

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών
Τομέας Φυσικής



Διπλωματική Εργασία:

**«Χημικοί Αισθητήρες Νανοδομοσμάτων για Ανίχνευση
Υγρασίας»**

Φλεμοτόμος Γιάννης

Υπεύθυνος Καθηγητής: Τσουκαλάς Δημήτρης

Αθήνα 2017

Copyright © 2017

Φλεμοτόμος Ιωάννης Αναστάσιος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

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

Ευχαριστίες

Για την ολοκλήρωση αυτής της Διπλωματικής εργασίας, όπως και στις περισσότερες πειραματικές εργασίες, συντέλεσαν πολλοί παράγοντες με πρώτο την ομάδα του εργαστηρίου. Γι' αυτό το λόγο, αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Τσουκαλά Δημήτρη για την βοήθεια που παρείχε κατά την διάρκεια της συμμετοχής μου στην ερευνητική του ομάδα.

Τον υποψήφιο Διδάκτορα Μαδιανό Λεωνίδα για την καθοδήγηση που μου παρείχε από την πρώτη στιγμή, τόσο στην εκπαίδευση για τον χειρισμό των μηχανημάτων που βρίσκονται στον Τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ, όσο κυρίως για την υπομονή και την καθημερινή βοήθεια του σε όλη την διαδικασία από την αρχή μέχρι και το τέλος.

Τον υποψήφιο Διδάκτορα Ασλανίδη Βαγγέλη, αφού με την ηρεμία και την βοήθειά του βοήθησε στο να προχωράει η δουλειά όταν μερικές φορές κολλούσε.

Τον Διδάκτορα Μπούσουλα Παναγιώτη για τις πληροφορίες που μου παρείχε κυρίως σε ζητήματα που προέκυπταν με τη χρήση των μηχανημάτων.

Όλη την ερευνητική ομάδα που βοήθησε από την αρχή για την γρήγορη προσαρμογή μου αλλά και στην καθημερινή συνεργασία : Σκοτάδης Ευάγγελος, Πατσιούρας Λάμπρος, Σταθόπουλος Σπύρος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μπάμπη, τον Βασίλη, τον Παύλο και την Ελένη, αφού με την υπομονή τους όλο αυτό το διάστημα, βοήθησαν και έκαναν πολύ πιο εύκολη την ενασχόλησή μου με την Διπλωματική εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την βοήθεια που μου παρείχαν όχι μόνο κατά τη διάρκεια της Διπλωματικής εργασίας, αλλά και για όλα τα προηγούμενα χρόνια των σπουδών μου. Χωρίς αμφιβολία όλη η προσπάθεια αφιερώνεται σε αυτούς.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την κατασκευή και την διερεύνηση της ικανότητας ανίχνευσης, αισθητήρων με μεταλλικά νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής υπό κενό. Κύριο ενδιαφέρον της εργασίας αποτελεί η απόκριση που παρουσιάζουν οι διατάξεις σε ατμούς υγρασίας. Η απόκριση του κάθε αισθητήρα εξαρτάται από το πολυμερές που έχει εναποτεθεί ως ανιχνευτικό μέσω με τη βοήθεια του spin coater.

Ο μηχανισμός αίσθησης των αγώγιμων νανოსύνθετων πολυμερών βασίζεται κυρίως στην διόγκωση που προκαλούν στο αγώγιμο δίκτυο οι μεταβολές που συμβαίνουν στην πολυμερική μήτρα κατά τη ρόφηση μορίων του αναλύτη. Συνέπεια της διόγκωσης αυτής, είναι η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων μεταξύ τους, η διακοπή κάποιων αγώγιμων δρόμων, ακόμα και η καταστροφή ολόκληρου του δικτύου. Όλα τα παραπάνω προκαλούν αύξηση της μετρούμενης αντίστασης του νανοσύνθετου.

Η εργασία αποτελείται από τρία τμήματα, το εισαγωγικό, το κατασκευαστικό και το πειραματικό. Στο πρώτο μέρος (1^ο Κεφάλαιο) γίνεται μια προσπάθεια ταξινόμησης και ανάλυσης όλων των κατηγοριών των αισθητήρων, εστιάζοντας περισσότερο στους χημικούς αισθητήρες αερίων, αφού αυτοί αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Επίσης παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων και των πολυμερών, δύο κατηγορίες υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στις διατάξεις και αποτελούν την βάση της αρχής λειτουργίας τους.

Στο κατασκευαστικό τμήμα (2^ο Κεφάλαιο) γίνεται αναφορά των στόχων της εργασίας, βάση των οποίων σχεδιάστηκαν και κατασκευάστηκαν οι αισθητήρες. Εν συνεχεία ακολουθεί εκτενής ανάλυση βήμα προς βήμα της κατασκευής των διατάξεων, των διεργασιών που πραγματοποιήθηκαν και τα κριτήρια επιλογής των υλικών.

Στο τρίτο και τελευταίο μέρος της εργασίας, το πειραματικό (3^ο Κεφάλαιο), γίνεται λόγος για όλες τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν και όλες τις πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν. Τέλος παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις όπως επίσης και η μέθοδος επεξεργασίας τους που ακολούθησε. Η εργασία ολοκληρώνεται με μία σύνοψη των συμπερασμάτων αλλά και προτάσεις για μελλοντικές εργασίες.

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

Abstract

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

The sensing mechanism of the conductive nanocomposite polymers is mainly based on the swelling that causes the changes occurring in the polymeric matrix on sorption molecules of the analyte in the conducting network. As a result of this expansion, it is the increase of the distance between nanoparticles, the interruption of some conductive roads, and even the destruction of the whole network. All of the above causes an increase in the measured nanocomposite resistance.

The thesis is organized in three parts, the introduction, fabrication and experiments. In the first part (1st Chapter) a classification and analysis of all categories of sensors is presented, focusing mainly on chemical sensors, as they are the subject of this work. Also the main characteristics of nanoparticles and polymers are presented, since they are two categories of materials that will be used in the sensors and constitute the basis of the principle of operation.

In the second part (fabrication, 2nd Chapter) we are referring to the goals of this work, which form the basis for the design and construction the sensors. Afterwards follows an extensive step-by-step analysis of the construction of the devices and processes that took place as well as the selection of materials.

The third and final part of the thesis (3rd Chapter) refers to the experimental devices that were used and the experimental procedures that were followed. Finally the results of the measurements as well as their processing method is presented and commented upon. The thesis is concluded with a summary of the results and proposals for future work.

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

Περιεχόμενα

1ο Κεφάλαιο «Εισαγωγή στους Χημικούς Αισθητήρες Νανοδομημάτων»	- 9 -
1.1 Εισαγωγή	- 9 -
1.2 Εισαγωγή στους Αισθητήρες.....	- 9 -
1.3 Βασικά Χαρακτηριστικά Αισθητήρων	- 10 -
1.3.1 Χαρακτηριστικά Ιδανικού Αισθητήρα	- 13 -
1.4 Ταξινόμηση Αισθητήρων.....	- 15 -
1.4.1 Χημικοί Αισθητήρες.....	- 17 -
1.4.1.1 Ταξινόμηση Χημικών Αισθητήρων	- 19 -
1.4.1.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες	- 21 -
1.4.1.3 Χημικοί αισθητήρες αερίων	- 22 -
1.4.1.4 Πολυμερικοί αισθητήρες τύπου αντίστασης	- 24 -
1.5 Εισαγωγή στα Νανοδομημένα	- 25 -
1.5.1 Ιδιότητες Νανοδομημάτων.....	- 26 -
1.5.2 Ταξινόμηση Νανοδομημάτων	- 28 -
1.5.3 Χαρακτηρισμός Νανοδομημάτων	- 28 -
1.5.4 Scanning Electron Microscope (SEM).....	- 29 -
1.5.5 Transmission Electron Microscope (TEM).....	- 29 -
1.5.6 Τεχνικές Εναπόθεσης Νανοδομημάτων	- 30 -
1.5.6.1 Τεχνική της Ιοντοβολής (sputtering)	- 30 -
1.5.6.2 DC Sputtering.....	- 31 -
1.5.7 Μηχανισμοί αγωγιμότητας.....	- 32 -
1.5.7.1 Φαινόμενο σήραγγας.....	- 33 -
1.5.7.2 Φαινόμενο φόρτισης.....	- 34 -
1.6 Εισαγωγή στα Πολυμερή.....	- 35 -
1.6.1 Τα Πολυμερή στους Χημικούς Αισθητήρες.....	- 36 -
1.6.2 Μηχανισμοί αίσθησης.....	- 38 -
1.6.3 Θεωρία διαφυγής.....	- 40 -
1.6.4 Το νερό στα πολυμερή	- 41 -
1.7 Βιβλιογραφία.....	- 42 -
2ο Κεφάλαιο «Κατασκευή Χημικών Αισθητήρων Νανοδομημάτων»	- 46 -
2.1 Εισαγωγή	- 46 -
2.2 Στόχοι της Διπλωματικής Εργασίας.....	- 46 -
2.3 Σχεδιασμός Χημικού Αισθητήρα Αερίων	- 46 -

2.4 Αισθητήριο υλικό – Επιλογή Ανιχνευτικού Μέσου.....	- 48 -
2.5 Κατασκευή του Χημικού Αισθητήρα Αερίων	- 51 -
2.5.1 Κατασκευή ηλεκτροδίων	- 51 -
2.5.2 Εναπόθεση Νανοσωματιδίων	- 52 -
2.5.3 Τα πολυμερή και ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων.....	- 53 -
2.5.4 Εναπόθεση πολυμερών με την τεχνική του spin coating.....	- 56 -
2.6 Αρχή λειτουργίας.....	- 57 -
2.7 Βιβλιογραφία.....	- 58 -
3ο Κεφάλαιο «Πειραματικές διαδικασίες και παρουσίαση αποτελεσμάτων»	- 60 -
3.1 Εισαγωγή	- 60 -
3.2 Γενική περιγραφή πειράματος.....	- 60 -
3.3 Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες	- 60 -
3.3.1 Χαρακτηρισμός διατάξεων.....	- 61 -
3.3.1.1 Χαρακτηρισμός με TEM.....	- 61 -
3.3.1.2 Χαρακτηρισμός με SEM.....	- 62 -
3.3.1.3 Ηλεκτρικές Μετρήσεις.....	- 63 -
3.3.1.4 Διαδικασία μέτρησης πάχους του πολυμερούς	- 66 -
3.3.2 Πειραματική διάταξη μετρήσεων απόκρισης	- 67 -
3.3.3 Πειραματική διάταξη μέτρησης απόκρισης σε πραγματικό περιβάλλον.....	- 69 -
3.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων	- 70 -
3.5 Σύνοψη και Συμπεράσματα	- 81 -
3.6 Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες	- 83 -
3.7 Βιβλιογραφία.....	- 84 -

1ο Κεφάλαιο «Εισαγωγή στους Χημικούς Αισθητήρες Νανοσωματιδίων»

1.1 Εισαγωγή

Στο πρώτο Κεφάλαιο θα γίνει για γενική εισαγωγή στους αισθητήρες, με στόχο την παραπάνω εμβάθυνση στους χημικούς αισθητήρες νανοσωματιδίων. Θα περιγραφούν κάποια βασικά χαρακτηριστικά τους που περιλαμβάνουν: βασικές ιδιότητες, παρασκευή και εναπόθεση νανοσωματιδίων και πολυμερών που είναι οι δύο βασικές κατηγορίες υλικών που χρησιμοποιήσαμε για την κατασκευή των αισθητήρων.

1.2 Εισαγωγή στους Αισθητήρες

Με τις αλλαγές που δημιουργεί ο άνθρωπος στη φύση, την κάνει να υπηρετήσει τους σκοπούς του, την εξουσιάζει. Σ' αυτό βρίσκεται η ουσιαστική διαφορά ανάμεσα στον άνθρωπο και στα άλλα ζώα. Με την συνεργασία του χεριού, των φωνητικών οργάνων, των αισθήσεων όπως η ακοή, η όραση, η αφή και του εγκεφάλου, όχι μόνο σε ένα άτομο αλλά και σ' ολόκληρη την κοινωνία, τα ανθρώπινα όντα έγιναν ικανά να εκτελούν όλο και πιο περίπλοκες εργασίες, να θέτουν και να πετυχαίνουν όλο και πιο υψηλότερους σκοπούς.

Τα γεγονότα όμως μας δείχνουν σε κάθε μας βήμα, πως δεν κυριαρχούμε πάνω στη φύση όπως ένας κατακτητής πάνω σε έναν ξένο λαό, όπως κάποιος που θα στεκόταν έξω από τη φύση, αλλά πως ανήκουμε στη φύση με το σώμα και το μυαλό μας, πως είμαστε μέσα της και πως όλη μας η εξουσία βρίσκεται στο πλεονέκτημα που έχουμε σχετικά μ' όλα τα άλλα όντα, να γνωρίζουμε τους νόμους της και να μπορούμε να τους εφαρμόζουμε σωστά.

Πράγματι, κάθε μέρα που περνά, μαθαίνουμε να κατανοούμε περισσότερο τους νόμους και να αναγνωρίζουμε τις λιγότερο ή περισσότερες μακρινές συνέπειες των επεμβάσεών μας στην πορεία της φύσης. Ύστερα προπαντός από τις τεράστιες προόδους των φυσικών επιστημών, μπορούμε όλο και πιο πολύ να γνωρίζουμε, άρα και να ελέγχουμε και τις μακρινές φυσικές συνέπειες τουλάχιστον των πιο συνηθισμένων πράξεών μας στον τομέα της παραγωγής [1].

Βασικό συστατικό των παραπάνω, είναι η συλλογή τεράστιων ποσοτήτων πληροφοριών αλλά και η δυνατότητα αποδοτικής επεξεργασίας τους. Ο άνθρωπος συλλέγει πληροφορία από το περιβάλλον χρησιμοποιώντας τις αισθήσεις του. Οι παραδοσιακές αισθήσεις είναι η όραση, η ακοή, η αφή, η όσφρηση και η γεύση. Τις μετρήσεις αυτές τις επεξεργάζεται με μια τεράστια αρχιτεκτονική νευρώνων και τις χρησιμοποιεί για τη λήψη αποφάσεων, όπως για παράδειγμα την επιλογή της τροφής. Το βιολογικό σύστημα μέτρησης του ανθρώπου επιτρέπει την ολοκλήρωση πολυάριθμων απλών και πολύπλοκων εργασιών της καθημερινής ζωής και διαθέτει

αξιοσημείωτες ικανότητες, όμως γεννά και την ανάγκη ποσοτικής μέτρησης της πληροφορίας, όπως η μέτρηση του μήκους, του βάρους, του όγκου κ.α.

Με αυτόν τον τρόπο, πρωταρχικά δημιουργήθηκαν οι μηχανικοί αισθητήρες. Σχεδιάστηκαν λοιπόν, ακόμα και από την απαρχή της ιστορίας, μετρητικά συστήματα τα οποία χρησιμοποιούν φυσικές και χημικές ιδιότητες για να λαμβάνουν ποσοτικά δεδομένα που με τη σειρά τους επιδέχονται επεξεργασίας με κάποιον από τους υπάρχοντες τρόπους. Όσο αναπτύσσεται λοιπόν η γνώση του ανθρώπου, αναπτύσσεται και η ικανότητά του να επεξεργάζεται δεδομένα, έτσι με την μελέτη του ηλεκτρισμού αναπτύχθηκαν οι πρώτοι αισθητήρες με έξοδο αναλογικό σήμα, ενώ η ανάπτυξη των ημιαγωγών και της μικροηλεκτρονικής είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία ψηφιακών οργάνων και αισθητήρων ημιαγωγών.

Ως αισθητήρα, ορίζουμε την διάταξη που έχει την δυνατότητα να ανιχνεύει ένα σήμα και να το μετατρέπει σε μετρούμενο μέγεθος. Κάθε αισθητήρας αποτελείται από δύο κύρια μέρη, τον μετατροπέα ο οποίος μετατρέπει το σήμα που λαμβάνει σε ένα ηλεκτρικά μετρήσιμο σήμα και το κύκλωμα οδήγησης που μετατρέπει το σήμα του μετατροπέα σε σταθερής μορφής ηλεκτρικό σήμα, το ενισχύει και το τροποποιεί ανάλογα με τις εφαρμογές του αισθητήρα [2].

1.3 Βασικά Χαρακτηριστικά Αισθητήρων

Κάθε αισθητήρας έχει μια σειρά από διαφορετικά γνωρίσματα, διαφορετικό περιβάλλον και εφαρμογή. Με βάση το τι θέλουμε να κάνουμε χρησιμοποιούμε και τον αντίστοιχο αισθητήρα, οπότε είναι πολύ σημαντικό να κατηγοριοποιήσουμε αυτά τα χαρακτηριστικά. Ένας αισθητήρας στην απλούστερή του μορφή, μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σύστημα με είσοδο $x(t)$ και έξοδο $y(t)$. Η σχέση που συνδέει την είσοδο και την έξοδο μπορεί να είναι γραμμική, εκθετική, λογαριθμική είτε οποιαδήποτε άλλη συνάρτηση [3]. Τα χαρακτηριστικά του αισθητήρα χαρακτηρίζονται από το μετρούμενο μέγεθος που έρχεται σαν σήμα εισόδου αλλά και από το σήμα εξόδου. Κάνοντας μια αρχή, μπορούμε να χωρίσουμε σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα στατικά ή μόνιμα και τα δυναμικά ή μεταβατικά χαρακτηριστικά [4]. Ανάλογα με την εφαρμογή που εμείς θέλουμε να πραγματοποιήσουμε, επιλέγουμε και τον αισθητήρα με τα κατάλληλα χαρακτηριστικά.

Ξεκινώντας από τα στατικά χαρακτηριστικά, είναι αυτά που ισχύουν όταν το σύστημα του μεγέθους που μετράμε και του αισθητήρα βρίσκονται σε ισορροπία. Δηλαδή ο αισθητήρας δεν καταλαβαίνει κάποια αλλαγή του φυσικού μεγέθους. Η σχέση που συνδέει την είσοδο (διέγερση) και την έξοδο του αισθητήρα μπορεί να είναι γραμμική, εκθετική, λογαριθμική είτε οποιαδήποτε άλλη συνάρτηση. Η συνάρτηση αυτή ονομάζεται συνάρτηση μεταφοράς.

Η ευαισθησία ενός αισθητήρα είναι η παράγωγος της συνάρτησης μεταφοράς ως προς την διέγερση για ορισμένη τιμή της διέγερσης. Για μια γραμμική συνάρτηση μεταφοράς η ευαισθησία είναι σταθερή.

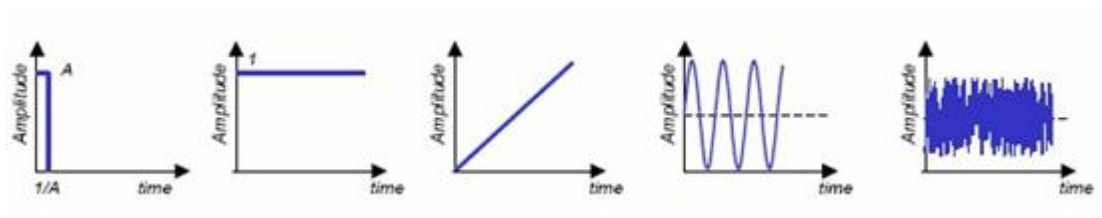
Συνοπτικά τα βασικά στατικά χαρακτηριστικά ενός αισθητήρα είναι:

- Πλήρης κλίμακα εισόδου: ορίζεται ως η μεταβολή του υπό μέτρηση μεγέθους (εξωτερικού ερεθίσματος) το οποίο μπορεί να μετρήσει ο αισθητήρας με μεγάλη ακρίβεια
- Πλήρης κλίμακα εξόδου : εκφράζεται από την αλγεβρική διαφορά μεταξύ των (ηλεκτρικών) τιμών εξόδου του αισθητήρα που αντιστοιχούν στην μέγιστη και την ελάχιστη τιμή του εξωτερικού ερεθίσματος
- Ακρίβεια: είναι η απόκλιση της πραγματικής τιμής του σήματος εισόδου από την τιμή του σήματος εξόδου. Περιγράφει δηλαδή την ανακρίβεια της μέτρησης. Μπορεί να εκφραστεί είτε σαν την απόλυτη τιμή του σφάλματος μέτρησης είτε ως ποσοστό της κλίμακας εισόδου είτε ως ποσοστό της κλίμακας εξόδου
- Αξιοπιστία: είναι η ικανότητά του να πληροί τις τεχνικές προδιαγραφές όταν χρησιμοποιείται σε εφαρμογές κάτω από ορισμένες συνθήκες
- Ευαισθησία: δείχνει την ανταπόκριση του αισθητήρα σε μια δεδομένη μεταβολή του σήματος εισόδου. Παρόμοια υπάρχει και η ευαισθησία διασταύρωσης που αναφέρεται στην συνεισφορά άλλων, ανεπιθύμητων παραμέτρων που επηρεάζουν την απόκριση του αισθητήρα
- Εύρος: μας δείχνει την ελάχιστη και την μέγιστη τιμή που μπορεί να μετρήσει ο αισθητήρας
- Επαναληψιμότητα: καθορίζει την ικανότητα του αισθητήρα, να δίνει την ίδια τιμή για κάθε μέτρηση όταν δεν μεταβάλλεται το σήμα εισόδου
- Υστέρηση: εκφράζει την απόκλιση της τιμής εξόδου για συγκεκριμένη τιμή του σήματος εισόδου, όταν η κατεύθυνση της μεταβολής στην είσοδο αντιστραφεί. Το σφάλμα που παράγεται επηρεάζει την ακρίβεια της συσκευής. Το φαινόμενο της υστέρησης προκαλείται συνήθως από την τριβή, την μηχανική τάση, τις αλλαγές στη δομή των χρησιμοποιούμενων υλικών κ.α.
- Νεκρή Ζώνη: είναι το μέγιστο εύρος τιμών εισόδου για τις οποίες η τιμή εξόδου δεν αλλάζει
- Στατικό Σφάλμα: έχει σταθερή τιμή και προσμετράται σε όλο το εύρος των τιμών εισόδου. Εάν ξέρουμε την τιμή του μπορεί να αντισταθμιστεί και να μην επηρεάσει την ακρίβεια της μέτρησης
- Κατώφλι: είναι η ελάχιστη τιμή του σήματος εισόδου για την οποία το σήμα εξόδου του αισθητήρα είναι μη μηδενικό

- Διακριτική ικανότητα: είναι η απαιτούμενη ελάχιστη μεταβολή του σήματος εισόδου, προκειμένου να μεταβληθεί το σήμα εξόδου

Η δεύτερη κατηγορία χαρακτηριστικών είναι τα δυναμικά χαρακτηριστικά, τα οποία αποκτούν ισχύ όταν το σήμα εισόδου είναι μεταβλητό, αντίθετα με τα στατικά που ήταν σταθερό. Τώρα η απόκριση του αισθητήρα δεν μπορεί να είναι ακριβής αφού επί της ουσίας υπάρχει μια χρονική καθυστέρηση που οφείλεται στην παρουσία πυκνωτών και επαγωγικών ή θερμικών στοιχείων που λειτουργούν σαν συσσωρευτές ενέργειας.

Σε αυτήν την περίπτωση λαμβάνουμε υπ' όψιν τα δυναμικά χαρακτηριστικά που προσδιορίζονται από την εξέταση της απόκρισης του αισθητήρα ανάλογα με την μορφή του σήματος εισόδου. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές μορφές, οι πιο σημαντικές είναι οι κυματομορφές ώθησης, βήματος, γραμμική και λευκού θορύβου όπως φαίνονται και στην εικόνα 1 [5] :



Εικόνα 1 : Δυναμικά χαρακτηριστικά ανάλογα με το σήμα εισόδου

Ας εξετάσουμε πρώτα την μεταβατική κατάσταση. Θεωρούμε ότι ο αισθητήρας προσεγγιστικά μπορεί να περιγραφεί από μια γραμμική διαφορική εξίσωση

$$a_n \frac{d^n y}{dt^n} + a_{n-1} \frac{d^{n-1} y}{dt^{n-1}} + \dots + a_1 \frac{dy}{dt} + a_0 y = x(t) \quad 1.1$$

Η οποία για ένα φαινόμενο το οποίο μπορεί να περιγραφεί από μια γραμμική διαφορική εξίσωση α' τάξης γίνεται

$$a_1 \frac{dy}{dt} + a_0 y = x(t) \quad 1.2$$

Η συνάρτηση μεταφοράς του αισθητήρα σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να υπολογισθεί μέσω μετασχηματισμού Laplace. Πράγματι :

$$a_0 Y(s) + a_1 [s Y(s)] = X(s) \quad 1.3$$

και

$$H(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{1}{a_0 + a_1 s} = \frac{1/a_0}{1 + \frac{a_1}{a_0} s} \quad 1.4$$

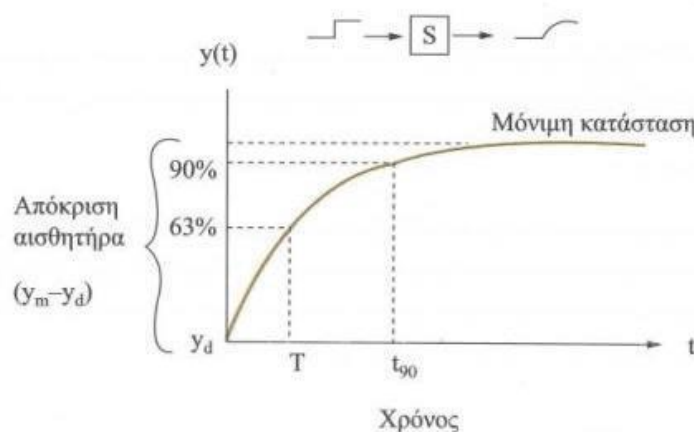
Υποθέτοντας μια βηματική συνάρτηση σαν διέγερση του αισθητήρα $x(t)=x_m\mu(t)$, όπου $\mu(t)$ μοναδιαία βηματική συνάρτηση για $\tau=0$ και x_m το ύψος του βήματος, η απόκριση μετασχηματισμένη κατά Laplace γράφεται :

$$Y(s) = H(s)X(s) = \frac{x_m / a_0}{s(1 + \frac{a_1}{a_0} s)} \quad 1.5$$

Από όπου θεωρώντας τον αντίστροφο μετασχηματισμό βρίσκουμε την απόκριση του συστήματος :

$$y(t) = \frac{x_m}{a_0} [1 - \exp(\frac{-t}{\tau})] \quad \text{με } \tau = a_1/a_0 \quad 1.6$$

Μπορούμε δηλαδή να θεωρήσουμε ότι η δυναμική απόκριση του αισθητήρα είναι παρόμοια με αυτή ενός ηλεκτρικού κυκλώματος αντίστασης – χωρητικότητας (RC), όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα όπου για $\tau=t$ η έξοδος του αισθητήρα έχει φτάσει στο 63% της τιμής της μόνιμης κατάστασης. [4]



Εικόνα 2 : Δυναμική απόκριση αισθητήρα

1.3.1 Χαρακτηριστικά Ιδανικού Αισθητήρα

Για να μπορούμε να συγκρίνουμε τη λειτουργία ενός αισθητήρα έχουμε θέσει μια σειρά από χαρακτηριστικά που θα είχε ένας αισθητήρας αν λειτουργούσε ιδανικά και μας έδινε τις αντίστοιχες ιδανικές τιμές. Αυτά τα χαρακτηριστικά και οι αντίστοιχες τιμές τους, δίνονται στον πίνακα 1 [6] :

Χαρακτηριστικά	Ιδανική Τιμή
Απόκριση, Δy	Ακριβώς γραμμική χωρίς θόρυβο
Αναφορά, y_0	Σημείο μηδέν
Χρόνος απόκρισης, τ	Μηδενική για στιγμιαία απόκριση

Εύρος συχνοτήτων	Άπειρο για στιγμιαία απόκριση
Χρόνος για να προσεγγιστεί το 90% της τελικής τιμής, t_{90}	Μηδέν για στιγμιαία απόκριση
Ένδειξη πλήρους κλίμακας	Βαθμονομημένη μέγιστη έξοδος, πχ ρεύμα 20 mA
Περιοχή λειτουργίας ($\gamma_{max}-\gamma_{min}$)	Άπειρη
Ευαισθησία, S	Υψηλή και σταθερή σε ολόκληρη την περιοχή λειτουργίας
Διακριτική ικανότητα	Άπειρη

Πίνακας 1 : Επιθυμητά χαρακτηριστικά αισθητήρων

Όταν εξετάζουμε πραγματικούς αισθητήρες και όχι ιδανικούς παρατηρούμε ότι υπάρχουν κάποια κοινά αλλά ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά που πρέπει να λαμβάνουμε υπ' όψιν. Αυτά εν συντομία παρουσιάζονται στον πίνακα 2 [6] :

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 πολύ
Χαμηλή ευαισθησία	Ο αισθητήρας μπορεί να αποκριθεί μόνο σε μεγάλα σήματα εισόδου (δηλαδή το S είναι μικρό)
Ολίσθηση της ευαισθησίας	Η έξοδος μεταβάλλεται με το χρόνο πχ 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, πχ η οφειλόμενη στη γήρανση του αισθητήρα
Γήρανση	Η έξοδος του αισθητήρα μεταβάλλεται με τον χρόνο
Παρεμβολή	Η έξοδος είναι ευαίσθητη στις εξωτερικές συνθήκες πχ παρασιτική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, υγρασία κτλ
Υστέρηση	Συστηματικό σφάλμα στην καμπύλη εισόδου – εξόδου
Θόρυβος	Η έξοδος περιλαμβάνει ένα ανεπιθύμητο τυχαίο σήμα

Πίνακας 2 : Ανεπιθύμητα χαρακτηριστικά αισθητήρων

Τα τελευταία χρόνια η ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας όπως επίσης και οι εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα νανοϋλικά, έχουν σαν αποτέλεσμα την βελτίωση των τιμών των χαρακτηριστικών που αναφέραμε παραπάνω όπως επίσης και την ακόμα μεγαλύτερη διεύρυνση του εύρους εφαρμογών τους. Η νανοτεχνολογία έχει καταστεί κορυφαία προτεραιότητα στον τομέα της έρευνας στις περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες του κόσμου και βρίσκει εφαρμογές όχι μόνο στους καθιερωμένους και παραδοσιακούς τομείς της μικροηλεκτρονικής αλλά και σε νέους όπως για παράδειγμα η νανο – ιατρική, η βιολογία, η γεωργία κ.α

Αυτό οφείλεται στο εξαιρετικά μικρό μέγεθος που έχουν οι δομές της αλλά και στην ταυτόχρονη ανάπτυξη της έρευνας στον τομέα των υλικών που επιτρέπει τη δημιουργία δομών με καλύτερη ανθεκτικότητα στη φθορά που προκαλεί το περιβάλλον λειτουργίας και ο χρόνος. Πιο συγκεκριμένα, τα προϊόντα της νανοτεχνολογίας χρησιμοποιούνται στην μικροηλεκτρονική, στα σύνθετα ελαστικά, σε φωτογραφικά υλικά, στις χρωστικές ουσίες, στα καλλυντικά, στα οδοντιατρικά υλικά, σε απορρυπαντικά, σε επιστημονικά όργανα και δεκάδες άλλες εφαρμογές[7].

1.4 Ταξινόμηση Αισθητήρων

Αρχικά υπάρχουν πολλοί τρόποι ταξινόμησης αισθητήρων, σύμφωνα με την λειτουργία που επιτελούν, τη φυσική αρχή στην οποία στηρίζεται η λειτουργία τους, την κύρια μορφή ενέργειας που μεταφέρει το σήμα τους κ.α. Εμείς εδώ πέρα θα περιγράψουμε μερικές βασικές ταξινομήσεις.

Ένας χρήσιμος τρόπος ταξινόμησης είναι με βάση τα φαινόμενα μετατροπής που χρησιμοποιεί ο αισθητήρας και έχουμε τρεις βασικές κατηγορίες, τους φυσικούς, όπου έχουμε μετατροπή φυσικών ποσοτήτων σε σήμα και τους χημικούς και τους βιολογικούς, όπου αντίστοιχα έχουμε μετατροπή χημικών και βιολογικών ποσοτήτων σε σήμα.

Οι αισθητήρες είναι χρήσιμοι σε μια σειρά από διαφορετικούς τομείς όπως :

- Γεωργία
- Αυτοκινητοβιομηχανία
- Κατασκευές κτηρίων
- Οικιακές συσκευές
- Μετεωρολογία
- Ιατρική
- Τηλεπικοινωνίες
- Φωτογραφία
- Εμπόρια
- Παιχνίδια κ.α.

