμα.

Η μεταβολή του πάχους του υμενίου δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta L(t) = L_t - L_0 \text{ συναρτήσει του χρόνου } t, \text{ όπου}$$

$$\Delta L_\infty = L_\infty - L_0 \text{ σε } t = \infty \text{ η τελική τιμή ισορροπίας.}$$

Ο υπολογισμός της ροφούμενης ποσότητας διαχύτη Q_t (Q_∞) βασίζεται στις εξής παραδοχές :

1. Η διόγκωση γίνεται μόνο κατά την διεύθυνση του πάχους του φιλμ , ώστε η μεταβολή του πάχους $\Delta L/ L_0$ να ισούται με την μεταβολή του όγκου $\Delta V/V_0$, η παραδοχή αυτή μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική προσέγγιση για τα πειράματα διόγκωσης όπου τα επιστρωμένα υμένια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν πάχος της τάξης του $1 \mu\text{m}$
2. Κατά την ανάμιξη πολυμερούς – ατμού , ισχύει η προσθετικότητα των όγκων
3. Η προσκόλληση στο υπόστρωμα θεωρείται σταθερή

Επιπλέον, με βάση την παραδοχή της μονοδιάστατης διόγκωσης το κλάσμα όγκου ϕ_s του διαχύτη στην ισορροπία δίνεται από τη σχέση :

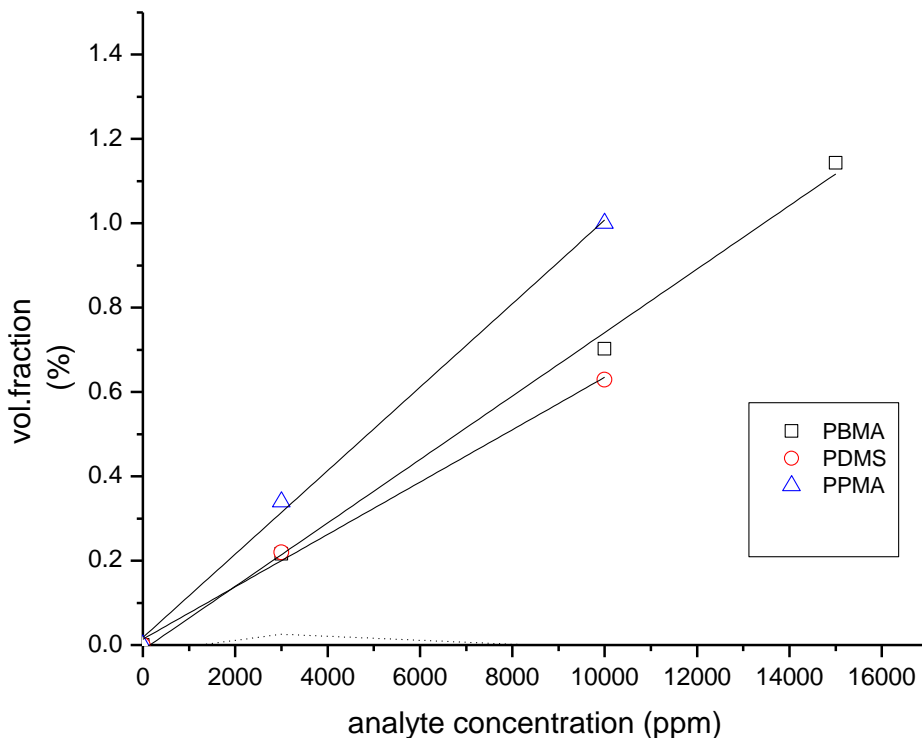
$$\varphi_s = \frac{\Delta V}{\Delta V + V_0} = \frac{\Delta L}{\Delta L + L_0}$$

Οι συγκεντρώσεις των ατμών που παρέχονται κατά την μέτρηση είναι εκφρασμένες σε ppm (μέρη όγκου στο εκατομμύριο). Ο διαχύτης που επιλέχθηκε προς μελέτη είναι ο οξικός αιθυλεστέρας (ethyl acetate EtOAc) ένα φυσικό συστατικό πολλών φρούτων που εμπορικά παράγεται από το οξικό οξύ. Επιπροσθέτως είναι αρωματικό συστατικό καθώς και διαλυτικό μέσο για αρωματικά συστατικά [36] με ευρεία χρήση σε βιομηχανικές διεργασίες (πχ. Διάλυση μελανιών σε εκτυπωτικές εγκαταστάσεις).

Ως ευαίσθητα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί τα πολυμερή Πολυμεθακρυλικός-βουτυλεστέρας (Poly(n-butyl methacrylate, PBMA), Πολυμεθακρυλικός-προπυλεστέρας (Poly(propyl methacrylate), PPMA) και Πολυμεθυλοσιλοξάνιο (Polydimethylsiloxane, PDMS) και τα τρία έχουν στο παρελθόν έχουν αποδεδειγμένα παρουσιάσει επιλεκτικότητα σε μη πολικά μόρια αναλυτών. [37]

Πίνακας 5.1 : Πειραματικά αποτελέσματα εργαστηρίου Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας Νανοεπιστημών ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Κλάσμα όγκου ανά συγκέντρωση οξικού αιθυλεστέρα σε κάθε πολυμερικό υμένιο, υποθέτοντας μονοδιαστατη διόγκωση του πολυμερικού υμενίου

PPMA		PBMA		PDMS	
EtOAc (ppm)	φ_s (κλάσμα όγκου) %	EtOAc (ppm)	φ_s (κλάσμα όγκου) %	EtOAc (ppm)	φ_s (κλάσμα όγκου) %
3000	0.34	3000	0.22	3000	0.22
10000	1.00	10000	0.70	10000	0.63
		15000	1.14		



Εικόνα 5.1: Γραφική παράσταση του κλασματος όγκου ροφημένου αναλύτη στο πολυμερικό υμενίο συναρτήσει τη συγκέντρωσης αναλύτη στην αέριο φάση, σύμφωνα με την παραδοχή της μονοδιάστατης διόγκωση του πολυμερικού υμενίου.

Εκτός από τα παραπάνω αποτελέσματα, για τα PPMA και PDMS υπήρχαν και πειραματικές μετρήσεις χωρητικότητας για τις ίδιες συγκεντρώσεις. Για το PBMA χρειάστηκε μια περαιτέρω επεξεργασία καθώς έπρεπε να υπολογίσουμε σε τι κλάσμα όγκου αντιστοιχούν οι συγκεντρώσεις για τις οποίες υπήρχε μέτρηση χωρητικότητας καθώς εκείνες που χρησιμοποιήθηκαν στη διόγκωση ήταν αρκετά μεγάλες. Συνεπώς παραδεχόμενοι πως το κλάσμα όγκου στο πολυμερές ακολουθεί γραμμική σχέση με τη συγκέντρωση του διαλύτη λάβαμε τιμές για τις επιθυμητές συγκεντρώσεις. Η παραδοχή δικαιολογείται στις πολύ μικρές συγκεντρώσεις, όπου αναμένεται να ισχύει ο νόμος του Henry.

Όπως αναφέρθηκε ο αρχικός υπολογισμός του κλασματος όγκου του ροφούμενου αναλύτη έγινε με την παραδοχή της μονοδιάστατης διόγκωσης, η οποία είναι ικανοποιητική παραδοχή για τα πολύ λεπτά επιστρωμένα υμένια που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις διόγκωσης (<1 μm), λόγω των περιορισμών που επιβάλλει στην διόγκωση

η πρόσφυση του υμενίου στο υπόστρωμα. Στην περίπτωση του αισθητηρίου υμενίου του αισθητήρα όπου το πάχος είναι σημαντικά μεγαλύτερο, (7.5 μm), για τον υπολογισμό της χωρητικότητας στην προσομοίωση, έγινε διόρθωση των τιμών αυτών ανάλογα με την ισοτροπία της διόγκωσης ανά διάσταση. Βασική παράμετρος για την ισοτροπική ή μη διόγκωση είναι η ευκαμψία του υμενίου που με τη σειρά της καθορίζεται κυρίως από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς T_g . Η διόρθωση αυτή υπεισέρχεται με τη μορφή δύναμης, με τον εκθέτη μάλιστα να ισούται με το πλήθος των διαστάσεων στις οποίες το υμένιο διογκώνεται. Ύστερα από προκαταρκτικές δοκιμές το PDMS ($T_g = -125^\circ\text{C}$)[38], θεωρήθηκε ότι διογκώνεται ισοτροπικά σε όλο τον όγκο του επομένως η μεταβολή του όγκου του οφείλεται σε επιμηκύνσεις και των τριών διαστάσεων. Η παραδοχή αυτή είναι συμβατή με την ελαστομερή φύση και πολύ εύκαμπτη δομή του, (πολύ χαμηλό σημείο υαλώδους μετάπτωσης). Για το PBMA με $T_g = 15^\circ\text{C}$, χαμηλότερη από την θερμοκρασία του πειράματος, οι υπολογισμοί έγιναν θεωρώντας διόγκωση κατά 2 διευθύνσεις. Τελος για το PPMA ($T_g = 35^\circ\text{C}$) [39] έγιναν δοκιμές με 2 τύπους διογκώσεως.

Η σχέση που δίνει το διορθωμένο κλάσμα όγκου είναι:

$$\varphi_{cor} = (1 + \varphi_s)^n - 1$$

Πίνακας 5.2 : Παρουσίαση κλασμάτων όγκου ανά τύπο διόγκωσης

PPMA			PBMA			PDMS			
EtOAc (ppm)	φ_s (κλάσμα όγκου) %	Τύπος διόγκωσης	EtOAc (ppm)	φ_s (κλάσμα όγκου)%	Τύπος διόγκωσης	EtOAc (ppm)	φ_s (κλάσμα όγκου)%	Τύπος διόγκωσης	
3000	0.68	Σε δύο διαστάσεις	1600	0.57	Σε δύο διαστάσεις	3000	0.66	Σε τρεις διαστάσεις	
10000	2.01		3200	1.14		10000	1.90		
3000	0.34	Σε μια διάσταση	4800	1.71		10000	1.90		
10000	1.00								

5.3 Εφαρμογή κανόνων μίξης

Προϋπόθεση για την εκτέλεση της προσομοίωσης είναι η είσοδος της τιμής της διηλεκτρικής σταθεράς του πολυμερούς που έχει ροφήσει ατμούς διαχύτη. Εφ' όσον έχει προσδιοριστεί το κλάσμα όγκου κάθε συγκέντρωσης στην ισορροπία έχουμε τη δυνατότητα μέσω κανόνων μίξης να υπολογίσουμε τις μεταβολές στη διηλεκτρική σταθερά των υμενίων.

Σε ένα σύνθετο υλικό, όπως στην περίπτωση του πολυμερούς που έχει ροφήσει ατμούς οξικού αιθυλεστέρα, τα διηλεκτρικά συστατικά βρίσκονται διάσπαρτα χωρίς κάποια δομική συστηματικότητα ενώ οι οριακές συνθήκες στο σύστημα είναι τόσο πολύπλοκες, που ο καθορισμός της ηλεκτρομαγνητικής απόκρισης μέσω της επίλυσης των εξισώσεων Maxwell είναι πρακτικά αδύνατος. Ευτυχώς, τηρουμένων κάποιων συνθηκών, το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί μέσω προσεγγίσεων που ονομάζονται προσεγγίσεις ενεργού μέσου.

Μπορούμε να διερευνήσουμε τις διηλεκτρικές ιδιότητες ενός μικροσκοπικά ανομοιογενούς υλικού, αξιολογώντας την ενεργό διηλεκτρική συνάρτηση ενός μακροσκοπικά ομοιογενούς μέσου. Προσεγγίζουμε αυτή την ενεργό διηλεκτρική συνάρτηση ϵ_{mix} , με όρους διηλεκτρικής συνάρτησης των μεμονωμένων συστατικών καθώς και του κλάσματος όγκου που παρουσιάζουν αυτά στο σύνθετο υλικό.

Στο μοντέλο μας θεωρήθηκαν κατάλληλες η λογαριθμική σχέση Lichtenecker [40] εξίσωση και η σχέση Clausius – Mossotti [41], οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για τον υπολογισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης σύνθετων υλικών. Η κάθε μια από τις παραπάνω θεωρίες βασίζεται σε κάποιες ελαφρώς διαφορετικές υποθέσεις αναφορικά με την τοπολογία του σύνθετου υλικού και τις ιδιότητες των μεμονωμένων υλικών που το απαρτίζουν. Συγκεκριμένα η Clausius – Mossotti έχει αποδειχθεί καταλληλότερη για την εκτίμηση ιδιοτήτων αραιών διαλυμάτων μη-πολικών συστημάτων ενώ η λογαριθμική για συστήματα όπου θεωρείται ομοιογενής η διασπορά των ατμών του διαλύτη.

Η λογαριθμική εξίσωση Lichtenecker έχει την παρακάτω μορφή:

$$\log \epsilon_{mix} = \varphi_s \log \epsilon_s + (1 - \varphi_s) \log \epsilon_p$$

και η σχέση Clausius – Mossotti :

$$\frac{\epsilon_{mix} - 1}{\epsilon_{mix} + 2} = (1 - \varphi_s) \frac{\epsilon_p - 1}{\epsilon_p + 2} + \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \varphi_s$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές των ϵ_p διηλεκτρική σταθερά του εκάστοτε πολυμερούς, $\epsilon_s = 6.00$ διηλεκτρική σταθερά του οξικού αιθυλεστέρα και τις τιμές ϕ_s του παραπάνω πίνακα υπολογίζονται οι ϵ_{mix} σύνθετες διηλεκτρικές σταθερές στην ισορροπία.

Πίνακας 5.3 : Συνοπτική παρουσίαση των τιμών της διηλεκτρικής σταθεράς του ενεργού μέσου στην ισορροπία

PPMA		PBMA		PDMS	
EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική
3000*	2.507				
10000*	2.522				
3000**	2.515	1600	2.213	3000	2.315
		3200	2.225		
10000**	2.544	4800	2.238	10000	2.342
EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos.	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos
3000*	2.507				
10000*	2.520				
3000**	2.514	1600	2.211	3000	2.313
		3200	2.223		
10000**	2.540	4800	2.234	10000	2.338

* Τιμές υποθέτοντας διόγκωση σε μια διάσταση

**Τιμές υποθέτοντας διόγκωση σε δύο διαστάσεις

5.4 Παραμετρική προσομοίωση πειράματος χωρητικότητας

Σκοπός της προσομοίωσης είναι η παρακολούθηση της μεταβολής της χωρητικότητας του αισθητήρα για διάφορες συγκεντρώσεις αναλύτη στην ισορροπία. Οποιαδήποτε παρατηρούμενη αλλαγή στις μετρούμενες χωρητικότητες απορρέει αποκλειστικά από τις τιμές των διηλεκτρικών σταθερών του σύνθετου μέσου.

Η μελέτη ενισχύθηκε με την υλοποίηση ενός ακόμη μοντέλου αισθητήρα αυξημένων αναλογιών σε σχέση με τη γεωμετρία που περιγράψαμε πιο πάνω. Συγκεκριμένα το επιπλέον αυτό μοντέλο σχεδιάστηκε με διπλάσιες διαστάσεις μήκους και πλάτους ενώ διατηρήθηκε σταθερό το ύψος της διάταξης.

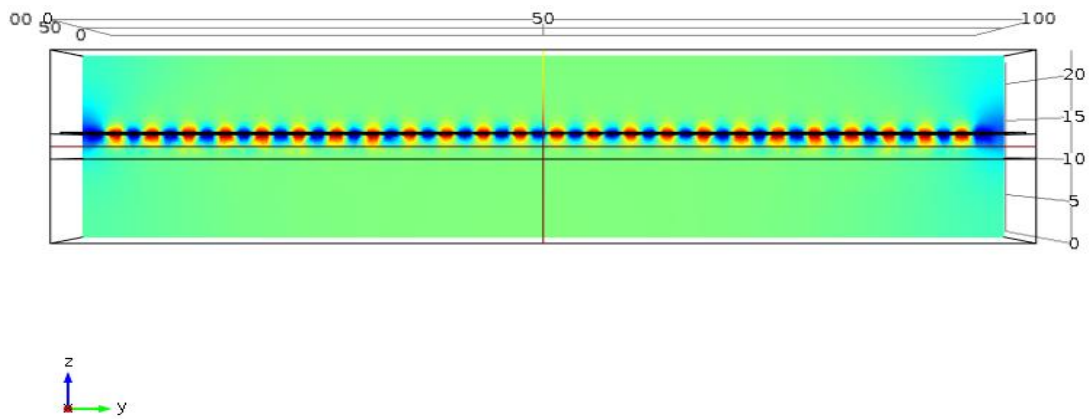
Η μέθοδος που αναπτύχθηκε για την εκτέλεση των υπολογισμών βασίστηκε στον ορισμό παραμέτρου της διηλεκτρικής σταθεράς του πολυμερούς και σε πολλαπλές εκτελέσεις για όλες τις τιμές του πίνακα.. ανά γεωμετρία διάταξης (layout). Τελικώς η σύγκριση με τις πειραματικές τιμές πραγματοποιήθηκε με αναγωγή των εξαγόμενων τιμών χωρητικότητας μέσω των αναλογιών κλίμακας μοντέλων και του αισθητήρα του εργαστηρίου.

