

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Κατασκευή και Χαρακτηρισμός Χημικών Αισθητήρων βασισμένων σε Διθειούχο Μολυβδαίνιο

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καλόβουλος Α. Κωνσταντίνος

Επιβλέπων καθηγητής ΣΗΜΜΥ :

Τσαμάκης Δημήτρης Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων ερευνητής ΕΚΕΦΕ "Δ" :

Δρ. Χρήστος Τσάμης, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Αθήνα, Μάρτιος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ & ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Κατασκευή και Χαρακτηρισμός Χημικών Αισθητήρων βασισμένων σε Διθειούχο Μολυβδαίνιο

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Καλόβουλος Α. Κωνσταντίνος

Επιβλέπων καθηγητής ΣΗΜΜΥ :	Τσαμάκης Δημήτρης Καθηγητής Ε.Μ.Π.			
Επιβλέπων ερευνητής ΕΚΕΦΕ "Δ" :	Δρ. Χρήστος Τσάμης, Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος			

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 10^η Μάρτιος 2017.

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

..... Τσαμάκης Δημήτρης Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2017

(Υπογραφή)

..... Χρήστος Τσάμης Διευθυντής Ερευνών ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Καλόβουλος Α. Κωνσταντίνος

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2017

Copyright © Καλόβουλος Α. Κωνσταντίνος, Αθήνα, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν, κατασκευάστηκαν και χαρακτηρίστηκαν χημικοί αισθητήρες τύπου αγωγιμότητας. Οι αισθητήρες κατασκευάστηκαν με λεπτό υμένιο διθειούχου μολυβδαινίου με την χρήση της μεθόδου θερμού νήματος εξάχνωσης (hot-wire vapor deposition) σε υπόστρωμα πυριτίου. Τα ηλεκτρόδια κατασκευάστηκαν είτε από χρυσό είτε από πλατίνα και κυρίως σε διάταξη πολλαπλών ηλεκτροδίων. Μελετήθηκαν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων μέσω της χάραξης των χαρακτηριστικών τάσης ρεύματος σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 20 °C έως 100°C και μελετήθηκε η φύση των επαφών μετάλλου ημιαγωγού.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η αντίδραση των χημικών αισθητήρων σε διάφορα περιβάλλοντα, όπως σε περιβάλλον υγρασίας, υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα και σε θερμοκρασίες από θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 100 °C. Διαπιστώθηκε ότι οι χημικοί αισθητήρες αντιδρούν στην παρουσία υγρασίας στο περιβάλλον ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα δεν έδωσαν ανιχνεύσιμο σήμα παρουσία υδρογόνου ή μονοξειδίου του άνθρακα. Αξίζει να επισημάνουμε ότι τόσο η διαδικασία κατασκευής των αισθητήρων όσο και η ανίχνευση των αερίων έγινε σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες (<100 °C), ώστε η τεχνολογία αυτή να μπορεί να εφαρμοστεί σε εύκαμπτα υποστρώματα όπως πλαστικό και χαρτί.

Λέξεις Κλειδιά: αισθητήρες αγωγιμότητας, διθειούχο μολυβδαίνιο, MoS₂ θερμοκρασία περιβάλλοντος, H₂O, H, CO

iii

ABSTRACT

This thesis presents the fabrication and characterization of chemical sensors that are conductance type. The sensors are fabricated with thin film of Molybdenum Disulfide (MoS_2) with the method of hot-wire vapor deposition, on a silicon substrate. The electrodes were made either gold or platinum and mostly in multi-electrode arrangement, comp form. The electrical characterization has made through the voltage-current graph and in temperatures from 20 °C to 100°C. The contact of the semiconductor and the metal has been studied as well.

Then the reaction of chemical sensors has been studied in a variety of environments, such as humidity environment, hydrogen and carbon monoxide at temperatures from ambient temperature to 100 ° C. It was found that the chemical sensors are reacted in the presence of moisture in the environment even at low temperatures. Unlike gave no detectable signal in the presence of hydrogen or carbon monoxide. It should be noted that both the manufacturing process of the sensor and the detection of gas was at very low temperatures (<100 ° C), so that this technology can be applied to flexible substrates such as plastic and paper.

Keywords: conductivity sensors, molybdenum disulfide, MoS2, ambient temperature, H2O, H, CO

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος». Ολοκληρώνοντας αυτή την εργασία, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου, στον επιβλέποντα μου, Δρ Χ. Τσάμη, Διευθυντή Ερευνών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», για την αμέριστη βοήθεια και υποστήριξη του, καθώς και τη συνεχή θεωρητική και πρακτική του καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Καθώς και στους κ.κ. Τσαμάκη και Ξανθάκη για την βοήθειά τους.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους του τεχνικούς και ερευνητές του «Δημοκρίτου» για την χρήσιμη βοήθεια που μου πρόσφεραν καθώς και τους συνάδελφους προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές που με βοήθησαν σε ένα κλίμα αλληλοβοήθειας και συνεργασίας. Ειδικά θέλω να ευχαριστήσω τον Δρ. Γ. Παπαδημητρόπουλο για την βοήθειά του με το διθειούχο μολυβδαίνιο και το χρόνο και τον κόπο που μου αφιέρωσε.

Παράλληλα θέλω να ευχαριστήσω κάθε άνθρωπο της επιστήμης που με την συνδρομή του στην ανθρώπινη γνώση έκανε αυτή την εργασία δυνατή.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου που με στηρίξανε όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Χημικοί αισθητήρες ανίχνευσης αερίων	1
1.1 Εισαγωγή	1
	n
1.2 Μικρομηχανικοί αισθητηρες	Z
1.3 Χημικοι αισθητηρες	5
1.4 Ι ενικα Χαρακτηριστικα χημικων αισθητηρων	9

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Αισθητήρες αγωγιμότητας.....13

2.1 Εισαγωγή	. 13
2.2 Αντίσταση επαφών και Schottky επαφές	. 15
2.3 Αντίσταση επιφάνειας και όγκου	. 15
2.4 Διθειούχο Μολυβδαίνιο (MoS2)	. 17
2.5 Κρυσταλλική δομή Διθειούχου μολυβδαινίου	. 18
2.6 Χρήσεις διθειούχου μολυβδαινίου	. 19
2.7 Μηχανισμός χημικής ανίχνευσης με διθειούχο μολυβδαίνιο	. 20

3.1 Εισαγωγή	22
3.2 1 ^η γενιά χημικών αισθητήρων	22
3.3 2 ^η γενιά χημικών αισθητήρων	24
3.4 Εναπόθεση Μολυβδαίνιου	28
3.5 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός διατάξεων	33

4.1 Εισαγωγή	
4.2 Πειραματική διάταξη	

4.3 Πρόγραμμα Labview	41
4.4 Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον υγρασίας (H2O)	43
4.4.1 Εισαγωγή	43
4.4.2 Ανίχνευση υγρασίας	44
4.4.3 Θέρμανση των αισθητήρων για καθαρισμό τους από ξένα σωματίδια	54
4.5 Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον υδρογόνου (Η)	55
4.5.1 Εισαγωγή	55
4.5.2 Ανίχνευση υδρογόνου	56
4.6 Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον μονοξειδίου του άνθρακα	58
4.5.1 Εισαγωγή	58
4.6.2 Ανίχνευση μονοξειδίου του άνθρακα (CO)	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Συμπεράσματα και προοπτικές	59
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	62

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1.1 Μικροαισθητήρας αερίων της εταιρίας MicroChemical Systems
Εικόνα 1.2 Το εσωτερικό του μικροαισθητήρα. Στο πάνω μέρος ξεχωρίζει το φίλτρο, ενώ
στο κάτω η ενεργός καταλυτική επιφάνεια2
Εικόνα 1.3 Τυπική δομή ενός συστήματος αισθητήρα3
Εικόνα 1.4 α) Συστοιχία χημικών αισθητήρων τυπου αγωγιμότητας β) Μικροθερμαντική
πλάκα με ηλεκτρόδια πάνω στα οποία έχει εναποτεθεί ημιαγώγιμο οξείδιο
Εικόνα 1.5 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΣΗΣΗΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ Η. Nanto & J. R. Stetter8
Εικόνα 1.6 Τεστ σταθερότητας11
Εικόνα 1.7 Μεγέθυνση του προηγούμενου σχήματος11
Εικόνα 2.1 Χημειοαντιστάσεις και τα ισοδύναμα κυκλώματά τους
Εικόνα 2.2 Χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος για μία δίοδο Schottky
Εικόνα 2.1 Κρυσταλλική δομή του MoS218
Εικόνα 2.2 Κυψελίδα καυσίμου υδρογόνου πηγή20
Εικόνα 2.3 Πάνω και πλάγια όψη τις πιο πιθαμής θέσης προσρόφησης
Εικόνα 3.1 Παρουσίαση βήμα βήμα της διαδικασίας κατασκευής του υποστρώματος 23
Εικόνα 3.2 Δισκίο πυριτίου με τις διατάξεις ηλεκτροδίων
Εικόνα 3.3 Τα τρία διαφορετικά μήκη διατάξεων23
Εικόνα 3.4 Απεικόνηση της διάταξης πολλαππλων ηλεκτροδίων
Εικόνα 3.5 Διατομή της τελικής δομής ύστερα και από την εναπόθεση του ημιαγώγιμου
υλικού25
Εικόνα 3.6 Παρουσίαση βήμα βήμα της διαδικασίας κατασκευής του υποστρώματος 26
Εικόνα 3.7 Οι μάσκες που χρησιμοποιήθηκαν για την εναπόθεση των ηλεκτροδίων27
Εικόνα 3.8 Λεπτομέρεια απεικόνισης των διατάξεων πολλαπλών ηλεκτροδίων
Εικόνα 3.9 Η διάταξη μονού ηλεκτροδίου28
Εικόνα 3.10 SEM image της επιφανείας του MoS2

Εικόνα 3.11 Φωτογραφίες τον δειγμάτων μας (α) μετά την διαδικασία του lift off (β) ύστερα
από την εναπόθεση του MoS2
Εικόνα 3.12 (α) φωτογραφία SEM ενός ηλεκτροδίου ύστερα από την εναπόθεση του MoS2
,(β) λεπτομέρεια ηλεκτροδίου
Εικόνα 3.13 Σταθμός ακίδων33
Εικόνα 3.14 Γραφική τάσης ρεύματος για τα δείγματα πρώτης γενιάς
Εικόνα 3.15 Γραφική τάσης ρεύματος για τα δείγματα δεύτερης γενιάς
Εικόνα 3.16 Γραφική τάσης ρεύματος για το δείγμα παλλαδίου-MoS2 μονού ηλεκτροδίου για θερμοκρασίες 20°C, 34°C, 50°C, 71°C, 100°C, 109°C
Εικόνα 4.1 Συνολική πειραματική διάταξη39
Εικόνα 4.2 διάταξη για την εισδοχή υγρασίας στον θάλαμο
Εικόνα 4.3 Υποπρόγραμμα του ειδικά σχεδιασμένου λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε σε
περιβαλλον labview
Εικόνα 4.4 Υποπρόγραμμα του ειδικά σχεδιασμένου λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε σε
Εικόνα 4.5 Γραφική παράσταση της αντίστασης του διθειούχου μολυβδαίνιου στα δείγματα της πρώτης γενιάς
Triture A.C. Fasturia - and -
2χημα 4.6 Γραφική παραστασή της ευαισθησιας της πρωτης γενιας σειγματών σε θερμοκρασία δωματίου
Εικόνα 4.7 Γραφικό παράσταση του χρόνου απόκρισης του αισθητήρα MoS2
Εικόνα 4.8 Γραφική παράσταση του χρόνου επιστροφής48
Εικόνα 4.9 (α) γραφική με την βηματική μέθοδο για σχετική υγρασία 60% και 70%για
θερμοκρασία περιβάλλοντος (β) γραφική με την μέθοδο των πολλαπλών παλμών για
υγρασία 60% και θερμοκρασία 100°C50
Εικόνα 4.10 Γραφική παράσταση της ευαισθησίας της δεύτερης γενιάς δειγμάτων σε
θερμοκρασία δωματίου για συγκεντρώσεις από 40% έως 70%
Εικόνα 4.11 Γραφική παράσταση του χρόνου απόκρισης των αισθητήρων διθειούχου
μολυβδαινίου δεύτερης γενιάς52

Εικόνα 4.12 Γραφική παράσταση της αντίστασης του ευαίσθητου υλικού	για συγκεντρώσεις
της υγρασίας 60%	53
Εικόνα 4.13 Γραφική παράσταση της αντίστασης των αισθητήρων MoS2	56
Εικόνα 4.14 Γραφική παράσταση της αντίστασης αισθητήρα MoS2	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Χημικοί αισθητήρες ανίχνευσης αερίων

1.1 Εισαγωγή

Οι σύγχρονες προκλήσεις της βιομηχανικής παραγωγής και της προστασίας ατόμων και περιβάλλοντος έχουν οδηγήσει στην απόλυτη ανάγκη να γνωρίζουμε ανά πάσα στιγμή τη σύσταση του περιβάλλοντος αέρα. Από την ανάγκη παρακολούθησης των αέριων εκπομπών μίας βιομηχανικής διαδικασίας μέχρι τον κίνδυνο διαρροών, η ικανότητά μας να γνωρίζουμε σε πραγματικό χρόνο την ύπαρξη και την ποσότητα επιβλαβών αερίων αποτελεί έναν κρίσιμο παράγοντα. Σε μία σειρά βιομηχανικών διαδικασιών είναι επιτακτική ανάγκη η πραγματοποίησή τους σε ελεγχόμενο και ελεγμένο περιβάλλον, καθώς η παρουσία ανεπιθύμητων αερίων μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφή της παραγωγής, ακόμα και σε ατύχημα. Η μεγάλη σημασία των αισθητήρων έχει οδηγήσει στην ταχύτατη ανάπτυξή τους και στην αναζήτηση νέων υλικών και τεχνολογιών για την βελτίωσή τους, τόσο στην ικανότητά τους όσο και στο κόστος παραγωγής και στην κατανάλωση ισχύος τους.

Η χημική ανίχνευση είναι μέρος μιας διαδικασίας εύρεσης της χημικής σύστασης σε πραγματικό χρόνο. Σε αυτή την διαδικασία δημιουργείται ηλεκτρικό σήμα από την αλληλεπίδραση ορισμένων χημικών ουσιών και ενός αισθητήρα. Γενικά η αλληλεπίδραση αποτελείται από δύο βήματα: την αναγνώριση και την επεξεργασία (1).Σαν ορισμό του **αισθητήρα** θα υιοθετήσουμε αυτόν του Jakob Fraden, σύμφωνα με τον οποίο, «αισθητήρας είναι μία διάταξη που λαμβάνει ένα σήμα ή ένα ερέθισμα και αποκρίνεται με ένα ηλεκτρικό σήμα» (2). Γενικά ένας αισθητήρας αποτελεί κομμάτι ενός διευρυμένου συστήματος το οποίο περιλαμβάνει και άλλους αισθητήρες και κυκλώματα επεξεργασίας και παρουσίασης του ηλεκτρικού σήματος. Τα κυκλώματα επεξεργασίας είναι απαραίτητα ώστε να μετατρέπουν το ηλεκτρικό σήμα σε κατάλληλη μορφή που θα επιτρέπει την παράλληλη χρήση πολλών αισθητήρων, την σύγκριση ενδείξεων αλλά και την ενεργοποίηση συσκευών και ενεργειών. Ειδικά για τους χημικούς αισθητήρες αυτό που μας ενδιαφέρει είναι είτε να μπορούμε να αντιληφθούμε την ποσότητα ενός αερίου, είτε με βάση αυτήν να γίνεται μία αυτοματοποιημένη αντίδραση.





Εικόνα 1.1 Μικροαισθητήρας αερίων της εταιρίας MicroChemical Systems

Εικόνα 1.2 Το εσωτερικό του μικροαισθητήρα. Στο πάνω μέρος ξεχωρίζει το φίλτρο, ενώ στο κάτω η ενεργός καταλυτική επιφάνεια.

1.2 Μικρομηχανικοί αισθητήρες

Σύμφωνα με το παραπάνω ορισμό ο αισθητήρας μετατρέπει μια μη ηλεκτρική φυσική ή χημική ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Το ηλεκτρικό αυτό σήμα δεν μπορεί να αξιοποιηθεί στην αρχική του μορφή αλλά χρειάζεται ορισμένη τροποποίηση για να μας δώσει πληροφορία σχετικά με την φυσική ή χημική ποσότητα. Κατ' αρχήν, αμέσως μετά τη μέτρηση και τη δημιουργία του ηλεκτρικού σήματος από τον αισθητήρα, υπάρχει κάποιος προεπεξεργαστής (μετατροπέας) όπως για παράδειγμα ένας ενισχυτής, ένα φίλτρο ή ένας μετατροπέας αναλογικού σήματος σε ψηφιακό, που προετοιμάζει το σήμα για την επόμενη βαθμίδα που είναι η επεξεργασία του. Ο επεξεργαστής είναι μια ηλεκτρονική διάταξη που τροποποιεί το ηλεκτρικό σήμα του αισθητήρα, χωρίς να αλλάζει τη μορφή της ενέργειας του σήματος. Το σήμα που προκύπτει από τον επεξεργαστή αποθηκεύεται και απεικονίζεται με τη βοήθεια μιας συσκευής που ονομάζεται ενεργοποιητής (μεταλλάκτης εξόδου). Για παράδειγμα μπορεί να γίνει μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος σε οπτικό και να πετύχουμε απεικόνισή του σε κάποια οθόνη, ή να καταγραφεί σε κάποιο μαγνητικό μέσο ή ολοκληρωμένο κύκλωμα.