Εν γένει, όλοι οι αισθητήρες μπορούν να ενταχθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους παθητικούς και τους ενεργητικούς. Παθητικοί είναι αυτοί οι οποίοι δεν χρειάζονται επιπρόσθετη πηγή ενέργειας για να λειτουργήσουν, αφού έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν την ενέργεια εισόδου που προκαλεί ένα εξωτερικό ερέθισμα σε σήμα εξόδου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα θερμοζεύγη, οι φωτοδίοδοι, οι πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες κ.α.

Στον αντίποδα είναι οι ενεργητικοί αισθητήρες οι οποίοι απαιτούν τροφοδοσία ρεύματος για την λειτουργία τους η οποία ονομάζεται σήμα διέγερσης, που μέσω του αισθητήρα μετατρέπεται σε σήμα εξόδου. Ένα τέτοια παράδειγμα είναι τα θερμίστορ τα οποία είναι θερμοευαίσθητες αντιστάσεις που μόνες τους δεν δημιουργούν σήμα εξόδου, όταν όμως τις διαπεράσει ηλεκτρικό ρεύμα τότε από την μεταβολή του ρεύματος και της τάσης, μπορούμε να μετρήσουμε την αντίσταση.

Διαχωρισμός μπορεί να γίνει και από το υλικό που είναι φτιαγμένος ο αισθητήρας όπου πάλι υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες. Αυτοί που είναι φτιαγμένοι από ανόργανα υλικά, όπως αγωγούς, ημιαγωγούς, βιολογικές ουσίες κ.α. και αυτούς που είναι φτιαγμένοι από οργανικά υλικά όπως μονωτές, πλάσμα κ.α.

Ένας πολύ διαδεδομένος τρόπος ταξινόμησης των αισθητήρων είναι με βάση την κύρια μορφή σήματος που μεταφέρει το σήμα τους. Στον πίνακα 3 [8] παρουσιάζονται διάφορες μορφές ενέργειας που συνήθως χρησιμοποιούνται στην ταξινόμηση αισθητήρων μαζί με κάποια από τα χαρακτηριστικά μετρούμενα μεγέθη.

Μορφή σήματος	Μετρήσιμες ποσότητες
Θερμική	θερμοκρασία, θερμότητα, ροή θερμότητας, εντροπία, θερμική χωρητικότητα κτλ
Ακτινοβολία	ακτίνες – γ, ακτίνες – x, υπεριώδεις, ορατό (φως), υπέρυθρη, μικροκύματα, ραδιοφωνικά κύματα κτλ
Μηχανική	μετατόπιση, ταχύτητα, επιτάχυνση, δύναμη, ροπή στρέψης, πίεση, μάζα, ροή κτλ
Μαγνητική	μαγνητικό πεδίο, μαγνητική ροή, μαγνητική ροπή, μαγνήτιση, μαγνητική διαπερατότητα κτλ
Χημική	υγρασία, pH, συγκέντρωση αερίων και ατμών, τοξικά και εύφλεκτα υλικά, ρυπαντές κτλ
Βιολογική	σάκχαρα, πρωτεΐνες, ορμόνες, αντιγόνα, κτλ
Ηλεκτρική	φορτίο, ένταση, τάση, αντίσταση, αγωγιμότητα, χωρητικότητα, επαγωγή, διηλεκτρική σταθερά κτλ

Πίνακας 3 : Ταξινόμηση αισθητήρων με βάση την μορφή σήματος

Με βάση την παραπάνω ταξινόμηση, που είναι και η συνηθέστερη, προκύπτουν οι αντίστοιχες κατηγορίες αισθητήρων, κύριοι εκ των οποίων είναι οι : Μηχανικοί, Θερμικοί, Μαγνητικοί, Ακτινοβολίας, Χημικοί.

Οι **μηχανικοί** αισθητήρες, όπως λέει και το όνομά τους, αποτελούνται από μια μηχανική δομή η οποία παραμορφώνεται και κάνει μετρήσιμο το φυσικό μέγεθος. Τα κυριότερα μεγέθη που μπορούμε να μετρήσουμε με αυτόν τον τρόπο είναι η

επιτάχυνση, η ελαστικότητα, η ροπή στρέψης κ.α. Οι συνηθέστερες δομές που χρησιμοποιούνται είναι οι μεμβράνες και οι αιωρούμενοι δίσκοι, ενώ η παραμόρφωση των δομών προκύπτει συνήθως από μηχανική τάση, στατικό ηλεκτρισμό, θερμοκρασία, πίεση κ.α. [8,9]

Οι **θερμικοί** αισθητήρες μετατρέπουν την θερμική ενέργεια σε μια αντίστοιχη ηλεκτρική ποσότητα η οποία μπορεί να επεξεργαστεί και να μετρηθεί. Ταξινομούνται σε δυο κατηγορίες ανάλογα με το σήμα εξόδου τους, τους ηλεκτρικούς και τους μη ηλεκτρικούς. Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται τα θερμοζεύγη, τα θερμίστορς, οι θερμοδιακόπτες κ.α, στους μη ηλεκτρικούς ανήκουν τα θερμόμετρα, οι θερμικοί αισθητήρες οπτικών ινών, οι αισθητήρες επιφανειακών ακουστικών κυμάτων κ.α. [9,10].

Οι **μαγνητικοί** αισθητήρες μετατρέπουν την μεταβολή του μαγνητικού πεδίου σε ηλεκτρικό μετρήσιμο σήμα. Ταξινομούνται σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας τους σε κβαντικούς που είναι ικανοί να ανιχνεύσουν εξαιρετικά ασθενή πεδία, τους ακουστικούς που βασίζονται στην τροποποίηση των ακουστικών χαρακτηριστικών ενός μαγνητοελαστικού υλικού με την παρουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και τέλος στους μαγνητογαλβανικούς που περιλαμβάνουν τις μαγνητοαντιστάσεις, τις μαγνητοδιόδους και τις συσκευές που εκμεταλλεύονται το φαινόμενο Hall [11].

Οι αισθητήρες **ακτινοβολίας** ανιχνεύουν ακτινοβολίες που δεν γίνονται αντιληπτές με γυμνό μάτι, αυτό το επιτυγχάνουν μετατρέποντας την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε ηλεκτρική ενέργεια. Ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες, τους αισθητήρες πυρηνικής ενέργειας και στους αισθητήρες πυρηνικών σωματιδίων. Οι πρώτοι ανιχνεύουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όπως για παράδειγμα ακτίνες X και γ και οι δεύτεροι έχουν την δυνατότητα να εντοπίζουν σωματίδια που εκπέμπονται από ένα ραδιενεργό υλικό όπως είναι τα σωματίδια α και β, τα νετρόνια και τα πρωτόνια[10].

Οι **χημικοί** αισθητήρες αποτελούν μια από τις πιο σημαντικές κατηγορίες αισθητήρων με ευρεία χρήση σε μια σειρά από εφαρμογές και απασχολούν και την παρούσα εργασία γι' αυτό θα ασχοληθούμε εκτενώς με αυτούς.

1.4.1 Χημικοί Αισθητήρες

Σαν χημικό αισθητήρα ορίζουμε την διάταξη η οποία μετατρέπει μια χημική πληροφορία σε ένα αναλυτικώς χρήσιμο σήμα. Οι χημικές πληροφορίες αυτές, μπορεί να προέρχονται από μια χημική αντίδραση του αναλύτη ή από μια φυσική ιδιότητα του υπό εξέταση συστήματος [12]. Οι χημικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται κατά βάση για την ταυτοποίηση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των χημικών ουσιών που βρίσκονται κυρίως σε αέρια και υγρή φάση και λιγότερα σε στερεά.

Οι χημικοί αισθητήρες έχουν ένα πολύ ευρύ φάσμα εφαρμογών στην επιστήμη και την έρευνα καθώς και την βιομηχανία, τον τομέα της υγείας, της γεωργίας, της ιατρικής κ.α. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών, είναι ο ποσοτικός έλεγχος και ο χαρακτηρισμός των ρύπων που εκπέμπονται στο περιβάλλον, ο έλεγχος ποιότητας των βιομηχανικών παραγωγών, τροφίμων, ανίχνευση φυτοφαρμάκων, επεξεργασία δειγμάτων αίματος, ανίχνευση τοξικών αερίων κ.α. [5].

Οι περισσότεροι χημικοί αισθητήρες περιγράφονται με τα γενικά κριτήρια και χαρακτηριστικά όλων των αισθητήρων όμως υπάρχουν κάποια χαρακτηριστικά που απευθύνονται αποκλειστικά στους χημικούς αισθητήρες. Αυτά είναι η επιλεκτικότητα και η ευαισθησία σε έναν επιθυμητό «στόχο» από το σύνολο που μπορεί να υπάρχουν σε ένα μείγμα χημικών ουσιών, το όριο ανίχνευσης και ο χρόνος απόκρισης/ανάκαμψης.

Η **επιλεκτικότητα** περιγράφει τα βαθμό στον οποίο ένας αισθητήρας αποκρίνεται μόνο σε έναν αναλύτη, με ελάχιστη ή καθόλου παρέμβαση από χημικές ουσίες που δεν αποτελούν τον «στόχο». Είναι φανερό το πόσο δύσκολο είναι να κατασκευαστεί ένας απόλυτα επιλεκτικός αισθητήρας ο οποίος να μην δέχεται παρεμβολές οι οποίες επηρεάζουν την μέτρηση. Η επιλεκτικότητα ενός χημικού αισθητήρα εξαρτάται από τη φύση του μηχανισμού αντίδρασης. Ιδανικά, ένας αισθητήρας αποκρίνεται μόνο σε μια χημική ουσία ανεξάρτητα από την παρουσία άλλων. Η επιλεκτικότητα μπορεί να επιτευχθεί με την επιλογή ενός κατάλληλου ενεργού υλικού, το οποίο αντιδρά επιλεκτικά με την μετρήσιμη ποσότητα. Λεπτές ή παχιές στιβάδες των ενεργών αυτών υλικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τύπους αισθητήρων.

Η καλύτερη μέθοδος επίτευξης της χημικής επιλεκτικότητας είναι ίσως η χρήση αναγνώρισης του σχήματος του μορίου. Μπορεί επίσης να αυξηθεί με την χρήση καταλυτών που ευνοούν συγκεκριμένες χημικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα τα ημιαγωγικά οξειδία μετάλλων τυπικά εμπλουτίζονται σε μικρό ποσοστό με αντιδρώντα μέταλλα όπως το παλλάδιο (Pd), η πλατίνα (Pt) ή το ρόδιο (Rh) για να αυξηθεί η επιλεκτικότητά τους. Όπως είπαμε και παραπάνω, η επιλεκτικότητα είναι ένα επιθυμητό χαρακτηριστικό του αισθητήρα αλλά μπορεί να είναι δύσκολο να επιτευχθεί στην πράξη, λόγω του ότι οι γνωστές χημικές αντιδράσεις δεν είναι τόσο εξειδικευμένες.

Η **ευαισθησία** περιγράφει τις ελάχιστες συγκεντρώσεις ή αλλαγές συγκέντρωσης που μπορεί να ανιχνευτούν επιτυχώς και επανειλημμένα από έναν αισθητήρα.

Το **όριο ανίχνευσης** σχετίζεται με την χαμηλότερη συγκέντρωση ενός αναλύτη που μπορεί να ανιχνευτεί. Οι τιμές συγκέντρωσης πάνω από το όριο ανίχνευσης

ενός αναλύτη, δείχνουν την παρουσία του στον χώρο, ενώ για τιμές χαμηλότερες η ουσία δεν είναι ανιχνεύσιμη.

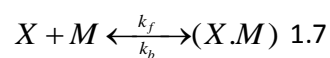
Ο χρόνος απόκρισης/ανάκαμψης αναφέρεται συνήθως στο χρόνο που χρειάζεται ο αισθητήρας για να αποκτήσει το 70% της σταθερής τιμής του κατά την εμφάνιση/απομάκρυνση μιας ουσίας.

Τα σημαντικότερα προβλήματα που παρουσιάζουν οι χημικοί αισθητήρες είναι στην αντιστρεψιμότητα, αφού οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα προκαλούν μεταβολές στην αρχική τους δομή. Επίσης πολύ συχνά εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές κάτι που συμβαίνει αφού είναι εκτεθειμένοι σε πολύ μεγάλο αριθμό χημικών ενώσεων που παρεμβαίνουν στην μέτρηση και αλλοιώνουν το αποτέλεσμα. Τέλος, επειδή είναι εκτεθειμένοι στο περιβάλλον (τουλάχιστον η επιλεκτική τους επιφάνεια) παρουσιάζουν μειωμένη αντοχή στο χρόνο [5].

1.4.1.1 Ταξινόμηση Χημικών Αισθητήρων

Οι χημικοί αισθητήρες μπορούν να ταξινομηθούν αρχικά σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους άμεσους και τους έμμεσους. Σ' αυτές εντάσσονται και δύο υποκατηγορίες που σχετίζονται με το αν οι αισθητήρες δέχονται ερεθίσματα από φυσικά ή χημικά φαινόμενα. Οι άμεσοι χημικοί αισθητήρες, μπορούν να ανιχνεύσουν μια σειρά φαινομένων που επηρεάζουν άμεσα το ηλεκτρικό μετρήσιμο σήμα, ενώ οι έμμεσοι χρειάζονται έναν μετατροπέα για να κάνουν αυτήν την δουλειά. Δηλαδή μια συσκευή που θα μετατρέψει τη μορφή ενέργειας που προκαλεί το εξωτερικό ερέθισμα σε ένα ηλεκτρικό σήμα.

Ένας εναλλακτικός και πιο εξειδικευμένος τρόπος ταξινόμησης είναι με βάση την αισθητήρια αρχή με την οποία ανιχνεύουν τη χημική μετρήσιμη ποσότητα. Για παράδειγμα, η αλληλεπίδραση των χημικών ειδών (X) με το αισθητήριο υλικό (M) μπορεί συχνά να περιγραφεί από την ακόλουθη αντίδραση [13] :



όπου k_f και k_b είναι οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης σε κάθε κατεύθυνση. Η έκλυση (ή η απορρόφηση) θερμότητας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης λόγω μεταβολής της ενθαλπίας μπορεί να ανιχνευθεί θερμοδομετρικά. Εναλλακτικά, όταν η αντίδραση συνοδεύεται από απελευθέρωση (ή δέσμευση) φορτίου, μπορεί να ανιχνευθεί αγωγιμομετρικά, ποτενσιομετρικά ή αμπερομετρικά.

Οι πιο συνηθισμένες αρχές λειτουργίας που βρίσκουν εφαρμογή στους χημικούς αισθητήρες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα και μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ταξινόμηση των χημικών αισθητήρων. Στον πίνακα 4 [8] δίνονται επίσης η μετρήσιμη ποσότητα και ένας χαρακτηριστικός τύπος του αισθητήρα για κάθε κατηγορία.

Αρχή	Μετρήσιμη Ποσότητα	Τυπικός Αισθητήρας
Αγωγιμομετρική αερίου οξειδίου	Αντίσταση/επαγωγή	Αισθητήρας αερίου οξειδίου του κασιτέρου
Ποτενσιομετρική	Τάση/ΗΕΔ	FET εκλεκτικό ηλεκτρόδιο για PH
Χωρητική	Χωρητικότητα/φορτίο	Πολυμερικός αισθητήρας υγρασίας
Αμπερομετρική	Ρεύμα	Ηλεκτροχημικό κελί
Θερμιδομετρική	Θερμότητα/Θερμοκρασία	Αισθητήρας αερίου pellistor
Σταθμική	Μάζα	Πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες
Οπτική	Μήκος διαδρομής/ απορρόφηση	Υπέρυθρος ανιχνευτής για αέριο μεθάνιο
Συντονισμού	Συχνότητα	Επιφάνεια πλάσματος
Φθορισμού	Ένταση	Οπτικής ίνας

Πίνακας 4 : Αρχές λειτουργίας, μετρήσιμες ποσότητες και τυπικά παραδείγματα χημικών αισθητήρων

Οι αρχές λειτουργίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ταξινόμηση όλων των χημικών αισθητήρων σύμφωνα με τον τύπο της συσκευής. Λόγω της φύσης τους όλοι αυτοί οι αισθητήρες είναι διαμορφωμένοι και όχι αυτοδιεγερόμενοι. Υπάρχει ένας τύπος χημικού αισθητήρα ο οποίος είναι αυτοδιεγερόμενος και συγκεκριμένα το ηλεκτροχημικό κελί το οποίο παράγει ένα ηλεκτροχημικό δυναμικό που εξαρτάται από την συγκέντρωση αερίου. Εν τέλει με βάση τον τρόπο ανίχνευσης διακρίνουμε τέσσερις κατηγορίες χημικών αισθητήρων: μάζας, θερμικοί, οπτικοί και ηλεκτροχημικοί.

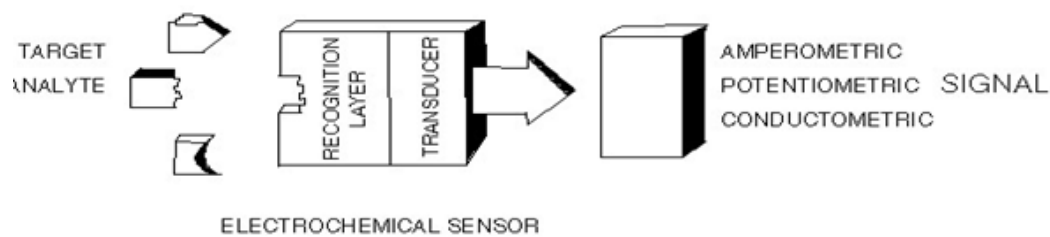
Στους **θερμικούς** αισθητήρες το αέριο που ανιχνεύεται αντιδρά με το οξυγόνο που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται θερμική ενέργεια που έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή της θερμοκρασίας την οποία μπορούμε εύκολα να μετρήσουμε[17].

Στους **οπτικούς** αισθητήρες εκμεταλλευόμαστε τις διάφορες οπτικές ιδιότητες όπως για παράδειγμα την ανάκλαση, την διάθλαση, το φθορισμό, την μεταβολή του δείκτη διάθλασης κ.α. Με τη χρήση κατά κύριο λόγο laser και οπτικών ινών έχουν την ικανότητα να ανιχνεύουν διάφορους αναλύτες [18,19].

Οι **χημικοί** αισθητήρες μάζας ταξινομούνται με τη σειρά τους σε τρεις υποκατηγορίες [14], i) διατμητικού τρόπου πάχους ii) επιφανειακών ακουστικών κυμάτων και iii) κυμάτων καμπτικής πλάκας. Στις τρεις αυτές υποκατηγορίες γίνεται χρήση πιεζοηλεκτρικών υλικών και κατά κύριο λόγο ανιχνεύουν ακουστικά κύματα [15,16].

1.4.1.2 Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες βασίζονται σε ηλεκτροχημικά κελιά δύο ή τριών ηλεκτροδίων, τα οποία έρχονται σε επαφή με ένα στερεό ή έναν υγρό ηλεκτρολύτη. Κάθε ρευστό αλληλεπιδρά διαφορετικά με την εκάστοτε ηλεκτροχημικοί κυψελίδα και παράγει διαφορετικό και συγκεκριμένο σήμα. Η μεταβολή της φυσικής ιδιότητας της οποίας μετράμε μπορεί να είναι η τάση, η χωρητικότητα της κυψελίδας, η αντίσταση ή το ρεύμα. Με βάση και την φυσική ιδιότητα την οποίας μετράμε την μεταβολή ταξινομούμε αντίστοιχα και τους ηλεκτροχημικούς αισθητήρες σε ποτενσιομετρικούς, χωρητικότητας ή αγωγιμότητας και αμπερομετρικοί αισθητήρες.



Εικόνα 3 : Ταξινόμηση ηλεκτροχημικών αισθητήρων

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες έχουν ένα πολύ ευρύ πεδίο εφαρμογών και μερικές από αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα 5[20]:

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

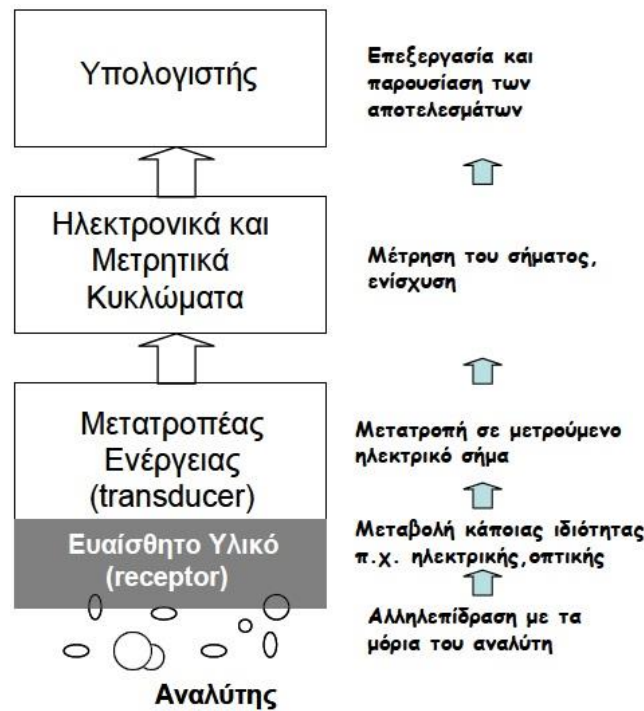
Πίνακας 5 : Εφαρμογές στην παραγωγή και αντίστοιχα παραδείγματα ανιχνεύσιμων ουσιών

Πιο αναλυτικά για κάθε είδος ηλεκτροχημικού αισθητήρα:

- Ποτενσιομετρικοί αισθητήρες: η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στην ανάπτυξη δυναμικού στη διεπαφή ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, όταν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου πραγματοποιείται μία αντίδραση οξειδοαναγωγής. Το δυναμικό αυτό στη συνέχεια αξιοποιείται για την ποσοτικοποίηση των ειδών που συμμετείχαν στην αντίδραση[21]. Σε αυτήν την κατηγορία περιλαμβάνονται τα transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect transistor) και τα transistor τύπου IFSET (Ion Selective FET)[22]
- Αμπερομετρικοί αισθητήρες αερίων: συνδέουν την μέτρηση ρεύματος χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτρόδιο εργασίας και ένα αντισταθμιστικό ως μια συνάρτηση της συγκέντρωσης προς ανάλυση σε ένα ηλεκτροχημικό κελί. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι συνήθως από χρυσό ή λευκόχρυσο με μια επίστρωση με πόρους στην πλευρά ανίχνευσης επιτρέποντας το αέριο να διαχυθεί μέσω της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, η οποία δρα ως ένας καταλύτης για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις [21]. Είναι ευαίσθητοι σε μια μικρή περιοχή συστατικών ενεργών για οξειδοαναγωγή. Αλλάζοντας τον καταλύτη του ηλεκτροδίου ή το δυναμικό μεταβάλλεται και η ευαισθησία
- Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες (αγωγιμότητας ή χωρητικότητας): αποτελούνται συνήθως από δύο ηλεκτρόδια και ανάμεσά τους είναι τοποθετημένο ένα υλικό που επιτρέπει τη δημιουργία αγώγιμων δρόμων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Αυτό το υλικό συνήθως είναι κάποιο αγώγιμο πολυμερές, μεταλλικά νανοσωματίδια, νανοσωλήνες άνθρακα κ.α. Πάντα θέλουμε το υλικό ή τα υλικά που βρίσκονται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια να είναι όσο το δυνατόν πιο επιλεκτικά ως προς τον υπό ανίχνευση αναλύτη. Αυτό με σκοπό είτε την μεταβολή της αντίστασης του αισθητήρα στην περίπτωση που αυτός είναι χημειοαντίστασης είτε την μεταβολή της χωρητικότητας αν είναι χημειοπυκνότητας

1.4.1.3 Χημικοί αισθητήρες αερίων

Για τους χημικούς αισθητήρες αερίων, σκοπός της χρήσης τους είναι η ανίχνευση της παρουσίας και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης στοιχείων και χημικών ενώσεων στην αέρια φάση. Οι χημικοί αισθητήρες συγκροτούνται από δυο βασικά στοιχεία συνδεδεμένα σε σειρά: ένα χημικό σύστημα αναγνώρισης που αποτελεί τον υποδοχέα (receptor) και έναν φυσικοχημικό μετατροπέα ενέργειας (transducer). Πρόσθετα στοιχεία που πολλές φορές θεωρούνται αναγκαία είναι μονάδες ενίσχυσης, επεξεργασίας και καταγραφής του ηλεκτρικού σήματος. Ένα σχεδιάγραμμα τυπικής διάταξης χημικού αισθητήρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1[23].



Εικόνα 4 : Σχηματική απεικόνιση των στοιχείων που αποτελούν έναν χημικό αισθητήρα αερίων και των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα

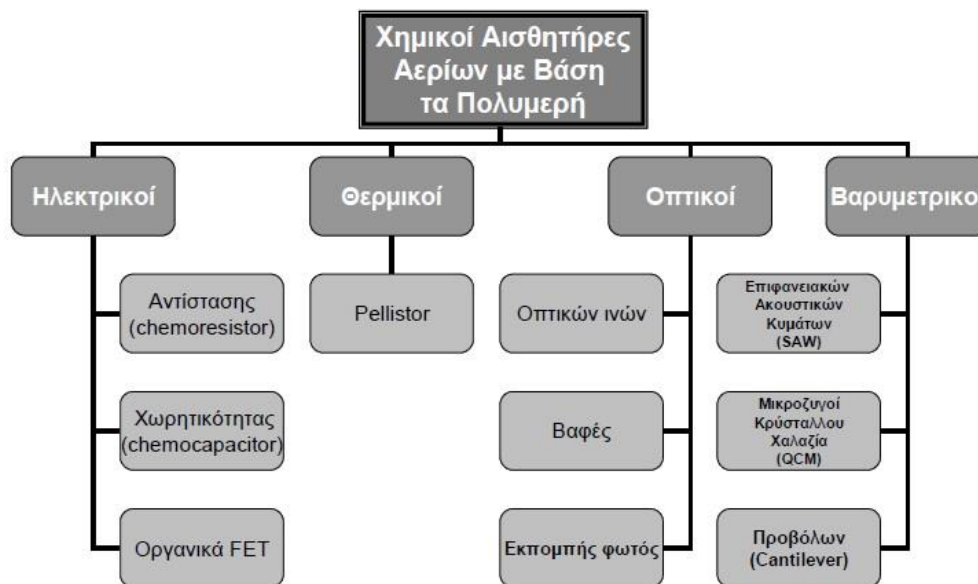
Στην πλειοψηφία των χημικών αισθητήρων, τον **υποδοχέα** αποτελεί ένα ευαίσθητο υλικό, το οποίο αλληλεπιδρά με τα μόρια του αναλύτη με τρόπο που ο προσαρμοσμένος μετατροπέας μπορεί να δημιουργήσει κάποιο ηλεκτρικό σήμα. Σε μερικές περιπτώσεις το ίδιο το ευαίσθητο υλικό λειτουργεί συγχρόνως ως υποδοχέας και μετατροπέας. Παράδειγμα αποτελεί η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης των αγώγιμων πολυμερικών υλικών, όταν αυτά έρχονται σε επαφή με ορισμένα αέρια, καθώς η αντίσταση από μόνη της αποτελεί ηλεκτρικό σήμα.

Το σημαντικότερο στοιχείο ενός χημικού αισθητήρα αποτελεί η **ενεργή επιφάνεια του ευαίσθητου υλικού** που έρχεται σε επαφή με το αέριο. Η ικανότητα των πολυμερών να αλληλεπιδρούν με ένα μεγάλο πλήθος αερίων τα κάνει ιδανικά για τη χρησιμοποίησή τους ως ευαίσθητων υλικών σε εφαρμογές αίσθησης αερίων [24]. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου, γεγονός που αποτελεί πλεονέκτημα για την ενσωμάτωση των πολυμερών σε αισθητήρες, καθώς δεν απαιτείται η θέρμανση της ευαίσθητης επιφάνειας, σε αντίθεση με τους παραδοσιακούς αισθητήρες που βασίζονται σε μεταλλικά οξείδια. Το παραπάνω απλοποιεί κατά πολύ τη δομή των διατάξεων, που απαιτούνται για την παρασκευή ενός ολοκληρωμένου αισθητήρα, μειώνοντας συγχρόνως τις απαιτήσεις ισχύος κατά τη λειτουργία τους.

Οι τεράστιες δυνατότητες ρύθμισης των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των πολυμερών, χρησιμοποιώντας μια μεγάλη ποικιλία από μοριακές δομές, τρόπους παρασκευής και κατεργασίας, δίνει πολύ μεγάλο περιθώριο για την ανάπτυξη πολυμερικών αισθητήρων με επιθυμητές επιδόσεις [25]. Έτσι, η έρευνα των

πολυμερών για τη χρήση σε εφαρμογές αίσθησης επικεντρώνεται στην εύρεση των κατάλληλων υλικών με μεγάλη ευαισθησία, γρήγορη απόκριση και υψηλή επιλεκτικότητα.

Η **βασική λειτουργία** ενός χημικού αισθητήρα αερίων είναι η μετατροπή μιας χημικής επίδρασης σε μια μετρήσιμη ιδιότητα. Σε αυτήν την ευρεία κατηγορία ανήκουν και οι χημικοί αισθητήρες αερίων, οι οποίοι μπορούν να αντιδρούν στην παρουσία ουσιών στην αέρια φάση παράγοντας ένα μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα. Υπάρχουν πολλές κατηγοριοποιήσεις των χημικών αισθητήρων, ανάλογα με την επιλογή του κριτηρίου για το διαχωρισμό τους. Έτσι, βάσει του ευαίσθητου υλικού που χρησιμοποιείται, μπορούν να διαχωριστούν σε ανόργανους και οργανικούς αισθητήρες, ενώ αν για κριτήριο λαμβάνεται το συγκεκριμένο αέριο για την αίσθηση του οποίου πρόκειται να εφαρμοστούν, διακρίνονται σε αισθητήρες υγρασίας, αμμωνίας κλπ. Μια άλλη κατηγοριοποίηση των χημικών αισθητήρων αερίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με βάση τη μέθοδο μετατροπής (transduction) της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρικό σήμα (Σχήμα 1.2)[26]. Έτσι, μπορούν να υπάρξουν κατηγορίες ηλεκτρικών, οπτικών, θερμικών, βαρυμετρικών αισθητήρων, καθώς και υποκατηγορίες αυτών.



Εικόνα 5 : Κατηγοριοποίηση αισθητήρων αερίων

1.4.1.4 Πολυμερικοί αισθητήρες τύπου αντίστασης

Οι χημικοί αισθητήρες τύπου αντίστασης αποτελούν την πιο κοινή και απλή κατηγορία αισθητήρων που ενσωματώνουν οργανικά υλικά, και υλοποιούνται μέσω της δημιουργίας ηλεκτρικών επαφών με μια ευαίσθητη επιφάνεια. Το νανοσύνθετο ή το ενδογενώς αγώγιμο πολυμερές, που αποτελεί την ευαίσθητη επιφάνεια,

εναποτίθεται σε ένα μονωτικό υπόστρωμα, ενώ με την επίτευξη ηλεκτρικών επαφών πραγματοποιείται η μέτρηση της αντίστασης. Πέραν της απλής περίπτωσης δημιουργίας ηλεκτρικής επαφής με τα ηλεκτρόδια της μετρητικής διάταξης πάνω στο ευαίσθητο υμένιο, συνηθισμένη και εύχρηστη τακτική αποτελεί η χρήση ενδοπλεκόμενων ηλεκτροδίων (interdigitated electrodes) πάνω σε αδρανές μονωτικό υπόστρωμα με εναπόθεση μετάλλου σε μια πληθώρα γεωμετριών και μεγεθών. Στη δεύτερη περίπτωση, η εναπόθεση του ευαίσθητου υμενίου γίνεται πάνω στα ηλεκτρόδια. Αυτού του τύπου η γεωμετρία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφάνειας επαφής του πολυμερούς με τα ηλεκτρόδια. Σημειώνεται ότι η ανάπτυξη της μικρομηχανικής έδωσε την ευκαιρία παρασκευής τέτοιου είδους ηλεκτροδίων με πολλές συστάδες και ελάχιστες αποστάσεις, που μπορούν να είναι της τάξης των εκατοντάδων νανομέτρων. Η αντίσταση συνήθως προσδιορίζεται μέσω της εφαρμογής ρεύματος και τη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στα δυο ηλεκτρόδια

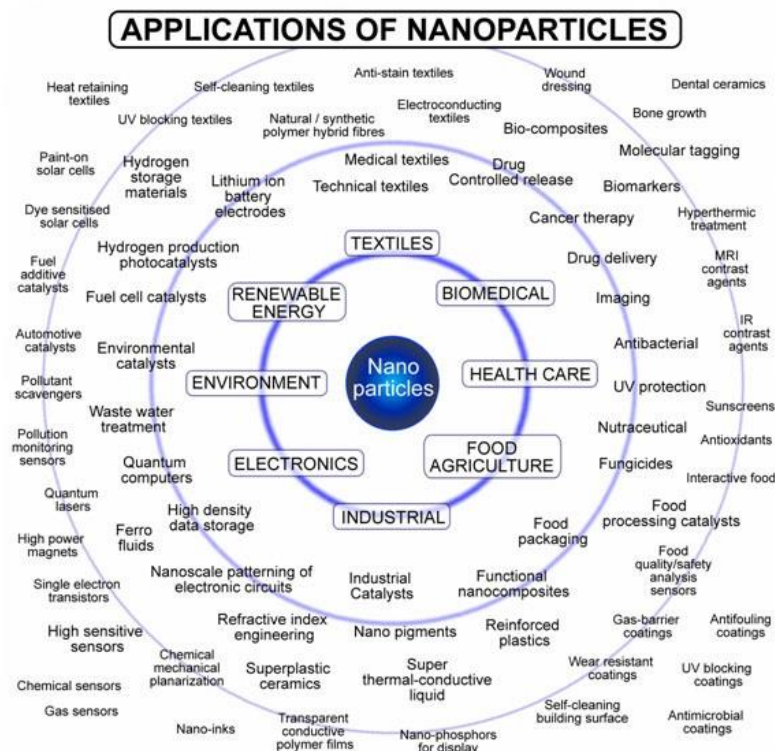
Η έκθεση του ευαίσθητου πολυμερικού υμενίου σε κάποιον αέριο αναλύτη οδηγεί σε αλλαγές στη μετρούμενη αντίσταση που συνήθως εξαρτάται από τη συγκέντρωση του. Ο μηχανισμός που ευθύνεται για την αλλαγή της αγωγιμότητας διαφέρει για τις περιπτώσεις των ενδογενών αγωγίμων πολυμερών και των αγωγίμων νανოსύνθετων πολυμερών και θα αναλυθεί στη συνέχεια. Η κατηγορία αυτή των αισθητήρων δεν απαιτεί πολύπλοκα ηλεκτρονικά, κάνοντάς εύκολη τη μικροσκοποποίηση (minutarization) τους και καθιστώντας τους φορητούς.

Οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αγωγιμότητας και πιο συγκεκριμένα **οι πολυμερικοί αισθητήρες τύπου αντίστασης** θα μας απασχολήσουν και παραπάνω αφού τέτοιοι είναι και οι χημικοί αισθητήρες που κατασκευάσαμε για την εκπλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Ο σχεδιασμός, ο τρόπος παρασκευής, τα φυσικά και χημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα, ο τρόπος επιλογής των υλικών αλλά και η αρχή λειτουργία τους, θα αναφερθούν περαιτέρω στο επόμενο κεφάλαιο.

1.5 Εισαγωγή στα Νανοσωματίδια

Όταν αναφερόμαστε σε νανοσωματίδια, μιλάμε για την απλούστερη δομή που υπάρχει στην κλίμακα των νανομέτρων. Νανοσωματίδιο ονομάζεται οποιαδήποτε ένωση ατόμων της οποίας η διάμετρος δεν ξεπερνά τα 100nm. Μπορεί δηλαδή να είναι φουλερένια, συσσωματώματα ατόμων μετάλλου (μεταλλικά νανοσωματίδια), μεγάλα μόρια κ.α. Μπορούν επίσης να έχουν άμορφη ή κρυσταλλική δομή και μια από τις κυριότερες ιδιότητες που διαθέτουν είναι ότι τα νανοσωματίδια εμφανίζουν μεγάλο κλάσμα επιφάνειας – όγκου, δηλαδή διαθέτουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους. Εκτός από τα φουλερένια, χαρακτηριστικό παράδειγμα νανοσωματιδίων με κρυσταλλική δομή είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα. Τα

νανοσωματίδια είναι θεμέλιος λίθος σε μια σειρά από εφαρμογές όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα[27]:



Εικόνα 6 : Εφαρμογες νανοσωματιδίων

1.5.1 Ιδιότητες Νανοσωματιδίων

Αρχικά πρέπει να έχουμε στο μυαλό μας ότι υπάρχουν κάποιες βασικές διαφορές μεταξύ νανοϋλικών και συμβατικών υλικών. Στα νανοϋλικά πραγματοποιούνται κβαντικά φαινόμενα αλλά και φαινόμενα επιφάνειας τα οποία είναι υπεύθυνα για την μεταβολή της χημικής τους δραστηριότητας όπως επίσης και των μηχανικών, οπτικών και ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η μεταβολή του σημείου τήξης ενός νανοσωματιδίου χρυσού 3 nm στους 300 °C από τους 1064 °C που είναι κανονικά για ένα φύλλο χρυσού πάχους μερικών μικρομέτρων[28].

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι **κβαντικές τελείες** οι οποίες έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τα άτομα ή τα μικρά μόρια αφού περιγράφονται κι αυτές από κβαντικά μόρια, συχνά αποκαλούνται και ως τεχνητά μόρια [29]. Επίσης, σιδηρομαγνητικά υλικά μικρότερα από 10 nm μπορούν να αλλάξουν την κατεύθυνση του μαγνητισμού τους σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας θερμική ενέργεια κάτι που τα κάνει ακατάλληλα για μια σειρά από εφαρμογές όπως οι μνήμες [30]. Τα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται ευρέως στην παραγωγή σύνθετων υλικών. Με την βοήθεια κεραμικών νανοσωματιδίων παρασκευάζοντας υλικά που

χρησιμοποιούνται σε ελαστικά αυτοκινήτων, συσκευασίες τροφίμων κ.α. αφού έχει αποδειχθεί ότι βελτιώνουν κατά πολύ τις μηχανικές ιδιότητες ενώ ταυτόχρονα μειώνουν την απορροφητικότητα των πολυμερικών τους μητρών. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι με ελάχιστα ποσοστά αγώγιμων νανοσωματιδίων (μεταλλικά ή νανοσωλήνες άνθρακα), της τάξης του 16%, μπορούμε να μετατρέψουμε μια μονωτική πολυμερική μήτρα σε αγώγιμη.

Για τη χρησιμοποίηση **μεταλλικών νανοσωματιδίων**, ως αγώγιμων εγκλεισμάτων σε νανოსύνθετα πολυμερικής μήτρας, απαιτείται η παρασκευή επαρκώς προσδιορισμένων νανοσωματιδίων που θα παρουσιάζουν καλή διασπορά με ελεγχόμενη ομοιομορφία και μέγεθος [31]. Οι διαδικασίες για τη σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων καλύπτουν ένα ευρύ πεδίο που εκτείνονται από καθαρά φυσικές μεθόδους, όπως η εξάχνωση των μετάλλων και τεχνικές δέσμης ηλεκτρονίων σε κλασικές μεθόδους χημείας κολλοειδών και οργανομεταλλικές τεχνικές [32]. Η αναγωγή διαλυμάτων μεταλλικών ιόντων από κατάλληλα μέσα αναγωγής, η ραδιοκαταλυτική και η φωτοχημική μέθοδος ανήκουν στην τελευταία κατηγορία. Γενικά, απομονωμένα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν πολύ μικρή διάρκεια ζωής λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας. Μπορούν να σταθεροποιηθούν με την ενσωμάτωσή τους σε κατάλληλες προστατευτικές μήτρες όπως πολυμερή, γυαλιά, μικύλια ή πορώδη στερεά. Μια άλλη προσέγγιση είναι η κάλυψη της επιφάνειάς τους με αγώγιμα μόρια ή συμπλεκτικά σωματίδια (ligands) [33].

Συνοπτικά οι βασικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων :

- Ειδική επιφάνεια: είναι ο κύριος παράγοντας από τον οποίον καθορίζεται η αγωγιμότητα, η σταθερότητα και η τοπολογία των νανοσωματιδίων
- Μαγνητικές ιδιότητες: έχει παρατηρηθεί ότι μειώνοντας το μέγεθος των νανοσωματιδίων (στη νανοκλίμακα) βελτιώνονται οι μαγνητικές ιδιότητες του υλικού, κάτι που είναι πολύ ενδιαφέρον για την επιστημονική κοινότητα αφού βελτιώνοντας αυτές τις ιδιότητες, βελτιώνεται ταυτόχρονα και η ικανότητα αποθήκευσης δεδομένων
- Οπτικές ιδιότητες: το χρώμα, η απορρόφηση, η εκπομπή των μηκών κύματος αλλά και άλλοι οπτικοί παράγοντες, αλλάζουν όταν μεταβαίνουμε από bulk υλικά σε νανοκλίμακα
- Ηλεκτρικές ιδιότητες: μπορούν να ελεγχθούν μέσω μεμονωμένων ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων. Η χημική φύση και το μέγεθος καθορίζουν το ιοντικό δυναμικό και την έλξη ηλεκτρονίων
- Θερμικές ιδιότητες: η θερμοκρασία συμπίκνωσης και τήξης μειώνονται με τη μείωση του μεγέθους των νανοσωματιδίων. Επίσης τα μικρά σωματίδια ενσωματώνονται καλύτερα σε μήτρες και παρέχουν καλύτερη θερμική αγωγιμότητα

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

1.5.2 Ταξινόμηση Νανοσωματιδίων

Για να μπορούμε να ταξινομήσουμε τα νανοσωματίδια, παρατηρούμε κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Αυτά είναι η διαστατικότητα, η μορφολογία, η σύσταση και η ομοιομορφία.

Όσον αφορά την **διαστατικότητα**, τα νανοσωματίδια μπορούν να έχουν μία, δύο ή τρεις διαστάσεις. Μιας διάστασης είναι συνήθως υλικά όπως οι λεπτές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην μικροηλεκτρονική και την χημεία. Τα υλικά δύο διαστάσεων, συνήθως χρησιμοποιούνται σαν φίλτρα μικρότερων σωματιδίων. Ενώ οι νανοδομές τριών διαστάσεων περιλαμβάνουν ελεύθερα νανοσωματίδια, λεπτές μεμβράνες με κολλοειδή ή πορώδη συμπεριφορά με διάφορες μορφολογίες.

Η **μορφολογία** αν και ποικίλει, μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες. Πρώτη κατηγορία είναι η υψηλής αναλογίας νανοσωματίδια και δεύτερη η χαμηλής. Στην πρώτη κατηγορία εντάσσονται οι νανοσωλήνες και τα νανοκαλώδια σε διάφορα σχήματα ενώ στην δεύτερη νανοσωματίδια με σφαιρικό, ωώδες, κυβικό ή ελικοειδές σχήμα.

Η **σύσταση** ενός νανοϋλικού, εξαρτάται από τα αν αποτελείται αποκλειστικά από ένα στοιχείο ή αν είναι συνδυασμός υλικών δηλαδή νανοςύνθετο υλικό. Ενώ τέλος, όσον αφορά την ομοιομορφία αυτή εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τις χημικές και ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες του υλικού.

1.5.3 Χαρακτηρισμός Νανοσωματιδίων

Ο τρόπος με τον οποίο μπορούμε να έχουμε την καλύτερη δυνατή εικόνα για την κατανομή νανοσωματιδίων στον χώρο που εναποτέθηκαν είναι ο χαρακτηρισμός τους, γι' αυτό και κρίνεται σχεδόν πάντα απαραίτητος. Για τον χαρακτηρισμό των νανοσωματιδίων μπορούμε να ακολουθήσουμε μια σειρά από τεχνικές, με κυριότερες τις:

- Ηλεκτρονική μικροσκοπία SEM
- Ηλεκτρονική μικροσκοπία TEM
- Μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM)
- Δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)
- Φασματοσκοπία ακτίνων – X (XPS)
- Περίθλαση ακτίνων – X (XRD)
- Υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FTIR) κ.α.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι διατάξεις του SEM και του TEM για αυτό θα γίνει μια παραπάνω αναφορά σε αυτές τις μεθόδους:

1.5.4 Scanning Electron Microscope (SEM)

Στο **ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης** (Scanning Electron Microscope-SEM), ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται θερμιονικά από μια κάθοδο, επιταχύνονται με τη βοήθεια υψηλού δυναμικού της τάξης των 10 - 100 KeV. Η δέσμη των ηλεκτρονίων σχηματίζεται με τη βοήθεια διάταξης ηλεκτρομαγνητικών συγκεντρωτικών φακών και διαφραγμάτων. Στη συνέχεια, αφού εισέλθει από τον αντικειμενικό φακό, προσκρούει στο υπό εξέταση δοκίμιο. Οι τύποι των σημάτων που συλλέγονται από το SEM περιλαμβάνουν δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια από οπισθοσκέδαση, χαρακτηριστικές ακτίνες X, φως εκπομπής καθόδου, καθώς και ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα. Όλοι οι παραπάνω τύποι σημάτων προέρχονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης των ηλεκτρονίων με τα άτομα, κοντά ή πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου και συλλέγονται από εξειδικευμένους, για την κάθε κατηγορία ανιχνευτές.

Η δέσμη ηλεκτρονίων, αφού εστιαστεί, σαρώνει το δείγμα, ενώ το ρεύμα του συλλέκτη ενισχύεται και χρησιμοποιείται για να διαμορφώσει τη δέσμη ηλεκτρονίων σε έναν καθοδικό σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται σε συγχρονισμό με τη δέσμη του μικροσκοπίου. Συνεπώς, ο καθοδικός σωλήνας παρουσιάζει ένα πολύ μεγεθυσμένο είδωλο. Εξαιτίας του τρόπου που δημιουργούνται οι εικόνες, οι μικρογραφίες του SEM παρουσιάζουν ένα πολύ μεγάλο βάθος πεδίου, οδηγώντας στη χαρακτηριστική τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής κάτω από την επιφάνεια του δοκιμίου. Η προσεκτική προετοιμασία των δειγμάτων, που προηγείται της απεικόνισης, αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την επιτυχία της μελέτης της μορφολογίας με τη βοήθεια μικροσκοπίων. Τα δοκίμια που πρόκειται να εξεταστούν με τη βοήθεια του SEM επικαλύπτονται από ένα λεπτό στρώμα αγώγιμου υλικού. [23]

1.5.5 Transmission Electron Microscope (TEM)

Στο **ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης** (Transmission Electron Microscope), μια δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται μέσα από ένα εξαιρετικά λεπτό δείγμα και αλληλεπιδρά με το υλικό του δείγματος κατά τη διέλευσή της. Το σύστημα παραγωγής της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων είναι παρόμοιο με αυτό του SEM και αποτελείται από ένα πυροβόλο ηλεκτρονίων (electron gun), στο οποίο τα θερμιονικά παραγόμενα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με την εφαρμογή μεγάλης διαφοράς δυναμικού και λαμβάνουν τη μορφή δέσμης με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών. Η εικόνα που προκύπτει από την αλληλεπίδραση των διερχόμενων ηλεκτρονίων με τα άτομα του υλικού μεγεθύνεται και εστιάζεται σε μια διάταξη απεικόνισης που μπορεί να αποτελείται από μια οθόνη φθορισμού, ένα φωτογραφικό φιλμ ή έναν ευαίσθητο αισθητήρα. Η διάμετρος της δέσμης των ηλεκτρονίων στο μικροσκόπιο TEM είναι μικρότερο σε σχέση με το SEM, στο οποίο

ο όγκος αλληλεπίδρασης είναι μεγάλος σε σχέση με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων. Έτσι, το TEM, λόγω του μικρότερου μήκους κύματος των ηλεκτρονίων που χρησιμοποιεί, έχει αυξημένη διακριτική ικανότητα, κάνοντας εφικτή την απεικόνιση μεμονωμένων ατόμων. Αντίθετα, στα πλεονεκτήματα του SEM συγκαταλέγεται η δυνατότητα εξέτασης μεγαλύτερης περιοχής του δείγματος, η απεικόνιση του κυρίου τμήματος του υλικού και όχι μόνο λεπτών υμενίων, η διάθεση ποικιλίας αναλυτικών μεθόδων για τη μελέτη της σύστασης και των ιδιοτήτων του υλικού καθώς και η ευκολότερη ερμηνεία των εικόνων. Η προετοιμασία των δειγμάτων για τη μελέτη με μικροσκόπιο TEM είναι μια σύνθετη διαδικασία και εξαρτάται από το υλικό που πρόκειται να εξεταστεί. Τα δείγματα που απαιτούνται πρέπει να έχουν μέγιστο πάχος μερικές εκατοντάδες νανόμετρα.[23]

1.5.6 Τεχνικές Εναπόθεσης Νανοδομημάτων

Οι τεχνικές εναπόθεσης νανοδομημάτων χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, τις τεχνικές **φυσικής εναπόθεσης** και τις τεχνικές **χημικής εναπόθεσης**. Στη φυσική εναπόθεση από ατμό, το υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι το ίδιο με το υλικό που τελικά εναποτίθεται στην επιφάνεια. Οι δύο κύριες κατηγορίες της φυσικής εναπόθεσης είναι η εξάχνωση και ο θρυμματισμός.

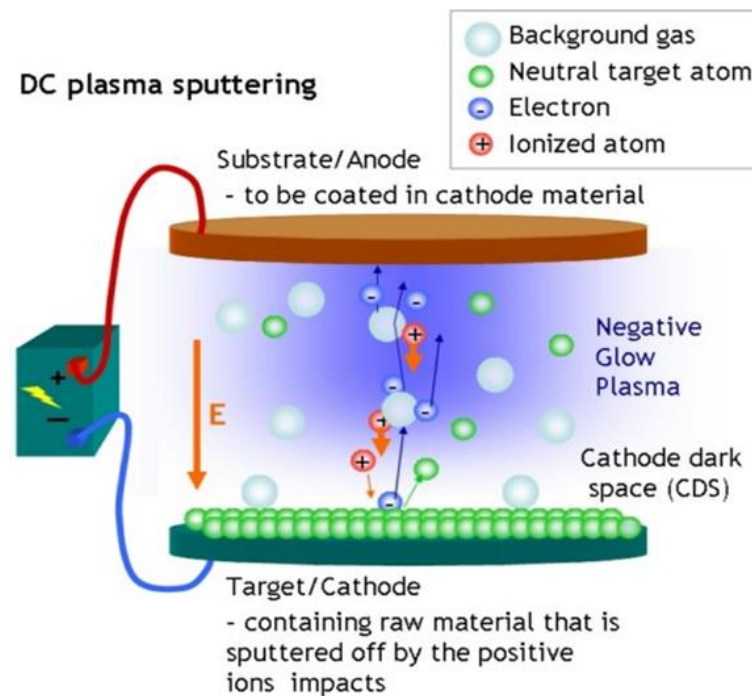
Στην χημική εναπόθεση από ατμό, το υλικό που χρησιμοποιείται ως πηγή της εναπόθεσης είναι διαφορετικό από το τελικό εναποτιθέμενο υλικό στην επιφάνεια, δηλαδή το αρχικό υλικό έχει υποστεί κάποια χημική αντίδραση. Αντίστοιχα με την φυσική εναπόθεση, έτσι και στην χημική διακρίνονται κάποιες κύριες κατηγορίες εναπόθεσης. Η χημική εναπόθεση ατμού ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition, APCVD), χαμηλής πίεσης (Low Pressure CVD, LPCVD) και με τη βοήθεια του πλάσματος (Plasma – Enhanced CVD, PECVD).

Για την εκτέλεση των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, χρειάστηκε να εναποθέσουμε νανοδομημένα. Η τεχνική που χρησιμοποιήσαμε ήταν αυτή του θρυμματισμού. Πιο συγκεκριμένα η συμπύκνωση αδρανούς αερίου με τη βοήθεια μαγνητικής ιοντοβολής (sputtering). Η μέθοδος αυτή, επιτρέπει την ταυτόχρονη παρασκευή και εναπόθεση νανοδομημάτων, ουσιαστικά κάνουμε εναπόθεση αλλά για λίγο χρόνο έτσι ώστε να μην προλάβει να δημιουργηθεί συνεχές υμένιο.

1.5.6.1 Τεχνική της Ιοντοβολής (sputtering)

Η τεχνική της ιοντοβολής εκμεταλλεύεται το φαινόμενο της σκέδασης των ατόμων μιας επιφάνειας στερεού όταν αυτή βομβαρδίζεται από ιόντα. Όλη η διαδικασία πραγματοποιείται σε συνθήκες κενού (χαμηλή πίεση). Υπάρχει ένας στόχος τοποθετημένος σε ένα ηλεκτρόδιο που ονομάζεται κάθοδος και το υπόστρωμα που και αυτό με την σειρά του είναι τοποθετημένο σε ένα άλλο ηλεκτρόδιο, την άνοδο. Από τον στόχο αποκολλούνται μόρια τα οποία εναποτίθενται τελικά στο υπόστρωμα. Η αποκόλληση των μορίων οφείλεται στην

δημιουργία πλάσματος αδρανούς αερίου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων λόγω της ηλεκτρικής τάσης χιλιάδων Volts που εφαρμόζεται σε αυτά. Παράδειγμα ιοντοβολής φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα :



Εικόνα 7 : Τεχνική Ιοντοβολής

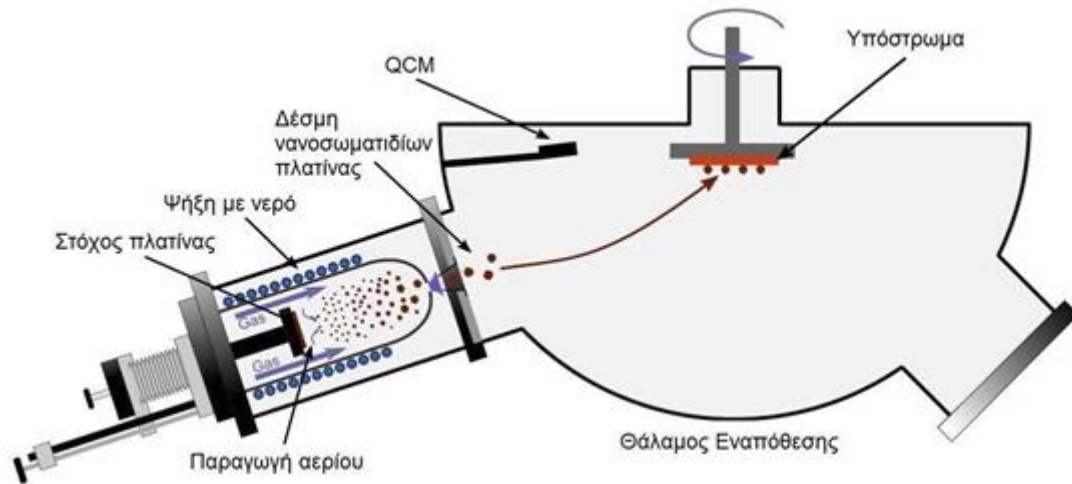
Το **sputtering** είναι μια ευρέως διαδεδομένη διαδικασία εναπόθεσης λεπτών υμενίων διότι η διαδικασία εφαρμογής της είναι εξαιρετικά απλή και δεν απαιτείται η ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών, γεγονός που την καθιστά ιδανική για εναπόθεση κεραμικών και πυρίμαχων υλικών που έχουν υψηλό σημείο τήξης.

Η **ιοντοβολή** χρησιμοποιείται σε τρεις διαφορετικούς μεθόδους. Το DC sputtering που προϋποθέτει ότι ο στόχος αποτελείται από αγώγιμο υλικό. Το RF sputtering όπου οποιοδήποτε υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στόχος αλλά είναι πιο περίπλοκη διαδικασία και το ion beam sputtering που παρέχει καλύτερο έλεγχο όσον αφορά την μορφολογία του εναποτιθέμενου υμενίου.

1.5.6.2 DC Sputtering

Κατά την διαδικασία της ιοντοβολής δημιουργείται αέριο πλάσμα με φορτισμένα ιόντα και ηλεκτρόνια. Η θερμοκρασία του πλάσματος είναι σχεδόν θερμοκρασία δωματίου (ψυχρό πλάσμα). Η ύπαρξη όμως πεδίων λόγω του πλάσματος επιταχύνει τα ηλεκτρόνια και τους προσδίδει κινητική ενέργεια με αποτέλεσμα να αναπτύσσουν μεγάλες θερμοκρασίες. Εξ αιτίας της τάσης που εφαρμόζεται στην άνοδο, τα θετικά φορτισμένα ιόντα προσπίπτουν στον στόχο και αυτά με την σειρά τους εξαναγκάζουν τα άτομα από την επιφάνεια του στόχου να αποκολληθούν και να οδηγηθούν στο υπόστρωμα. Η οδήγηση αυτή επιτυγχάνεται από την διαφορά της πίεσης ανάμεσα στον θάλαμο που βρίσκεται ο στόχος (περίπου 10^{-3} mbar) και

του θαλάμου που έχει τοποθετηθεί το υπόστρωμα (περίπου 5×10^{-3} mbar). Επίσης η μεταφορά μορίων μπορεί να διευκολυνθεί με την ροή αδρανούς αερίου από τον έναν θάλαμο στον άλλον, καθιστώντας το αέριο φορέα των νανοσωματιδίων.



Εικόνα 8 : Διαδικασία Ιοντοβολής

Μαγνήτες τοποθετημένοι κοντά στον στόχο δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο παράλληλο στην επιφάνειά του, το οποίο δεσμεύει τα ηλεκτρόνια στην περιοχή γύρω από αυτόν. Το φαινόμενο αυτό αυξάνει την πιθανότητα σύγκρουσης ηλεκτρονίων – ατόμων, αυξάνοντας τον ιονισμό του πλάσματος, κάτι που έχει σαν αποτέλεσμα τον μεγαλύτερο ρυθμό εναπόθεσης στο υπόστρωμα. Τα άτομα, μόλις αποκολληθούν από τον στόχο έχουν την τάση αμέσως μετά να επανασυνδεθούν και να δημιουργούν συσσωματώματα και άρα νανοσωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου. Το φαινόμενο αυτό μπορούμε να το εκμεταλλευτούμε ούτως ώστε ρυθμίζοντας τον χρόνο που χρειάζονται τα νανοσωματίδια να πάνε από τον στόχο στο υπόστρωμα στην ουσία ρυθμίζουμε και το μέγεθός τους. Προφανώς όσο λιγότερος ο χρόνος τόσο μικρότερη και η διάμετρος των νανοσωματιδίων.

1.5.7 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

Η μελέτη των μηχανισμών αγωγιμότητας σε νανοδομικές διατάξεις είναι μια δύσκολη διαδικασία αφού για την κατανόηση των φαινομένων απαιτούνται γνώσεις από πολλά και διαφορετικά επιστημονικά πεδία. Γι' αυτόν τον λόγο κυρίως δεν έχει βρεθεί κάποιο μοντέλο που να περιγράφει πλήρως τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίων, παρά τις πολλές μελέτες που υπάρχουν πάνω στο ζήτημα.

Ένα **φιλμ** από νανοσωματίδια μπορεί να βρίσκεται σε τρεις πιθανές καταστάσεις όσον αφορά τις ηλεκτρικές του ιδιότητες, την κατάσταση μονωτή, την μακροσκοπική και την ενδιάμεση.

- Στην κατάσταση του μονωτή οι αποστάσεις των νανοσωματιδίων είναι μεγάλες και δεν επιτρέπουν την μεταφορά φορτίων.

- Στην μακροσκοπική κατάσταση η συγκέντρωση νανοσωματιδίων είναι μεγάλη και επομένως υπάρχουν πολλοί αγωγιμοί δρόμοι, δηλαδή παρουσιάζει συμπεριφορά αγωγίμου μονοπατιού.
- Στην ενδιάμεση κατάσταση η οποία ξεκινά να υφίσταται με την δημιουργία του πρώτου αγωγίμου μονοπατιού (percolation threshold).

Μπορεί η έρευνα για τα φαινόμενα μεταφοράς φορτίων να έχει πολύ δρόμο μπροστά, ωστόσο υπάρχουν κάποια φυσικά φαινόμενα τα οποία παρατηρούμε πολύ συχνά σε νανοδιατάξεις ανάλογα την περίπτωση, τα σημαντικότερα είναι :

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

Παρακάτω θα περιγράψουμε κάποια από αυτά τα φαινόμενα, τα οποία συναντάμε και στο δικό μας πείραμα.

1.5.7.1 Φαινόμενο σήραγγας

Το κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας περιγράφει την πιθανότητα διάδοσης ηλεκτρικού φορτίου διαμέσου ενός μονωτικού υλικού ορισμένου ενεργειακού ύψους, από έναν αγωγό σε έναν άλλο. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί αυτό είναι η απόσταση των δύο αγωγών, δηλαδή το πάχος του μονωτή να μην ξεπερνά τα 10 nm. Πραγματοποιείται δηλαδή μεταφορά φορτίου σε ένα σύστημα μετάλλου – μονωτή – μέταλλου. Για να μπορέσει να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο θα πρέπει να φύγει από μία ενεργειακή κατάσταση του πρώτου μετάλλου και να μεταβεί σε μία κενή ενεργειακή κατάσταση του δεύτερου υπακούοντας την αρχή του Pauli[34]. Ενώ το ρεύμα λόγω φαινομένου σήραγγας είναι :

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{\infty} p(E) \rho(E + eV_b) |T(E)|^2 [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad 1.12$$

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

Για χαμηλές τιμές πόλωσης ($eV_b \ll E_f$) και σε θερμοκρασία δωματίου τα ενεργειακά επίπεδα κοντά στην ενέργεια Fermi κυριαρχούν στα φαινόμενα σήραγγας. Συνεπώς κανείς μπορεί να απλοποιήσει την παραπάνω σχέση λαμβάνοντας υπόψη την πυκνότητα καταστάσεων και την πιθανότητα μετάδοσης για την ενέργεια Fermi:

$$I = \frac{\sigma_0}{e} \int_0^{\infty} [f(E) - f(E + eV_b)] dE \quad 1.13$$

$$\text{Όπου } \sigma_0 = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \rho(E_F)^2 |T(E_F)|^2 \quad 1.14$$

Αναλυτική λύση του ολοκληρώματος στην σχέση 1.13 δίνει την λύση: eV_b και άρα το ρεύμα σήραγγας γίνεται:

$$I = \sigma_0 V_b \quad 1.15$$

Η εξίσωση 1.15 υποδεικνύει πως η αγωγιμότητα είναι το σ_0 . Αφού το σ_0 εξαρτάται από το $|T(E_F)|^2 \approx \exp(-2kL)$, η αγωγιμότητα σήραγγας φθίνει εκθετικά με την αύξηση της απόστασης των ηλεκτροδίων και δεν παρουσιάζει κάποια προφανή εξάρτηση από την θερμοκρασία.

1.5.7.2 Φαινόμενο φόρτισης

Σε πολυάριθμες αναφορές στην βιβλιογραφία [35,36] διαφαίνεται ότι υπάρχει μια συσχέτιση ανάμεσα στην ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την μεταφορά φορτίου μεταξύ σωματιδίων (ενέργεια ενεργοποίησης) και στο μέγεθος του νανοσωματιδίου. Συγκεκριμένα για μειούμενη διάμετρο νανοσωματιδίου απαιτούνται και μεγαλύτερες ενέργειες ενεργοποίησης, όπως είναι και αναμενόμενο, κάτι το οποίο φαίνεται να προκύπτει από την φόρτιση των νανοσωματιδίων με φορείς αγωγιμότητας.

Η αγωγιμότητα για τιμές τάσης πολύ κοντά στο μηδέν οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια με ενέργειες $E_c + E_f$ [37] και το πλήθος τους υπολογίζεται από την κατανομή Fermi - Dirac :

$$\int_{E_c + E_f}^{\infty} f(E) dE = \int_{E_c + E_f}^{\infty} \frac{dE}{1 + \exp[(E - E_f) / k_b T]} \propto \int_{E_c + E_f}^{\infty} \exp[-(E - E_f) k_b T] dE \approx e^{-E_c / k_b T} \quad 1.19$$

Συνδυάζοντας τώρα τις σχέσεις 1.18 και 1.19 και θεωρώντας ότι τα νανοσωματίδια έχουν εναποτεθεί σε τυχαίες θέσεις μπορούμε να εξαγάγουμε το συμπέρασμα ότι η συνολική αγωγιμότητα προκύπτει από τον συνδυασμό των δύο αγωγιμοτήτων που οφείλονται στα φαινόμενα φόρτισης και σήραγγας. Απ' τον συνδυασμό αυτό προκύπτει ένα γενικευμένο θερμικά μοντέλο ενεργοποιημένου φαινομένου σήραγγας τύπου Arrhenius:

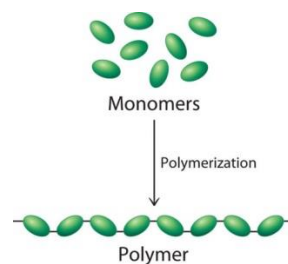
$$\sigma = e^{-2kL} e^{-E_c / k_b T} \quad 1.20$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι ανάλογα την διάταξη, το θερμοκρασιακό περιβάλλον και άλλους παράγοντες πιθανόν να κάνουν την εμφάνιση τους και άλλοι μηχανισμοί

αγωγιμότητας όπως το φαινόμενο χωρικής διαταραχής, το φαινόμενο σκέδασης ηλεκτρονίων κ.α. Έχει αποδειχτεί ότι για φιλμ ανομοιόμορφων νανοσωματιδίων ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα είναι το φαινόμενο αλμάτων φορτίου[38].