Προτού προχωρήσουμε στην ανάλυση της μεθοδολογίας θα σταθούμε σ'ένα ζήτημα κρίσιμο για την αξιοπιστία του πειράματος. Αυτό δεν είναι άλλο από το βάθος διείσδυσης των δυναμικών γραμμών στο πολυμερές καθώς και στο διοξείδιο του πυριτίου.

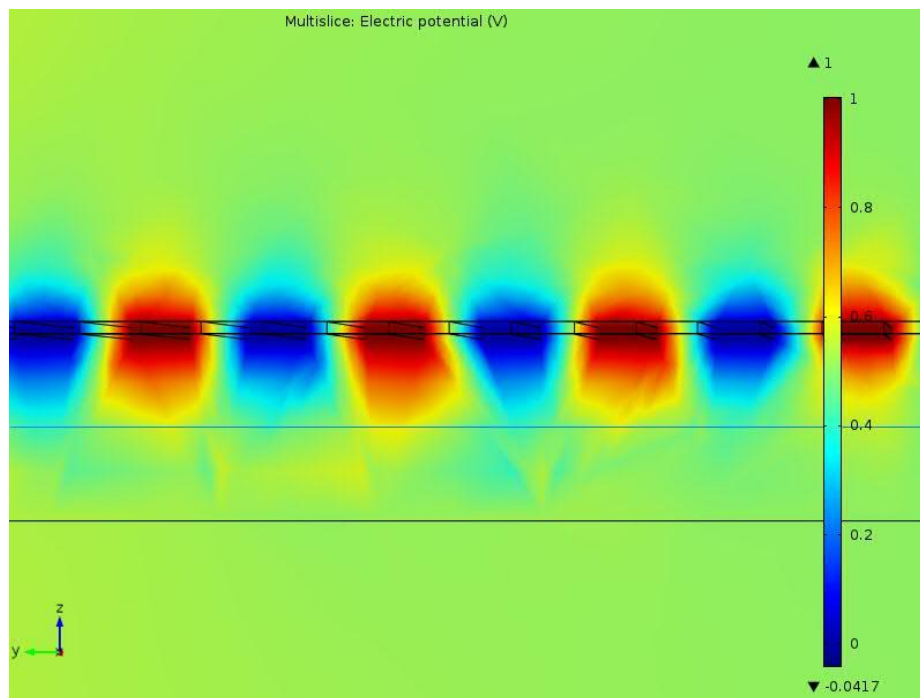
5.4.1 Διείσδυση δυναμικών γραμμών

Προϋπόθεση ώστε κάθε μέτρηση από το μοντέλο να έχει φυσική σημασία και ορθότητα είναι το βάθος διείσδυσης των δυναμικών γραμμών των αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων να μην υπερβαίνει τα όρια των αναμεταξύ στρωμάτων [42]. Η κύρια αιτία αυτής τη παραδοχής παραμένει η επίδραση στην ευαισθησία της διάταξης. Άλλωστε μια διάταξη με δυναμικές γραμμές που την υπερβαίνουν παρουσιάζει ευαισθησία σε οποιαδήποτε περιβαλλοντική παράμετρο και καθίσταται αναξιόπιστη λόγω υψηλού θορύβου και μη αναπαραγωγίμων μετρήσεων. Ακόμη θα μας έδινε τιμή μεταβολής χωρητικότητας λόγω διόγκωσης του αισθητηρίου υμενίου.

Και για τις δύο γεωμετρίες που σχεδιάστηκαν βεβαιωθήκαμε πως δεν εμφανίζεται κάποια πιθανότητα υπερπήδησης των δυναμικών γραμμών και παρουσιάζουμε στις παρακάτω εικόνες την επαλήθευση του άνωθε ισχυρισμού:



Εικόνα 5.2: Πλάγια τομή της διάταξης του μοντέλου 100×100 που φανερώνει καμία περίπτωση υπερκάλυψης των δυναμικών γραμμών

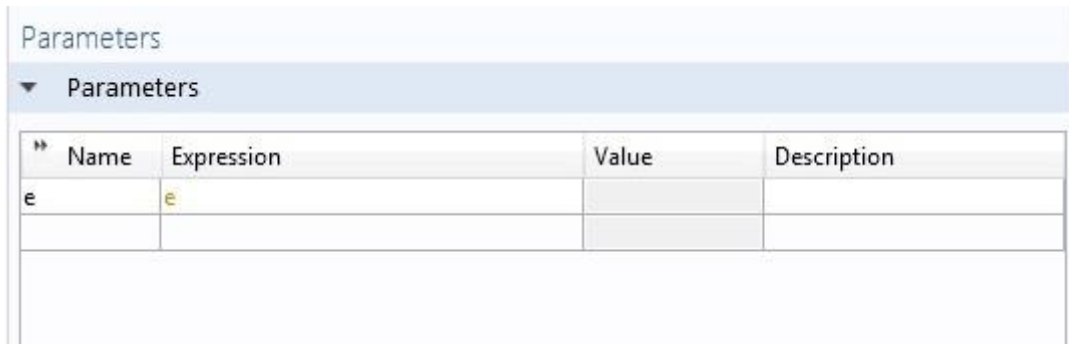


Εικόνα 5.3 : Λεπτομέρεια της προηγούμενης εικόνας παρατηρούμε πως δεν έχουμε εισχώρηση στο υπόστρωμα του πυριτίου

Ομοίως δεν προκύπτει πρόβλημα στην έτερη γεωμετρία.

5.4.2 Ορισμός παραμέτρου

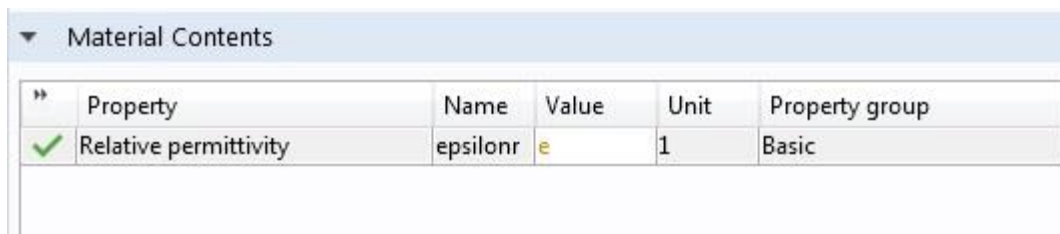
Για να ορίσουμε μια παράμετρο στο μοντέλο αρκεί να δημιουργήσουμε ένα πεδίο παραμέτρου από τις επιλογές του πλαϊνού πλοηγητή του μοντέλου. Ακολουθούμε **Definitions** → **Parameters** και εμφανίζεται το παράθυρο ορισμού παραμέτρων.



Name	Expression	Value	Description
ε	e		

Εικόνα 5.4: Η παράμετρος για τη σύνθετη διηλεκτρική σταθερά του στρώματος κατά τη ρόφηση

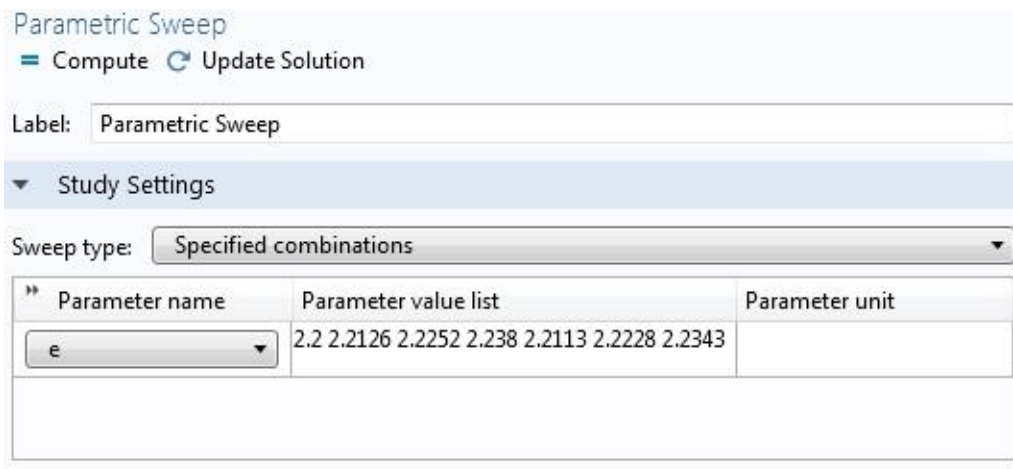
Αφού την ονομάσουμε πρέπει να τη συνδέσουμε με την επιθυμητή ιδιότητα του πολυμερικού υλικού που είναι η διηλεκτρική σταθερά. Αυτό επιτυγχάνεται με την αντικατάσταση της αριθμητικής τιμής της ιδιότητας από την ονομασία της παραμέτρου στο παράθυρο του υλικού.



Property	Name	Value	Unit	Property group
✓ Relative permittivity	epsilon	e	1	Basic

Εικόνα 5.5 : Το παράθυρο των ιδιοτήτων του υλικού με παράμετρο στη θέση αριθμητικής αξίας για τη διηλεκτρική σταθερά

Η εισαγωγή της παραμέτρου τροποποιεί και τις ρυθμίσεις μελέτης δια της προσθήκης ενός είδους μελέτης που τρέχει επαναληπτικά τη στατική επίλυση για κάθε τιμή της παραμέτρου. Διαλέγοντας **Study 1** → **Parametric Sweep** στην ήδη υπάρχουσα μελέτη εφαρμόζεται και μια παραμετρική εκτέλεση των τιμών της διηλεκτρικής σταθεράς.



Εικόνα 5.6: Ορισμός τιμών της παραμέτρου για την εκτέλεση της μελέτης

Επιλέγοντας **compute** η προσομοίωση εκτελείται. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται σε μορφή πίνακα με αντιστοιχισμένες τιμές παραμέτρων και χωρητικότητας.

ε	Capacitance (F)
2.2000	1.8967E-13
2.2126	1.9009E-13
2.2252	1.9050E-13
2.2380	1.9092E-13
2.2113	1.9004E-13
2.2228	1.9042E-13
2.2343	1.9080E-13

Εικόνα 5.7 : Τα αποτελέσματα της παραμετρικής προσομοίωσης

5.5 Μετα-επεξεργασία δεδομένων υπολογισμού χωρητικότητας

Ολοκληρώνοντας την παραμετρική προσομοίωση για κάθε τιμή διηλεκτρικής σταθεράς που προκύπτει από την εφαρμογή των κανόνων μίξης φθάνουμε στο σημείο όπου τα αποτελέσματα της χωρητικότητας πρέπει να αναχθούν σε τιμές συγκρίσιμες με έναν αισθητήρα διαστάσεων ίσων με αυτών του πραγματικού αισθητήρα. Από την αρχή θα μπορούσε να σχεδιαστεί ένα μοντέλο στις διαστάσεις του αισθητήρα όμως κάτι τέτοιο αυξάνει κατά πολύ την πολυπλοκότητα της διακριτοποίησης κατά συνέπεια την απαιτούμενη μνήμη και σε δεύτερη φάση τραγικά τον χρόνο προσομοίωσης. Χαρακτηριστικά οι βαθμοί ελευθερίας των πεπερασμένων στοιχείων ενός προβλήματος διαστάσεων εφάμιλλων της διάταξης του εργαστηρίου φθάνουν περίπου τους 300 δις.

Επειδή λοιπόν και οι δύο γεωμετρίες είναι υπο κλίμακα μοντέλα του πραγματικού έχουμε τη δυνατότητα να πραγματοποιήσουμε μια αναγωγή τιμών αναλογίας διαστάσεων. Η παραδοχή ενισχύεται από την φυσική σχέση που δίνει τη χωρητικότητα ενός πυκνωτή παράλληλων πλακών (μάλιστα ο θεωρητικός υπολογισμός της χωρητικότητας ενός αισθητήρα αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων από τους Igreja, Dias στοχεύει ακριβώς στον μετασχηματισμό της γεωμετρίας τους σε μια παράλληλων πλακών [43]) αφού το μέγεθος είναι ανάλογο με την επιφάνεια των πλακών.

Οι πραγματικές διαστάσεις ενός αισθητήρα οι ιδιότητες του οποίου μελετώνται στην παρούσα εργασία είναι μήκος 840 μm και πλάτος 840 μm ενώ το ύψος είναι 7,5 μm και δεν επηρεάζει το φυσικό μέγεθος της χωρητικότητας.

Πίνακας 5.4: Εξαγωγή των παραγόντων κλίμακας για κάθε μοντέλο

Διάσταση	Μοντέλο (100x100)	Μοντέλο (200x200)	Αισθητήρας εργαστηρίου
Μήκος	100	200	840
Πλάτος	100	200	840
Παράγοντας κλίμακας	70.56	17.64	1

Ορίζουμε τιμή χωρητικότητας την τιμή που δίνεται από την προσομοίωση επί τον παράγοντα κλίμακας που αντιστοιχεί στο layout.

5.6 Αποτελέσματα

Κάθε τιμή μέτρησης υπολογίζεται με απλή αφαίρεση της αρχικής χωρητικότητας του αισθητήρα με διηλεκτρική σταθερά αυτή του πουλυμερικού υλικού από την μετρούμενη χωρητικότητα για τη διηλεκτρική σταθερά που προκύπτει από την εφαρμογή των κανόνων μίξης.

$$\Delta C_m = \Delta C(\varepsilon_{mix}) - \Delta C(\varepsilon_p)$$

Πίνακας 5.5: Πειραματικές τιμές χωρητικότητας

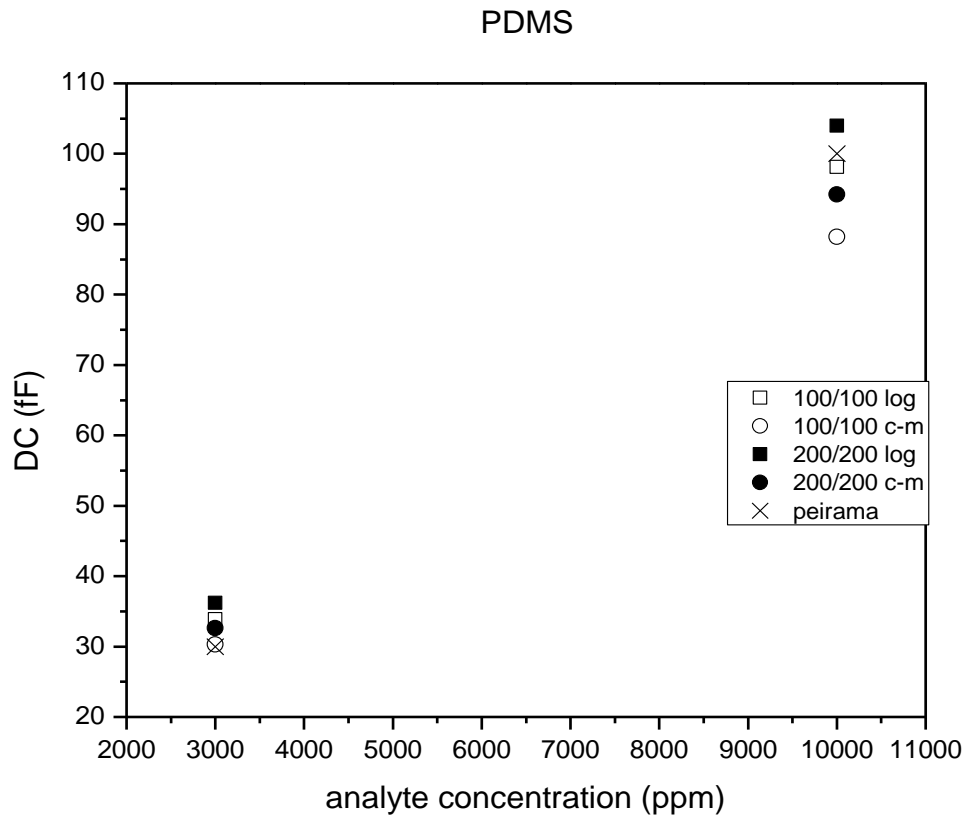
PPMA		PBMA		PDMS	
EtOAc (ppm)	$\Delta C_{πειρ}$ (fF)	EtOAc (ppm)	$\Delta C_{πειρ}$ (fF)	EtOAc (ppm)	$\Delta C_{πειρ}$ (fF)
3000	24.4	1600	30.1	3000	30
10000	81.3	3200	63	10000	100
		4800	95		

Ακολουθούν πίνακες και γραφικές παραστάσεις με τα δεδομένα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς ανά αισθητήριο υλικό.