Εικόνα 1.3 Τυπική δομή ενός συστήματος αισθητήρα

Η τάση που υπήρχε τις τελευταίες δεκαετίες για την ανάπτυξη ολοένα και μικρότερων ηλεκτρονικών διατάξεων επηρέασε, όπως ήταν αναμενόμενο και την τεχνολογία κατασκευής των συστημάτων ανίχνευσης και των αισθητήρων. Ξεκίνησε σταδιακά μια προσπάθεια σμίκρυνσης των διαστάσεων των αισθητήρων, χρησιμοποιώντας αρχικά σαν βάση την τεχνολογία της Μικροηλεκτρονικής αλλά αναπτύσσοντας παράλληλα νέες τεχνικές (Μικρομηχανικές τεχνικές) για την σχηματοποίηση και την ανάπτυξη διαφορών δομών στο πυρίτιο αλλά και σε άλλα υλικά. Οι αισθητήρες αυτοί ονομάζονται μικρομηχανικοί αισθητήρες.

Ανάλογα με την μορφή της ενέργειας που μετατρέπουν σε ηλεκτρικό σήμα, οι μικρομηχανικοί αισθητήρες ταξινομούνται σε έξι βασικές κατηγορίες : α) μηχανικούς, β) ακτινοβολίας γ) θερμικούς δ) μαγνητικούς ε) βιολογικούς και στ) χημικούς αισθητήρες (3). Μία επιπλέον κατηγοριοποίηση των αισθητήρων γίνεται ανάλογα με το αν απαιτείται εξωτερική πηγή ενέργειας ή όχι για την λειτουργία τους, οπότε και διακρίνονται σε παθητικούς και ενεργητικούς αισθητήρες. Παθητικοί ονομάζονται οι αισθητήρες που για να λειτουργήσουν δε χρειάζονται εξωτερική ενέργεια τροφοδοσίας και τέτοιοι είναι για παράδειγμα τα θερμοστοιχεία, οι πιεζοηλεκτρικοί και οι πυροηλεκτρικοί. Αντίθετα, ενεργητικοί ονομάζονται οι αισθητήρες που απαιτούν εξωτερική πηγή ενέργειας, όπως είναι για παράδειγμα οι χημικοί αισθητήρες ανίχνευσης αερίων, οι οποίοι για να λειτουργήσουν, πρέπει να εφαρμοσθεί μία τάση.

Οι μηχανικοί αισθητήρες αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία και χρησιμοποιούνται για να μετρήσουν μετατόπιση, ταχύτητα-ροή, επιτάχυνση, δύναμη-ροπή, πίεση, καταπόνηση, ελαστικότητα-ακαμψία, μάζα-πυκνότητα, ιξώδες. Οι αντίστοιχες διατάξεις είναι πυκνωτής, θερμική μικρογέφυρα, μικροταλαντωτής, μικροδοκός, μεμβράνη πυριτίου, πιεζοαντίσταση, μικροδομή, πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος, STM, μικρογέφυρα.

Οι *θερμικοί αισθητήρες* μετρούν τις ποσότητες εκείνες που είναι συνυφασμένες με τη θερμοκρασία, όπως θερμότητα, ροή θερμότητας, εντροπία, θερμοχωρητικότητα κ.ά. Στους θερμικούς αισθητήρες το στοιχείο που κάνει την ανίχνευση, στηρίζεται στην πηγή που εκπέμπει θερμότητα, με φυσικό τρόπο. Η μετάδοση θερμότητας από την πηγή στον αισθητήριο μηχανισμό γίνεται με αγωγή, ο οποίος στη συνέχεια είτε παράγει ένα ηλεκτρικό σήμα. Οι αντίστοιχες διατάξεις είναι αντίστοιχα, είτε θερμοζεύγη, ηλεκτρονικές «μύτες», είτε θερμίστορ, θερμοδίοδοι, θερμοτρανζίστορ, θερμοδόμετρα.

Οι **αισθητήρες ακτινοβολίας** μπορούν να ανιχνεύσουν ακτινοβολία σε όλο το φάσμα. Συγκεκριμένα, μπορούν να ανιχνεύσουν ακτίνες γ, Χ, υπεριώδη ακτινοβολία, ακτινοβολία στο ορατό, υπέρυθρο, μικροκύματα και ραδιοκύματα. Το ανιχνευόμενο σήμα μπορεί να παράγει ή να διαμορφώσει ένα ηλεκτρικό σήμα και ανάλογα με την ακτινοβολία που ανιχνεύουν, διακρίνουμε τους πυρηνικούς, τους αισθητήρες υπεριώδους, τους υπέρυθρους και αυτούς των μικροκυμάτων.

Οι μαγνητικοί αισθητήρες μπορούν να μετρήσουν μαγνητικό πεδίο, μαγνήτιση, μαγνητική διαπερατότητα και μαγνητική ροπή. Ξεχωρίζουμε τους μαγνητογαλβανικούς, τους ακουστικούς και τους κβαντικούς. Οι μαγνητογαλβανικοί είναι ημιαγώγιμοι αισθητήρες μαγνητικού πεδίου εκμεταλλεύονται τα γαλβανομετρικές επιδράσεις, που οφείλονται στη δύναμη Lorentz, η οποία αναπτύσσεται πάνω στους φορείς φορτίου που κινούνται σε ένα μαγνητικό πεδίο. Οι ακουστικοί είναι μαγνητικοί αισθητήρες, οι οποίοι αξιοποιούν τα μαγνητογαλαστικά φαινόμενα σε λεπτά υμένια. Οι κβαντικοί είναι αυτοί που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ευαισθησία από όλους τους άλλους μαγνητικούς αισθητήρες.

Οι **χημικοί αισθητήρες** είναι διατάξεις οι οποίες μπορούν να μετατρέψουν μία χημική ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Ένας χημικός αισθητήρας μπορεί να ανιχνεύσει διάφορες χημικές ποσότητες, όπως για παράδειγμα, την παρουσία νερού στον αέρα (αισθητήρας υγρασίας), καθώς και άλλων χημικών ενώσεων (αισθητήρας αερίων).

Οι **βιολογικοί αισθητήρες** είναι δυνατό να μετρήσουν σάκχαρα, πρωτεΐνες, ορμόνες, αντιγόνα και άλλες βιολογικές ποσότητες. Μαζί με τους χημικούς αισθητήρες που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση υγρασίας, ph, συγκέντρωσης αερίων, τοξικών και άλλων εύφλεκτων υλικών, καθώς και καυσαερίων, αποτελούν μία κατηγορία τους (βιο)χημικούς αισθητήρες.

1.3 Χημικοί αισθητήρες

Μια από τις κατηγορίες των αισθητήρων που συγκεντρώνει την προσοχή πολλών ερευνητών είναι οι χημικοί αισθητήρες. Αυτό συμβαίνει επειδή στην εποχή μας καλούμαστε να ζήσουμε σε ένα περιβάλλον όπου ο άνθρωπος έχει επέμβει ενεργά και έχει αλλοιώσει τη χημική σύνθεσή του. Έτσι σε πολλές περιπτώσεις χρειάζεται να καθορίσει τη χημική σύσταση υλικών ενώ άλλοτε να ελέγξει για πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις από τη χρήση τους. Οι χημικοί αισθητήρες είναι συσκευές που μετατρέπουν μια χημική ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα, προειδοποιώντας έτσι τον άνθρωπο για την ύπαρξή της και μετρώντας την ποσοτικά. Πολλές φορές χρησιμοποιούνται για να ανιχνεύσουν βιολογικές ποσότητες και τότε αναφέρονται ως βιοχημικοί αισθητήρες.

Οι χημικές ουσίες συναντώνται συνήθως ως μίγματα σε στερεά, υγρή ή αέρια φάση. Για παράδειγμα ένας χημικός αισθητήρας μπορεί να ανιχνεύσει την παρουσία υδρογόνου στον αέρα (οπότε τότε χαρακτηρίζεται αισθητήρας αερίου), ή υδρατμού στον αέρα (αισθητήρας υγρασίας), ή ιόντων σε κάποιο διάλυμα (για παράδειγμα καλίου). Οι αισθητήρες αερίων αποτελούν μια μεγάλη υποκατηγορία, που χρησιμοποιεί ποικίλες μεθόδους για να πετύχει το τελικό της στόχο, την ανίχνευση δηλαδή κάποιου αερίου.

Οι χημικοί αισθητήρες αποτελούν υποκατηγορία των αισθητήρων όπως και οι αισθητήρες θερμότητας, ακτινοβολίας ή οι μαγνητικοί. Είναι διατάξεις που μετατρέπουν μια χημική ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Είναι ευρέως διαδεδομένοι σε μία πληθώρα επιστημών από την ιατρική μέχρι την βιομηχανική παραγωγή. Σημαντική είναι η αξιοποίησή τους για την μέτρηση βιολογικών ουσιών (ως βιολογικοί αισθητήρες) αλλά και για την μέτρηση υγρασίας, εύφλεκτων υλικών και καυσαερίων στο περιβάλλον.

Σαν βασική κατηγοριοποίηση μπορούμε να θέσουμε αυτήν ως προς το χαρακτηριστικό του αισθητήρα που μεταβάλλεται κατά την αλληλεπίδραση με το χημικό αέριο. Με βάση αυτή την κατηγοριοποίηση έχουμε θερμικούς, μάζας, οπτικούς και ηλεκτροχημικούς αισθητήρες.

Στην κατηγορία των **ηλεκτροχημικών αισθητήρων** ανήκουν οι αισθητήρες αγωγιμότητας ή χημειοαντιστάσεις που μελετώνται στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας. Άλλοι

τύποι ηλεκτροχημικών αισθητήρων είναι οι ποτενσιομετρικοί και οι αμπερομετρικοί, τα όρια των οποίων με τους αισθητήρες αγωγιμότητας δεν είναι πάντα σαφή. Η λειτουργία των χημειοαντιστάσεων βασίζεται στην αλλαγή της αγωγιμότητας, ανάλογα με τη προσρόφηση ή εκρόφηση ατόμων οξυγόνου από την επιφάνειά τους. Ανιχνεύουν λοιπόν αέρια που αντιδρούν με το οξυγόνο. Αποτελούν τον πιο απλό τύπο αισθητήρων και μπορούν εύκολα να κατασκευαστούν σε συστοιχίες (arrays). Στην περίπτωση των χημειοπυκνωτών, αέρια εισχωρούν στο υλικό του αισθητήρα και αλλάζουν τις ηλεκτρικές (πχ διηλεκτρική σταθερά) και φυσικές (πχ όγκο) ιδιότητες του, ενώ στους ποτενσιομετρικούς αισθητήρες τα αέρια που προσροφώνται στην επιφάνεια του αισθητήρα αλλάζουν το έργο εξαγωγής.



(a)



(b) Εικόνα 1.4 α) Συστοιχία χημικών αισθητήρων τυπου αγωγιμότητας σε μικροθερμαντική πλάκα για ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών με μικρή κατανάλωση ισχύος, β) Μικροθερμαντική πλάκα με ηλεκτρόδια πάνω στα οποία έχει εναποτεθεί ημιαγώγιμο οξείδιο

Οι αισθητήρες αερίων θερμιδομετρικού τύπου είναι θερμικοί, δηλαδή ανιχνεύουν την θερμότητα που εκλύεται όταν ένα αέριο αντιδράει στην επιφάνεια του αισθητήρα. Παρ' ότι αισθητήρες αυτού του τύπου κατασκευάστηκαν αρκετά νωρίς, σήμερα γίνεται έρευνα ώστε να βρεθούν καταλυτικά υλικά για τις χημικές αντιδράσεις που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, καθώς και διατάξεις που να θερμαίνουν εύκολα τον καταλύτη και να χαρακτηρίζονται από γρήγορη απόκριση με μικρή ποσότητα ισχύος.

Οι σταθμικοί αισθητήρες βασίζονται στην αλλαγή της μάζας κάποιου ευαίσθητου υλικού, όταν απορροφά ή αντιδρά χημικά με συγκεκριμένα αέρια. Διαθέτουν μια συσκευή με πιεζοηλεκτρικό υλικό, ώστε να μπορούν να μετράνε με ακρίβεια μεταβολές μάζας. Ουσιαστικά δηλαδή χρησιμεύουν ως μικροζυγοί ακριβείας και γι'αυτό χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευαισθησία. Η απόδοσή τους εξαρτάται ουσιαστικά από το ευαίσθητο υλικό, που συνήθως είναι κάποιο πολυμερές. Για παράδειγμα οι συσκευές τύπου SAW αποτελούνται από ένα δίσκο πιεζοηλεκτρικού υλικού, επικαλυμένου με ένα ευαίσθητο υλικό. Σε αυτό καταλήγουν ηλεκτρόδια. Κοντά στην επιφάνεια του κρυστάλλου (και όχι μέσα στη μάζα του) διαδίδονται ακουστικά κύματα. Η απορρόφηση ενός αερίου ανιχνεύεται από τις αλλαγές που προκαλεί στην ταχύτητα και τη συχνότητα συντονισμού των ηχητικών κυμάτων. Οι συσκευές τύπου SAW διαθέτουν υψηλότερη διακριτική ικανότητα, μικρότερο μέγεθος και γι' αυτό οικονομικότερη κατασκευή σε σχέση με άλλες παρόμοιου τύπου.

Οι **οπτικοί αισθητήρες**, τέλος, βασίζονται σε μεταβολές παραμέτρων που έχουν σχέση με το φως, όπως το χρώμα και ο συντελεστής διάθλασης. Για παράδειγμα αυτοί που χαρακτηρίζονται ως τύπου οπτικής ίνας και βασίζονται στο φαινόμενο του φθορισμού, αποτελούνται συνήθως από οπτικές ίνες μαζί με κάποιο υλικό που επιστρώνεται στην άκρη τους ώστε να δώσει οπτική ένδειξη για την παρουσία κάποιου αερίου. Η βάση αυτού του υλικού είναι κάποιο πολυμερές. Οπτικές ίνες διαμέτρου 2 μm μπορούν να φτιάξουν μια δεσμίδα διαμέτρου 500μm, που παραμένει ανεπηρέαστη από ηλεκτρονικές παρεμβολές. Όμως προς το παρόν η ευαισθησία τους δεν είναι υψηλή και δεν είναι γνωστή η σταθερότητα και η διάρκεια ζωής τους.

Οι σπουδαιότερες κατηγορίες αισθητήρων αερίων, μαζί με τα πλεονεκτήματα, τα μειονεκτήματα, την εμπορικότητα και την ευαισθησία τους (σύμφωνα με τους Η. Nanto & J. R. Stetter) δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί. Η ταξινόμηση έχει γίνει σύμφωνα με την αρχή που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ενός αερίου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5 ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΣΗΣΗΣ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ Η. Nanto & J. R. Stetter

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	METPOYMEN O	ΕΙΔΟΣ	ЕМПОРІКО ТНТА	ПЛЕОНЕ КТНМАТА	MEIONE KTHMATA
	ΜΕΓΈΘΟΣ		/		
			ΕΥΑΙΣΘΗΣΙ		
	-		A		
Αγωγιμομετρικός	Αγωγιμότητα	MOS	Εμπορικός /	Όχι ακριβός,	Λειτουργία σε
(χημειο-			5-500 ppm	μικρο-	υψηλες
αντιστασεις)		A /		κατασκευη	θερμοκρασιες
		Αγωγιμο	$E\mu\pi$ ορικος /	Λειτουργια ΒΤ	Μεγαλη
		πολυμερες	0,1-100 ppm		ευαιοθησια
				μικρυ-	στην σγρασια
Χωοητικός	Χωοητικότητα	Πολυμερές	Έρευνα	Κατάλληλος	Μενάλη
rapititios			Lpcova	ρίνολογια τεγγολογία	ευαισθησία
		πυκνωτές)		CMOS	στην υγρασία
Ποτενσιο-μετρικός	Τάση/Η.Ε.Δ.	Δίοδος	Έρευνα	Ολοκλήρωση	Ακριβός
		Schottky			(χρειάζεται
		(χημειο-			Au, Pt, Pd, Ir)
		δίοδοι)			
	I-V/C-V	MOSFET	Εμπορικός με	Κατάλληλος	Προϊόντα της
		(χημειο-	ειδική	για τεχνολογία	αντίδρασης
		τρανζίστορ)	παραγγελία	CMOS	διαπερνούν τη
				X A/	πύλη
		Θερμιστορ		Χαμηλο	Αργη
Θερμιδομετρικος	Θερμοκρασια	Πελιστορ Ρτ	Έρευνα	κοστος	αποκριση
Σ=νθυνκές	Πιαζα	Θερμοζευγος	Euro		V
2ταθμικός	Πιεςο-	Μικρο-	Εμπορικος /	Πολυ καλα	κατασκευη ΜΕΜS
(mass sensitive)	Πλεκτρισμός	τουστάλλου		κατανοητη	NIENIS,
		Ouartz (OCM)	απταγή μαζας	ιεχνοπογια	interface
		Επιφανειακό	-	Ευαισθησία	ηλεκτρονικό
		ακουστικό		2000001000	interface
		κύμα (SAW)			
Οπτικός	Συντελεστής	SPR	Έρευνα	ανοσία από	Ακριβός
	διάθλασης	(τύπου		ηλεκτρικό	
		συντονισμού)		θόρυβο	
	Ένταση/Φάσμα	φθορισμός,			Περιορισμένη
		φωταύγεια			διαθεσιμότητα
		(τύπου οπτικής			φωτεινών
		ίνας)			πηγών

1.4 Γενικά Χαρακτηριστικά χημικών αισθητήρων

Οι χημικοί αισθητήρες, όπως όλοι οι αισθητήρες, έχουν ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά που μας επιτρέπουν να συγκρίνουμε την λειτουργία τους με άλλους αισθητήρες.