1.6 Εισαγωγή στα Πολυμερή

Τα πολυμερή είναι σύνθεση πολλών μακρομορίων, μεγάλου μοριακού βάρους που ονομάζονται μονομερή τα οποία αποτελούνται από μόρια μικρού μοριακού βάρους. Η διαδικασία σύνθεσης των μονομερών, ονομάζεται πολυμερισμός. Τα πολυμερή σχηματίζονται από συνδυασμούς δεσμών που κάνει ο άνθρακας με άλλα επτά στοιχεία του περιοδικού πίνακα (H, N, O, F, Si, S, Cl). Η σύνδεση των μακρομορίων γίνεται με ομοιοπολικούς δεσμούς και το πολυμερές που προκύπτει έχει διαφορετικές φυσικές ιδιότητες από αυτές των μονομερών. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από τα μονομερή που απαρτίζεται, από τον βαθμό πολυμερισμού (πόσες φορές επαναλαμβάνεται μία δομική μονάδα), το μοριακό βάρος (είναι το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας που επαναλαμβάνεται) και η κατανομή του [39].



Εικόνα 9 : Πολυμερισμός

Τα πολυμερή είναι γενικά **ηλεκτρομονωτικά** (διηλεκτρικά) υλικά. Υπάρχουν όμως ορισμένες οικογένειες αγώγιμων πολυμερών με σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές, ενώ επίσης, οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε αυτές μπορεί να παρουσιάζουν σημαντικό ενδιαφέρον από την άποψη της βασικής φυσικής. Οι τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας που επιτυγχάνονται με τα πολυμερή είναι γενικά μικρές σε σύγκριση με ανόργανα υλικά, π.χ. μέταλλα. Σε πολλές εφαρμογές απαιτούνται όμως υλικά με μικρές σχετικά τιμές αγωγιμότητας, σε σχέση με τα μέταλλα.

Παράλληλα, η καλή ηλεκτρική συμπεριφορά πρέπει να συνδυάζεται με διάφορες άλλες καλές ιδιότητες, π.χ. μηχανικές, θερμικές, οπτικές, ανάλογα πάντοτε με τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Από την άποψη αυτή, οι καλές ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών (και κατ' επέκταση των αγώγιμων σύνθετων και νανοςύνθετων υλικών με πολυμερική μήτρα), τα «πλεονεκτήματά» τους έναντι των αγώγιμων ανόργανων υλικών, αναφέρονται στην ευκολία παρασκευής και μορφοποίησης, τη κατεργασιμότητα, το μικρό βάρος («ελαφρά μέταλλα») και το χαμηλό κόστος («πλαστικά ηλεκτρονικά»).

Συνήθη προβλήματα παρουσιάζονται με τη θερμική τους σταθερότητα, τη χημική (περιβαλλοντική) σταθερότητα και τη γήρανση (την υποβάθμιση των καλών τους ιδιοτήτων με το χρόνο και τη χρήση). Με βάση τις καλές τους ιδιότητες που αναφέρθηκαν πιο πάνω, τα αγώγιμα πολυμερή χρησιμοποιούνται ήδη σε μεγάλη κλίμακα σε εφαρμογές ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, αισθητήρες, μπαταρίες, ηλεκτροχημικές διατάξεις, φωτοβολταϊκά, αντιστατικά δάπεδα κ.ά. Όπως και σε άλλους ηλεκτρικούς αγωγούς, η ηλεκτρική αγωγιμότητα στα αγώγιμα πολυμερή μπορεί να είναι ενδογενής ιδιότητα (intrinsic) ή να εισάγεται στο μονωτικό πολυμερές με αγώγιμες προσμείξεις (εξωγενής ιδιότητα, extrinsic). Με βάση το είδος των φορέων φορτίου, η αγωγιμότητα μπορεί να είναι ηλεκτρονική ή ιοντική [40].

Ως **σύνθετο πολυμερές** ορίζεται ένα σύστημα αποτελούμενο τουλάχιστον από δυο φάσεις, στο οποίο το πολυμερές εμφανίζεται ως συνεχή συνιστώσα. Σκοπός της παρασκευής των σύνθετων είναι η αξιοποίηση των καλών ιδιοτήτων των φάσεων στο τελικό υλικό. Το αποτέλεσμα ενός τέτοιου συνδυασμού είναι ο σχηματισμός ενός υλικού, του οποίου οι ιδιότητες διαφέρουν ουσιαστικά από εκείνες των αρχικών συστατικών [41]. Πρωταρχικά, το έγκλεισμα εισάγεται για την ενίσχυση της μήτρας. Ο μηχανισμός της ενίσχυσης εξαρτάται από το τύπο του εγκλείσματος, την ποσότητα του, τη διασπορά του καθώς και από τη χημική φύση του εγκλείσματος και της μήτρας. Η προσθήκη αυτή οδηγεί επίσης σε αλλαγές των ηλεκτρικών, διηλεκτρικών, θερμικών, φυσικοχημικών και πολλών άλλων ιδιοτήτων. Το παραπάνω δείχνει ότι η εισαγωγή μιας δεύτερης συνιστώσας δεν μπορεί να θεωρηθεί μόνο σαν μέθοδος ενίσχυσης της πολυμερικής μήτρας, αλλά σαν ένας τρόπος δημιουργίας νέων ιδιοτήτων ενδογενών μόνο σε αυτά τα υλικά. Στα παραδοσιακά σύνθετα, οι διαστάσεις των εγκλεισμάτων κυμαίνονται συνήθως στην κλίμακα των μικρομέτρων, ενώ η ανάγκη προσθήκης μεγάλης συγκέντρωσης εγκλεισμάτων για την εμφάνιση μιας ιδιότητας π.χ. ηλεκτρικής αγωγιμότητας γίνεται θυσιάζοντας άλλες επιθυμητές ιδιότητες των πολυμερών π.χ. της επεξεργασιμότητας τους.

1.6.1 Τα Πολυμερή στους Χημικούς Αισθητήρες

Αρκετά πολυμερή κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες εμφανίζουν ένα ποσοστό κρυσταλλικότητας. Μπορεί δηλαδή ένα μέρος τους να είναι άμορφο και το υπόλοιπο να παρουσιάζει καθορισμένες διατάξεις. Αν οι κρύσταλλοι αυτοί έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό, τότε πιθανόν το πολυμερές να είναι αγώγιμο, αφού δίνεται η δυνατότητα στους φορείς αγωγιμότητας να μεταπηδούν από την μια πολυμερική αλυσίδα στην επόμενη. Τα παραπάνω, έχουν σαν αποτέλεσμα τα πολυμερή να παρουσιάζουν αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον και στον τομέα των υλικών και στην μικρο και νανο – ηλεκτρονική [39].

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα πολυμερή δεν εμφανίζουν αυξημένη επιλεκτικότητα σε έναν μόνο αναλύτη. Παρόλα αυτά, χρησιμοποιούνται ευρέως ως επιλεκτικό στρώμα στους αισθητήρες, γιατί έχουν την τάση να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση όταν παρέλθει η προς ανίχνευση ουσία, κάτι που είναι πάρα πολύ σημαντικό αφού καθιστά τους αισθητήρες αναστρέψιμους και επαναλήψιμους. Τα πολυμερή παρουσιάζουν και άλλες σημαντικές ιδιότητες όπως το ότι μόλις απορροφήσουν τον αναλύτη, μεταβάλλεται ο όγκος τους, η διηλεκτρική σταθερά τους, η αντίστασή τους κ.α. Οι μεταβολές αυτές μπορούν εύκολα να μετρηθούν και να μετατραπούν σε σήμα εξόδου.

Το φαινόμενο που παρατηρείται κατά την **ρόφηση** του αναλύτη από ένα πολυμερές ονομάζεται **διάχυση**. Πρακτικά, ένα μόριο εισέρχεται στο πολυμερές και κινείται μέσα σε αυτό τυχαία και ακαθόριστα μέχρι να εγκλωβιστεί μεταξύ δύο πολυμερικών αλυσίδων και να παραμείνει εκεί, μέχρι αυτές να μετακινηθούν λόγω θερμικών κινήσεων. Ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από την συγκέντρωση, τη θερμοκρασία και από την φύση του διαχύτη και του πολυμερούς (πυκνότητα, ευκαμψία κ.τ.λ.). Η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης D από την θερμοκρασία περιγράφεται από μια σχέση Arrhenius :

$$D = D_0 \exp(-E_d / R_T) \quad 1.21$$

Όπου E_d η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης. Προφανώς όταν μικραίνει το μοριακό βάρος του αναλύτη, θα μεγαλώνει ο συντελεστής διάχυσης αφού μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης E_d . Έχει παρατηρηθεί, ότι για λεπτά υμένα πολυμερών πάχους κάτω από 150 nm, ο συντελεστής διάχυσης είναι μικρότερος απ' ό,τι για το ίδιο πολυμερές μεγαλύτερου πάχους. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση του πολυμερούς με το υπόστρωμα, που για μικρά πάχη πολυμερούς δεν θεωρείται αμελητέα [42].

Τα πολυμερή μπορούν να εναποτεθούν στους αισθητήρες με διάφορους τρόπους. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα πολυμερή εναποτίθενται πάνω στον αισθητήρα, είτε με την τεχνική της απευθείας μικροεναπόθεσης με laser (Laser Included Forward Transfer, LIFT), είτε με την τεχνική ψεκασμού μελάνης (inkjet), είτε με την μέθοδο του spin coating. Αν οι διατάξεις δεν είναι μικρότερες των μερικών nm ή αν δεν υπάρχει το πρόβλημα υπερκάλυψης (πχ να υπάρχουν διαφορετικές δομές η μία δίπλα στην άλλη), η εναπόθεση θα μπορούσε να γίνει και με απλή πιπέτα.

Σ' αυτό το σημείο, θα αναφερθούμε λίγο παραπάνω στα φαινόμενα ρόφησης ατμών κυρίως νερού, από πολυμερή, αφού όλοι οι αισθητήρες που χρησιμοποιήσαμε είναι επιστρωμένοι με μια συγκεκριμένη ποσότητα από Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA), poly(butyl methacrylate) (PBMA), poly(isobutyl methacrylate) (PIBMA) και poly(ethyl methacrylate) (PEMA).

Τα φαινόμενα ρόφησης από πολυμερή αλλά και βιολογικά μόρια περιγράφονται από πολλά θεωρητικά μοντέλα [43]. Όταν ένα πολυμερές απορροφά ατμούς διογκώνεται και παρατηρείται το φαινόμενο της διάχυσης που αναφέραμε και παραπάνω και υπακούει τον δεύτερο νόμο του Fick όπου ο συντελεστής διάχυσης είναι χρονοεξαρτώμενος [38]. Πρόκειται για μονοδιάστατο μοντέλο με l το μήκος του υμενίου :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 1.22$$

$$D(t) \propto -D_0(Ae^{-at} + Be^{-bt}) \quad 1.23$$

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

$$\frac{C(t)}{C(0)} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_1^{\infty} \left\{ \frac{\sin^2(n\pi/2)}{n} \sin(n\pi x/l) \exp \left[-(n\pi/l)^2 \frac{RT}{n} f(t) \right] \right\} \quad 1.24$$

Όπου $f(t)$, συνάρτηση της μορφής $f(t) = Ge^{-t}$ με G σταθερά. Αυτή η συνάρτηση μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και έχει σαν αποτέλεσμα η συγκέντρωση να τείνει σε μια σταθερή τιμή. Κάτι λογικό αν σκεφτούμε ότι το πολυμερές δεν μπορεί να απορροφά για πάντα και σε κάποια χρονική στιγμή θα κορεστεί.

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

1.6.2 Μηχανισμοί αίσθησης

Απαραίτητη προϋπόθεση για να καταστεί αγωγίμο ένα νανοσύνθετο είναι η σύσταση ενός δικτύου, αποτελούμενο από αγωγίμα εγκλείσματα, δια μέσου της μονωτικής φάσης. Έτσι, για συγκεντρώσεις του αγωγίμου εγκλείσματος πέραν μιας κρίσιμης τιμής, η δημιουργία του δικτύου επιτρέπει τη διέλευση του ρεύματος, ενώ η αγωγιμότητα του νανοσύνθετου καθορίζεται από τον τύπο του εγκλείσματος και τη συγκέντρωσή του. Για ένα συγκεκριμένο εγκλείσμα, η κρίσιμη συγκέντρωση που είναι ικανή για τη δημιουργία αγωγίμων δρόμων, γνωστή ως κατώφλι διαφυγής, καθορίζεται από τη συνδεσιμότητα των αγωγίμων σωματιδίων. Η τελευταία εξαρτάται τόσο από το πολυμερές που επιλέγεται ως μήτρα όσο και από τη μέθοδο παρασκευής του νανοσύνθετου.

Ο **μηχανισμός αίσθησης** των αγωγίμων νανοσύνθετων πολυμερών βασίζεται κυρίως στην επίδραση που προκαλούν στο αγωγίμο δίκτυο οι μεταβολές που

συμβαίνουν στην πολυμερική μήτρα κατά τη ρόφηση μορίων του αναλύτη. Όταν ένα αγώγιμο νανοσύνθετο πολυμερές εκτίθεται σε κάποιο αέριο σημειώνεται ρόφηση των μορίων του αναλύτη και το πολυμερές διογκώνεται, γεγονός που επηρεάζει τη συνδεσιμότητα των εγκλεισμάτων. Συνέπεια της διόγκωσης αυτής, είναι η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων μεταξύ τους, η διακοπή κάποιων αγώγιμων δρόμων, ακόμα και η καταστροφή ολόκληρου του δικτύου. Όλα τα παραπάνω προκαλούν αύξηση της μετρούμενης αντίστασης του νανοσύνθετου. Η συμπεριφορά αυτή είναι γνωστή και σαν φαινόμενο θετικού συντελεστή ατμών της αντίστασης (positive vapor coefficient of resistance - PVC). Παραπλήσιο του ανωτέρω, είναι το φαινόμενο του θετικού θερμοκρασιακού συντελεστή (positive temperature coefficient - PTC) της αντίστασης, που περιγράφει την αύξηση της αντίστασης του νανοσύνθετου, που προκαλείται από τη θερμική διόγκωση κατά την αύξηση της θερμοκρασίας κοντά στη θερμοκρασία τήξης της μήτρας [24].

Απομάκρυνση του ερεθίσματος προκαλεί την εκρόφηση των μορίων του αναλύτη και επιστροφή του πολυμερούς στην αρχική του κατάσταση, πριν τη διόγκωση. Το παραπάνω έχει σαν αποτέλεσμα την επαναφορά της τιμής της αντίστασης στην αρχική της τιμή. Συχνά, η παραπάνω διαδικασία είναι αντιστρεπτή και επαναλήψιμη καθιστώντας τον παραπάνω μηχανισμό ιδανικό για την εκμετάλλευση του σε εφαρμογές αίσθησης αερίων.

Έχει βρεθεί ότι η επίδραση της διόγκωσης του πολυμερούς στην αγωγιμότητα του νανοσύνθετου, εξαρτάται κυρίως από τη φύση του διαλύτη. Η έκταση του φαινομένου της διόγκωσης, και ως εκ τούτου, η μεταβολή της αντίστασης, εξαρτάται από τη διαλυτότητα του πολυμερούς στο συγκεκριμένο διαλύτη. Έτσι, ισχύει ο γενικός κανόνας που θέλει το νανοσύνθετο να παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία στους ατμούς των ενώσεων που συγκαταλέγονται στους καλούς διαλύτες της μήτρας. Επίσης, με την προσθήκη δραστικών ομάδων στην αλυσίδα του πολυμερούς, που θα έχουν επιλεκτικότητα στα μόρια κάποιου αναλύτη, είναι δυνατόν να ρυθμιστεί η ευαισθησία του νανοσύνθετου σε συγκεκριμένα αέρια [25]. Ακόμη, η ευαισθησία μπορεί να ελεγχθεί και κατά τη διαδικασία παρασκευής του δοκιμίου, αν αυτή ευνοεί τη δημιουργία πορώδους δομής στο πολυμερές. Έτσι, σε ένα σύστημα που ηθελημένα εισάγονται πόροι, ευνοείται η διάχυση των μορίων του αναλύτη οδηγώντας σε αύξηση της ευαισθησίας του.

Μεγάλη σημασία στις ιδιότητες αίσθησης ενός νανοσύνθετου, κατέχει και η **θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης** του πολυμερούς, που αποτελεί τη μήτρα. Η υαλώδης μετάβαση πρόκειται για μια δευτέρας τάξης μετάβαση, που περιγράφει τη μετάβαση από την υαλώδη στην ιξωδοελαστική φάση των πολυμερών, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει η μετάβαση, είναι γνωστή ως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (glass transition temperature) και συμβολίζεται ως T_g . Έχει βρεθεί ότι η διάχυση ευνοείται για πολυμερή που

παρουσιάζουν χαμηλή τιμή της T_g και βρίσκονται στην ελαστική φάση σε θερμοκρασία δωματίου [45]. Σε αυτή την περίπτωση, η αυξημένη κινητικότητα των αλυσίδων κάνει ευκολότερη τη διάχυση των μορίων του αναλύτη οδηγώντας σε μεγαλύτερη ευαισθησία και μικρότερο χρόνο απόκρισης.

Τα μόρια του αναλύτη είναι δυνατόν να αλληλεπιδρούν και με την επιφάνεια των εγκλεισμάτων, προκαλώντας με τον τρόπο αυτό αλλαγές στην αγωγιμότητα του νανοσύνθετου [46]. Η μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των αγώγιμων εγκλεισμάτων και ιδιαίτερα των νανοσωλήνων άνθρακα, που έχουν υποστεί τροποποίηση με κάποια πολική δραστική ομάδα, οφείλεται στη μεταφορά φορτίου που παρακινείται από την απορρόφηση πολικών οργανικών μορίων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Άλλωστε, έχει αναφερθεί ότι ανεξάρτητα της ενσωμάτωσης σε κάποιο πολυμέρες, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν αυτόνομα να χρησιμοποιηθούν για την αίσθηση αερίων [47, 48].

1.6.3 Θεωρία διαφυγής

Ένα σύνθετο πολυμέρες καθίσταται αγώγιμο με την προσθήκη αγώγιμης φάσης σε ικανή συγκέντρωση για τη **δημιουργία δρόμων αγωγής φορτίου**. Ως αγώγιμα εγκλείσματα, για την παρασκευή αγώγιμων σύνθετων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά σωματίδια, ίνες άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα, σωματίδια αιθάλης καθώς και ενδογενώς αγώγιμα πολυμερή. Τα παραπάνω αποτελούν μια μεγάλη γκάμα από σωματίδια με διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες δίνοντας τη δυνατότητα ρύθμισης της αγωγιμότητας των συνθέτων. Σε διφασικά συστήματα, τέσσερις διαφορετικοί παράγοντες, που αφορούν την αγωγιμότητα, πρέπει να ληφθούν υπόψιν: η αγωγιμότητα της πολυμερικής μήτρας, η μεταφορά φορτίου δια μέσω των αγώγιμων εγκλεισμάτων, ανάμεσα σε γειτονικά σωματίδια του εγκλείσματος καθώς επίσης από το έγκλεισμα στη μήτρα και το ανάποδο. Η μηχανισμός μεταφοράς φορτίου μπορεί να περιλαμβάνει μεταφορά μέσω αλμάτων ή φαινομένων σήραγγας, διάχυση, βαλλιστική μεταφορά ή μεταλλική αγωγιμότητα.

Για την **παρασκευή** ενός αγώγιμου νανοσύνθετου αποτελούμενο από μια μονωτική πολυμερική μήτρα, στην οποία διασπείρονται αγώγιμα εγκλείσματα, είναι αναγκαίο τα τελευταία να δημιουργήσουν ένα αγώγιμο δίκτυο δια μέσου του πολυμερούς. Έτσι, όταν κατά την αύξηση της περιεκτικότητας του αγώγιμου εγκλείσματος εκείνη αποκτήσει μια κρίσιμη τιμή, συμβαίνει μετάβαση από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση. Η μετάβαση αυτή αποτελεί ένα από τα παραδείγματα που περιγράφονται από τη θεωρία διαφυγής (percolation theory) [45, 46]. Η κρίσιμη συγκέντρωση του αγώγιμου εγκλείσματος, για την οποία συμβαίνει η μετάβαση, είναι γνωστή ως κατώφλι διαφυγής (percolation threshold).

Για τιμές χαμηλότερες από το κατώφλι διαφυγής τα εγκλείσματα είναι απομονωμένα και η αγωγιμότητα συμπίπτει σχεδόν με την αγωγιμότητα της μήτρας με αποτέλεσμα το σύνθετο να βρίσκεται στη μονωτική φάση. Όταν η συγκέντρωση

γίνει ίση με το κατώφλι διαφυγής, σχηματίζεται ο πρώτος αγώγιμος δρόμος από εγκλείσματα, γεγονός που οδηγεί στην απότομη αύξηση της αγωγιμότητας του συνθέτου κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Η κρίσιμη αυτή συγκέντρωση σηματοδοτεί τη μετάβαση του συστήματος στην αγώγιμη φάση, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του εγκλείσματος πέραν από το κατώφλι διαφυγής έχει φθίνουσα επίδραση στην αγωγιμότητα του συνθέτου. Το παραπάνω μοντέλο περιορίζεται σε περιπτώσεις που η μήτρα έχει μηδενική αγωγιμότητα και το έγκλεισμα έχει μηδενική αντίσταση. Για την εφαρμογή του σε ρεαλιστικά συστήματα, συνήθως εισάγονται παράγοντες κλίμακας (scaling factors), παρόλο που τα περισσότερα συστήματα πολυμερούς αγώγιμων/εγκλεισμάτων αποτελούν προσέγγιση της παραπάνω παραδοχής.

1.6.4 Το νερό στα πολυμερή

Το νερό, λόγω της υγρασίας της ατμόσφαιρας, βρίσκεται πάντα στο περιβάλλον και έρχεται σε επαφή με πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε ένα πλήθος εφαρμογών. Η ρόφηση του νερού από πολλά πολυμερή μπορεί να επηρεάζει τις φυσικές, μηχανικές και ηλεκτρικές/διηλεκτρικές τους ιδιότητες. Έτσι, η μελέτη φαινομένων ρόφησης και διάχυσης του νερού σε αυτά είναι απαραίτητη τόσο για πρακτικούς λόγους, από τη σκοπιά των εφαρμογών, όσο και για την κατανόηση της επίδρασης του σε θεμελιώδες επίπεδο. Οι αλληλεπιδράσεις του νερού με τα πολυμερή σε μοριακή κλίμακα μπορεί να μελετηθεί αποτελεσματικά με ένα πλήθος μεθόδων [49], με ιδιαίτερα σημαντική τη συνεισφορά των διηλεκτρικών τεχνικών [50, 51].

Το μόριο του νερού είναι σχετικά μικρό, ενώ στην υγρή και την αέρια φάση συνδέεται ισχυρά με τα πολυμέρη μέσω δεσμών υδρογόνου. Ο συνδυασμός αυτός το κάνει να ξεχωρίζει από την πλειοψηφία των οργανικών διαλυτών. Το μόριο του νερού συνδέεται με ισχυρούς και εντοπισμένους δεσμούς με πολικές ομάδες των πολυμερών, ενώ σε μη πολικά πολυμερή ενισχύεται η συσσωμάτωση του [52]. Γενικά, όσο πιο πολικές είναι οι ομάδες που διαθέτει ένα πολυμερές, τόσο μεγαλύτερη συνάφεια παρουσιάζει απέναντι στο μόριο του νερού. Η ικανότητα ρόφησης των πολυμερών, εκτός από την πολικότητα των ομάδων, εξαρτάται και από την προσβασιμότητα των ομάδων αυτών, το βαθμό κρυσταλλικότητας της μήτρας και τη σχετική ένταση των αλληλεπιδράσεων νερού-πολυμερούς και νερού-νερού.

1.7 Βιβλιογραφία

- [1] Engels, F. (2011). *Dialectics of nature*.
- [2] Nicholas, J. V., & White, D. R. (1994). *Traceable Temperatures: an introduction to temperature measurement and calibration* (pp. 22-25). New York: Wiley.
- [3] Wicht, H., & Bouchaud, J. (2005). NEXUS market analysis for MEMS and microsystems III 2005-2009. *MST-news*, Verlag VDI/VDE Innovation+ Technik GmbH, 5, 33-34.
- [4] Τσουκαλάς, Δ. (2016). *Μικροσυστήματα και Νανοτεχνολογία 9ου Εξαμήνου ΣΕΜΦΕ*.
- [5] Fraden, J. (2010). *Handbook of modern sensors* (Vol. 3). New York: Springer.
- [6] Middelhoek, S., & Audet, S. A. (1989). *Silicon sensors*. Academic Press.
- [7] Donaldson, K., Stone, V., Tran, C. L., Kreyling, W., & Borm, P. J. (2004). *Nanotoxicology*.
- [8] Gardner, J. W. (2000). *Μικροαισθητήρες–Αρχές και Εφαρμογές*. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.
- [9] Elwenspoek, M., & Wiegerink, R. (2012). *Mechanical microsensors*. Springer Science & Business Media.
- [10] Sinclair, I. (2000). *Sensors and transducers*. Newnes..
- [11] Hara, T. O. H. R. U., Mihara, M. I. N. O. R. U., Toyoda, N. O. B. U. Y. U. K. I., & Zama, M. O. T. O. J. I. (1982). Highly linear GaAs Hall devices fabricated by ion implantation. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 29(1), 78-82.
- [12] Hierlemann, A. (2005, June). Integrated chemical microsensor systems in CMOS-technology. In *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 2005. Digest of Technical Papers. TRANSDUCERS'05. The 13th International Conference on* (Vol. 2, pp. 1134-1137). IEEE.
- [13] Göpel, W., & Schierbaum, K. D. (1991). *Electronic conductance and capacitance sensors* (pp. 429-466). Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [14] Miller, M. F., Masters, B. P., & Lundstrom, M. E. (2007). U.S. Patent No. 7,300,631. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- [15] Venema, A., Nieuwkoop, E., Vellekoop, M. J., Nieuwenhuizen, M. S., & Barendsz, A. W. (1986). Design aspects of SAW gas sensors. *Sensors and Actuators*, 10(1-2), 47-64.
- [16] Grate, J. W., & Frye, G. C. (1996). Acoustic wave sensors. *Sensors update*, 2(1), 37-83.
- [17] Lerchner, J., Caspary, D., & Wolf, G. (2000). Calorimetric detection of volatile organic compounds. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 70(1), 57-66.
- [18] James, D., Scott, S. M., Ali, Z., & O'hare, W. T. (2005). Chemical sensors for electronic nose systems. *Microchimica Acta*, 149(1), 1-17.
- [19] Huber, C., Krause, C., Werner, T., & Wolfbeis, O. S. (2003). Serum chloride optical sensors based on dynamic quenching of the fluorescence of photo-immobilized lucigenin. *Microchimica Acta*, 142(4), 245-253.
- [20] Stetter, J. R., Penrose, W. R., & Yao, S. (2003). Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ECS. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(2), S11-S16.
- [21] Yan, H., & Liu, C. C. (1994). A solid polymer electrolyte-bases electrochemical carbon monoxide sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 17(2), 165-168. [22] S.M. Sze, "Semiconductor Devices: Physics and Technology", J. Wiley & Sons, New York, (1985).
- [23] Πανδής, Χ. (2009). Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για χρήση σε χημικούς αισθητήρες (Doctoral dissertation, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών. Τομέας Φυσικής).
- [24] Yu, G., Zhang, M. Q., & Zeng, H. M. (1998). Carbon-black-filled polyolefine as a positive temperature coefficient material: Effect of composition, processing, and filler treatment. *Journal of applied polymer science*, 70(3), 559-566.
- [25] Tillman, E. S., Koscho, M. E., Grubbs, R. H., & Lewis, N. S. (2003). Enhanced sensitivity to and classification of volatile carboxylic acids using arrays of linear poly(ethylenimine)- carbon black composite vapor detectors. *Analytical chemistry*, 75(7), 1748-1753.
- [26] Dong, X. M., Luo, Y., Xie, L. N., Fu, R. W., & Zhang, M. Q. (2008). Conductive carbon black-filled polymethacrylate composites as gas sensing materials: effect of glass transition temperature. *Thin Solid Films*, 516(21), 7886-7890.
- [27] Tsuzuki, T. (2009). Commercial scale production of inorganic nanoparticles. *International journal of nanotechnology*, 6(5-6), 567-578.

[28] Lange, F. F., & Metcalf, M. (1983). Processing-Related Fracture Origins: II, Agglomerate Motion and Cracklike Internal Surfaces Caused by Differential Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(6), 398-406.

[29] Roduner, E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 35(7), 583-592.

[30] Evans, A. G. (1982). Considerations of inhomogeneity effects in sintering. *Journal of the American ceramic Society*, 65(10), 497-501.

[31] Segal, E., Tchoudakov, R., Narkis, M., Siegmann, A., & Wei, Y. (2005). Polystyrene/polyaniline nanoblends for sensing of aliphatic alcohols. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 104(1), 140-150.

[32] Bai, H., & Shi, G. (2007). Gas sensors based on conducting polymers. *Sensors*, 7(3), 267-307.

[33] Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A., & Larsen, N. B. (2005). 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*, 101, 174-201.

[34] Σκοτάδης, Ε. Ν., & Skotadis, Ε. Ν. (2014). Αυτο-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες.

[35] Quinn, A. J., Beecher, P., Iacopino, D., Floyd, L., De Marzi, G., Shevchenko, E. V., ... & Redmond, G. (2005). Manipulating the charging energy of nanocrystal arrays. *Small*, 1(6), 613-618.

[36] Quinn, A. J., & Redmond, G. (2005). Artificial atom solids based on metal nanocrystals: Formation and electrical properties. *Progress in solid state chemistry*, 33(2), 263-277.

[37] Evans, A. G. (1982). Considerations of inhomogeneity effects in sintering. *Journal of the American ceramic Society*, 65(10), 497-501.

[38] Robbie, K., Yang, J., Elliott, C., Dariani, R., & Buzea, C. (2007). Designed Nanoparticles.

[39] Turton, R. (2000). *The physics of solids*. Oxford University Press.

[40] Πίσσης, Π. (2011). Ηλεκτρικές ιδιότητες πολυμερών – αγωγή πολυμερή. Σημειώσεις για το μάθημα Πολυμερή και Νανοσύνθετα ΣΕΜΦΕ 8ο Εξάμηνο.

[41] Lipatov, I. S., & Lipatov, Y. S. (1995). *Polymer reinforcement*. ChemTec Publishing.

[42] Jones, R. A. L. (1999). The dynamics of thin polymer films. *Current opinion in colloid & interface science*, 4(2), 153-158.

- [43] McLaren, A. D., & Rowen, J. W. (1951). Sorption of water vapor by proteins and polymers: A review. *Journal of Polymer Science*, 7(2-3), 289-324.
- [44] Zubov, P. I., Matveyev, Y. I., Askadskii, A. A., & Andryushchenko, T. A. (1980). On the swelling of polymers in vapours of low molecular liquids as exemplified by block copolymers of polystyrene with polybutadiene. *Polymer Science USSR*, 22(6), 1478-1492.
- [45] Stauffer, D., & Aharony, A. (1994). *Introduction to percolation theory*. CRC press.
- [46] Alexander, S. (1998). Amorphous solids: their structure, lattice dynamics and elasticity. *Physics reports*, 296(2-4), 65-236.
- [47] Berkowitz, B., & Ewing, R. P. (1998). Percolation theory and network modeling applications in soil physics. *Surveys in Geophysics*, 19(1), 23-72.
- [48] Wunderlich, B. (2003). Reversible crystallization and the rigid–amorphous phase in semicrystalline macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 28(3), 383-450.
- [49] Rowland, S. P. (Ed.). (1980). *Water in polymers*. American Chemical Society.
- [50] Pissis, P. (2005). Water in polymers and biopolymers studied by dielectric techniques. In *Electromagnetic aquametry* (pp. 39-70). Springer Berlin Heidelberg.
- [51] Kyritsis, A., Pissis, P., Ribelles, J. G., & Pradas, M. M. (1994). Dielectric relaxation spectroscopy in PHEA hydrogels. *Journal of non-crystalline solids*, 172, 1041-1046.
- [52] Park, G. S., & Crank, J. (1968). *Diffusion in polymers*.

2^ο Κεφάλαιο «Κατασκευή Χημικών Αισθητήρων Νανοσωματιδίων»

2.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγραφεί η κατασκευή των χημικών αισθητήρων νανοσωματιδίων για ανίχνευση υγρασίας, η αρχή λειτουργίας τους και οι ιδιότητες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν. Όλα αυτά είναι απαραίτητα με βάση τους στόχους που έχει η παρούσα διπλωματική εργασία και οι οποίοι θα αναφερθούν αρχικά.