5.6.1 Πολυμεθυλοσιλοξάνιο PDMS

Πίνακας 5.6: Υπολογιζόμενες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς του μίγματος Πολυμεθυλοσιλοξάνιο PDMS- EtOAc , με βάση δύο κανόνες μίξης και η αντίστοιχη μεταβολή της χωρητικότητας, για δύο γεωμετρίες αισθητήρα

PDMS					
100x100			200x 200		
EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική	ΔC_m (fF)	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική	ΔC_m (fF)
3000	2.315	33.9	3000	2.315	36.2
10000	2.342	98.1	10000	2.342	104.0
EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos	ΔC_m (fF)	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos	ΔC_m (fF)
3000	2.313	30.3	3000	2.313	32.6
10000	2.338	88.2	10000	2.338	94.2



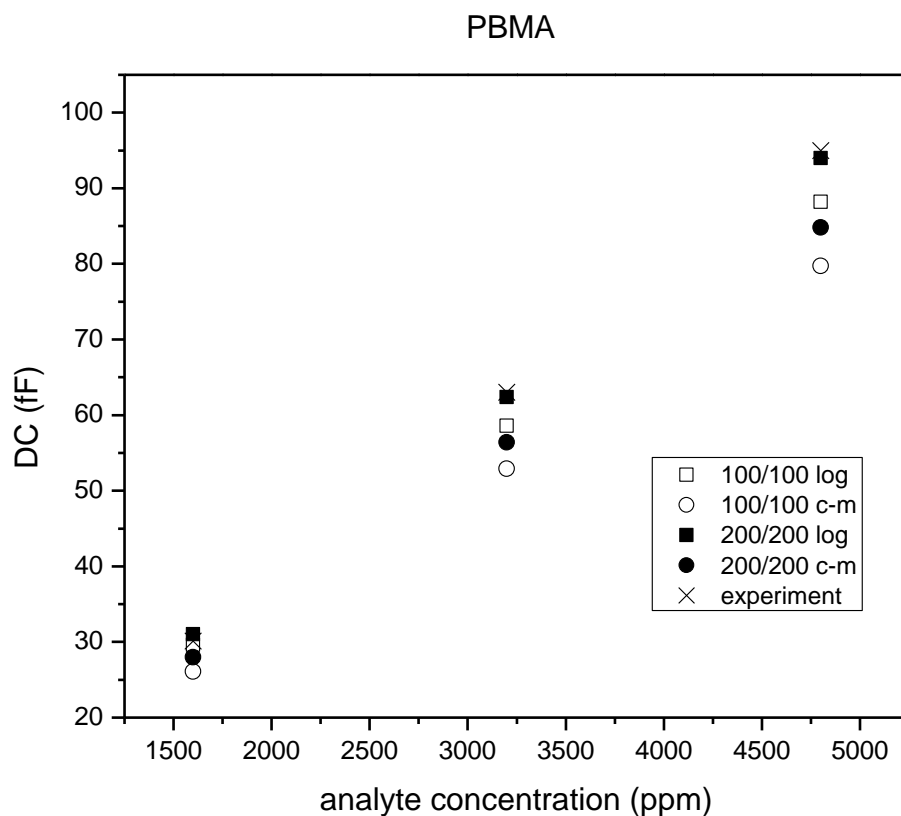
Εικόνα 5.8: Γραφική παράσταση σύγκρισης της υπολογιζόμενης και της πειραματικής μεταβολής της χωρητικότητας του αισθητήρα PDMS συναρτήσει της συγκέντρωσης του αέριου οξικού αιθυλεστέρα. Οι υπολογισμοί αφορούν αμφοτέρους τους κανόνες μίξης σε κάθε γεωμετρία που μελετήθηκε.

Παρατηρούμε πως σε χαμηλές συγκεντρώσεις η πειραματική τιμή συμπίπτει με την Clausius Mossotti στο μοντέλο των 100x100 κάτι το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τη θεωρία του κανόνα μίξης αφού ο κανόνας αυτός δίνει καλύτερες προσεγγίσεις των διηλεκτρικών ιδιοτήτων για αραιά διαλύματα. Αντιθέτως στη μεγαλύτερη συγκέντρωση η πειραματική τιμή βρίσκεται αποκλίνει από τον κανόνα Clausius Mossotti και εμφανίζεται μεταξύ των λογαριθμικών. Αν και το μοντέλο 200x200 δίνει μια καλή προσέγγιση μπορούμε να αρκεστούμε στο μοντέλο 100x100 ως καταλληλότερο για μελλοντικούς υπολογισμούς λόγω οικονομίας μνήμης. Καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως για χαμηλές συγκεντρώσεις οξικού αιθυλεστέρα καλύτερη τιμή χωρητικότητας δίνει ο κανόνας Clausius Mossotti ενώ για μεγάλες ο λογαριθμικός.

5.6.2 Πολυμεθακρυλικός-βουτυλεστέρας (PBMA)

Πίνακας 5.8: Υπολογιζόμενες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς του μίγματος Πολυμεθακρυλικού-βουτυλεστέρα (PBMA) - EtOAc , με βάση δύο κανόνες μίξης και η αντίστοιχη μεταβολή της χωρητικότητας, για δύο γεωμετρίες αισθητήρα

PBMA					
100x100			200x 200		
EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική	ΔC_m (fF)	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική	ΔC_m (fF)
1600	2.213	29.6	1600	2.213	31.0
3200	2.225	58.6	3200	2.225	62.4
4800	2.238	88.2	4800	2.238	94.0
EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos	ΔC_m (fF)	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos	ΔC_m (fF)
1600	2.211	26.1	1600	2.211	28.0
3200	2.223	52.9	3200	2.223	56.4
4800	2.234	79.7	4800	2.234	84.8



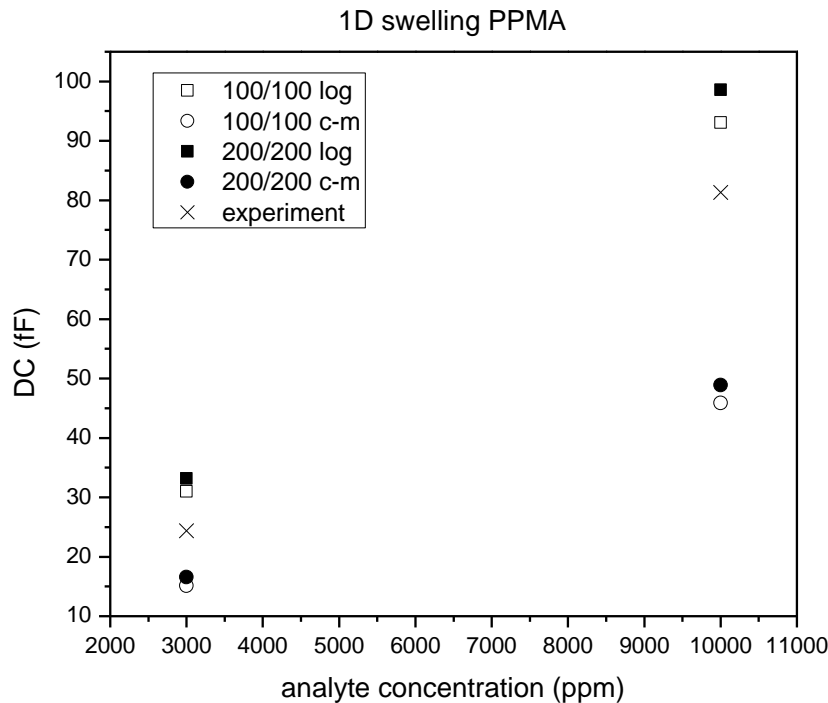
Εικόνα 5.9: Γραφική παράσταση σύγκρισης της υπολογιζόμενης και της πειραματικής μεταβολής της χωρητικότητας του αισθητήρα PBMA συναρτήσει της συγκέντρωσης του αέριου οξικού αιθυλεστέρα. Οι υπολογισμοί αφορούν αμφοτέρους τους κανόνες μίξης σε κάθε γεωμετρία που μελετήθηκε.

Τα συμπεράσματα που μπορούμε να εξάγουμε από την γραφική παράσταση είναι πως σε αραιές συγκεντρώσεις και τα δύο λογαριθμικά μοντέλα πλησιάζουν ικανοποιητικά την πειραματική τιμή ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ο κανόνας Clausius Mossotti αρχίζει και αποκλίνει σημαντικά. Στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το λογαριθμικό 100x100 μοντέλο απομακρύνεται από την πειραματική τιμή. Τέλος μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η λογαριθμική προσέγγιση στο μοντέλο 200x200 σχεδόν συμπίπτει με την πειραματική τιμή.

5.6.3 Πολυμεθακρυλικός-προπυλεστέρας (PPMA)

Πίνακας 5.9: Υπολογιζόμενες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς του μίγματος Πολυμεθακρυλικού-προπυλεστέρα (PPMA) – EtOAc που διογκώνεται κατά μια διάσταση, με βάση δύο κανόνες μίξης και η αντίστοιχη μεταβολή της χωρητικότητας, για δύο γεωμετρίες αισθητήρα

PPMA διόγκωση σε μία διάσταση					
100x100			200x 200		
EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική	ΔC_m (fF)	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική	ΔC_m (fF)
3000	2.508	31.0	3000	2.508	33.2
10000	2.522	93.1	10000	2.522	98.6
EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos.	ΔC_m (fF)	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos.	ΔC_m (fF)
3000	2.507	15.5	3000	2.507	16.6
10000	2.512	45.9	10000	2.512	48.9



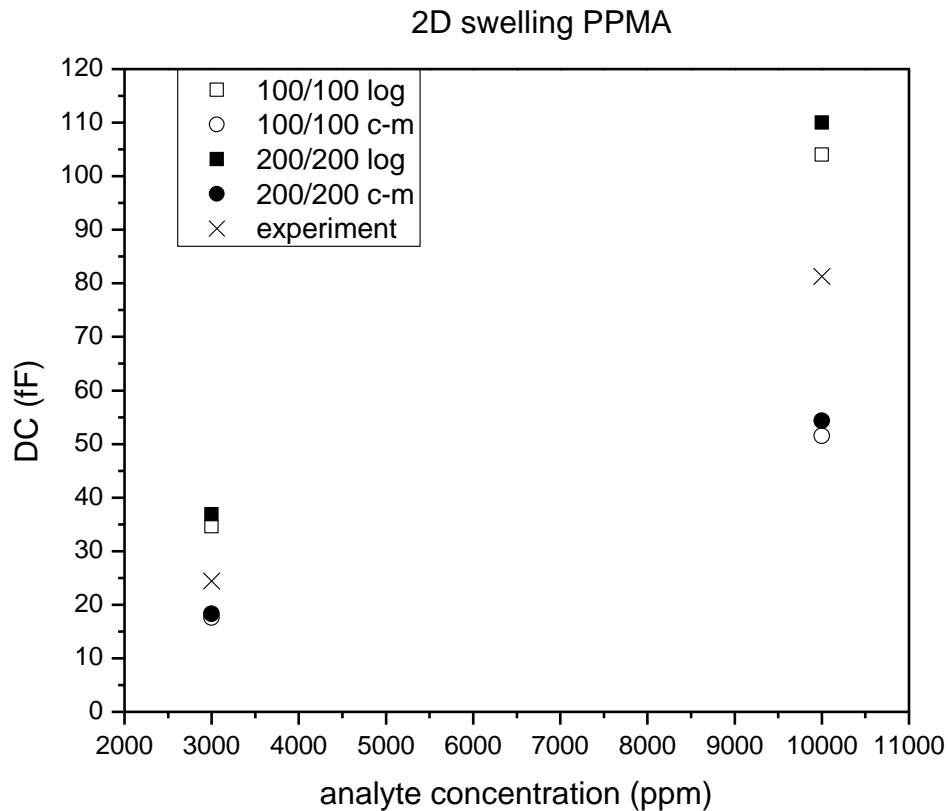
Εικόνα 5.10: Γραφική παράσταση σύγκρισης της υπολογιζόμενης και της πειραματικής μεταβολής της χωρητικότητας του αισθητήρα PPMA συναρτήσει της συγκέντρωσης του αέριου

οξικού αιθυλεστέρα. Οι υπολογισμοί αφορούν αμφοτέρους τους κανόνες μίξης σε κάθε γεωμετρία που μελετήθηκε υποθέτοντας μονοδιάστατη διόγκωση

Από τα δεδομένα μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι η πειραματική τιμή τείνει πιο πολύ στις λογαριθμικές μετρήσεις μολονότι και τα δύο μοντέλα παρουσιάζουν αδυναμία στην προσέγγιση της πειραματικής τιμής. Η συγκεκριμένη αστοχία μπορεί να αποδοθεί σε πληθώρα παραγόντων μεταξύ αυτών την ασυμφωνία των διαστάσεων του πάχους της προσομοίωσης με του υμενίου PPMA του οποίου μετρήθηκε η διόγκωση, την επιλογή των συγκεκριμένων κανόνων μίξης και την εσφαλμένη υπόθεση ως προς τη φύση της διόγκωσης.

Πίνακας 5.10: Υπολογιζόμενες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς του μίγματος Πολυμεθακρυλικού-προπυλεστέρα (PPMA) – EtOAc που διογκώνεται κατά δύο διαστάσεις, με βάση δύο κανόνες μίξης και η αντίστοιχη μεταβολή της χωρητικότητας, για δύο γεωμετρίες αισθητήρα

PPMA διόγκωση σε δύο διαστάσεις					
100x100			200x 200		
EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική	ΔC_m (fF)	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} λογαριθμική	ΔC_m (fF)
3000	2.515	34.6	3000	2.515	36.9
10000	2.544	104.0	10000	2.544	110.0
EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos.	ΔC_m (fF)	EtOAc (ppm)	ϵ_{mix} Claus.-Mos.	ΔC_m (fF)
3000	2.513	17.6	3000	2.513	18.3
10000	2.540	51.5	10000	2.540	54.3



Εικόνα 5.11: Γραφική παράσταση σύγκρισης της υπολογιζόμενης και της πειραματικής μεταβολής της χωρητικότητας του αισθητήρα PPMA συναρτήσει της συγκέντρωσης του αέριου οξικού αιθυλεστέρα. Οι υπολογισμοί αφορούν αμφοτέρους τους κανόνες μίξης σε κάθε γεωμετρία που μελετήθηκε υποθέτοντας δισδιάστατη διόγκωση

Το παραπάνω διάγραμμα προέκυψε από την εισαγωγή κλασμάτων όγκου ροφημένου αναλύτη εξαγόμενα από την παραδοχή της δισδιάστατης διόγκωση του υμενίου PPMA. Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν σαφώς βελτιωμένη εικόνα στις χαμηλές συγκεντρώσεις όπου η πειραματική τιμή φαίνεται κοντά στις τιμές των μοντέλων με βάση τον κανόνα μίξης Clausius Mossotti. Στις μεγάλες συγκεντρώσεις η πειραματική τιμή φαίνεται να αποτελεί τον μέσο όρο των δεδομένων των προσομοιώσεων γεγονός που συνιστά αστοχία των συγκεκριμένων κανόνων στην ορθή πρόβλεψη της τιμής χωρητικότητας του συστήματος. Επιπροσθέτως πιθανή αιτία για την αποτυχία των μοντέλων βρίσκεται στην εσφαλμένη εκτίμηση της διηλεκτρικής σταθεράς του PPMA αφού η τιμή της βιβλιογραφίας μπορεί να μη μας καλύπτει για το υμένιο της μέτρησης λόγω της εισόδου ελευθέρων οπών στον όγκο του. Τελικά έγινε υπερεκτίμηση της τιμής της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού για τις συνθήκες προετοιμασίας του δείγματος.