Ίσως το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των αισθητήρων είναι η επιλεκτικότητα (selectivity), δηλαδή η ικανότητα ενός αισθητήρα να αναγνωρίζει την ύπαρξη ενός αερίου σε περιβάλλον που συνυπάρχουν και άλλα αέρια. Ένας αισθητήρας είναι πιθανό να παρουσιάζει αντίδραση σε μία πληθώρα αερίων, αυτό όμως δυσκολεύει τον εντοπισμό του ζητούμενου αέριου. Η επιλεκτικότητα είναι ακριβώς αυτή η ικανότητα ενός αισθητήρα να αντιδρά στο ζητούμενο αέριο ακόμα και αν υπάρχουν και άλλα αέρια. Στην ιδανική περίπτωση είναι επιθυμητό ο αισθητήρας να παρουσιάζει μεταβολή αποκλειστικά και μόνο σε ένα αέριο. Όπως γίνεται αντιληπτό η επιλεκτικότητα αποτελεί βασικό κριτήριο για την λειτουργία αλλά και για την εμπορική αξιοποίηση του αισθητήρα. Για την βελτίωση της επιλεκτικότητας έχουν αξιοποιηθεί μία σειρά μεθόδων, με κυριότερες την πρόσμιξη μετάλλων στο ευαίσθητο υλικό, την επιλογή κατάλληλης θερμοκρασίας στην οποία ο αισθητήρας δείχνει μεγαλύτερη ευαισθησία στο επιθυμητό αέριο, ακόμα και με την χρήση φίλτρων και μεμβρανών που αποκόβουν τα ανεπιθύμητα αέρια να έρθουν σε επαφή με τον αισθητήρα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφέρουμε πως ένας αισθητήρας με χαμηλή επιλεκτικότητα δεν καθίσταται άχρηστος αλλά μπορεί να αξιοποιηθεί σε περιβάλλον που είναι γνωστό τι είδους αέρια υπάρχουν. Επίσης ένας τέτοιος αισθητήρας θα είχε χρησιμότητα σε περιπτώσεις που θα θέλαμε να μετρήσουμε την ύπαρξη διαφορετικών στοιχείων σε διαφορετικά δείγματα, πχ ένας φορητός αισθητήρας σε βιομηχανικό περιβάλλον. Σε κάθε περίπτωση πρέπει να είμαστε πολύ προσεκτικοί και να μην χρησιμοποιήσουμε έναν αισθητήρα σε περιβάλλον που συνυπάρχουν ή μπορεί να συνυπάρξουν περισσότερα από ένα αέρια στα οποία αντιδρά.

Παραπάνω αναφέρθηκε η έννοια της **ευαισθησίας (sensitivity)**, ως ευαισθησία ορίζεται ο λόγος της απόκρισης του αισθητήρα σε ένα ερέθισμα ως προς την απόκριση χωρίς αυτό. Συχνά παρατηρείτε η χρησιμοποίηση του όρου ευαισθησία, αντί του όρου «όριο ανίχνευσης» (detection limit), για την ελάχιστη ανιχνεύσιμη απόκριση, η χρήση του όμως με αυτόν τον τρόπο θεωρείται ακατάλληλη (1). Καθώς η ευαισθησία υπολογίζεται πειραματικά έχει δύο πηγές σφάλματος, την τυπική (standard) απόκλιση της απόκρισης αλλά και την τυπική απόκριση της συγκέντρωσης. Για την βελτίωση της ευαισθησίας εμφυτεύονται

προσμίξεις στο ενεργό υλικό ώστε να μεταβληθεί η συγκέντρωση φορέων. Η ευαισθησία σε συνδυασμό με το όριο ανίχνευσης μας δίνουν την ελάχιστη ποσότητα αερίου που είναι δυνατόν να ανιχνεύσει ο αισθητήρας.

Σημαντικό χαρακτηριστικό των αισθητήρων είναι επίσης η **ακρίβεια (accuracy**), η οποία εκφράζει κατά πόσο κοντά στην πραγματική τιμή βρίσκεται η μετρούμενη τιμή. Η ακρίβεια καθορίζεται από την διαμέτρηση (calibration) και συνήθως βρίσκεται σε ένα διάστημα εμπιστοσύνης 95% (4).

Ως διακριτική ικανότητα ορίζουμε την ελάχιστη μεταβολή της ποσότητας του αερίου που μπορεί να ανιχνευθεί από τον αισθητήρα. Η παράμετρος αυτή εξαρτάται σημαντικά και από τον θόρυβο που εισάγει στην μέτρηση το όργανο μέτρησης αλλά και συνολικά από εξωγενείς παράγοντες. Χαρακτηριστικό είναι πως κατά την διάρκεια των πειραμάτων μπορούσε να εισαχθεί θόρυβος στην περίπτωση που αυξομειωνόταν η πίεση στον αισθητήρα.

Ένα χαρακτηριστικό που πρέπει να συνοδεύει έναν αισθητήρα αερίων, είναι η **σταθερότητα (stability)** της λειτουργίας του και η **αξιοπιστία (reliability)** του. Αυτά τα χαρακτηριστικά σχετίζονται με την ικανότητα του αισθητήρα να λειτουργεί κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, έχοντας συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και για δεδομένο χρονικό διάστημα. Για να γίνει αποτίμηση της σταθερότητας και της αξιοπιστίας του αισθητήρα θα πρέπει να ευρεθούν όλοι οι μηχανισμοί στους οποίους οφείλονται αποκλίσεις, όπως για παράδειγμα αυτούς που οφείλονται στην κατασκευαστική διαδικασία (process variations), καθώς και οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας του αισθητήρα.

Σε άμεση συσχέτιση με τα δύο προηγούμενα χαρακτηριστικά έχουμε την επαναληψιμότητα (repeatability) του αισθητήρα. Ως επαναληψιμότητα θα ορίσουμε την ικανότητα ενός αισθητήρα να έχει την ίδια ένδειξη μετρούμενη στο ίδιο δείγμα και κάτω από τις ίδεις συνθήκες. Η επαναληψιμότητα μπορεί να επηρεάζεται από το αν ο αισθητήρας προσεγγίζει την ζητούμενη ένδειξη μειώνοντας ή αυξάνοντας την ένδειξή του. Για να έχουμε σαφή εικόνα της ικανότητας του αισθητήρα θα πρέπει να μελετήσουμε και τις δύο περιπτώσεις. Εξίσου σημαντική παράμετρος είναι ο προσδιορισμός της γήρανσης του αισθητήρα, η οποία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την λειτουργία και τα χαρακτηριστικά του.



Εικόνα 1.6 Τεστ σταθερότητας που δείχνει τις τελευταίες 24 ώρες (σε σύνολο 120 ωρών) έκθεσης ενός αισθητήρα σε αιθανόλη και μεθανόλη. Το ένθετο γράφημα δείχνει την επαναλαμβανόμενη απόκριση του ίδιου αισθητήρα σε 4 δόσεις μεθανόλης (διάρκεια έκθεσης 112 ώρες)

Ένα ακόμα χαρακτηριστικό που μας ενδιαφέρει ιδιαίτερα είναι ο **χρόνος απόκρισης** (response time) του αισθητήρα. Ο χρόνος απόκρισης είναι ο χρόνος που χρειάζεται ο αισθητήρας για να μας δείξει την αλλαγή στην συγκέντρωση του αερίου. Ως χρόνος απόκρισης μετράμε τον χρόνο που κάνει η απόκριση του αισθητήρα από την αρχική της τιμή μέχρι το 90% της νέας τιμής. Ο χρόνος απόκρισης πρέπει να μετράτε και κατά την είσοδο του αερίου αλλά και κατά την έξοδο αυτού.



Σχήμα 1.7 Μεγέθυνση του προηγούμενου σχήματος ώστε να εκτιμηθεί η σταθερά χρόνου του αισθητήρα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Αισθητήρες αγωγιμότητας

2.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν αισθητήρες αγωγιμότητας.

Η αγωγιμότητα αποτελεί τον αντίστροφο της αντίστασης και ουσιαστικά εκφράζει την ευκολία με την οποία περνάει το ρεύμα από έναν αγωγό, μονάδα μέτρησης είναι το siemens (S) και συνδέται με το ρεύμα και την τάση διαμέσου του νόμου του Ohm. Η αντίσταση σχετίζεται με την ειδική αντίσταση (ρ) με τον λόγο του μήκους (L) προς την διατομή (A)

$$R = \rho\left(\frac{L}{A}\right),$$

αντιστοίχως η ειδική αγωγιμότητα ορίζεται ως ο λόγος της πυκνότητας ρεύματος j (A cm⁻²) προς το ηλεκτρικό πεδίο E (V cm⁻¹)

$$\sigma = \left(\frac{j}{E}\right)$$

Οι αισθητήρες αγωγιμότητας συχνά αναφέρονται και ως χημειοαντιστάσεις (chemiresistors) όρος που υποδεικνύει επακριβώς την λειτουργία τους. Η κατασκευή τους είναι σχετικά απλή αλλά οι μηχανισμοί που διέπουν τη λειτουργία τους και η ανάλυση των αποτελεσμάτων είναι αρκετά πολύπλοκη και εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τα υλικά από τα οποία είναι κατασκευασμένοι οι αισθητήρες. Τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται συστηματική έρευνα γύρω από τους μηχανισμούς που συμβάλουν στην χημική αίσθηση αλλά ακόμα δεν είναι απόλυτα σαφείς για μία σειρά υλικών, όπως και τα ημιαγώγιμα υλικά με ενώσεις χαλκογόνων και στοιχείων μετάπτωσης (transition metal dichalcogenides TMDs) όπως το MoS₂ που μελετάται (5). Είναι σημαντικό η ανάλυση των αποτελεσμάτων και διαδικασία βελτιστοποίησης να γίνεται με γνώμονα ότι είναι ηλεκτροχημικά στοιχεία και πρέπει να παίρνονται υπόψη οι γενικές αρχές που καλύπτουν τις ηλεκτροχημικές αντιστάσεις.



Εικόνα 2.1 Χημειοαντιστάσεις και τα ισοδύναμα κυκλώματά τους (a) πλευρική διάταξη στην οποία κάθε μία των πέντε αντιστάσεων μπορεί να ρυθμίζεται μέσω της χημικής αλληλεπίδρασης, (b) χημειοαντίσταση στην οποία η χωρητικότητα C_B διαμορφώνετε μέσω της χημικής αλληλεπίδρασης (1)

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελείται από ένα σύνολο αντιστάσεων και χωρητικοτήτων. Στην αντίδραση μεταξύ του αερίου και του αισθητήρα εμπλέκεται η επιλεκτική στοιβάδα (selective layer) και η πληροφορία λαμβάνεται από την μεταβολή των ισοδύναμων αντιστάσεων. Συνεπώς πρέπει να λάβουμε υπόψη την αντίσταση επαφής (R_c) μεταξύ των ηλεκτροδίων και της επιλεκτικής στοιβάδας, την αντίσταση όγκου (bulk) (R_b) και την επιφανειακή αντίσταση (R_s) της επιλεκτικής στοιβάδας, και η αντίσταση διεπαφής (R_i) η οποία βρίσκεται στη επιφάνεια μεταξύ της επιλεκτικής στοιβάδας και του μονωτικού υποστρώματος. Ο συνδυασμός αυτών των αντιστάσεων δίνει μια ισοδύναμη αντίσταση η

Οι αισθητήρες μετρώνται συνήθως με συνεχές ρεύμα, συνεπώς οι χωρητικότητες του ισοδύναμου κυκλώματος μπορούν να αγνοηθούν και η πληροφορία λαμβάνεται από την μεταβολή των αντιστάσεων επιφανείας (R_s), επαφής (R_c) και όγκου (R_b). Χημειοαντιστάτες που χρησιμοποιούν οργανικούς ημιαγωγούς λειτουργούν συνήθως μέσω της αλλαγής της αντίστασης όγκου. Από την άλλη μεριά οι αισθητήρες που χρησιμοποιούν ανόργανους ημιαγωγούς βασίζονται στην διαμόρφωση της επιφανειακής αντίστασης. Σε ορισμένες εφαρμογές βέβαια η πληροφορία μπορεί να παρθεί και από την μεταβολή των διάφορων χωρητικοτήτων που εμφανίζονται σε μία διάταξη, σε αυτή την περίπτωση έχουμε αισθητήρες σύνθετης αντίστασης (impedance sensors) και οι μετρήσεις πρέπει να γίνονται με εναλλασσόμενο ρεύμα.

2.2 Αντίσταση επαφών και Schottky επαφές

Στις περισσότερους αισθητήρες αγωγιμότητας έχουν αναφερθεί μέχρι σήμερα, τα ηλεκτρόδια είναι μεταλλικά. Αυτό περιορίζει τον αριθμό των πιθανών τύπων επαφών σε: μέταλλο-μέταλλο, μέταλλο-μονωτής-μέταλλο, μέταλλο-ημιαγωγός, και μέταλλο-μονωτήςημιαγωγός. Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν επαφές μετάλλου-ημιαγωγού. Στην περίπτωση αυτή είναι πιθανό να υπάρχει ένα φράγμα Schottky, το οποίο μπορεί να αυξάνει την αντίσταση που μεταβάλετε με την χημική διαδικασία. Το φράγμα Schottky είναι πιθανό να είναι και αυτό χημικά ευαίσθητο. Το ρεύμα που διαρρέει μια δίοδο Schottky είναι μία έντονα μη γραμμική συνάρτηση του ρεύματος.



Εικόνα 2.2 Χαρακτηριστική τάσης-ρεύματος για μία δίοδο Schottky

2.3 Αντίσταση επιφάνειας και όγκου

Η αλλαγή της αντίσταση επιφάνειας αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για τους χημικούς αισθητήρες, ιδιαίτερα στη περίπτωση χρήσης ημιαγωγών. Οι περισσότερες διαδεδομένες χημειοαντιστάσεις εκμεταλλεύονται ακριβώς αυτήν για την λειτουργία τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα οι αισθητήρες κατασκευασμένοι από οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), το οποίο αποτελεί έναν από τους πιο διαδομένους ημιαγωγούς για χημικούς αισθητήρες στην βιβλιογραφία.

Η αντίσταση όγκου εξαρτάται από την συγκέντρωση των φορέων, ηλεκτρόνια και οπές και την κινητικότητά τους. Αμφότερα τα δύο αυτά χαρακτηριστικά μπορούν να διαφοροποιηθούν με την παρουσία αερίων και να αξιοποιηθούν για την ανίχνευσή του. Βασική προϋπόθεση για την μεταβολή της αντίστασης όγκου είναι η ικανότητα του αερίου να διαπερνά την επιφάνεια και να διεισδύει στο εσωτερικό στρώμα της επιλεκτικής στοιβάδας. Σημαντική είναι και η ικανότητα του αερίου να ανταλλάσει φορτίο με τον ημιαγωγό. Αυτή η διαδικασία που συνιστά δευτερεύουσα πρόσμιξη φορέων επηρεάζει την συνολική μετρούμενη αντίσταση. Όπως προαναφέρθηκε στην αντίσταση ρόλο παίζουν αμφότερα ηλεκτρόνια (n) και οπές (p), όπου υπάρχουν φυσικά, και η αγωγιμότητα καθορίζεται όπως δίνεται από την γενική εξίσωση αγωγιμότητας

$\sigma = e\mu_p C_p + e\mu_n C_n$

όπου μ_p και μ_n είναι οι κινητικότητες των οπών και των ηλεκτρόνιων αντίστοιχα. Η αγωγιμότητα όγκου είναι λογικό να επηρεάζεται από τις διαστάσεις της διάταξης, εάν πρόκειται για δισδιάστατο η τρισδιάστατη δομή. Η διάχυση του αερίου σε ένα αισθητήριο υλικό εξαρτάτε από μία σειρά παραγόντων, όπως την καθαρότητα του υλικού μας, την μορφολογία της επιφάνειας και του όγκου, την ομοιομορφία των νανοδομών. Ορισμένες από τις πιθανές ατέλειες στην κατασκευή των διατάξεών μας μπορούν να αξιοποιηθούν ως χαρακτηριστικά που βελτιώνουν την ευαισθησία και την επιλεκτικότητα.

Για την κατασκευή αισθητήρων αγωγιμότητας χρησιμοποιούνται ευρέως ημιαγώγιμα υλικά. Περίοπτη θέση κατέχουν τα μεταλικά οξείδια όπως το ZnO και το SnO₂. Την τελευταία δεκαετία, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εκφράστηκε και προς το γραφένιο το οποίο επιδεικνύει ιδιαίτερα καλές ιδιότητες ως χημικός αισθητήρας. Τα τελευταία χρόνια μελετώνται τα μεταβατικά μέταλλα τα οποία παρουσιάζουν ιδιότητες παρόμοιες με το γραφένιο. Ανάμεσα σε αυτά δεσπόζουσα θέση κατέχει το διθειούχο μολυβδαίνιο MoS₂.