2.2 Στόχοι της Διπλωματικής Εργασίας

Ο απώτερος στόχος της διπλωματικής εργασίας, είναι η κατασκευή μιας συστοιχίας χημικών αισθητήρων που θα έχουν την δυνατότητα να ανιχνεύουν ποιοτικά και ποσοτικά διάφορα αέρια που μπορεί να συνυπάρχουν σε ένα περιβάλλον. Στην προκειμένη περίπτωση η εργασία επικεντρώνεται στην ανίχνευση ατμών υγρασίας, τόσο σε συνθήκες εργαστηρίου όσο και σε πραγματικό περιβάλλον.

Κύριο μέλημα είναι η βελτίωση ή η επίτευξη παρόμοιων τιμών της επιλεκτικότητας, του εύρους τιμών που μπορεί να μετρήσει ο αισθητήρας, που πάντα γίνεται προσπάθεια να είναι το μεγαλύτερο δυνατό, της απόκρισης που πρέπει να είναι επίσης η μέγιστη δυνατή, του χρόνου απόκρισης και του μεγέθους. Για να γίνουν όλα αυτά είναι απαραίτητα δύο βήματα. Πρώτον η κατασκευή της συστοιχίας των αισθητήρων και δεύτερον η δημιουργία κατάλληλου λογισμικού που θα επεξεργάζεται τις τιμές των αισθητήρων και θα δίνει τα επιθυμητά αποτελέσματα.

Ο όγκος των παραπάνω εργασιών για την επίτευξη του στόχου είναι πάρα πολύ μεγάλος και περιλαμβάνει και διαφορετικά αντικείμενα. Γι αυτό το λόγο στην παρούσα διπλωματική εργασία θα γίνει μια προσπάθεια για την κατασκευή της διάταξης καθώς και πειραμάτων που θα δείχνουν την ικανότητα του αισθητήρα να λειτουργήσει σε πραγματικό περιβάλλον, κάτι που βέβαια απαιτεί περαιτέρω μελλοντική μελέτη.

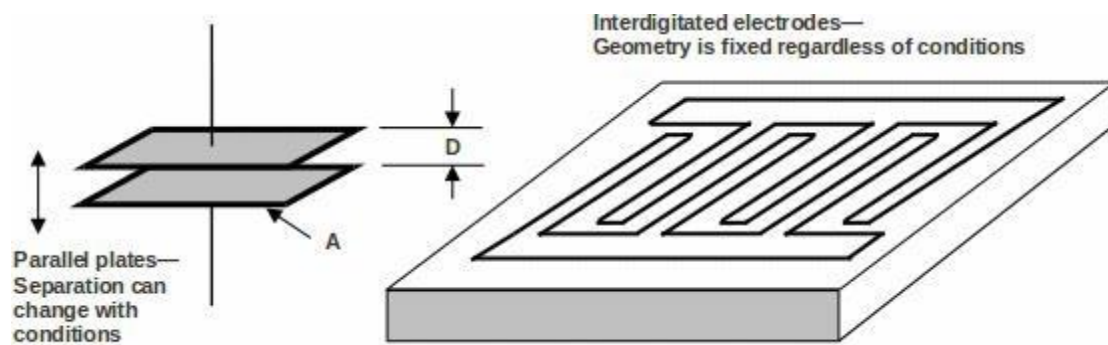
2.3 Σχεδιασμός Χημικού Αισθητήρα Αερίων

Για την επιλογή της δομής του αισθητήρα που χρησιμοποιήθηκε τελικά, λήφθηκαν υπ' όψιν αρχικά δημοσιεύσεις που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια αλλά κυρίως την προηγούμενη εμπειρία που υπάρχει από το εργαστήριο. Με αυτόν τον τρόπο βρέθηκε ότι υπάρχουν μια σειρά από αισθητήρες για την ανίχνευση αερίων που περιλαμβάνει θερμοδομετρικούς αισθητήρες [1], αισθητήρες ηλεκτροχημικών κελιών [2], επιφανειακών ακουστικών κυμάτων [3], μικροζυγών quartz [4] κ.α. Η απόφαση πάρθηκε κυρίως με βάση την τεχνογνωσία που υπάρχει στο εργαστήριο, τον εργαστηριακό εξοπλισμό του εργαστηρίου και αυτόν που υπάρχει η δυνατότητα

πρόσβασης, προφανώς λαμβάνοντας υπ' όψιν τις πληροφορίες που συλλέχθηκαν από την βιβλιογραφία.

Έτσι αποφασίστηκε ο χημικός αισθητήρας αντίστασης. Πολλές επιλογές υπάρχουν και στη δομή νανομετρικών διαστάσεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα [5], το γραφένιο [6], το φουλερένιο [7], μεταλλικά και ημιαγώγιμα νανονήματα [8] κ.α. Με βάση την παραπάνω λογική, κατασκευάστηκαν χημικοί αισθητήρες αντίστασης που φέρουν μεταλλικά νανοσωματίδια.

Πολύ σημαντικό για τον αισθητήρα αντίστασης είναι η διάταξη που θα έχουν τα ηλεκτρόδια και στην προκειμένη περίπτωση ήταν η δομή των αλληλοκαλυπτόμενων κτενίων (IDCs, interdigitated electrodes). Αυτή η δομή περιλαμβάνει επίπεδα ηλεκτρόδια που δεν εμποδίζουν την διάχυση αναλυτών με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η απόκριση του αισθητήρα. Επίσης αυτή η δομή συναντάται σε μια σειρά από εφαρμογές εκτός από τους χημικούς αισθητήρες όπως, στα ολοκληρωμένα κυκλώματα μικροκυμάτων, στις διατάξεις επιφανειακών ακουστικών κυμάτων, στις διηλεκτρικές μελέτες λεπτών υμενίων κ.α.

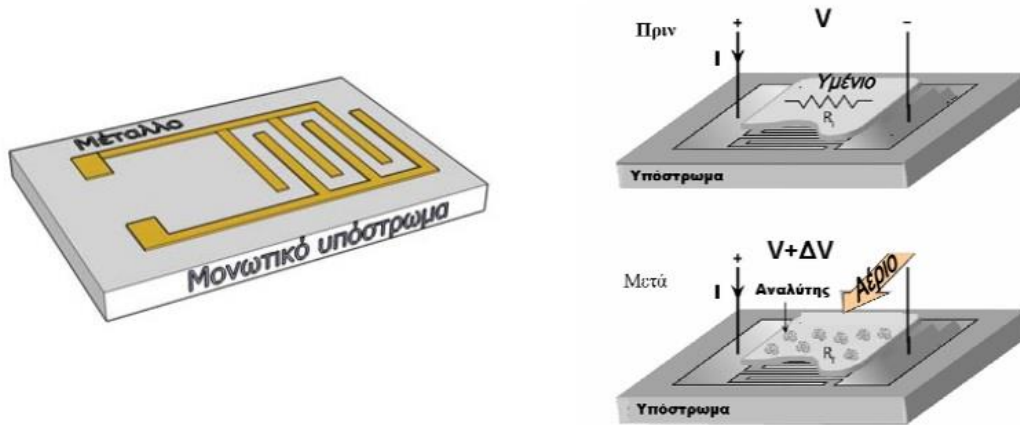


Εικόνα 10 : Interdigitated electrodes [9]

Με τις επιλογές που έγιναν, ήδη λύνονται βασικά προβλήματα όπως η χαμηλή κατανάλωση ισχύος και ο μικρός χρόνος διέγερσης και αποδιέγερσης. Σημαντικό ζήτημα επίσης είναι βέβαια η επιλεκτικότητα η οποία όμως θα εξαρτηθεί από τα πολυμερή υλικά που θα χρησιμοποιηθούν. Από τη στιγμή που ο αισθητήρας είναι εκτεθειμένος στο περιβάλλον μπορεί να επηρεάζεται από οποιοδήποτε αέριο υπάρχει σε αυτό, με αποτέλεσμα η τιμή που μετράται να αποκλίνει από την πραγματική.

Μια αποτελεσματική λύση είναι αυτή που εκτελέστηκε στην παρούσα εργασία, δηλαδή η κατασκευή ενός συστήματος αισθητήρων που ο καθένας χρησιμοποιεί διαφορετικό πολυμερές. Το κάθε ένα από αυτά τα πολυμερή είναι πολύ ευαίσθητο

σε μια ουσία και λιγότερο στις υπόλοιπες. Με αυτόν τον τρόπο υπάρχει η δυνατότητα να αφαιρεθούν από την αρχική τιμή, οι τιμές που οφείλονται σε άλλα αέρια και έτσι θα υπάρχει μεγαλύτερη ακρίβεια. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε μόνο η υγρασία άρα η διαδικασία απλοποιείται.

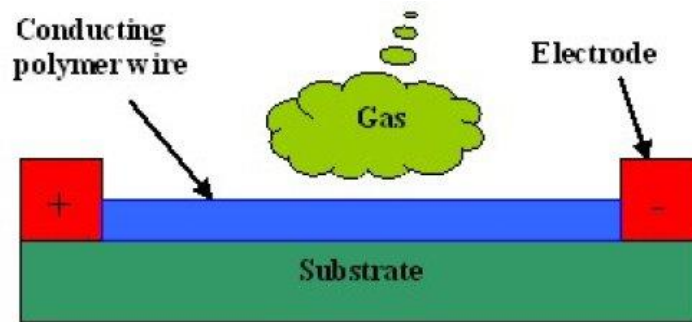


Εικόνα 11 : Ενδοπλεκόμενο (interdigitated) ηλεκτρόδιο και πολυμερικός αισθητήρας τύπου αντίστασης [10]

2.4 Αισθητήριο υλικό – Επιλογή Ανιχνευτικού Μέσου

Για την επιλογή του αισθητήριου υλικού είναι απαραίτητο να υπολογιστούν μια σειρά από παράμετροι όπως : η κατηγορία του αισθητήρα (πιεζοηλεκτρικός, οπτικός, θερμικός, ηλεκτρικός), το είδος του αναλύτη που είναι υπό ανίχνευση (αέρια, ιόντα, πτητικοί ατμοί, DNA, βακτήρια κ.α.), την επιλεκτικότητα του υλικού, την επαναληψιμότητα, τον χρόνο απόκρισης και την θερμοκρασία λειτουργίας. Επίσης σημαντικό είναι και συνήθως τέτοια υλικά επιλέγονται, να μην φθείρονται γρήγορα λόγω οξείδωσης ή ηλεκτρόλυσης με τον χρόνο, να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση όταν αφαιρεθεί ο αναλύτης, και να έχουν ικανοποιητικά όρια ανίχνευσης.

Τα κύρια υλικά που συναντώνται στην βιβλιογραφία είναι είτε ανόργανα όπως οξειδία μετάλλων είτε οργανικά και κυρίως πολυμερή. Παρ' όλο που τα ανόργανα παρουσιάζουν καλύτερη επιλεκτικότητα σε σχέση με τα πολυμερή, στις περισσότερες περιπτώσεις βλέπουμε να χρησιμοποιούνται τα δεύτερα αφού εκτός από τους σχετικά καλούς χρόνους απόκρισης που έχουν, παρουσιάζουν πολύ καλή αντιστρεψιμότητα. Δηλαδή επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση όταν αφαιρεθεί ο αναλύτης και μπορούν να επαναλάβουν την μέτρηση. Η δυνατότητα σύνθεσης υλικών με εκλεκτικές ομάδες μορίων αυξάνουν την επιλεκτικότητα ενώ η πληθώρα τεχνικών εναπόθεσης που έχουν (επίστρωση δια περιστροφής spin coating, χύτευση, εμβάπτιση, εκτύπωση ψεκασμού μελάνης κ.α.) τοποθετούν τα πολυμερή στην πρώτη θέση προτίμησης στην κατασκευή χημικών αισθητήρων.



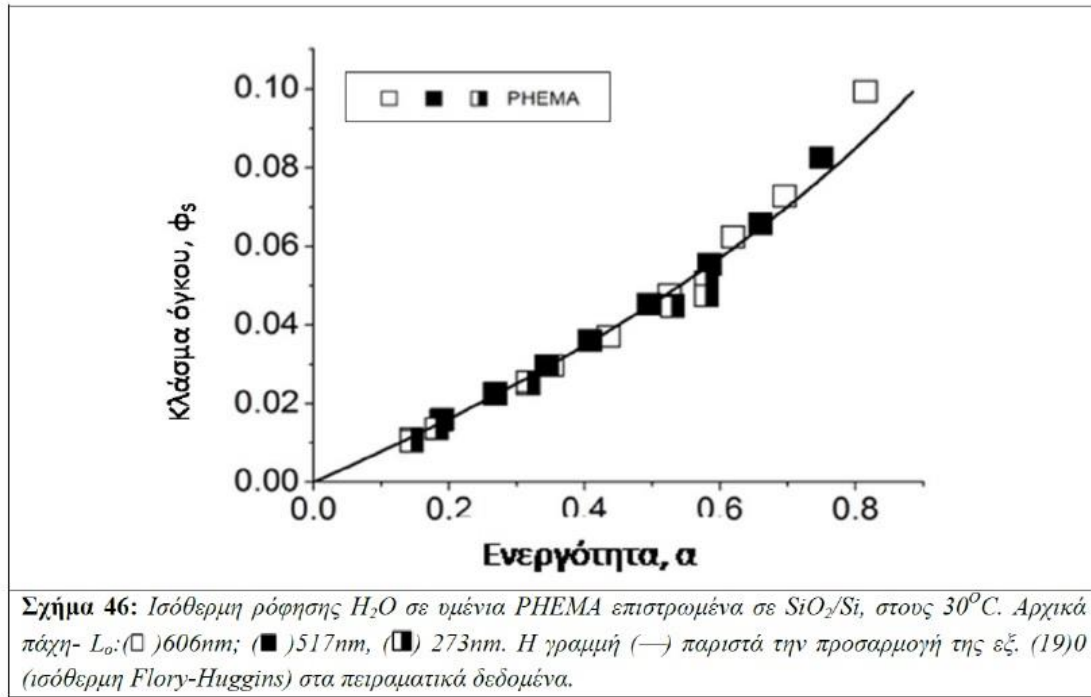
Εικόνα 12 : Σχέδιο χημικού αισθητήρα [11]

Ο κύριος λόγος που κάνει τα πολυμερή τόσο χρήσιμα για τους χημικούς αισθητήρες είναι ότι μπορούν εύκολα να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση μετά την απομάκρυνση του αναλύτη που ανιχνεύουν. Επίσης εμφανίζουν πολλές φυσικοχημικές ιδιότητες οι οποίες σχετίζονται είτε άμεσα είτε έμμεσα με την αρχή λειτουργίας των χημικών αισθητήρων. Για παράδειγμα υπάρχουν διηλεκτρικά πολυμερή [12], αγώγιμα, πολυμερή που συμπεριφέρονται σαν ηλεκτρολύτες κ.α. Επίσης σημαντικό πέραν των ιδιοτήτων είναι ότι τα πολυμερή παρουσιάζουν και γραμμική συμπεριφορά στην απόκριση του αισθητήρα. Ενώ η μειωμένη επιλεκτικότητά τους μπορεί να ξεπεραστεί εύκολα με την κατασκευή συστήματος πολλών αισθητήρων από διαφορετικά πολυμερή, που όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αυτήν η λύση θα επιχειρηθεί κι εδώ.

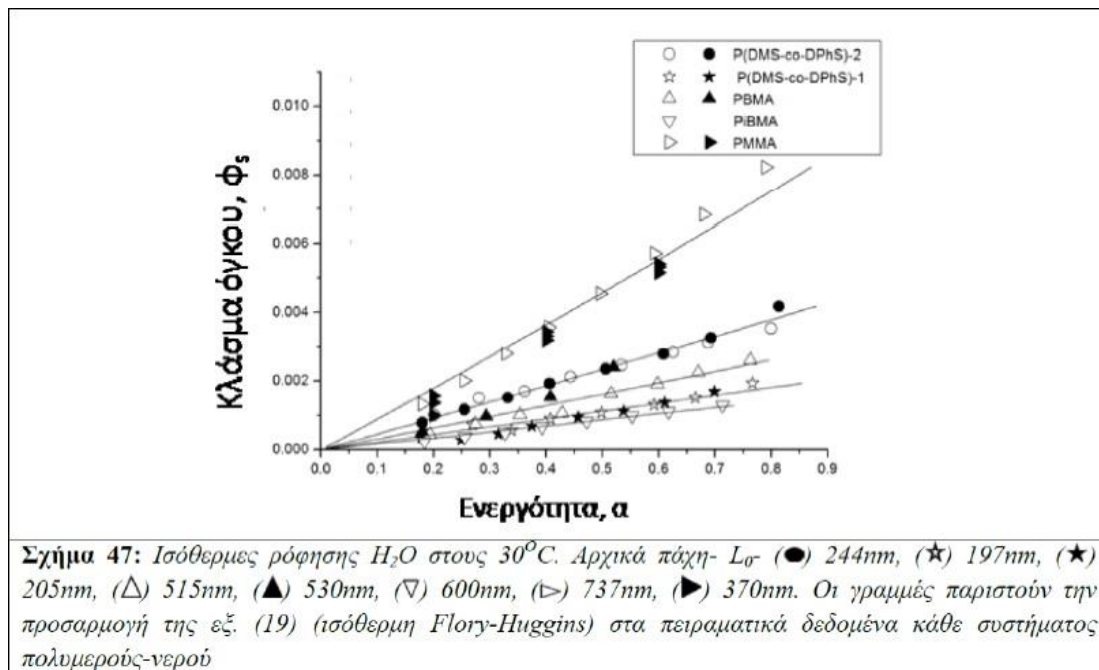
Όταν ο αισθητήρας λειτουργεί σε σύνθετο περιβάλλον αυτό το σύστημα αισθητήρων σε συνδυασμό με την κατάλληλη επεξεργασία του σήματος, προσφέρει την αύξηση της επιλεκτικότητας και την ταυτόχρονη αναγνώριση πολλών ουσιών. Στην βιβλιογραφία αυτές οι διατάξεις αναφέρονται ως ηλεκτρονικές μύτες αφού προσπαθούν να μιμηθούν την αρχή λειτουργίας της όσφρησης των ζωντανών οργανισμών. Η επιλεκτικότητα δεν είναι ξεχωριστή για κάθε ένα αισθητήρα σε κάποια ουσία, αλλά επεξεργάζοντας τις αποκρίσεις τους μπορεί να αποτυπωθεί το δακτυλικό αποτύπωμα του περιβάλλοντος που λειτουργούν οι αισθητήρες. Αντίστοιχες ερευνητικές εργασίες υπάρχουν πολλές [13], ενώ έχουν κατασκευαστεί και εμπορικά πρότυπα ηλεκτρονικής μύτης που χρησιμοποιούνται κυρίως σε βιομηχανίες τροφίμων και σε διαγνωστικές εφαρμογές [14,15].

Στην πρώτη φάση του πειράματος, δημιουργείται περιβάλλον με ατμούς υγρασίας σε συνθήκες εργαστηρίου, όπου τοποθετούνται οι αισθητήρες. Από την βιβλιογραφία και την εμπειρία του εργαστηρίου αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθούν τα πολυμερή PHEMA, PBMA, PIBMA και PEMA. Από αυτά τα πολυμερή το PHEMA είναι υδρόφιλο και πολύ επιλεκτικό στην υγρασία ενώ το PBMA, το PIBMA και το PEMA λιγότερο. Στο γράφημα της εικόνας 13 φαίνεται η αύξηση του κλάσματος όγκου όσο αυξάνεται η ενεργότητα της υγρασίας για το

πολυμερές PHEMA και στο γράφημα 14 γίνεται μια σύγκριση με τα πολυμερή PBMA και PIBMA.



Εικόνα 13 : Ισόθερμη ρόφηση H_2O στους $30^\circ C$ για διάφορα πάχη πολυμερούς PHEMA [16]



Εικόνα 14 : Ισόθερμη ρόφηση H_2O στους $300C$ για διάφορα πάχη των πολυμερών PBMA, PIBMA [16]

Παρατηρείται ότι το κλάσμα όγκου για ίδιες τιμές ενεργότητας (συγκέντρωση υγρασίας) είναι ως και δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο στην περίπτωση του PHEMA απ' ότι στο PBMA και στο PIBMA.

2.5 Κατασκευή του Χημικού Αισθητήρα Αερίων

Σε αυτήν την παράγραφο θα αναφερθεί η κατασκευή των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες του πειράματος. Το πρώτο στάδιο της κατασκευής ήταν ο καλός καθαρισμός του δισκίου από πυρίτιο με την μέθοδο Piranha (διάλυμα 1: 1 → H₂SO₄ –H₂O₂) και ξέβγαλμα με απιονισμένο νερό για αρκετά λεπτά. Το επόμενο βήμα ήταν η ανάπτυξη θερμικού οξειδίου του πυριτίου πάχους 500 nm και η λιθογράφιση των δακτυλωτών ηλεκτροδίων που κατασκευάστηκαν με την τεχνική της εξάχνωσης μετάλλου μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (e-gun evaporation). Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε για την λιθογραφία αποτελούνταν από πολλές μονάδες όπου η κάθε μονάδα απαρτιζόταν από τέσσερις αισθητήρες διαφορετικών αποστάσεων ηλεκτροδίων ο καθένας (5μm, 10μm, 10 μm και 30 μm).

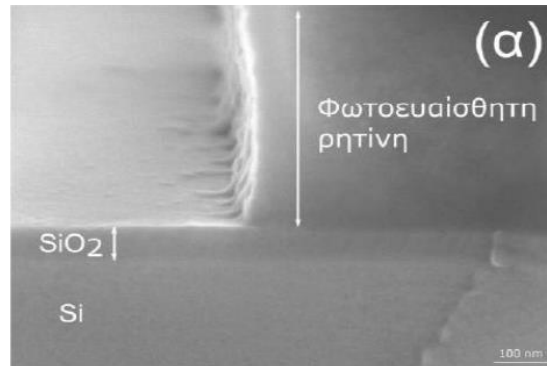
2.5.1 Κατασκευή ηλεκτροδίων

Η κατασκευή των ηλεκτροδίων προϋποθέτει την κατασκευή και τροποποίηση κατάλληλα μέσω οπτικής λιθογραφίας ενός υποστρώματος πυριτίου με οξείδιο πάχους 500 nm. Κατόπιν τοποθετήθηκε το δείγμα στο εσωτερικό ενός θαλάμου όπου δημιουργήθηκε κενό και στον οποίο τοποθετήθηκε επίσης το υλικό που αποφασίστηκε να εναποτεθεί (στην περίπτωση μας χρησιμοποιήθηκε χρυσός) σε μία υδρόψυκτη θήκη από επινικελωμένο χαλκό. Το υλικό αυτό ονομάζεται και στόχος διότι στην συνέχεια βομβαρδίζεται από μία δέσμη ηλεκτρονίων που προέρχεται από ένα νήμα βολφραμίου λόγω θερμιοτικής εκπομπής ηλεκτρονίων.

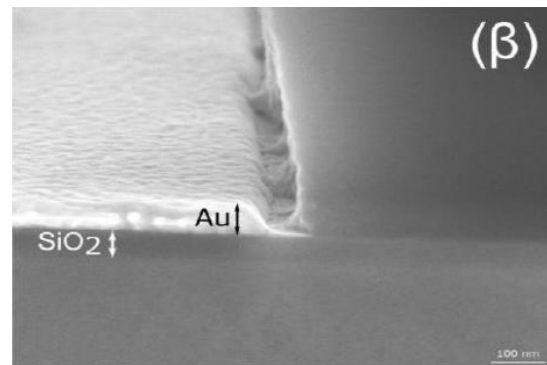
Εάν και εφόσον είναι επιθυμητή η θερμική μόνωση του στόχου τότε υπάρχει η δυνατότητα τοποθέτησης του εντός πυρίμαχου σκεύους. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική κατά την πρόσκρουση τους στον στόχο, με αποτέλεσμα την δημιουργία μίας μικρής περιοχής με υλικό του στόχου που αρχικά αναβράζει και τελικά εξατμίζεται. Οι ατμοί που σχηματίζονται λόγω της εξάτμισης τελικά εναποτίθενται στην επιφάνεια του δείγματός μας όπου στερεοποιούνται ξανά και δημιουργούν ένα λεπτό υμένιο (στην περίπτωση μας 25 nm).

Με την μέθοδο της εξάχνωσης μετάλλου μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (e-gun) δίνεται η δυνατότητα εναπόθεσης ακόμα και σε δύστηκτα μέταλλα. Το περιττό μέταλλο αφαιρείται με την διαδικασία του Lift – off ενώ όποια υπολείμματα ρητίνης υπάρχουν αποκολλήθηκαν τελικά απ' το δείγμα μετά την παραμονή του εντός της ακετόνης για τουλάχιστον τρεις ώρες και την εμβάπτιση του σε λουτρό υπερήχων για 60 sec. Στις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας που ακολουθούν [16] φαίνεται η δομή του δείγματος 15α) πριν την εναπόθεση του χρυσού αλλά μετά την σχηματοποίηση της επιφάνειας με οπτική λιθογραφία, 15β) μετά την εναπόθεση

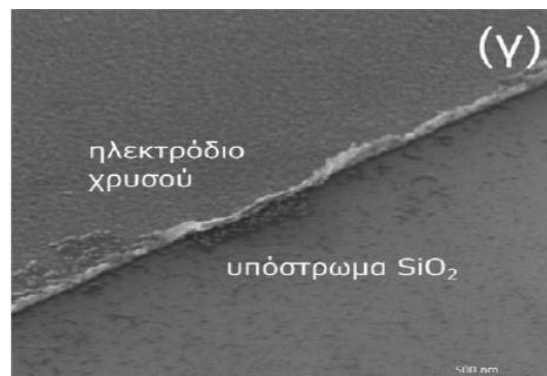
του χρυσού αλλά πριν την αποβολή του περιττού μετάλλου και της ρητίνης και 15γ) η τελική δομή μετά το Lift – off.



Εικόνα 15 : α) Δομή δείγματος πριν την εναπόθεση του χρυσού αλλά μετά την σχηματοποίηση της επιφάνειας με οπτική λιθογραφία



Εικόνα 15 : β) Δομή δείγματος μετά την εναπόθεση του χρυσού αλλά πριν την αποβολή του περιττού μετάλλου και της ρητίνης



Εικόνα 15 : γ) Τελική δομή μετά το Lift – off

2.5.2 Εναπόθεση Νανοδομημάτων

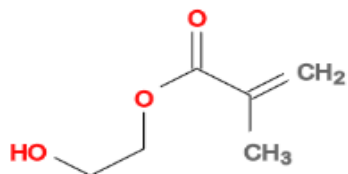
Νανοδομημένα πλατίνια παράχθηκαν μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής σταθερού ρεύματος (DC sputtering). Το sputtering είναι μια γνωστή πρακτική εναπόθεσης τόσο λεπτών υμενίων υλικών όσο και νανοδομημάτων η οποία

επιτρέπει τον έλεγχο του μεγέθους, της ροής και της επιφανειακής πυκνότητας των νανοσωματιδίων [17] όπως έχει αναφερθεί αναλυτικά στο πρώτο κεφάλαιο. Αρχικά τοποθετήθηκαν τα δείγματα (δισκία πυριτίου με δακτυλωτά ηλεκτρόδια χρυσού) σε θάλαμο όπου δημιουργήθηκε κενό της τάξης των 10-6 mbar. Εφαρμόστηκε αρνητική τάση στην άνοδο για να επιταχυνθούν τα κατιόντα αργού και αυτά με την σειρά τους να βομβαρδίσουν τον στόχο όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση ήταν πλατίνα καθαρότητας 99,99%.

Ο βομβαρδισμός είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία νανοσωματιδίων τα οποία λόγω της διαφοράς πίεσης των θαλάμων που βρίσκονταν ο στόχος και το δείγμα και με τη βοήθεια της ροής ενός αδρανούς αερίου οδηγήθηκαν και εναποτέθηκαν στο υπόστρωμα. Το μέγεθος των νανοσωματιδίων ελέγχεται ρυθμίζοντας την απόσταση του δείγματος από τον στόχο και την ροή του αδρανούς αερίου. Η πυκνότητα εναπόθεσης εξαρτάται από τον χρόνο διεξαγωγής της διαδικασίας που στην περίπτωσή μας ήταν 10 min δίνοντας ποσοστό κάλυψης νανοσωματιδίων 48%. Τα νανοσωματίδια που παράχθηκαν είναι διαμέτρου 2-12 nm. Η ροή του αργού ήταν σταθερά στα 60 – 61 sccm, η τιμή του ρεύματος 0,1 – 0,12 A, η τάση επιτάχυνσης που εφαρμόστηκε ήταν από 200 V ως 280 V, η ροή των νανοσωματιδίων περίπου στα 0,4 Å/min και η απόσταση του δείγματος από τον στόχο μόνιμα στα 40 cm.

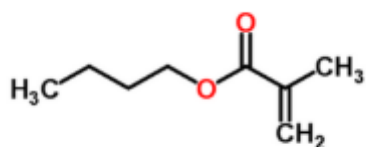
2.5.3 Τα πολυμερή και ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων

Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για το πείραμα, υπάρχουν στο εργαστήριο σε μορφή σκόνης. Για να είναι δυνατή η εναπόθεσή τους έπρεπε να φτιαχτούν διαλύματα με αυτά. Τα πολυμερή που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν ως ανιχνευτικά μέσα είναι το PHEMA [Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)], το PBMA [Poly(butyl methacrylate)] το PIBMA [Poly(isobutyl methacrylate)] και το PEMA [Poly(ethyl methacrylate)] που όπως φάνηκε από την βιβλιογραφία πληρούν τα κριτήρια επιλογής. Μετά από βιβλιογραφική επιλέχτηκε ο διαλύτης PGMEA (Propylene Glycol Methyl Ether Acetate).



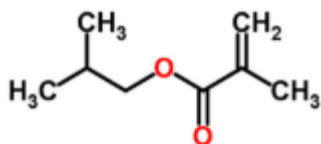
PROPERTY	UNIT	VALUE / RANGE	PREFERRED
Molecular Weight of Repeat unit	g mol ⁻¹	130.14	
Van-der-Waals Volume V_{VW}	mL mol ⁻¹	69.05	
Molar Volume V_m	mL mol ⁻¹	101.2 - 107.9	103.8
Density ρ	g mL ⁻¹	1.21 - 1.29	1.25
Solubility Parameter δ	MPa ^{1/2}	23.3 - 24.5	23.8
Molar Cohesive Energy E_{coh}	J mol ⁻¹	57600 - 60500	59000
Glass Transition Temperature T_g	K	350 - 408	375
Molar Heat Capacity C_p	J (mol K) ⁻¹	176.1 - 182.9	178.8
Entanglement Molecular Weight M_e	g mol ⁻¹	24500 - 27700	26200
Index of Refraction n	none	1.51 - 1.52	1.52

Εικόνα 16 : PHEMA monomer structure and properties [18]



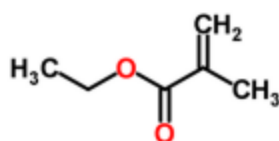
PROPERTY	UNIT	VALUE / RANGE	PREFERRED
Molecular Weight of Repeat unit	g mol ⁻¹	142.20	
Van-der-Waals Volume V_{VW}	mL mol ⁻¹	87.04	
Molar Volume V_m	mL mol ⁻¹	132.6 - 136.0	133.8
Density ρ	g mL ⁻¹	1.05 - 1.07	1.06
Solubility Parameter δ	MPa ^{1/2}	17.8 - 18.2	18.0
Molar Cohesive Energy E_{coh}	J mol ⁻¹	42000 - 44000	43300
Glass Transition Temperature T_g	K	288 - 298	293
Molar Heat Capacity C_p	J (mol K) ⁻¹	215 - 222 265 - 278	219 (s) 271 (l,r)
Entanglement Molecular Weight M_e	g mol ⁻¹	21400 - 22200	21800
Index of Refraction n	none	1.48 - 1.49	1.48

Εικόνα 17 : PBMA monomer structure and properties [19]



PROPERTY	UNIT	VALUE / RANGE	PREFERRED
Molecular Weight of Repeat unit	g mol ⁻¹	142.20	
Van-der-Waals Volume V_{vW}	mL mol ⁻¹	87.04	
Molar Volume V_m	mL mol ⁻¹	132.6 - 138.1	134.7
Density ρ	g mL ⁻¹	1.03 - 1.07	1.06
Solubility Parameter δ	MPa ^{1/2}	17.3 - 17.8	17.6
Molar Cohesive Energy E_{coh}	J mol ⁻¹	41200 - 42300	41700
Glass Transition Temperature T_g	K	321 - 322 335 - 336	328
Molar Heat Capacity C_p	J (mol K) ⁻¹	208 - 225	215
Entanglement Molecular Weight M_e	g mol ⁻¹	21400	21400
Index of Refraction n	none	1.47 - 1.49	1.48

Εικόνα 18 : PIBMA monomer structure and properties [20]



PROPERTY	UNIT	VALUE / RANGE	PREFERRED
Molecular Weight of Repeat unit	g mol ⁻¹	114.14	
Van-der-Waals Volume V_{vW}	mL mol ⁻¹	66.48	
Molar Volume V_m	mL mol ⁻¹	100.0 - 103.0	101.5
Density ρ	g mL ⁻¹	1.11 - 1.14	1.12
Solubility Parameter δ	MPa ^{1/2}	18.2 - 18.5	18.4
Molar Cohesive Energy E_{coh}	J mol ⁻¹	33200 - 34800	34200
Glass Transition Temperature T_g	K	341	
Molar Heat Capacity C_p	J (mol K) ⁻¹	162 - 175	167
Entanglement Molecular Weight M_e	g mol ⁻¹	12900 - 14100	13500
Index of Refraction n	none	1.48 - 1.49	1.49

Εικόνα 19 : PEMA monomer structure and properties [21]

Για να είναι ομοιόμορφη η εναπόθεση των πολυμερών, έπρεπε να παρασκευαστούν διαλύματα περιεκτικότητας 10% για το PHEMA και 7% για τα άλλα

τρια πολυμερή. Αποδείχτηκε ότι 3000rpm για 40sec περιστροφής, 3000rpm για 60sec, 4000rpm για 60sec και 2000rpm για 60 sec PHEMA,PIBMA,PEMA και PBMA αντίστοιχα, έδιναν μία ομοιόμορφη στρώση πολυμερούς, πάχους 400 – 600 nm.