Μελέτη διάχυσης αναλύτη στο πολυμερές

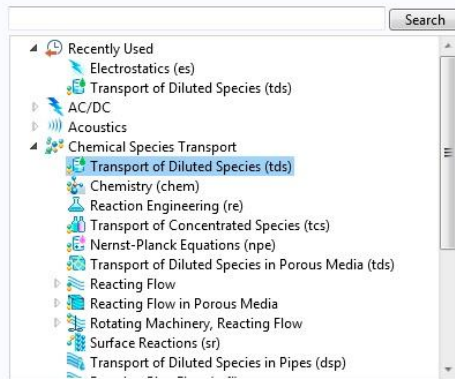
6.1 Σχεδιασμός προσομοίωσης κινητικής ρόφησης

Σε σχέση με το ηλεκτροστατικό μοντέλο, το μοντέλο για τη μελέτη της ρόφησης του αναλύτη από το αισθητήριο υμένιο είναι πιο απλό από άποψη σχεδιασμού. Σκοπός μας είναι η παρακολούθηση της συγκέντρωσης του αναλύτη μέσα στο πολυμερές μέχρι την ισορροπία δηλαδή την πλήρη απορρόφηση του σε ένα χρονικό διάστημα. Κατ' ουσίαν δημιουργούμε μια χρονοεξαρτώμενη προσομοίωση της μέτρησης του πραγματικού αισθητήρα. Στην τιμή ισορροπίας για τη συγκέντρωση του αναλύτη λαμβάνουμε τη μέγιστη τιμή κλάσματος όγκου άρα και την απαιτούμενη ποσότητα για τον υπολογισμό της διηλεκτρικής σταθεράς του σύνθετου μέσου. Με δεδομένη τη διηλεκτρική σταθερά του υμενίου μπορούμε να εκτελέσουμε μια ηλεκτροστατική προσομοίωση για τον υπολογισμό της χωρητικότητας.

Όπως και στο προηγούμενο κεφάλαιο ακολουθεί μια παρουσίαση των απαραίτητων ενεργειών για το σχεδιασμό μιάς προσομοίωσης πειράματος ροφήσεως στο πακέτο λογισμικού COMSOL.

1. Ανοίγουμε τον πλοηγότη **Model Wizard** αφού τρέξουμε το COMSOL
2. Επιλέγουμε το σύστημα συντεταγμένων του μοντέλου **Select Space → Dimension → 3D**
3. Από τις ενότητες Φυσικής **Chemical Species Transport** διαλέγουμε την ενότητα **Transport of Diluted Species**

Select Physics



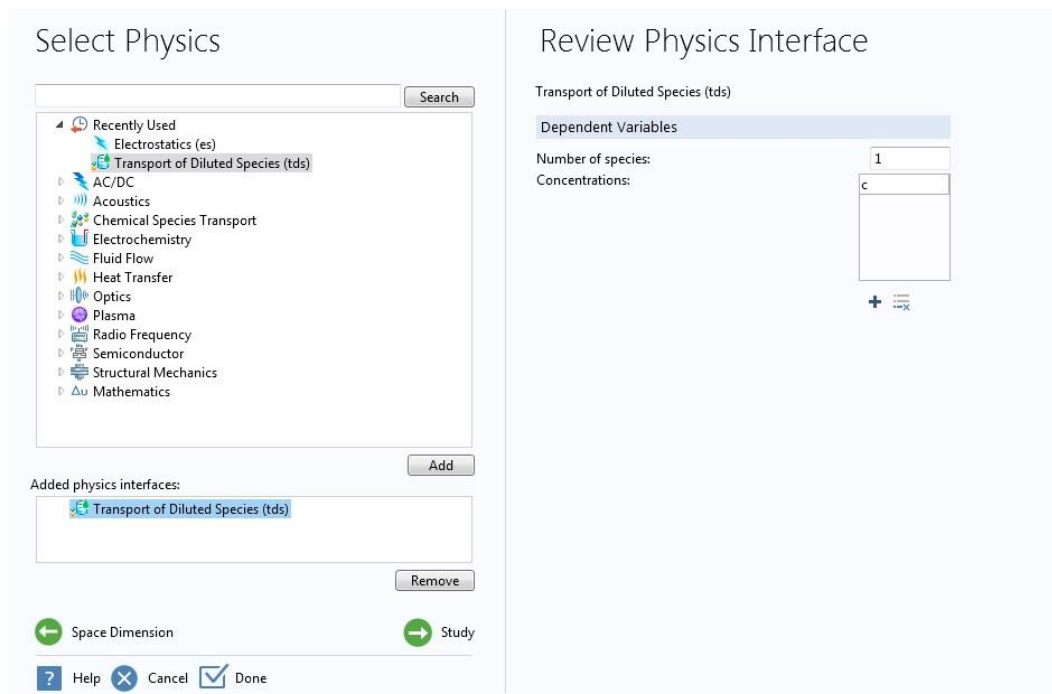
Transport of Diluted Species

The Transport of Diluted Species interface is used to compute the concentration field of a dilute solute in a solvent. Transport and reactions of the species dissolved in a gas, liquid, or solid can be computed. The driving forces for transport can be diffusion by Fick's law, convection, when coupled to fluid flow, and migration, when coupled to an electric field.

Depending on the licensed products, modeling multiple species transport is possible. Also diffusion, convection, dispersion, adsorption, and volatilization in saturated or partially saturated porous media is available depending on the licensed products.

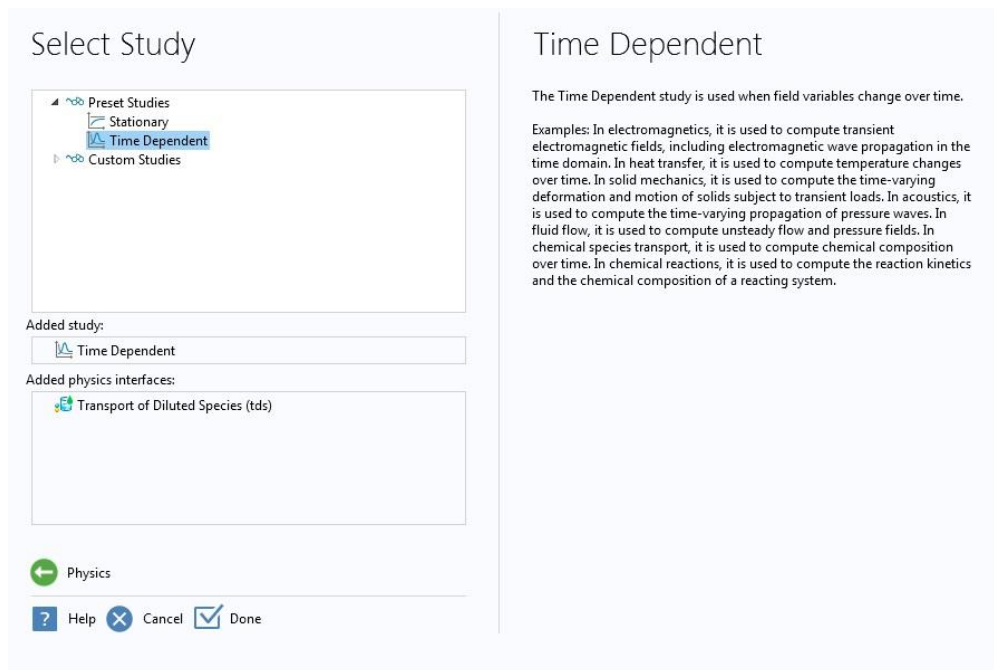
Εικόνα 6.1 : Το μενού επιλογής ενότητας Φυσικής για το μοντέλο ρόφησης

4. Η εφαρμογή μας δίνει τη δυνατότητα να ορίσουμε και παραπάνω είδη ουσιών (μελέτες με μίγματα αναλυτών) στην προκειμένη περίπτωση αρκεί ένα είδος, ο αναλύτης που διαχέουμε στο περιβάλλον του αισθητήρα.



Εικόνα 6.2: Ορισμός ποσότητας ειδών συγκεντρώσεων ως εξαρτώμενες μεταβλητές του μοντέλου

5. Εν συνεχεία ορίζουμε τον τύπο μελέτης που θέλουμε να ακολουθήσουμε. Εφ' όσον επιθυμούμε να παρακαλουθήσουμε την συγκέντρωση του αναλύτη στο πολυμερικό υμένιο μέσα στον χρόνο, ο προτεινόμενος τύπος μελέτης είναι **Time Dependent**.



Εικόνα 6.3: Επιλογή του τύπου μελέτης *Time Dependent* καθώς θέλουμε να εποπτεύουμε ανά τακτά χρονικά διαστήματα την πορεία του συστήματος προς την ισορροπία

6.2 Μοντελοποίηση Γεωμετρίας

Η γεωμετρία του μοντέλου που καλούμαστε να υλοποιήσουμε είναι αρκετά απλή διότι δεν είναι απαραίτητα όλα τα στρώματα του αισθητήρα παρά μόνο το αισθητήριο υμένιο. Πρώτα επιλέγουμε την κλίμακα των μη στην οποία θα εργαστούμε. Έπειτα δημιουργούμε ένα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο ταυτόσημων διαστάσεων με το μπλοκ της ηλεκτροστατικής μελέτης το οποίο αναπαριστά και το αισθητήριο υμένιο.

Block

Build Selected Build All Objects

Label:

▼ Object Type

Type:

▼ Size

Width: μm

Depth: μm

Height: μm

▼ Position

Base:

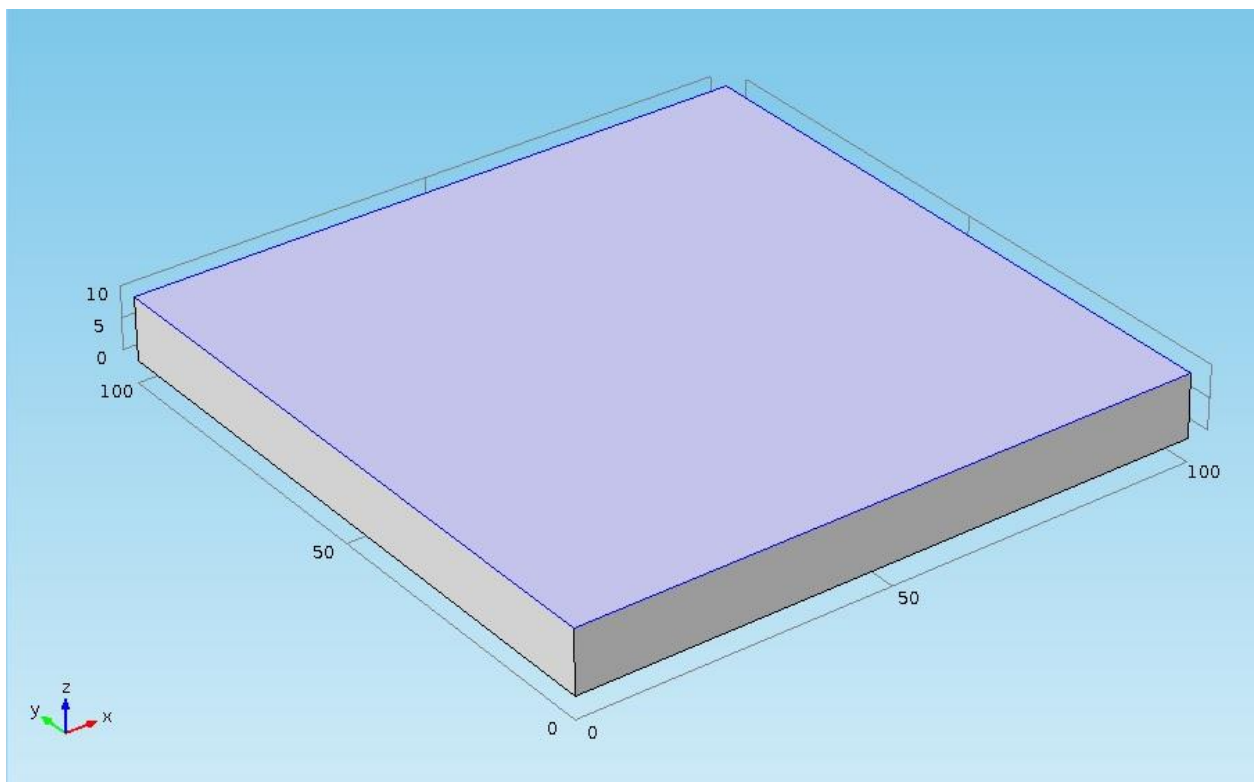
x: μm

y: μm

z: μm

Εικόνα 6.4 : Ρύθμιση διαστάσεων για το στρώμα του αισθητήριου υλικού

Το πρόγραμμα κατασκευάζει το τρισδιάστατο στρώμα και μπορούμε να προχωρήσουμε στην επιλογή των υλικών.



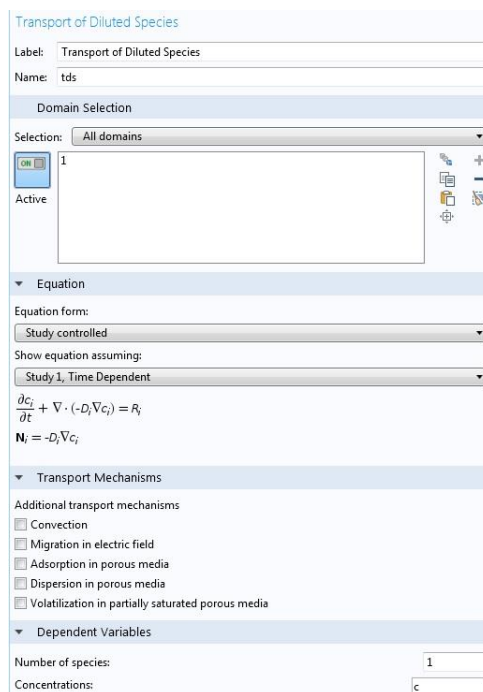
Εικόνα 6.5 : Η γεωμετρία της προσομοίωσης ρόφησης, ένα στρώμα πολυμερούς

6.3 Επιλογή υλικού

Για την εκτέλεση της προσομοίωσης δεν είναι απαραίτητη η ανάθεση ενός υλικού στο στρώμα του πολυμερούς καθώς καμία από τις ιδιότητες που αναγράφονται στη βιβλιοθήκη των υλικών δεν επηρεάζει τη μελέτη της διάχυσης. Οι παράμετροι που θα εισέλθουν στη διαδικασία της προσομοίωσης είναι η αρχική συγκέντρωση των ατμών του διαλύτη στην επιφάνεια και η σταθερά διάχυσης του υμενίου την οποία θα εξηγήσουμε παρακάτω την πρόσεγγιση της τιμής της.

6.4 Ρυθμίσεις Φυσικής

Η ενότητα Φυσικής που χρησιμοποιείται για προσομοίωση της κινητικής της διάχυσης είναι η **Transport of Diluted species**. Με τη συγκεκριμένη ενότητα παρέχεται η δυνατότητα του υπολογισμού του πεδίου της συγκέντρωσης μιας διαλυμένης ουσίας σε έναν διαλύτη οποιασδήποτε φυσικής κατάστασης στερεά,αέρια ή υγρή. Οι κύριες δυνάμεις που συντελούν στην κινητική είναι η Φικιανή διάχυση που εμπλουτίζεται με την επιλογή μηχανισμών κίνησης αναλόγως του φαινομένου που προσομοιώνεται π.χ επιλογή migration για σύζευξη υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου . Η εξαρτημένη μεταβλητή είναι η μοριακή συγκέντρωση c των ατμών στο υμένιο.