2.4 Διθειούχο Μολυβδαίνιο (MoS2)

Η ευρεία ανάγκη για αποτελεσματικούς αισθητήρες αερίων οδήγησε στην ανάπτυξη μίας σειράς αισθητήρων στερεής κατάστασης. Ιδιαίτερα έχει ερευνηθεί η αξιοποίηση των νανοραβδίων (nanowires) των ημιαγώγιμων οξειδίων των μετάλλων, όπως το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) (6), αλλά και οι νανοσωλήνες του άνθρακα (7). Κυριότερο μειονέκτημα των μέχρι τώρα τεχνολογιών είναι η υψηλή θερμοκρασία που χρειάζονται για να λειτουργήσουν. Αυτός είναι ο κυριότερος λόγος που τα τελευταία χρόνια μελετώνται τεχνολογίες που θα λειτουργούν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (8). Οι νέες αυτές τεχνολογίες θα δώσουν απάντηση στην ανάγκη για χαμηλή κατανάλωση και φορητότητα στα συστήματα αισθητήρων που αποτελούν τον επόμενο στόχο των ερευνών. Σημαντική θα είναι και η συμβολή τους στα αυτόνομα συστήματα αισθητήρων που θα λειτουργούν με

Με αυτό το υπόβαθρο το ενδιαφέρων συγκεντρώθηκε γύρω από το γραφένιο ως πιθανό αισθητήριο υλικό, ιδιαίτερα αφού παρουσιάστηκε η ικανότητα ενός τρανζίστορ γραφενίου μικροηλεκτρονικών διαστάσεων στην ανίχνευση αερίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (9) και μάλιστα με ευαισθησία (sensitivity) καλύτερη από προηγούμενους αισθητήρες.

Ύστερα από τα νέα ευρήματα σχετικά με το γραφένιο και την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί σαν αισθητήρας, τα ενδιαφέρων κινήθηκε και σε άλλα υλικά που θα μπορούσαν να δώσουν καλύτερα αποτελέσματα. Σχετικά πρόσφατα το ενδιαφέρων κινείται και γύρω από το διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS₂).

Το μολυβδαίνιο δεν είχε ανακαλυφθεί παρά μόνο μέχρι τα τέλη του 18^{ου} αιώνα και δεν συναντιέται σε μεταλλική μορφή στη φύση (10). Παρόλα αυτά χρήσεις του εμφανίζονται από τον 14^ο αιώνα αν και δεν ήταν δυνατή η διάκρισή του από παρόμοια υλικά όπως ο μόλυβδος και το γραφένιο.

Το μολυβδαίνιο έμεινε σε πειραματικό στάδιο για σχεδόν όλον τον 19° αιώνα μέχρι να γίνει δυνατή η εξαγωγή του σε εμπορικές ποσότητες και μία από της πρώτες εμπορικές χρήσεις του ήταν η κατασκευή πλακών θωράκισης ως υποκατάστατο του βολφραμίου (10). Το διθειούχο μολυβδαίνιο εμφανίζεται σε φυσική μορφή ανάμεσα σε πετρώματα γρανίτη. Ύστερα από την εξόρυξή του και τον διαχωρισμό του από προσμίξεις βρίσκεται σε κατάλληλη μορφή για να χρησιμοποιηθεί είτε ως λιπαντικό είτε ως πρόσμιξη στη μεταλλουργεία.

2.5 Κρυσταλλική δομή Διθειούχου μολυβδαινίου

Το διθειούχο μολυβδαίνιο (MoS₂) είναι ένα μεταβατικό μέταλλο (transition metal dichalcogenide, TMDC) και η κρυσταλλική του δομή αποτελείται από διαδοχικά στρώματα ατόμων μολυβδαινίου ανάμεσα σε άτομα θείου σε τριγωνική πρισματική διαρρύθμιση (11) τα οποία σχηματίζουν εξάγωνα σε δομή στοίβας (12). Οι δεσμοί θείου και μολυβδαινίου είναι ισχυροί αλλά οι επάλληλες στρώσεις συγκρατούνται μόνο με αδύναμους δεσμούς van der Waals (vdW) και έχουν ως αποτέλεσμα την εύκολη ολίσθηση και διάσπαση των επιφανειών.



Εικόνα 2.3 Κρυσταλλική δομή του MoS2 (12)

2.6 Χρήσεις διθειούχου μολυβδαινίου

Το διθειούχο μολυβδαίνιο χρησιμοποιείται σε μία πληθώρα εφαρμογών είδη από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Ιδιαίτερα διαδεδομένη είναι η χρήση του ως στερεή λιπαντική ουσία, με τις πρώτες εφαρμογές να εμφανίζονται την δεκαετία του 1940 και να χρησιμοποιείται μέχρι και στην διαστημική τεχνολογία. Σήμερα αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα στερεά λιπαντικά (13). Σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των άλλων στερεών λιπαντικών, όπως το γραφένιο, είναι ότι η χαμηλή τριβή του αποτελεί ενδογενής ικανότητα και δεν εξαρτάτε από την παρουσία απορροφημένων ατμών. Για αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά και σε συνθήκες υψηλού κενού και σε συνθήκες ξηρού περιβάλλοντος, για αυτό και η χρήση του στην αεροδιαστημική. Το MoS₂ χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ πεδίο θερμοκρασιών από χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι τους 350°C στον αέρα και μέχρι 1000°C στο κενό διατηρώντας την υψηλή ικανότητα του. Σε περιβάλλον αέρα πάνω από τους 350°C αρχίζει να οξειδώνεται. Εκτός από την οξείδωση, το διθειούχο μολυβδαίνιο παραμένει ανεπηρέαστο από τα περισσότερα χημικά, εκτός από τα ισχυρός οξειδωτικά οξέα και τα αλκάλια.

Η επιτυχία του MoS₂ ως λιπαντικής ουσίας προέρχεται ακριβώς από την κρυσταλλική δομή του και για αυτό δεν εξαρτάται και από την παρουσία προσμίξεων. Οι στρώσεις της κρυσταλλικής δομής ολισθαίνουν η μία επάνω στην άλλη ελαττώνοντας σημαντικά την επιφανειακή τριβή.

Τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται όλο και πιο επιτακτική η ανάγκη εύρεσης εναλλακτικών πηγών ενέργειας ώστε να μπορέσει η ανθρωπότητα να απεξαρτηθεί από τα ορυκτά καύσιμα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει αναπτυχθεί γύρω από το υδρογόνο και την δυνατότητα του να αξιοποιηθεί σαν φορέας ενέργειας. Το υδρογόνο έχει την μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας ανά μονάδα μάζας, πλεονέκτημα που αξιοποιείτε ιδιαίτερα στην διαστημική τεχνολογία. Η εξίσωση καύσης είναι:

 $2H_2(g)+O_2(g) \rightarrow 2H_2(I) (\Delta H=-286 kJ/mol)$

Για να μπορέσει όμως το υδρογόνο να αποτελέσει μία ρεαλιστική εναλλακτική είναι απαραίτητο να παράγεται με ένα οικονομικό και αποδοτικό τρόπο. Μία εκ των μεθόδων που χρησιμοποιείτε και βρίσκεται στο επίκεντρο της έρευνας είναι η μέθοδος ημιαντίδρασης έκλυσης υδρογόνου (HER- hydrogen evolution reaction).

Η διαδικασία παραγωγής υδρογόνου έχει ως βασικό καταλύτη τον λευκόχρυσο. Η σπανιότητά του και το μεγάλο κόστος του οδήγησαν στην αναζήτηση νέων υλικών και το διθειούχο μολυβδαίνιο αποτελεί τον κυριότερο αντικαταστάτη με χαρακτηριστικά συγκρίσιμα με τον λευκόχρυσο (14).



Εικόνα 2.4 Κυψελίδα καυσίμου υδρογόνου πηγή U.S. Department of Energy

2.7 Μηχανισμός χημικής ανίχνευσης με διθειούχο μολυβδαινίο

Τα τελευταία χρόνια έχει υπάρξει ένα συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον προς τα μεταλλικά διχαλκογενίδια (transition metal dichalcogenides (TMDs)) ως χημικούς αισθητήρες (15) (16). Παρόλα αυτά ο ακριβής μηχανισμός αίσθησης δεν έχει ακόμα κατανοηθεί (5) (17) αν και έχουν υπάρξει κάποιες θεωρητικές προσπάθειες προς αυτή την κατεύθυνση (17).

Κατά την διαδικασία της χημικής ανίχνευσης έχουμε ανταλλαγή φορτίων ανάμεσα στο διθειούχο μολυβδαίνιο και τα αέρια. Το MoS₂ αποτελεί έναν n-type ημιαγωγό, που σημαίνει ότι έχει περίσσεια ηλεκτρονίων. Ανάλογα με το αέριο με το οποίο έρχεται σε επαφή έχουμε είτε προσρόφηση ηλεκτρονίων οπότε και μείωση της αντίστασης, είτε απόδοση ηλεκτρονίων και αύξηση της αντίστασης.

Σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς (17) το H₂O μπορεί να απορροφηθεί στην επιφάνεια του MoS₂. Η υγρασία αποτελεί ένα δότη ηλεκτρονίων (15) και τα n-type χαρακτηριστικά του MoS₂ γίνονται πιο έντονα μετά την προσρόφηση του H₂O. Το επίπεδο Fermi ανεβαίνει προς την ζώνη αγωγιμότητας μειώνοντας την αντίσταση του υλικού.

Το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα έχουν επίσης αναγωγικό χαρακτήρα, δηλαδή περίσσεια ηλεκτρονίων, και αναμένουμε και σε αυτά μείωση της αντίστασης όταν απορροφηθούν από το διθειούχο μολυβδαίνιο.

Στο σχήμα φαίνετε τα πιο πιθανά σημεία όπου μπορούν να απορροφηθούν το υδρογόνο, το νερό και το μονοξείδιο του άνθρακα



Εικόνα 2.5 πάνω και πλάγια όψη τις πιο πιθαμής θέσης προσρόφησης για (α) H_2O , (β) H_2 , (γ) CO, (17)

Το υλικό μας όμως δεν αποτελείται από καθαρό διθειούχο μολυβδαίνιο αλλά συνυπάρχουν και παγιδευμένες προσμίξεις οξυγόνου. Τα μόρια οξυγόνου είναι γνωστό ότι αντιδρούν με τα αναγωγικά αέρια, όπως αυτά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τν εργασία, όπως και με τα οξειδωτικά. Στην περίπτωση που ένα υλικό με προσροφημένα οξυγόνα βρεθελι σε περιβάλλον αναγωγικού αερίου (reducing gas), (H2, NH3, CO), τότε κατά την αντίδραση με τα προσροφημένα οξυγόνα, τα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στη ζώνη αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα τη μείωση του φορτίου και του φραγμού δυναμικού στην επιφάνεια και τελικά την πτώση της αντίστασης (18).

Ο επακριβής μηχανισμός ανίχνευσης των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν δεν είναι γνωστός αλλά μπορούμε να συμπεράνουμε ότι συνεισφέρουν αθροιστικά και οι δύο προαναφερθέντες μηχανισμοί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

3.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας κατασκευάστηκαν δύο γενιές χημικών αισθητήρων. Η πρώτη γενιά αποτελείται από δομές πολλαπλών ηλεκτροδίων οι οποίες κατασκευάστηκαν σε τρία μεγέθη στα οποία διαφοροποιούταν ο αριθμός των ηλεκτροδίων. Στη δεύτερη γενιά δομών κατασκευάσαμε μία δομή πολλαπλών ηλεκτροδίων και μία μονού ηλεκτροδίου με το ίδιο μήκος καναλιού. Και στις δύο γενιές έγινε εναπόθεση διθειούχου μολυβδαινίου με την ίδια μέθοδο. Στη συνέχεια θα δούμε αναλυτική μελέτη και την διαδικασία κατασκευής των δομών.

3.2 Πρώτη γενιά χημικών αισθητήρων

Για την πρώτη γενιά δομών χρησιμοποιήσαμε ως υπόστρωμα δισκία πυριτίου στα οποία έγινε εναπόθεση ηλεκτροδίων χρυσού. Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγράψουμε την διαδικασία εναπόθεσης καθώς και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δομών.

Η εναπόθεση των ηλεκτροδίων έγινε με την διαδικασία του lift off για το σύνολό τους. Αρχικά επάνω στο δισκίο του πυριτίου αναπτύσσεται μία στρώση διοξειδίου του πυριτίου και εν συνεχεία εναποτίθενται η φωτοευαίσθητη ρητίνη και μέσω των κατάλληλων μασκών ακτινοβολείται όλη η επιφάνεια εκτός από τα σημεία που καλύπτει η μάσκα. Ύστερα με την χρήση διαλύτη αφαιρείται η ρητίνη στα σημεία που φωτοβολήθηκε και θα εναποτεθούν τα ηλεκτρόδια.

Το βασικό στάδιο περιλαμβάνει την εναπόθεση ενός επιπέδου μετάλλου, στη συγκεκριμένη περίπτωση χρυσός, το οποίο θα καλύψει το φωτοευαίσθητο υλικό αλλά και τα σημεία που το φωτοευαίσθητο έχει απομακρυνθεί. Τελικό βήμα είναι η χρήση διαλύτη για να απομακρυνθεί το φωτοευαίσθητο υλικό μαζί με το μέταλλο που έχει εναποτεθεί επάνω του, αφήνοντας το μέταλλο μόνο στα σημεία που έχει εναποτεθεί κατευθείαν επάνω στο πυρίτιο.

Στο σημείο που θα εναποτεθεί το αισθητήριο υλικό μας έχουμε διατάξεων πολλαπλών ηλεκτροδίων (comb).


Εικόνα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας κατασκευής της 1^{ης} γενιάς χημικών αισθητήρων



Εικόνα 3.2 Δισκίο πυριτίου με τις διατάξεις ηλεκτροδίων

Εικόνα 3.3 Τα τρία διαφορετικά είδη διατάξεων

Οι διατάξεις πολλαπλών ηλεκτροδίων επιλεχτήκαν διότι μας επιτρέπουν να έχουμε περισσότερο ρεύμα αλλά και να μεγαλώσουμε την επιφάνεια στην οποία έρχεται επαφή το

αέριο με τον ημιαγωγό. Με τις διατάξεις αυτές επίσης μειώνουμε την πιθανότητα να έχουμε σφάλματα από ατέλειες στην εναπόθεση του υλικού αλλά και από ακαθαρσίες που πιθανόν έχουν κατακαθίσει είτε από τον ατμοσφαιρικό αέρα είτε κατά την διαδικασία κατασκευής του δείγματός μας. Το μέγεθος του καναλιού που δημιουργείται στα comp ηλεκτρόδια έχει μήκος 40 μm και πλάτος 500 μm.

Η μάσκα που χρησιμοποιήθηκε μας δίνει την δυνατότητα να κατασκευάσουμε δομές οι οποίες περιέχουν διαφορετικό αριθμό καναλιών με τα ίδια γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε αρχικά να αυξομειώνουμε το μέγεθος της επιφάνειας επαφής αερίου ημιαγωγού αλλά και να μελετήσουμε τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους, αντίσταση, διαγράμματα τάσης-ρεύματος πιο διεξοδικά.

Στο τελικό στάδιο οι δομές αυτές συσκευάστηκαν επάνω σε ειδικά διαμορφωμένες βάσεις (PCB) που διαθέτουν αγώγιμους δρόμους από χαλκό. Αυτό γίνεται διότι τα ηλεκτρόδια των αισθητήρων έχουν διαστάσεις μm και δεν γίνεται να τα συνδέσουμε στην πειραματική μας διάταξη απευθείας. Τα ηλεκτρόδια των αισθητήρων συνδέονται μέσω χρυσών καλωδίων στα ηλεκτρόδια της βάσης.



Εικόνα 3.4 Απεικόνηση της διάταξης πολλαππλων ηλεκτροδίων

4.3 Δεύτερη γενιά χημικών αισθητήρων

Για την δεύτερη γενιά δομών χρησιμοποιήσαμε ως υπόστρωμα δισκία πυριτίου στα οποία κατασκευάσαμε τρανζίστορ πύλης υποστρώματος τα οποία συσκευάστηκαν (packaging) σε κεραμικές βάσεις (packages).

Η κατασκευή των τρανζίστορ πύλης υποστρώματος περιλαμβάνει τις εξής διεργασίες. Αρχικά πάνω στο δισκίο του πυριτίου αναπτύχθηκε μία στρώση οξειδίου του πυριτίου (SiO₂) και στην συνέχεια επιμεταλλώσαμε την αντίθετη πλευρά. Εν συνεχεία τοποθετήσαμε τις βάσεις των ηλεκτροδίων οι οποίες ήταν από χρυσό (Au) και στο τελικό στάδιο τις διατάξεις πολλαπλών ηλεκτροδίων (comb) από παλλάδιο (Pd). Στην εικόνα 3.5 απεικονίζονται οι διαδικασίες κατασκευής του υποστρώματος και στην εικόνα 3.6 η διατομή της τελικής δομής του αισθητήρα.



Εικόνα 3.5 Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας κατασκευής της 2^{ης} γενιάς χημικών αισθητήρων



Εικόνα 3.6 Διατομή της τελικής δομής ύστερα και από την εναπόθεση του ημιαγώγιμου υλικού

Για την εναπόθεση των ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκαν δύο μάσκες που απεικονίζονται στην εικόνα 3.7.



Εικόνα 3.7 Οι μάσκες που χρησιμοποιήθηκαν για την εναπόθεση των ηλεκτροδίων (μπλε μάσκα για τα pads και γρι για τα comb ηλεκτρόδια).

Η πρώτη μάσκα (μπλε χρώμα) χρησιμοποιήθηκε για της μεταλλικές επαφές (pads) οι οποίες έγιναν σε κλασική λιθογραφία UV την οποία ακολούθησε διαδικασία lift off. Η δεύτερη μάσκα (γρι χρώμα) αξιοποιήθηκε για την κατασκευή των διατάξεων πολλαπλών ηλεκτροδίων (comb) οι οποίες κατασκευάστηκαν με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (ebeam evaporation) λόγω της απαίτησης της δομής για αυξημένη διακριτική ικανότητα ανάμεσα στις αποστάσεις μεταξύ των ηλεκτροδίων όπου κυμαινόταν από 2 μm ως 0.3 μm και την βελτιστοποίηση της πρόσφυσης με το υπόστρωμα. Κατασκευάστηκαν δομές πολλαπλών ηλεκτροδίων με σκοπό την αύξηση του συνολικού ρεύματος και την αύξηση της συνολικής επιφάνειας του ημιαγώγιμου υλικού αλλά και δομές μονού ηλεκτροδίου, εικόνα 3.9 (ένα ηλεκτρόδιο για την πηγή και ένα για τον απαγωγό). Τα μήκη των διαύλων που σχεδιάστηκαν είναι 2, 1.7, 1.3, 1, 0.6 και 0.3 μm.