Αυτές οι συγκεντρώσεις κατέληξαν μετά από πολλές δοκιμές εναπόθεσης με τη μέθοδο του spin coating και αντίστοιχων μετρήσεων του πάχους του πολυμερούς με τη βοήθεια του προφιλόμετρου. Όπως θα δειχτεί και παρακάτω με αυτές τις συγκεντρώσεις και τις αντίστοιχες ρυθμίσεις στο spin coater επιτεύχθηκαν ομοιόμορφες επιστρώσεις πολυμερών, πάχους 400-600 nm και για τα τέσσερα πολυμερή. Για να φτιαχτούν τα διαλύματα επίσης, χρησιμοποιήθηκε μια πολύ ευαίσθητη ζυγαριά, μια πιπέτα και για την ανάδευση χρησιμοποιήθηκε μαγνήτης που περιστρεφόταν μέσα στο διάλυμα με την εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου. Τέλος έγινε η επικόλληση των δειγμάτων σε κατάλληλα διαμορφωμένη πλακέτα PCB εποξειδικής ρητίνης. Οι μεταλλικές συνδέσεις φέρνουν σε επαφή τα pads των αισθητήρων με τα στοιχεία του εξωτερικού κυκλώματος με wire bonding.

2.5.4 Εναπόθεση πολυμερών με την τεχνική του spin coating

Όπως και κάθε τεχνική εναπόθεσης έτσι και αυτή του spin coating έχει τόσο θετικά όσο και αρνητικά στοιχεία. Το πιο θετικό στοιχείο είναι ο μικρός χρόνος που απαιτεί για την εναπόθεση ενώ το πιο αρνητικό είναι το πρόβλημα που υπάρχει με την ακρίβεια, αφού δεν μπορείς υπολογιστεί ακριβώς το πώς θα απλώσει το υλικό που εναποτίθεται με αποτέλεσμα να υπάρχει μια δυσκολία στο να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο υμένιο που να μην περιβάλλει τα pads των ηλεκτροδίων.



Εικόνα 20 : Η διάταξη του spin coating [16]

Όπως περιγράφεται και από το όνομά της, αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί την στροφορμή για να εναποθέσει το υλικό πάνω σε ένα υπόστρωμα. Αποτελείται από μια κυλινδρική βάση η οποία μπορεί να περιστρέφεται γύρω από άξονα που περνάει από το κέντρο της με αρκετά μεγάλη ταχύτητα. Με αυτόν τον τρόπο, τοποθετώντας το υπόστρωμα στο κέντρο του κυλίνδρου και με τη βοήθεια μιας αντλίας κενού που είναι συνδεδεμένη με την συσκευή για να συγκρατεί το υλικό σταθερά, μαζί με τον κύλινδρο που περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του περιστρέφεται και το υπόστρωμα. Με τη βοήθεια μιας πιπέτας τοποθετείται μια ποσότητα υγρής ουσίας που και με κατάλληλες ρυθμίσεις των στροφών ανά λεπτό και του χρόνου περιστροφής δημιουργούνται υμένια αντίστοιχου πάχους

2.6 Αρχή λειτουργίας

Όταν ο αισθητήρας βρίσκεται σε περιβάλλον ενός αερίου (αναλύτης) σε σταθερή θερμοκρασία, τα μόνα μεγέθη που μεταβάλλονται όταν μεταβληθεί η συγκέντρωση του αναλύτη είναι η διηλεκτρική σταθερά και οι αποστάσεις των νανοσωματιδίων. Και οι δύο μεταβολές οφείλονται στο γεγονός ότι το πολυμερές που έχει εναποθετηθεί στην διάταξη προσροφάει μέρος του αναλύτη που έρχεται σε επαφή μαζί του.

Όπως είναι λογικό να συμβαίνει όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αερίου όλο και περισσότερο διογκώνεται το πολυμερές και φυσικά όλο και αυξάνουν οι αποστάσεις των νανοσωματιδίων. Επειδή ο αναλύτης που θα χρησιμοποιηθεί έχει μεγάλες διηλεκτρική σταθερά ($\epsilon_{\text{υγρασίας}}=80,1$) κατά την διάρκεια της διόγκωσης θα αυξάνεται και η διηλεκτρική σταθερά του αισθητήρα.

Απομακρύνοντας όμως τα νανοσωματίδια και αυξάνοντας την διηλεκτρική σταθερά δυσχεραίνεται το έργο των φορέων να μεταφερθούν από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ηλεκτρική αντίσταση του αισθητήρα. Μετά το πέρας των πειραμάτων και την κατάλληλη επεξεργασία των δεδομένων δίνεται η δυνατότητα να αναγνωριστούν οι μεταβολές της ηλεκτρικής αντίστασης που παρουσίασε ο αισθητήρας για τις αντίστοιχες μεταβολές της συγκέντρωσης του αναλύτη που πραγματοποιήθηκαν.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί η ίδια διάταξη για την μέτρηση χωρητικότητας αντί την ηλεκτρική αντίσταση, παρόλα αυτά δεν κρίθηκε απαραίτητο για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.

2.7 Βιβλιογραφία

- [1] Debéda, H., Rebière, D., Pistré, J., & Ménill, F. (1995). Thick film pellistor array with a neural network post-treatment. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 27(1-3), 297-300.
- [2] Brailsford, A. D., Yussouff, M., & Logothetis, E. M. (1997). A first-principles model of the zirconia oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 44(1), 321-326.
- [3] Lucklum, R., & Hauptmann, P. (2000). The quartz crystal microbalance: mass sensitivity, viscoelasticity and acoustic amplification. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 70(1), 30-36.
- [4] Hughes, R. C., & Schubert, W. K. (1992). Thin films of Pd/Ni alloys for detection of high hydrogen concentrations. *Journal of Applied Physics*, 71(1), 542-544.
- [5] Heller, I., Janssens, A. M., Männik, J., Minot, E. D., Lemay, S. G., & Dekker, C. (2008). Identifying the mechanism of biosensing with carbon nanotube transistors. *Nano Letters*, 8(2), 591-595..
- [6] Myers, M., Cooper, J., Pejcic, B., Baker, M., Raguse, B., & Wieczorek, L. (2011). Functionalized graphene as an aqueous phase chemiresistor sensing material. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(1), 154-158.
- [7] Sberveglieri, G., Faglia, G., Perego, C., Nelli, P., Marks, R. N., Virgili, T., ... & Zamboni, R. (1996). Hydrogen and humidity sensing properties of C 60 thin films. *Synthetic metals*, 77(1), 273-275.
- [8] Liu, J. W., Zhang, S. Y., Qi, H., Wen, W. C., & Yu, S. H. (2012). A General Strategy for Self-Assembly of Nanosized Building Blocks on Liquid/Liquid Interfaces. *Small*, 8(15), 2412-2420.
- [9] <http://www.lambient.com/faq.htm>
- [10] Πανδής, Χ. (2009). Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για χρήση σε χημικούς αισθητήρες (Doctoral dissertation, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών. Τομέας Φυσικής).
- [11] <http://www.wur.nl/en/Expertise-Services/Chair-groups/Agrotechnology-and-Food-Sciences/Laboratory-of-Organic-Chemistry/PhD-study-trips/PhD-trip-2009/Abstracts/Tin-Doan.htm>
- [12] Harsányi, G. (2000). Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities. *Sensor Review*, 20(2), 98-105.

[13] Bartlett, P. N., Elliott, J. M., & Gardner, J. W. (1997). Electronic noses and their application in the food industry. Food technology (USA).

[14] www.nose-network.org

[15] Di Natale, C., Macagnano, A., Martinelli, E., Paolesse, R., D'Arcangelo, G., Roscioni, C., ... & D'Amico, A. (2003). Lung cancer identification by the analysis of breath by means of an array of non-selective gas sensors. Biosensors and Bioelectronics, 18(10), 1209-1218.

[16] Μαδιανός, Λ. Μ., & Madianos, L. Μ. (2013). Χημικοί αισθητήρες ναοσωματιδίων (Master's thesis).

[17] Oikonomou, P., Manoli, K., Goustouridis, D., Raptis, I., & Sanopoulou, M. (2009). Polymer/BaTiO₃ nanocomposites based chemocapacitive sensors. Microelectronic Engineering, 86(4), 1286-1288.

[18] <http://polymerdatabase.com/polymers/Poly2-hydroxyethyl-2-methylpropenoate.html>

[19] <http://polymerdatabase.com/polymers/polybutylmethacrylate.html>

[20] <http://polymerdatabase.com/polymers/polyethylmethacrylate.html>

[21] <http://polymerdatabase.com/polymers/polyisobutylmethacrylate.html>

3ο Κεφάλαιο «Πειραματικές διαδικασίες και παρουσίαση αποτελεσμάτων»

3.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει παρουσίαση των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και των διαδικασιών που εκτελέστηκαν ώστε να πραγματοποιηθεί το πείραμα, επίσης θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος.

3.2 Γενική περιγραφή πειράματος

Η μεθοδολογία κατασκευής των αισθητήρων που χρησιμοποιήθηκαν έχει χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν σε πειράματα του εργαστηρίου ηλεκτρονικής του τμήματος Φυσικής της ΣΕΜΦΕ τόσο σε υποστρώματα πυριτίου όσο και σε εύκαμπτα υποστρώματα[1]. Η διαφοροποίηση της πειραματικής διαδικασίας της παρούσας εργασίας έγκειται στο γεγονός ότι κατασκευάστηκαν οκτώ ομάδες αισθητήρων με τέσσερα διαφορετικά πολυμερή για την κάθε μία από αυτές, καθώς και το ότι δοκιμάστηκαν σε πραγματικό περιβάλλον.

Κάθε ομάδα αποτελούνταν από τέσσερις αισθητήρες με διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων (5μm, 10μm, 10μm και 30μm). Γνωρίζαμε εκ των προτέρων από προηγούμενη εμπειρία του εργαστηρίου ότι οι αισθητήρες με αποστάσεις ηλεκτροδίων 10 μm θα παρουσίαζαν καλύτερες αποκρίσεις από τους υπόλοιπους αφού για αυτούς είχε επιτευχθεί αρχική αντίσταση που αντιστοιχεί στο percolation threshold [3]. Για τον λόγο αυτό διαγράμματα που θα ακολουθήσουν και τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν αφορούν κυρίως τους αισθητήρες με αποστάσεις ηλεκτροδίων 10 μm.

Στόχος της πειραματικής διαδικασίας ήταν η τοποθέτηση των αισθητήρων τόσο σε περιβάλλον ενός αναλύτη με την μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης για διάφορες τιμές της συγκέντρωσης του αερίου, όσο και η πραγματοποίηση μιας αντίστοιχης προσομοίωσης σε πραγματικές συνθήκες. Η αναμένουσα συμπεριφορά του αισθητήρα που χρησιμοποίησε ως ανιχνευτικό μέσο το PHEMA ήταν να παρουσιάζει πιο υψηλή απόκριση (σχετική μεταβολή της αντίστασης) στους ατμούς υγρασίας σε σχέση με τους αισθητήρες που έχει εναποθετηθεί το PIBMA, το PBMA και το PEMA. Αυτό γιατί ενώ και τα τέσσερα πολυμερή είναι μεθακρυλικά, ανήκουν δηλαδή στην ίδια οικογένεια πολυμερών το PBMA, το PIBMA και το PEMA δεν είναι υδρόφιλα σε αντίθεση με το PHEMA[2].

3.3 Πειραματικές διατάξεις και διαδικασίες

Η πρώτη διαδικασία που πραγματοποιήθηκε ήταν αυτή του χαρακτηρισμού των διατάξεων. Οι πρώτες διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το TEM και το SEM μέσω των οποίων έγινε ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων. Η δεύτερη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν η διάταξη των ηλεκτρικών μετρήσεων με την οποία

μετρήθηκαν και σχεδιάστηκαν οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V με τις οποίες υπολογίστηκαν μέσω της κλίσης τους οι αντιστάσεις των αισθητήρων κι έτσι επιλέχθηκαν τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν τελικά. Η τρίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν το προφιλόμετρο με το οποίο μετρήθηκαν τα πάχη των εναποτιθέμενων πολυμερών. Και οι τέσσερις παραπάνω διατάξεις βρίσκονται στον Τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ.

Για την μέτρηση των αισθητήρων, αρχικά χρησιμοποιήθηκε μια πειραματική διάταξη μέσω της οποίας μετρήθηκε η απόκριση των αισθητήρων παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων υγρασίας, αυτή η διάταξη βρίσκεται στο ινστιτούτο μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Τέλος χρησιμοποιήθηκε μια πειραματική διάταξη που βρίσκεται επίσης στον τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ και επιτρέπει την ταυτόχρονη μέτρηση της αντίστασης οκτώ αισθητήρων η οποία αξιοποιήθηκε για την προσομοίωση σε πραγματικό περιβάλλον.

3.3.1 Χαρακτηρισμός διατάξεων

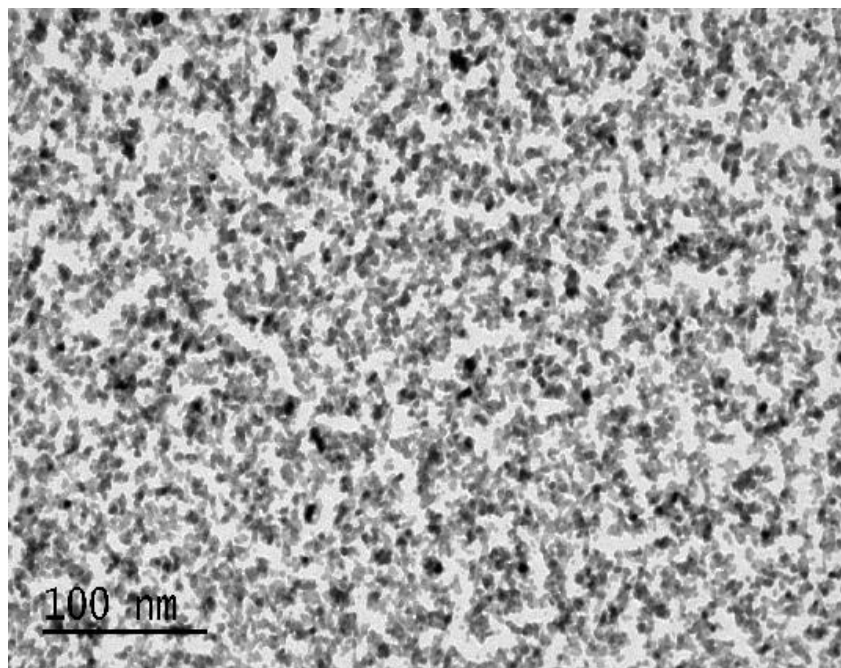
Ο χαρακτηρισμός της διάταξης περιλαμβάνει τρία μέρη. Αρχικά φαίνεται η εικόνα των νανοσωματιδίων και επιβεβαιώνεται το μέγεθός τους, το ποσοστό κάλυψης και η κατανομή τους στην επιφάνεια. Γι' αυτό τον σκοπό χρησιμοποιήθηκαν οι διατάξεις SEM και TEM του εργαστηρίου Φυσικής της ΣΕΜΦΕ.

Ακολούθησαν ηλεκτρικές μετρήσεις για τον χαρακτηρισμό των διατάξεων καθώς επίσης να παρουσιάζουν τιμές ηλεκτρικών αντιστάσεων της τάξης των εκατοντάδων kOhm ή μερικών MOhm που είχε αποδειχτεί σε προγενέστερες εργασίες ότι παρουσιάζουν καλύτερες αποκρίσεις [3].

Μετά την εναπόθεση των πολυμερών ακολούθησε μέτρηση του πάχους των υμενίων. Για να επιβεβαιωθεί ότι τα πολυμερή που εναποθέσαμε είχαν παρόμοια πάχη και περίπου 500 nm που ήταν το επιθυμητό.

3.3.1.1 Χαρακτηρισμός με TEM

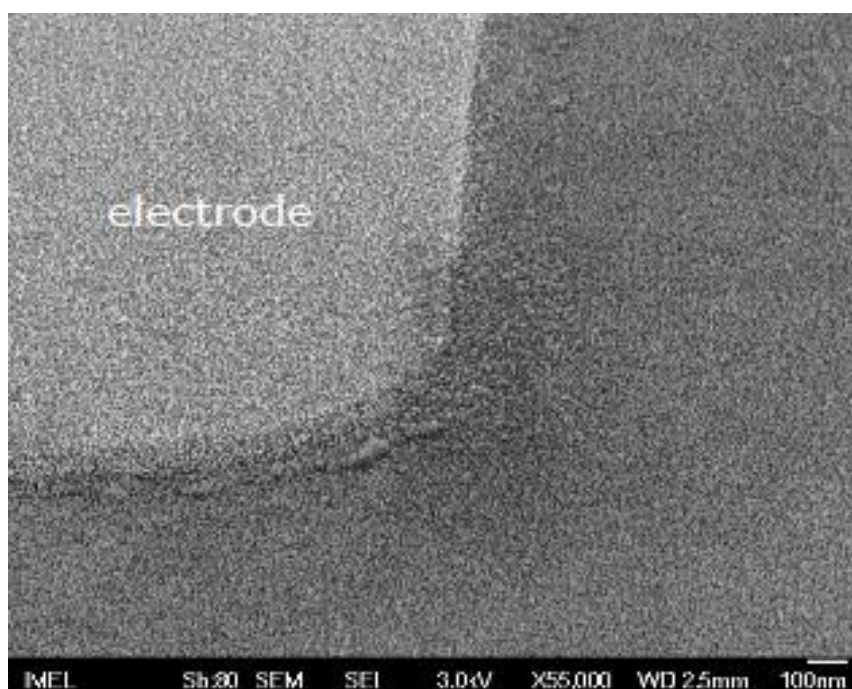
Μέσω της διαδικασίας αυτής επιβεβαιώθηκε όπως φαίνεται και στην εικόνα 21, ότι τη διάμετρος των νανοσωματιδίων ήταν περίπου 5 nm, ενώ η κάλυψη στην επιφάνεια ήταν περίπου 48%, κάτι επιθυμητό για να μην υπερβαίνει την τιμή στην οποία παρατηρείται το percolation threshold[4].



Εικόνα 21 : Φωτογραφία TEM νανοσωματιδίων

3.3.1.2 Χαρακτηρισμός με SEM

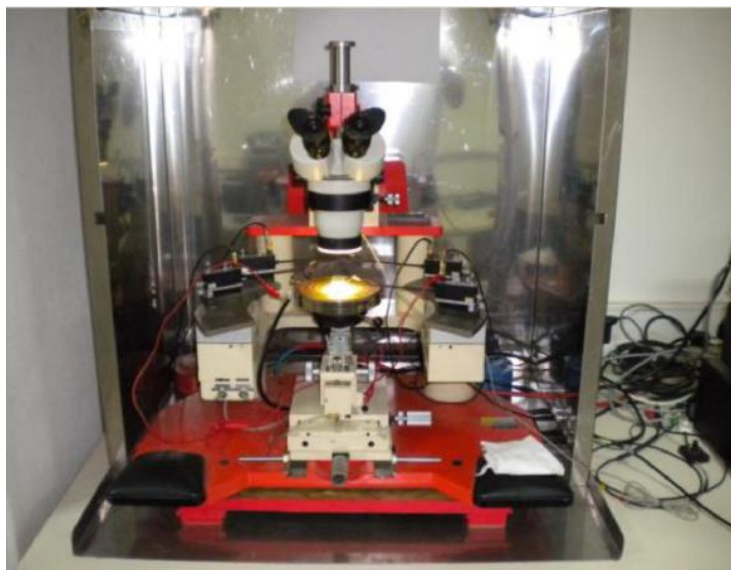
Μέσω αυτής της διαδικασίας παρατηρήθηκε η κατανομή των νανοσωματιδίων που όπως φαίνεται έχουν εναποτεθεί ομοιόμορφα. Στην εικόνα φαίνονται ένα ηλεκτρόδιο και το υπόστρωμα μετά την εναπόθεση νανοσωματιδίων.



Εικόνα 22 : Φωτογραφία SEM νανοσωματιδίων

3.3.1.3 Ηλεκτρικές Μετρήσεις

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των διατάξεων που κατασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκε μια πειραματική διάταξη ηλεκτρικών μετρήσεων η οποία αποτελείται από ένα σύστημα τεσσάρων ακίδων που συνδέονται με μετρητικά όργανα, ένα τροφοδοτικό και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Στον υπολογιστή είναι εγκατεστημένο το πρόγραμμα LabView μέσω του οποίου μπορεί ο χρήστης να καθορίσει μία πλειάδα παραμέτρων. Με την βοήθεια του οργάνου 4140B μ A meter/DC Voltage Source της εταιρίας Hewlett-Packard και επιλέγοντας την λειτουργία “ staircase mode ” μεταβαλλόταν η εφαρμοζόμενη τάση στα pads των διατάξεων με σταθερό βήμα και εν συνεχεία μετριόνταν το ρεύμα (I). Μέσω αυτής της διαδικασίας λήφθηκαν οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - τάσης (I-V) των διατάξεων για τιμές τάσεων από -1V ως 1V με βήμα 0.1V.

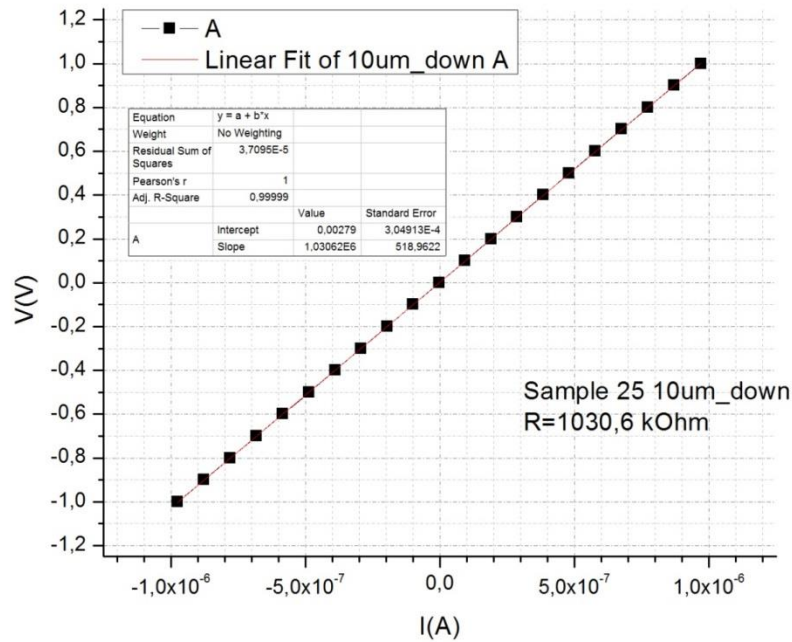


Εικόνα 23 : Η διάταξη των ηλεκτρικών μετρήσεων

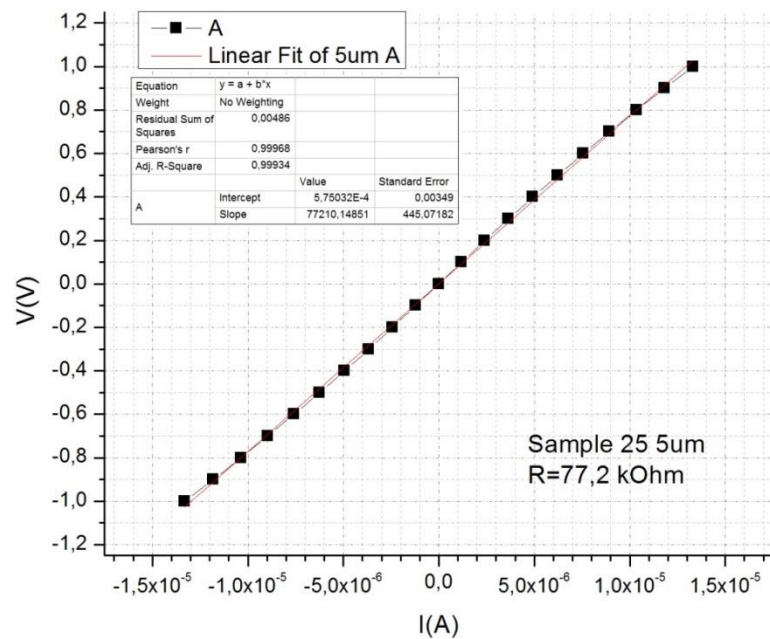
Όλη η διάταξη, όπως φαίνεται και στη φωτογραφία, είναι τοποθετημένη εντός μεταλλικού θαλάμου ο οποίος βοηθά στη θωράκιση από παρασιτικά ρεύματα ηλεκτροστατικής φύσεως. Η πειραματική διαδικασία ξεκινάει τοποθετώντας το δείγμα σε μία μεταλλική βάση το οποίο συγκρατείται σταθερό με την βοήθεια μιας αντλίας κενού και μιας οπής στην βάση. Περιφερειακά της βάσης υπάρχουν τέσσερις ακίδες βολφραμίου με δυνατότητα κίνησης και στους τρεις άξονες.

Λόγω του ότι οι διατάξεις διαθέτουν δύο ηλεκτρικές επαφές, χρησιμοποιήθηκαν δύο από τις τέσσερις ακίδες, οι οποίες έρχονται σε επαφή με τα pads, με την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου που είναι ενσωματωμένο πάνω από την μεταλλική βάση. Παρακάτω παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - τάσης που προέκυψαν για ορισμένα από τα δείγματα που τελικά επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας. Τα κριτήρια επιλογής ήταν φυσικά η λειτουργικότητα των διατάξεων καθώς επίσης να παρουσιάζουν

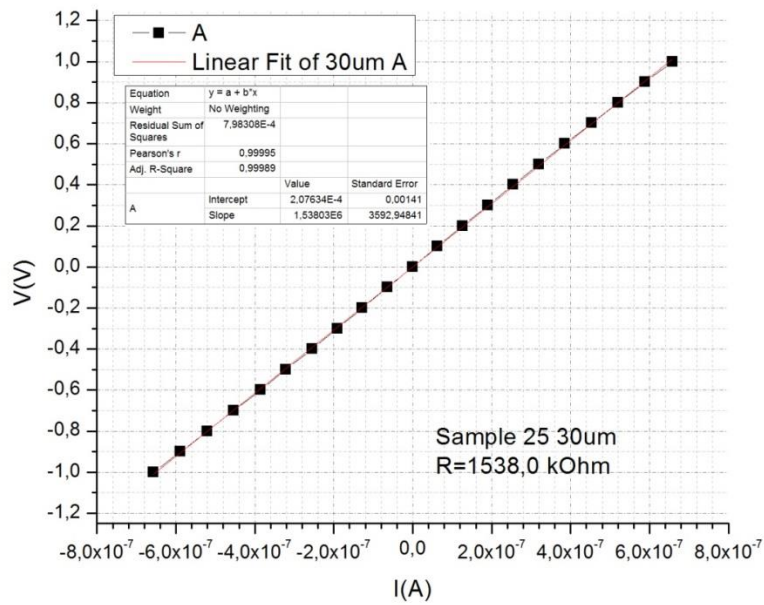
τιμές ηλεκτρικών αντιστάσεων της τάξης των εκατοντάδων kOhm ή μερικών MOhm που είχε αποδειχτεί σε προγενέστερες εργασίες ότι παρουσιάζουν καλύτερες αποκρίσεις [3].



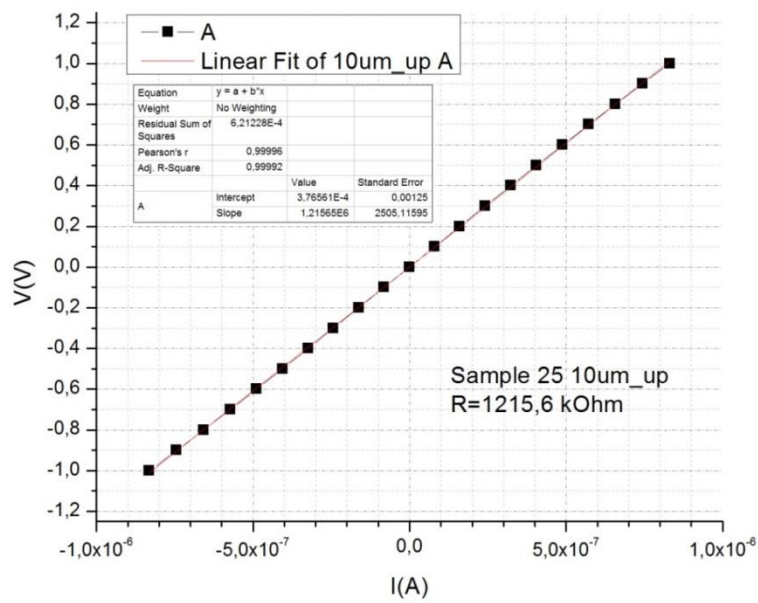
Εικόνα 24 : I-V αισθητήρα 10um



Εικόνα 25 : I-V αισθητήρα 5um



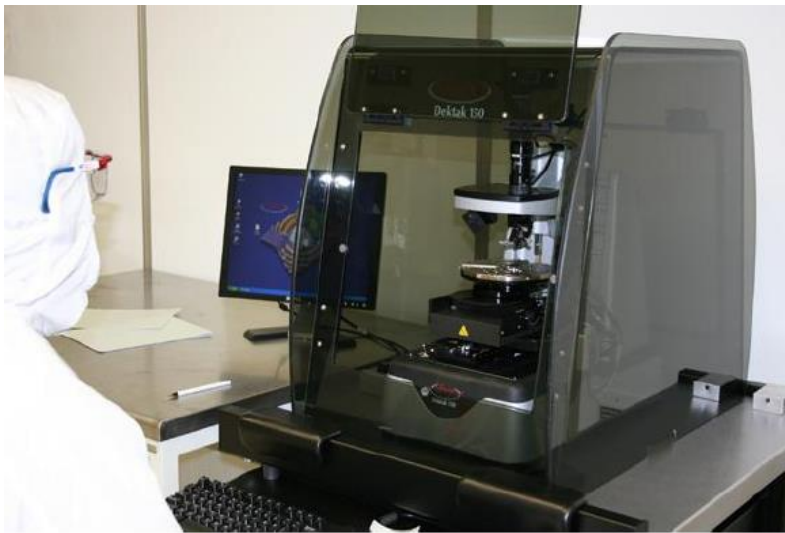
Εικόνα 26 : I-V αισθητήρα 30 um



Εικόνα 27 : I-V αισθητήρα 10 um

3.3.1.4 Διαδικασία μέτρησης πάχους του πολυμερούς

Αυτή η διαδικασία ακολουθήθηκε για να εξασφαλιστεί ότι τα πολυμερή που εναποτέθηκαν είχαν παρόμοια πάχη και περίπου 500 nm που ήταν το επιθυμητό πάχος. Αρχικά έγιναν αρκετές δοκιμές αλλάζοντας τις παραμέτρους στον spin coater για κάθε πολυμερές ξεχωριστά, σε διαφορετικές περιεκτικότητες πολυμερών, φτιάχνοντας με αυτόν τον τρόπο αρκετά διαφορετικά υμένια με διαφορετικό πάχος. Στη συνέχεια μετρώντας το πάχος με το προφιλόμετρο κατέληξαν οι παράμετροι που χρειαζόνταν να χρησιμοποιηθούν για κάθε πολυμερές. Αυτές οι παράμετροι ήταν ο αριθμός στροφών ανά λεπτό και ο χρόνος περιστροφής καθώς και η περιεκτικότητα του πολυμερούς.