Transport of Diluted Species

Label: Transport of Diluted Species

Name: tds

Domain Selection

Selection: All domains

1

Active

Equation

Equation form: Study controlled

Show equation assuming: Study 1, Time Dependent

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) = R_i$$
$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i$$

Transport Mechanisms

Additional transport mechanisms

- Convection
- Migration in electric field
- Adsorption in porous media
- Dispersion in porous media
- Volatilization in partially saturated porous media

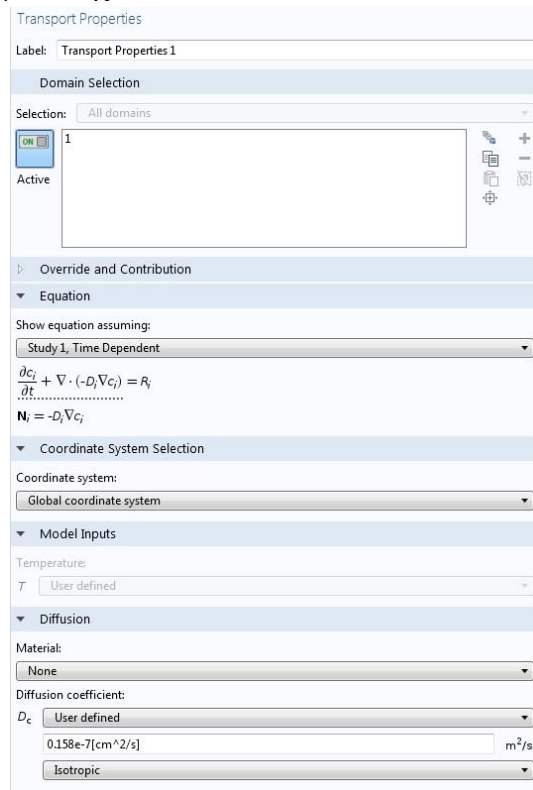
Dependent Variables

Number of species: 1

Concentrations: c

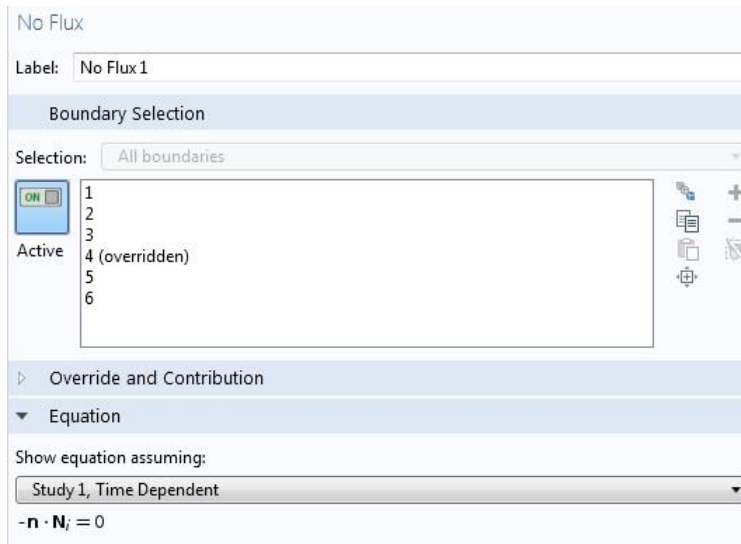
Εικόνα 6.6 : Οι ρυθμίσεις της ενότητας φυσικής του μοντέλου όπου φαίνεται η επιλογή συγκέντρωσης ενός είδους σωματιδίων.

Από την πλαϊνή εργαλειοθήκη επιλέγουμε Transport Properties ώστε να αποδώσουμε στον όγκο του υμενίου τις ιδιότητες της διάχυσης. Η βασικότερη από αυτές είναι ο συντελεστής διάχυσης του υλικού, στο συγκεκριμένο παράδειγμα όπου αναλύεται η μέθοδος κατάρτισης της προσομοίωσης επιλέγεται η τιμή της βιβλιογραφίας για το PBMA, παρακάτω ο συντελεστής θα υπολογιστεί από πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον ρυθμίζεται και η ισοτροπία της διάχυσης βασική παράμετρος για τις παραδοχές της προσομοίωσης.



Εικόνα 6.7: Οι επιλογές της ενότητας Transport Properties όπου σημειώνονται η ισοτροπία της διάχυσης και ο συντελεστής διάχυσης.

Εν συνεχεία αποδίδουμε στη γεωμετρία αποκλεισμούς ροής από επιφάνειες. Στην προσομοίωση η παραδοχή που έχει γίνει είναι πως η συγκέντρωση των ατμών επικάθεται στην άνω επιφάνεια του υμενίου και με τη σειρά της ροφάται προς όλο τον όγκο γι αυτό πρέπει να μονώσουμε το τρισδιάστατο υμένιο από πλάγιες διαδρομές διαφυγής της συγκέντρωσης των ατμών. Ο τρόπος με τον οποίο διασφαλίζεται η παραπάνω παραδοχή είναι η επιλογή των επιφανειών αποκλεισμού από την υποενοότητα No Flux. Εδώ αναθέτουμε μόνο στην πάνω επιφάνεια που βρίσκονται αρχικά οι ατμοί τη δυνατότητα κίνησης προς τα κάτω.



Εικόνα 6.8 : Ο καθορισμός των επιφανειών που αποκλείεται ροή ατμών από το υμένιο επιτυγχάνεται με τη σωστή ρύθμιση της ενότητας *No Flux* του μοντέλου.

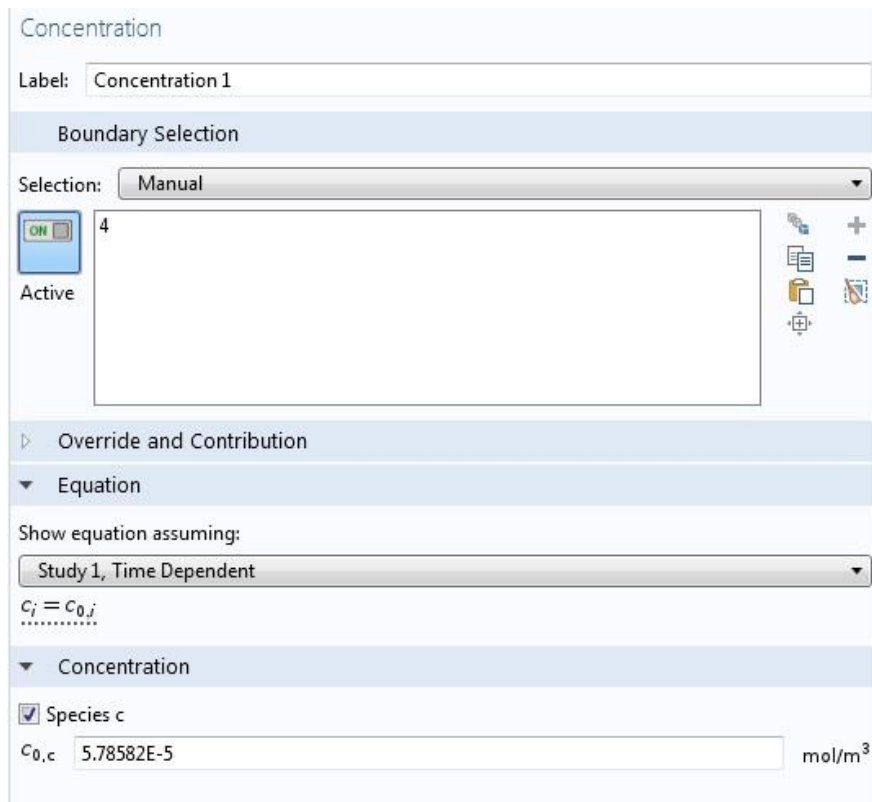
Για να αποδώσουμε την αρχική συνθήκη ομοιογένειας του πολυμερικού υμενίου ως προς την αρχική συγκέντρωση ατμών ορίζουμε από την ενότητα **Initial Values** σε όλο τον όγκο της κατασκευασμένης γεωμετρίας μηδενική συγκέντρωση ατμών.



Εικόνα 6.9 : Εδώ ορίζουμε τη συνοριακή συνθήκη της εξίσωσης *Fick* που επιβάλλει μηδενική αρχική συγκέντρωση ατμών στον όγκο του υμενίου.

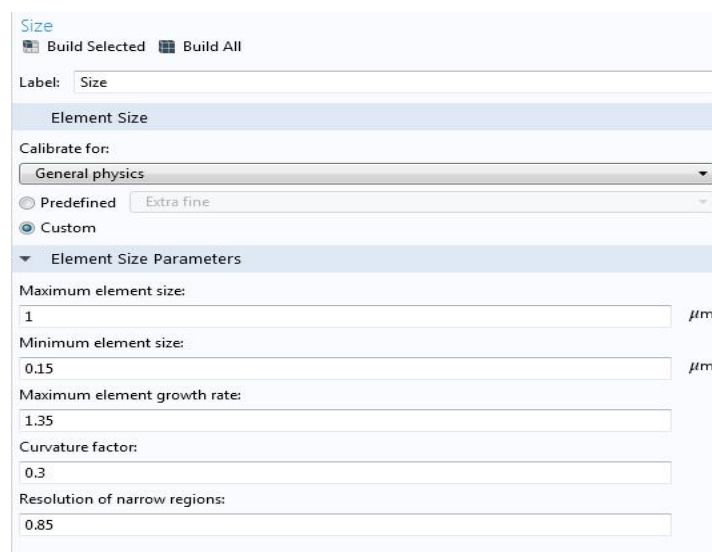
Η εναπομένουσα συνοριακή συνθήκη του προβλήματος είναι η αρχική συγκέντρωση των ατμών στην άνω επιφάνεια. Με δεξί κλικ στην ενότητα Φυσικής στην πλαϊνή εργαλειοθήκη επιλέγουμε την εισαγωγή μιας συγκέντρωση από τη ρύθμιση Concentration. Ύστερα επιλέγουμε το επίπεδο στο οποίο θα τοποθετηθεί η συγκέντρωση των ατμών του οξικού αιθυλεστέρα. Τέλος για την τιμή αυτής της συγκέντρωσης καταφεύγουμε στο κλάσμα όγκου που μας δίνεται από τα πειραματικά δεδομένα. Οι μονάδες μέτρησης που δέχεται ως είσοδο για τη συγκέντρωση το COMSOL είναι mol/m^3

κάτι που απαιτεί την μετατροπή των τιμών των πειραματικών δεδομένων που δίνονται σε ppm.



Εικόνα 6.10: Το μενού αρχικοποίησης των δεδομένων συγκέντρωσης για την προσομοίωση

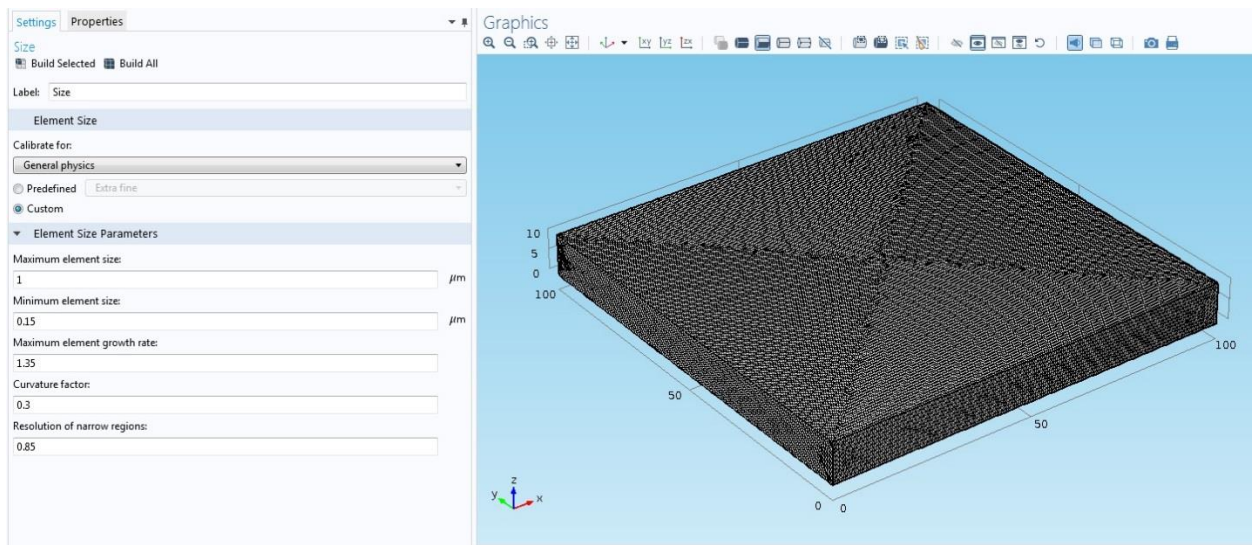
6.5 Κατασκευή του πλέγματος διακριτοποίησης (Meshing)



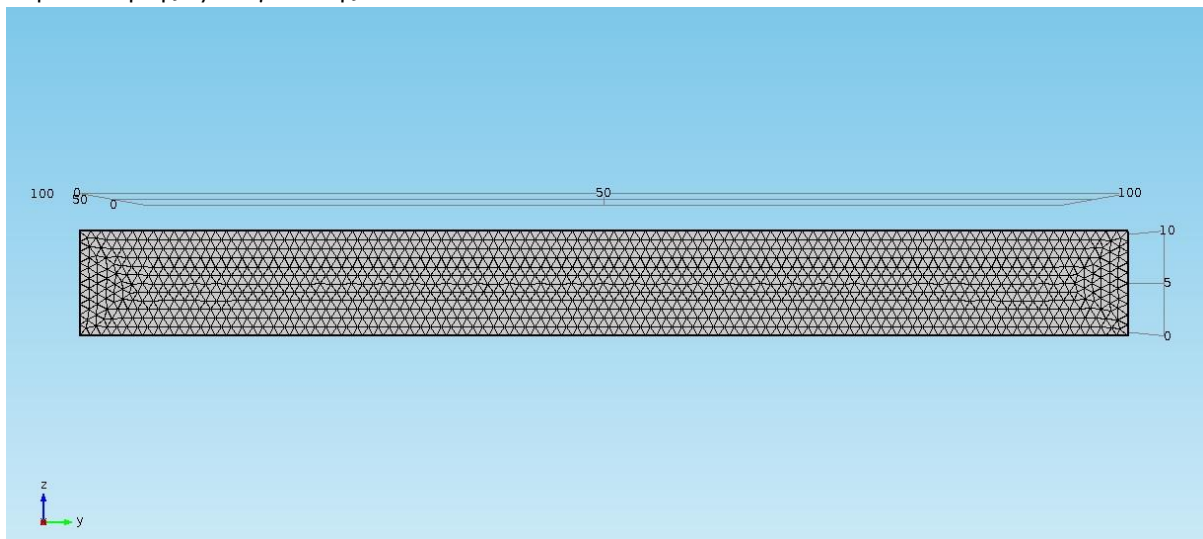
Εικόνα 6.11 : Ρυθμίσεις κατασκευής του πλέγματος διακριτοποίησης

Σε αντίθεση με την ηλεκτροστατική μελέτη στην παρούσα προσομοίωση προτιμάται η δημιουργία ενός πλέγματος με ρυθμίσεις που δίνονται από τον χρήστη. Με τον ορισμό των διαστάσεων των πεπερασμένων στοιχείων σε επίπεδα εκατοστού των διαστάσεων της μοναδιαίας μονάδας μήκους της γεωμετρίας αποσκοπούμε σε μια καλύτερη προσέγγιση της πορείας των διαχέομενων μορίων προς το στρώμα. Όσο μικρότερη είναι η ελάχιστη διάσταση των πεπερασμένων στοιχείων έχουμε περισσότερα ενδιάμεσα βήματα στα οποία επιλύεται η εξίσωση διάχυσης.

Επομένως επιλέγουμε στην ενότητα της διαμόρφωσης του πλέγματος τις παραμέτρους που ταιριάζουν στο επίπεδο της ακρίβειας που επιθυμούμε από την προσομοίωση. Συγκεκριμένα στη Γεωμετρία του αισθητηρίου υμενίου 100x100x10 μας ικανοποιεί μια διακριτοποίηση του χώρου με πεπερασμένα στοιχεία διαστάσεων από 0.1 μm έως 1 μm



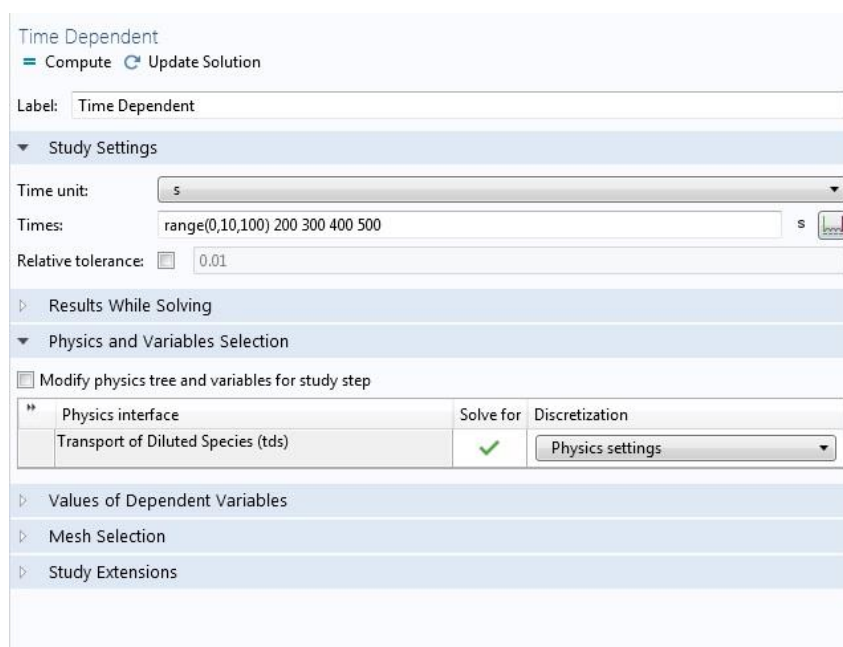
Εικόνα 6.12 : Με τις παραπάνω παραμέτρους το πλέγμα που κατασκευάζεται όπως εμφανίζεται στην οθόνη της προσομοίωσης



Εικόνα 6.13: Πλαϊνή λεπτομέρεια του υμενίου με τα πεπερασμένα στοιχεία να καλύπτουν τον όγκο του

6.6 Ρυθμίσεις Μελέτης

Ο τύπος μελέτης που προτιμήθηκε στην προσομοίωση της ρόφησης είναι χρονοεξαρτώμενος **Time dependent** αφού μια από τις μεταβλητές της εξίσωσης διάχυσης είναι ο χρόνος. Θα λάβουμε ως δεδομένα εξόδου τη συγκέντρωση των ατμών στο υμένιο ανά χρονική στιγμή. Επειδή η ρόφηση φθάνει σε κάποια φάση ισορροπίας ο ορισμός των χρονικών διαστημάτων θα γίνει ανάμικτα. Για να παρακολουθήσουμε το φαινόμενο στην πρώτη φάση προσέγγισης της ισορροπίας επιλύουμε σε διαστήματα πιο πυκνά (των 10 s) από 0 έως 100 s ενώ όταν έχουμε σχεδόν ολόκληρη τη συγκέντρωση να καλύπτει όλο τον όγκο του υμενίου διαλέγουμε διαστήματα των 100s μέχρι την πλήρη ρόφηση της συγκέντρωσης από το υμένιο, δεδομένου ότι η κινητική της διαχύσεως επιβραδύνεται στα τελικά στάδια προσέγγισης στην ισορροπία.