Εικόνα 3.8 Λεπτομέρεια απεικόνισης των διατάξεων πολλαπλών ηλεκτροδίων (comb)



Distance between electrodes 0.3 µm Transistor width:

21 (intra electrodes) x 50 μ m. Interdigital electrode distance from 0.3 μ m to 2 μ m



Εικόνα 3.9 Η διάταξη μονού ηλεκτροδίου, η οποία έχει σημαντικά απλούστερη γεωμετρία

Στο τελικό στάδιο οι δομές αυτές συσκευάστηκαν επάνω σε ειδικά διαμορφωμένες βάσεις (DIP 28) που διαθέτουν μεταλλικές επαφές στις οποίες συνδέονται καλώδια που καταλήγουν στα όργανα τροφοδοσίας και μέτρησης. Αυτό γίνεται διότι τα ηλεκτρόδια των αισθητήρων έχουν διαστάσεις μερικών εκατοντάδων nm και δεν γίνεται να τα συνδέσουμε στην πειραματική μας διάταξη απευθείας. Τα ηλεκτρόδια των αισθητήρων συνδέονται μέσω χρυσών καλωδίων στα ηλεκτρόδια της βάσης.

3.4 Εναπόθεση Μολυβδαίνιου

Στη βιβλιογραφία εμφανίζονται μία πληθώρα μεθόδων για την εναπόθεση θειούχου μολυβδαινίου κατάλληλου για ηλεκτρονικές εφαρμογές και συγκεκριμένα για χημικούς αισθητήρες. Σαν κυριότερες θα αναφέρουμε την χημική εναπόθεση ατμών (CVD) (19) και τiς υδροθερμικές μεθόδους (20). Σε αντίθεση με το διθειούχο μολυβδαίνιο μονής στοιβάδας και το κρυσταλλικό, τα παχύτερα λεπτά υμένια δεν έχουν μελετηθεί διεξοδικά (21). Υπάρχουν πρόσφατες μελέτες που μας επιδεικνύουν πως τα λεπτά υμένια MoS₂ μπορούν να αξιοποιηθούν για την κατασκευή λειτουργικών τρανζίστορ (22).

Τα λεπτά υμένια παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρων καθώς μπορούν να κατασκευαστούν σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και να καλύψουν μεγάλες επιφάνειες σε υποστρώματα χαρτιού ή πλαστικού στα οποία είναι δύσκολο να εναποτεθούν ημιαγώγιμα υμένια κατάλληλα για κατασκευή ηλεκτρονικών στοιχείων με τις υπάρχοντες μεθόδους και τεχνικές. Η εναπόθεση των υμενίων για την κατασκευή των χημικών αισθητήρων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία έγινε με την μέθοδο του θερμού νήματος εξάχνωσης (hot-wire vapor deposition) που μας έδωσε σαν αποτέλεσμα ένα άμορφο λεπτό υμένιο MoS₂. Στην μέθοδο αυτή το MoS₂ εναποτίθεται με την θέρμανση ενός νήματος Μο σε περιβάλλον υδρόθειου (H₂S).

Το υπόστρωμά μας, αφού καθαρίστηκε εκ νέου από πιθανές ακαθαρσίες με την χρήση ακετόνης, προπανόλης και απιονισμένου νερού, τέθηκε σε ένα θάλαμο κενού επάνω σε μία ψύχτρα χαλκού, αφού είχε κοπεί σε κομμάτια κατάλληλου μεγέθους, μικρότερου του ενός τετραγωνικού εκατοστού (cm²). Σε απόσταση 5 εκατοστών πάνω από το υπόστρωμα τοποθετήθηκε το σύρμα μολυβδαινίου και στερεώθηκε με την χρήση αγώγιμων οδηγών χαλκού. Εν συνεχεία ο θάλαμος κενού εκκενώθηκε σε πίεση χαμηλότερη των 10^{-2} Torr και η πίεση σταθεροποιήθηκε στο ένα Torr με την ροή υδρόθειου (H₂S). Ύστερα από την σταθεροποίηση της πίεση θερμαίνουμε το νήμα Μο με εναλλασσόμενο ρεύμα (AC) τάσης 40V και συχνότητας 50 Ηz σε θερμοκρασία 500°C. Με αυξομείωση του χρόνου εναπόθεσης

έχουμε την δυνατότητα να ελέγχουμε το πάχος του υμενίου, και τον καθορίσαμε έτσι ώστε να πάρουμε τα επιθυμητά αποτελέσματα, στη γενικότητά του ο χρόνος που μπορεί να επιλεχτεί κυμαίνετε ανάμεσα στο 1 sec και στα 60 sec. Ο σχετικά μικρός χρόνος εναπόθεσης και η μεγάλη ικανότητα απαγωγής θερμότητας της χάλκινης ψύχτρας, στην οποία είχαμε εναποθέσει το υπόστρωμα, διατήρησαν την θερμοκρασία του υποστρώματος σε κοντινά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος επίπεδα. Ύστερα από το χρόνο εναπόθεσης ο θάλαμος πληρώθηκε με άζωτο σε πίεση 1 Torr και το δείγμα μας αφέθηκε να κρυώσει.

Σε αυτή την διαδικασία το διθειούχο μολυβδαίνιο εναποτίθενται από την αντίδραση των οξειδίων του μολυβδαινίου (MoO₃), που σχηματίζονται με την θέρμανση του νήματος στην επιφάνειά του, και με τα υδρόθειο (H₂S) με βάση την αντίδραση:

$\begin{array}{c} H_2S, \ T > 300\ ^{o}C\\ MoO_3 & \longrightarrow \ MoS_2 \end{array}$

Το αποτέλεσμα αυτής της μεθόδου είναι η εναπόθεση άμορφου διθειούχου μολυβδαινίου όπως προαναφέρθηκε. Η μορφολογία του έχει μελετηθεί με την χρήση Raman spectroscopy (23). Με την χρήση φασματοσκοπίας FTIR διερευνήθηκε ο πιθανός εγκλωβισμός υδρόθειου στις δομές μας αλλά και η παρουσία εγκλωβισμένου νερού. Τα στοιχεία μας υποδεικνύουν ότι δεν υπάρχου οξείδια του μολυβδαινίου στο δείγμα μας. Αντιθέτως στο δείγμα μας υπάρχει εγκλωβισμένο οξυγόνο το οποίο όμως κρατιέται σε χαμηλά επίπεδα.



Εικόνα 3.10 SEM image της επιφανείας του MoS₂

Στην εικόνα 3.11 έχουμε φωτογραφίες οι οποίες επιβεβαιώνουν την μέχρι τώρα διαδικασία της εναπόθεσης του υλικού και της διαδικασίας του lift off του φωτοευαίσθητου στρώματος. Στην εικόνα 3.11 (α) παρατηρείται ότι την κατά την διαδικασία του Lift off είχαμε ολοκληρωτική αφαίρεση του φωτοευαίσθητο υλικού. Στην εικόνα 3.11 (β) φαίνεται ότι το MoS₂ έχει εναποτεθεί με ακρίβεια στα σημεία που ήταν επιθυμητό (μωβ χρώμα). Επίσης από την εικόνα παρατηρείται ότι στο υλικό μας υπάρχουν περιορισμένες ακαθαρσίες οι οποίες δυνητικά θα μπορούσαν να μας προκαλέσουν ανωμαλίες στην συμπεριφορά των δειγμάτων μας.



(α)



Εικόνα 3.11 Φωτογραφίες τον δειγμάτων μας (α) μετά την διαδικασία του lift off (β) υστερα από την εναπόθεση του MoS₂

Για την περαιτέρω μελέτη της εναπόθεσης του υλικού και ιδιαίτερα της μορφολογίας της επιφάνειας αξιοποιήσαμε τις δυνατότητες που μας παρέχει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) το οποίο εξετάζει την επιφάνεια των δειγμάτων μας με την χρήση μίας δέσμης ηλεκτρονίων.







(β)

Εικόνα 3.12 (α) φωτογραφία SEM ενός ηλεκτροδίου ύστερα από την εναπόθεση του MoS₂ (β) λεπτομέρεια ηλεκτροδίου.

Στην εικόνα 3.12(α) παρατηρείται πως το υλικό έχει εφαρμοσθεί ομοιόμορφα στο σύνολο του δείγματός μας, επίσης παρατηρείται πως το υλικό μας έχει πορώδη επιφάνεια.

Στην εικόνα 3.12(β) παρατηρείται ότι στο σύνορο του ηλεκτροδίου υπάρχει μία ανομοιομορφία. Αυτή οφείλεται σε κατασκευαστικό πρόβλημα των ηλεκτροδίων, που σε κάποια δείγματα ανυψωθεί στην άκρη τους. Αυτή η ανομοιομορφία θα μπορούσε να αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα των δειγμάτων μας καθώς θα μπορούσαν δυνητικά να κόψουν την ροή ρεύματος στο υλικό. Παρατηρείται όμως πως το διθειούχο μολυβδαίνιο δεν έχει ρωγμές στην άκρη των ηλεκτροδίων και έχει εναποτεθεί ομοιόμορφα ακολουθώντας ακόμα και στην απότομη τοπογραφία της επιφάνειας σε αυτή τη περίπτωση. Η ορθή λειτουργία των δειγμάτων επιβεβαιώνεται και με τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους που ακολουθεί στο επόμενο υποκεφάλαιο.

Θα πρέπει να επισημάνουμε πως το υλικό μας μελετήθηκε όπως ακριβώς κατασκευάστηκε χωρίς περαιτέρω διαδικασίες, όπως π.χ. ανόπτυση.

3.5 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός διατάξεων.

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήσαμε σταθμό ακίδων (prober station). Οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περιβάλλοντος εντός κλωβού faraday και σε περιβάλλον μηδενικού φωτός (το MoS₂ παρουσιάζει σημαντική μεταβολή της αντίστασής του με την προσαύξηση του φωτός). Οι μετρήσεις έγιναν με αυξομείωση της τάσης και μετρώντας το ρεύμα που διαρρέει το device.



Εικόνα 3.13 Σταθμός ακίδων

Σκοπός τον μετρήσεων είναι η μελέτη του ηλεκτρικού χαρακτήρα της διάταξης που θα μας βοηθήσει στην κατανόηση της λειτουργίας του αλλά και της φύσης τον επαφών μεταξύ μετάλλου και ημιαγωγού. Όπως έχει προαναφερθεί ο χαρακτήρας των επαφών μπορεί να διαδραματίζει ρόλο στους μηχανισμούς αίσθησης και επομένως και στην αισθητήρια ικανότητά του.

Αρχικά μελετήθηκαν οι διατάξεις της πρώτης γενιάς, ως προς τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους. Στην εικόνα 3.14 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση τάσης ρεύματος για διάταξη της πρώτης γενιάς, η οποία έχει ηλεκτρόδια χρυσού.



Εικόνα 3.14 Γραφική τάσης ρεύματος για τα δείγματα πρώτης γενιάς με ηλεκτρόδια χρυσού.

Στην εικόνα 3.14 μπορεί να παρατηρηθεί η διοδική συμπεριφορά των δειγμάτων. Αυτή η συμπεριφορά δικαιολογείται από την επαφή Schotky που έχει δημιουργηθεί ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στο αγώγιμο υλικό μας. Επίσης παρατηρείτε ότι έχουμε ροή ρεύματος εντός του MoS₂, γεγονός που επαληθεύει την ορθή εναπόθεση του υλικού και την συνέχειά του.

Για την μελέτη του χαρακτήρα των δειγμάτων της **δεύτερη γενιάς** πήραμε τις I-V χαρακτηριστικές τους σε ένα εύρος τάσεων από -20 V ως 20V. Αυτό έγινε γιατί σε

μεγαλύτερες τάσεις υπήρχε ο κίνδυνος καταστροφής του υλικού. Στην εικόνα 3.15 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές για τάσεις -20V ως 20V.



(β)

Εικόνα 3.15 (α) γραφική τάσης ρεύματος για δομή θειούχου μολυβδαινίου με διάσταση 0.3μm και τάσεις από -20V έως 20V, Σχήμα (β) γραφική τάσης ρεύματος για δομή θειούχου μολυβδαινίου με διάσταση 0.3μm και τάση από -20V έως 20V

Συμπερασματικά του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των δομών είναι ότι παρατηρούμε διοδική συμπεριφορά. Αυτό συμβαίνει διότι έχουμε επαφές Schottky στην ένωση παλλαδίου-διθειούχου μολυβδαινίου. Το έργο εξόδου του παλλαδίου είναι 5.1 eV ενώ η συνάφεια των ηλεκτρονίων στο διθειούχο μολυβδαίνιο 4 eV και ο φραγμός δυναμικού Schottky 1.1 eV που ξεπερνάει την θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου (μερικά eV).

Σε ορισμένες περιπτώσεις δεν εμφανίστηκε επακριβής διοδική συμπεριφορά είτε εξαιτίας ανωμαλιών στο υλικό μας, όπως προσμίξεις ή ατέλειες, είτε στην πόλωση από τις επάλληλες μετρήσεις.

Στην δεύτερη γενιά δειγμάτων υπήρχε η δυνατότητα να αναπτυχθεί θερμοκρασία στα δείγματα. Συνεπώς στην εικόνα 3.16 παρουσιάζετε η γραφική τάσης ρεύματος για ένα δείγμα σε διάφορες θερμοκρασίες.



Εικόνα 3.16 Γραφική τάσης ρεύματος για το δείγμα παλλαδίου-MoS₂ μονού ηλεκτροδίου για θερμοκρασίες 20°C, 34°C, 50°C, 71°C, 100°C, 109°C.

Από την εικόνα 3.16 πέρα από την δυοδική συμπεριφορά του υλικού μας παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε και αύξηση του ρεύματος που διαρρέει τη συσκευή. Αυτό το συμπέρασμα έρχεται σε πλήρη συμφωνία με το γεγονός ότι το υλικό

αποτελεί έναν ημιαγωγό. Αυτή η αύξηση σε ελεύθερους φορείς, με την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί πιθανά να βελτιώσει την αισθητήρια ικανότητα των δειγμάτων στην παρουσία των προς ανίχνευση αερίων που θα μελετηθούν στο 4° κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΙΣΘΗΤΗΡΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται λεπτομερής παρουσίαση του χαρακτηρισμού των χημικών αισθητήρων, οι οποίοι κατασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, σε περιβάλλον διαφόρων αερίων. Για τον χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκε η εξειδικευμένη διάταξη που αναλύθηκε παραπάνω. Ο χαρακτηρισμός, ο οποίος πραγματοποιήθηκε, είναι κατά βάση ηλεκτρικός, δηλαδή ο αισθητήρας διεγείρεται από σήμα τάσης και καταγράφεται η αλλαγή της ηλεκτρικής αντίστασης του ευαίσθητου υλικού. Για την δεύτερη γενιά δειγμάτων στα οποία είχαμε την δυνατότητα να μελετήσουμε σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας περιβάλλοντος επιλέξαμε της θερμοκρασίες 50°C και 100°C. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και η σύγκριση των διάφορων γεωμετριών και τεχνολογιών έδωσαν την δυνατότητα εξαγωγής ασφαλών συμπερασμάτων σχετική με την ευαισθησία των αισθητήρων. Ο χαρακτηρισμός των χημικών αισθητήρων εφαρμόστηκε σε περιβάλλον υγρασίας (H₂O), υδρογόνου (Η) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO).

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι να μελετηθεί η ικανότητα των δομών που κατασκευάστηκαν να χρησιμοποιηθούν ως χημικοί αισθητήρες. Για να γίνει αυτό θα πρέπει να μελετηθεί η συμπεριφορά τους σε περιβάλλον των διάφορων αερίων και να γίνει ο χαρακτηρισμός τους. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιήσαμε εξειδικευμένη διάταξη που μας επιτρέπει την δημιουργία του επιθυμητού αερίου περιβάλλοντος, και μάλιστα με συστηματικό τρόπο. Για την ανίχνευση της διαφοροποίησης της συμπεριφοράς του αισθητήρα με την αλλαγή του περιβάλλοντος προχωρήσαμε σε μέτρηση της αντίστασης του αισθητήρα και της μεταβολής της ανάλογα με το αέριο περιβάλλον. Ο χαρακτηρισμός των χημικών αισθητήρων εφαρμόστηκε σε περιβάλλον ελεγχόμενης υγρασίας (H₂O) και υδρογόνου (H).

4.2 Πειραματική διάταξη

Για να γίνει ο χαρακτηρισμός των αισθητήρων σε περιβάλλον αερίων χρειαζόμαστε ένα πλήρως και συστηματικά ελεγχόμενο περιβάλλον. Γνωρίζουμε ότι ένας αισθητήρας μπορεί να παρουσιάζει απόκριση σε περισσότερα του ενός αερίων οπότε είμαστε υποχρεωμένοι

να γνωρίζουμε την ακριβή σύνθεση του αέριου περιβάλλοντος. Επίσης πρέπει να γνωρίζουμε και την αναλογία που έχουν τα αέρια ώστε να μπορέσουμε να συσχετίσουμε την αντίδραση του αισθητήρα με την ποσότητα του προς ανίχνευση αερίου.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήσαμε φαίνετε στην παρακάτω εικόνα 4.1.