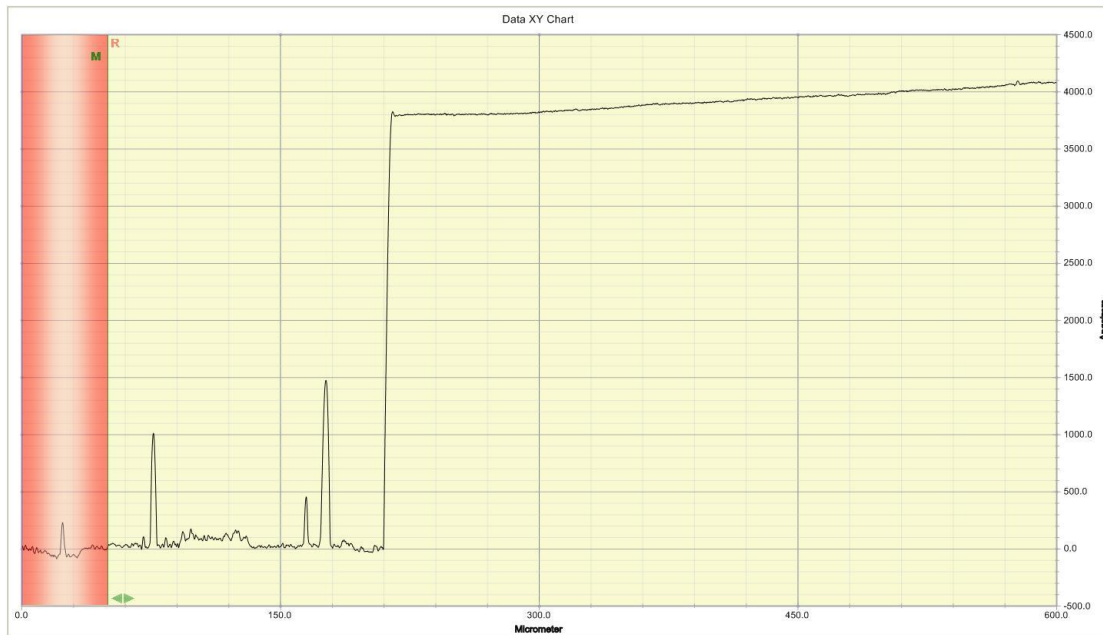


Εικόνα 28 : Προφιλόμερο

Η διαδικασία της μέτρησης του πάχους έγινε με την βοήθεια του προφιλόμετρου. Το προφιλόμετρο χρησιμοποιεί μια ακίδα η οποία πιέζει την επιφάνεια του δείγματος με μία πάρα πολύ μικρή δύναμη (ίσα – ίσα για να είναι πάντα σε επαφή με την επιφάνεια) και ταυτόχρονα σαρώνει μία περιοχή του δείγματος. Κατά την διάρκεια της σάρωσης η ακίδα ακολουθεί την μορφολογία της επιφάνειας και μέσω ενός προγράμματος (DEKTAK) που είναι εγκατεστημένο σε ηλεκτρονικό υπολογιστή την αποτυπώνει σε μορφή διαγράμματος. Η τιμή της δύναμης που ασκεί η ακίδα στο δείγμα όπως επίσης το μήκος και η χρονική διάρκεια της σάρωσης καθορίζονται πάλι μέσω του DEKTAK. Ξεκινώντας λοιπόν την σάρωση από το κέντρο του δείγματος, η ακίδα θα ακουμπήσει το πολυμερές, αν η σάρωση ολοκληρωθεί σε περιοχή του δείγματος όπου δεν έχει εκτυπωθεί πολυμερές, δηλαδή η ακίδα θα ακουμπάει το υπόστρωμα τότε κάνοντας την αφαίρεση της αρχικής από την τελική τιμή έχουμε το πάχος του πολυμερούς. Βασικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι ότι το δείγμα πρέπει να είναι τοποθετημένο στην ειδική

πλατφόρμα αφού πρώτα αυτή έχει αλφαδιαστεί με την βοήθεια ενός αλφαδιού που είναι ενσωματωμένο στο μηχάνημα του προφίλομέτρου καθώς επίσης και η καθαρότητα της ακίδας.

Παρακάτω παρουσιάζεται ενδεικτικά μια εικόνα από τις μετρήσεις του προφίλομέτρου, εικόνα 29:



Εικόνα 29 : Μέτρηση πάχους υμενίου PBMA

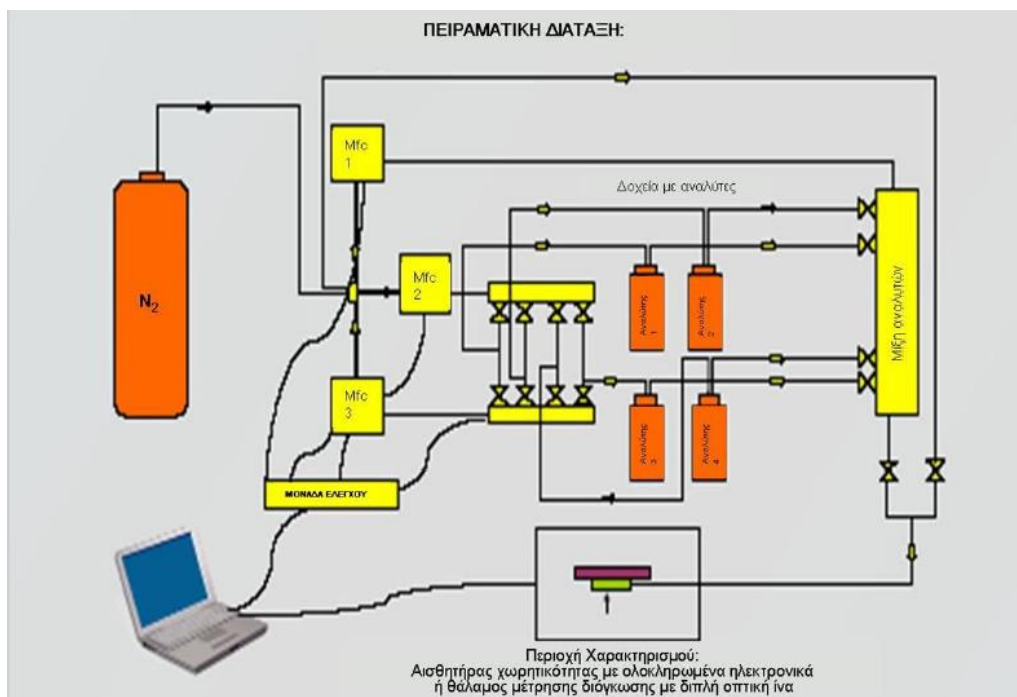
3.3.2 Πειραματική διάταξη μετρήσεων απόκρισης

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

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

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

γ) Το τρίτο μέρος με την σειρά του περιλαμβάνει ένα σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο είναι εγκατεστημένο ένα πρόγραμμα ελέγχου του συστήματος (Labview). Στην εικόνα 30 που ακολουθεί παρουσιάζεται σχηματικά η πειραματική διάταξη.



Εικόνα 30 : Διάταξη μέτρησης απόπρισης

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

1. Τοποθέτηση του δείγματος (κάθε δείγμα και μία τετράδα αισθητήρων) εντός του θαλάμου του οποίου η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή στους 25 °C.
2. Ξήρανση των αισθητήρων περνώντας εντός του θαλάμου ξηρό άζωτο μέχρις ότου σταθεροποιηθεί η τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης.
3. Εισαγωγή στο θάλαμο του δείγματος αζώτου και ατμών του αναλύτη σε συγκέντρωση 500 ppm. Περιμένουμε να σταθεροποιηθεί εκ νέου η τιμή της αντίστασης και μόλις συμβεί αυτό γίνεται πάλι εισαγωγή αζώτου ώστε να επανέλθει ο αισθητήρας και στη συνέχεια αυξάνεται η συγκέντρωση του αναλύτη στα 5000 ppm. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για συγκεντρώσεις : 500 ppm, 5000 ppm, 10000 ppm, 15000 ppm και 20000 ppm.

4. Αφού επέλθει ισορροπία για συγκέντρωση αναλύτη 20000 ppm τότε εισαγάγουμε ξανά στο θάλαμο ξηρό άζωτο με σκοπό να εκροφηθεί ο αναλύτης και να επανέλθουν οι αισθητήρες στην αρχική τους κατάσταση.

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

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

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

3.3.3 Πειραματική διάταξη μέτρησης απόκρισης σε πραγματικό περιβάλλον

Αυτή η πειραματική διάταξη περιλάμβανε μια αυτοσχέδια κατασκευή με ένα κλειστό κουτί στο πάνω μέρος του οποίου είχαν τοποθετηθεί οι αισθητήρες, οι οποίοι ήταν συνδεδεμένοι με μια πλακέτα. Μέσω αυτής της πλακέτας ήταν συνδεδεμένη με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή και ένα αμπερόμετρο Keithley, έδινε την δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης και καταγραφής της αντίστασης αισθητήρων σε πραγματικό χρόνο.

Επίσης, μέσα στο κουτί είχε τοποθετηθεί ένα καταγραφικό υγρασίας και θερμοκρασίας, μέσω του οποίου καταγραφόταν η μεταβολή της σχετικής υγρασίας κατά τη διάρκεια του πειράματος όπως και η θερμοκρασία. Για να είναι δυνατή η μεταβολή της υγρασίας μέσα στο κουτί δοκιμάστηκαν διάφορες μέθοδοι. Η πιο αποδοτική μέθοδος ήταν η τοποθέτηση νερού στο εσωτερικό του κουτιού και με τη βοήθεια μιας σήραγγας την αφαίρεση και προσθήκη νερού. Με αυτόν τον τρόπο έγινε δυνατό το να μένει το περιβάλλον σταθερό έτσι ώστε να μην μεταβάλλεται απότομα η υγρασία στο κουτί.

Επίσης με αυτόν τον τρόπο ήταν καλύτερα ελέγξιμη η ποσότητα του νερού που προσθέταμε άρα και το ποσοστό της σχετικής υγρασίας που θα αυξανόταν τελικά. Μετά από πολλές δοκιμές παρατηρήθηκε πως με 40 ml νερού μετά από 120 min η σχετική υγρασία αυξανόταν περίπου 20%.

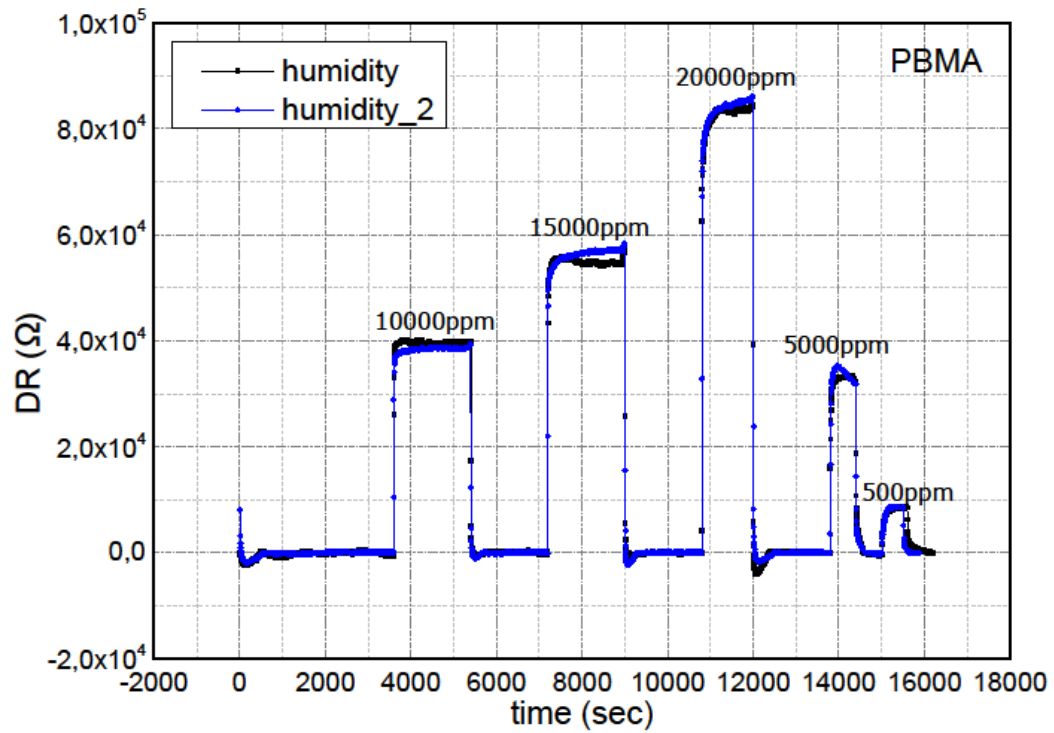
Το ότι με αυτήν την διάταξη υπήρχε η δυνατότητα να αφαιρείται το νερό, έδινε την δυνατότητα να μην αφαιρείται η υγρασία βίαια αλλά ομαλά. Έτσι μετά από 280 min η σχετική υγρασία επέστρεφε στην υγρασία του δωματίου.

Συνοψίζοντας, μέσω της διάταξης που κατασκευάστηκε, αρχικά το πείραμα ξεκινούσε με την σχετική υγρασία του χώρου, τοποθετούνταν 40 ml νερού και μετά από 120 min η σχετική υγρασία ανέβαινε περίπου 20%. Εκείνη την χρονική στιγμή αφαιρούνταν το νερό και η υγρασία όπως είναι λογικό ξεκινούσε να μειώνεται, μέχρι να φτάσει στην υγρασία του χώρου. Αυτή η διαδικασία συνολικά κρατούσε 24 h. Καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας καταγράφονταν η μεταβολή της σχετικής υγρασίας, η μεταβολή της θερμοκρασίας και η μεταβολή της αντίστασης των αισθητήρων.

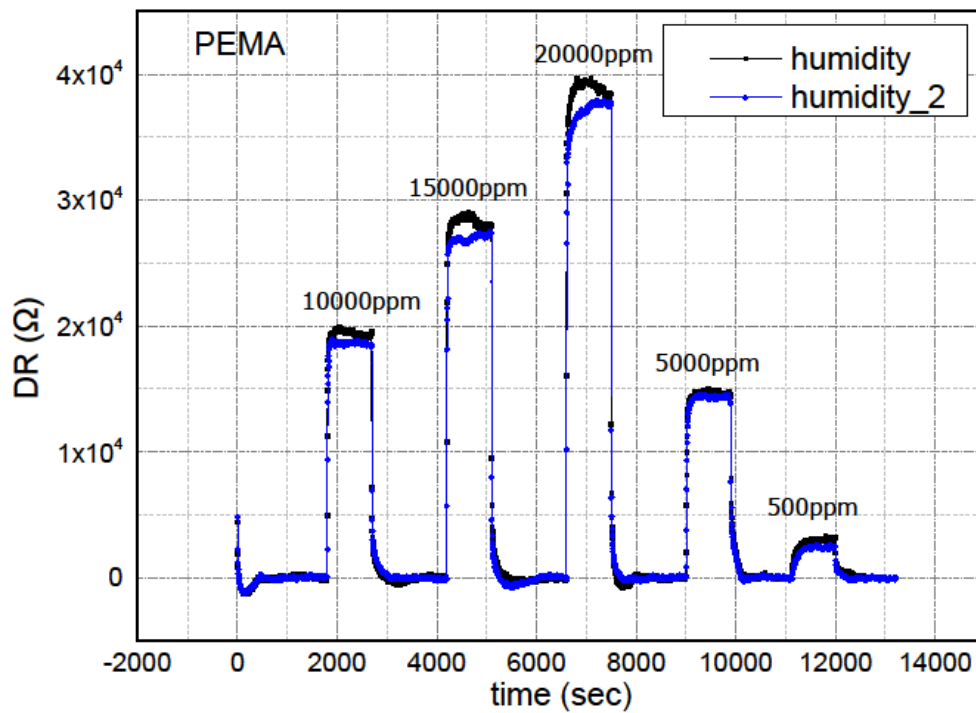
3.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Σε αυτήν την παράγραφο θα γίνει παρουσίαση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος. Στα διαγράμματα χρησιμοποιήθηκαν οι σχετικές μεταβολές (απόκριση) της ηλεκτρικής αντίστασης των αισθητήρων. Αυτό γίνεται για να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ τους, αφού οι αισθητήρες ξεκινάνε από διαφορετικές αρχικές αντιστάσεις για κάθε πολυμερές. Η σχετική μεταβολή είναι η μεταβολή της αντίστασης προς την αρχική αντίσταση ($\Delta R/R_0$). Στα παρακάτω διαγράμματα θα παρουσιαστούν τόσο η μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει του χρόνου για κάθε πολυμερές όσο και η απόλυτη μεταβολή συναρτήσει της συγκέντρωσης των αναλυτών.

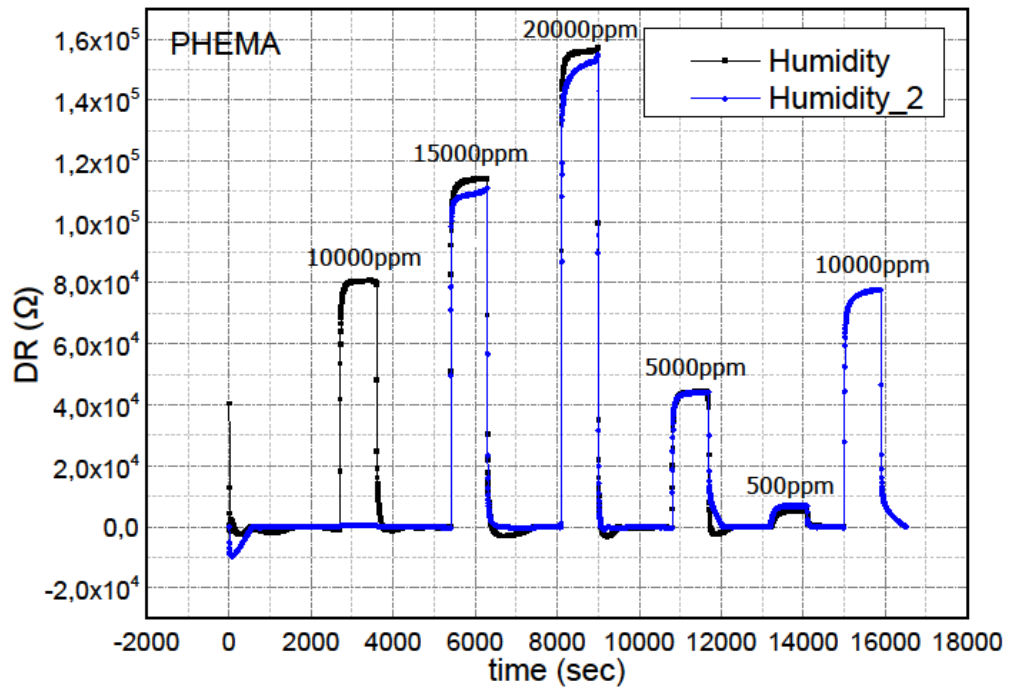
Αρχικά, θα παρουσιαστεί η μεταβολή της αντίστασης για τα τέσσερα πολυμερή συναρτήσει του χρόνου. Με βάση την μεθοδολογία που αναλύθηκε παραπάνω (3.3.2), το πείραμα επαναλήφθηκε δύο φορές και παρατηρήθηκαν τα εξής:



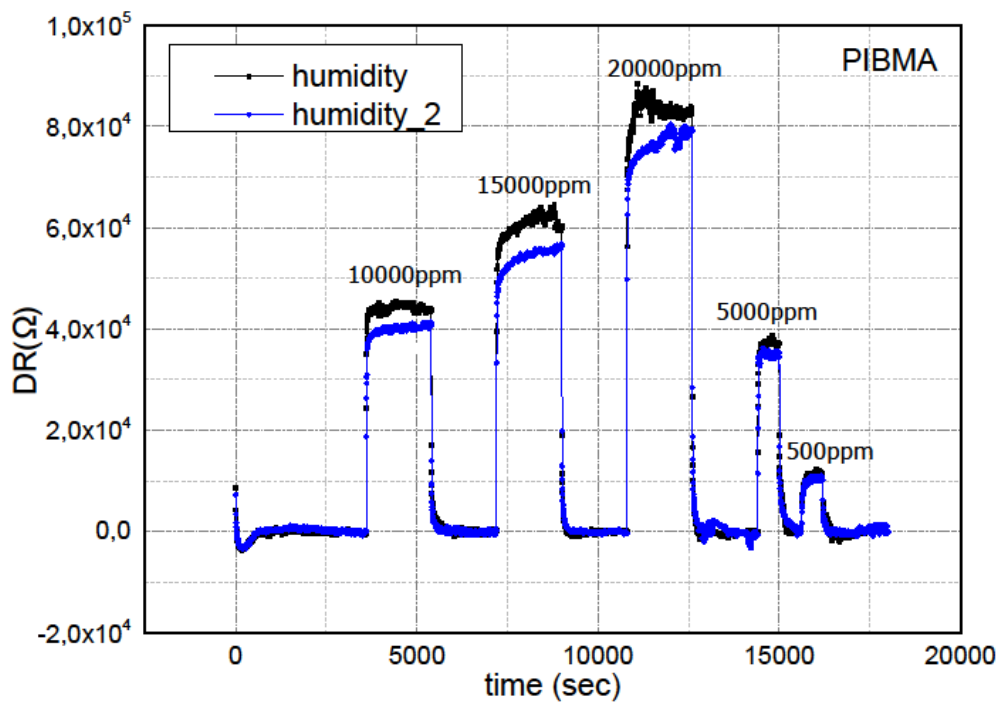
Εικόνα 31 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PBMA



Εικόνα 32 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PEMA



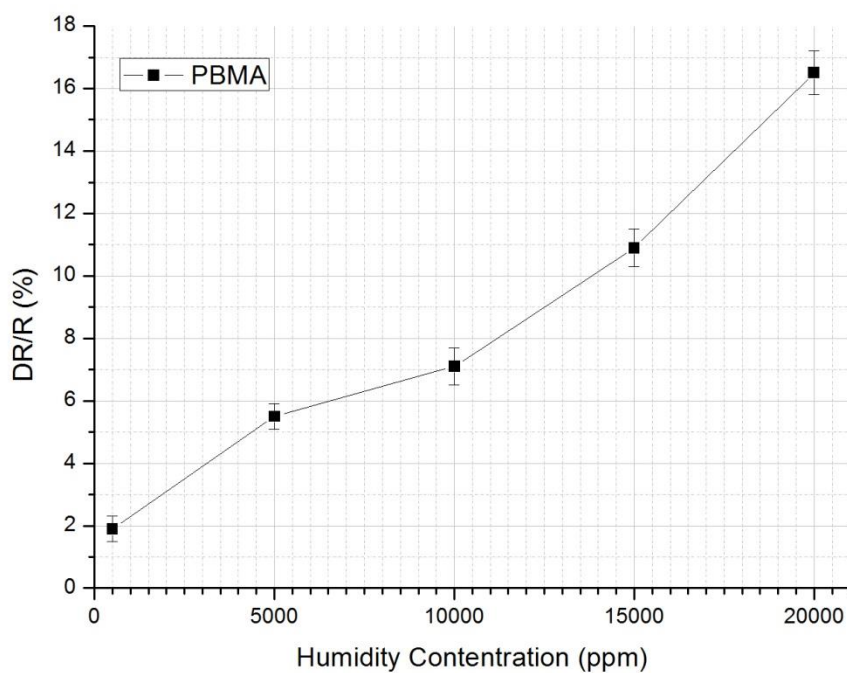
Εικόνα 33 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PHEMA



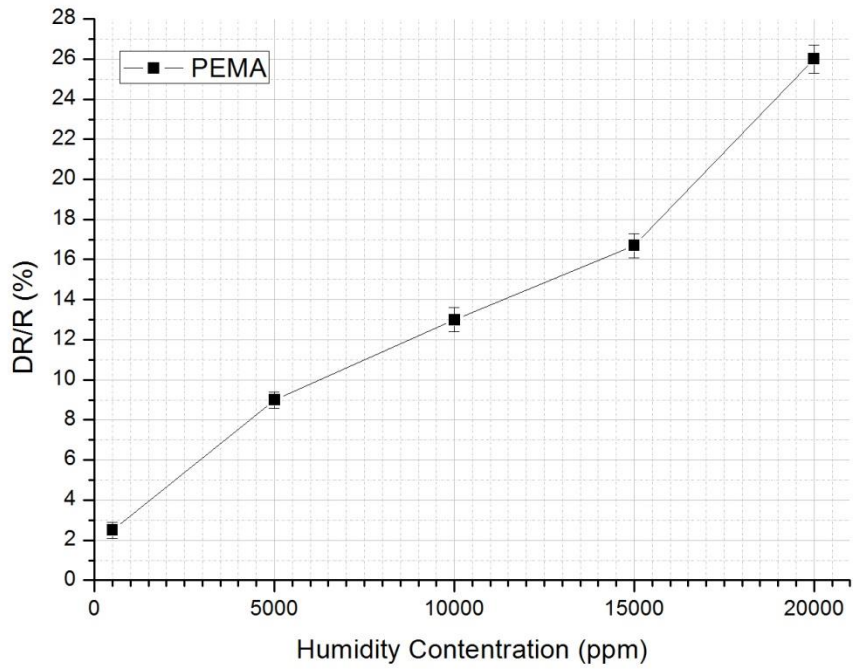
Εικόνα 34 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PIBMA

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται πως για τους τέσσερις αισθητήρες ισχύει ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένας αισθητήρας, η επαναληψιμότητα [5], αφού η μεταβολή της αντίστασης είναι παρόμοια στην επανάληψη του πειράματος. Δηλαδή όταν από τον αισθητήρα περνάει η ίδια συγκέντρωση υγρασίας, τότε είναι ίδια και η μεταβολή της αντίστασής του.

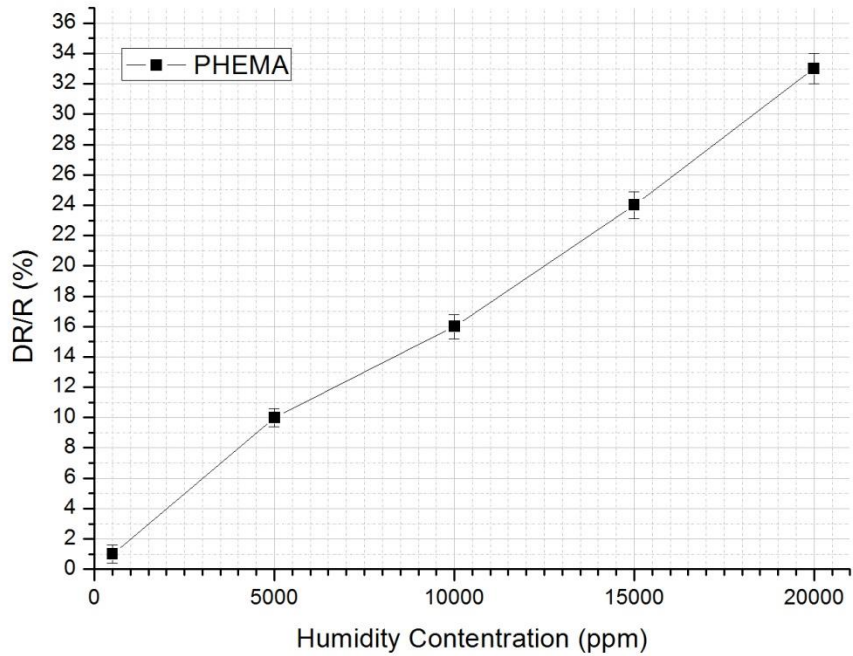
Επίσης φαίνεται ότι στην ίδια συγκέντρωση υγρασίας την μεγαλύτερη μεταβολή στην αντίσταση την παρουσιάζει το PHEMA. Αυτή η συμπεριφορά ήταν και η αναμενόμενη λόγω της υδρόφιλης συμπεριφοράς του PHEMA. Οι αισθητήρες με PBMA και PIBMA παρουσιάζουν αντίστοιχη μεταβολή και περίπου μισή από το PHEMA ενώ αρκετά πιο χαμηλή είναι η μεταβολή του PEMA. Αυτό φαίνεται καλύτερα και στα διαγράμματα που ακολουθούν με τον μέσο όρο της απόκρισης για κάθε πολυμερές.



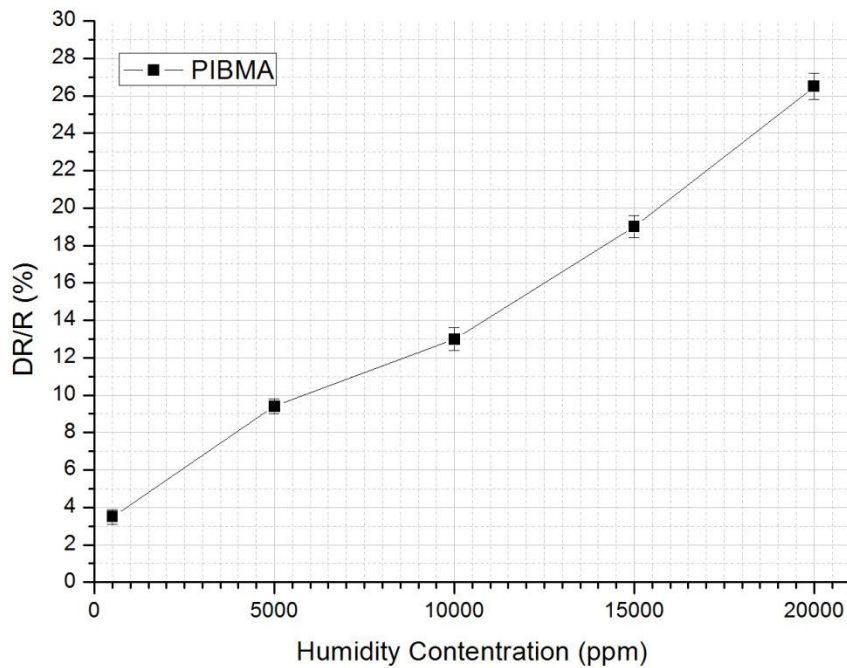
Εικόνα 35 : Μέσος όρος απόκρισης αισθητήρα με PBMA



Εικόνα 36 : Μέσος όρος απόκρισης αισθητήρα με PEMA



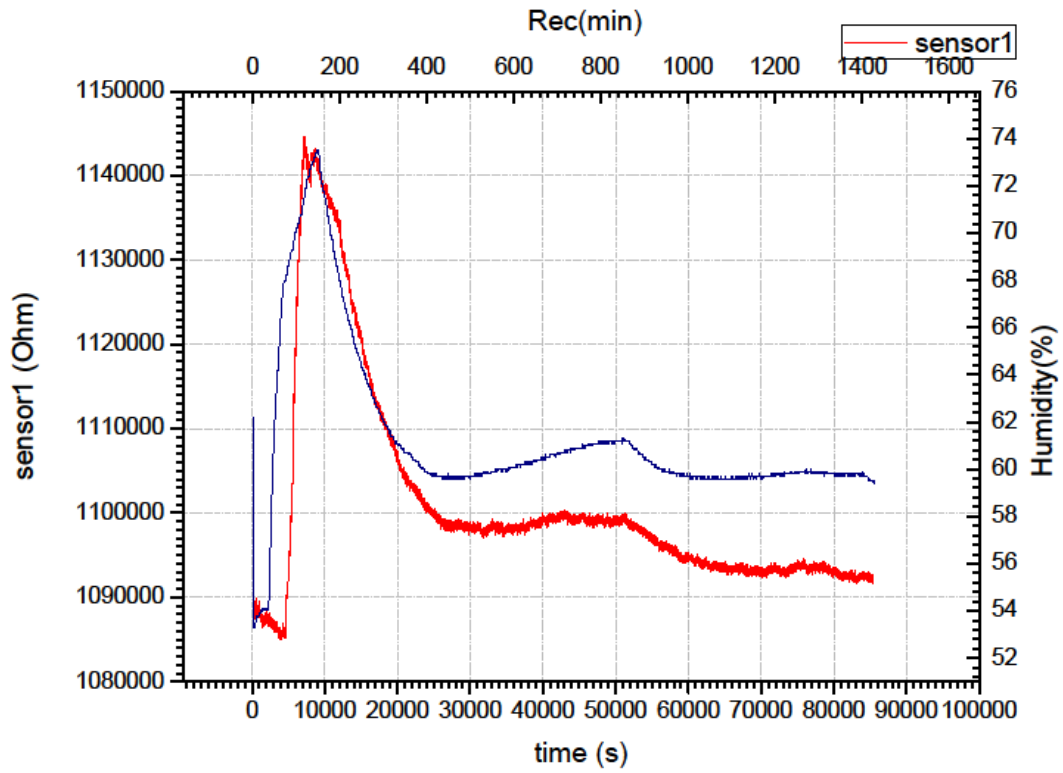
Εικόνα 37 : Μέσος όρος απόκρισης αισθητήρα με PHEMA



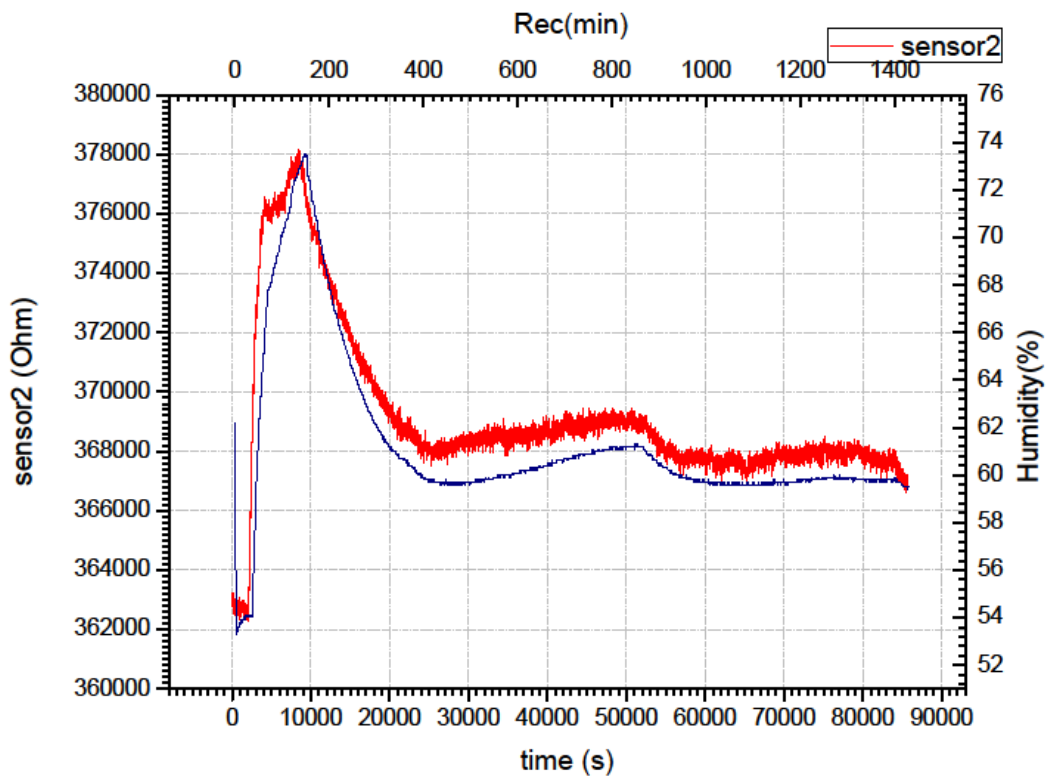
Εικόνα 38 : Μέσος όρος απόκρισης αισθητήρα με PIBMA

Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τα διαγράμματα με την σχετική μεταβολή της αντίστασης για τα τέσσερα πολυμερή. Παρατηρείται ότι η απόκριση είναι γραμμική όπως αναμενόταν [7]. Για να κατασκευαστούν τα διαγράμματα υπολογίστηκε ο μέσος όρος των οκτώ αποκρίσεων για κάθε πολυμερές με το αντίστοιχο σφάλμα. Αυτά τα διαγράμματα θα χρησιμοποιηθούν και στη συνέχεια για να γίνει σύγκριση με την απόκριση των αισθητήρων σε πραγματικό περιβάλλον.