Εικόνα 6.14 : Ορισμός τιμών για την ανεξάρτητη παράμετρο του χρόνου στις ρυθμίσεις μελέτης

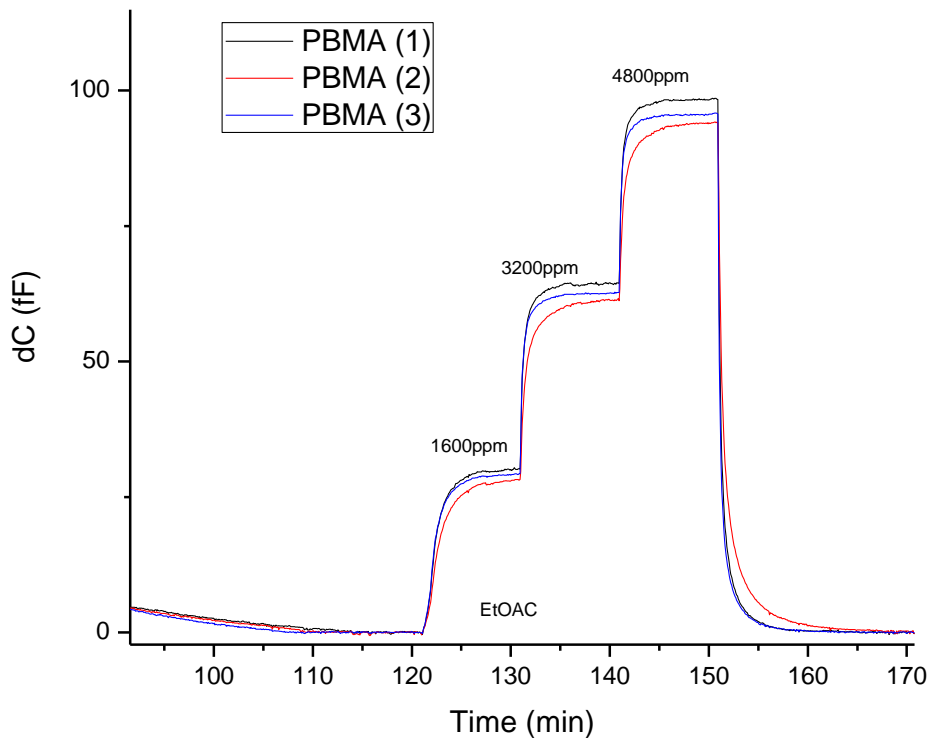
6.7 Υπολογισμός συντελεστή διάχυσης

Στην εξίσωση Fick εισάγουμε ως παράμετρο την τιμή του συντελεστή διάχυσης του πολυμερικού υμενίου. Μια πρώτη σκέψη ήταν να καταφύγουμε σε μια τιμή που αντιστοιχεί σε ρόφηση του EtOAc δεδομένων από τη βιβλιογραφία [45] και ισούται με $0.145 - 0.174 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$ όμως μπορούμε να εξάγουμε και μια προσεγγιστική τιμή από τα πειραματικά δεδομένα.

Συγκεκριμένα παίρνουμε από τη μέτρηση του αισθητήρα για το PBMA σε περιβάλλον EtOAc συγκέντρωσης 1600 ppm τις τιμές της χωρητικότητας προς την τιμή της αρχικής

χωρητικότητας του αισθητήρα (σε περιβάλλον αζώτου) και κατασκευάζουμε ένα διάγραμμα ως προς τη ρίζα του χρόνου. Χωρίς βλάβη της γενικότητας μπορούμε να θεωρήσουμε μια σχέση εξάρτησης των μεγεθών συγκέντρωσης-χωρητικότητας και να την αναγάγουμε στη θεωρητική σχέση για ροφήση μιας επιφάνειας μεμβράνης που δίνουμε παραπάνω. Άλλωστε επειδή είναι μικρή η μεταβολή συγκέντρωσης καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος μπορούμε να θεωρήσουμε τον συντελεστή διάχυσης σταθερό για όλους τους χρόνους.

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_{\infty}} \sim \frac{Q_t}{Q_{\infty}} = 2 \sqrt{\frac{Dt}{\pi L_0^2}}$$

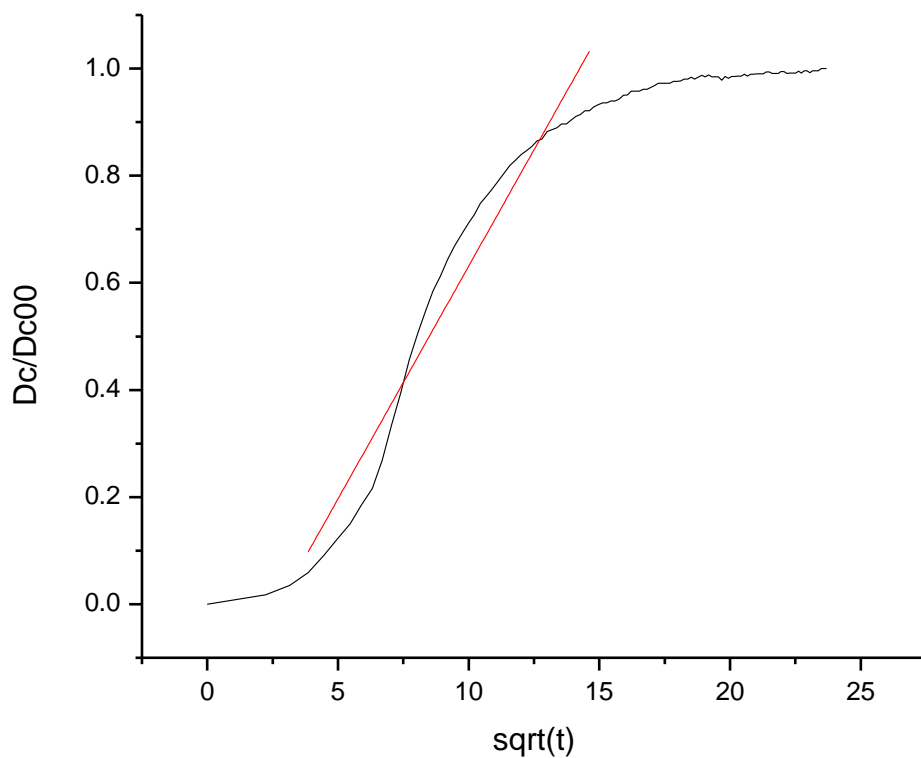


Εικόνα 6.15 : Η πειραματική καμπύλη μέτρησης χωρητικότητας του συστήματος αισθητήρων του εργαστηρίου σε περιβάλλον EtOAc. Διαφαίνονται τρεις διαγραμμώσεις λόγω της χρήσης τριών δειγμάτων υμενίων PBMA για τον έλεγχο της αναπαραγωγιμότητας των δεδομένων.. Για την προσομοίωση έχουν αντληθεί δεδομένα μόνο από τη μεσαία μπλε διαγράμμιση.

Αφού στην προσομοίωση μας σκοπεύουμε να παρακολουθήσουμε την κινητική της ροφήσεως για το πρώτο βήμα των 1600 ppm αρκεί να παραστήσουμε σε ένα γράφημα τη

ρίζα του χρόνου με τη σχετική μεταβολή της χωρητικότητας. Κατόπιν θα φέρουμε την καλύτερη ευθεία για το γραμμικό τμήμα της ρόφησης και τέλος από τον συντελεστή της ευθείας θα εξάγουμε την τιμή του συντελεστή διάχυσης του αισθητήριου υμενίου, με βάση το πάχος του υμενίου και την παραπάνω σχέση.

Αν θεωρήσουμε πάχος για το υμένιο του πειράματος 7.5 μm η τιμή που καταλήγουμε είναι $D = 1.09\text{e-}08 \text{ cm}^2/\text{s}^{-1}$, η οποία είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις βιβλιογραφικές τιμές για το ίδιο σύστημα (βλ. παραπάνω).



Εικόνα 6.16 : Γραμμική παρεμβολή στα δεδομένα για τα 1600 ppm από την κλίση της ευθείας εξάγουμε την τιμή του συντελεστή διάχυσης. Στον κάθετο άξονα έχουμε την ανηγμένη χωρητικότητα ενώ στον οριζόντιο τη ρίζα του χρόνου.

6.8 Αποτελέσματα - Επεξεργασία δεδομένων

Η προσομοίωση της κινητικής εξετελέσθη για τη συγκέντρωση των 1600 ppm EtOAc σε υμένιο PBMA αφού για αυτή την τιμή οι κανόνες μίξης κατά την ηλεκτροστατική μελέτη έδωσαν αξιόλογες προσεγγίσεις.

Από δεδομένα της κινητικής ροφήσεως αποσκοπούμε μέσω κατάλληλων παραδοχών να καταλήξουμε σε τιμές χωρητικότητας.

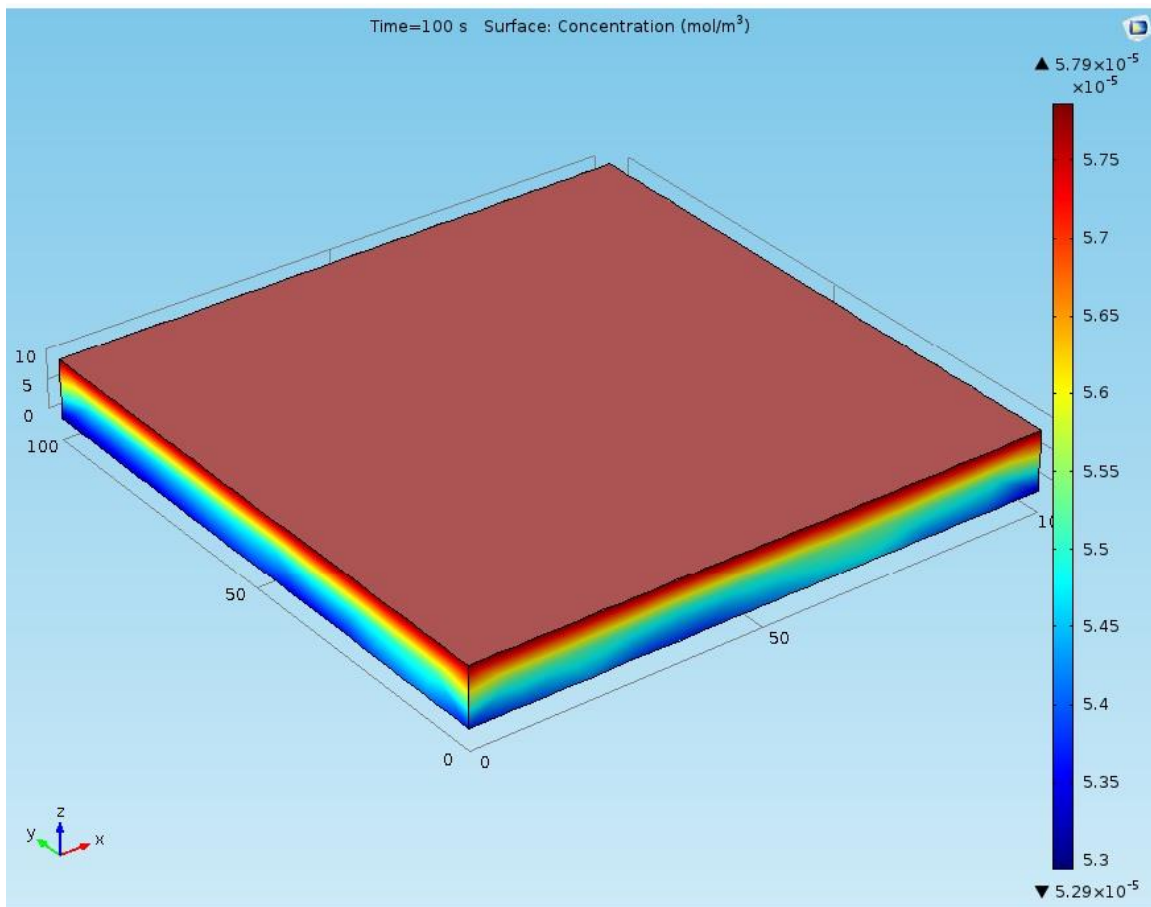
6.8.1 Συγκέντρωση ανά χρονική στιγμή

Για την αρχική τιμή της συγκέντρωσης μετατρέπουμε το κλάσμα όγκου που μας δίνεται από τα δεδομένα διόγκωσης σε συγκέντρωση mol/m^3 . Η μετατροπή γίνεται με βάση τη σχέση :

$$C_0 = \frac{\varphi_0 * MW}{d * (1 - \varphi_0)}$$

Όπου MW το μοριακό βάρος του οξικού αιθυλεστέρα και d η πυκνότητα του.

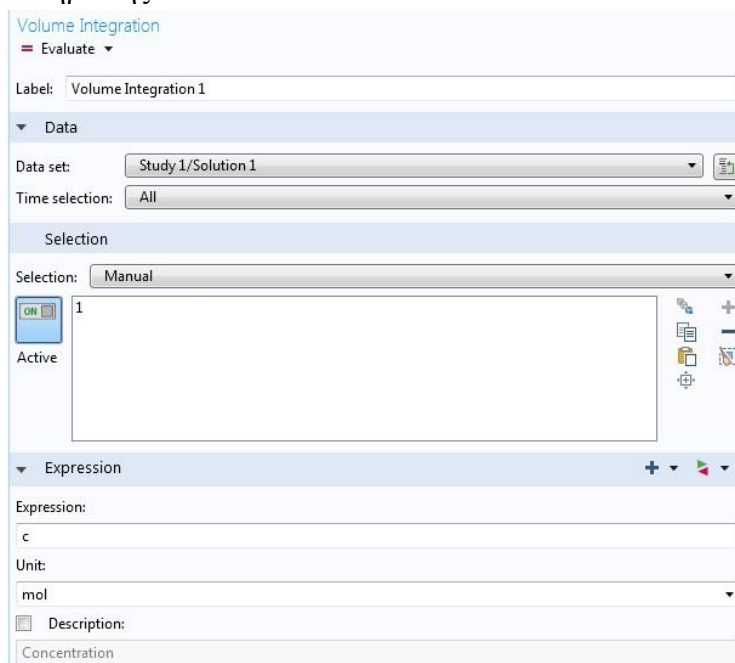
Το αποτέλεσμα της εκτέλεσης της προσομοίωσης σε πρώτη φάση είναι διαγράμματα θερμότητας του υμενίου που φαίνονται ανά χρονική στιγμή οι τιμές της συγκέντρωσης του αναλύτη σε κάθε σημείο του υμενίου.



Εικόνα 6.17: Διάγραμμα θερμότητας που φαίνεται η εξέλιξη της ροφήσης για τον χρόνο των 100s.

Επειδή μας ενδιαφέρει σε δεύτερη φάση να αντλήσουμε τιμές για το κλάσμα όγκου των ατμών του οξικού αιθυλεστέρα ανά όγκο πολυμερούς, θα ολοκληρώσουμε σε όλο τον όγκο για να λάβουμε τιμές της χωρικής συγκέντρωσης Q_t .