Εικόνα 4.1 Συνολική πειραματική διάταξη



Εικόνα 4.2 διάταξη για την εισδοχή υγρασίας στον θάλαμο αποτελούμενο από έναν αναλογικό ρυθμιστή ροής αδρανούς αερίου (αριστερά) και ένα δοχείο νερού(bubbler)(δεξιά)

Τα αέρια που είχαμε στην διάθεσή μας ήταν υδρογόνο και ξηρό συνθετικό αέρα (80% N2 - 20% O2), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για να έχουμε τάση αναφοράς αλλά και μέσα από ειδική διάταξη εικόνα 4.2 να καθορίζουμε το επίπεδο υγρασίας. Τα αέρια είναι αποθηκευμένα σε φιάλες και μέσω ενός συστήματος σωληνώσεων καταλήγουν στα μανόμετρα της πειραματικής μας διάταξης. Τα μανόμετρα χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση της πίεσης του αερίου, πριν εισέλθει στους ελεγκτές ροής (mass flow controllers). Αμφότεροι οι ελεγκτές ροής έχουν μέγιστο όριο πίεσης τα 5 bar, ενώ έχουν και ένδειξη χαμηλής πίεσης σε περίπτωση που η ποσότητα του αερίου δεν φτάνει να καλύψει την επιθυμητή ροή είτε δεν υπάρχει καθόλου ροή από τα μανόμετρα. Ο ένας ελεγκτής έχει μέγιστη ροή τα 1000 ml/min και χρησιμοποιείτε για τον συνθετικό αέρα του οποίου οι ροές είναι οι μεγαλύτερες. Ο δεύτερος ελεγκτής είναι μικρότερος με μέγιστη ροή τα 50 ml/min και αξιοποιείται για το υδρογόνο.

Η ηλεκτρική τροφοδοσία των mass-flow controller γίνεται μέσω ειδικού τροφοδοτικού, ενώ υπάρχει και διασύνδεση με ηλεκτρονικό υπολογιστή για να καθοριστεί η επιθυμητή ροή αερίου αλλά και να υπάρχει ανατροφοδότηση για την πραγματική ροή αερίου. Όταν με την χρήση του υπολογιστή καθοριστούν οι επιθυμητές ροές αερίων και δοθεί η έναρξη της μέτρησης, τα αέρια περνούν μέσα από τους ελεγκτές ροής, αναμειγνύονται μέσω ειδικής διασύνδεσης και καταλέγουν στον θάλαμο μέτρησης.

Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήσιμε δύο ειδών θαλάμους μέτρησης. Οι θάλαμοι μέτρησης αποτελούνται από κυψελίδες, στο πάνω μέρος των οποίων υπάρχει ειδική υποδοχή όπου τοποθετείται η ψηφίδα με τους ολοκληρωμένους χημικούς αισθητήρες. Και στους δύο αισθητήρες αντιδιαμετρικά της εισόδου των αερίων υπάρχει έξοδος ώστε να απάγονται τα αέρια και να διατηρούμε σταθερή τη ροή εισόδου και γνωστή τη σύνθεση του αέρα. Ο πρώτος θάλαμος μέτρησης είναι κατασκευασμένος από τεφλόν και διαθέτει εγκοπή στην οποία τοποθετείται ο μετρητής υγρασίας. Ο θάλαμος αυτός χρησιμοποιήθηκε για μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καθώς δεν διαθέτει την δυνατότητα να θερμανθεί ο αισθητήρας. Ο δεύτερος θάλαμος αερίωνείναι μεταλλικός και κατασκευασμένος έτσι ώστε να επιτρέπει την διεξαγωγή πειραμάτων σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας.

Και οι δύο γενιές αισθητήρων είναι συσκευασμένες επάνω σε ειδικές βάσεις οι οποίες τοποθετούνται στον θάλαμο μέτρησης. Οι βάσεις αυτές έχουν μεταλλικές επαφές μέσω των οποίων παίρνουμε τις μετρήσεις. Τα όργανα που χρησιμοποιήσαμε ήταν ένας μετρητής

υγρασίας/θερμοκρασίας HANNA και το όργανο KEITHLEY 617B ELECTROMETER με το οποίο μετράγαμε την αντίσταση του αισθητήρα. Το όργανο αυτό συνδέεται μέσω ενός GPIB/USB καλωδίου με τον υπολογιστή, ώστε να καταγράφεται η αντίσταση του ευαίσθητου υλικού.

4.3 Το πρόγραμμα Labview

Η μέτρηση της αντίστασης και ο έλεγχος της ροής έγινε μέσω υπολογιστή με την πλατφόρμα Labview και ειδικά σχεδιασμένο λογισμικό.

Το ένα υποπρόγραμμα του λογισμικού ρυθμίζει τον χρόνο και την ροή των αερίων, εικόνα 4.3.



Εικόνα 4.3 Υποπρόγραμμα του ειδικά σχεδιασμένου λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε σε περιβάλλον labview

Στην σελίδα αυτή εισάγονται τα βασικά στοιχεία του προγράμματος για τον έλεγχο της ροής των αερίων. Από εδώ μπορούν να καθοριστούν ο αριθμός των βημάτων που θα εκτελεστούν (last step) και ο χρόνος έναρξης κάθε βήματος (Time). Δεξιότερα από αυτά τα στοιχεία εισάγουμε τις επιθυμητές ροές των αερίων στα κυτία με τις ενδείξεις Mfc No1 (%) και Mfc No2 (%). Σε αυτή την σελίδα επίσης υπάρχει η ένδειξη του χρόνου από την έναρξη της μέτρησης (time), του βρόχου επανάληψης του προγράμματος (loop) καθώς και του υφιστάμενου βήματος (current step). Επίσης εδώ αναγράφεται και η πραγματική ροή των αερίων που διέρχεται από τους ελεγκτές ροής, ένδειξη που υπό κανονικές συνθήκες εκτέλεσης της μέτρησης δεν διαφέρει περισσότερο από 0,5% από την επιθυμητή ροή.

Στο δεύτερο υποπρόγραμμα του LabView καταγράφεται η ένδειξη της αντίστασης του αισθητήρα καθώς και ξανά ο χρόνος εκτέλεσης της μέτρησης, εικόνα 4.4. Από αυτό το υποπρόγραμμα έχουμε και μία απευθείας απεικόνιση της γραφικής παράστασης και βάση αυτής πραγματοποιούνται πιθανές αναγκαίες αλλαγές στους χρόνους εκτέλεσης των πειραμάτων σε πραγματικό χρόνο.



Εικόνα 4.4 Υποπρόγραμμα του ειδικά σχεδιασμένου λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε σε περιβάλλον labview

4.4 Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον υγρασίας (H2O)

4.4.1 Εισαγωγή

Η υγρασία είναι παρούσα σε κάθε στιγμή της ανθρώπινης δραστηριότητας. Η παρουσία της σε μεγάλες και μεταβαλλόμενες ποσότητες στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον αλλά και οι εκφυλιστικές συνέπειες που παρουσιάζει σε μία πληθώρα υλικά και διαδικασίες έχουν καταστήσει πολύ σημαντικό να γνωρίζουμε την ποσότητα υγρασίας εξ αρχής αλλά και να παρακολουθούμε την μεταβολή της με την πάροδο του χρόνου.

Υγρασία είναι η ποσότητα υδρατμών στον αέρα. Η υγρασία υποδεικνύει την πιθανότητα μίας σειράς μετεωρολογικών φαινομένων, όπως ο υετός. Η ποσότητα υδρατμών που χρειάζεται για να επέλθει κορεσμός υγρασίας στον αέρα αυξάνεται έντονα σε σχέση με την θερμοκρασία. Υπάρχουν δύο κύριοι τρόποι μέτρησης της υγρασίας, η απόλυτη η σχετική.

Στην **απόλυτη** υγρασία μετριέται η μάζα υδρατμών σε μία συγκεκριμένο όγκο αέρα. Σε αυτή την περίπτωση δεν παίρνεται υπόψη η θερμοκρασία. Όπως είναι λογικό η απόλυτη θερμοκρασία αλλάζει με την μεταβολή της θερμοκρασίας και της πίεσης. Αυτό την καθιστά ακατάλληλη για μία σειρά διαδικασιών που περιλαμβάνουν αλλαγή στην θερμοκρασία ή/και στην πίεση.

$$AH=rac{m_{H_2O}}{V_{net}}.$$

Η **σχετική** υγρασία είναι ο λόγος της ποσότητας ή της μάζας των υδρατμών, που περιέχει ο αέρας, προς εκείνη την ποσότητα ή το βάρος των υδρατμών τους οποίους μπορεί να συμπεριλάβει (υπό την αυτή θερμοκρασία και πίεση) μέχρις ότου αυτός κορεσθεί. Η σχετική υγρασία εκφράζεται επί τοις %. Έτσι υφίσταται ο τύπος:

$$\Sigma_v = \frac{B'}{B} * 100.$$

Όπου Β΄ η ποσότητα υπαρχόντων υδρατμών και Β η ποσότητα που καθιστά τον αέρα κεκορεσμένο ή η μέγιστη τάση υδρατμών.

Σε αυτή την εργασία όπου αναφερόμαστε σε επίπεδα υγρασίας θα εννοούμαι σχετική υγρασία.

Ο κεκορεσμένος αέρας έχει σχετική υγρασία 100%, ενώ ο τελείως ξηρός αέρας έχει υγρασία 0%. Όταν επικρατεί ομίχλη ο αέρας είναι συνήθως κεκορεσμένος. Ιδιαίτερης σημασίας είναι το γεγονός ότι όταν η θερμοκρασία αέρος, που περιέχει ορισμένη ποσότητα υδρατμών ελαττώνεται, η σχετική υγρασία του αυξάνει και αντίστροφα.

Η υγρασία δεν προέρχεται μόνο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Η αναπνοή των έμβιων όντων, από τον άνθρωπο μέχρι τα φυτά και τους μονοκύτταρους οργανισμούς απελευθερώνει υγρασία στο περιβάλλον. Υγρασία μπορεί να προσφέρει η να απορροφά κάθε πτυχή της ανθρώπινης δραστηριότητας. Ο κλιματισμός, οι εργασίες καθαριότητας και το μαγείρεμα αυξάνουν την ποσότητα υδρατμών στις κατοικίες καθιστώντας τον αέρα δυσάρεστο για τον άνθρωπο ακόμα και ακατάλληλο για ορισμένες κατηγορίες του πληθυσμού.

Η ποσότητα υγρασίας στην ατμόσφαιρα γίνεται αντιληπτή στον άνθρωπο καθώς αυξημένα επίπεδα κάνουν πιο έντονη την αίσθηση της ζέστης καθώς δυσχεραίνει την εφίδρωση του οργανισμού. Η υψηλή συγκέντρωση υδρατμών σε εσωτερικούς χώρους συνδέεται επίσης με την εμφάνιση μικροοργανισμών και μυκήτων που ευθύνονται για ασθένειες του αναπνευστικού και αλλεργικές αντιδράσεις.

Στον αντίποδα ιδιαίτερα χαμηλά επίπεδα υγρασίας δυσχεραίνουν την αναπνοή ιδιαίτερα σε ευαίσθητες ομάδες του πληθυσμού, όπως ηλικιωμένοι και άτομα με αναπνευστικά προβλήματα. Για να κρατήσουμε τα επίπεδα υγρασίας στο επιθυμητό σημείο βασιζόμαστε στην ύπαρξη αξιόπιστων αισθητήρων.

Στη βιομηχανία υγρασία εμφανίζεται κυρίως ως υποπροϊόν της χρήσης νερού, είτε σε αυτή κάθε αυτή την διεργασία, είτε για ψύξη. Η παρακολούθηση των επιπέδων γίνεται σε πραγματικό χρόνο καθώς πιθανή αύξηση ελλοχεύει τον κίνδυνο το τελικό προϊόν να έχει αυξημένες προσμίξεις που θα το κρίνουν κατάλληλο. Σημαντικός κίνδυνος από τα υψηλά επίπεδα υγρασίας είναι η οξείδωση των μεταλλικών μερών που μπορούν να οδηγήσουν από αστοχία υλικού μέχρι την πλήρη αχρήστευση των μηχανημάτων. Σε μία σειρά εμπορικών και παραγωγικών εργασιών κρίνεται απαραίτητο τα επίπεδα υγρασίας να

4.4.2 Ανίχνευση υγρασίας

Για την μελέτη των αισθητήρων σε περιβάλλον υγρασίας ξεκινήσαμε τα πειράματά μας με την πρώτη γενιά δειγμάτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σκοπός των πειραμάτων είναι να μελετήσουμε την μεταβολή της αντίστασης καθώς αλλάζει το επίπεδο υγρασίας στον θάλαμο. Για την μελέτη των δυνατοτήτων των αισθητήρων αρχικά διοχετεύουμε ξηρό συνθετικό αέρα, ώστε να αποβάλουμε την ποσότητα υγρασίας που εμπεριέχει ο θάλαμος και να μετρήσουμε την αρχική αντίσταση του αισθητήρα. Ο ξηρός συνθετικός αέρας αποτελείται από άζωτο και οξυγόνο και είναι αδρανής ως προς τον αισθητήρα.

Οι τρεις βασικές μεθοδολογίες πειραμάτων που εκτελέσαμε είναι οι εξής:

Μονού παλμού κατά τον οποίον αρχικά τροφοδοτούμε τον θάλαμο με ξηρό αέρα, ύστερα
 διοχετεύουμε την υγρασία για ένα χρονικό διάστημα και τελικά πάλι ξηρό αέρα.

Πολλαπλών παλμών διοχετεύουμε αρχικά ξηρό αέρα ύστερα υγρασία και
 επαναλαμβάνουμε τα δύο βήματα όσες φορές κρίνεται απαραίτητο, στο τέλος

διοχετεύουμε ξηρό αέρα μέχρι η αντίσταση του αισθητήρα να σταθεροποιηθεί. Με αυτή την μέθοδο μελετάται και η ικανότητα του αισθητήρα να επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση και ως εκ τούτου η επαναληψιμότητά του.

Η βηματική κατά την οποία τροφοδοτούμε τον θάλαμο με παλμούς αυξανόμενης
 ποσότητας υγρασίας και ενδιάμεσά τους διαστήματα αδρανούς αέρα.

Στη γραφική παράσταση του σχήματος 4.5 (α). ο αισθητήρας εκτίθεται για 10 min σε περιβάλλον υγρασίας και για 10 min σε περιβάλλον συνθετικού αέρα, ενώ η αρχική σταθεροποίηση της αντίστασης διαρκεί 5 min, με ροή συνθετικού αέρα 1000 ml/min. Για την περίπτωση του σχήματος 4.5 (β), ο χρόνος έκθεσης στο συνθετικό αέρα και στην επιθυμητό συγκέντρωση της υγρασίας είναι 10 min για κάθε βήμα, ενώ ο αρχικός χρόνος σταθεροποίησης της αντίστασης είναι επίσης 10 min, με την ίδια ροή συνθετικού αέρα. Αυτοί είναι οι τυπικοί κύκλοι, οι οποίοι μπορούν να επαναληφθούν για διαφορετικές συγκεντρώσεις και σε διάφορες θερμοκρασίες.

Παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της υγρασίας, τόσο αυξάνεται και το σήμα που λαμβάνεται από τον αισθητήρα, αφού υπάρχει μεγαλύτερη μεταβολή στην αντίστασή του. Μία επιπλέον παρατήρηση, που μπορεί να γίνει παρατηρώντας τις γραφικές παραστάσεις, είναι ότι η αντίσταση του ευαίσθητου υλικού παρουσιάζει μία σταδιακή μετατόπιση, που είναι γνωστή ως «ολίσθηση» (drift). Αυτή η σταδιακή μετατόπιση της αντίστασης μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα γήρανσης του αισθητήρα που προκαλούνται από την υγρασία ή σε περιβαλλοντικές αλλαγές που επηρεάζουν τη λειτουργία του. Ένας επιπλέον παράγοντας είναι η μόλυνση (poisoning) των αισθητήρων από εξωγενείς παράγοντες ή ακόμα και φαινόμενα κορεσμού από την ανίχνευση των αερίων (M. Roth, 1996) (Ding hui, 2003). Πιθανή είναι επίσης η περίπτωση μόρια νερού που έχουν σχηματίσει ενώσεις με το υλικό να μην αποσπώνται από αυτό αλλοιώνοντας την σύνθεσή του και την μετρούμενη αντίσταση.



(β)

Εικόνα 4.5 Γραφική παράσταση της αντίστασης του διθειούχου μολυβδαίνιου στα δείγματα της πρώτης γενιάς με 24 αύλακες, (α) με την μέθοδο του μονού παλμού για συγκέντρωση υγρασίας 70% και (β) με την βηματική μέθοδο για συγκεντρώσεις υγρασίας 40%, 50% και 60%

Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η ευαισθησία των αισθητήρων της πρώτης γενιάς ως προς τις διάφορες συγκεντρώσεις για τα δύο μεγέθη δειγμάτων.

Από την γραφική παράσταση συμπεραίνουμε ότι οι αισθητήρες μας δείχνουν απόκριση σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις υδρατμών μεγαλύτερες του 40%. Όταν η σχέση R_{air}/R_{h20} ισούται με ένα ο αισθητήρας δεν έχει απόκριση στην υγρασία. Όπως είναι αναμενόμενο όσο μεγαλώνει το ποσοστό της σχετικής υγρασίας τόσο ισχυρότερο είναι το σήμα που λαμβάνουμε.



Σχήμα 4.6 Γραφική παράσταση της ευαισθησίας της πρώτης γενιάς δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου.