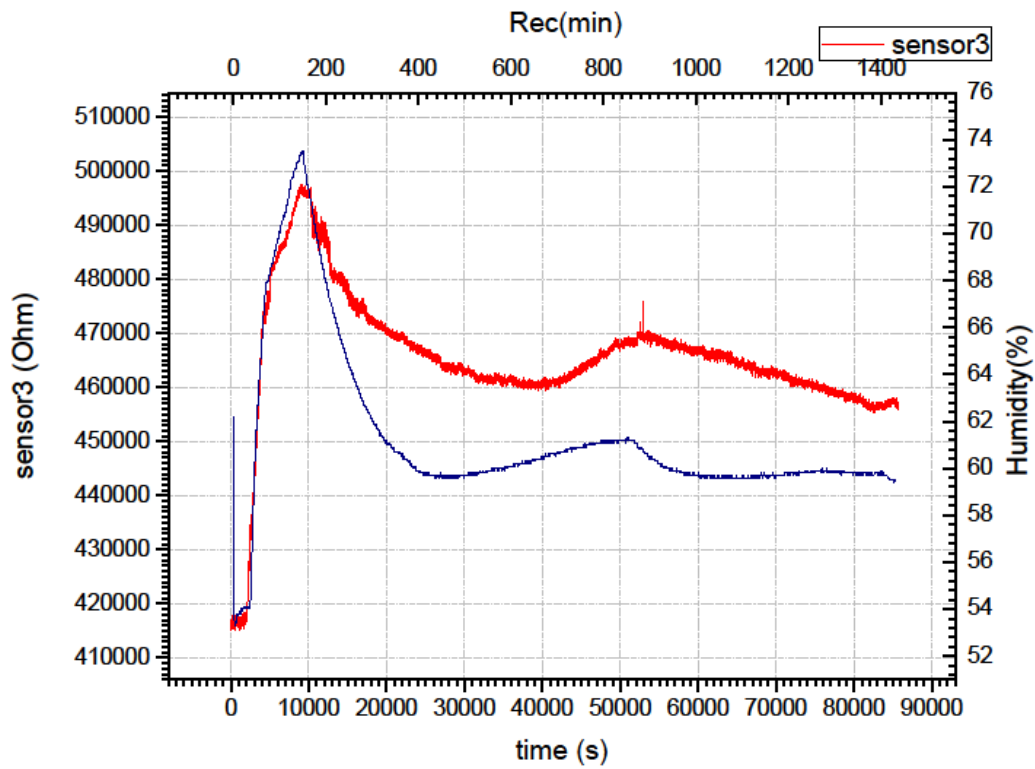
Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα για τα τέσσερα πολυμερή σε πραγματικό περιβάλλον:



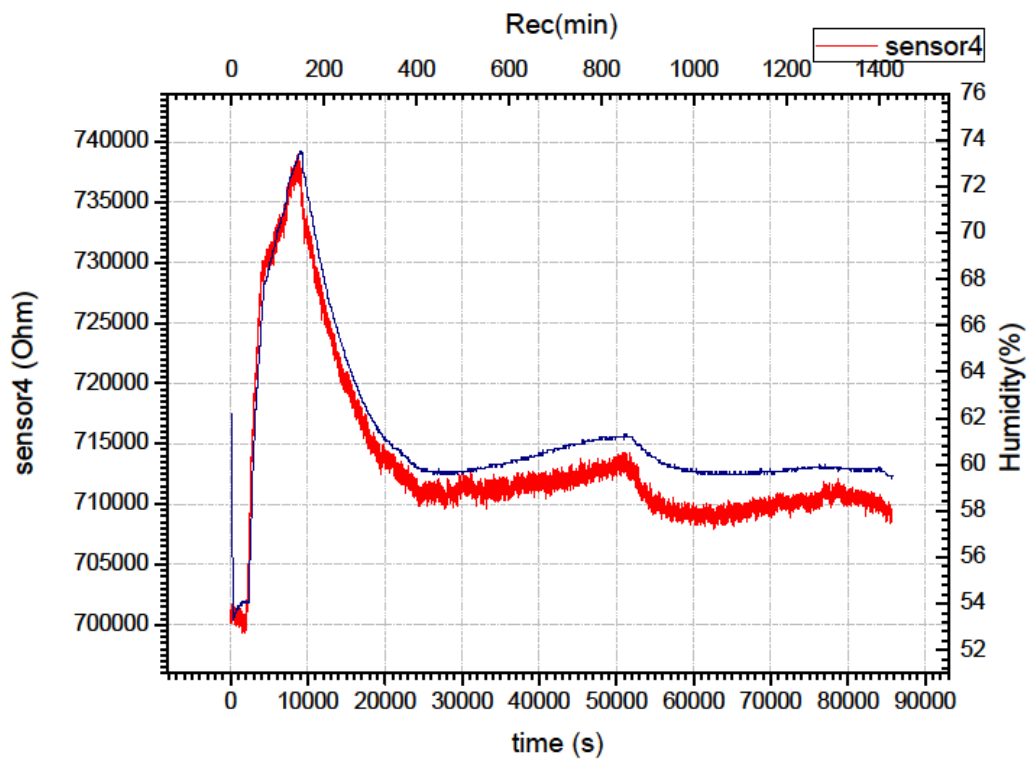
Εικόνα 39 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PEMA σε πραγματικό περιβάλλον



Εικόνα 40 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PBMA σε πραγματικό περιβάλλον



Εικόνα 41 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PHEMA σε πραγματικό περιβάλλον



Εικόνα 42 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PIBMA σε πραγματικό περιβάλλον

Στα διαγράμματα παρατηρούνται δύο πράγματα. Αρχικά η αύξηση και η επαναφορά της σχετικής υγρασίας συναρτήσει του χρόνου και ταυτόχρονα η συμπεριφορά που έχουν οι αισθητήρες όσο συντελείται αυτή διαδικασία. Η αρχική και η τελική υγρασία είναι και η υγρασία που έχει ο χώρος εκείνη την ώρα, γι αυτό έχουν και διαφορετικές τιμές. Επίσης στην αρχή παρατηρείται μια απότομη αλλαγή της υγρασίας. Αυτό οφείλεται στην απότομη τοποθέτηση του καταμετρικού μέσα στο κουτί.

Από τα τέσσερα αυτά διαγράμματα παρατηρείται ότι οι αισθητήρες ανταποκρίνονται πολύ καλά σε σχέση με την μεταβολή της υγρασίας. Πράγματι σε σχέση με την υγρασία βλέπουμε ότι όσο αυξομειώνεται, αντίστοιχα αυξομειώνονται και οι αντιστάσεις των αισθητήρων. Παρατηρείται επίσης ότι οι τέσσερις αισθητήρες ξεκινάνε από διαφορετικές αντιστάσεις.

Η έκθεση του υμενίου σε υγρασία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης του υμενίου, ενώ η μείωση των υδρατμών με την πύση της υγρασίας οδηγεί στην πτώση της αντίστασης. Η παραπάνω συμπεριφορά είναι γνωστή και σαν θετικός συντελεστής ατμών (PVC- positive vapor coefficient) της αντίστασης [6].

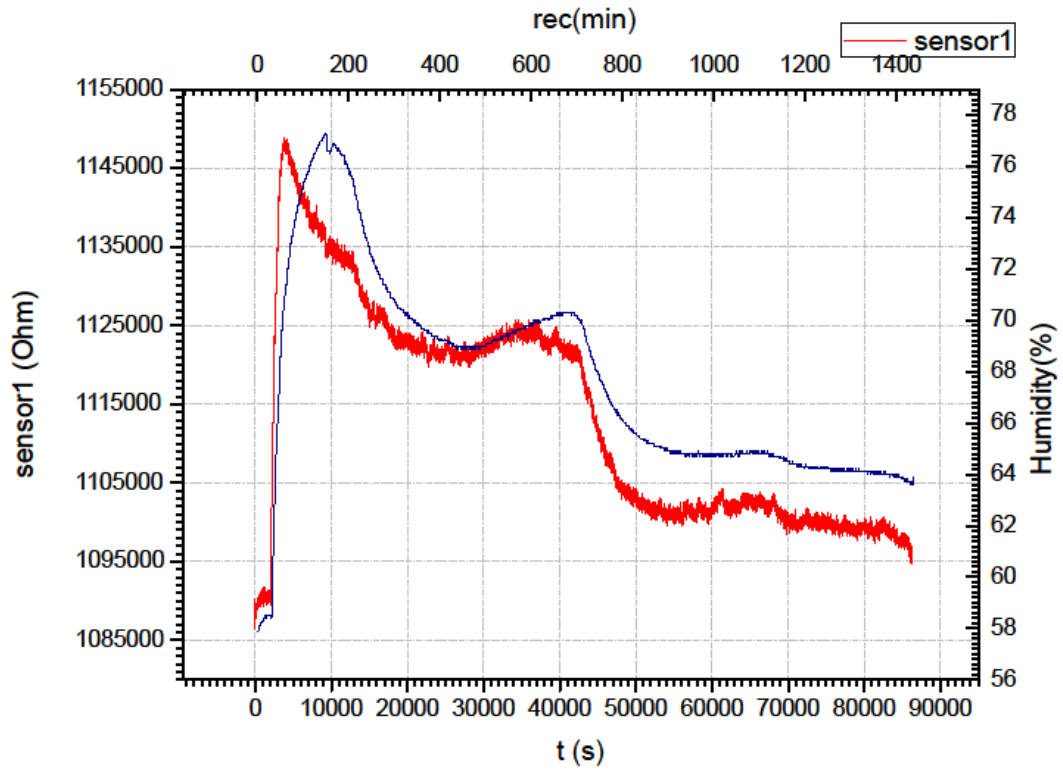
Παρακάτω δίνεται και ένας πίνακας με τις αποκρίσεις (σχετική μεταβολή της αντίστασης) των τεσσάρων αισθητήρων σε 71% RH καθώς και οι αντίστοιχες τιμές σε 14200 ppm που για θερμοκρασία 25°C ισοδυναμούν με την παραπάνω υγρασία.

sensor	$\Delta R/R(\%)$ σε 71%RH 1 ^η μέρα	$\Delta R/R(\%)$ σε 14200ppm
Sensor1 PEMA	5,3	15,0
Sensor2 PBMA	4,4	9,0
Sensor3 PHEMA	19,4	20,0
Sensor4 PIBMA	5,4	16,0

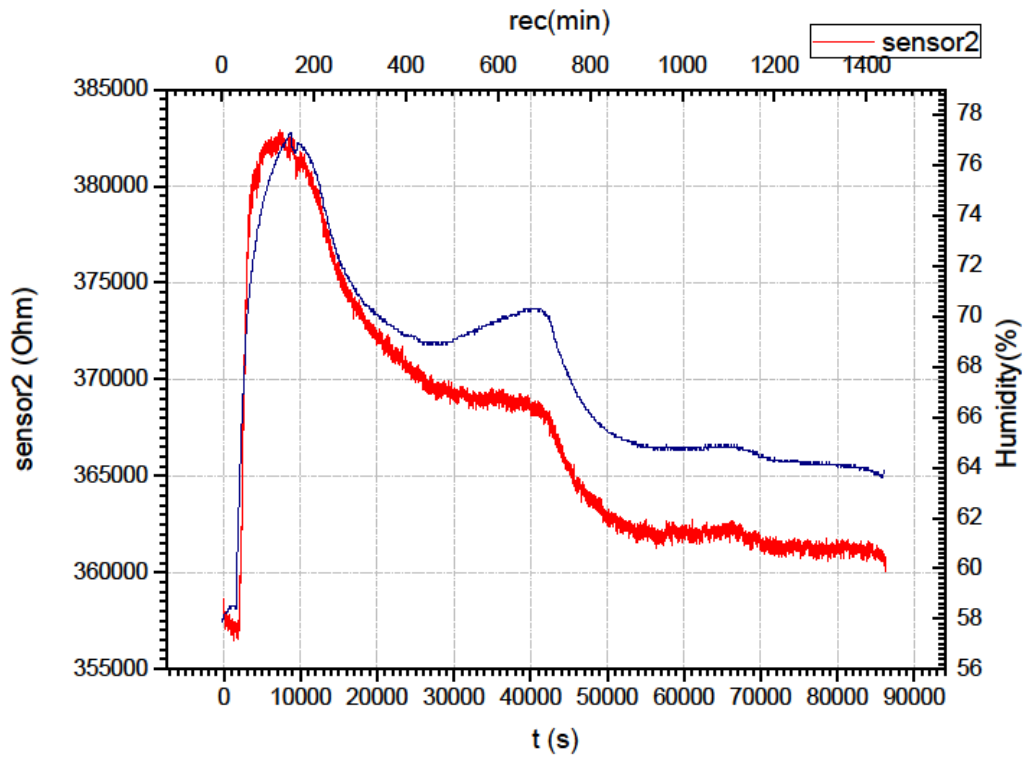
Πίνακας 6 Απόκριση αισθητήρων σε πραγματικό περιβάλλον 1^ης μέρας μετρήσεων

Από τις αποκρίσεις φαίνεται πως αντίστοιχα και με τις μετρήσεις που κάναμε σε ιδανικές συνθήκες, έτσι και εδώ ο αισθητήρας με το PHEMA έχει αισθητά μεγαλύτερη απόκριση από τους υπόλοιπους ενώ οι άλλοι έχουν σχετικά παρόμοια απόκριση. Αυτό όπως είπαμε και παραπάνω οφείλεται στην υδρόφιλη συμπεριφορά του PHEMA.

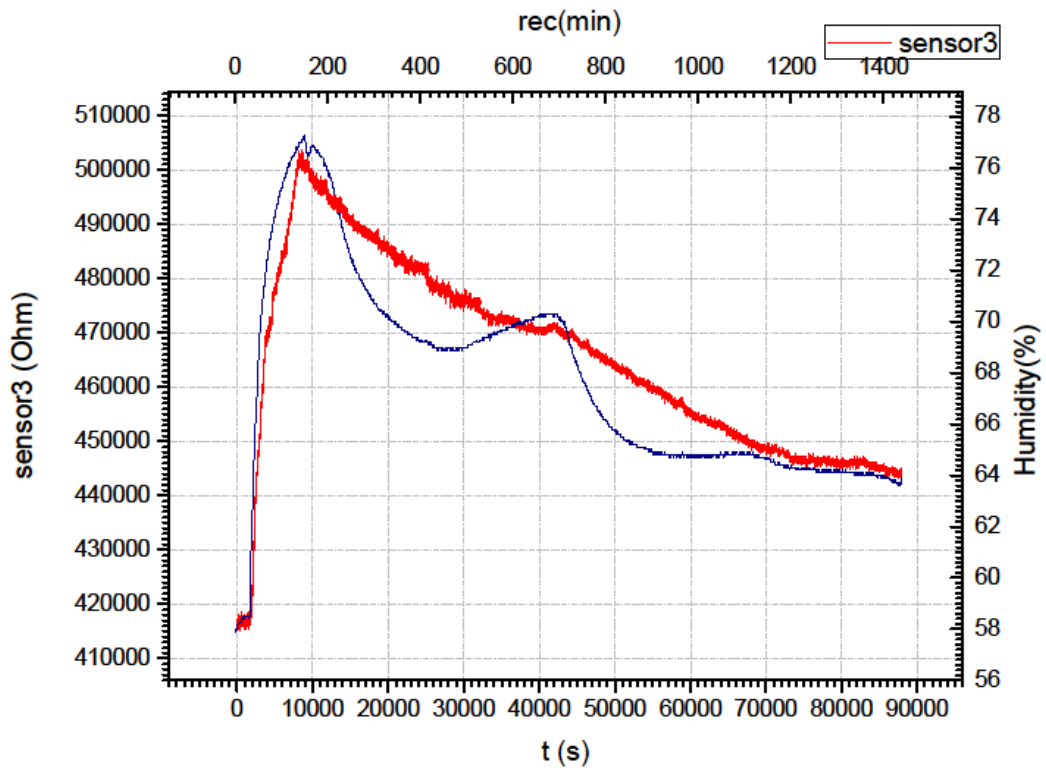
Το ίδιο πείραμα το επαναλάβαμε ακόμα μια φορά, με τα αποτελέσματα να φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα :



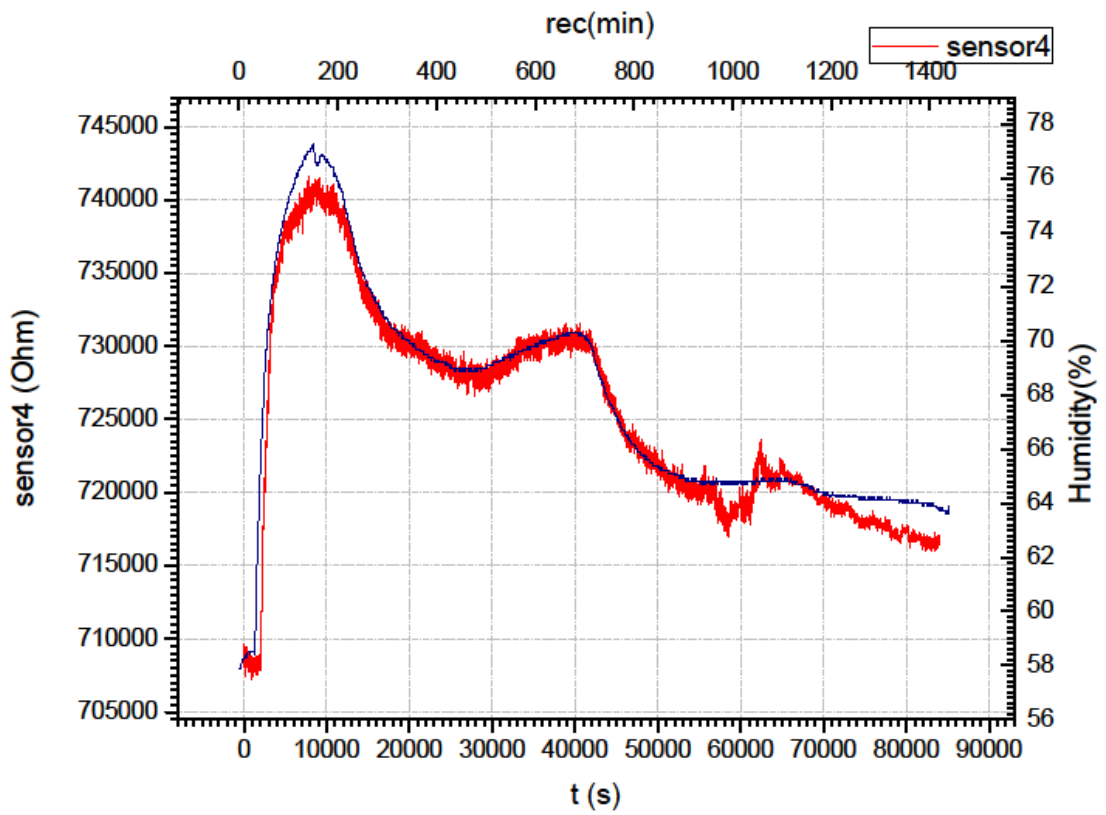
Εικόνα 43 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PEMA σε πραγματικό περιβάλλον



Εικόνα 44 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PBMA σε πραγματικό περιβάλλον



Εικόνα 45 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PHEMA σε πραγματικό περιβάλλον



Εικόνα 46 : Μεταβολή αντίστασης αισθητήρα με PIBMA σε πραγματικό περιβάλλον

Από τα παραπάνω διαγράμματα βλέπουμε αρχικά ότι οι αισθητήρες επανέρχονται στην αρχική τους αντίσταση κάτι που είναι πολύ σημαντικό. Επίσης βλέπουμε ότι η καλή συμπεριφορά που έχουν επαναλαμβάνεται. Παρακάτω δίνεται και πίνακας με τις αποκρίσεις :

sensor	$\Delta R/R(\%)$ σε 76% RH 2 ^η μέρα	$\Delta R/R(\%)$ σε 71% RH 1η μέρα	$\Delta R/R(\%)$ σε 14200ppm	$\Delta R/R(\%)$ σε 15000ppm
Sensor1 PEMA	5,4	5,3	15,0	16,8
Sensor2 PBMA	7,3	4,1	9,0	11,1
Sensor3 PHEMA	20,0	19,4	20,0	24,1
Sensor4 PIBMA	4,8	5,4	16,0	19,1

Πίνακας 7 : Απόκριση αισθητήρων σε πραγματικό περιβάλλον 2^{ης} μέρας

Στον πίνακα 2 φαίνονται συγκεντρωτικά οι αποκρίσεις των δύο πειραμάτων σε σύγκριση και με τις αποκρίσεις σε ιδανικές συνθήκες. Φαίνεται αυτό που περιμέναμε, ότι την καλύτερη συμπεριφορά θα την έχει το υδρόφιλο PHEMA. Τα άλλα τρία πολυμερή, δεν είναι τόσο επιλεκτικά στην υγρασία [4]. Αυτό σε συνδυασμό με το ότι σε πραγματικό περιβάλλον έρχονται σε επαφή με μία σειρά από άλλες ουσίες εκτός από την υγρασία δικαιολογεί και τις χαμηλότερες αποκρίσεις σε πραγματικό περιβάλλον, παρά την καλή συμπεριφορά που έχουν στην απόκριση και στον χρόνο απόκρισης σε συνθήκες εργαστηρίου. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν, ότι σε συνθήκες εργαστηρίου η υγρασία εισάγεται σε περιορισμένο και στεγανό χώρο με αποτέλεσμα να βοηθείται η ρόφηση της υγρασίας από όλα τα πολυμερή, ενώ στο πείραμα σε πραγματικές συνθήκες δεν γίνεται αυτό με αποτέλεσμα την πιο χαμηλή απόκριση στα μη υδρόφιλα πολυμερή.

3.5 Σύνοψη και Συμπεράσματα

Κατασκευάστηκαν οκτώ ομάδες αισθητήρων όπου η κάθε μία περιελάμβανε τέσσερις αισθητήρες με διαφορετικές αποστάσεις ηλεκτροδίων (2μm, 5μm, 10μm και 30μm). Επίσης σε κάθε δύο ομάδες χρησιμοποιήθηκε διαφορετικό πολυμερές ως ανιχνευτικό μέσο (PHEMA, PIBMA, PBMA, PEMA). Τα δακτυλωτά ηλεκτρόδια χρυσού, πάχους 25 nm επικαλύφθηκαν σε ποσοστό περίπου 48% με νανοσωματίδια πλατίνας, διαμέτρου 4-5 nm, παραγόμενα μέσω ενός συστήματος ιοντοβολής υπό κενό. Η επιβεβαίωση των παραπάνω τιμών έγινε με χαρακτηρισμό των διατάξεων μέσω των μεθόδων SEM και TEM.

Κατόπιν διερεύνησης του πάχους του πολυμερούς, μέσω πολλών διαφορετικών εναποθέσεων με την μέθοδο του spin coating και μετρήσεων του πάχους του πολυμερούς κάθε φορά με το προφیلόμετρο, βγήκε το συμπέρασμα ότι χρήση των πολυμερών PHEMA, PIBMA, PBMA και PEMA με συγκεντρώσεις 10%, 7%, 7% και 7%

αντίστοιχα και χρησιμοποιώντας το PGMEA ως διαλύτη δημιουργούνταν ομοιόμορφες εναποθέσεις πολυμερικών στρωμάτων πάχους 400 – 600 nm.

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

Στη συνέχεια έγιναν μετρήσεις τόσο σε συνθήκες εργαστηρίου, όσο και σε πραγματικό περιβάλλον με παρουσία ατμών υγρασίας. Από αυτές, αναμενόταν η αύξηση της αντίστασης κατά την αύξηση της υγρασίας, αφού ο μηχανισμός αίσθησης των αγώγιμων νανოსύνθετων πολυμερών βασίζεται κυρίως στην επίδραση που προκαλούν στο αγώγιμο δίκτυο οι μεταβολές που συμβαίνουν στην πολυμερική μήτρα κατά τη ρόφηση μορίων του αναλύτη.

Όταν ένα αγώγιμο νανοσύνθετο πολυμερές εκτίθεται σε κάποιο αέριο, στην συγκεκριμένη περίπτωση ατμοί υγρασίας, παρουσιάζεται ρόφηση των μορίων του αναλύτη και το πολυμερές διογκώνεται, γεγονός που επηρεάζει τη συνδεσιμότητα των εγκλεισμάτων. Συνέπεια της διογκωσης αυτής, είναι η απομάκρυνση των νανοσωματιδίων μεταξύ τους, η διακοπή κάποιων αγώγιμων δρόμων, ακόμα και η καταστροφή ολόκληρου του δικτύου. Όλα τα παραπάνω προκαλούν αύξηση της μετρούμενης αντίστασης του νανοσύνθετου. Η συμπεριφορά αυτή είναι γνωστή και σαν φαινόμενο θετικού συντελεστή ατμών της αντίστασης (positive vapor coefficient of resistance - PVC) [8].

Από τις μετρήσεις που έγιναν με την βοήθεια της πειραματικής διάταξης των μετρήσεων απόκρισης των αισθητήρων που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 3.3.2 και στην πειραματική διάταξη που περιγράψαμε στην παράγραφο 3.3.3, προέκυψε ότι :

- Παρατηρούμε επαναληψιμότητα των μετρήσεων τόσο σε ιδανικό περιβάλλον όσο και σε πραγματικές συνθήκες
- Οι αισθητήρες είναι αναστρέψιμοι, δηλαδή επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση
- Την μεγαλύτερη σχετική μεταβολή ηλεκτρικής αντίστασης για συγκέντρωση αναλύτη 20000 ppm την παρουσίασε ο αισθητήρας με το υδρόφιλο PHEMA σε περιβάλλον υγρασίας
- Η απόκριση των αισθητήρων είναι γραμμική

- Ο αισθητήρας με το ΡΗΕΜΑ παρουσιάζει καλύτερη απόκριση από τους αισθητήρες με τα ΡΒΜΑ, ΡΙΒΜΑ και ΡΕΜΑ που παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.
- Οι χρόνοι απόκρισης των αισθητήρων είναι της τάξεως των 20 δευτερολέπτων
- Ο θόρυβος των διατάξεων σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ήταν λίγος γεγονός που μας οδηγεί και σε πολύ μικρά θεωρητικά όρια ανίχνευσης

3.6 Προτάσεις για μελλοντικές εργασίες

Οι διατάξεις που κατασκευάστηκαν και τα αποτελέσματα των μετρήσεων, δείχνουν την δυνατότητα που υπάρχει για ακόμα μεγαλύτερη μελέτη και εμπάθυνση πάνω σε αυτές. Αρχικά υπάρχουν μια σειρά από διαφορετικά πολυμερή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν αλλά και πολλές διαφορετικές ουσίες και χημικές ενώσεις για ανίχνευση. Επίσης μπορεί να δοκιμαστεί η ίδια διάταξη με την χρήση άλλων ειδών αισθητήρων, όπως χωρητικότητας, βιολογικοί κ.α.

Στην παρούσα εργασία, αν και έγινε μια πρώτη προσπάθεια προσομοίωσης πραγματικών συνθηκών, θα μπορούσαν να δοκιμαστούν κι άλλες αλλαγές, όπως εναλλαγή της θερμοκρασίας αλλά και η παρουσία παραπάνω αερίων για την παρατήρηση της επιλεκτικότητας που παρουσιάζουν οι αισθητήρες. Γενικά, μπορεί να γίνει προσπάθεια για έναν πλήρως λειτουργικό αισθητήρα, που να ανιχνεύει παραπάνω από ένα αέρια σε πραγματικές συνθήκες.

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

3.7 Βιβλιογραφία

- [1] Tang, J., Skotadis, E., Stathopoulos, S., Roussi, V., Tsouti, V., & Tsoukalas, D. (2012). PHEMA functionalization of gold nanoparticles for vapor sensing: Chemi-resistance, chemi-capacitance and chemi-impedance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 170, 129-136.
- [2] Liu, F., Zhou, X., Cui, F., & Jia, D. (2007). Synthesis and properties of poly (hydroxyethyl methacrylate) hydrogel for IOL materials. *Sheng wu yi xue gong cheng xue za zhi= Journal of biomedical engineering= Shengwu yixue gongchengxue zazhi*, 24(3), 595-598.
- [3] Σκοτάδης, Ε. Ν., & Skotadis, Ε. Ν. (2014). Αυτο-οργάνωση νανοσωματιδίων με εφαρμογές σε χημικούς αισθητήρες
- [4] Μαδιανός, Λ. Μ., & Madianos, L. Μ. (2013). Χημικοί αισθητήρες νανοσωματιδίων (Master's thesis).
- [5] Fraden, J. (2010). *Handbook of modern sensors (Vol. 3)*. New York: Springer.
- [6] Nicholas, J. V., & White, D. R. (1994). *Traceable Temperatures: an introduction to temperature measurement and calibration (pp. 22-25)*. New York: Wiley.
- [7] Yu, G., Zhang, M. Q., & Zeng, H. M. (1998). Carbon-black-filled polyolefine as a positive temperature coefficient material: Effect of composition, processing, and filler treatment. *Journal of applied polymer science*, 70(3), 559-566.
- [8] Πανδής, Χ. (2009). Ανάπτυξη και μελέτη πολυμερικών υλικών για χρήση σε χημικούς αισθητήρες (Doctoral dissertation, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών. Τομέας Φυσικής).
- [9] Huang, X. J., & Choi, Y. K. (2007). Chemical sensors based on nanostructured materials. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122(2), 659-671.