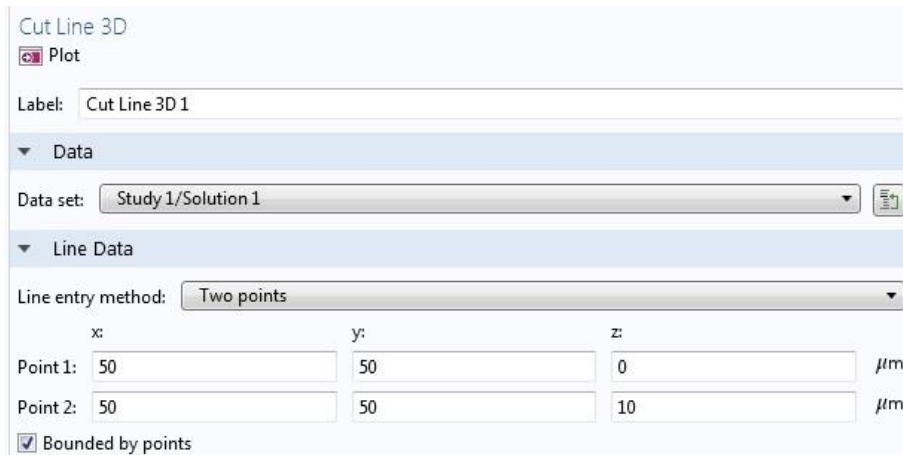
Συνεπώς επιλέγουμε από την ενότητα **Results** → **Derived Values** → **Integration** → **Volume Integration**. Στην υποενότητα αυτή το πρόγραμμα μας προσφέρει τη δυνατότητα να επιλέξουμε το μέγεθος στο οποίο επιθυμούμε να ολοκληρώσουμε καθώς και τον όγκο ολοκλήρωσης.



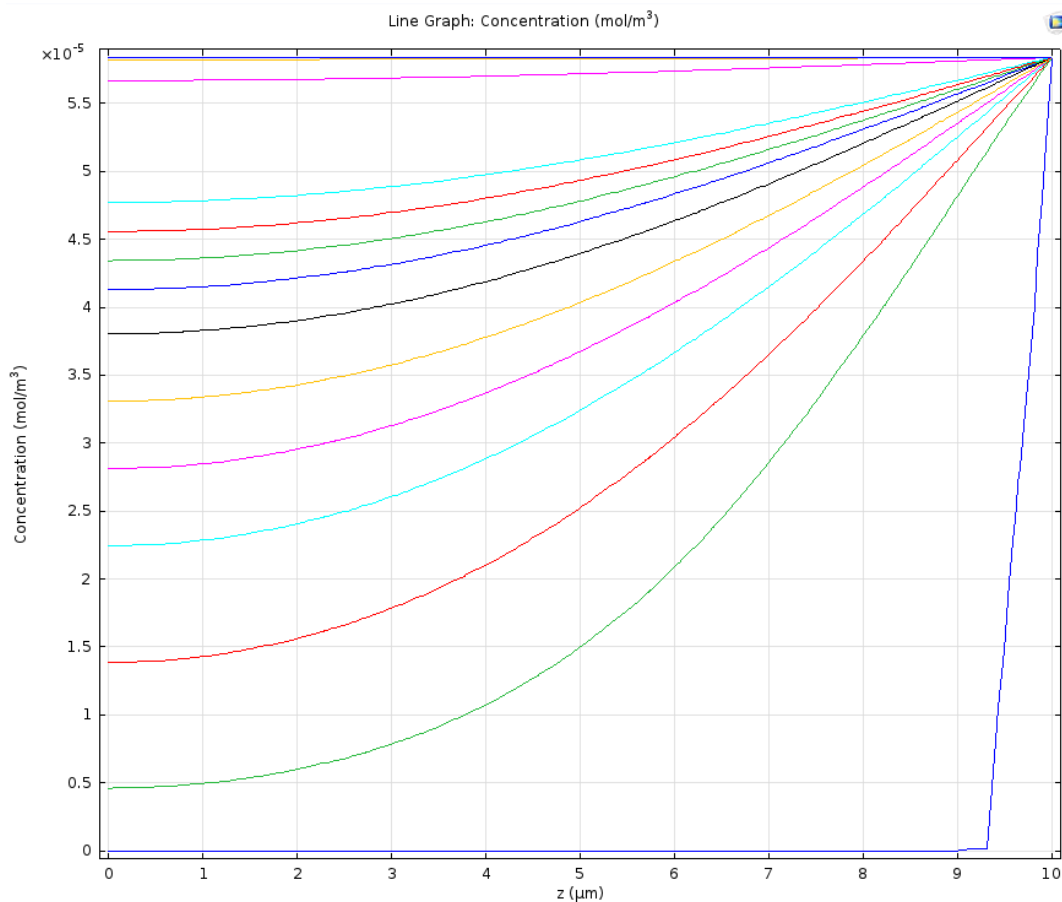
Εικόνα 6.18: Η υποενότητα *Volume Integration* παρέχει ένα εργαλείο χωρικής ολοκλήρωσης του φυσικού μεγέθους της συγκέντρωσης.

Τα αποτελέσματα της ολοκλήρωσης εμφανίζονται κάτω από την οθόνη γραφικών υπό μορφή πίνακα με στήλες χρόνο και Q_t σε μονάδες mol.

Ακόμη είναι δυνατή και η παραγωγή καμπυλών ρόφησης Fick με την εισαγωγή μιας cut line κατ' ουσίαν μιας ευθείας από την οποία το υποπρόγραμμα υλοποίησης γραφημάτων αντλεί πληροφορίες από το υμένιο. Για την εισαγωγή αυτής της ευθείας επιλέγουμε **Data Sets** → **Cut Line 3D**.



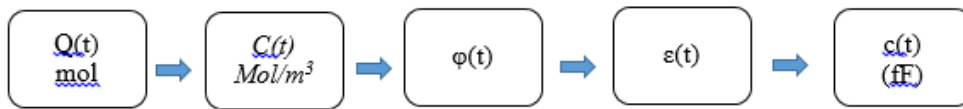
Εικόνα 6.19: Το μενού παραμετροποίησης της ευθείας δεδομένων, όπως φαίνεται επιλέγεται το σύνολο δεδομένων της λύσης ως πηγή τιμών συγκέντρωσης.



Εικόνα 6.20 : Γραφική παράσταση κατανομής της συγκέντρωσης του διαχύτη στο υμένιο ανά μm πάχους. Κάθε χρονική στιγμή αναπαρίσταται με διαφορετικό χρώμα.

6.8.2 Μετατροπή κινητικής ροφήσεως σε μεταβολή χωρητικότητας

Με τη σύζευξη των δύο μοντέλων που αναπτύχθηκαν μπορούμε σε στάδιο μετα-επεξεργασίας των δεδομένων να δώσουμε μια πρόγνωση για τη συμπεριφορά του χημειοπυκνωτή σε κάθε χρονική στιγμή. Με άλλα λόγια να προσομοιώσουμε όλα τα στάδια της λειτουργίας του όταν αυτός διεξάγει κάποια μέτρηση. Τα βήματα περιγράφονται παρακάτω υπό τη μορφή διαγράμματος ροής[46,47].



Σχήμα 6.1 : Η διαδοχή των μεγεθών της προσομοίωσης λειτουργίας του αισθητήρα

1. Από την κινητική της διάχυσης αντλούμε την χωρική συγκέντρωση για κάθε χρονική στιγμή.
2. Με δεδομένες τιμές του μοριακού βάρους και της πυκνότητας του αναλύτη αυτές μετατρέπονται σε συγκεντρώσεις.
3. Στη συνέχεια μέσω της σχέσης παίρνουμε το κλάσμα όγκου ανά χρονική στιγμή.
4. Θεωρώντας ακαριία μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς ως προς τη μεταβολή της συγκέντρωσης προχωράμε σε εφαρμογή του κατάλληλου κανόνα μίξης για να παράγουμε τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς του αισθητήριου υμενίου με τους ροφημένους ατμούς.
5. Τέλος εκτελούμε την ηλεκτροστατική προσομοίωση για κάθε τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς ανά χρονική στιγμή και καταλήγουμε στις τιμές της χωρητικότητας. Αφαιρώντας την μέτρηση χωρητικότητας σε περιβάλλον αζώτου για κάθε χρόνο έχουμε την τιμή της μέτρησης.

Πίνακας 6.1 : Παρουσίαση των βασικών μετρούμενων μεγεθών για το υμένιο PBMA σε ατμούς 1600 ppm EtOAc.

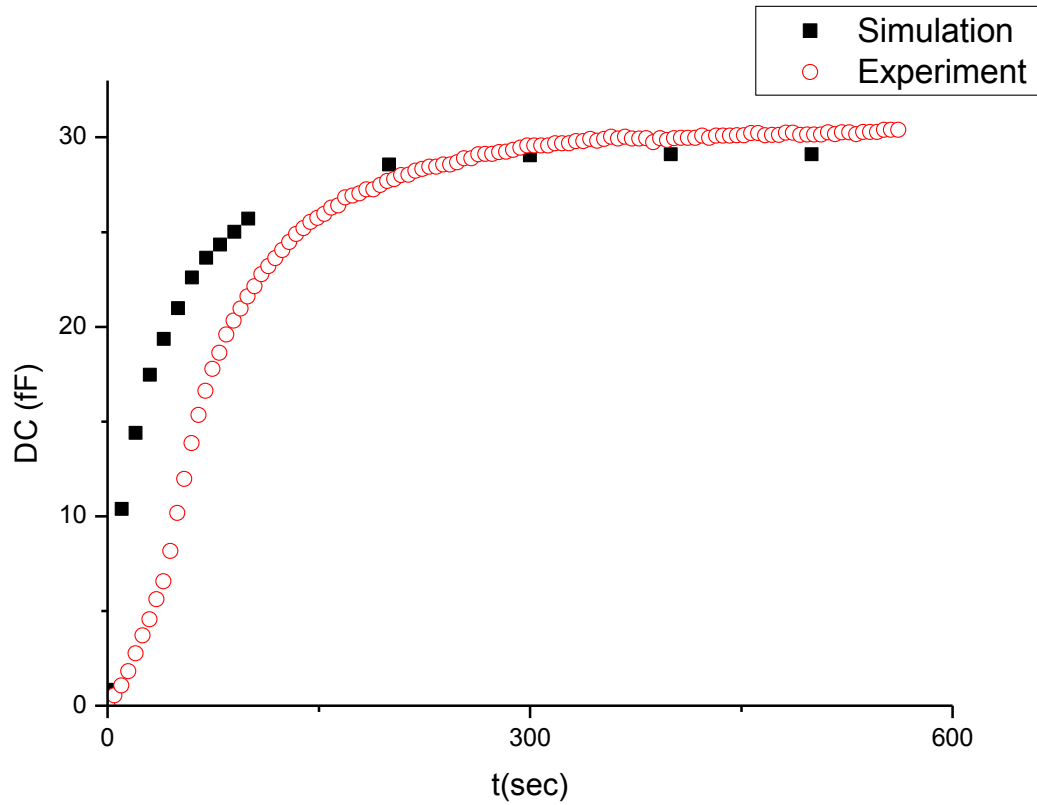
t(sec)	C(t) Mol/m ³	φ(t)	ε(t)	ΔC _m (t) (F)
0	2.11840E-06	0.000207	2.200457	8.289E-16
10	2.10820E-05	0.002055	2.204541	1.038E-14
20	2.90680E-05	0.002831	2.206259	1.440E-14
30	3.51680E-05	0.003424	2.20757	1.746E-14
40	3.89630E-05	0.003792	2.208385	1.937E-14
50	4.21810E-05	0.004103	2.209076	2.098E-14
60	4.54000E-05	0.004415	2.209767	2.260E-14
70	4.75040E-05	0.004619	2.210219	2.366E-14
80	4.88650E-05	0.004751	2.210511	2.434E-14
90	5.02260E-05	0.004882	2.210803	2.502E-14
100	5.15880E-05	0.005014	2.211095	2.571E-14
200	5.73000E-05	0.005566	2.21232	2.857E-14
300	5.82830E-05	0.005661	2.212531	2.906E-14
400	5.83740E-05	0.00567	2.21255	2.911E-14
500	5.83770E-05	0.00567	2.212551	2.911E-14

Επειδή η προσομοίωση έγινε με βάση την καλή συμφωνία τιμών χωρητικότητας από το λογαριθμικό μοντέλο των 100x100 για τα 1600 ppm EtOAc σε υμένιο PBMA, οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς εξήχθησαν με εφαρμογή του λογαριθμικού κανόνα μίξης.

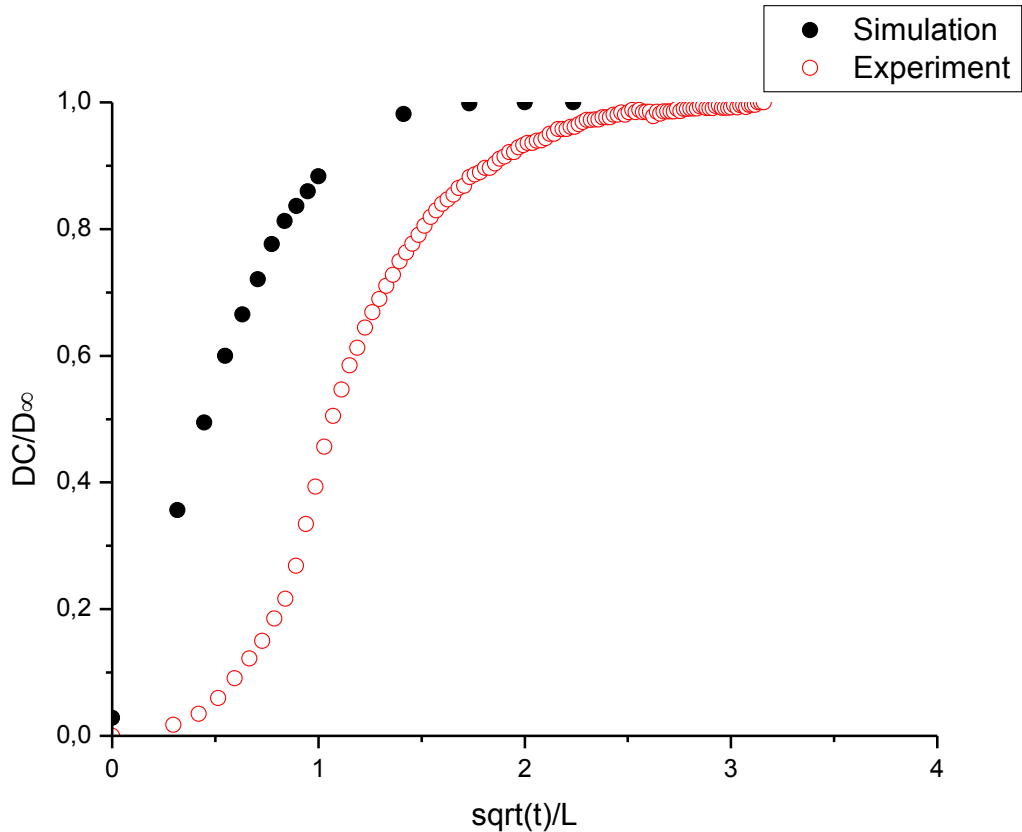
Η μέτρηση που δίνει το μοντέλο είναι 29.1 fF στην ισορροπία, μια καλή (απόκλιση 4%) προσέγγιση της πειραματικής τιμής των 30.4 fF. Η μικρή διαφοροποίηση από την τιμή της ηλεκτροστατικής μελέτης οφείλεται στην επιλογή παραπάνω σημαντικών ψηφίων στην τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς.

Παρακάτω παρουσιάζονται σε κοινό γράφημα οι καμπύλες χωρητικότητας του συστήματος της προσομοίωσης και της πειραματικής μέτρησης. Παρατηρείται μια διαφοροποίηση στα αρχικά στάδια του φαινομένου αφού η πειραματική καμπύλη αποκλίνει της τυπικής φικιανής ενώ ύστερα από την αρχική καθυστέρηση, η κλίση των δύο καμπυλών (ρυθμός αύξησης της χωρητικότητας) συμπίπτει. Το σιγμοειδές σχήμα μπορεί να οφείλεται είτε 1) σε συγκρίσιμες ταχύτητες της διαχύσεως και των μοριακών χαλαρώσεων του υαλώδους πολυμερούς είτε 2) στο πεπερασμένο χρόνο αποκατάστασης ισορροπίας της συγκέντρωσης C στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό είναι δυνατό να δικαιολογηθεί από το περιβάλλον του θαλάμου μέτρησης του αισθητήρα του

εργαστηρίου όπου τα δείγματα των αισθητήρων δεν βρίσκονται σε κενό εν αντιθέσει με τις αρχικές συνοριακές συνθήκες της μελέτης.