Από την γραφική παρατηρούμε ότι τα δείγματα με τα περισσότερα κανάλια δείχνουν μικρότερη απόκριση στης χαμηλές συγκεντρώσεις αυτό αλλάζει στης υψηλότερες. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα υδρατμών τόσο βαθύτερα πηγαίνει στο υλικό μας και όσο έχουμε χαμηλά επίπεδα και οι υδρατμοί παραμένουν περισσότερο επιφανειακά, τα φαινόμενα επιφανείας διαδραματίζουν σημαντικότερο ρόλο. Θα περιμέναμε τα δείγματα με περισσότερα κανάλια να είχαν εν γένει μεγαλύτερη ευαισθησία, αυτό δεν συμβαίνει πιθανά διότι τα φαινόμενα όγκου έχουν μεγαλύτερο αντίκτυπο στο σήμα του αισθητήρα από της επιφανείας οπότε η διαφορά εμφανίζεται εκεί μόνον εκεί που έχουμε εντονότερα φαινόμενα όγκου. Στο σχήμα 4.7 παρουσιάζουμε τους χρόνους απόκρισης των δειγμάτων στης αλλαγές της σύνθεσης του περιβάλλοντος



Εικόνα 4.7 Γραφικό παράσταση του χρόνου απόκρισης του αισθητήρα MoS₂, ώστε να φτάσει στο 90% της μέγιστης μεταβολής, κατά την ανίχνευση υγρασίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Εν γένει οι χρόνοι που παρατηρούμε είναι σχετικά μικροί σε σύγκριση με την πλειοψηφία της βιβλιογραφίας και αυτό μας δείχνει ότι οι αισθητήρες μας είναι κατάλληλοι για εφαρμογές που απαιτούν άμεση ανίχνευση της αύξησης της σχετικής υγρασίας.

Στο διάγραμμα 4.8 παραθέτονται οι χρόνοι αποκατάστασης του αισθητήρα όταν από περιβάλλον με υγρασία μεταβαίνει σε ξηρό περιβάλλον.



Εικόνα 4.8 Γραφική παράσταση του χρόνου επιστροφής της αντίστασης του αισθητήρα στο 90% της αρχικής της τιμής κατά την μετάβαση από υγρό σε ξηρό περιβάλλον

Από την γραφική παράσταση παρατηρούμε ότι οι χρόνοι αποκατάστασης για τα δείγματα με περισσότερα κανάλια είναι σημαντικά μικρότεροι από τους αντίστοιχους χρόνους για τα μικρότερα δείγματα. Συμπεράνουμε ότι όσο μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια και όγκο έχει ο αισθητήρας μας τόσο πιο γρήγορα μπορεί να αντιληφθεί τις αλλαγές στον θάλαμο.

Από τις δύο γραφικές για τον χρόνο απόκρισης και τον χρόνο επιστροφής παρατηρούμε ότι οι αισθητήρες που κατασκευάστηκαν χρειάζονται περισσότερο χρόνο για να επιστρέψουν στην αρχική τους κατάσταση. Αυτό το φαινόμενο συμφωνεί με την θεωρητική πρόβλεψη ότι αναπτύσσονται δεσμοί μεταξύ τον μορίων του νερού και του διθειούχου μολυβδαινίου οι οποίοι χρειάζονται χρόνο για να διασπαστούν.

Αυτή η καθυστέρηση μας προϊδεάζει ότι πιθανόν και να μην διασπούνται όλοι οι δεσμοί που αναπτύσσονται και να μένουν υπολείμματα υγρασίας στον αισθητήρα, πρόβλεψη που επιβεβαιώνεται από τα φαινόμενα γήρανσης και αλλοίωσης της αρχικής αντίστασης που παρατηρούνται στους αισθητήρες μας.

Στην δεύτερη γενιά δειγμάτων ουσιαστικά ακολουθήσαμε την ίδια μέθοδο διερεύνησης, μελετώντας την διαφοροποίηση που προκάλεσε η αλλαγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών τους. Κατασκευάζοντας με την ίδια μέθοδο ένα παχύτερο λεπτό υμένιο διθειούχου μολυβδαινίου επικεντρώσαμε την προσοχή μας εκτός από τις διατάξεις πολλαπλών ηλεκτροδίων (comp) και σε μία διάταξη μονού ηλεκτροδίου εκ της οποίας αναμέναμε να εξάγουμε συμπεράσματα για την φύση και την συμπεριφορά του υλικού μας. Τα δύο δείγματα έχουν κανάλια μήκους 0.3μm και με τις μετρήσεις προσπαθήσαμε να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα για τις αλλαγές που συνεπάγεται η αύξηση του αριθμού των καναλιών.

Δυστυχώς τα δείγματά μας δεν μας έδιναν σήμα σε χαμηλές και μεσαίες συγκεντρώσεις υγρασίας δυσκολεύοντας την εξαγωγή των συμπερασμάτων. Στην συγκεκριμένη γενιά είχαμε την δυνατότητα να μελετήσουμε την συμπεριφορά των αισθητήρων μας και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χρησιμοποιώντας εξειδικευμένες κεραμικές αντιστάσεις για την θέρμανση των δειγμάτων μας. Οι θερμοκρασίες που επιλεχτήκαν ήταν 50°C και 100°C, με σκοπό να διατηρήσουμε την θερμοκρασία σε επίπεδα ανεκτά από εύκαμπτα υποστρώματα, π.χ. η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να αναπτυχθεί σε υποστρώματα χαρτιού είναι οι 100°C, αλλά και να αποφύγουμε φαινόμενα δημιουργίας κρυστάλλων που βιβλιογραφικά εμφανίζονται είδη

από τους 200°C (23). Στο σχήμα 4.9 εμφανίζονται γραφικές της μεταβολής της αντίστασης με την εναλλαγή της σύνθεσης του αέρα του θαλάμου για τα δείγματα.



(β)

Εικόνα 4.9 (α) γραφική με την βηματική μέθοδο για σχετική υγρασία 60% και 70%για θερμοκρασία περιβάλλοντος (β) γραφική με την μέθοδο των πολλαπλών παλμών για υγρασία 60% και θερμοκρασία 100°C

Στην γραφική του σχήματος α το αρχικό βήμα ξηρού συνθετικού αέρα είναι 10 λεπτά, ύστερα 10 λεπτά αέρας με πυκνότητα υγρασίας 60% και πάλι 10 λεπτά συνθετικού αέρα. Στο βήμα της σχετικής υγρασίας 70% δώσαμε χρόνο 15 λεπτά καθώς παρατηρηθείτε ότι παρόλο που το περιβάλλον παρέμενε σταθερό υπληρχε μία σταδιακή αύξηση της αντίστασης που οφείλεται στη γήρανση του αισθητήρα αλλά και στη μόλυνση των αισθητήρων από εξωγενείς παράγοντες και πιθανά σωματίδια που προσμειγνύονται με το υλικό.

Στο γράφημα 4.10 παραθέτουμε το λόγο των αντιστάσεων των αισθητήρων σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης.



Εικόνα 4.10 Γραφική παράσταση της ευαισθησίας της δεύτερης γενιάς δειγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου για συγκεντρώσεις από 40% έως 70%.

Στη γραφική του σχήματος απεικονίζεται η ευαισθησία των δειγμάτων της δεύτερης γενιάς για συγκεντρώσεις από 40% έως 70%. Οι μετρήσεις έγινα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να μας δώσουν τιμές βάσεις με τις οποίες θα συγκρίνουμε τις τιμές σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Από την γραφική παρατηρούμε ότι τα δείγματά μας δεν εντοπίζουν τις συγκεντρώσεις μικρότερες του 60% και ότι παρουσιάζουν ραγδαία αύξηση της ευαισθησίας όσο αυξάνεται το ποσοστό υγρασίας. Παρατηρείτε επίσης ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στη ευαισθησία με την αύξηση των καναλιών.

Στο σχήμα 4.11 παρουσιάζονται οι χρόνοι απόκρισης που χρειάζεται ο αισθητήρας ώστε η απόκρισή του κατά την ανίχνευση της υγρασίας να φτάσει στο 90% της μέγιστης μεταβολής.



Εικόνα 4.11 Γραφική παράσταση του χρόνου απόκρισης των αισθητήρων διθειούχου μολυβδαινίου δεύτερης γενιάς, ώστε να φθάσει στο 90% της μέγιστης μεταβολής, κατά την ανίχνευση υγρασίας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Από το σχήμα παρατηρούμε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης ελαττώνεται σημαντικά ο χρόνος απόκρισης των δύο αισθητήρων, κατά 25% στον αισθητήρα πολλών καναλιών και 80% σε αυτόν του μονού καναλιού.

Μελέτη των αισθητήρων σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας περιβάλλοντος

Στη βιβλιογραφία το διθειούχο μολυβδαίνιο χρησιμοποιείτε για χημικούς αισθητήρες κυρίως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (5) (26), ενώ σχετικά πρόσφατα έχει ξεκινήσει η μελέτη του στο πεδίο της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (27) (28).

Για αυτό το λόγο η μελέτη των αισθητήρων επεκτάθηκε και στις θερμοκρασίες των 50°C και 100°C. Η υψηλότερη θερμοκρασία δημιουργεί περισσότερους φορείς στο ημιαγώγιμο υλικό διευκολύνοντας την ανταλλαγή φορτίου ανάμεσα στον αισθητήρα και στο αέριο και συνεπώς το θεωρητικά αναμενόμενο είναι να βελτιώνει την ευαισθησία του MoS₂. Δυστυχώς πειραματικά δεν καταφέραμε να λάβουμε αξιόπιστες μετρήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς με την έγχυση υγρασίας στον θάλαμο παρουσιαζόταν πτώση της

θερμοκρασίας, η οποία με την σειρά της επηρέαζε το σήμα που λαμβάναμε από τον αισθητήρα. Αυτό οφείλεται πιθανόν στη αύξηση της ροής στο θάλαμο αλλά και στην μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα του νερού που δεν επέτρεψε στην πειραματική μας διάταξη να διατηρήσει σταθερή την θερμοκρασία της.



Εικόνα 4.12 Γραφική παράσταση της αντίστασης του ευαίσθητου υλικού για συγκεντρώσεις της υγρασίας 60%

Στη γραφική παράσταση της εικόνας 4.12 παρατηρούμε ότι ενώ θεωρητικά αναμένουμε πτώση της αντίστασης με την παρουσία υγρασίας, υπόθεση που επιβεβαιώνετε από τα λοιπά πειραματικά αποτελέσματα, στην συγκεκριμένη περίπτωση υπάρχει αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλετε ότι με την εισδοχή του βήματος υγρασίας έχουμε πτώση κατά 7 °C με 9 °C και αύξηση της αντίστασης του ευαίσθητου υλικού.

4.4.3 Θέρμανση των αισθητήρων για καθαρισμό τους από ξένα σωματίδια

Κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων παρατηρήθηκε ότι η αντίσταση των αισθητήρων σε ξηρό περιβάλλον (αρχική τιμή αντίστασης) παρουσίαζε μία μετατόπιση με την πάροδο των ημερών και την διενέργεια μετρήσεων. Αυτή η σταδιακή μετατόπιση της αντίστασης μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα γήρανσης του αισθητήρα ή σε περιβαλλοντικές αλλαγές που επηρεάζουν τη λειτουργία του. Ένας πιθανός λόγος είναι ότι η θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν διατηρούταν ακριβής αλλά παρουσίαζε διακύμανση μερικών βαθμών κελσίου. Ένας επιπλέον παράγοντας είναι η μόλυνση (poisoning) των αισθητήρων από εξωγενείς παράγοντες. Για να μελετηθεί το φαινόμενο αυτό, οι αισθητήρες θερμάνθηκαν στους 100 βαθμούς κελσίου σε ειδικό φούρνο και αφέθηκαν για 15 ώρες. Με την μέθοδο αυτή επιτύχαμε να καθαριστούν οι αισθητήρες από προσμίξεις που είχαν εγκαθίσει στον αισθητήρα από το περιβάλλον αλλά και να απελευθερωθούν σωματίδια των προς ανίχνευση αερίων που είχαν απορροφηθεί από το διθειούχο μολυβδαίνιο. Το αποτέλεσμα ήταν η μετρούμενη αντίσταση να σε ξηρό περιβάλλον να επιστρέψει στα αρχικός μετρούμενα επίπεδα.

Σε αυτό το σημείο να υπενθυμίσουμε πως το υλικό μας μελετήθηκε όπως ακριβώς κατασκευάστηκε χωρίς περαιτέρω διαδικασίες, όπως π.χ. ανόπτυση.

4.5 Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον υδρογόνου (Η)

4.5.1 Εισαγωγή

Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο του περιοδικού πίνακα. Με ατομικό αριθμό ένα και βάρος περίπου 1,008 το υδρογόνο είναι το ελαφρύτερο στοιχείο του πίνακα. Στη μονοατομική του μορφή το υδρογόνο είναι άφθονο στο σύμπαν και αποτελεί σχεδόν το 75% από όλη την μάζα. Ίσως η σημαντικότερη συνεισφορά του είναι στο μόριο του νερού από όπου και πήρε το όνομά του. Είναι εύφλεκτο και αέριο σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Το υδρογόνο παράχθηκε τεχνικά για πρώτη φορά είδη από τον 16 αιώνα και σήμερα παράγεται σε μεγάλες ποσότητες είτε για βιομηχανική χρήση είτε ως καύσιμο. Το μεγαλύτερο ποσοστό υδρογόνου παράγετε κυρίως από φυσικό αέρινο, ενώ ένα πολύ μικρό ποσοστό από την ακόμα ενεργειακά μη αποδοτική ηλεκτρόλυση του νερού.

Το υδρογόνο είναι γνωστό ότι χρησιμοποιείται για πάνω από έναν αιώνα. Ίσως η πιο εμβληματική του χρήση να ήταν ως αέριο ανύψωσης στα Ζέπελιν μέχρις ότου οι εύφλεκτες ιδιότητές του το κατέστησαν επικίνδυνο και αντικαταστάθηκε από το ήλιο. Σήμερα οι χρήσεις του απλώνονται σε ένα ευρύ πεδίο αντικειμένων και εφαρμογών.

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται στη παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος για την ψύξη ηλεκτρικών μηχανών, ιδιαίτερα αυτών μεγάλων διαστάσεων (29). Το υδρογόνο έχει τις ακόλουθες δυνατότητες οι οποίες το καθιστούν κατάλληλο για τον σκοπό αυτό.

- (α) Η πυκνότητά του είναι περίπου το 0.07 της πυκνότητάς του αέρα υπό την ίδια θερμοκρασία και πίεση και για αυτό οι απώλειες ανεμισμού και αερισμού είναι πολύ λιγότερες.
- (β) η ειδική θερμότητα με βάση ίσο βάρος είναι περίπου 14.5 φορές αυτής του αέρα.
 Αυτό σημαίνει ότι για την ίδια θερμοκρασία και πίεση το υδρογόνο και ο αέρας
 είναι εξίσου αποτελεσματικά στην αποθήκευση θερμότητας ανά μονάδα όγκου.
- (γ) η ζωή των μονώσεων αυξάνεται και οι δαπάνες συντηρήσεως ελαττώνονται λόγο
 της απουσίας ακαθαρσιών, υγρασίας και οξυγόνου.
- (δ) ο κίνδυνος πυρκαγιάς εξαλείφετε. Μίγμα υδρογόνου αέρος δεν εκρήγνυται ένα η περιεκτικότητα σε υδρογόνο υπερβαίνει το 70%.

Τις τελευταίες δεκαετίες γνωρίζει άνθιση η οικονομία του υδρογόνου. Το υδρογόνο προτείνεται ως ένας εναλλακτικός φορέας ενέργειας που θα μας βοηθήσει να απαλλαγούμε από την εξάρτησή μας στα ορυκτά καύσιμα. Μέσω της διαδικασίας της ηλεκτρόλυσης είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσουμε το υδρογόνο ως αποθήκη ενέργειας και να το ξαναμετατρέψουμε σε ηλεκτρική ενέργεια στην τοποθεσία χρήσης. Για να είναι εφικτή η ευρεία αξιοποίηση των δυνατοτήτων του υδρογόνου είναι απαραίτητη η αποδοτική και ασφαλής παραγωγή, αποθήκευση και μεταφορά του.

Αξίζει να αναφερθεί ότι το υδρογόνο αποτελεί το βασικό συστατικό για την πυρηνική σύντηξη. Από τον ήλιο και τα άστρα μέχρι τους πυρηνικούς αντιδραστήρες σύντηξης το υδρογόνο αποτελεί μία εναλλακτική πηγή ενέργειας που βρίσκεται σε αφθονία στη φύση και πιθανόν να οδηγήσει την ανθρωπότητα σε μία εποχή εντελώς απαλλαγμένη από τα ορυκτά καύσιμα

Σημαντική επίσης είναι η σπουδαιότητα του υδρογόνου στην τεχνολογία ημιαγωγών. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται για να φέρνει σε κορεσμό φθαρμένους δεσμούς σε άμορφο πυρίτιο και άμορφο άνθρακα βελτιώνοντας την σταθερότητα των υλικών (30). Το υδρογόνο αποτελεί ακόμα έναν πιθανό δότη ηλεκτρονίων σε μία σειρά μεταλλικών οξειδίων όπως το ZnO (31) (32) , SnO₂, CdO, MgO (33) και άλλα.

4.5.2 Ανίχνευση υδρογόνου

Για την μελέτη των αισθητήρων σε περιβάλλον υδρογόνου ακολουθήσαμε την ίδια μεθοδολογία με την μελέτη σε περιβάλλον υγρασίας. Τα αρχικά επίπεδα που μελετήθηκαν ήταν 5000 ppm και 2500 ppm τα οποία αποτελούν σχετικά υψηλά επίπεδα με βάση την βιβλιογραφία (34) (35) αλλά και τα μέγιστα που μπορούν να επιτευχθούν με την πειραματική διάταξη.

Στη σχήμα παρουσιάζεται η αντίσταση των αισθητήρων διθειούχου μολυβδαινίου για τις δύο γεωμετρίες δειγμάτων



Εικόνα 4.13 Γραφική παράσταση της αντίστασης των αισθητήρων MoS_2 (α) δείγμα πρώτης γενιάς σε θερμοκρασία δωματίου (β) δείγμα της δεύτερης γενιάς σε θερμοκρασία 100°C

Παρατηρήθηκε δυστυχώς ότι τα δείγματά μας δεν έχουν καμία απόκριση, παρά την μεγάλη συγκέντρωση του αερίου, για καμία από τις δύο γενιές δειγμάτων και ανεξάρτητα από την θερμοκρασία. Παρά την δοκιμή τους υπό διάφορες συγκεντρώσεις και την θέρμανση των αισθητήρων για καθαρισμό του υλικού η απόκριση των αισθητήρων δεν βελτιώθηκε.

4.6 Χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων σε περιβάλλον μονοξειδίου του άνθρακα (CO₂)

4.6.1 Εισαγωγή

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις νέες τεχνολογίες, διότι αποτελεί ένα πρόδρομο αέριο για πολλά προϊόντα. Στη χημική βιομηχανία χρησιμοποιείται για την παραγωγή άλλων χημικών, με πιο κοινό το οξικό οξύ. Στις Η.Π.Α. χρησιμοποιείται για το χρωματισμό του κρέατος, κυρίως του βοδινού και χοιρινού κρέατος, έτσι ώστε να δείχνει πιο φρέσκο. Μελετώνται οι αντιφλεγμονώδεις και η κυτταροπροστατευτικές ιδιότητες του μονοξειδίου του άνθρακα, για εφαρμογές στην ιατρική για πρόληψη και θεραπεία διάφορων νόσων, όπως ισχαιμία, ελονοσία, σηψαιμία, αθηροσκλήρωση και άλλες.

Από την άλλη πλευρά όμως, το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα από τα πιο επικίνδυνα συστατικά της ατμόσφαιρας. Το CO είναι ένα αέριο το οποίο δεν προέρχεται μόνο από φυσικές διεργασίες, αλλά και από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Η κύρια πηγή του μονοξειδίου του άνθρακα προέρχεται από την ατελή καύση που λαμβάνει χώρα στον κινητήρα των αυτοκινήτων, καθώς και από τις εκπομπές της βιομηχανίας, τα οποία συνεισφέρουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και γενικότερα στη θέρμανση του πλανήτη (36).

Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) είναι ένα άχρωμο, άοσμο και χωρίς γεύση αέριο, ιδιαίτερα τοξικό, το οποίο επηρεάζει τον ανθρώπινο οργανισμό κατά την εισπνοή και μπορεί να προκαλέσει έως και θάνατο από ασφυξία. Με την εισπνοή του μονοξειδίου του άνθρακα, το αέριο αναμειγνύεται με την αιμοσφαιρίνη στο αίμα πιο γρήγορα απ' ότι το οξυγόνο, με αποτέλεσμα το CO να «αντικαθιστά» το οξυγόνο από το αίμα. Με την εισπνοή του μονοξειδίου του άνθρακα, συγκέντρωσης 200 ppm, αρχικά το άτομο νιώθει ευφορία και στη συνέχεια πονοκέφαλο που ακολουθείται από ναυτία και τάση για εμετό. Για να

αποφευχθούν οι παραπάνω επιδράσεις, έχουν οριστεί κάποια όρια ασφαλούς έκθεσης στο περιβάλλον του αερίου. Έχει ορισθεί η συγκέντρωση των 35 ppm ως το όριο έκθεσης στο CO για έκθεση 8 ώρ./ημέρα ό 40 ώρ./εβδομάδα. Πιο παλιά το όριο αυτό ήταν στα 50 ppm. Για τιμές της συγκέντρωσης από 200 ppm και πάνω, θα πρέπει άμεσα να εγκαταλείπεται ο χώρος έκθεσης στο αέριο. Για παράδειγμα τρίωρη έκθεση σε συγκέντρωση 400 ppm μπορεί να αποβεί μοιραία, ενώ έκθεση για 2-3 ώρες σε 800 ppm μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο. Έκθεση για 30 min σε 6400 ppm CO προκαλεί από σπασμούς έως θάνατο, ακριβώς την ίδια επίδραση που προκαλεί η έκθεση για 1-3 min σε συγκέντρωση 12800 ppm CO.

Είναι ιδιαίτερα σημαντική η ανίχνευση του μονοξειδίου του άνθρακα σε συγκεντρώσεις της τάξης των λίγων ppm, οπότε για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκαν συστήματα που βασίζονται σε αισθητήρες στερεάς κατάστασης και των οποίων αλλάζει η αγωγιμότητα κατά τη χημειορόφηση του μονοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια του SnO2, που είναι το πιο διαδεδομένο ευαίσθητο υλικό. Το όριο ανίχνευσης του SnO2 σε περιβάλλον CO στον αέρα είναι το 1 ppm, οπότε η χρήση κατάλληλων συστημάτων μπορεί να εξασφαλίσει τη λειτουργία κάτω από το όριο ασφαλούς έκθεσης στο αέριο (37).

4.6.2 Ανίχνευση μονοξειδίου του άνθρακα (CO)

Για την μελέτη των αισθητήρων σε περιβάλλον μονοξειδίου του άνθρακα ακολουθήσαμε την ίδια μεθοδολογία με την μελέτη σε περιβάλλον υγρασίας. Δυστυχώς όμως όπως και στην περίπτωση του υδρογόνου οι αισθητήρες μας δεν επέδειξαν καμία αντίδραση.



Εικόνα 4.14 Γραφική παράσταση της αντίστασης αισθητήρα MoS_2 σε θερμοκρασία

100°C

Παρά την δοκιμή τους υπό διάφορες συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες, και την θέρμανση των αισθητήρων για καθαρισμό του υλικού η απόκριση των αισθητήρων δεν βελτιώθηκε.
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στα προηγούμενα κεφάλαια παρουσιάστηκε ενδελεχώς η κατασκευή και ο χαρακτηρισμός χημικών αισθητήρων με την χρήση διθειούχου μολυβδαίνιου με σκοπό την ανίχνευση υγρασίας, υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα.

Στη βιομηχανία και στην καθημερινή ζωή είναι καθοριστική η ανάγκη να γνωρίζουμε την σύνθεση του περιβάλλοντος αέρα. Στην μεν βιομηχανία για να προστατεύσουμε ανθρώπους και προϊόντα από παράγωγα αέρια ή από ατυχήματα στη μεν καθημερινή ζωή για να διατηρήσουμε ένα πιο ευχάριστο και υγιεινό περιβάλλον για τον άνθρωπο.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας κατασκευάστηκε λεπτό υμένιο διθειούχου μολυβδαινίου με την χρήση της μεθόδου θερμού νήματος εξάχνωσης (hot-wire vapor deposition). Το διθειούχο μολυβδαίνιο είναι γνωστό στην ανθρωπότητα εδώ και δύο αιώνες και γνωρίζει μία πληθώρα χρήσεων, από την μεταλλουργεία μέχρι ως στέρεο λιπαντικό. Το MoS₂ είναι ένα ημιαγώγιμο υλικό και την τελευταία δεκαετία μελετάτε ιδιαίτερα για τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά του. Η κρυσταλλική του μορφή είναι γνωστό ότι έχει επιδείξει ενθαρρυντικά χαρακτηριστικά ως χημικώς αισθητήρας.

Κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν δύο γενιές δειγμάτων, η μία με ηλεκτρόδια χρυσού και η άλλη με ηλεκτρόδια παλλαδίου. Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων έγινε σε δύο στάδια. Αρχικά μελετήθηκαν τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των αισθητήρων και εν συνεχεία μελετήθηκε η συμπεριφορά της αντίστασής τους σε περιβάλλον υγρασίας, υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα.

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μας επέδειξε ότι οι αισθητήρες που κατασκευάστηκαν έχουν διοδική συμπεριφορά που πιθανώς οφείλετε στις επαφές Schotky που δημιουργούνται ανάμεσα στα μέταλλα και στον ημιαγωγό. Μελετώντας επίσης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες επιβεβαιώσαμε τον ημιαγώγιμο χαρακτήρα του υμενίου που κατασκευάστηκε.

Στο δεύτερο στάδιο χρησιμοποιώντας ειδικά σχεδιασμένη πειραματική διάταξη, εξακριβώθηκε πως οι αισθητήρες έχουν απόκριση για υγρασίες άνω του 40%, ενώ δεν παρουσιάζουν ευαισθησία στο υδρογόνο και στο μονοξείδιο του άνθρακα.

Το υλικό που κατασκευάστηκε επέδειξε ότι έχει δυνατότητες για περεταίρω μελέτη και εφαρμογές. Πιθανές μελλοντικές εργασίες θα μπορούσαν να γίνουν κατασκευάζοντας

αισθητήρες διθειούχου μολυβδαινίου σε ευέλικτα υποστρώματα, όπως το χαρτί. Μπορεί να συνεχιστεί η μελέτη σε υπόστρωμα πυριτίου για υψηλότερες θερμοκρασίες και άλλα αέρια. Κατά την διάρκεια της παρούσας εργασίας εμφανίστηκαν και οι φωτοευαίσθητες δυνατότητες του διθειούχου μολυβδαινίου οι οποίες θα μπορούσαν επίσης να μελετηθούν.

Βιβλιογραφία

1. Janata, Jiri. Principles of Chemical. 2009.

2. **Fraden, J.** Handbook of modern sensors: Physics, Designs and Applications, Third Edition. s.l. : Springer, 2000.

3. Gardner, J. W. *Microsensors: Principles and Applications.* s.l.: John Wiley & Sons Ltd, 1994.

4. Thomas M. Adams, Richard A. Layton. *Introductory MEMS.* s.l.: Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2010.

5. **Cho, B. et al.** *Charge-transfer-based Gas Sensing Using Atomic-layer MoS2.* s.l. : Sci. Rep. 5, 8052, 2015. DOI:10.1038/srep08052.

6. Wan Q, Li QH, Chen YJ, Wang TH, He XL, Li JP, Lin CL. Fabrication and ethanol sensing characteristics of *ZnO* nanowire gas sensors. s.l. : Appl Phys Lett, 2004. 84(18):3654–3656.

7. Collins PG, Bradley K, Ishigami M, Zettl A. *Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes.* s.l. : Science, 2000. 287(5459):1801–1804.

8. A. Gaiardo, B. Fabbri, A. Giberti, V. Guidi, P. Bellutti, C. Malagù, M. Valt, G. Pepponi, S. Gherardi, G. Zonta, A. Martucci, M. Sturaro, N. Landini. *nO and Au/ZnO thin films: Room-temperature chemoresistive properties for gas sensing applications*. s.l.: Sensors and Actuators B: Chemical, 2016.

9. Schedin F, Geim AK, Morozov SV, Hill EW, Blake P, Katsnelson MI, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. s.l. : NatureMater, 2007. 6:652–655.

10. Noria Corporation. Solid Film Lubricants: A Practical Guide. 2006, Τόμ. 3.

Band-gap transition induced by interlayer van derWaals interaction in MoS2. S. W. Han,
 Hyuksang Kwon, Seong Keun Kim, Sunmin Ryu, Won Seok Yun, D. H. Kim, J. H. Hwang, J.-S.
 Kang, J. Baik, H. J. Shin and S. C. Hong. 045409, s.l. : PHYSICAL REVIEW B, 2011, Tóµ. 84.

12. Th. Boker, R. Severin, A. Mu["]ller, C. Janowitz, and R. Manzke, D. Voß, P. Kru["]ger, A. Mazur, and J. Pollmann *Band structure of MoS2*, *MoSe2*, and *a-MoTe2:Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations*. 235305, s.l. : PHYSICAL REVIEW B, 2001, Tóµ. 64.

13. **Miyoshi, Kazuhisa.** *Solid Lubrication Fundamentals and Applications.* Cleveland, Ohio : National Aeronautics and Space Administration (NASA), 2000.

B. Hinnemann et al. Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS2 Nanoparticles as Catalyst for.
 2005, Τόμ. 127, 15.

15. Late et al, Sensing Behavior of Atomically Thin-Layered MoS2 Transistors.. s.l. : ACS Nano, 2013, Τόμ. 7.

16. Lee, K.,Gatensby, R.,McEvoy, N.,Hallam, T.&Duesberg, *High Performance Sensors Based on Molybdenum Disulfide Thin Films.* s.l. : Adv. Mater., Tóμ. 25.

17. **Yue, et al.** *Adsorption of gas molecules on monolayer MoS2 and effect of applied electric field.* 425, s.l. : Nanoscale Research Letters, 2013, Τόμ. 8.

18. **Τριανταφυλλοπούλου, Ρουμπίνη.** Κατασκευή και χαρακτηρισμός αισθητήρων τύπου αγωγιμότητας για την ανίχνευση χημικών ενώσεων. 2009.

Solution-Processed MoSx as an Efficient Anode Buffer Layer in Organic Solar Cells. X. Li,
 W. Zhang, Y. Wu, C. Min, and J. Fang. 18, s.l. : ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, Τόμ. 5.

20. Wet chemical thinning of molybdenum disulfide down to its monolayer. **K. K. Amara, L. Chu, R. Kumar, M. Toh, and G. Eda.** 092509 , s.l. : APL Materials, 2014, Τόμ. 2.

21.

22. Electrical characteristics of two-terminal vapor deposited amorphous MoS2 structures with Al, Au, Cu and Ni-Au contacts. Dimitrios N. Kouvatsos, George Papadimitropoulos, Thanassis Spiliotis, Maria Vasilopoulou, Davide Barreca, Alberto Gasparotto and Dimitris Davazoglou. 7, s.l. : Phys. Status Solidi C, 2015, Tóμ. 12.

23. Hot-wire vapor deposition of. Georgios Papadimitropoulos, Nikolaos Vourdas, A. Kontos, Maria Vasilopoulou, Dimitrios N. Kouvatsos, Nicolas Boukos, Alberto Gasparotto, Davide Barreca and Dimitrios Davazoglou. 7, s.l. : P hys. Status Solidi C, 2015, Τόμ. 12.

24. Drift reduction of organic coated gas-sensors by temperature modulation. **M. Roth, R. Hartinger, R. Faul, H.-E. Endres.** s.l. : Sensors and Actuators B, 1996, Τόμ. 35-36.

25. *Drift reduction of gas sensor by wavelet and principal component analysis.* **Ding hui, Liu Jun-hua, Shen Zhong-ru.** s.l. : Sensors and Actuators B, 2003, Tóμ. Vol. 96.

26. *A highly sensitive and selective hydrogen gas sensor from thick oriented films of MoS2.* **Miremadi, B.K., Singh, R.C., Morrison, S.R. et al.** 3, s.l. : Appl. Phys. A, 1996, Tóμ. 63.

27. Controlled exfoliation of molybdenum disulfide for developing thin. Shao-Lin Zhang,
Hyang-Hee Choi, Hong-Yan Yue, Woo-Chul Yang. 3, s.l. : Current Applied Physics, 2014, Τόμ.
14.

28. Fabrication of Single- and Multilayer MoS2 Film-Based Field-Effect Transistors for Sensing NO at Room Temperature. Li, H., Yin, Z., He, Q., Li, H., Huang, X., Lu, G., Fam, D. W. H., Tok,
A. I. Y., Zhang, Q. and Zhang, H. 1, s.l. : Small, 2012, Tóμ. 8.

29. **Τεγόπουλος, Ι.Α.** *Ηλεκτρικές Μηχανές Μερος Β.* s.l. : ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ, 1991. 978-960-266-196-3.

30. *Hall effect and impurity conduction in substitutionally doped amorphous silicon.* **P. G. Le Comber, D. I. Jones & W. E. Spear.** 5, s.l. : Philosophical Magazine, 1977, Τόμ. 35.

31. *Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide*. **Walle, Chris G. Van de.** 5, s.l. : P H Y S I C A L R E V I E W L E T T E R S, 2000, Tόμ. 85.

32. *Hydrogen multicentre bonds.* Walle, Anderson Janotti & Chris G. Van de. s.l. : Nature Materials, 2007, Τόμ. 6.

33. *n-type doping of oxides by hydrogen.* **Zunger, Çetin Kılıç and Alex.** 1, s.l. : Appl. Phys. Lett., 2016, Τόμ. 81.

34. Miremadi, B.K., Singh, R.C., Morrison, S.R. et al, *A highly sensitive and selective hydrogen gas sensor from thick oriented films of MoS2.* Miremadi, B.K., Singh, R.C., Morrison, S.R. et al. 3, s.l. : Appl. Phys. A, 1996, Tóμ. 63.

35. Bilu Liu, Liang Chen, Gang Liu, Ahmad N. Abbas, Mohammad Fathi, and Chongwu Zhou High-Performance Chemical Sensing Using Schottky-Contacted Chemical Vapor Deposition Grown Monolayer MoS2 Transistors.. 5, s.l. : ACS Nano, 2014, Τόμ. 8.

36. **M. N. Abbas, G. A. Moustafa, W. Gopel,** *Multicomponent analysis of some environmentally important gases using semiconductor tin oxide sensors.*. s.l.: Analytica Chimica Acta, 2001, Τόμ. 431.

37. I. Kocemba, S. Szafran, J. M. Rynkowski and T. Paryjczak Sensors based on SnO2 as a detector for CO oxidation in air., s.l. : React. Kinet. Catal. Lett., 2001, Τόμ. 72.