Εικόνα 6.21: Η σύγκριση σε διάγραμμα μεταβολής της χωρητικότητας συναρτήσει του χρόνου για το θεωρητικό μοντέλο (μαύρη) και τον αισθητήρα του εργαστηρίου (κόκκινη)



Εικόνα 6.22: Η σύγκριση σε διάγραμμα DC/DC_{∞} vs $t^{1/2}/L$ μεταβολής της χωρητικότητας συναρτήσει της ποσότητας της ρίζας του χρόνου ως προς το πάχος του αισθητηρίου υμενίου για το θεωρητικό μοντέλο (μαύρη) και τον αισθητήρα του εργαστηρίου (κόκκινη) όπου γίνεται εμφανής μια αρχική καθυστέρηση, που προσδίδει σιγμοειδές σχήμα στην πειραματική καμπύλη.

Η λύση της εξίσωσης της διαχύσεως που χρησιμοποιήθηκε βασίζεται στην υπόθεση της «ιδανικής ανάδευσης» της εξωτερικής φάσης του αναλύτη, η οποία συνήθως δεν ισχύει όταν χρησιμοποιείται φέρον αέριο, (όπως το αζωτο στην περίπτωση μας). Η επίδραση της ατελούς ανάδευσης, περιγράφεται θεωρώντας μια στάσιμη οριακή στοιβάδα μεταξύ του υμενίου και της κύριας αέριας φάσης, διαμέσου της οποίας τα μόρια του διαλύτη μεταφέρονται με διάχυση. Υπάρχουν κατάλληλες τροποποιήσεις της λύσης της εξίσωσης της διαχύσεως παρουσία στάσιμης οριακής στοιβάδας [48] και προβλέπουν σιγμοειδείς καμπύλες όπως αυτή του σχ 6.21.

Συμπεράσματα

Σκοπός της εργασίας ήταν η ανάπτυξη μιας πρωτότυπης μεθόδου για την πρόβλεψη της απόκρισης ενός χημειοπυκνωτή παρουσία ατμών οργανικού αναλύτη ή υγρασίας. Η μελέτη εκπονήθηκε σε περιβάλλον COMSOL και ο σχεδιασμός του χημειοπυκνωτή αλληλεπικαλυπτόμενων ηλεκτροδίων καθώς και τα πάχη των διαδοχικών στρώσεων πυριτίου, οξειδίου του πυριτίου και πολυμερικού υμενίου ορίστηκαν με βάση τους πειραματικούς χημειοπυκνωτές που αναπτύσσονται και ελέγχονται στο εργαστήριο του Ινστιτούτου Νανοτεχνολογίας και Νανοεπιστημών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιήθηκε συγκρίνοντας με πειραματικά αποτελέσματα αποκρίσης χημειοπυκνωτών σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ατμών οργανικού αναλύτη. Σε πρώτο στάδιο παρουσιάστηκε ένα μοντέλο υπολογισμού της χωρητικότητας για δύο γεωμετρίες αισθητήρα με διαλύτη τον οξικό αιθυλεστέρα και ως αισθητήρια υλικά τα πολυμερή PBMA, PDMS και PPMA. Για τον υπολογισμό της ΔC ισορροπίας, απαιτείται (α) ο ορισμός του κλάσματος όγκου ροφημένου αναλύτη στο αισθητήριο υμένιο και (β) η επιλογή κατάλληλου κανόνα μίξης για τον υπολογισμό της μεταβολής της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ του αισθητηρίου υμενίου. Για το α) χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα μεταβολής του πάχους πολύ λεπτών επιστρωμένων υμενίων ($<1\mu\text{m}$) παρουσία ατμών αναλύτη που προήλθαν από μετρήσεις συμβολομετρίας.

Η προτεινόμενη μέθοδος θεμελιώθηκε σε βασικές παραδοχές όπως : 1) η ισοτροπία της διόγκωσης των υμενίων ανά διάσταση ώστε να υπολογιστούν τα κλασμάτα όγκου του ροφημένου αναλύτη από τα πειραματικά δεδομένα και 2) η καταλληλότητα των κανόνων μίξης που εφαρμόστηκαν για τα συστήματα των υλικών που μελετήθηκαν.

Σε όλα τα συστήματα που προσομοιώθηκαν τα μοντέλα μεγαλύτερων διαστάσεων έδιναν μεγαλύτερη εκτίμηση χωρητικότητας από τα αντίστοιχα μικρότερα ανά κανόνα μίξης. Γενικότερα τα λογαριθμικά μοντέλα υπολόγιζαν μεγαλύτερη τιμή από τα μοντέλα Clausius-Mossotti.

Συγκεκριμένα στο σύστημα EtOAc- PDMS παρατηρήθηκε ικανοποιητική προσέγγιση της πειραματικής τιμής για μικρές συγκεντρώσεις από το μοντέλο Clausius-Mossotti ,αφού ο κανόνας αυτός δίνει καλύτερες εκτιμήσεις των διηλεκτρικών ιδιοτήτων για αραιά διαλύματα, ενώ για τις μεγαλύτερες από τον λογαριθμικό.

Στο σύστημα EtOAc-PBMA καταλληλότερο κρίθηκε το μοντέλο $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ με εφαρμογή του λογαριθμικού κανόνα θεωρώντας δισδιάστατη διόγκωση επειδή η υπολογιζόμενη τιμή του σχεδόν συμπίπτει με την πειραματική τιμή για όλες τις συγκεντρώσεις.

Αστοχίες στην πρόβλεψη τιμών χωρητικότητας πρόεκυψαν στο σύστημα EtOAc- PPMA, υλικό συναφές ως προς τη δομή του με το PBMA, γεγονός που αποδόθηκε σε υπερεκτίμηση της τιμής της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού για τις συνθήκες προετοιμασίας του δείγματος. Άλλη μια πιθανή αιτία εντοπίζεται στην αρχικοποίηση των τιμών του κλάσματος όγκου καθώς τα δεδομένα διόγκωσης προήλθαν από μετρήσεις

συμβολομετρίας αρκετά λεπτότερων υμενίων (<1 μ m) σε σύγκριση με τα υμένια που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα χωρητικότητας.

Ως μέθοδος προσομοίωσης του χρόνου απόκρισης της διάταξης και παραγωγής διαγραμμάτων χωρητικότητας-χρόνου προτάθηκε η μελέτη της φικιανης κινητικής ροφήσεως της συγκέντρωσης του αναλύτη από το υμένιο. Παρατηρήθηκε μια μικρή διαφοροποίηση στον χρόνο κορεσμού των δύο συστημάτων όμως μπορεί να ερμηνευθεί από την αρχική καθυστέρηση αποκατάστασης της συγκέντρωσης ισορροπίας στην επιφάνεια του υμενίου δεδομένου ότι τα πειράματα δεν γίνονται σε περιβάλλον κενού αλλά σε περιβάλλον αζώτου.

Εν κατακλείδι, αξίζει να σταθούμε σε μερικές προτάσεις για την εξέλιξη της μεθόδου. Επί της ουσίας η πρόβλεψη του χρόνου απόκρισης ενός χημικού αισθητήρα εξαρτάται από πληθώρα παραμέτρων μερικές εκ των οποίων: οι διαστάσεις του αισθητήρα, ο συντελεστής διάχυσης του διαλύτη στο υμένιο, το πάχος του υμενίου καθώς και η θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η τιμή της χωρητικότητας θα μπορούσε να υπολογίζεται από την προτεινόμενη θεωρητική μέθοδο της βιβλιογραφίας με παραμέτρους εισόδου τις διαστάσεις του αισθητήρα και κατόπιν να ελέγχεται με προσομοιώσεις πεπερασμένων στοιχείων απαλλαγμένη από την αναλογικότητα των διαστάσεων ως μέτρο συσχετισμού των τιμών.

Μεγαλύτερη ακρίβεια μπορεί να επιτευχθεί με τη δοκιμή διαφορετικών πλεγμάτων και την ανάπτυξη ενός θεωρητικού μοντέλου (ισόθερμες ρόφησης) για τη μετατροπή της συγκέντρωσης των πτητικών ουσιών σε κλάσμα όγκου στο πολυμερές ή ακόμα με την προσθήκη στο μοντέλο εξίσωσης κινητικής διαχύσεως παρουσία μη αναδεδυόμενης οριακής στοιβάδας. Ενδεχομένως η μελέτη της αλληλεπίδρασης πολυμερούς-αναλύτη να μπορούσε να προσομοιωθεί με μεθόδους μοριακής δυναμικής για ακριβέστερη εκτίμηση του κλάσματος όγκου. Παράλληλα το σύστημα έχει τη δυνατότητα με την ενσωμάτωση αλγορίθμων εκμάθησης να ενημερώνεται και να προσαρμόζεται σε πειραματικά δεδομένα συστήνοντας μια βάση δεδομένων για διάφορα υποστρώματα και αναλύτες. Μια μελλοντική εφαρμογή μπορεί να αφορά έκθεση σε μίγματα αερίων ή ακόμη και την εφαρμογή επιπλέον κανόνων μίξης. Ως προς τη φιλικότητα στο χρήστη υπάρχει περιθώριο βελτίωσης με τη σύζευξη των μοντέλων (ηλεκτροστατικό-κινητική ροφήσεως) σε μια κοινή προσομοίωση.

Βιβλιογραφία

- [1]. <https://nest.com/thermostat/meet-nest-thermostat/>
- [2]. Julian W. Gardner, *Μικροαισθητήρες, Αρχές και εφαρμογές (Microsensors Principles and Applications)*
- [3]. J. Fraden, *Handbook of Modern Sensor*, American Institute of Physics
- [4]. G. Seippel, *Transducers, Sensors and Detectors* Reston Publishing.
- [5]. Persaud K, Dodd G, *Nature*, (1982)
- [6]. Andrew McWilliams, *Microsensors: MEMS, Biosensors and Nanosensors*, BBC (April 2008)
- [7]. Sun, Y., Y. Liu, and D. Zhu, Advances in organic field-effect transistors. *Journal of Materials Chemistry*, 2005. 15(1): p. 53-65.
- [8]. Covington, J.A., J.W. Gardner, D. Briand, and N.F. De Rooij, A polymer gate FET sensor array for detecting organic vapours. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2001. 77(1-2): p. 155-162.
- [9]. G.D. Alley, Interdigital capacitors and their application to lumped-element microwave integrated circuits, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT-18* (1970) 1028–1033. 30.
- [10]. R.K. Hoffman, *Handbook of Microwave Integrated Circuits*, Artech, Norwell, MA, 1987.
- [11]. J.S. Wei, Distributed capacitance of planar electrodes in optic and acoustic surface wave devices, *IEEE J. Quantum Electron. QE-13* (1977) 152–158.
- [12]. K. Kotani, I. Kawayama, M. Tonouchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 6790–6792.
- [13]. M.C. Zaratsky, J.R. Melcher, C.M. Cooke, Moisture sensing in transformer oil using thin-film microdielectrometry, *IEEE Trans. Electron. Insul.* 24 (1989) 1167–1176.

- [14]. C. Hagleitner, A. Hierlemann, D. Lange, A. Kummer, N. Kerness, O. Brand, H. Baltes, Smart single-chip gas sensor microsystems, *Nature* 414 (2001) 293–296.
- [15]. R. Casalini, M. Kilitziraki, D. Wood, M.C. Petty, *Sens. Actuators B* 56 (1999) 37–44.
- [16]. Π. Οικονόμου, *Πειραματικός Οδηγός συστοιχίας αισθητήρων «Αλεπού»*.
- [17]. Α. Θ. Σδούκος, Φ. Ι. Πομόνης, "Χημικές Διεργασίες της Χημικής Τεχνολογίας", Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1998.
- [18]. Κ. Παναγιώτου, "Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών", Θεσσαλονίκη, Πήγασος, 2000.
- [19] J. Crank, G. S. Park, "Diffusion in Polymers", Academic Press, London, 1968. 94.
- [20]. Μ.Σανοπούλου, Σημειώσεις του μεταπτυχιακού μαθήματος "Διεπιφάνειες και Φαινόμενα Μεταφοράς Πολυμερών", Αθήνα, 2003.
- [21]. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*. 2nd ed. 1975, London: Oxford University Press.
- [22]. Neogi, P., Transport Phenomena in Polymer Membranes, in *Diffusion in Polymers*, P. Neogi, Editor. 1996, Marcel Dekker: New York. p. 173-209.
- [23]. Duda, J. and J. Zielinski, Free-Volume Theory, in *Diffusion in Polymers*, P. Neogi, Editor. 1996, Marcel Dekker: New York. p. 143-172.
- [24]. Miller-Chou, B.A. and J.L. Koenig, A review of polymer dissolution. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2003. 28(8): p. 1223-1270.
- [25]. George, S.C. and S. Thomas, Transport phenomena through polymeric systems. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2001. 26(6): p. 985-1017.
- [26]. Stannett, V., Simple Gases, in *Diffusion in Polymers*, J. Crank and G.S. Park, Editors. 1968, Academic Press Inc.: London. p. 41-73.
- [27]. Barrer, R.M. and E.K. Rideal, Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. *Transactions of the Faraday Society*, 1939. 35: p. 628-643.

- [28]. Meares, P., The diffusion of gases through polyvinyl acetate. Journal of the American Chemical Society, 1954. 76(13): p. 3415-3422.
- [29]. Georgios E. Stavroulakis, Konstadinos Giannis, Georgios A. Drosopoulos, Maria E. Stavroulaki, "Non-linear Computational Homogenization Experiments", Technical University of Crete, Chania, Greece, Leibniz University, Hannover, Germany, 2013.
- [30]. Comsol Multiphysics Tutorial, AC/DC Model version 4.5a
- [31]. Kouznetsova, V.G., "Computational homogenization for the multi-scale analysis of multi-phase materials", PhD thesis, Technical University Eindhoven, The Netherlands , 2002.
- [32]. I.P.F. Harouche and C. Shafai, "Simulation of shaped comb drive as a stepped actuator for microtweezers application," Sensors and Actuators A: Physical, 2005.
- [33]. Baxter, Larry K. Capacitive Sensors: Design and Applications. New York: IEEE, 1997.
- [34]. Roger W. Pryor Multiphysics Modeling Using COMSOL_ A First Principles Approach 2009
- [35]. P. Oikonomou, A. Botsialas, K. Manoli., D. Goustouridis, E. Valamontes, M. Sanopoulou, I. Raptis, G.P. Patsis Chemocapacitor performance modeling by means of polymer swelling optical measurements: Sensors and Actuators B 171–172 (2012) 409–415
- [36]. Wilhelm Riemenschneider, Hermann M. Bolt, "*Esters, Organic*" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH
- [37]. Manoli, K., Goustouridis, D., Chatzandroulis, S., Raptis, I., Valamontes, E.S., Sanopoulou, M. Vapor sorption in thin supported polymer films studied by white light interferometry, (2006) Polymer, 47 (17), pp. 6117-6122
- [38]. George Wypych P.328 HANDBOOK OF POLYMERS 2012; ChemTec Publishing
- [39]. George Wypych P.502 HANDBOOK OF POLYMERS 2012; ChemTec Publishing

- [40]. R. Simpkin Derivation of Lichtenecker's logarithmic mixture formula from Maxwell's equations 2010: IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques
- [41]. L. Onsanger, Electric moments of molecules in liquids, Journal of American Chemical Society 58 (1936) 1486
- [42] Rui Igreja *, C.J. Dias Extension to the analytical model of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure Sensors and Actuators A 172 (2011) 392– 399,
- [43]. R. Igreja, C.J. Dias, Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure, Sens. Actuators A 112 (2004) 291–301.
- [45]. (Kalachandra, S and Kusy, R.P., Polymer 1961 32 2428)
- [46]. A. Tetelin, C. Pellet, M. de Matos, and V. Conedera, “Computer-aided response time optimization of capacitive humidity sensor,” in Proc. 3rd IEEE Sensor Conf., Vienna, Austria, Oct. 24-27, 2004, pp. 111-114.
- [47]. A. Tetelin, V. Pouget, I-L. Lachaud, C. Pellet, "Dynamic behavior of a chemical sensor for real-time measurement of humidity variations in human breath", Proc. 2nd IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conf (IMC'2003), Vail, CO, USA, May 2003, 203-208.
- [48]. D.F. Stamatialis , M. Wessling , M. Sanopoulou , H. Strathmann , J.H. Petropoulos Analysis of the kinetics of vapor absorption-desorption in/from silicone rubber and cellulose acetate membranes in the presence of stagnant boundary layers, Journal of Membrane Science 125 1997. 165–175